



HAL
open science

Synthèse organique en micro-réacteur plasma

Julien Wengler

► **To cite this version:**

Julien Wengler. Synthèse organique en micro-réacteur plasma. Génie chimique. Sorbonne Université / Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2018. Français. NNT: . tel-02072803v1

HAL Id: tel-02072803

<https://hal.science/tel-02072803v1>

Submitted on 19 Mar 2019 (v1), last revised 15 Jun 2020 (v2)

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT
DE SORBONNE UNIVERSITÉ**

École doctorale n°406: Chimie Moléculaire Paris Centre

réalisée

à l'Institut de Recherche de Chimie Paris
et à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire

sous la direction de Louis FENSTERBANK et Stéphanie OGNIER

présentée par

Julien WENGLER

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Synthèse organique en micro-réacteur plasma

soutenue le 16 novembre 2018

devant le jury composé de :

M.	Jean-Pascal BORRA	Rapporteur
M ^{me}	Karine LOUBIERE	Rapporteur
M.	Stéphane GASTALDI	Examinateur
M.	Jacques FATTACCIOLI	Examinateur
M.	Ludovic JULLIEN	Examinateur
M ^{me}	Stéphanie OGNIER	Directrice de thèse
M.	Louis FENSTERBANK	Directeur de thèse

*Si tu fais appel à l'intelligence, si tu invoques la raison,
si tu la recherches comme l'argent, si tu creuses comme un chercheur de trésor,
alors tu comprendras la crainte du Seigneur, tu découvriras la connaissance de Dieu.*

– Proverbes 2, 3-9

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été financée par le programme doctoral « Génie des procédés » de Sorbonne Université. 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 MACO de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), qui a fourni l'expertise chimique, et l'équipe 2PM de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), qui est spécialisée dans les procédés plasma. La réalisation de ce travail a eu lieu au sein de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes pour la microfluidique (IPGG), dont fait partie l'équipe 2PM.

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 l'ensemble des étapes de microfabrication.

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

— d'un article scientifique :

J. WENGLER et al. « Microfluidic Chips for Plasma Flow Chemistry: Application to Controlled Oxidative Processes ». In : *Reaction Chemistry & Engineering* 3.6 (27 nov. 2018), p. 930–941. DOI : [10.1039/C8RE00122G](https://doi.org/10.1039/C8RE00122G),

— du dépôt d'un brevet européen :

J. WENGLER et al. « Biphase Plasma Microreactor and Method of Using the Same ». Brev. europ. 18305214,

— et de contributions orales à deux conférences scientifiques :

J. WENGLER. « Plasma-Assisted Chemical Synthesis in a Micro-Patterned Plasma Reactor ». Conférence Flow17. 4 juil. 2017

J. WENGLER. « Plasma-Assisted Chemical Synthesis in a Micro-Patterned DBD Reactor ». Congrès SFGP, Nancy. 11 juil. 2017.

REMERCIEMENTS

Je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à M. Prof. Michael Tatoulian pour avoir suscité mon intérêt pour ce sujet et pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je le remercie particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée et pour les quelques échanges plus personnels que nous avons pu avoir.

J'exprime toute ma gratitude envers M. Jean-Pascal Borra et Mme Karine Loubiere pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je tiens à les remercier aussi, ainsi que M. Stéphane Gasta, M. Jacques Fattaccioli, M. Prof. Ludovic Jullien pour m'avoir fait l'honneur de constituer mon jury.

Je remercie Mme Stéphanie Ognier pour son encadrement quotidien au sein de l'équipe 2PM et ses divers conseils, et M. Prof. Louis Fensterbank pour son encadrement dans l'équipe MACO, certes plus sporadique, mais toujours plein d'idées et d'enthousiasme.

Je suis reconnaissant à M. Prof. Louis Fensterbank et Cyril Ollivier de l'IPCM pour leur soutien indispensable en terme d'expertise en chimie organique. Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans la collaboration des deux laboratoires, IPCM et IRCP.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble de l'équipe de l'IPGG, ainsi qu'à M. Patrick Tabeling qui a accueilli l'équipe 2PM dans l'IPGG et a rendu possible la rencontre des plasmas et de la microfluidique.

J'exprime ma reconnaissance à Mme Marie-Caroline Jullien et Mme Sophie Griveau qui ont accepté de former mon comité de suivi de thèse, et qui n'ont pas hésité à me parler franchement.

Merci à l'équipe MACO, que j'ai peu fréquentée mais qui m'a appris à mieux adapter mes propos à mon auditoire grâce aux séminaires du vendredi.

Je suis reconnaissant aux permanents de l'équipe 2PM pour ce qu'ils ont apporté à mon travail. Merci à M. Cédric Guyon pour sa disponibilité, l'utilisation de ses plasmas à basse pression ou à pression atmosphérique, et aussi pour tout le travail de gestion informatique. Merci à M. Prof. Siméon Cavadias pour la mémoire qu'il représente pour l'équipe, ainsi que pour son foisonnement d'idées en matière de bricolage à caractère

électrotechnique. Merci aussi à M. Bruno Pelat pour son savoir-faire technique et son assistance dans la réalisation des générateurs. Merci à M. Safwan Al Ayoubi pour son travail de prospective industrielle. Merci à M. Frédéric Rousseau pour sa bonne humeur et la détente qu'il apporte à l'équipe.

Je remercie également M. Xavier Duten pour les riches échanges que nous avons eu sur les plasmas et la spectroscopie, ainsi que M. Patrick Tabeling et Mme Marie-Caroline Jullien et pour leurs précieux conseils sur l'aspect hydrodynamique de nos micro-réacteurs.

Je voudrais adresser des remerciements tout particulier à l'équipe du plateau technologique de l'IPGG qui font un travail formidable qui est essentiel à tous les chercheurs qui viennent y travailler. Sans eux, rien ne serait possible. Merci à Guillaume Laffite, Guillaume Schelcher, Olivier Lesage, Géromine Ber et Nawel Cherkaoui pour leur disponibilité, leurs conseils... et leur patience !

Puisqu'un laboratoire ne pourrait fonctionner sans une bonne gestion administrative, je tiens à exprimer ma gratitude envers Perrine Franquet, Manon Pommier et Mériam Marsan pour leur travail de gestion et de communication, mais aussi pour leur optimisme et leur enthousiasme dans l'organisation des événements forts de l'IPGG. Merci aussi à Sylvia qui fait humblement mais efficacement le lien entre nous tous, et qui est toujours disponible à nos moindres questions.

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 ou à la limite de règles.

Ayant réalisé ma mission d'enseignement à Sorbonne Université, je tiens à exprimer ma reconnaissance à un certain nombre de personnes qui ont permis à cette mission d'avoir lieu et grâce à qui elle s'est déroulée correctement et, je dirais presque, avec joie.

Je remercie particulièrement M. Prof. Frédéric Daigne, responsable de l'UE 1P001 / 1P002 Concepts et Méthodes de la Physique, pour l'énorme travail qu'il réalise chaque année dans l'organisation de cette UE, ainsi que pour son suivi très humain des enseignants (et j'imagine aussi, des élèves).

J'exprime toute ma sympathie pour M. Sébastien Moulinet, Mme Paola Giura et Mme Laurence Rézeau qui ont été responsables des différents groupes d'étudiants à qui j'ai enseigné, ainsi qu'à Laurent Philippe qui a travaillé dur pour nous fournir des TP de qualité. J'ai beaucoup apprécié l'intégration rapide dans les équipes pédagogiques, la disponibilité de chacun à mes questions, et le bon accueil fait à mes propres propositions.

J'adresse également mes remerciements à Mme Jocelyne Quellier, au secrétariat de physique, pour son incroyable efficacité et son accueil chaleureux.

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

Mes premiers remerciements vont évidemment à Mengxue Zhang qui a essuyé les plâtres de ce nouveau projet et m'a appris tout ce que je devais savoir pour prendre le relais. Malgré les difficultés initiales de communication entre nos deux personnalités, je suis heureux que nous ayons fini par nous entendre et pouvoir travailler efficacement ensemble. J'ai appris autant humainement que scientifiquement.

Un grand merci à Aurélien et Pierre-Alexandre, avec qui j'ai passé le plus de temps du labo. Merci à vous pour votre compagnie toujours agréable, et pour m'avoir soutenu pendant la rédaction malgré mes nombreux craquages. Merci pour tous ces moments de science, de discussions informelles, de jeux... au laboratoire ou ailleurs. Merci Aurélien pour les impressions 3D, pour avoir « fait du social » avec les autres équipe, pour les idées qui ont germé de nos échanges scientifiques, pour les soirées jeu/cocktails... Merci P-A pour les nombreux coups de main que tu m'as donnés en prenant sur ton temps, pour ton humour et ta volonté d'améliorer l'ambiance au labo... mais aussi pour ton pinaillage sur le rangement du labo et autres règles pénibles mais utiles.

Merci plus généralement aux autres thésards et stagiaires qui sont passés au labo de l'Ouest ou y sont encore, et qui y ont apporté chacun leur marque propre : Bo, Marion, Erick, Manon, Paul, Mathis, Charles, Sylvain, Akshay, Yahya, Hanbin, Yanyu, Mamadou, Lorraine... Sans oublier Jonathan en Allemagne de l'Est, et les nombreux stagiaires qui ont connu l'« ancien » C4. Je pense aussi au squats de Sam, et de ses amis du SEISAD : au fond on vous aime bien.

Merci à Yanyu pour ton travail sur la simulation COMSOL, à Mamadou pour ton tempérament calme et ton sérieux dans les manips et à Lorraine pour m'avoir fait progressé en management. Merci à Aurélien, P-A, Paul, Mathis, d'avoir maintenu le « geek spirit » parmi nous. Merci à Manon pour tes délicieux gâteaux. Merci à Erick el mexicanos pour ton guacamole et tes « duze » heures, pour ton rire et tes champignons.

Merci à vous les anciens du labo, Charlotte, Alexandre, Olivier, Guillaume, Rafik, Bradley, Magda, Max,... pour votre accueil, même si nous n'avons pas passé beaucoup de temps ensemble.

Pour finir, j'adresse une vive reconnaissance à tous mes amis et ma famille qui m'ont soutenu moralement pendant la rédaction, même si j'ai dû trop souvent décliner leurs invitations.

Merci à mes relectrices en chef a.k.a. les deux femmes de ma vie : ma maman et Émilie.

Et surtout un immense merci à Émilie pour m'avoir supporté avec amour et patience durant la période très difficile de la fin de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	i
Remerciements	iii
Table des matières	vii
Introduction générale	xi
Chapitre 1 : État de l'art	1
I La microfluidique	3
I.1 La physique des petites échelles	3
I.2 Puces microfluidiques	4
I.3 La microfluidique en chimie	5
II L'oxydation du cyclohexane	7
II.1 Un enjeu industriel	7
II.2 Le mécanisme de l'auto-oxydation du cyclohexane	8
III Les plasmas	12
III.1 L'état de plasma	12
III.2 Les applications des plasmas	13
III.3 Les espèces présentes dans quelques plasmas	13
III.4 La physique des plasmas non-thermiques	15
III.5 Utilisation des plasmas en microfluidique	23
IV La chimie assistée par plasma	25
IV.1 Les précurseurs : la chimie radicalaire initiée par rayonnement	25
IV.2 Synthèse chimique par plasma	26
V Conclusion	29
Chapitre 2 : Élaboration et caractérisation du réacteur	31
I Contexte et historique du projet	34
I.1 Transfert d'espèce entre gaz et liquide	34

I.2	Précédents travaux du laboratoire	35
I.3	Limitations des réacteurs précédents et améliorations proposées . .	38
II	Stabilisation d'un écoulement parallèle gaz-liquide	41
II.1	Fondements physique de l'équilibre en plusieurs phases	41
II.2	Mécanismes de stabilisation d'un écoulement diphasique non miscible	45
III	Développement de nos réacteurs	52
III.1	Réacteur « BiFlow »	52
III.2	Géométrie « FilmFlow »	57
III.3	Réacteurs en verre	59
III.4	Limites et perspectives	61
IV	Les étapes de fabrication d'un réacteur	62
IV.1	Dépôt des électrodes	62
IV.2	Élaboration des moules du canal	67
IV.3	Assemblage et fermeture du canal en NOA	69
IV.4	Mise en place des connectiques	74
V	Caractérisation de l'hydrodynamique	77
V.1	Description du matériel utilisé	77
V.2	Résistance hydrodynamique	77
V.3	Influence de la décharge plasma sur la stabilité de l'écoulement . .	81
VI	Conclusion	84
Chapitre 3 : Déclenchement et caractérisation des décharges		87
I	Production de la haute tension	90
I.1	Haute tension AC	90
I.2	Montage « micro-pulsé »	92
I.3	Génération de haute tension nano-pulsée	94
II	Types d'électrodes	95
II.1	DBD simple	95
II.2	DBD double	100
III	Propriétés des décharges	102
III.1	Régime principal : DBD de type Townsend	102
III.2	Régime marginal : micro-décharges	106
III.3	Propagation de la décharge	113
III.4	Micro-décharges et chimie	115
III.5	Réacteurs en verre	115
IV	Modélisation électrique de la décharge	119
IV.1	Motivation	119
IV.2	Mesure expérimentale	120

IV.3	Modélisation numérique	120
IV.4	Modélisation analytique	122
IV.5	Applications du modèle	124
V	Bilan énergétique	128
V.1	Mesure de la puissance électrique fournie au réacteur	128
V.2	Simulation de la puissance dissipée par la décharge	131
V.3	Échauffement de l'électrode d'ITO	132
V.4	Échauffement du diélectrique	135
V.5	Exothermicité de la réaction	135
V.6	Bilan	136
V.7	Simulation de l'échauffement du réacteur	137
VI	Conclusion	140
Chapitre 4 : Réactions chimiques		141
I	Matériaux et méthodes	144
I.1	Innovations de notre micro-réacteur pour la chimie	144
I.2	Choix du cyclohexane	145
I.3	Introduction des fluides	145
I.4	Analyse des phases liquide et gaz	146
I.5	Identification des composés	150
I.6	Pertes par évaporation	153
II	Transformations du cyclohexane dans le plasma	161
II.1	Cyclohexane en phase gaz seule	161
II.2	Cyclohexane en phase liquide	161
II.3	Résumé des tendances générales	165
II.4	Conclusions : orientation de notre étude	166
III	Optimisation de l'oxydation partielle du cyclohexane	167
III.1	Proportions Ar/O ₂	167
III.2	Énergie spécifique	169
IV	Discussion des résultats	175
IV.1	Comparaison des performances des réacteurs	175
IV.2	Rapports de sélectivités entre les produits	180
IV.3	Consommation de O ₂ et stabilité de l'écoulement	180
IV.4	Hypothèse concernant le « vieillissement » des réacteurs	182
V	Comparaison avec la littérature	190
V.1	Les voies conventionnelles	190
V.2	Réactions par rayonnement	190
V.3	Autres réactions par voie plasma	191

VI	Conclusion	193
Chapitre 5 : Simulation numérique et étude des mécanismes		195
I	Décharge et réactions en phase gaz	198
I.1	Géométrie et conditions expérimentales	198
I.2	Paramétrisation des décharges plasma	200
I.3	Résultats de conversion et comparaison avec l'expérience	206
I.4	Identification des chemins réactionnels principaux	210
II	Transferts gaz-liquide et réactions en phase liquide	212
II.1	Principe et géométrie	212
II.2	Transfert des espèces	213
II.3	Réactions en phase gaz	216
II.4	Réactions en phase liquide	216
II.5	Conditions aux limites	217
II.6	Résultats	219
III	Mécanismes d'oxydation du cyclohexane	223
III.1	Mécanisme proposé	223
III.2	Réactions supplémentaires pendant la propagation	226
III.3	Mécanisme détaillé de l'auto-réaction des radicaux peroxy-cyclohexyle	227
IV	Pour aller plus loin : propositions de mécanismes	229
IV.1	Mécanismes de fragmentation du cyclohexane	229
IV.2	Réactions possibles des produits	236
V	Conclusion	240
Chapitre 6 : Conclusion générale et perspectives		243
I	Bilan du travail réalisé	243
I.1	Accomplissements	243
I.2	Freins rencontrés	244
I.3	Questions ouvertes	245
II	Perspectives pour la suite du projet	247
Annexe A : Liste des différentes versions de réacteurs		251
Annexe B : Liste des composés identifiés en CPG		255
Annexe C : Protection de l'électrode par passivation		259
Annexe D : Base de données cinétiques		261
Bibliographie		265

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Afin de comprendre les enjeux de ce sujet qui se situe au carrefour de plusieurs disciplines, considérons trois grandes évolutions scientifiques qui ont eu lieu au début des années 2000.

Devant la montée en puissance des considérations environnementales, la chimie n'a jamais eu bonne presse. Pourtant, un réel mouvement s'est mis en marche pour aller vers une chimie « verte », comme en témoigne l'augmentation des publications sur le sujet (figure 0.1). La tendance est à l'augmentation de l'efficacité énergétique des procédés, au remplacement des solvants organiques par des solvants aqueux, ou encore à la recherche de catalyseurs de plus en plus efficaces et respectueux de l'environnement.

L'intérêt des catalyseurs est d'abaisser les barrières d'énergie d'une réaction donnée, ce qui permet de la faciliter, d'augmenter son rendement, ou de diminuer la consommation d'énergie globale du procédé (par exemple de chauffage). Une des premières utilisations de catalyseurs a été l'ajout de d'ions fer pour améliorer la vitesse de synthèse de l'ammoniac dans le procédé Haber. Aujourd'hui, plus de 80% des procédés chimiques industriels utilisent des catalyseurs et leur demande est en hausse de 5% par an. Si les catalyseurs hétérogènes sont en général réutilisables, les catalyseurs homogènes peuvent être difficiles à récupérer à la fin de la réaction. La plupart sont encore inorganiques et à base

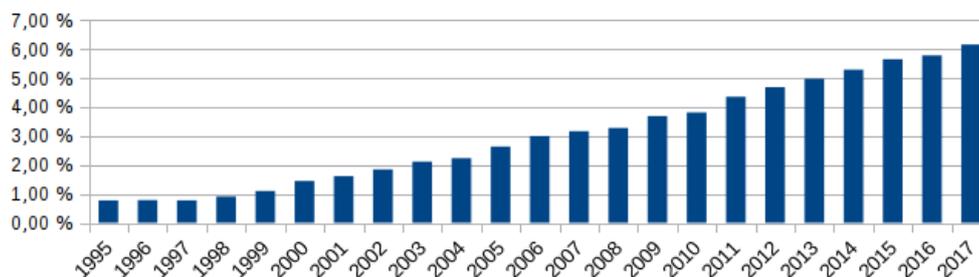


Figure 0.1 – Évolution du pourcentage de publication autour de la chimie verte (contenant « green chemistry ») parmi l'ensemble des publications de chimie (contenant « chemistry »).

de métaux, difficilement recyclables, souvent toxiques ou CMR. Ainsi, ils ont tendance à être de plus en plus remplacés par des biocatalyseurs, voire par des enzymes issues de micro-organismes [141].

La seconde révolution des années 2000 est l'explosion d'un nouveau domaine : la microfluidique. Ce domaine d'étude de la manipulation des fluides à l'échelle micro-métrique a permis le développement d'une myriade de puces dans lesquelles différents fluides sont guidés avec une grande précision ; leurs applications concernent des domaines très variés. Beaucoup ont vu dans les réacteurs microfluidiques de nouveaux outils pour la chimie en flux et l'intensification des procédés [63, 119, 172]. La raison est à trouver dans les spécificités de l'hydrodynamique à petite échelle : un large rapport surface/volume, des transferts de masse améliorés, un contrôle précis des écoulements, la capacité de manipuler sans danger des produits toxiques ou explosifs. . . Enfin, des réacteurs microfluidiques standards ou à la demande sont aujourd'hui proposés par plusieurs fournisseurs.

Le dernier domaine de recherche qui nous intéresse ici est celui des plasmas : cet état de la matière où les atomes sont partiellement ionisés. Ils peuvent être créés à température ambiante et à pression atmosphérique au moyen de deux électrodes entre lesquelles est imposée une forte différence de potentiel. Dans ce plasma, qui reste à température ambiante, sont alors créées des espèces très énergétiques : électrons de plusieurs eV, molécules excitées, radicaux libres, ions. . . Depuis les années 2000, les chercheurs se sont plus particulièrement penchés sur les microplasmas, c'est-à-dire les plasma créés entre deux électrodes distantes de moins d'un millimètre [18, 45, 179].

L'intuition de ce travail a été de réunir ces trois domaines pour qu'ils s'enrichissent mutuellement.

Les plasmas peuvent fournir des espèces réactives capables d'initier des réactions chimiques. Comme ces plasmas peuvent être réalisés dans des conditions douces (pression atmosphérique, température ambiante), le besoin d'installations coûteuses ou d'énergie pour le chauffage sont réduits. Beaucoup d'applications couplent plasma et catalyseurs, mais dans certains cas le plasma peut se substituer à eux et agir précisément en tant que catalyseur grâce aux espèces exotiques qu'il contient.

L'utilisation des plasmas en chimie pourrait donc aller dans le sens d'une chimie « verte » en réduisant la consommation d'énergie et de catalyseurs des procédés. Le plasma peut en outre créer, grâce à la physique, des radicaux qui sont difficiles voire impossibles à produire par la chimie. Nous nous attendons alors à observer avec le plasma des réactions chimiques différentes, ainsi de potentiels nouveaux chemins réactionnels qui pourraient simplifier des protocoles de synthèse actuellement complexes.

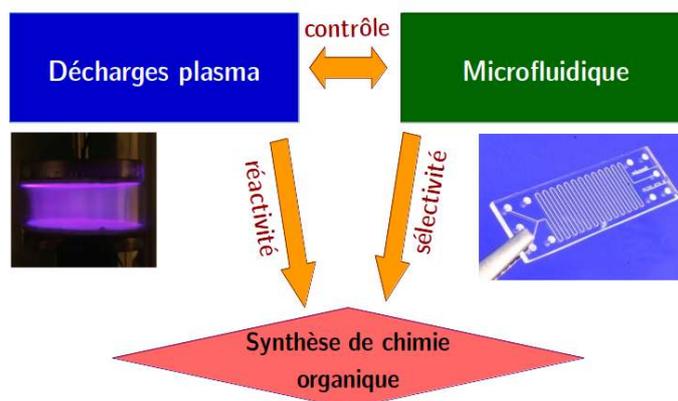


Figure 0.2 – Synergie des disciplines.

Dans les faits, l'utilisation des plasmas en synthèse organique est resté marginale, et sa principale utilisation réside dans la production d'ozone. La raison est la faible sélectivité des espèces très réactives que forme le plasma. Elles sont très efficaces dans la destruction de polluants, mais les réactions chimiques plus sélectives sont jusqu'ici restées hors de leur portée.

C'est pourquoi nous avons fait le pari que le haut degré de contrôle atteint par la microfluidique pourrait être couplé avec la forte réactivité du plasma pour aboutir à des réactions de synthèse organique maîtrisées (figure 0.2). Nous avons ainsi cherché à réaliser une puce microfluidique dans laquelle un plasma peut être déclenché, et l'écoulement des réactifs contrôlé : un micro-réacteur plasma.

Les premiers travaux de notre laboratoire allant dans ce sens ont mis en évidence, dans un micro-réacteur plasma, la production de radicaux HO \cdot et leur transfert vers une phase aqueuse [230, 231]. Ceci rend au moins théoriquement possible des réactions d'hydroxylation.

Forts de ce succès, nous avons voulu aller plus loin en testant des réactions de chimie organique sur un substrat liquide modèle : le cyclohexane. Nous avons cherché à oxyder ses liaisons C–H, sachant que l'oxydation des hydrocarbures par des voies simples reste encore un défi pour les chimistes [180]. Cette réaction a également la particularité d'être industriellement importante pour les procédés de fabrication de fibres de synthèse.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART DES DISCIPLINES CONCERNÉES

Contenu du chapitre 1

I	La microfluidique	3
I.1	La physique des petites échelles	3
I.2	Puces microfluidiques	4
I.3	La microfluidique en chimie	5
II	L'oxydation du cyclohexane	7
II.1	Un enjeu industriel	7
II.2	Le mécanisme de l'auto-oxydation du cyclohexane	8
III	Les plasmas	12
III.1	L'état de plasma	12
III.2	Les applications des plasmas	13
III.3	Les espèces présentes dans quelques plasmas	13
III.4	La physique des plasmas non-thermiques	15
III.4.1	Les méthodes de génération	15
III.4.2	Décharge dans un gaz entre deux électrodes	16
III.4.3	Problématiques du passage à l'arc	19
III.4.4	Les décharges à barrière diélectrique (DBD)	19
III.5	Utilisation des plasmas en microfluidique	23
IV	La chimie assistée par plasma	25
IV.1	Les précurseurs : la chimie radicalaire initiée par rayonnement	25
IV.2	Synthèse chimique par plasma	26
V	Conclusion	29

I La microfluidique

Depuis une quinzaine d'années, un nouveau champ disciplinaire a émergé : la microfluidique [219]. La microfluidique est souvent définie comme la science de la manipulation et de l'utilisation des fluides à l'échelle sub-millimétrique. Mais qu'ont donc de particulier les fluides à ces échelles ? Pour le comprendre, faisons un détour par les ordres de grandeur.

I.1 La physique des petites échelles

Lorsque l'on étudie des phénomènes dont la taille caractéristique L est de plus en plus petite, on peut observer une évolution des comportements globaux des systèmes associés. Les importances relatives de différentes interactions, de différentes forces, sont modifiées. En particulier, les interactions proportionnelles au volume évoluent en L^3 et diminuent plus rapidement que les interactions proportionnelles aux surfaces, qui diminuent comme L^2 . C'est ainsi que le poids et l'inertie deviennent progressivement négligeables devant la tension de surface ou les forces de viscosités par exemple. Ainsi une flaque plate (sous l'effet de son poids) devient une goutte sphérique (sous l'effet des forces capillaires).

En hydrodynamique, des nombres adimensionnés sont utilisés pour rendre compte de l'importance relative de deux interactions ou deux effets. Considérons ici deux d'entre eux qui font intervenir une taille caractéristique.

Le nombre de Bond Bo représente, dans le cas d'une interface d'équilibre entre deux fluides, le rapport entre le poids et la tension de surface :

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

avec $\Delta\rho$ la différence des masses volumiques des deux fluides, g l'accélération de la gravité, et γ la tension de surface entre ces fluides. La longueur pour laquelle $Bo = 1$ est appelée « longueur capillaire » et est notée l_c . C'est l'échelle à partir de laquelle les forces capillaires deviennent visibles. C'est par exemple la taille caractéristique d'une goutte, ou du ménisque sur le bord d'un liquide. Pour $\Delta\rho \sim 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ (entre un liquide et un gaz), $g \sim 10 \text{ m.s}^{-2}$ et $\gamma \sim 20 \text{ mN.m}^{-1}$ nous obtenons $l_c \sim 1,4 \text{ mm}$. Les fluides s'écoulant à des échelles plus petites que le millimètre sont donc bien caractérisées par une prédominance des effets de surface. Ainsi, dans le cas de fluides circulant dans des canaux de largeur petite devant le millimètre, nous pouvons en général négliger le poids.

Le nombre de Reynolds Re représente, pour un écoulement, le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses :

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

où ρ est la densité volumique du fluide considéré, v la vitesse typique d'écoulement et η la viscosité dynamique du fluide. Selon la valeur de Re , l'écoulement est plutôt turbulent ($Re > 1000$) ou laminaire ($Re < 100$) bien que la transition soit assez floue et dépende d'autres paramètres de l'écoulement comme sa géométrie. Un calcul d'ordre de grandeur pour une taille de $l_c \sim 1$ mm, $\rho \sim 10^3$ kg.m⁻³, $v \sim 1$ cm.s⁻¹ et $\eta \sim 10^{-3}$ Pa.s nous donne $Re \sim 10$. Ainsi, les écoulements microfluidiques ont également la spécificité d'être laminaires. Les phénomènes de diffusion (de matières comme de chaleur) y jouent un rôle prépondérant, alors que l'inertie y est tout à fait négligeable¹.

En résumé, dans le « petit monde », il n'y a pas d'apparition de nouvelles lois de la physique, mais une expression particulière de ces lois par rapport à ce qui nous est habituel à taille humaine.

1.2 Puces microfluidiques

L'histoire des puces microfluidiques est indissociable de celle de la microélectronique et des technologies de microfabrication par photolithographie. La colonne chromatographique capillaire réalisée en 1979 par TERRY, JERMAN et ANGELL [196] au moyen d'une gravure de silicium est généralement considérée comme le premier système microfluidique. Dans les années 1990, de multiples systèmes ont été développés (mélangeurs, micropompes, chromatographes...), qui font plus largement partie de ce qu'on appelle les MEMS (microsystèmes électro-mécaniques).

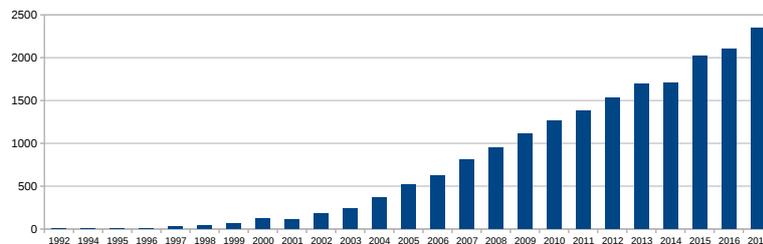


Figure 1.1 – Augmentation constante du nombre de publications dont le thème contient « microfluidics » depuis 1995 (d'après Web of Science [v.5.30] - Web of Science Core Collection, <http://wcs.webofknowledge.com>, visité le 12/10/2018).

C'est en fait au tournant des années 2000 que le champ de la microfluidique prend de l'ampleur (voir l'explosion des publications sur le sujet, figure 1.1) en passant de la technologie silicium, chère et compliquée, à l'utilisation de polymères [17]. Le PolyDi-MéthylSiloxane (PDMS) est le matériau emblématique des débuts de la microfluidique

1. La géométrie d'un canal peut sans difficulté faire changer de direction un écoulement selon des rayons de courbures très petits (au moins ~ 100 μ m). La force d'inertie d'entraînement y est parfaitement indiscernable.

actuelle [136]. Ce polymère mou permet, outre une fabrication plus simple, plus rapide et moins coûteuse, de manipuler facilement des fluides et de créer pompes, valves, mélangeurs... ou encore de réaliser des puces jetables pour des applications biologiques. Il s'agit aujourd'hui d'une technique standard qui a été complétée par d'autres, avec chacune des avantages et des défauts. Citons simplement l'utilisation d'une colle optique photo-rétractable [89], ou l'estampage à chaud de copolymère d'oléfine cyclique [125].

Les applications se sont dès lors multipliées, particulièrement en biologie [20] : puces à ADN, mesure de taux de glucose... puis d'innombrables dispositifs de tests, d'analyse, de dépistage. Il faut dire que la microfluidique permet de travailler à l'échelle de la cellule, jusqu'à pouvoir les manipuler individuellement par des moyens aussi divers que des effets hydrodynamiques, des champs électriques ou magnétiques, des ondes acoustiques, des pinces optiques... L'encapsulation cellulaire est devenue routinière avec le développement de la microfluidique digitale créant des microémulsions monodisperses, puis des émulsions doubles, voire triples. Les efforts de recherche vont vers les systèmes miniaturisés d'analyse (*point-of-care*), la microfluidique papier à très bas coût, ou encore la réalisation d'environnement biomimétique allant jusqu'à l'*organ on chip*.

1.3 La microfluidique en chimie

Les avantages de la microfluidique pour la chimie et l'intensification des procédés ont été rapidement remarqués [31, 69, 119]. Nous allons présenter succinctement quelques-uns des avantages spécifiques de la microfluidique en chimie, et plus précisément pour la chimie en flux qui est le mode de fonctionnement naturel des micro-réacteurs.

Des procédés utilisant des réacteurs microfluidiques peuvent permettre de réduire l'utilisation de produits grâce à la meilleure efficacité de contact et une optimisation possible des conditions de réaction.

Les rapports surface/volume importants favorisent les interactions liquide-surface, ce qui peut être très intéressant en catalyse hétérogène.

Il est possible de mettre en œuvre des réactions de chimie analytique sur de très petites quantités de matière, ce qui se révèle être un atout considérable pour les cas où les matériaux étudiés ne sont disponibles qu'en petites quantités (analyse d'œuvres d'art par exemple) ; ou bien présentent un danger en grande quantité, que ce soit d'un point de vue chimique, biologique (risques de contamination) ou même radiologique (manipulation d'échantillons radioactifs).

Un autre avantage est la réalisation possible d'écoulements segmentés (des trains de bulles ou de gouttes) dont les éléments constituent des réacteurs indépendants de quelques nanolitres et de compositions parfaitement contrôlables.

Lorsque des écoulements laminaires sont stables, il s'établit une équivalence entre le temps et la position dans le canal. Deux réactifs peuvent alors être mis en contact pendant un temps défini, et ainsi de suite. Les échanges de matière ayant principalement lieu par diffusion, ils sont prévisibles et reproductibles. On peut ensuite les exploiter pour obtenir exactement les échanges désirés entre deux phases, ou bien réaliser des extractions de certains composés plutôt que d'autres. De même, la température est potentiellement réglable en tout point du micro-réacteur, et autorise donc par exemple la réalisation d'une succession de réactions à différentes températures au sein du même micro-réacteur.

Les micro-réacteurs rendent possibles de façon sécurisée des réactions dangereuses à plus grande échelle. Par exemple, les rapides échanges de chaleur à ces petites échelles peuvent aider à maintenir une basse température malgré des réactions fortement exothermiques.

De même, les risques d'inflammabilité ou d'explosivité sont grandement réduits, voir absents. Par exemple, dans le cas de la réaction d'oxydation du cyclohexane sur laquelle nous reviendrons plus en détail au § II, les protocoles industriels limitent la concentration en O_2 à 4% pour rester sous le seuil d'explosivité. Même s'il serait tentant de travailler en O_2 pur, CHEN et CHEN [33] ont mis en évidence les risques d'explosion, en particulier à cause de la présence d'hydropéroxyde de cyclohexyle.

Mais à la suite d'études montrant la faisabilité de l'oxydation catalytique de H_2 en proportions stœchiométriques dans un micro-système sans danger d'inflammation ou d'explosion [206, 207], LECLERC et al. [109] ont réalisé la réaction d'oxydation du cyclohexane sans incident dans un micro-réacteur à 200 °C sous 12 bar de dioxygène pur.

En effet, une taille minimale est nécessaire pour qu'une flamme se déclenche et perdure. Ce rayon de flamme critique dépend des diffusivités thermiques et de masse des différents composés ; il est de l'ordre du millimètre [34]. Des microcanaux de dimensions transverses petites devant le millimètre ne permettent donc pas le développement d'une flamme.

Enfin, la microfluidique permet d'intégrer plusieurs opérations dans une seule puce. Il est ainsi possible de créer à la demande des assemblages de micro-unités réalisant chacune des opérations élémentaires de chimie (mélange, réaction, séparation, extraction, distillation...) [7, 107, 108, 200].

II L'oxydation du cyclohexane

II.1 Un enjeu industriel

L'oxydation des hydrocarbures est fondamentale car elle permet de transformer des produits pétroliers bruts (alcane, alcène, aromatique) en des composés organiques importants pour l'industrie chimique [193]. Il est souvent question d'« auto-oxydation », parce que l'oxydation est réalisée par le dioxygène activé par un procédé radicalaire en chaîne, et d'oxydation « partielle » pour préciser que l'on ne veut pas aller jusqu'aux produits d'oxydation complète, à savoir CO_2 et H_2O .

L'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone (aussi appelé « mélange KA » ou « KA oil ») est en particulier utile parce que ces produits peuvent ensuite être transformés en acide adipique ou en caprolactame, qui sont des intermédiaires importants dans la fabrication de Nylon-6.6 (figure 1.2).

L'acide adipique est produit quasiment exclusivement à partir de cyclohexane (plus de la moitié), de cyclohexène ou de mélange KA. Avec une production annuelle d'environ 2,5 millions de tonnes [2], il est majoritairement utilisé comme monomère dans la production (par polycondensation avec l'hexaméthylène diamine) de fibres de nylon, et de résines dérivées du nylon (57%). Les autres applications concernent la fabrication d'additifs alimentaires (5–10%), de polyuréthanes (8–12%), de plastifiants (5–8%), d'autres produits divers (10–12%, dont des additifs pour le papier, des cosmétiques, des lubrifiants, des intermédiaires de synthèse...) [3].

Malheureusement, l'oxydation du cyclohexane est notoirement inefficace, en raison de la réactivité plus importante des produits par rapport au cyclohexane. Ceci impose de garder une conversion faible (typiquement sous les 4%) afin de limiter la formation de sous-produits [193]. Mais même avec des conversions faibles, la sélectivité de la réaction ne dépasse guère les 80%. Un autre inconvénient majeur est la grande quantité de cyclohexane

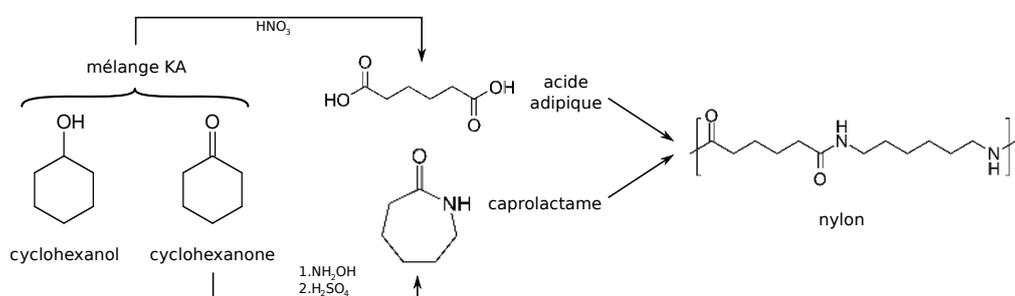


Figure 1.2 – Les produits de l'oxydation contrôlée du cyclohexane sont utiles pour la synthèse de polymères comme le nylon.

qui ne réagit pas et dont le recyclage induit des coûts importants.

Industriellement, cette réaction est réalisée avec de l'air comme source de dioxygène, à haute température (125 °C à 165 °C), et donc sous haute pression (typiquement 8 bar à 15 bar) pour garder le cyclohexane liquide. Cette haute pression ainsi que la nécessité d'optimiser les échanges de matière gaz-liquide, impose de travailler avec des installations très complexes et coûteuses.

La réaction se fait en deux étapes [193, 235] :

1. une oxydation du cyclohexane en hydropéroxyde de cyclohexyle qui présente une sélectivité de 60 % à 70 % pour une conversion de 3 % à 4 % ;
2. une déperoxydation en présence d'un catalyseur homogène (par exemple Co ou Mn).

Le bilan global est une conversion de 5–8 % et une sélectivité de 80–85 %. L'ajout d'acide borique dans la seconde étape permet de favoriser la production de cyclohexanol (conversion 12–13 %, sélectivité >90%). De manière générale, il est possible de jouer sur le ratio cyclohexanol : cyclohexanone en changeant la nature du catalyseur.

Les problèmes environnementaux posés par ce procédé proviennent des catalyseurs homogènes qui sont difficiles à récupérer et à recycler, mais aussi de l'utilisation d'acide nitrique dans la seconde étape qui induit de fortes émissions de N_2O [193].

Disposer d'une alternative plus douce au procédé actuel, qu'elle soit motivée par des raisons de coût, de sélectivité, de sécurité, ou d'impacts environnementaux, reste un défi industriel pertinent et plusieurs directions ont été explorées [180]. L'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 avec un catalyseur homogène est intéressant par son faible impact environnemental mais il n'est pas assez efficace, pour une différence de prix entre l'acide adipique et H_2O_2 trop faible pour être rentable. L'utilisation de peroxydants, ou encore d'oxydants plus puissants comme l'hydropéroxyde de *ter*-butyle en présence de catalyseurs, ont donné de très bons résultats mais ils sont trop onéreux pour être appliqués à l'échelle industrielle. La conclusion est que le meilleur oxydant reste O_2 , car il est peu cher et plutôt sélectif si la température ne dépasse pas 343 K. Le défi est de trouver des catalyseurs adaptés à de plus basses températures. Les divers catalyseurs testés n'ont pas encore pu remplacer le protocole actuellement en place, soit par manque de sélectivité, soit à cause de difficultés d'intégration industrielle [180, 193]. La recherche se poursuit, et récemment des zéolites à base de titane ont montré de bonnes performances catalytiques pour l'oxydation partielle du cyclohexane [235].

II.2 Le mécanisme de l'auto-oxydation du cyclohexane

Le mécanisme classiquement admis de l'auto-oxydation des alcanes, et ici en particulier du cyclohexane en phase liquide par O_2 , est un mécanisme radicalaire en chaîne, dont

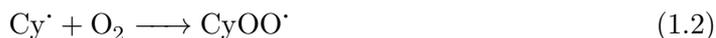
l'espèce clé est un hydroperoxyde (ici de cyclohexyle) [21, 49, 182, 193]. Dans la suite, nous utiliserons la notation Cy pour désigner C_6H_{11} .

L'initiation est réalisée par un initiateur I^\cdot qui abstrait un hydrogène du cyclohexane :



Cet initiateur peut être simplement O_2 , ou HO^\cdot si la réaction en a déjà produit dans le milieu réactionnel. Il peut également être issu de la décomposition d'un peroxyde, soit parce qu'il est déjà présent de manière accidentelle au moment initial, soit parce qu'il est produit par d'autres réactions : $CyOOH \longrightarrow CyO^\cdot + HO^\cdot$.

La propagation est composée de deux étapes qui produisent le radical peroxy-cyclohexyle puis l'hydroperoxyde de cyclohexyle en consommant du cyclohexane de départ et en régénérant un radical cyclohexyle.



La réaction (1.2) est en général la plus rapide, et (1.3) l'étape cinétiquement déterminante. On peut définir la « longueur de la chaîne » comme le nombre de *maillons* (1.2)+(1.3) réalisés pour un radical créé par la réaction d'initiation. Cette longueur de chaîne est directement reliée à l'efficacité de formation de l'hydroperoxyde.

La terminaison consiste en la dismutation du radical peroxy-cyclohexyle, avec un intermédiaire tetroxyde.

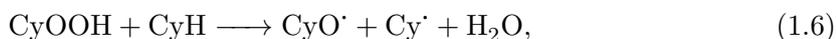


C'est donc seulement à l'étape de terminaison que sont formés cyclohexanol et cyclohexanone.

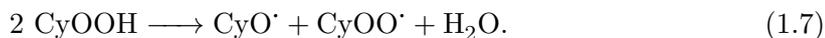
À côté de cette chaîne, d'autres réactions peuvent se produire et créer des radicaux à partir de l'hydroperoxyde. Les plus importantes seraient [50] la rupture de liaison O–O, déjà mentionnée plus haut comme source d'initiateur,



une réaction avec le cyclohexane de départ,



et une réaction avec lui-même,



Ces réactions deviennent de plus en plus importantes au fur et à mesure de l'avancement global de la réaction, et ont tendance à diminuer.

Des compléments récents ont été proposés par HERMANS, JACOBS et PEETERS [65], qui pointent du doigt le fait que la longueur de la chaîne de propagation est d'environ 100, et que des réactions à première vue minoritaires pourraient se produire suffisamment souvent pendant ce temps pour aboutir à une formation non négligeable de produits finaux. Ils ont ainsi proposé un mécanisme concurrent où l'essentiel de la formation des produits a lieu lors de la phase de propagation [65–67].

Les réactions qui sont supposées avoir lieu pendant l'étape de propagation font intervenir le radical peroxy cyclohexyle CyOO^\cdot . Celui-ci peut abstraire un H du cyclohexane, mais peut aussi abstraire des αH des produits oxygénés avec des constantes de vitesse plus grandes. La réaction est environ 5 fois plus rapide avec la cyclohexanone, 10 fois plus rapide avec le cyclohexanol, et 54 ± 7 fois plus rapide avec l'hydroperoxyde de cyclohexyle ! De plus, lors de chaque réaction, les auteurs considèrent la cage de solvatation où se trouvent les réactifs et distinguent deux suites possibles. Soit les produits se séparent, soit il se produit une autre réaction entre les produits ou entre un produit et un cyclohexane. Ces réactions sont facilitées par une très forte augmentation locale de température (800 K à 1 000 K pendant 10 ps à 100 ps) due à l'exothermicité des réactions.

Le bilan des différents branchements possibles est résumé sur la figure 1.3.

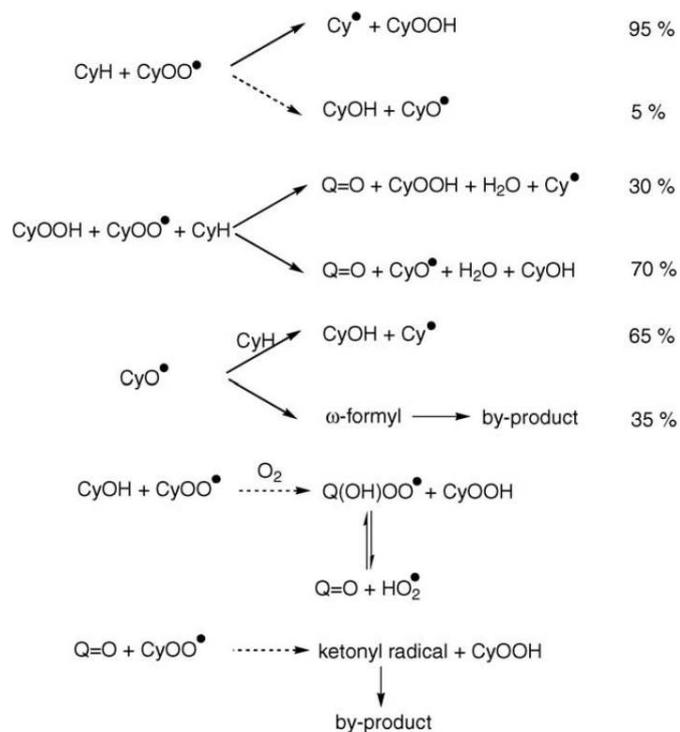


Figure 1.3 – Réactions principales (traits pleins) et secondaires (pointillés) ayant lieu pendant l'étape de propagation de l'auto-oxydation du cyclohexane. (Reproduit de : HERMANS, JACOBS et PEETERS [65])

III Les plasmas

III.1 L'état de plasma

Un plasma est défini comme un état gazeux où les atomes et molécules sont partiellement ou totalement ionisés. Cette ionisation peut avoir pour origine une température très élevée (typiquement, le million de Kelvins) ou un champ électrique suffisamment intense (typiquement, plusieurs $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$). Dans les deux cas, une quantité importante d'énergie est transmise aux composants du plasma, qui se retrouve composé de plusieurs types de particules plus ou moins énergétiques :

- des atomes et molécules neutres peuvent être présentes dans un état électronique et/ou vibra-rotationnel excité : ils sont souvent désignés par « métastables » ;
- des atomes et molécules chargées, soit positivement après attachement électronique (dans tous les gaz), soit négativement par attachement d'électron (surtout pour les gaz électronégatifs) ;
- des électrons libres dont l'énergie peut atteindre plusieurs dizaines d'eV ;
- des photons issus de la désexcitation des métastables.

Les plasmas sont parfois classés en trois catégories : les plasmas chauds, les plasmas froids (ou industriels), et les plasmas spatiaux. Physiquement, il peut être pertinent d'établir une distinction entre plasmas thermiques et plasmas non-thermiques. Dans les premiers, tous les composants sont à l'équilibre thermodynamique, et c'est souvent une température extrême qui a abouti à leur formation. Les seconds, en revanche, sont dans un état hors d'équilibre où la température des électrons peut atteindre plusieurs eV alors que

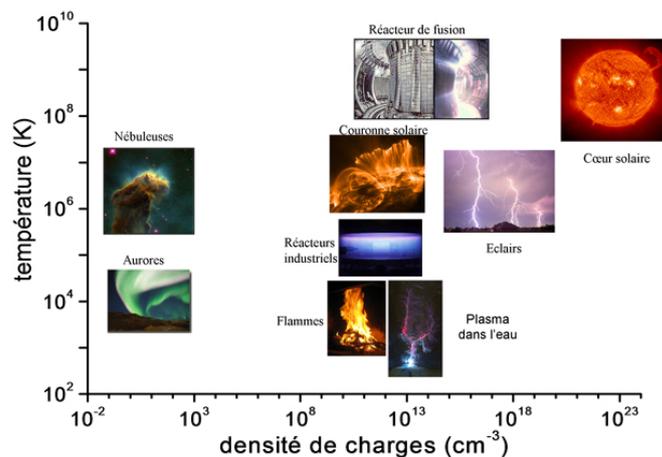


Figure 1.4 – Classification des plasmas dans un diagramme logarithmique selon la température des électrons et la densité de charges.

les espèces lourdes (neutres et ions) sont à la température ambiante. Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux plasmas non-thermiques qui sont facilement réalisables en laboratoire au moyen de haute tension et dont le caractère hors d'équilibre donne accès à d'importantes réactivités tout en restant dans des conditions de température raisonnables.

III.2 Les applications des plasmas

Les plasmas non-thermiques ont historiquement été étudiés sous basse pression, dans des tubes à décharges. Leur utilisation sous pression réduite est encore très courante en micro-fabrication (gravure, dépôt de couches minces, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, etc.), mais nécessite des installations complexes et coûteuses. Ainsi, les plasmas à pression atmosphérique sont aujourd'hui de plus en plus employés dans diverses applications :

- traitements de surfaces (mouillabilité, adhésivité, caractère anti-buée, antisalissure, résistance à la corrosion, etc.) [14, 62, 105, 147] ;
- génération d'ozone [32, 87, 93, 120, 184, 214] ;
- dépollution de l'air et de l'eau (par ex. destruction de composés organiques volatils) [19, 32, 85, 86, 166] ;
- combustion assistée par plasma [135] ;
- amélioration des écoulements hydrodynamiques [37, 175, 198] ;
- synthèse de (nano-)matériaux [11, 58, 145, 160, 163, 177, 191].

Depuis de nombreuses années, la quasi-totalité des produits manufacturés (automobile, fabrication électronique, emballages, textiles, ...) nécessite l'utilisation de plasma à un moment ou l'autre de sa fabrication.

III.3 Les espèces présentes dans quelques plasmas

Pour les gaz monoatomiques comme l'argon, la seule excitation à considérer est électronique. L'énergie d'excitation de l'argon est 11,5 eV et son énergie d'ionisation est 15,76 eV.

Pour les gaz diatomiques comme le dioxygène, le dihydrogène et le diazote, il faut en outre considérer les niveaux vibrationnels et rotationnels. Les courbes d'énergie de ces gaz sont rassemblées sur la figure 1.5.

Focalisons-nous sur le cas du dioxygène qui est le principal gaz utilisé dans les expériences que nous allons présenter.

O₂ possède un niveau fondamental X³Σ_g⁻ et deux niveaux électroniques excités : a¹Δ_g à 0,977 eV (appelé communément oxygène singulet) et b¹Σ_g⁺ à 1,627 eV. La molécule de

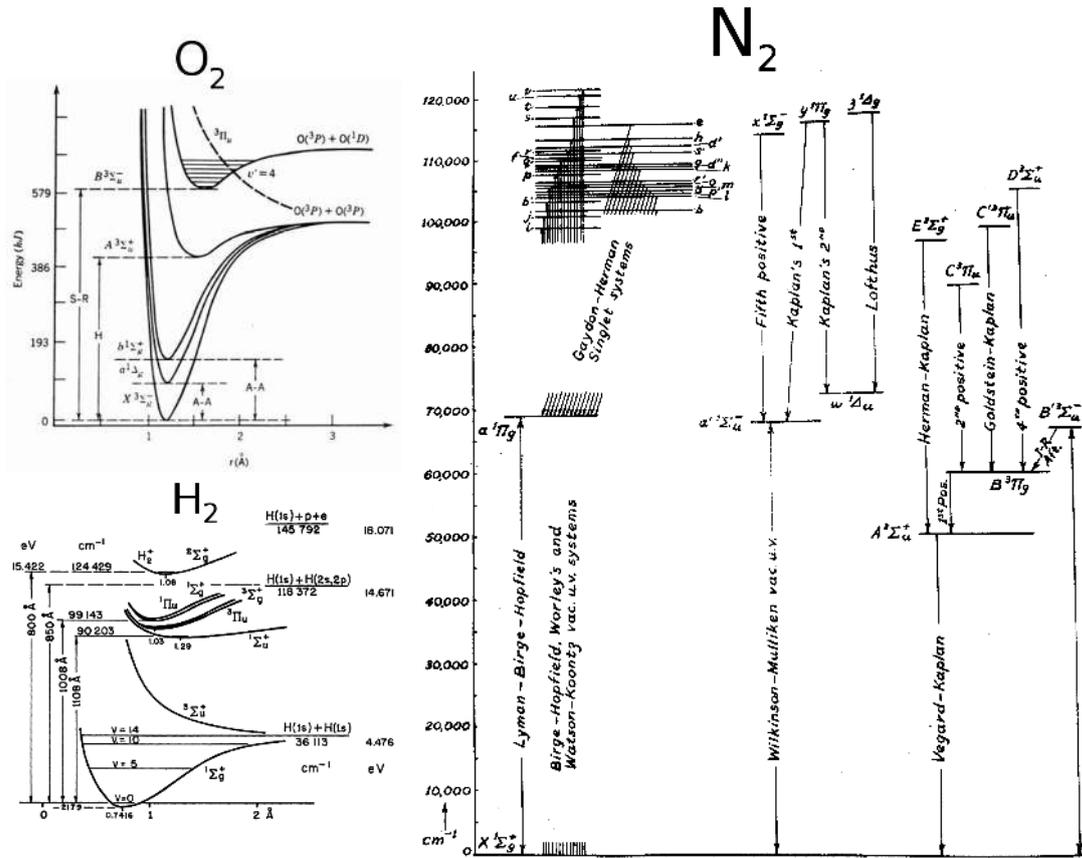


Figure 1.5 – Courbes d'énergie pour le dioxygène, le dihydrogène et le diazote. (Reproduit de : PEARSE et GAYDON [165])

O₂ ne peut donc pas stocker beaucoup d'énergie sous cette forme. À plus haute énergie, la molécule se dissocie en oxygène atomique. L'énergie nécessaire varie en fonction de l'état vibrationnel de départ de O₂ mais est autour et 6 eV et 8,4 eV pour une dissociation respectivement en 2 O(³P) et O(³P) + O(¹D). L'ionisation en O₂⁺ demande quant à elle une énergie supérieure de 12,1 eV.

O(³P) est le niveau fondamental de l'oxygène atomique qui peut être excité en O(¹D) à 1,97 eV (ou encore en O(¹S) à 4,17 eV), ou ionisé avec 13,62 eV.

En raison d'un agencement différent des électrons, les variantes excitées de l'oxygène atomique ou moléculaire ont des réactivités chimiques différentes de l'état fondamental correspondant.

Dans son état fondamental, $\cdot\bar{O}\cdot$ (³P) porte deux électrons célibataires (de même spin), tandis que \bar{O} (¹D) a tous ses électrons appairés. Quant à O₂, son état fondamental triplet ³Σ_g⁻ peut être considéré comme un diradical (d'où son paramagnétisme) au contraire de son état singulet ¹Δ_g où tous les électrons sont appairés (figure 1.6).

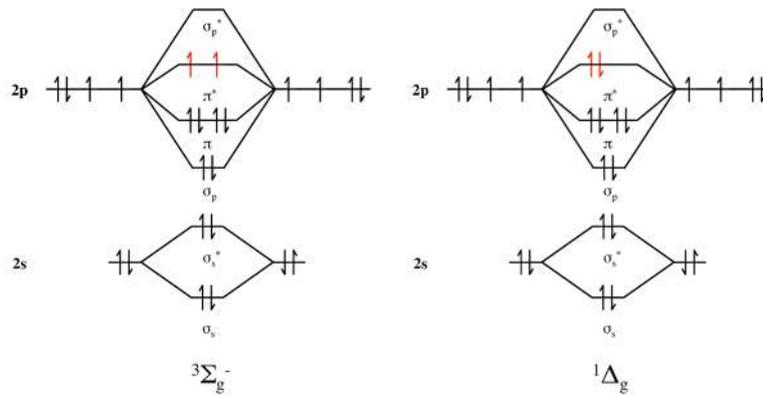


Figure 1.6 – Orbitales moléculaires de O_2 en configuration triplet $^3\Sigma_g^-$ ou singulet $^1\Delta_g$.

III.4 La physique des plasmas non-thermiques

III.4.1 Les méthodes de génération

Le champ électrique nécessaire au déclenchement de plasmas non-thermiques peut être réalisé de différentes manières. La fréquence du champ utilisé permet de distinguer plusieurs régimes :

Micro-ondes ($0,5 \text{ GHz} < f < 10 \text{ GHz}$, le plus souvent $2,45 \text{ GHz}$). Le plasma est homogène et isotrope, formé à distance (aucune électrode en contact avec le plasma). Le champ électrique varie si rapidement que ni ions ni électrons ne peuvent suivre son évolution. Il n'y a donc pas de zone de charge d'espace, et les ions n'ont pas le temps d'être accélérés et de bombarder les surfaces. Ces décharges non localisées sont surtout utilisées en microélectronique (nettoyage, passivation, gravure, dépôt de couche mince...).

Radio-fréquences ($1 \text{ MHz} < f < 500 \text{ MHz}$, avec le standard industriel à $13,54 \text{ MHz}$). Les électrons absorbent l'énergie EM et sont faiblement couplés avec les ions et neutres. Les électrons peuvent suivre les variations instantanées du champ électrique, mais pas les ions, qui ne voient que sa valeur moyenne. C'est elle qui est utilisée pour la pulvérisation cathodique (voir page 62).

Basses fréquences, ou AC ($f < 1 \text{ MHz}$). Le plasma est localisé entre deux électrodes métalliques (éventuellement recouvertes d'un diélectrique), portées à une haute tension alternative. Le plasma s'éteint entre les cycles et les désexcitations se font majoritairement aux parois plutôt qu'au sein du gaz.

Continu DC. Ne fonctionne qu'en l'absence d'isolant, et peut donner lieu à la formation d'arcs électriques (on sort des plasmas non-thermiques).

Pulsé. Une haute tension pulsée (temps de montée 1 ns à 100 ns, temps du pulse 5 ns à 500 ns) entre deux électrodes permet d'injecter beaucoup d'énergie en peu de temps, et de travailler avec des champs plus élevés que le champ de claquage du gaz.

III.4.2 Décharge dans un gaz entre deux électrodes

Le déclenchement d'une décharge plasma dans les gaz entre deux électrodes métalliques est décrit par ce qu'on appelle le mécanisme de Townsend [56].

Un état de plasma peut être déclenché dans un gaz s'il y règne un champ électrique E suffisamment fort pour accélérer les quelques électrons libres initialement présents² 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. Un effet d'avalanche peut alors se produire pour aboutir à l'ionisation partielle du gaz (Fig 1.7).

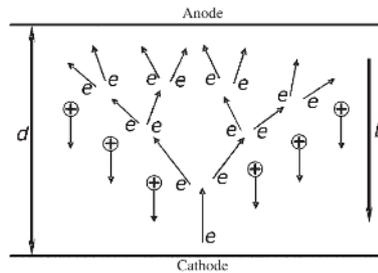


Figure 1.7 – Schéma d'une avalanche électronique suivant le mécanisme de Townsend. Les charges négatives créées par les différentes ionisations sont attirées par la cathode où elles sont la source d'une émission secondaire d'électrons. (Reproduit de : FRIDMAN, CHIROKOV et GUTSOL [56])

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 $\frac{E}{n_0}$ où n_0 est la densité des neutres dans le gaz. On peut également utiliser le paramètre $\frac{E}{p}$ où p est la pression du gaz. Les décharges à basse pression sont donc aisées à produire, alors que les décharges à pression atmosphérique sont plus complexes à déclencher et à analyser en raison du plus grand nombre d'interactions entre les différentes espèces présentes [95].

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

2. Ils peuvent par exemple provenir de l'ionisation du gaz par les rayons cosmiques.

nombre d'électrons produits par l'avalanche, par unité de longueur, dans la direction de sa propagation : $n_e(x) = n_{e0} \exp(\alpha x)$. Le *coefficient d'émission secondaire* γ rend compte de la réponse de la cathode au bombardement des ions positifs (créés 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-entretenu est que les ions produits par chaque avalanche libèrent au moins un électron par émission secondaire à la cathode, soit

$$\gamma(\exp(\alpha d) - 1) \geq 1. \quad (1.8)$$

Le coefficient α dépend de la nature du gaz et du champ électrique E appliqué. Une expression semi-empirique a été proposée par RAIZER [174] :

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (1.9)$$

où p est la pression du gaz, et A et B sont des constantes dépendantes du gaz, données dans la table 1.1.

Gaz	A (cm ⁻¹ .torr ⁻¹)	B (V.cm ⁻¹ .torr ⁻¹)
Air	15	365
CO ₂	20	466
H ₂	5	130
Ne	4	100
Kr	17	240
N ₂	10	310
H ₂ O	13	290
He	3	34
Ar	12	180
Xe	26	350

Table 1.1 – Paramètres A et B nécessaires pour le calcul du coefficient d'ionisation $\alpha = pA \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right)$ de différents gaz. (Reproduit de : FRIDMAN, CHIROKOV et GUTSOL [56])

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, en y incorporant l'effet du bombardement par des molécules

excitées et des photons (photoionisation).

Ce coefficient est très important dans le cas des décharges à barrière diélectrique, mais il n'est pas plus facile à déterminer pour les isolants que pour les métaux, et il dépend en outre de la charge surfacique qu'ils portent. Le coefficient γ du verre (borosilicate, quartz, high-lead, de $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) a été mesuré par UCHIIKE et al. [203] pour un bombardement d'ions argon. Notre cas correspond dans leur expérience à une tension d'accélération des ions égale à la tension de collecte puisque les deux processus se passent au même endroit. Pour du verre borosilicate ils trouvent $0.3 < \gamma_i^{\text{verre}} < 0.5$, croissant avec la valeur de cette tension. Pour comparaison, à des tensions similaires, l'acier inoxydable présente des valeurs $0.05 < \gamma_i^{\text{acier}} < 0.25$. La table 1.2 présente les valeurs expérimentales pour plusieurs types de matériaux diélectriques. Il est donc certain que les surfaces diélectriques de notre réacteur agissent comme une source d'émission d'électrons secondaires sous l'influence du bombardement des ions créés dans le gaz.

Matériau diélectrique	400 V	500 V
MgO	0.48	0.54
La ₂ O ₃	0.38	0.46
borosilicate glass	0.27	0.30
quartz	0.22	0.23

Table 1.2 – Valeurs expérimentales de γ_i de différents matériaux diélectriques mesurés pour deux tensions d'accélération, 400 et 500 V. (Reproduit de : UCHIIKE et al. [203, p.1214])

La courbe représentant la tension de claquage V_B d'un gaz en fonction du produit $p.d$ de la pression et de la distance inter-électrodes est appelée courbe de Paschen, du nom de celui qui l'a empiriquement découverte au XIX^e siècle [164]. Son expression s'obtient en combinant les équations (1.8) et (1.9) en faisant appel au champ réduit E/n [56] :

$$\frac{E}{p} = \frac{B}{\ln A - \ln(\ln(1/\gamma + 1)) + \ln(pd)} \quad (1.10)$$

$$V_B = \frac{E}{p} \times pd \quad (1.11)$$

Il existe une valeur optimale de $p.d$ pour laquelle V_B est minimale, et dont les coor-

données sont :

$$(pd)_{\min} = \frac{eB}{A} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (1.12)$$

$$V_{\min} = \frac{e}{A} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (1.13)$$

La valeur typique de V_{\min} est de 300 V, et celle de $(pd)_{\min}$ est de 1 torr.cm à 5 torr.cm. L'existence d'un tel minimum peut se comprendre car pour les pd plus petits, les électrons ne rencontrent pas assez de matière à ioniser sur leur chemin. Pour des pd plus grand, le champ réduit E/n nécessaire varie peu mais comme d augmente, la tension à appliquer augmente.

III.4.3 Problématiques du passage à l'arc

Dans de telles décharges à haute pression (c'est-à-dire au moins comparable à la pression atmosphérique), les nombreuses collisions élèvent la température locale, ce qui diminue la densité et donc favorise l'ionisation. Cette rétroaction positive entraîne une augmentation exponentielle du taux d'ionisation du gaz et du courant le traversant. Il y a ce qu'on appelle passage à l'arc électrique, où les densités de courant sont telles que la température augmente considérablement et peut endommager le matériel utilisé.

Une solution est alors d'interposer une ou plusieurs couches de matériau diélectrique entre les électrodes pour empêcher le courant d'atteindre la valeur de passage à l'arc. Nous parlons alors de Décharges à Barrière Diélectrique, ou DBD.

III.4.4 Les décharges à barrière diélectrique (DBD)

La première utilisation relatée d'une DBD date 1857 [184], et la présence de micro-décharges dans ce type de décharges a été mise en évidence dès 1937 [90]. En fait, LEVATTE et LIN [111] ont distingué deux mécanismes de formation de plasma dans un gaz à haute pression : le mécanisme par micro-décharges et le mécanisme de Townsend. Il a longtemps été cru que les décharges à barrière diélectrique (à pression atmosphérique) ne procédaient que par micro-décharges. Or, depuis 1986, un autre mode de décharges, très stables et homogènes sur des distances de l'ordre du centimètre, a été observé et étudié³.

Mécanisme par micro-décharges

Pour comprendre le mécanisme par micro-décharge, il faut revenir sur le concept d'avalanche électronique, à l'aide du schéma de la figure 1.8. Considérons deux électrodes dans

3. Les trois équipes principales à s'être penchées sur le sujet sont Okazaki, Kogoma *et al.* au Japon, Massines, Ségur *et al.* en France, et Roth *et al.* aux États-Unis.

le plan yz séparées d'une distance d et créant un champ extérieur $\vec{E}_0 = E_0 \vec{u}_x$. Un électron initialement accéléré provoque l'ionisation des atomes du gaz en libérant d'autres électrons qui sont à leur tour accélérés, etc. Il se crée alors une avalanche électronique le long de laquelle la densité électronique augmente en $\exp(\alpha x)$, où α est le coefficient d'ionisation de Townsend⁴. La densité typique d'électrons dans une avalanche est 10^{12} cm^{-3} à 10^{13} cm^{-3} . Les électrons laissent derrière eux des ions positifs qui peuvent être considérés comme immobiles devant la vitesse de dérive des électrons $\vec{v}_e = \mu_e \vec{E}_0$ (avec $\mu_e < 0$ la mobilité des électrons).

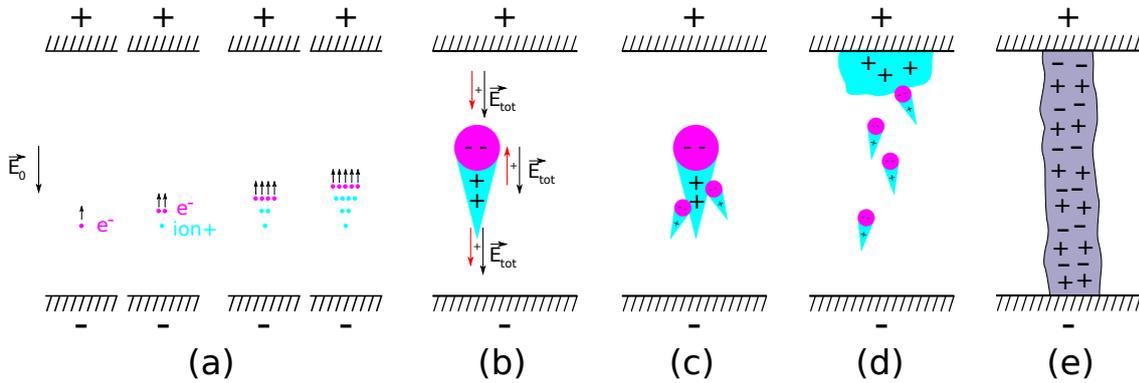


Figure 1.8 – (a) Multiplication des électrons sous l'effet du champ extérieur \vec{E}_0 . (b) Le champ créé par l'avalanche (en rouge) s'ajoute au champ extérieur. (c) Développement du *streamer* à partir de l'avalanche primaire. (d) Propagation d'un *streamer* dirigée vers la cathode après l'arrivée de l'avalanche à l'anode. (e) Le *streamer* réalise un pont conducteur entre les électrodes : c'est la micro-décharge.

Les électrons se séparent donc de la traînée d'ions positifs qu'ils laissent derrière eux, ce qui crée une zone de charge d'espace que l'on peut modéliser par un dipôle électrique. Il diminue le champ extérieur entre les électrons et les ions, mais renforce le champ extérieur en amont et en aval de l'avalanche. Lorsque l'avalanche est suffisamment importante pour que le champ électrique qu'elle crée soit du même ordre de grandeur que le champ externe, il se crée un canal ionisé qui part de l'avalanche et s'étend rapidement en direction d'une électrode, ou des deux. Ce canal conducteur est appelé un *streamer*. Lorsqu'un *streamer* connecte les deux électrodes, un fort courant électrique peut l'emprunter. En l'absence de diélectrique, c'est à ce moment qu'un arc électrique est créé. Dans le cas d'une DBD, les charges qui empruntent le canal s'accumulent sur les surfaces des diélectriques et atténuent le champ électrique externe. La « micro-décharge » ne dure ainsi que quelques dizaines de nanosecondes avant de s'éteindre, et atteint un rayon de $100 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$.

Le mécanisme de micro-décharge est facilement rencontré à pression atmosphérique

4. Le calcul est ici simplifié, car il faut aussi prendre en compte les attachements électroniques qui consomment des électrons en formant des ions négatifs, en particulier pour les gaz électronégatifs.

car la forte densité du gaz permet une rapide multiplication des électrons. Il faut noter que selon ce mécanisme, l'émission secondaire n'intervient pas, et que seule la capacité d'ionisation du gaz compte : la décharge se produit dès qu'une avalanche est capable de créer une charge d'espace suffisamment importante. Il est possible de déterminer que c'est à partir de $\alpha d \approx 20$, que la multiplication des électrons lors d'une avalanche est sur-exponentielle et que la transition d'avalanche à *streamer* se produit. C'est ce qu'on appelle le critère de Meek [138].

Le comportement des décharges est fortement influencé par l'état de pré-ionisation du gaz et des surfaces. Par exemple, si deux avalanches se développent proches l'une de l'autre, leur interaction électrostatique peut empêcher la transition en *streamer* [56].

Pour une étude plus détaillée de la formation d'une micro-décharge, voir FRIDMAN, CHIROKOV et GUTSOL [56] et LEVATTER et LIN [111].

Décharges homogènes : DBD de type Townsend

Les décharges diffuses (*glow discharge*) ont tout d'abord été recherchées et observées dans des domaines spécifiques comme le cas des lasers utilisant une pré-ionisation par décharge plasma DBD [140], dont la performance est réduite par la filamentarisation. L'homogénéité de ces décharges et l'absence d'impacts répétitifs de micro-décharges sont intéressantes pour diverses applications tels que les traitements de surface, les dépôts de couche mince, la stérilisation, le contrôle d'écoulements, etc. Il a été mis en évidence que de telles DBD homogènes sont régies par le mécanisme de Townsend (voir §III.4.2). Une très bonne revue des connaissances au sujet de ces décharges a été réalisée dans l'article de MASSINES et al. [133] dont s'inspire une grande partie de cette section.

Au contraire du mécanisme par micro-décharge, une multitude d'avalanches sont créées et entretenues 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 le développement des avalanches électroniques. Cela peut être réalisé de deux façons différentes :

- soit en limitant le courant, par exemple en mettant un élément résistif ou inductif en série avec la décharge ;
- soit en augmentant le rapport γ/α pour augmenter l'importance relative de l'émission secondaire par rapport au coefficient d'ionisation dans le gaz.

Travailler avec de faibles largeurs de gap d permet de limiter l'ionisation dans le gaz. Les premières études expérimentales de KOPPITZ [96] ont montré que la transition se produit pour des valeurs d'environ 20 (avec $d = 2$ cm).

Le même raisonnement peut être tenu en terme de produit $p.d$ (pression \times épaisseur du gaz), qui est la grandeur habituellement utilisée en plasma. En effet, pour $p.d > 200$ torr.cm la décharge est initiée par des avalanches électroniques donnant naissance à un *streamer*, mais pour $pd < 30$ torr.cm le taux d'ionisation est trop faible pour en créer. Le comportement de la décharge est alors dicté par les coefficients α d'ionisation du gaz et γ d'émission secondaire des surfaces, selon le même mécanisme que les décharges de Townsend à basse pression. 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 micro-décharges.

Ces décharges sont appelées Décharges de Townsend à Pression Atmosphérique, ou APTD (*Atmospheric Pressure Townsend Discharge*). Selon le gaz utilisé, la décharge peut présenter la structure classique d'une décharge glow (avec une colonne positive, la chute cathodique et un espace noir de Faraday), et elle est alors appelée Décharge Glow à Pression Atmosphérique, ou APGD (*Atmospheric Pressure Glow Discharge*). Dans le cas des APTD, les décharges s'arrêtent avant que l'ionisation du gaz soit suffisamment importante pour localiser la chute cathodique. Les différences entre les deux régimes sont listées dans la table 1.3.

Table 1.3 – Ordres de grandeurs caractéristiques des APTD et APGD. (Reproduit de : MASSINES et al. [133])

	APTD	APGD
Densité électronique maximum (cm^{-3})	10^7 à 10^8	10^{10} à 10^{11}
Densité ionique maximum (cm^{-3})	10^{10}	10^{11}
Formation d'une zone neutre	non	oui (colonne positive)
Densité de métastables (cm^{-3})	10^{13}	10^{11}
Densité de courant (mA.cm^{-2})	0,1 à 10	10 à 100
Variation de tension autour du maximum de courant	constante (plateau de Townsend)	décroît (formation de la chute cathodique)
Exemples de gaz	N_2 , air, N_2O	He, Ar, Ne
Largeur de gap typique	< 2 mm	> 2 mm
Plage de fréquence typique	< 10 kHz	> 1 kHz
Puissance pour une excitation à 10 kHz	quelques W.cm^{-3}	quelques $0,1 \text{ W.cm}^{-3}$

LIU et al. [116] ont également souligné que pour obtenir une décharge homogène, il faut que les multiples avalanches (en forme de cônes, étroits à la cathode, s'élargissant vers l'anode) se recouvrent les unes les autres, et cela implique donc une seconde condition

sur l'homogénéité de la distribution des électrons initiaux.

Les mélanges de gaz présentant un effet Penning (par ex : He + N₂ ou Ar + NH₃) favorisent l'apparition de DBD homogènes, séparant l'ionisation du gaz en deux étapes : $e^- + M \longrightarrow M^* + e^-$ puis $M^* + A \longrightarrow A^- + M^+$.

La mise en place du régime Townsend nécessite un certain temps pour que les ions dérivent vers la surface et initient les émissions secondaires. Quand la tension excitatrice est sinusoïdale, la tension aux bornes du gaz augmente jusqu'à la rupture du gaz, puis se stabilise à la valeur du plateau de Townsend, qui est un point d'équilibre pour la décharge. Microscopiquement, les charges déposées sur les diélectriques compensent exactement l'augmentation de la tension extérieure imposée.

Il a été montré qu'un certain effet mémoire est important pour obtenir une décharge homogène, et que plusieurs décharges sont nécessaires pour obtenir de vraies décharges de Townsend. Cet effet mémoire traduit l'influence d'une décharge sur la suivante

L'effet mémoire provient principalement des charges accumulées sur les diélectriques. Ces dernières favorisent un mécanisme de type Townsend (par rapport au développement d'une avalanche) en augmentant le coefficient d'émission secondaire γ de la surface. En particulier, les électrons qui ont été captés par l'anode lors d'une décharge sont dans un puits de potentiel de seulement 1 eV à 2 eV, contre 6 eV à 8 eV pour les électrons de la bande de valence. Ainsi, lorsque la tension s'inverse et que cette surface devient la cathode, ces électrons sont facilement éjectés, soit par effet de champ, soit par impact d'ions ou de métastables. Il a en effet été montré que si une surface conductrice était placée sur une des deux surfaces de diélectriques, seules les décharges où elle joue le rôle d'anode sont homogènes, alors qu'elles sont très localisées dans les cas où elle joue le rôle de cathode [150]. Une fois la décharge de Townsend active, la charge de surface est progressivement neutralisée, ce qui diminue γ . Le moment où la surface redevient neutre correspond au moment où l'intensité de la décharge commence à décroître.

L'effet mémoire est aussi amplifié par la présence d'espèces excitées dont la durée de vie est plus grande que le temps entre deux décharges, ainsi que d'ions qui ont pu être piégés dans la colonne positive (uniquement pour les APGD).

III.5 Utilisation des plasmas en microfluidique

Les premières décharges plasma dans des canaux microfluidiques ont été utilisés pour des études de spectrométrie d'émission [46, 47], pour guider une décharge au travers d'un réseau complexe de canaux [113, 173] ou pour fonctionnaliser les parois des canaux [51]. Dans ces expériences, les électrodes étaient utilisées dans le canal dans protection diélectrique, et sans écoulement de gaz. En 2012, une configuration DBD a été utilisée,

mais seulement pour étudier l'émission du plasma dans une bulle immobile [54]. Une étude du comportement d'une DBD dans un microcanal a été réalisée par WANG et al. [211] et le seul exemple de DBD dans un canal ayant pour objectif d'effectuer une transformation chimique a eu pour but la production d'ozone [87].

IV La chimie assistée par plasma

IV.1 Les précurseurs : la chimie radicalaire initiée par rayonnement

Dès les années 1950, et avec l'amélioration de l'accessibilité technique des sources radioactives et des canons à électrons ($<10\text{MeV}$), des chercheurs ont tenté d'utiliser les interactions des rayonnements de haute énergie avec la matière pour réaliser des réactions chimiques [222]. Le principe est simple : les rayonnements ionisants créent sur leur chemin des espèces ionisées et excitées, qui peuvent ensuite générer des radicaux et des électrons solvatés. Ces espèces peuvent alors participer à des réactions chimiques.

De nombreuses applications ont dès lors été testées : activation catalytique par irradiation, dégradation de cellulose, irradiation de nourriture, traitement de boues d'épuration, synthèse de l'ammoniac, de l'hydrazine, de l'acide nitrique, de l'éthylène glycol... Un grand nombre de types de réactions de chimie organique ont été réalisées : polymérisation par greffage, (dés)halogénéation, sulfochlorination, sulfoxydation, carbonylation, (dé)carboxylation, amination, nitration, phosphonation, sulfuration, phosphination, oxydation, synthèse d'organosilicates, oxydation, hydroxylation...

En particulier, des réactions d'oxydations d'hydrocarbures ont été menées, dont celle du cyclohexane sur laquelle nous reviendrons dans le paragraphe V.2 p.190 [23]. Les réactions envisagées sont essentiellement les mêmes que celles citées au § II.2, à la différence près que la formation de radical $R\cdot$ est réalisée par le rayonnement. Les rendements sont restés faibles car il n'y a pas eu de réaction en chaîne, et la quantité de matière produite a été, peu ou prou, la quantité de radicaux créés par le rayonnement.

Dans les faits, les seuls cas d'utilisation commerciale ont été la stérilisation du matériel médical et la réticulation de polymères initiée par rayonnement [222]. Dans le premier cas, la quantité d'énergie utilisée est faible devant la valeur ajoutée du produit, et dans le second, une faible quantité d'énergie peut traiter une grande quantité de produits car le rayonnement ne fait qu'initier une réaction en chaîne qui se poursuit ensuite seule.

Dans le cas des applications en chimie, les freins principaux sont la non-spécificité des réactions induites par les rayonnements, le coût élevé des radiations ionisantes comme source d'énergie, et les considérations de sécurité inhérentes à leur manipulation. Puisque les réactions sont indépendantes de la façon dont ces radicaux ont été créés, l'utilisation de rayonnements ionisants a été supplantée par d'autres moyens moins coûteux de formation de radicaux : initiation thermique, décomposition de peroxydes ou d'autres espèces thermiquement instables, initiation photochimique (UV), ou utilisation de catalyseurs redox tels que le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$). Ces alternatives sont moins chères que les radiations, et potentiellement plus spécifiques.

Pour résumer les avantages et les inconvénients de ce type d'initiation sont [222] :

AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
<ul style="list-style-type: none"> — absence de catalyseur (ou d'initiateur) : meilleure pureté du produit final, pas de problème d'empoisonnement ; — réactions réalisables à basse température : coûts énergétiques réduits, réduction des risques d'inflammation ou d'explosion ; — intensité du rayonnement facilement et rapidement réglable ; — balayage possible d'une grande surface par déviation des faisceaux d'électrons ; — meilleur pouvoir pénétrant que les UV : réactions plus homogènes. 	<ul style="list-style-type: none"> — moyens financiers et humains importants requis par les sources de rayonnement ; — faible spécificité des rayonnements ionisants : formation de produits secondaires ; — conversions obtenues très faibles, sauf si la réaction est une réaction en chaîne ; — risques importants liés à l'utilisation de rayonnements ionisants : complications pratiques et juridiques.

S'attarder ainsi sur le cas des rayonnements ionisants est intéressant car leur rôle est comparable à celui des plasmas : ce sont deux moyens physiques de créer des radicaux en vue d'une utilisation d'un point de vue chimique. Les avantages et les limites ci-dessus s'appliquent étonnamment bien à la chimie par plasma : l'absence possible de catalyseur, les conditions de réaction douces, la capacité de traiter une large zone, des conversions pour le moment très faibles ainsi qu'une faible sélectivité de l'action du plasma. Ceci explique pourquoi les applications des plasmas (voir § III.2) résonnent fortement avec les lignes précédentes : les domaines d'utilisation de ces deux technologies sont très proches.

IV.2 Synthèse chimique par plasma

La chimie accessible au moyen des plasmas reste elle aussi très limitée, et se résume principalement aux cas cités dans le § III.2 qui sont maintenant des technologies bien établies.

Le défi principal de la chimie par plasma est, comme pour la chimie par rayonnement, de pouvoir manipuler la réactivité des espèces de haute énergie produites. L'objectif n'est plus l'optimisation de la destruction d'un composé cible comme dans les cas de dépollution, mais de parvenir à une réactivité sélective et le moins de sous-produits possible [117].

La plupart des réactions activées par plasma utilisent un catalyseur, qui est soit activé, soit régénéré par le plasma [48, 68, 79, 115, 155, 156]. Même si ces exemples de catalyse

par plasma présentent un faible coût et une bonne efficacité énergétique, ils rencontrent toujours des difficultés à remplacer à large échelle les procédés conventionnels bien établis [68]. Les catalyseurs utilisés sont parfois toxiques ou CMR, souvent chers, compliqués à récupérer et/ou à recycler, dangereux pour l'environnement, et peuvent poser des problèmes de contamination potentielle des produits ou de perte d'efficacité par empoisonnement.

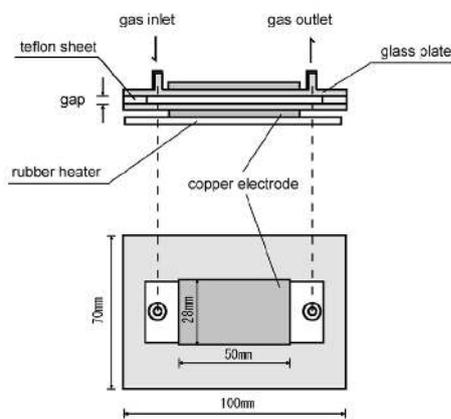
Dans l'optique de développer de nouveaux procédés chimiques plus « verts », les chercheurs ont aussi étudié des réactions assistées par plasma sans catalyseur [5, 10, 24, 77, 139, 149, 156, 181, 197]. Cela est rendu possible grâce aux espèces énergétiques produites par le plasma qui peuvent par elles-mêmes activer des mécanismes inhabituels en chimie organique conventionnelle. Le plasma lui-même est parfois considéré comme un catalyseur.

Les premiers cas de synthèse organique par plasma ont eu lieu à partir des années 1960 avec l'introduction de composés organiques en phase gaz dans la décharge [104, 186–190]. Le fait de rester en phase gaz a limité la quantité de matière impliquée dans les transformations.

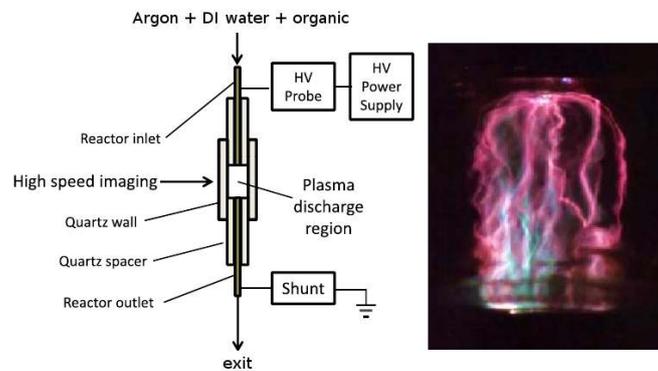
Les revues de littérature sur les interactions entre plasma et liquide parlent exclusivement de solutions aqueuses [29, 30]. Et de fait, sans les expériences qui ont suivi, les éventuelles phases liquides présentes ont toujours été des phases aqueuses. La plupart du temps, il s'agissait d'expériences de dépollution, ou alors d'études théoriques sur le comportement de la décharge en présence d'eau. Quelques fois, l'eau peut être utilisée comme source de radicaux en vue d'une réaction sur un autre réactif [27, 210]. À notre connaissance, aucune expérience de réaction de chimie organique n'a encore été menée pour convertir directement un réactif présent sous forme liquide.

Ainsi, les deux principaux types de réactions qui ont été étudiés en laboratoire sont la polymérisation assistée par plasma [57, 71, 162] et quelques réactions chimiques réalisées en gaz (reformage du méthane [38, 78, 155, 157, 211], hydroxylation du benzène [10, 42, 110, 117, 181], ...).

En ce qui concerne les réactions qui nous intéressent pour le présent travail, les précédentes tentatives de réalisation d'une oxydation partielle d'hydrocarbures n'ont pas permis d'obtenir à la fois une grande conversion et une grande sélectivité [27, 181, 210]. Une de ces expériences a été faite en gaz seul dans un micro-réacteur de géométrie plan-plan avec un espacement inter-électrodes de l'ordre du millimètre (figure 1.9a), tandis que l'autre a utilisé une géométrie cylindrique avec une cavité de taille millimétrique où s'écoulent : le gaz comprenant le composé à oxyder, et un film d'eau sur les parois (figure 1.9b).



(a) Oxydation du benzène par SEKIGUCHI, ANDO et KOJIMA.



(b) Oxydation du cyclohexane par WANDELL et al.

Figure 1.9 – Schémas des réacteurs utilisés pour l'oxydation partielle d'hydrocarbures. (Reproduit de : SEKIGUCHI, ANDO et KOJIMA [181] et WANDELL et al. [210] (schéma simplifié))

V Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre combien l'oxydation du cyclohexane, malgré son importance économique, utilise encore d'anciens procédés qui sont peu efficaces, qui demandent des conditions de réaction difficiles et l'utilisation de catalyseurs. Il y a donc un réel besoin d'innovation dans ce secteur pour optimiser ces procédés et réduire leur utilisation en énergie et en catalyseurs. Le mécanisme communément admis d'oxydation des hydrocarbures met en jeu des radicaux libres, sous la forme de réaction en chaîne dont l'initiation reste peu maîtrisée, et donc la terminaison formerait l'essentiel des produits d'oxydation.

Or, il existe des moyens physiques (par opposition aux méthodes d'initiation chimiques et photo-chimiques) de créer des radicaux : les rayonnements ionisants, qui ont finalement donné peu d'applications viables, et les plasmas. Nous avons décrit la composition d'un plasma et sa fabrication grâce à un fort champ électrique, et nous avons détaillé le fonctionnement des décharges à barrières diélectriques qui sont des candidats intéressants pour des applications en chimie organique grâce à leur faible échauffement et à la possibilité d'isoler les électrodes du milieu réactionnel.

Malheureusement, les espèces énergétiques créées par les plasmas sont peu sélectives, et cela reste une barrière à leur utilisation en synthèse organique. Un second frein est la faible conversion obtenue, et ce d'autant plus que la plupart des réactions étudiées étaient effectuées en phase gaz.

Nous avons également présenté les récents développement des technologies microfluidiques qui permettent de créer des puces aux géométries et aux caractéristiques variées, avec des applications novatrices dans de nombreux domaines. La caractéristique principale de ces puces est un contrôle avancé sur la géométrie et sur les écoulements grâce à la miniaturisation.

Nous voyons alors se dessiner une opportunité d'innovation au carrefour de ces disciplines. Notre hypothèse est que la réduction de taille des réacteurs pourrait constituer une partie de la solution. Le contrôle des conditions de la décharge plasma y est plus fin, et il est possible d'y traiter une phase liquide avec des radicaux créés *in situ* par cette décharge, avec des transferts de matière et d'énergie optimaux.

L'objectif est de fabriquer le premier réacteur microfluidique plasma avec un écoulement diphasique, afin d'évaluer les gains potentiels en terme de conversion (grâce à la phase liquide) et en sélectivité (grâce à la miniaturisation). La réaction d'oxydation du cyclohexane sert alors de modèle pour déterminer la pertinence de l'utilisation des plasmas en chimie organique dans des micro-réacteurs, après l'échec de la chimie par rayonnement.

CHAPITRE 2

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN RÉACTEUR DIPHASIQUE GAZ-LIQUIDE

Contenu du chapitre 2

I	Contexte et historique du projet	34
I.1	Transfert d'espèce entre gaz et liquide	34
I.2	Précédents travaux du laboratoire	35
I.2.1	Le réacteur à bulles	35
I.2.2	Le réacteur à cavité	36
I.3	Limitations des réacteurs précédents et améliorations proposées	38
II	Stabilisation d'un écoulement parallèle gaz-liquide	41
II.1	Fondements physique de l'équilibre en plusieurs phases	41
II.1.1	Forces capillaires	41
II.1.2	Dynamique de la ligne triple	42
II.1.3	Cas de deux liquides confinés	43
II.1.4	Application à un écoulement diphasique	44
II.2	Mécanismes de stabilisation d'un écoulement diphasique non miscible	45
II.2.1	Modifications chimiques de la surface	46
II.2.2	Modification physique de la géométrie	48
III	Développement de nos réacteurs	52
III.1	Réacteur « BiFlow »	52
III.1.1	Premiers essais avec de l'eau	52
III.1.2	Passage au cyclohexane	52
III.1.3	Description de la version finale	55
III.2	Géométrie « FilmFlow »	57
III.3	Réacteurs en verre	59
III.3.1	Limitations hydrodynamique de la NOA	59
III.3.2	Réactivité chimique de la NOA	60
III.4	Limites et perspectives	61
IV	Les étapes de fabrication d'un réacteur	62
IV.1	Dépôt des électrodes	62
IV.1.1	Dépôt des couches d'ITO dopées à l'or par pulvérisation cathodique	62
IV.1.2	Dépôt des électrodes d'or par évaporation	64
IV.1.3	Supports utilisés et lithographie des électrodes	65
IV.2	Élaboration des moules du canal	67
IV.3	Assemblage et fermeture du canal en NOA	69
IV.3.1	Introduction de la NOA liquide	70
IV.3.2	Réticulation de la NOA	73
IV.4	Mise en place des connectiques	74
IV.4.1	Connectiques fluidiques	74
IV.4.2	Connectiques électriques	75
IV.4.3	Isolation électrique des électrodes	76
V	Caractérisation de l'hydrodynamique	77
V.1	Description du matériel utilisé	77
V.2	Résistance hydrodynamique	77

	V.2.1	Mesures expérimentales	77
	V.2.2	Simulation, numérique	77
	V.3	Influence de la décharge plasma sur la stabilité de l'écoulement	81
VI		Conclusion	84

Dans ce chapitre sont présentées en détails la conception et la fabrication de nos puces microfluidiques, ainsi que leur caractérisation d'un point de vue hydrodynamique. Bien que le terme *puce* soit souvent employé dans le champ de la microfluidique, nous préférons utiliser le terme de *réacteur* pour les désigner car elles sont explicitement conçues pour être le siège à la fois de décharges plasma et de réactions chimiques. Dans les deux cas, il est commun en génie des procédés de parler de *réacteurs* plasma ou de *réacteurs* chimiques.

Nos réacteurs comportent deux caractéristiques principales qui leur donne un fort caractère novateur. D'une part, les canaux ont une géométrie particulière permettant le confinement d'un écoulement liquide en parallèle d'un écoulement gazeux. D'autre part, des électrodes ont été intégrées afin de générer une décharge plasma maîtrisée à l'intérieur des canaux microfluidiques, tout en permettant un diagnostic en temps réel de la décharge et de l'écoulement.

La constitution des réacteurs, à savoir la forme des canaux microfluidiques et la configuration des électrodes, a fortement évolué tout au long du travail présenté ici. La réflexion à ce sujet a représenté une part significative du présent travail. Nous donnons ici les grandes lignes de leur création et des évolutions qu'elles ont subies au fil des mois. Une liste illustrée des différentes versions de réacteurs développées est proposée dans l'annexe [A](#).

I Contexte et historique du projet

Les réacteurs fabriqués ont pour finalité la production d'espèces réactives dans une phase gaz où a lieu une décharge plasma, puis de les transférer vers une phase liquide. Dans l'absolu, ce type de réacteur n'est pas nouveau, et plusieurs types de réacteurs plasma diphasiques ont été développés par le passé. La plupart d'entre eux ont eu pour objectif la destruction de composés organiques dans l'eau, à des fins de dépollution, mais le point clé est toujours le même : comment améliorer les performances du transfert des espèces actives entre gaz et liquide ?

I.1 Transfert d'espèce entre gaz et liquide

L'efficacité de différents types de réacteurs a été évaluée par MALIK [126], qui a comparé la quantité d'énergie (dans la génération du plasma) requise par 27 versions différentes de réacteurs pour réduire de moitié la concentration d'un colorant (c'est la G_{50} , exprimée en g/kWh). Sa conclusion est que les réacteurs les plus efficaces travaillent soit avec une phase liquide pulvérisée dans le plasma, soit avec un film de liquide coulant sur une surface (souvent l'électrode elle-même, et souvent dans une géométrie cylindrique). L'amélioration de l'efficacité est expliquée par une augmentation du rapport surface/volume du liquide, ainsi que par la distance de diffusion réduite des espèces à détruire dans le liquide. C'est la seconde solution qui a reçu le plus d'attention ces dernières décennies, en raison d'un meilleur contrôle des paramètres de l'écoulement. Par exemple, dans le réacteur mis au point par KURAICA et al. [106] et YANO et al. [228], un film de liquide coule le long des parois internes d'une électrode cylindrique en présence d'une décharge plasma en configuration fil-cylindre. Le problème de tels réacteurs est la difficulté d'obtenir un film liquide d'épaisseur uniforme, et cela d'autant plus qu'il est fin (< 1 mm).

En fait, puisque le problème consiste, au moins en partie, à optimiser le transfert d'espèces entre une phase gazeuse et une phase liquide, la question qui se pose ici est fondamentalement celle de la façon de mettre en contact liquide et gaz. Il existe deux grandes catégories de solutions techniques à cette question [12, 109] :

1. des configurations de type film liquide où les deux phases sont continues, leur interface étant, ou non, guidée ;
2. des configurations où la phase gaz est segmentée sous forme de bulles, de tailles diverses, soit dispersées dans la phase liquide, soit contrôlées, par exemple dans le cas de la création de bulles en microfluidique.

Ainsi se dessine une autre stratégie possible pour obtenir un grand rapport surface/volume, tout en contrôlant précisément le temps de résidence du gaz et du liquide :

l'utilisation de réacteurs diphasiques où des bulles de gaz sont injectées dans un flux de liquide. MATSUI et al. [134] ont utilisé un tel réacteur diphasique pour décomposer de l'acide acétique présent en solution aqueuse. Une décharge à barrière diélectrique pulsée a été générée dans des bulles d'oxygène circulant dans un écoulement d'eau. Le réacteur était formé de deux tubes en verre coaxiaux, séparés par un espacement de 1 mm, et un bulleur était situé au bas du réacteur. De bons résultats ont été obtenus, mais l'inconvénient de ce réacteur est la grande taille des bulles, qui présentent également une distribution de tailles très large et mal contrôlée (entre 1 et 10 mm).

Une solution à cela est l'utilisation de canaux microfluidiques. Mais, si quelques travaux avaient déjà été menés pour déclencher des décharges plasma dans de tels canaux (voir chapitre 3), cela n'avait jamais été le cas en présence d'une phase liquide à l'écoulement contrôlé.

1.2 Précédents travaux du laboratoire

C'est dans ce contexte que furent réalisés un certain nombre d'essais, au sein de l'équipe 2PM de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, par Mengxue ZHANG pendant son doctorat [230, 231].

1.2.1 Le réacteur à bulles

Le premier type de géométrie développé s'est basé sur une catégorie d'écoulement très répandu en microfluidique : un écoulement de bulles créées par la méthode de *flow focusing*. Un plasma est généré dans le gaz, soit en amont de la formation des bulles (plasma soufflé), soit au sein des bulles tout au long de leur parcours (figure 2.1). Le plasma crée des espèces réactives (dont des radicaux) qui peuvent diffuser dans la phase liquide et y réagir. La petite taille des bulles, de l'ordre de la centaine de μm , permettant d'obtenir un grand rapport surface/volume, les espèces réactives créées dans le plasma ont pu être transférées rapidement (de l'ordre de la ms) vers le liquide. Des simulations numériques, des mesures de fluorescence et des analyses par résonance paramagnétique électronique ont ainsi permis de prouver la production et la capture en phase liquide de radicaux HO^\cdot , à partir d'un plasma d'argon en contact avec de l'eau liquide.

Deux limites ont été mises en évidence [231]. Des simulations ont montré que dans le cas d'un plasma soufflé, la quantité d'espèces réactives formées est beaucoup trop faible pour obtenir un résultat mesurable. Et dans le cas du déclenchement plasma dans les bulles, des effets de déstabilisation des interfaces ont eu lieu, principalement avec de l'eau, mais également dans une autre mesure avec des liquides organiques comme l'isopropanol.

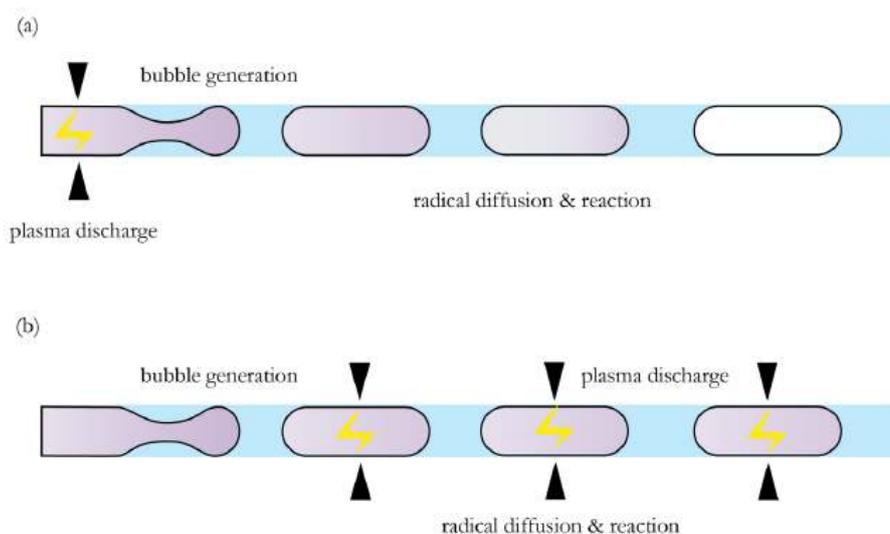


Figure 2.1 – Principe de la génération de plasma dans un écoulement de bulles. (a) Création en amont d'un plasma soufflé. (b) Déclenchement de décharges dans les bulles tout au long de leur écoulement. (Reproduit de : Thèse de doctorat de ZHANG et al. [231, p.42])

La raison en est la forte influence des plasmas sur les propriétés de surface des matériaux, et en particulier sur leur caractère hydrophile ou hydrophobe.

Une reprise ultérieure de cette géométrie a montré qu'il était toutefois possible d'avoir un écoulement suffisamment stable pour permettre la génération d'un plasma dans des bulles d'argon avec de l'isopropanol comme liquide (figure 2.2).

1.2.2 Le réacteur à cavité

Un second type de géométrie a été développé dans le but de transférer le plus possible d'espèces réactives en phase liquide tout en limitant les instabilités hydrodynamiques. La figure 2.3 montre le schéma de ce qui a été appelé géométrie à cavités. Le plasma était alors généré dans des cavités fermées dont une ouverture était en contact avec un écoulement d'eau. C'est ce réacteur qui a permis la mise en évidence de la production *in situ* de radicaux HO[•] et leur transfert en phase liquide.

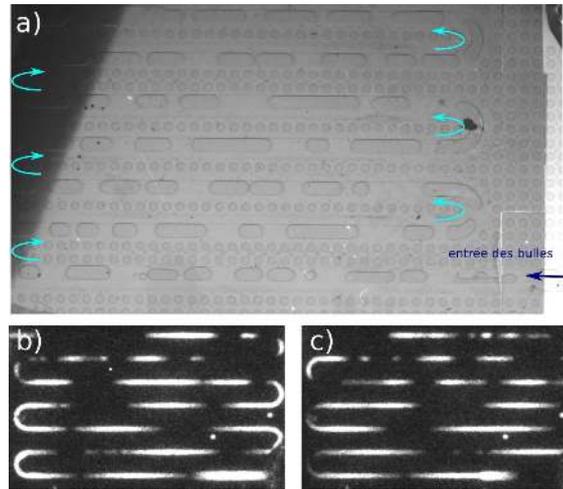
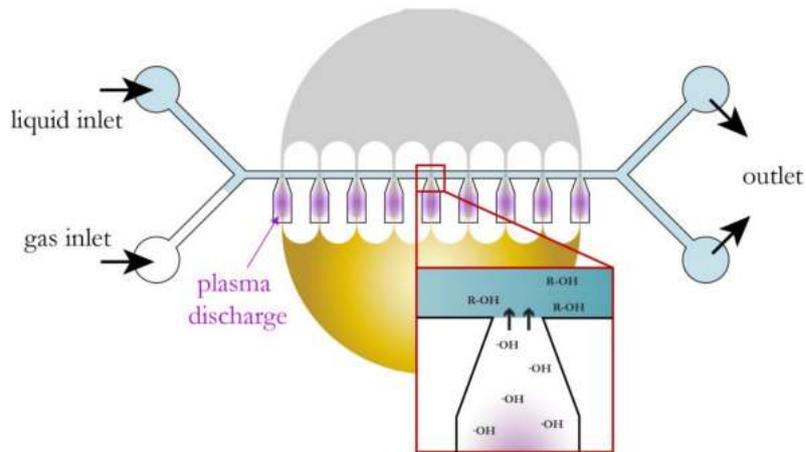
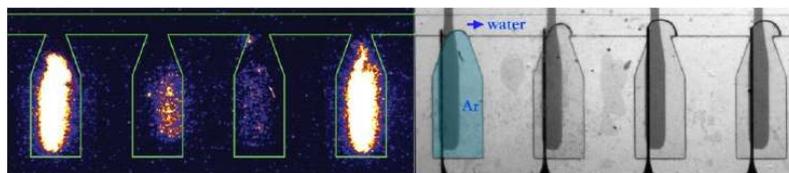


Figure 2.2 – a) Vue de l'écoulement de bulles d'argon dans l'isopropanol en aval de leur formation (non représentée) au sein desquels ont lieu des décharges plasma (AC, 500 Hz, 7 kV_{pp}). b) et c) Images à deux moments différents des décharges produites, au moyen d'une caméra CCD intensifiée. L'étalement lumineux correspond au temps de pose utilisé.



(a) Schéma de l'ensemble du réacteur.



(b) Image en fausses couleurs de la décharge produite dans les cavités.

Figure 2.3 – Géométrie en cavités créée par M. ZHANG. La décharge était créée dans des cavités remplies de gaz (inerte, ici de l'argon), en contact avec un flux de solution aqueuse. (Reproduit de : Thèse de doctorat de ZHANG et al. [231, p.91 et 96])

1.3 Limitations des réacteurs précédents et améliorations proposées

Les deux réacteurs présentés ci-dessus se rattachent à la seconde des configurations définies page 34. Ils présentent quelques limitations auxquelles nous avons dû répondre.

L'écoulement en bulles suppose 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. Dans la grande majorité des créations de bulles (ou de gouttes) dans des puces microfluidiques, un tensio-actif est introduit pour aider à la stabilisation des interfaces. 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. Les bulles créées sans tension-actifs sont donc par nature beaucoup moins stables que leurs équivalents avec tensio-actifs. De plus, l'application d'un fort champ électrique nécessaire pour déclencher le plasma génère également des effets électro-hydrodynamiques (nous pensons particulièrement aux effets d'électro-mouillage [114, 148]) qui viennent modifier la forme des interfaces. C'est ainsi qu'un écoulement de bulles parfaitement stable prend une forme beaucoup plus irrégulière, comme celui de la figure 2.2a. Dans certains cas, il peut même s'avérer impossible de générer la moindre bulle en présence de ce champ électrique.

En plus d'une forte propension à la déstabilisation, ce type d'écoulement présente une autre limitation qui devient particulièrement gênante si l'objectif est maintenant de réaliser de la véritable synthèse organique avec un gaz actif. Si l'utilisation d'un gaz inerte (du type Ar, He, ...) n'est pas particulièrement problématique, l'utilisation d'un gaz chimiquement actif (O_2 , H_2 , NH_3 , CO , ...) l'est autrement plus. En effet, au fur et à mesure de la consommation du gaz, la taille des bulles varie et l'écoulement peut en être déstabilisé. Ce fait est particulièrement bien illustré par LECLERC et al. [109] qui ont réalisé une réaction d'oxydation du cyclohexane dans un écoulement segmenté au sein d'une puce microfluidique. Sa géométrie ressemble très fortement à la géométrie à bulles ci-dessus, si ce n'est qu'il n'est pas question d'y déclencher un quelconque plasma, mais simplement d'une réaction de l'oxygène présent à haute pression dans les bulles. Les auteurs ont mis en évidence la consommation de cet oxygène par le rétrécissement et la disparition des bulles (voir figure 2.4).

Ainsi, si nous reformulons notre objectif, nous voulons utiliser les espèces réactives formées en phase gaz pour transformer de manière aussi quantitative que possible des composés présents en phase liquide. Présenté sous cet angle, cet objectif montre immédiatement le besoin de faire évoluer ces géométries, ce qui peut être explicité par le raisonnement suivant. Pour avoir une conversion quantitative de la phase liquide, il faut qu'une quantité de matière donnée de liquide ait pu être soumise à une quantité de ma-

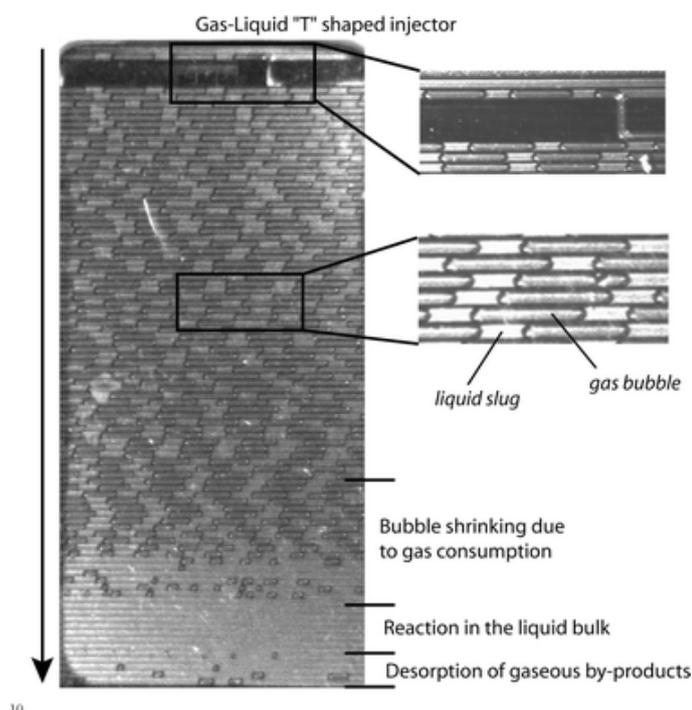


Figure 2.4 – Illustration de la consommation d’oxygène utilisé dans la réaction d’oxydation du cyclohexane, tout au long d’un écoulement segmenté. (Reproduit de : LECLERC et al. [109].)

tière comparable d’espèces réactives¹. Or, dans la géométrie à bulles, 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. Donc si l’on prévoit effectivement de travailler avec un gaz actif (O_2 , H_2 , NH_3 ...) qui ne se renouvelle pas dans les bulles, il n’est possible de convertir que de l’ordre d’un millième de la phase liquide, en raison du rapport des densités des deux phases. De même, dans la géométrie à cavités, le gaz dans les cavités où sont déclenchées les décharges n’est pas renouvelé.

Le travail de LECLERC et al. [109] illustre encore parfaitement ce point car, en travaillant avec de l’oxygène pur sous 12 bar, ils n’obtiennent au mieux qu’une conversion de 4 %, alors même que tout l’oxygène a été consommé!².

Afin de dépasser cette limitation, nous avons choisi de passer sur une configuration

1. Sauf si on imagine des réactions en chaîne initiées par ces espèces. On peut penser à des réactions de polymérisation initiées par plasma, pour lesquelles la géométrie à bulle reste une piste tout à fait pertinente.

2. Notons que les dimensions sont tout à fait comparables à la dernière version du réacteur BiFlow (voir annexe A), à savoir un canal de $300 \mu m \times 300 \mu m$ de section et de 1 m, pour un temps de séjour de 2 min. Le fait que nous ayons pu obtenir une meilleure conversion (voir chapitre 4), tout en étant seulement à pression atmosphérique, prouve la nécessité d’abandonner la configuration en flux segmenté.

du premier type, où les deux phases sont continues. Pour cela, nous sommes partis de la configuration en cavités et avons cherché à renouveler le gaz des cavités. La solution trouvée a pris la forme d'un écoulement diphasique parallèle gaz/liquide. Pour cette raison, nous avons appelé ces réacteurs « BiFlow », en indiquant un numéro de version.

L'avantage de ces écoulements par rapport à des écoulements segmentés est que les débits des différentes phases peuvent être ajustés séparément sur une large gamme. Cela est dû aux propriétés des flux laminaires que l'on rencontre aux échelles utilisées en microfluidique. Mais avant de pouvoir ainsi jouer avec les débits, quelques limitations physiques sont à contourner.

II Stabilisation d'un écoulement parallèle gaz-liquide

Nous avons cherché à contrôler un écoulement diphasique parallèle entre un liquide et un gaz. Avant de décrire les solutions possibles, rappelons quelques fondements de dynamique des interfaces.

II.1 Fondements physique de l'équilibre en plusieurs phases

II.1.1 Forces capillaires

À l'échelle macroscopique, le comportement des interfaces entre plusieurs phases fluides est globalement dicté par la gravité (ex : surface d'un liquide horizontal, liquide en bas et gaz en haut)... sauf pour des petites gouttes, ou alors près des bords où les ménisques montrent l'existence d'autres forces en jeu. Ce sont les forces capillaires, aussi appelées tension de surface. Elles proviennent du coût énergétique que représente la création d'une interface³ : $E = \gamma S$, avec γ la tension de surface en N.m^{-1} et S la surface de l'interface. La force linéique associée à cette énergie est précisément la tension de surface, et tout se passe comme si une interface était une surface élastique étirée. Dans le cas d'école d'une goutte liquide posée sur une surface solide, la tension de l'interface liquide-gaz s'applique sur les lieux de rencontre de l'interface et du solide, c'est-à-dire sur une ligne : c'est ce qu'on appelle la *ligne triple*, car elle est à l'intersection de trois phases. Cette force linéique a pour norme $F_{cap} = \gamma dl$ et elle s'applique perpendiculairement à la ligne triple, dans la direction de l'interface considérée.

Le rapport entre les intensités de la gravité et celle des forces capillaires est appelé nombre de Bond

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

avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les deux phases considérées, g l'accélération de la gravité, l la taille caractéristique de l'objet ou de l'écoulement, et γ la tension de surface entre les deux phases.

Un rapide calcul montre en effet que dans notre canal avec un écoulement air/cyclohexane

$$Bo = \frac{1\,000 \text{ kg.m}^{-3} \times 9,81 \text{ m.s}^{-2} \times (100 \text{ }\mu\text{m})^2}{25 \text{ mN.m}^{-1}} = 4 \times 10^{-3},$$

et la dynamique est bien dominée par les forces capillaires et la gravité est négligeable.

3. Pour le comprendre grossièrement, considérons une phase liquide homogène avec un seul constituant. Une molécule dans le volume est stabilisée énergétiquement par ses liaisons avec ses voisins dans toutes les directions. Par contre, une molécule sur l'interface avec, disons, un gaz, n'a d'interaction que dans la moitié des directions. La résultante fait qu'une molécule à une interface a plutôt « envie » de retourner dans le volume.

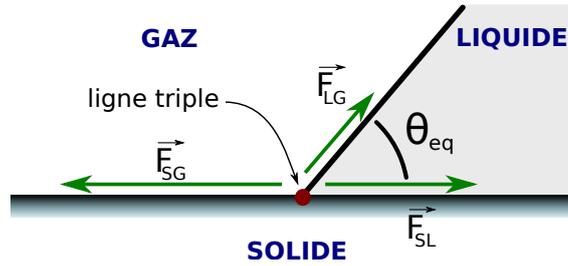


Figure 2.5 – Équilibre des forces exercées sur une ligne triple solide-liquide-gaz.

II.1.2 Dynamique de la ligne triple

En réalité, toute interface possède une tension de surface, y compris les interfaces solide-liquide⁴ et solide-gaz, et elles dépendent des natures de chaque phase. Sur la ligne triple s'exercent alors trois forces, exercées par chacune des interfaces. D'où le schéma classique de la figure 2.5 qui représente un plan orthogonal à la ligne triple (qui est donc représentée par un point) et les forces de tension de surface s'exerçant sur elle. La ligne triple peut en fait être considérée comme un objet physique et on peut faire le bilan des forces qui s'y appliquent. Deux cas peuvent se présenter. Si les composantes parallèles⁵ à la surface solide se compensent, l'interface est dans un état d'équilibre et reste fixe. À l'équilibre, l'angle de contact θ_{eq} au niveau de la ligne triple est imposé par les tensions de surfaces des différents matériaux, selon la loi de Young-Dupré [1] :

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.1)$$

où γ_{SG} , γ_{SL} et γ_{LG} sont respectivement les tensions de surface des interfaces solide/gaz, solide/liquide et solide/gaz.

Si l'angle effectif est différent de cet angle d'équilibre, les forces ne se compensent plus et la ligne triple se déplace dans un sens ou dans l'autre. Si les milieux de la figure 2.5 étaient infinis, ce déplacement perdurerait indéfiniment. Dans la pratique ce n'est pas le cas et la déformation de l'interface induite par ce déplacement tend à ramener l'angle de contact vers sa valeur d'équilibre.

4. Pour continuer l'explication de la note précédente, considérons les molécules à la surface d'un solide. Si le solide est placé dans le vide, les seules interactions que voient ces molécules proviennent du demi-espace côté solide. La tension de surface ainsi créée est moins visible en général car les solides ne sont pas ou peu déformables. Si maintenant un liquide est présent à sa surface, deux cas de figure peuvent être rencontrés. Si le liquide est de nature chimique proche de celle du solide, des interactions vont avoir lieu qui vont stabiliser les molécules de l'interface (et réciproquement pour les molécules de liquide à l'interface). De ce point de vue, le liquide aura donc tendance à couvrir la plus grande surface possible de solide. À l'inverse, si les natures chimiques des deux phases sont très différentes, des interactions déstabilisantes peuvent avoir lieu, et le liquide va alors avoir tendance à minimiser la surface de solide qu'il couvre.

5. La composante perpendiculaire à la surface est compensée par une légère déformation du solide.

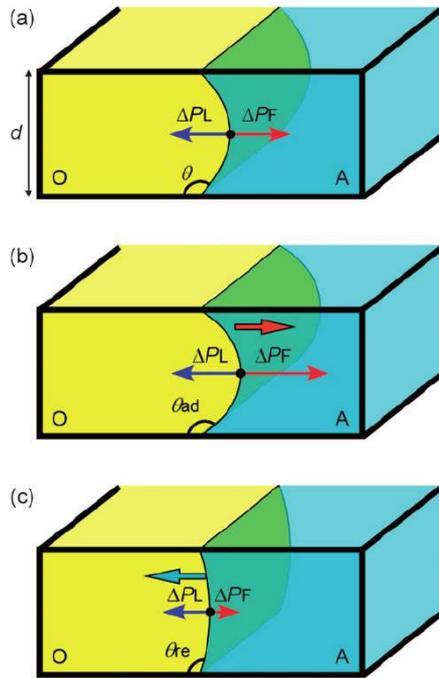


Figure 2.6 – Deux liquides non-miscibles entre deux parois horizontales, a) à l'équilibre, b) pression hydrodynamique plus forte que pression de Laplace déplacement vers la droite, c) pression hydrodynamique plus faible que pression de Laplace déplacement vers la gauche. (Reproduit de : AOTA et al. [9].)

Retenons de ce qui vient d'être dit que le fait d'écarter l'angle de contact de sa valeur d'équilibre (par une autre force) provoque le déplacement de la ligne triple d'une position à une autre.

II.1.3 Cas de deux liquides confinés

Appliquons le résultat précédent au cas de deux phases liquides non-miscibles placées entre deux plaques horizontales espacées d'une distance d , comme décrit sur la figure 2.6. Une telle configuration fait apparaître deux lignes triples, une par surface solide, mais comme la situation est symétrique, elles auront le même comportement.

À l'équilibre, les angles de contact au niveau des lignes triples sont imposés par les tensions de surface des différents matériaux, selon la loi de Young-Dupré vue précédemment, et qui s'écrit ici :

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{sl_1} - \gamma_{sl_2}}{\gamma_{l_1l_2}} \quad (2.2)$$

où γ_{sl_1} est la tension de surface entre la paroi solide et le liquide 1, γ_{sl_2} est la tension de surface entre la paroi solide et le liquide 2, et $\gamma_{l_1l_2}$ est la tension de surface entre les deux liquides.

Mais l'interface entre les deux liquides étant courbée, elle a cependant envie de minimiser sa surface pour devenir plane. Cette tendance est modélisée par une pression,

appelée pression de Laplace, et exprimée par la loi de Young-Laplace [1] qui s'écrit ici :

$$\Delta P_L = \frac{2\gamma l_1 l_2 \cos(\theta)}{d} \quad (2.3)$$

$$= \frac{2(\gamma_{sl_1} - \gamma_{sl_2})}{d}. \quad (2.4)$$

Cette différence de pression est à l'origine d'une force ΔP_L (flèche bleue vers la gauche sur la figure 2.6). Si aucune autre force ne vient la compenser, nous sommes proches du cas c) où l'interface devient presque plane, ce qui écarte l'angle de contact de sa valeur d'équilibre, provoquant ainsi le déplacement des lignes triples (et donc aussi de toute l'interface) vers la gauche. Si l'espace entre les parois était infini, l'interface continuerait de se déplacer jusqu'à ce que le liquide de droite envahisse tout l'espace.

Si maintenant une différence de pression hydrodynamique ΔP_F entre les deux liquides existe (flèches rouges sur le schéma), elle peut compenser la pression de Laplace (cas a) sur le schéma), mais si elle devient trop importante, elle déforme alors davantage l'interface, écartant l'angle de contact de sa valeur d'équilibre, mais dans l'autre sens. Les lignes triples et l'interface auront alors tendance à se déplacer vers la droite.

Dans le cas d'un canal, où la largeur est finie, ce déplacement d'un côté ou de l'autre modifie les pressions hydrodynamiques, et cette rétroaction négative a pour résultat l'existence d'une position d'équilibre donnée des lignes triples. Ainsi, modifier les pressions imposées aux deux liquides équivaut à déplacer latéralement la position de la ligne triple, et par là même de l'interface.

II.1.4 Application à un écoulement diphasique

Appliquons cela au cas d'écoulements dont la figure 2.6 serait une vue de coupe. La position de l'interface dépendrait des débits imposés pour chaque liquide et elle se déplacerait avec les variations de chaque débit⁶.

De plus, si les fluides ont des propriétés différentes (ce qui est souvent le cas s'ils ne sont pas miscibles), les pertes de charges très différentes dans chaque phase rendent impossible la stabilisation d'une interface sur de longues distances.

En fait, les premières expériences mettant en évidence le caractère laminaire des écoulements microfluidiques ont surtout considéré des écoulements de fluides miscibles de même nature. Beaucoup de célèbres photographies d'écoulements laminaires ont été dans cette veine (voir par exemple la figure 2.7). Elles ont d'ailleurs mis en évidence la lenteur de leur mélange par diffusion, et toutes les conséquences pratiques qu'il est possible d'en tirer.

6. Nous en aurons un exemple plus loin sur la figure 2.13.

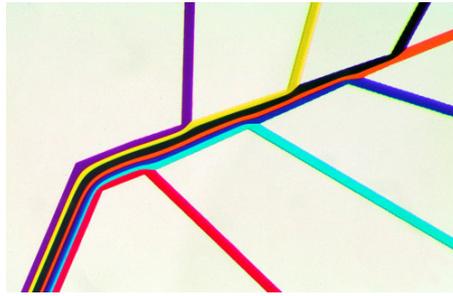


Figure 2.7 – Une des célèbres photographies du groupe du Pr. George M. Whitesides montrant l'écoulement laminaire de sept flux de solutions aqueuses colorées qui se rejoignent sans se mélanger de manière turbulente. (Reproduit de : KENIS, ISMAGILOV et WHITESIDES [83].)

Les écoulements de liquides non-miscibles ont été étudiés plus tard, précisément parce qu'ils sont plus délicats à maîtriser. Quant aux écoulements gaz-liquide, ils suivent *a priori* le même raisonnement que ci-dessus, mais les résultats expérimentaux s'accordent mal avec les prédictions théoriques [9]. L'origine de ces divergences proviendrait d'une part de la grande compressibilité des gaz, et d'autre part du phénomène d'évaporation du liquide, qui est couplé à l'évolution de la pression dans le gaz.

Pour illustrer ceci, considérons par exemple un écoulement diphasique eau-gaz dont les différents régimes ont déjà été cartographiés dans le cas d'un canal cylindrique [15, 226] ou d'un canal rectangulaire [76] : il en ressort une grande complexité, et le jeu de paramètres permettant un écoulement annulaire ou parallèle des deux phases est très restreint.

II.2 Mécanismes de stabilisation d'un écoulement diphasique non miscible

Les forces capillaires, bien utilisées, peuvent permettre de créer des "murs virtuels" qui séparent deux phases (liquide-liquide ou liquide-gaz) tout en permettant un contact direct et des échanges rapides entre eux [12]. Il est possible alors d'effectuer de manière efficace un grand nombre d'opérations comme des réactions interfaciales [234], des échanges de gaz dissous⁷ ou des transferts d'espèces entre deux phases [129, 130], y compris par l'intermédiaire d'une troisième phase [194], des réactions enzymatiques dont les enzymes sont réactives en surface [131], voire des réactions catalytiques gaz-solide-liquide [92].

La stabilisation d'un écoulement de deux phases non-miscibles requiert d'opérer un traitement particulier sur le canal lui-même, afin de forcer chaque phase à rester dans une partie du canal définie par avance. Autrement dit, l'objectif est de forcer la position de l'interface entre les deux phases. Mais comme cette interface reste de toute façon

7. C'est de cette façon qu'ont lieu les échanges de O_2 et CO_2 dans les alvéoles de nos poumons.

déformable et que sa forme dépend des pressions qui l'entourent, la seule partie qu'il est possible de piéger est la ligne triple, c'est-à-dire la ligne d'intersection entre cette interface et la surface solide du canal.

Ce phénomène de piégeage de ligne triple peut être observé dans la vie quotidienne, lors de l'écoulement de gouttes d'eau sur du verre sale : leurs bords tendent à s'accrocher et se décrocher successivement à plusieurs endroits. Dans ce cas de figure, cela correspond au fait que le verre est naturellement hydrophile mais que des substances qui le recouvrent par endroit créent des zones plus hydrophobes. C'est au niveau des limites de ces différentes zones que s'accrochent les gouttes d'eau.

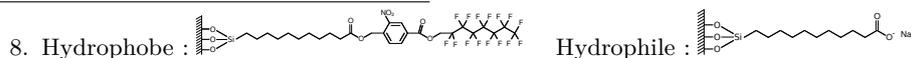
Ceci apporte une première façon de contrôler les écoulements de fluides non-miscibles : modifier chimiquement la surface sur laquelle ils se meuvent.

II.2.1 Modifications chimiques de la surface

Il est possible de créer des zones hydrophobes sur un support en silicium ou en verre. Une option est de traiter les surfaces avant de fermer le canal [64], mais les étapes de fabrication sont alors multipliées, et des difficultés supplémentaires apparaissent, comme celle de l'alignement du canal avec structure de la surface.

Une alternative est de commencer par fabriquer les canaux, pour ensuite modifier une partie de la surface interne. Une méthode simple est de créer une monocouche auto-assemblée (ou SAM, pour *self-assembled monolayer*) de trichlorosilanes directement sur un substrat de silicium ou de verre [204, 233]. Le principe est simple : il suffit de faire circuler une solution de trichlorosilanes pendant quelques minutes pour que les surfaces avec lesquelles elle est en contact se recouvrent d'une SAM. Sur du verre, naturellement hydrophile, l'utilisation d'une solution d'octadécyltrichlorosilane (OTS) crée une surface hydrophobe [9, 70, 232], et une SAM faite à partir d'un trichlorosilane photo-clivable⁸ peut également devenir hydrophile une fois insolée [232].

Pour ne traiter qu'une partie de la surface interne des canaux, plusieurs pistes peuvent être envisagées. La première est de créer un écoulement parallèle de deux (ou plus) liquides de même nature⁹ dont seul l'un contient le précurseur de la SAM. Chez ZHAO, MOORE et BEEBE [232], l'écoulement de traitement est constitué d'une part d'hexadécane, et d'autre part de la solution d'OTS dans l'hexadécane.



9. Nous avons vu plus haut que les écoulements parallèles de liquides miscibles étaient plus faciles à réaliser, et que les mélanges par diffusion sont suffisamment lents pour considérer que, dans certaines limites, le réactif introduit reste dans sa phase.

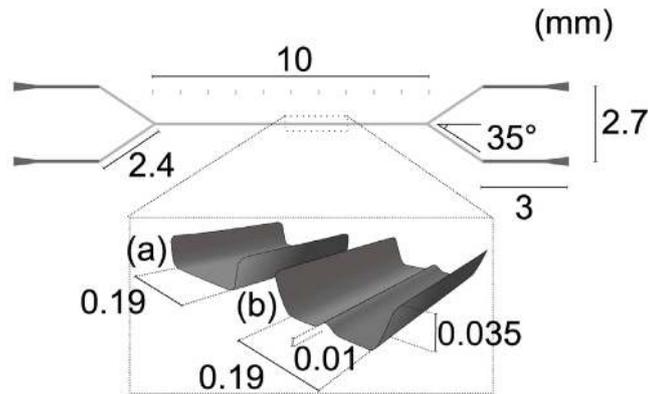
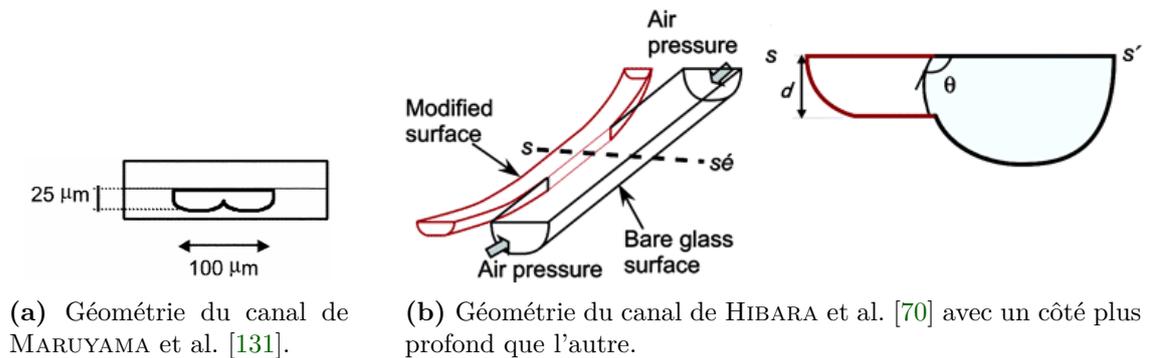


Figure 2.8 – Exemples de canaux avec des guides capillaires. (Reproduit de : (a) [131]; (b) [70]; (c) [91])

Évidemment, le contrôle de ce premier écoulement reste difficile et aléatoire. Pour pallier cela, d'autres groupes ont utilisé une structuration physique du canal pour guider ce premier écoulement. MARUYAMA et al. [131] ont traité par de l'OTS uniquement la moitié de la largeur d'un canal, en maintenant la solution d'OTS d'un seul côté grâce à un guide sous la forme d'un rehaussement au niveau du milieu du canal (voir figure 2.8a). L'équipe de KITAMORI [9, 70], quant à elle, a utilisé une différence de profondeur entre deux canaux qui se rejoignent sur une courte longueur pour maintenir l'écoulement de la solution d'OTS dans la partie de canal la moins profonde, où il est maintenu grâce à la pression d'un gaz présent dans la partie la plus profonde (voir figure 2.8b). Ainsi, c'est la partie moins profonde qui est devenue hydrophobe et qui peut, après ce traitement, venir capter les phases organiques ou gazeuses d'un écoulement multiphasique circulant dans le canal profond.

Ce type de guidage par la modification de la géométrie du canal a été jugée trop limitante par ZHAO, MOORE et BEEBE [232] qui ont préféré faire appel aux techniques de lithographie. Le traitement par voie liquide est effectué sur toute la surface du canal,

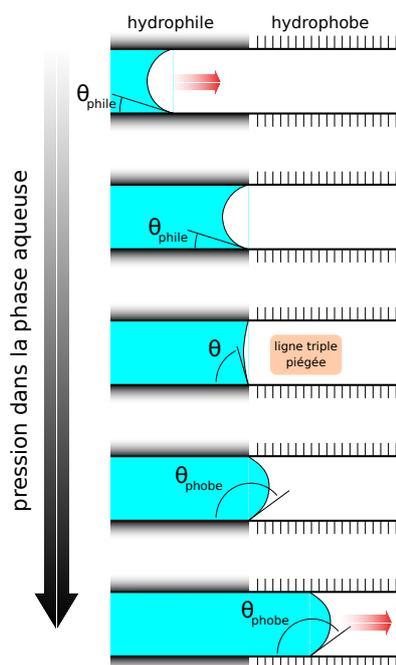


Figure 2.9 – Comportement d’une solution aqueuse arrivant sur une frontière entre une surface hydrophile et une surface hydrophobe. θ_{phile} et θ_{phobe} sont les angles de contact d’avancée sur respectivement la surface hydrophile et la surface hydrophobe. Lorsque la ligne triple est piégée à la frontière, une augmentation de la pression fait se déformer l’interface. La ligne triple ne peut avancer plus loin que si la pression est suffisamment forte pour imposer un angle de contact égal à θ_{phobe} .

avant d’être structuré par une illumination UV sélective : c’est la SAM photo-clivable mentionnée ci-dessus.

Malgré la diversité des modes opératoires, le résultat est identique : des frontières sont formées entre des zones plus hydrophiles et des zones plus hydrophobes. Afin de comprendre l’action de cette frontière, considérons le cas d’une phase aqueuse s’écoulant à côté, soit d’un gaz, soit d’un liquide non-miscible. Le raisonnement est illustré par la figure 2.9. La solution aqueuse suit le chemin hydrophile tant que la différence de pression entre elle et l’autre phase ne dépasse pas une certaine valeur critique. Au-delà de cette valeur, l’écoulement est contraint de dépasser cette frontière et de déborder dans la partie hydrophobe. Ce basculement s’explique par le fait que la différence de pression modifie la courbure de l’interface, et l’angle de contact au niveau de cette frontière. Si la pression est suffisante pour que cet angle corresponde à l’angle d’avancée de l’eau sur la surface hydrophobe, la ligne triple peut alors y avancer [232, 234].

II.2.2 Modification physique de la géométrie

Malheureusement, de telles modifications de surface ne sont pas applicables dans notre cas, car les décharges plasma réalisées dans le canal les détruisaient très rapidement. Nous avons alors essayé d’utiliser les guides mentionnés ci-dessus non pas pour l’étape de traitement de surface par voir liquide, mais précisément pour l’écoulement qu’il s’agit de guider.



Figure 2.10 – Vue en coupe d'un canal à deux profondeurs. Deux lieux sont ainsi délimités, où vont s'écouler le liquide ou le gaz (dans la direction perpendiculaire au dessin). Plus de détails sur la fabrication dans la partie IV.

KNAUST et al. [91] ont ainsi stabilisé un écoulement parallèle d'eau et de CO_2 super-critique dans un canal en verre silanisé¹⁰ équipé d'un guide longitudinal de $10\ \mu\text{m}$ de haut sur le fond du canal (voir figure 2.8c). On retrouve aussi une séparation de ce type entre des phases organiques et aqueuses chez TOKESHI et al. [200].

Nous avons en fait choisi de nous inspirer plutôt des travaux de AOTA et al. [9, Suppl. Inf.] [70]

La première étape a été l'utilisation de « piliers » qui agissent comme des relais entre lesquels l'interface gaz-liquide a tout intérêt à rester pour limiter sa surface totale. Mais ils ne se sont pas révélés suffisamment efficaces pour empêcher le débordement des phases l'une dans l'autre dès qu'un obstacle ou une bulle est présente dans le canal.

Pour améliorer la stabilité de l'interface, nous avons élaboré une géométrie à deux profondeurs en adaptant la géométrie de AOTA et al. [9, Suppl. Inf.] (qui était réalisée par gravure chimique isotrope du verre) à nos contraintes de fabrication. Notre adaptation est présentée en vue de coupe sur la figure 2.10. Sans entrer dans les détails de la fabrication des réacteurs qui sera abordée dans la partie IV, retenons que ce qui délimite le canal est d'une part des lames de verre, et d'autre part un polymère photoréticulable commercialisé par la compagnie *Norland Optical Adhesive* et que nous appellerons simplement « NOA ». Ce polymère est structuré de manière à créer la forme de la figure 2.10. Pour des raisons évidentes, nous parlerons de la « marche » pour désigner la partie de NOA qui ne fait pas toute la hauteur du canal. Une différence importante par rapport aux travaux de l'équipe de KITAMORI est que, dans notre cas, cette marche est présente tout au long de l'écoulement, c'est-à-dire sur une longueur de 2 cm pour les premières versions, jusqu'à 1,1 m pour la dernière, et non localisée comme dans HIBARA et al. [70].

10. La totalité de la surface interne du canal a été traitée par des silanes : dimethyldichlorosilane (DMDCS) et trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (FOTS). Ce traitement permet d'obtenir un angle de contact de 90° . Sans lui, le guide seul n'a pas suffi pour obtenir un écoulement parallèle stable.

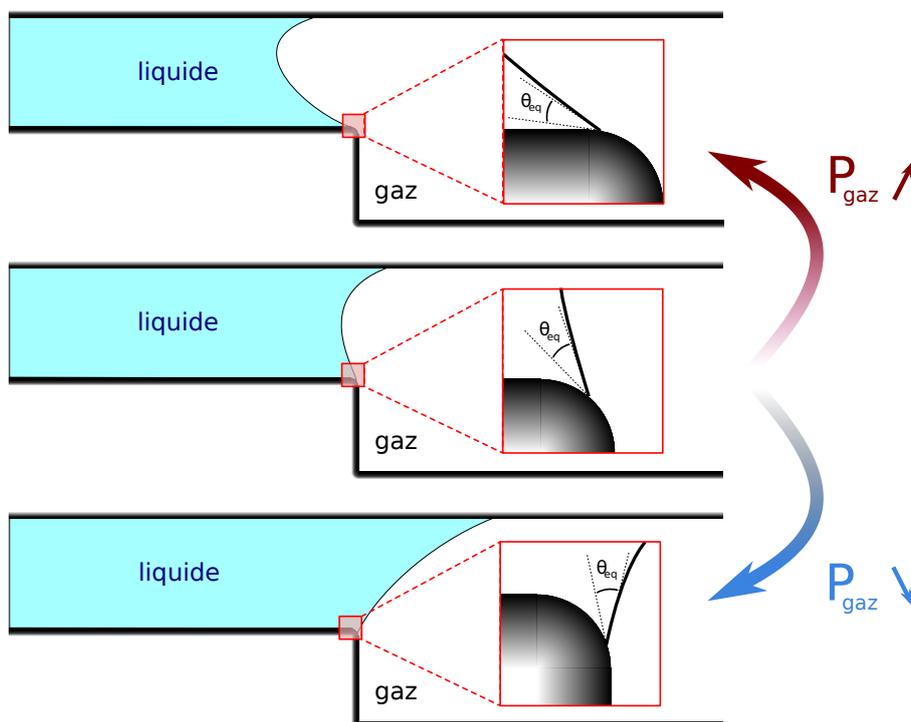


Figure 2.11 – Schéma illustrant le piégeage d'une ligne triple sur une arête vive. L'exemple ici donné est celui d'une interface gaz-liquide et du bord d'une marche car c'est la configuration adoptée par notre réacteur (voir § III.1.3). À partir de la situation d'équilibre (au centre), une modification de la pression dans le gaz ne peut pas créer de déplacement notable de la ligne triple du bas.

Cette configuration a montré de meilleurs résultats, particulièrement avec les solvants organiques. Les solutions aqueuses présentent une moins bonne stabilité car la NOA a un caractère hydrophobe qui s'oppose à ce que de l'eau reste de manière privilégiée dans la zone « liquide » (figure 2.10). De récentes expériences avec un réacteur réalisé entièrement en verre ont montré que les écoulements de liquides aqueux sont aussi bien stabilisés que ceux de liquides organiques. La marche joue donc bien son rôle.

Dans les deux cas, les phénomènes physiques à l'œuvre dans la stabilisation de l'interface sont les mêmes. La présence d'une discontinuité, ou d'une arête vive, permet d'accrocher la ligne triple. Ce principe de piégeage de ligne triple par des lignes anguleuses est connu depuis longtemps [8, 55, 159]. C'est même cette propriété qui est au fondement de la réalisation de surfaces superhydrophobes [112].

Pour mieux comprendre comment se produit ce piégeage, considérons le schéma de la figure 2.11 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. En effet, si nous regardons de plus près le rebord de la marche (l'« arête vive »), nous voyons que

le passage d'horizontal à vertical est progressif. La ligne triple est située à un endroit tel que l'angle de contact est à sa valeur d'équilibre.

Si maintenant la pression dans le gaz change, nous retrouvons le phénomène décrit au § II.1.3 : la forme de l'interface est modifiée, donc l'angle de contact aussi, ce qui crée un déplacement de la ligne triple, qui à son tour fait revenir l'angle de contact à sa valeur d'équilibre après un déplacement plus ou moins important. Sur la figure nous voyons que, bien que la ligne triple du haut se déplace considérablement, la ligne triple du bas se déplace à peine. C'est grâce à la courbure du rebord de la marche qui lui offre, sur un espace très réduit, une grande quantité d'angles de contacts possibles : 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.

On dit alors que la ligne triple est *piégée*. Ainsi, les pressions des deux côtés de l'interface peuvent varier sur une grande gamme, et l'interface rester globalement dans sa position initiale. Il serait évidemment plus efficace d'avoir une seconde arête vive en haut, mais la réalisation pratique d'une telle géométrie est plus complexe. Nous nous sommes donc contentés d'une seule marche, qui permet néanmoins de garder l'interface dans une zone très réduite.

III Développement de nos réacteurs

III.1 Réacteur « BiFlow »

III.1.1 Premiers essais avec de l'eau

Lors des premiers essais, nous avons essayé de stabiliser un double écoulement d'eau et de gaz, car nous partions d'un travail préliminaire mettant en évidence la formation de radicaux HO \cdot . Le premier d'entre eux a simplement consisté à relier ensemble les cavités de la figure 2.3 pour ne garder que des séparateurs, des piliers, de forme trapézoïdale (figure 2.12a). Ils ont ensuite évolué vers une forme plus arrondie et symétrique, tout aussi efficace (figure 2.12b). La marche a ensuite été introduite (figure 2.12c), puis utilisée en conjonction avec les piliers (figure 2.12d), avant l'inversion du côté dédié au liquide et de celui dédié au gaz (figure 2.12e).

Ces essais sont restés restreints à des canaux de 1 ou 2 cm de long. Malgré toutes ces améliorations, l'écoulement d'eau n'a jamais réussi à être parfaitement stable sur toute cette longueur, en raison de l'hydrophobicité de la NOA qui forme précisément les zones où l'on souhaite confiner l'eau (voir ci-dessous, §III.3).

III.1.2 Passage au cyclohexane

Ayant décidé de travailler sur le cyclohexane comme réactif de départ¹¹, nous avons remplacé l'eau par du cyclohexane. Nous avons alors observé une bien meilleure stabilité, la marche seule permettant de garder une interface stable sur de longues distances.

La figure 2.13 illustre la performance séparative de la marche avec, soit du cyclohexane, soit de l'eau. Même avec le cyclohexane, une surpression trop importante dans le liquide aboutit à son débordement dans la partie centrale, mais la présence de la marche élargit la gamme de débits (c'est-à-dire de pressions) dans laquelle la position de l'interface est bien contrôlée.

L'apport principal de la marche est bien de maintenir la ligne triple à l'endroit voulu. Sans elle, l'épaisseur de liquide se réduit fortement au fur et à mesure que la pression augmente du côté gaz. Cet amincissement peut avoir comme conséquence, outre une déstabilisation de l'écoulement s'il est trop important, une modification de la réactivité. Il modifie la distance de diffusion maximale dans le liquide, et augmente sa vitesse d'écoulement (à débit volumique donné). En présence de la marche, l'épaisseur de l'écoulement de liquide n'est qualitativement modifié qu'au niveau des demi-tours, qui représentent au

11. Ce choix est expliqué en détail dans le chapitre 4.

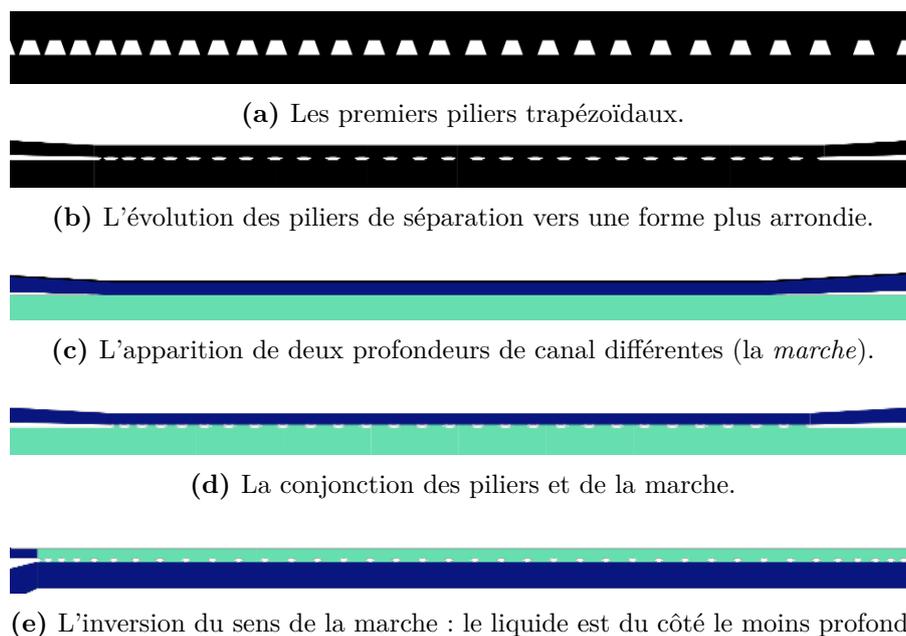


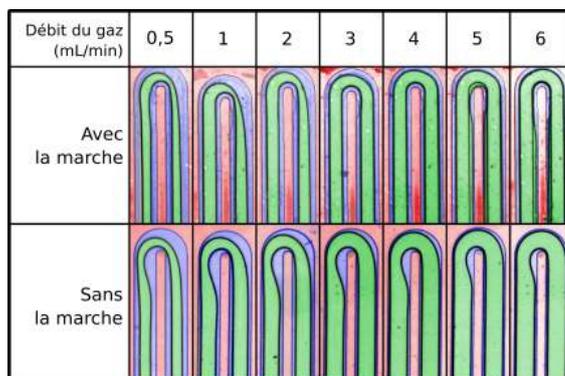
Figure 2.12 – Évolution de la méthode de séparation des écoulements. Le gaz s'écoule toujours dans la partie du bas des schémas, et le liquide dans la partie du haut. Code couleur : blanc = murs ; noir = canal ; bleu foncé = plus profond ; turquoise = moins profond.

total moins de 10% de la longueur totale du canal. Enfin, elle empêche l'émergence d'un écoulement segmenté lorsque le rapport des débits gaz/liquide devient trop bas.

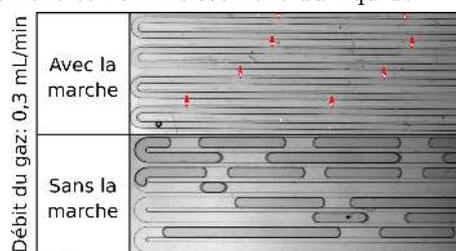
Grâce à cette stabilité améliorée, il a été possible d'allonger fortement le canal, en adoptant la forme en serpentín présentée sur la figure 2.13. Ces réacteurs ont fait partie de la série BiFlow 2.x, et la longueur de leurs canaux a été augmentée à plusieurs reprises (voir annexe A).

Cette évolution s'est accompagnée d'un saut d'un ordre de grandeur dans les temps de séjour du cyclohexane en contact avec la décharge. C'est à partir de ce moment que les produits formés sont sortis du bruit de fond des impuretés et que nous avons pu obtenir des résultats quantitatifs.

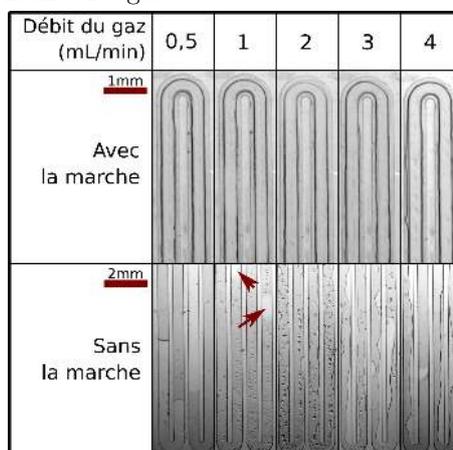
Enfin, un second écoulement de liquide a été mis en place de l'autre côté de l'écoulement de gaz, afin d'augmenter la surface de contact gaz-liquide. Cette variante rend également possible l'utilisation de deux liquide différents, tout en empêchant leur contact. Il serait ainsi possible d'utiliser un liquide comme source d'espèces réactives ou comme réactif, et l'autre comme un piège pour les produits formés. Toutefois, cette possibilité n'a pas été explorée.



(a) Image en fausses couleurs d'un écoulement cyclohexane(bleu)-argon(vert) pour différents débits (donc pressions) de gaz. Le débit de liquide est fixé à $12 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La présence de la marche permet de limiter le débordement et l'amincissement du liquide.



(b) Même configuration, en niveaux de gris (clair = liquide; foncé = gaz), et pour un débit de gaz très faible de $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Sans la marche, l'écoulement se transforme en bulles. Mais même avec elle, des ponts de liquide se forment entre les deux côtés : rendus flous par l'écoulement, ils sont indiqués par les petites flèches rouges.



(c) Mêmes réacteurs avec un écoulement d'eau. Sans marche, on passe d'un écoulement segmenté à un mouvement erratique de gouttes d'eau (flèches). Pour les deux configurations, des gouttes d'eau sont visibles sur les parois supérieures et inférieures du canal : soit les restes du passage d'une plus grosse goutte, soit la condensation de vapeur d'eau sur cette surface hydrophile.

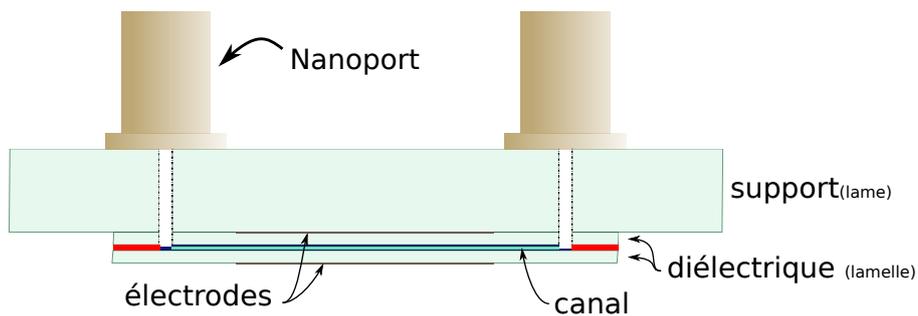
Figure 2.13 – Illustrations de la séparation permise par la structure en marche du canal. Pour le canal avec marche, les hauteurs sont $80 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$. Pour le canal sans marche, la hauteur est uniforme et vaut $80 \mu\text{m}$.

III.1.3 Description de la version finale

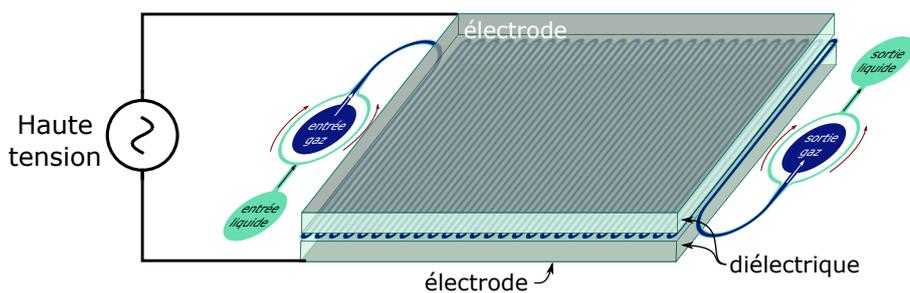
Décrivons plus précisément la géométrie finale atteinte après les évolutions que nous venons de retracer, c'est-à-dire le modèle que nous avons appelé « BiFlow 2.7 ».

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, pris en sandwich entre deux lamelles de verre qui servent de barrière diélectrique. De l'autre côté de chaque lamelle sont déposées les électrodes, reliées à une source de haute tension et à la masse (voir figure 2.14).

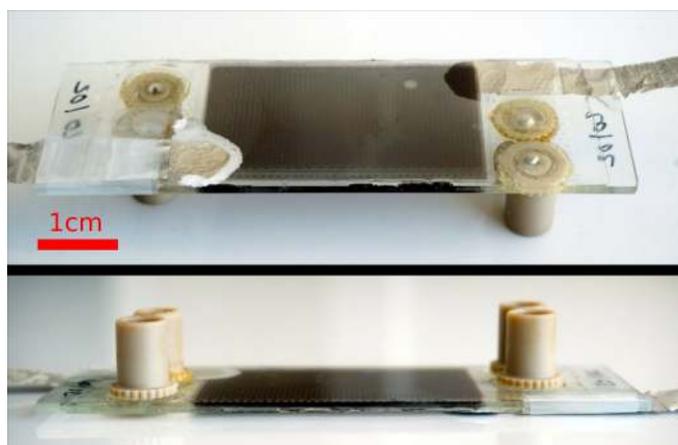
Deux entrées et deux sorties sont destinées aux phases gazeuse et liquide. Le réacteur étant symétrique, le côté entrée et le côté sortie sont interchangeable. Tout au long du canal, gaz et liquide forment un écoulement parallèle stable, et la décharge plasma est déclenchée dans l'écoulement de gaz. La séparation et la stabilisation des écoulements de gaz et de liquide sont rendues possibles par une forme particulière du canal qui présente une marche. Celle-ci est représentée sur la figure 2.15, qui comporte également les différentes dimensions du canal. Une discussion de la fonction de cette marche est développée dans la partie II.



(a) Schéma de la tranche du réacteur, situant le canal et les connectiques.



(b) Le canal est un serpentin avec deux entrées et sorties pour gaz et liquide, entouré de part et d'autre d'électrodes reliées à une source de haute tension, et séparées du canal par une couche diélectrique.



(c) Photographies du réacteur et schéma montrant la position des éléments fonctionnels et des connecteurs fluidiques Nanoport par rapport à la lame servant de support.



(d) Écoulement diphasique liquide-gaz dans une ancienne version du réacteur.

Figure 2.14 – Présentation du réacteur.

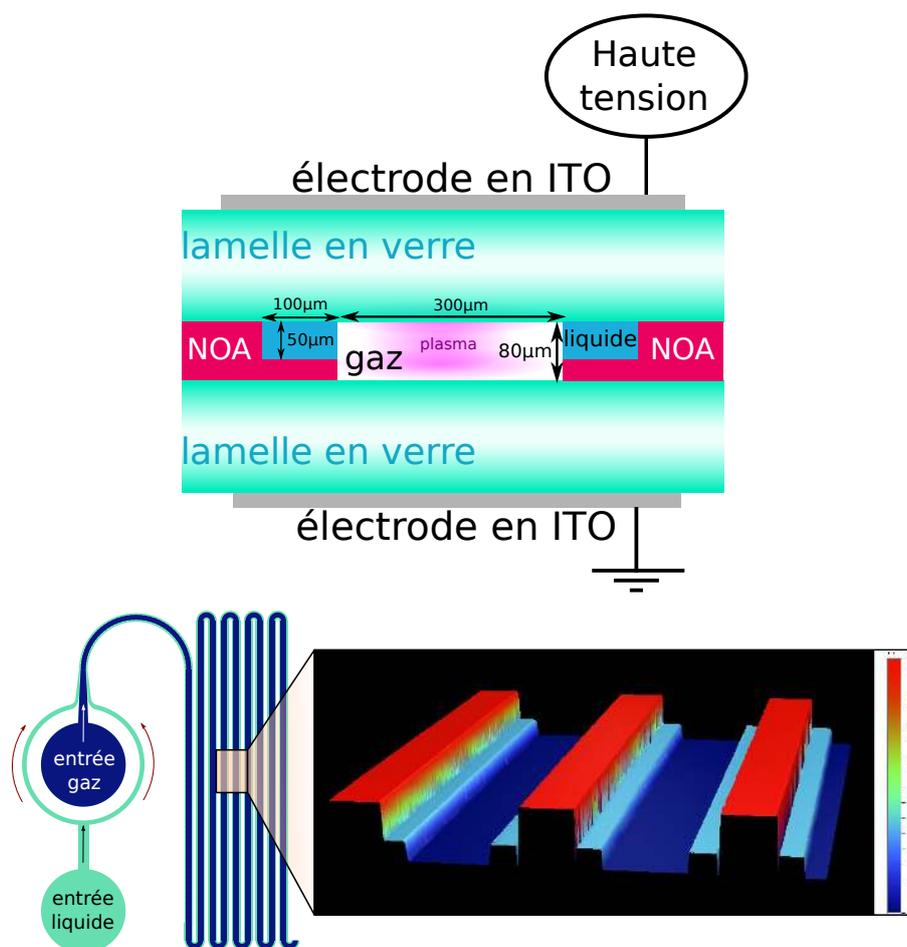


Figure 2.15 – Vue en coupe du canal du réacteur, et images du canal obtenues par profilométrie optique.

III.2 Géométrie « FilmFlow »

Une géométrie différente a enfin été proposée, qui repose sur le même principe de stabilisation d'écoulements parallèles mais qui se prêterait mieux à une montée en échelle dans la perspective d'une mise sur le marché. Un film de liquide y est stabilisé par une série de stries, et la décharge plasma est déclenchée au dessus de sa surface. Cette géométrie a ainsi été baptisée « FilmFlow ».

La figure 2.16 montre la coupe d'un canal de cette géométrie, ainsi qu'une vue de dessus. En raison de la complexité de la réalisation d'une telle géométrie¹², nous n'avons réalisé que quelques prototypes pour valider le comportement hydrodynamique, et un seul avec électrodes. Afin d'éviter une dispersion de notre travail, il a été choisi de ne reprendre

12. Pour bien séparer gaz et liquide à l'entrée et à la sortie, il est nécessaire d'introduire une 3^e couche intermédiaire. Or, les méthodes de lithographie présentées dans ce chapitre ne le permettent pas.

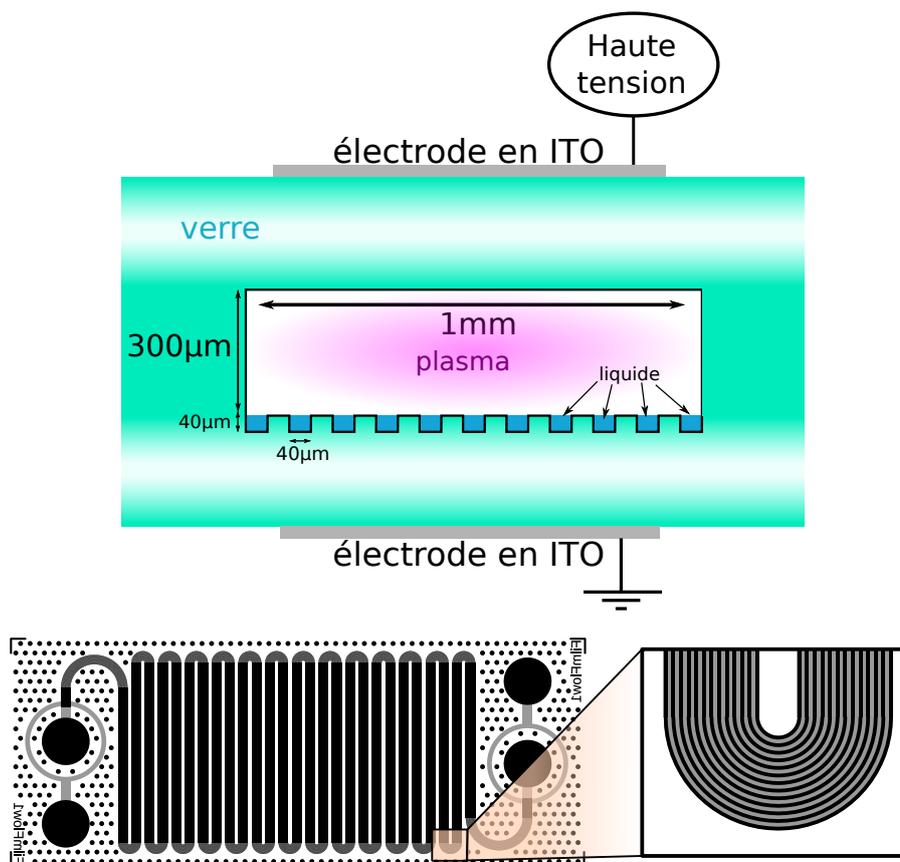


Figure 2.16 – Vue en coupe de la géométrie « FilmFlow » (haut) où le liquide est réparti dans de nombreuses stries. Globalement, le canal, certes plus large, peut suivre le même schéma que le BiFlow avec ses serpentins (bas).

le développement de cette géométrie que dans le cas de réacteurs en verre.

Il est également possible que la réactivité du plasma soit différente de la géométrie BiFlow. Une des deux surfaces diélectriques entre lesquelles se fait la décharge est précisément la surface du liquide, qui recevra alors directement un bombardement d'électrons ou d'ions.

Quelques tests d'écoulements ont déjà été menés avec de l'isopropanol (figure 2.17) et confirment la viabilité de cette géométrie.

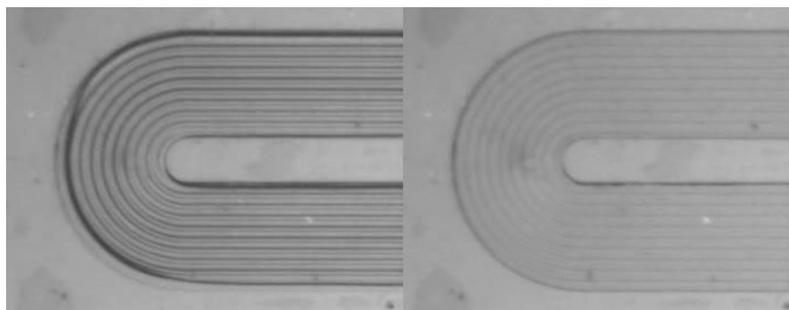


Figure 2.17 – Géométrie FilmFlow avec (*gauche*) et sans (*droite*) écoulement d'isopropanol. La comparaison permet de confirmer que le liquide coule dans les stries et ne prend pas toute la hauteur du canal (sauf le long de la paroi).

III.3 Réacteurs en verre

La fabrication des réacteurs selon la méthode développée ici présente malgré tout un certain nombre de limitations. Si elle est adaptée à l'étape de tests et de prototypage, le grand nombre d'étapes nécessaires, ainsi que la grande concentration et la grande minutie requise à certaines étapes, rendent la microfabrication extrêmement chronophage.

Maintenant qu'une géométrie définie a été validée, il est beaucoup plus rentable, en terme d'argent et de temps, de commander des réacteurs auprès d'entreprises spécialisées dans la gravure du verre.

En outre, l'utilisation de NOA entraîne un certain nombre de limitation dans nos usages, touchant à l'hydrodynamique d'une part et à la réactivité chimique d'autre part. L'utilisation de réacteurs entièrement en verre permet également de les dépasser

III.3.1 Limitations hydrodynamique de la NOA

La surface en NOA étant prépondérante au niveau de la partie la moins profonde du canal, qui est justement là où est censé être confiné le liquide, il faut que ce dernier ait un minimum d'affinité avec la NOA.

Le cyclohexane possède un angle de contact similaire sur le verre comme sur la NOA (voir table 2.1), alors que l'eau a une affinité beaucoup plus grande avec le verre qu'avec la NOA. Cela se traduit par une grande difficulté à stabiliser un écoulement d'eau avec un réacteur en NOA.

Remarquons ici que ces mesures d'angle de contact ont le défaut d'avoir été réalisées sur des surface-type *ex-situ*. Le comportement de ces surfaces à l'intérieur du réacteur est susceptible de varier en raison des interactions avec le plasma. En outre, la formation dans la phase de cyclohexane liquide de molécules amphiphiles et donc potentiellement

Table 2.1 – Angles de contact mesurés par un analyseur de forme de goutte (Krüss).

	Verre	NOA
Cyclohexane	$6 \pm 1^\circ$	$10 \pm 2^\circ$
Eau	0° ^a	$65 \pm 3^\circ$

^a Mouillage total.

tensio-actives comme le cyclohexanol ou la cyclohexanone¹³ peut également influencer la tension de surface du liquide.

Il est donc en théorie possible d'obtenir des écoulements de solutions aqueuses aussi stables que ce que nous avons réussi à faire avec du cyclohexane si l'on remplaçait toute la NOA par du verre. C'est en effet ce que nous avons observé dans les réacteurs en verre dont nous avons disposé à la fin de ce travail.

III.3.2 Réactivité chimique de la NOA

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 où en catalysant à sa surface des réactions particulières. Même si nous n'avons pas détecté de produits directement imputable à une telle pollution, nous ne pouvons en être certains qu'en nous débarrassant totalement de ce matériau.

De plus, seul un petit nombre de solvants sont compatibles par la NOA, tels que des solvants peu polaires comme les alcanes linéaires ou cycliques (parmi lesquels le cyclohexane), l'isopropanol, le tétrachloroéthylène. En effet 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 [208]. Il est impossible d'utiliser ces derniers sans décoller l'ensemble du réacteur et détruire la structure des canaux. Ceci limite grandement le nombre de réactifs pouvant être utilisés. Même si le réactif est compatible, il est aussi possible que certains produits de réactions ne le soient pas¹⁴. Il est également impossible d'utiliser des solvants suffisamment agressifs pour dissoudre un éventuel dépôt solide formé dans le canal, comme c'est le cas dans l'oxydation du cyclohexane.

13. Les résultats des chapitres 4 et 5 montrent que leur fraction molaire a pu atteindre de l'ordre de 10%.

14. En particulier, la cyclohexanone, un des produits d'oxydation du cyclohexane, est incompatible avec la NOA. Elle ne peut donc pas être produite en trop grande quantité. De la même façon, il n'est pas possible de l'introduire directement comme réactif pour étudier la façon dont elle pourrait être sur-oxydée.

III.4 Limites et perspectives

Malgré une bonne performance de séparation tout au long du canal, la séparation finale entre gaz et liquide est restée problématique. Le liquide qui se trouve sur les côtés du canal a tendance à se diriger vers la sortie du gaz où la résistance hydrodynamique est moindre. Il est en théorie possible d'améliorer la géométrie pour obtenir des résistances comparables, mais cela n'était pas indispensable au présent travail.

La meilleure solution trouvée pour séparer le liquide et le gaz est d'utiliser une pompe péristaltique ou un pousse-seringue en mode inverse pour aspirer le liquide au niveau de la sortie. Cependant, le débit d'aspiration n'est pas trivial à régler, et il ne correspond pas directement au débit de liquide entrant à cause de la perte par évaporation dans le réacteur (voir §I.6).

Nous avons fini par abandonner la séparation directe des deux phases en sortie du réacteur au profit d'une sortie unique (l'autre étant bouchée) aboutissant dans un vial où la séparation se fait par gravité. Le liquide reste dans le vial tandis que le gaz s'en va par un tuyau d'échappement (schéma 4.12).

Le problème décrit ici rappelle celui rencontré par MARUYAMA et al. [131] pour qui la forme du canal avec un guide (équivalent à la marche pour nous) permet une bonne séparation sauf au moment où les canaux propres des deux phases¹⁵ se séparent. Ils notent de manière intéressante que seule la conjonction du guide géométrique et d'un traitement de surface permet d'assurer une bonne séparation jusqu'au bout. Il est donc tout à fait normal que nous ayons rencontré cette difficulté. Par la suite, il serait donc envisageable d'effectuer un traitement de surface par voie liquide uniquement au niveau du Y de sortie. Aucun plasma n'y étant déclenché, la surface ne serait pas altérée lors de l'utilisation du réacteur.

15. Il s'agit dans ce cas de deux phases liquides : aqueuse et organique.

IV Les étapes de fabrication d'un réacteur

Au cours de ce travail de thèse, la géométrie des canaux ainsi que les techniques utilisées ont été successivement modifiées et améliorées. Nous détaillons ici la fabrication de la version considérée comme la plus aboutie : le BiFlow 2.7 tel que présenté au § III.1.3. C'est lui qui a été fixé comme référence pour permettre de tester l'influence d'autres paramètres.

Les nombreuses étapes de fabrication nécessaires à l'obtention de ces réacteurs ont été effectuées au sein de la plateforme technologique de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes.

La conception d'un réacteur peut se décomposer en deux parties. Dans la première, des électrodes sous forme de couches minces sont déposées à la surface de lames ou lamelles de verre. Dans la seconde, ces parties sont assemblées en formant entre elles le canal microfluidique grâce à des étapes préliminaires de lithographie et de moulages. La première partie a subi différentes évolutions tout au long de ce travail, sans que cela ne change le principe de la seconde. Nous allons donc aborder ces évolutions au niveau des électrodes, avant d'illustrer la partie d'assemblage en prenant le cas de la dernière configuration retenue.

IV.1 Dépôt des électrodes

Le besoin de visualiser à la fois la décharge et les écoulements diphasiques nous a amené à utiliser des électrodes transparentes en oxyde d'indium-étain (ITO, *Indium Tin Oxide*).

IV.1.1 Dépôt des couches d'ITO dopées à l'or par pulvérisation cathodique

Pulvérisation cathodique

Les dépôts d'ITO se sont faits par la méthode de pulvérisation cathodique (en anglais, *sputtering*) dans un bâti de dépôt hybride HSPT520 de la société Plasmionique Inc, Canada, installé au sein de la plateforme technologique partagée de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (voir la figure 2.18).

Le principe est de générer un plasma basse pression de gaz noble (ici de l'argon) à proximité d'un morceau du matériau que l'on souhaite déposer (la *cible*). Si le matériau est conducteur, il fait office de cathode et une tension est imposée entre lui et une anode circulaire située à quelques millimètre au-dessus de sa surface. Dans le cas d'un matériau isolant, comme la cible utilisée pour déposer de l'ITO (voir plus bas), le plasma est généré par radio-fréquences (RF).

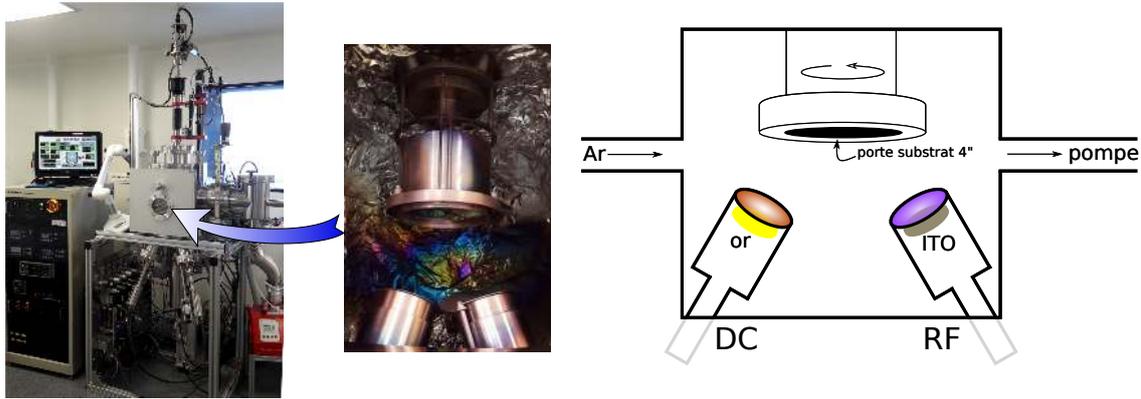


Figure 2.18 – Photographie du réacteur hybride Plasmionique HSP520 utilisé, et schéma des éléments présents dans la chambre principale. La pression de travail est de 6×10^{-3} torr en argon pur. La cible d'or est montée sur un système de génération de plasma DC, tandis que la cible d'ITO non conductrice est montée sur un magnétron générant un plasma par excitations radio-fréquences. Le porte-substrat se situe à une dizaine de cm des cibles.

Dans ce plasma, certains atomes d'argon sont ionisés et accélérés vers la cible. Lors de leurs collisions avec sa surface, en plus d'en éjecter des électrons (c'est l'émission secondaire d'électrons décrite au chapitre 1), leur énergie permet une éjection des atomes de la cible par un effet purement mécanique. Ces atomes expulsés voyagent jusqu'à l'échantillon à couvrir, situé sur un porte-échantillon¹⁶ à une distance de la cible d'environ 10 cm, comparable au libre parcours moyen des atomes dans le gaz à la pression utilisée de 6×10^{-3} torr : $l = \frac{1}{\sqrt{2n\gamma}} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d^2 p}} \simeq 11,3$ cm. L'échantillon se couvre ainsi petit à petit d'une couche mince composée du matériau de la cible.

Les propriétés de cibles utilisées sont :

Cible d'ITO : $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 90/10 %m, pureté 99.99%, diamètre 2" et épaisseur 0,125" collée sur un support en cuivre de la même taille (Kurt J. Lesker Company Ltd., UK),

Cible d'or : Au 99.99% pur, diamètre 2" et épaisseur 0,125" (Neyco S.A., France).

Le dépôt d'ITO dopé à l'or

Nous inscrivant dans la suite des travaux de ZHANG [230] et ZHANG et al. [231], nous avons dopé nos dépôts d'ITO avec de l'or pour augmenter leur conductivité. Durant le dépôt d'ITO de 20 minutes à une puissance de plasma de 60 W, nous activons le plasma de la cible d'or à 15 W entre la 8^e et la 12^e minute. Nous avons ainsi obtenu des couches

16. La disposition des différents éléments est schématisée sur la figure 2.18.

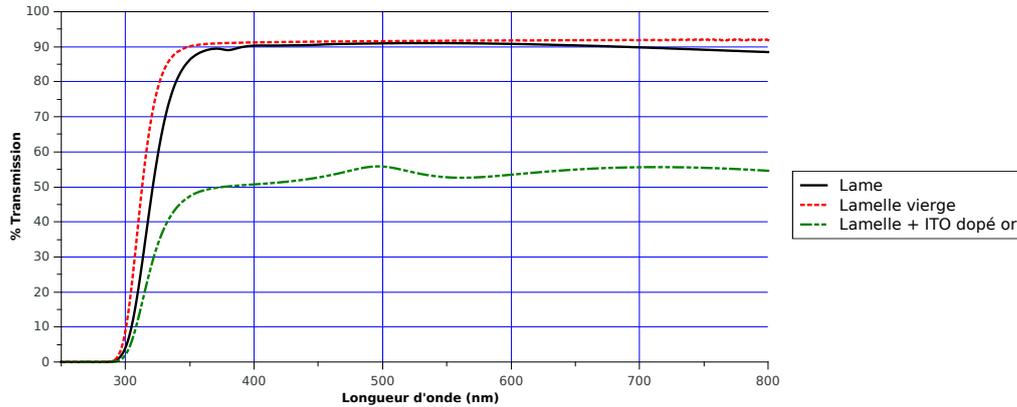


Figure 2.19 – Transmission dans l’UV-Visible des lames et lamelles utilisées dans la fabrication des réacteurs.

d’environ 70 nm d’épaisseur et qui, après un recuit de 2h à 400 °C, ont présenté une résistance de surface de l’ordre de $R_{\square} = 100 \Omega$ ¹⁷ [231].

Transparence du dépôt d’ITO dopé à l’or

L’ajout d’or dans la couche d’ITO déposée réduit légèrement sa transparence. Nous avons donc quantifié la transparence d’une lamelle avec et sans cette électrode (ainsi que celle des lames de verre utilisées) au moyen d’un spectromètre UV-Visible (Agilent) Les résultats sont reproduits sur la figure 2.19. Le dépôt d’ITO+or absorbe d’un facteur 2 dans l’ensemble du spectre visible.

IV.1.2 Dépôt des électrodes d’or par évaporation

Lorsque nous avons eu besoin de déposer des électrodes en or pur directement sur nos supports, nous avons eu recours à un autre appareil, fonctionnant sur un principe similaire mais différent : le système de dépôt par évaporation Auto500 (Edwards Enterprise Group, LLC, États-Unis). Le dépôt se fait toujours sous basse pression à partir de morceaux des matériaux purs que l’on veut déposer, mais ils sont cette fois-ci chauffés jusqu’à sublimation par effet Joule dans des creusets (voir figure 2.20). Afin d’améliorer l’adhésion de l’or sur des supports en verre, une épaisseur d’environ 18 nm de chrome est d’abord déposée, avant de finir par 100 nm d’or.

17. La notion de R_{\square} , appelée « résistance par carré », est utilisée pour caractériser la résistance de films minces conducteurs. Mathématiquement définie par $R_{\square} = \frac{\rho}{d}$, où ρ est la résistivité du matériau et d son épaisseur. elle représente la résistance d’un carré de couche mince (*i.e.* aussi large que long, peu importe sa taille). Puisque la résistance est proportionnelle à la longueur de l’électrode parcourue par le courant et inversement proportionnelle à sa largeur, elle s’exprime simplement en fonction de la résistance de surface et de son rapport d’aspect. Ainsi, pour trouver la résistance d’une électrode, il suffit d’évaluer le nombre minimal de carrés nécessaires pour la recouvrir.

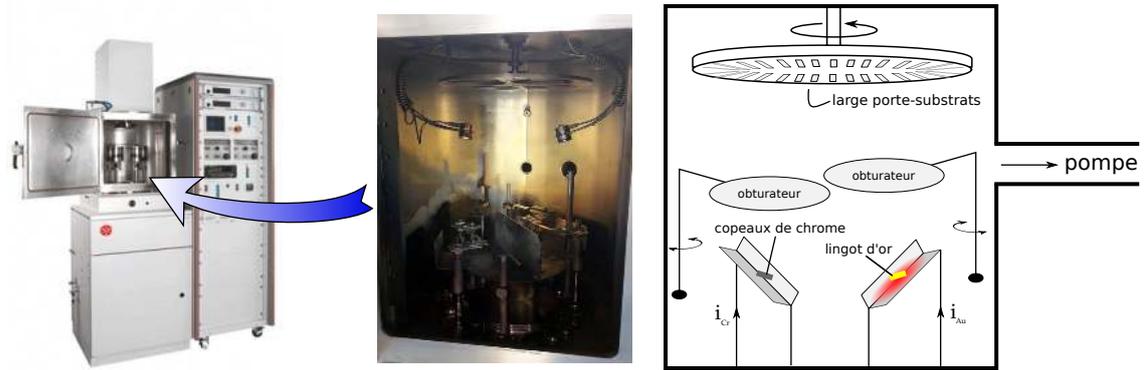


Figure 2.20 – Schéma du système Auto500 de dépôt par évaporation. Le porte-substrats est beaucoup plus large (environ 30 cm de diamètre) et plus éloigné des cibles que pour le système par pulvérisation cathodique. Un courant électrique permet de chauffer le creuset contenant le matériau à évaporer, tandis qu'un obturateur permet de déprotéger les substrats uniquement au moment voulu.

Les avantages de cette technique par rapport à la technique de pulvérisation cathodique vue précédemment sont les suivants :

- le dépôt s'effectue à haute température, ce qui améliore l'auto-organisation des couches atomiques successives et donc une meilleure adhérence et un meilleur ordre cristallin ;
- l'éjection des atomes de matériau n'est pas directive mais isotrope, ce qui permet de couvrir une grande surface, donc de multiples lames de verre, en une seule opération ;
- le dépôt est beaucoup plus rapide que la pulvérisation cathodique (quelques minutes contre 30 minutes pour une épaisseur équivalente).

IV.1.3 Supports utilisés et lithographie des électrodes

Les supports

Les électrodes d'or ont été déposées à la surface de lames de microscope en verre Sodalime (VWR) de 25 mm × 75 mm et de 1 mm d'épaisseur.

Les électrodes en ITO dopé à l'or ont été déposées sur des lamelles couvre-objet en verre D263M 24 mm × 60 mm #1 de $150 \pm 15 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Thermo scientific, Schott, ou Menzel-Gläser).

Structuration des électrodes par lithographie

Les électrodes ne devant recouvrir que certaines parties des substrats, il a été nécessaire de structurer leurs dépôts. Pour cela, nous avons fait appel aux techniques de photolithographie, dont les différentes étapes sont représentées sur la figure 2.21.

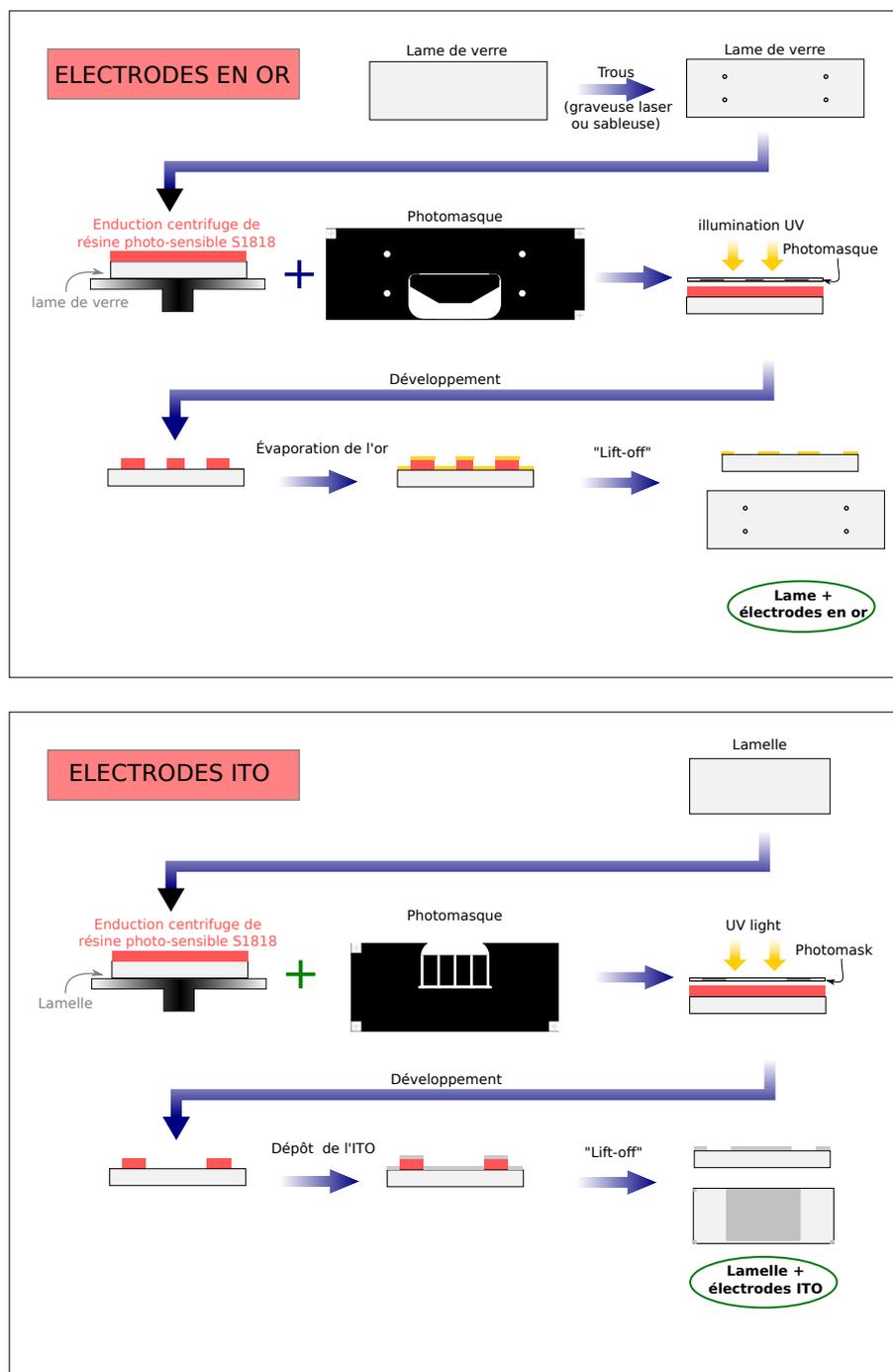


Figure 2.21 – Étapes de dépôt des électrodes en or (sur lame) et en ITO (sur lamelle). La forme d'électrode illustrée sur ces schémas correspond aux premiers essais d'un canal rectiligne de 2 cm de long situé au milieu de la lame (horizontal sur les dessins des photomasques).

De la résine photosensible Microposit S1818 (Rohm and Haas Company, États-Unis) a été enduite par centrifugation sur la surface des lames ou lamelles, à une vitesse de rotation de 3500tr/min pendant 30s, 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/transparents les électrodes dessinées sur un logiciel de CAO (Clewin). La lame/lamelle a ensuite été exposée à 250 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ de radiations UV à 365 nm au travers de ce photomasque dans un appareil d'insolation UV-KUB (KLOÉ, France). Ainsi, seules les parties où il doit y avoir l'électrode sont insolées. La résine S1818 étant une résine positive, ce sont ces parties qui sont dissoutes lors d'un bain de 30s dans le développeur Microposit MF-319.

Les électrodes ont ensuite été déposées selon les méthodes décrites ci-dessus, la couche de résine protégeant les endroits qui ne devaient pas être recouverts. Enfin, un bain d'acétone a permis de dissoudre la résine restante, emportant avec elle les dépôts métalliques 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.

IV.2 Élaboration des moules du canal

Le canal microfluidique a été, quant à lui, réalisé en parallèle des opérations que nous venons de détailler, par les méthodes de lithographie douce usuelles dans le domaine de la microfluidique. La première étape est restée la même malgré les différentes évolutions du procédé, et elle est schématisée sur la figure 2.22.

Un photomasque a été dessiné par CAO (Clewin) et imprimé au photoplotter de sorte que les zones opaques correspondent aux ouvertures du canal, tandis que les zones transparentes sont les «murs» du canal.

Un premier moule positif du canal désiré a été fabriqué en résine SU-8 (MicroChem). Il s'agit d'une résine époxy négative, transparente et suffisamment rigide pour former des structures de 0,5 μm à 200 μm d'épaisseur. L'épaisseur de la couche obtenue dépend de la vitesse de rotation de la tournette, mais aussi de la viscosité de la résine qui existe en plusieurs versions, de SU-8 2000.5 – la moins visqueuse – à SU-8 2100 – la plus visqueuse.

Quelques mL de résine SU-8 2035 ou 2050 ont été enduits sur une galette de silicium 4" à une vitesse de rotation comprise entre 2500tr/min et 3200tr/min. La résine a été cuite sur des plaques chauffantes de 65 °C et 95 °C pendant les temps prescrits par la documentation du fabricant, afin de la durcir. Elle a ensuite été soumise à une illumination UV 365 nm (i-line) entre 150 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 240 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (selon la documentation du fabricant) dans un appareil UV-KUB 3 (KLOÉ, France). Une cuisson supplémentaire a permis

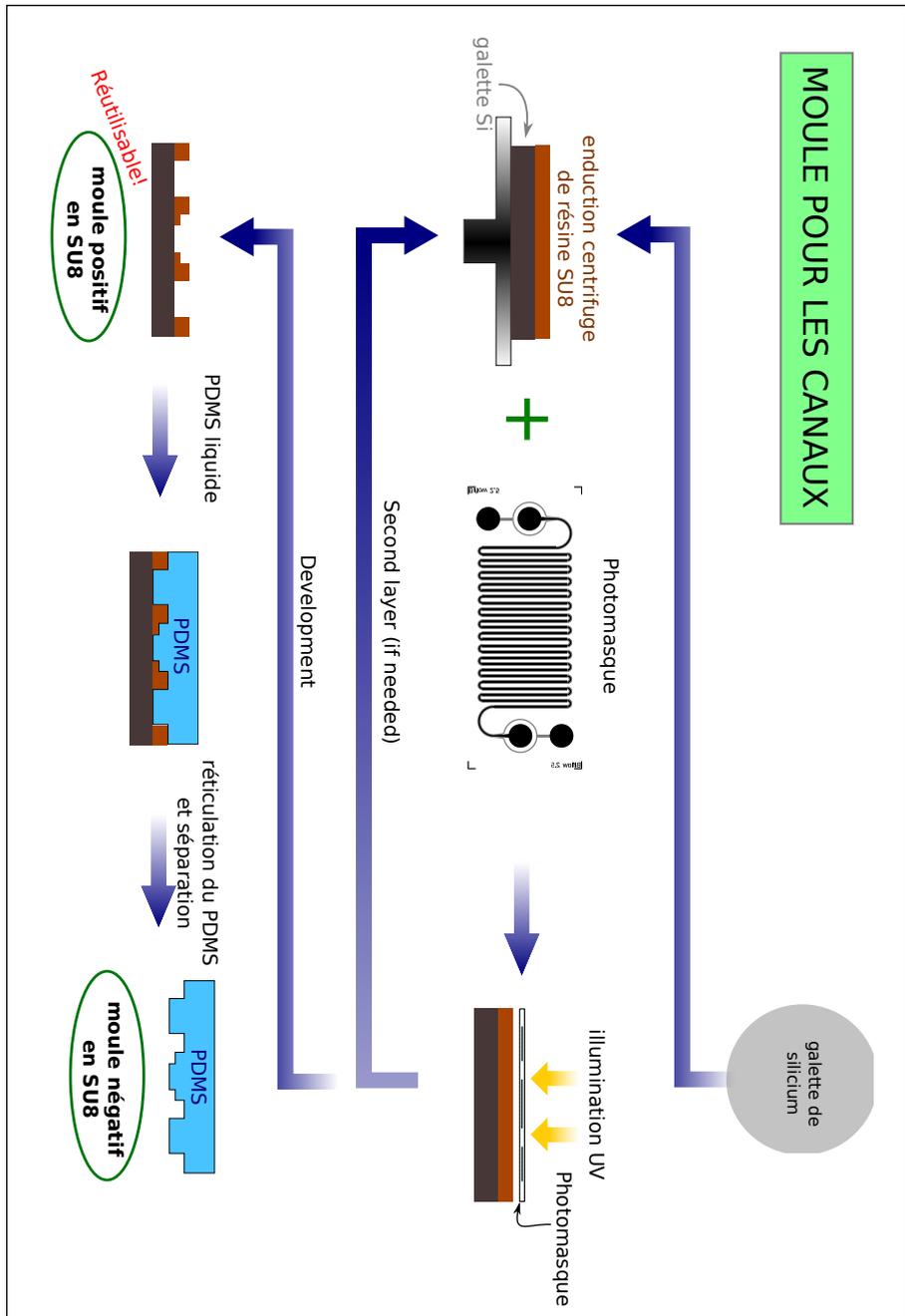


Figure 2.22 – Les différentes étapes de lithographie douce permettant d'obtenir un moule positif en SU-8, puis négatif en PDMS, du canal à partir d'un photomasque. Le masque représenté ici correspond, comme pour la figure 2.21 au design d'un canal droit unique de 2 cm situé au centre. La ligne du bas permet d'illustrer le cas de deux couches qui forment une sorte de marche dans le canal, que l'on peut voir au centre du moule schématisé.

d'activer les réactions de réticulation initiées par l'illumination. La SU-8 étant une résine négative, ce sont les zones non exposées (correspondantes à l'intérieur des canaux) qui ont été dissoutes lors de l'étape suivante de développement dans du PGMEA (*Propylene Glycol Methyl Ether Acetate*, ou acétate d'éther méthylique de propylène glycol). Nous avons ainsi obtenu une réplique positive du canal souhaité.

L'UVKUB 3 permet également de faire un alignement entre deux couches successives. Nous avons ainsi pu réaliser les étapes d'enduction et d'illumination deux fois de suite (voir figure 2.22). Lors de la seconde illumination, un second masque, différent du premier, a été aligné optiquement par rapport à la structuration de la première couche (l'indice optique de la SU-8 est légèrement modifié lors de sa réticulation) grâce à un système embarqué dans l'appareil. Après le développement final, il a donc été possible d'obtenir des structures comme celle de la « marche » discutée dans la partie II.

Le moule en SU-8 sur galette de silicium est très robuste et peut être gardé et réutilisé un grand nombre de fois. Les épaisseurs réellement obtenues ont été mesurées grâce à un profilomètre optique Wyko NT 9100.

L'étape suivante a été d'obtenir un moule négatif en PDMS (PolyDiMéthylSiloxane). Pour cela, un mélange à 9 pour 1 de PDMS liquide base et de réticulant (RTV 615, Momentive GmbH, Allemagne) a été versé sur le moule en PDMS, puis laissé à réticuler à 70 °C pendant une heure, selon les méthodes maintenant standard en microfluidique. Après séparation, nous avons donc disposé d'un moule négatif en PDMS.

IV.3 Assemblage et fermeture du canal en NOA

La dernière étape de la fabrication de nos réacteurs a consisté à assembler deux éléments, lame ou lamelle avec électrode, avec la colle optique appelée NOA (Norland Optical Adhesive, Norland Products Inc., États-Unis) qui est liquide et réticule aux UV. La couche de NOA a pu être structurée grâce au moule en PDMS afin de laisser des ouvertures prenant la forme du canal. Cette méthode dite des autocollants microfluidiques, ou *microfluidic stickers*, a été mise au point par BARTOLO et al. [16].

Les détails de la mise en œuvre de cette méthode ont fortement évolué au gré des essais et erreurs, et de nombreuses nuances ont été testées. Par souci de simplicité, ne seront présentées ici que deux variantes de la façon la plus aboutie et la plus robuste d'assembler les réacteurs. Le passage de l'une à l'autre de ces configurations est justifié dans la partie II.

Les figures 2.23 et 2.24 décrivent l'ensemble des étapes nécessaire dans le cas de chacune des configurations. La différence principale concerne les matériaux de départ. Si la

première configuration¹⁸ utilise une lame (avec électrode en or) et une lamelle (avec électrode en ITO), la seconde configuration remplace la lame par une lamelle collée sur une lame (qui ne sert alors que de support rigidifiant) afin que l'électrode se retrouve sur la face extérieure du verre par rapport au canal.

IV.3.1 Introduction de la NOA liquide

Le étapes suivantes sont similaires. Le moule négatif du canal en PDMS a été plaqué sur le support choisi, et des gouttes de NOA liquide ont été déposées sur son pourtour afin qu'elles entrent par capillarité dans toutes les cavités laissées libres par le moule. Il s'agit de l'étape la plus complexe et la plus délicate, qui nécessite beaucoup de réflexion en amont et une attention au plus petit détail. Toutefois, un avantage certain de cette méthode est que le PDMS a une très bonne adhérence sur le verre et ne peut donc pas glisser tangentiellement à la surface. Il peut ainsi rester en place durant toute la durée du procédé.

La difficulté vient du fait que ce sont les parties correspondantes au canal qui sont en contact avec le support en verre, et donc qui bloquent la progression de la NOA. Par conséquent, il n'est pas possible de réaliser de canal dont une partie est fermée sur elle-même, car la NOA ne pourrait pas pénétrer à l'intérieur de la zone circonscrite par le canal. Un exemple de structure non-réalisable est illustré par les canaux parallèles de la figure 2.25a : la NOA ne peut pas entrer entre deux canaux pour les séparer.

Même sans être totalement fermées, certaines zones peuvent également être impossibles à atteindre par la NOA de cette manière. Il suffit en effet que le liquide bouche tous les orifices par lesquels pourrait s'échapper l'air initialement présent. Un très bon exemple est la structure en serpentín adoptée par notre réacteur (voir figure 2.25b). Nous avons contourné ce problème en utilisant une des caractéristiques du PDMS qui est sa perméabilité aux gaz. Ainsi, en stockant les moules en PDMS sous une cloche à vide, de laquelle ils sont retirés juste avant leur utilisation, l'air éventuellement bloqué dans certaines parties a pu être efficacement aspiré dans le moule, permettant à la NOA de pénétrer jusqu'au bout de nos structures. Toutefois, cet effet reste limité, et il n'a pas dispensé de tenir compte de ces limitations lors du dessin de la géométrie du canal.

Une alternative permettant de pallier ces limitations consiste à déposer de la NOA directement sur le support en verre, puis de venir y presser le moule en PDMS¹⁹. La NOA peut ainsi atteindre toutes les structures, et les quelques micro-bulles résiduelles

18. Cette première configuration correspond qualitativement aux précédents travaux de ZHANG [230] et ZHANG et al. [231], légèrement améliorés.

19. En fait, cette méthode est chronologiquement la première à avoir été utilisée, avant d'être remplacée par la méthode par capillarité.

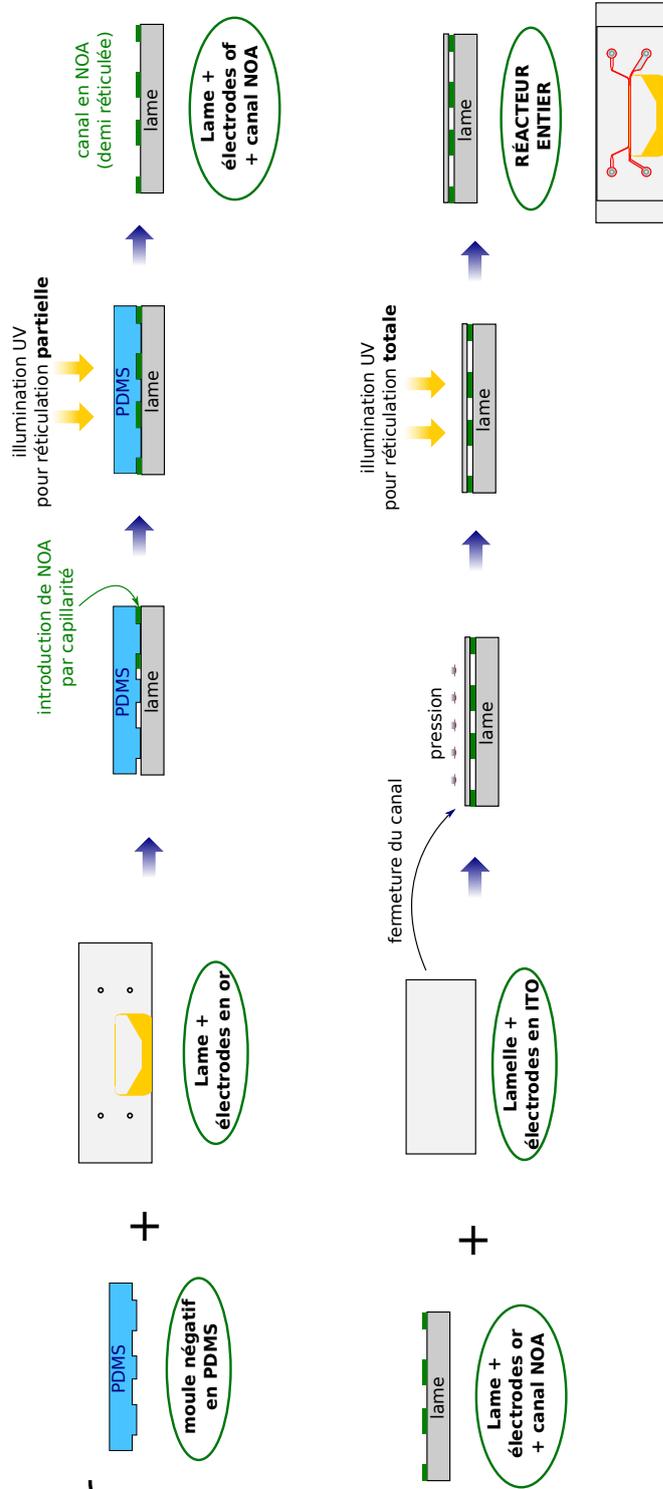


Figure 2.23 – Étapes de la fermeture du canal dans le cas de la première configuration. Elles sont illustrées ici sans marche dans le canal, et dans le cas d'un unique canal rectiligne de 2 cm au milieu de la lame.

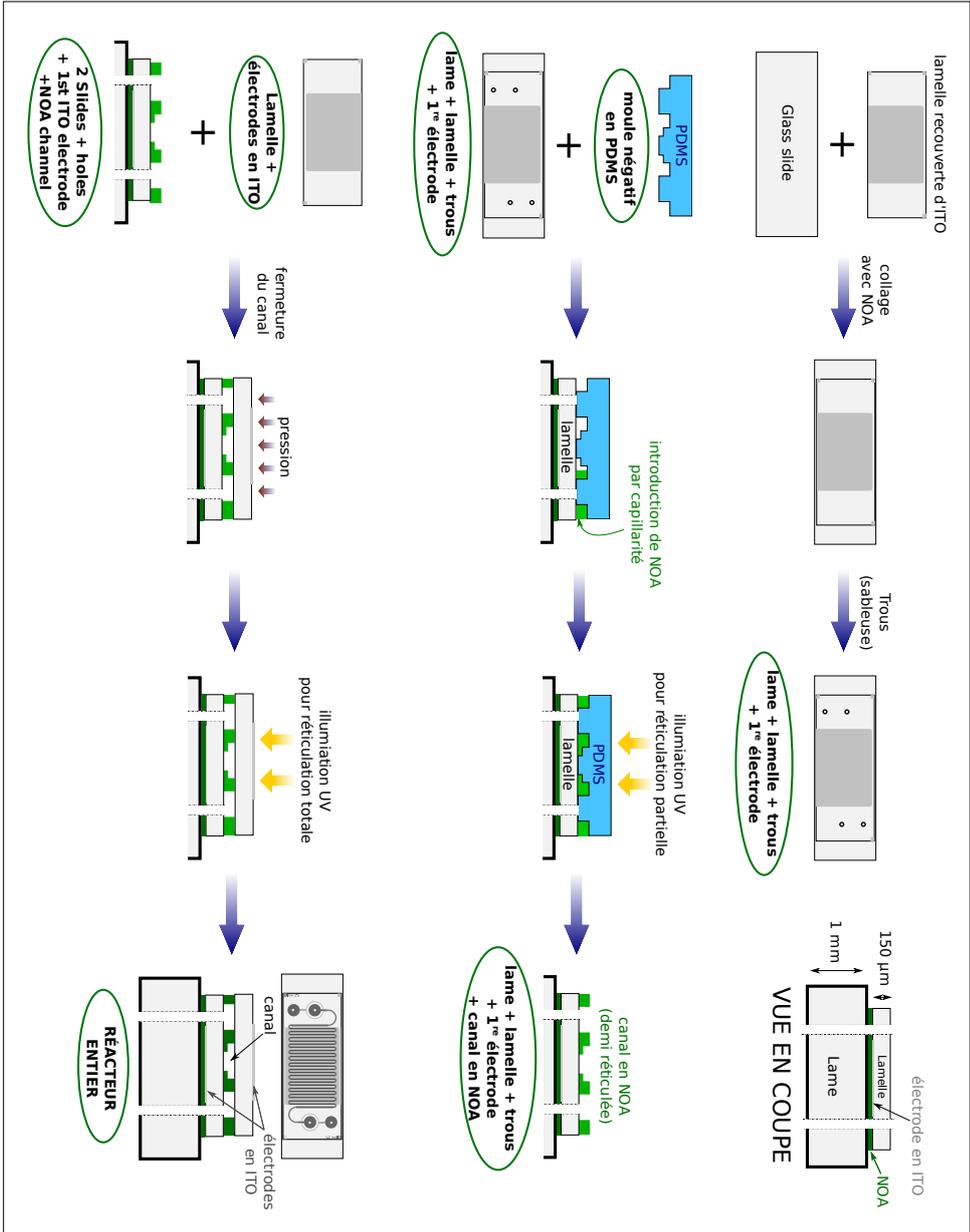
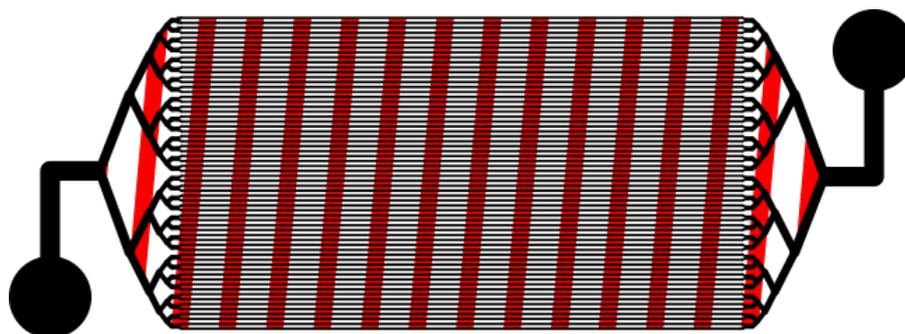
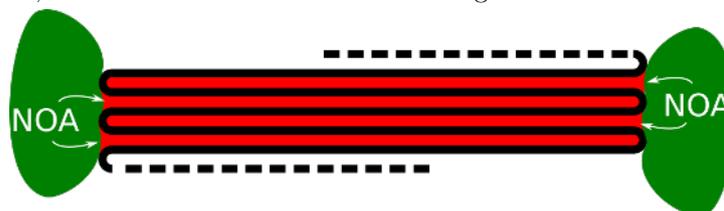


Figure 2.24 – Étapes de la fermeture du canal dans le cas de la seconde configuration. Elles sont illustrées ici avec une marche dans le canal, et dans le cas du canal en serpentin présenté dans le paragraphe III.1.3.



(a) Géométrie impossible à réaliser par la méthode d'insertion de NOA par capillarité, car la zone hachurée en blanc et rouge est inaccessible à la NOA.



(b) Les serpentins de notre réacteur présentés sur la figure 2.14 sont en théorie impossible à réaliser car la NOA enferme l'air présent dans les parties en rouge. Cette limitation peut en fait être surmontée grâce à la perméabilité du PDMS aux gaz.

Figure 2.25 – Illustration des limites de la méthodes d'insertion de la NOA par capillarité. Les canaux, c'est-à-dire les endroits où le moule en PDMS touche le support de verre sont en noir. Les parties libres (mais contenant de l'air) sont en blanc : elles sont censées devenir les murs du canal une fois remplies de NOA.

(et presque inévitables) sont aspirées par le PDMS. Malheureusement, cette technique présente au moins deux défauts. Premièrement, une fine couche de NOA liquide reste entre le verre et le PDMS qui glisse alors très facilement sur sa surface. Cette lubrification rend très hasardeuse la manipulation de l'ensemble, et presque impossible un alignement fiable entre le canal et les trous (ainsi que les éventuelles électrodes) de la lame de verre. Deuxièmement, il n'est pas possible d'assurer l'homogénéité de l'épaisseur de cette couche liquide sur l'ensemble du réacteur. Or, si la distance inter-électrode n'est pas homogène, il est très probable que la décharge ne le soit pas non plus.

IV.3.2 Réticulation de la NOA

Une fois que la NOA liquide a rempli tout l'espace laissé disponible, sa réticulation est réalisée par une illumination à une lampe UV de 365 nm. La clé de la méthode des autocollants microfluidiques est de ne pas réticuler totalement la NOA à ce stade. En effet, nous l'avons soumise à un éclairage de seulement 85 mJ.cm^{-2} (à travers le moule en PDMS d'environ 1 cm d'épaisseur), ce qui a eu pour effet de rendre la NOA suffisamment

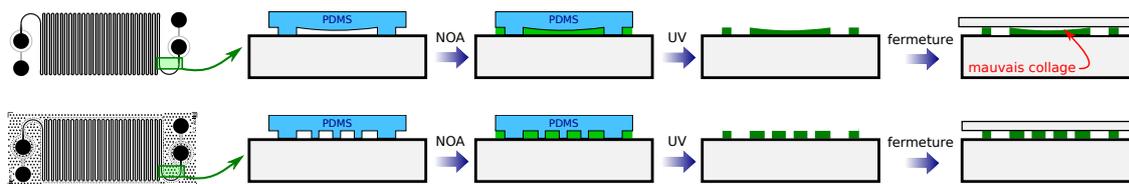


Figure 2.26 – Illustration du phénomène d'effondrement du moule en PDMS (haut), et de l'utilisation de piliers artificiels pour s'assurer de la planéité de la NOA (bas).

rigide pour garder la forme imprimée par le moule, tout en lui faisant garder un caractère « collant ».

Ainsi, une fois le moule en PDMS retiré (le PDMS ne colle pas à la NOA), nous avons déposé une lamelle (avec électrode du côté extérieur) à la surface de la NOA ayant pris la forme du canal, et soumis à une pression homogène de 1 à 2 bar dans une presse. La lamelle a adhéré à la NOA, et l'adhésion est rendue permanente par une immédiate illumination UV qui termine la réticulation de la NOA (voir figures 2.23 et 2.24).

Enfin, un dernier point délicat est la flexibilité du PDMS, qui a eu tendance à s'effondrer entre ses points d'appuis sur le support, comme montré sur la figure 2.26, ce qui entraîne des problèmes de collage lors de la fermeture du canal. La parade a consisté à introduire, dès le dessin du masque du canal, des piliers artificiels afin qu'il n'y ait jamais de distance trop grande entre deux points de contacts avec le support.

IV.4 Mise en place des connectiques

IV.4.1 Connectiques fluidiques

Nous avons utilisé, pour les gaz comme pour les liquides, des tuyaux en PTFE 1/16" ($\varnothing_{\text{int}} = 0,8 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{ext}} = 1,59 \text{ mm}$) et des connectiques "Nanoport" (IDEX Health & Science LLC.) en polymère PEEK qui offre une excellente résistance chimique. Les parties femelles de ces connectiques ont été collées par de la colle époxy au niveau des trous percés dans le réacteur pour permettre l'assemblage des tuyaux sur les entrées/sorties du réacteur.



Figure 2.27 – Photographie des nanoports femelle qui sont collés sur les réacteurs.

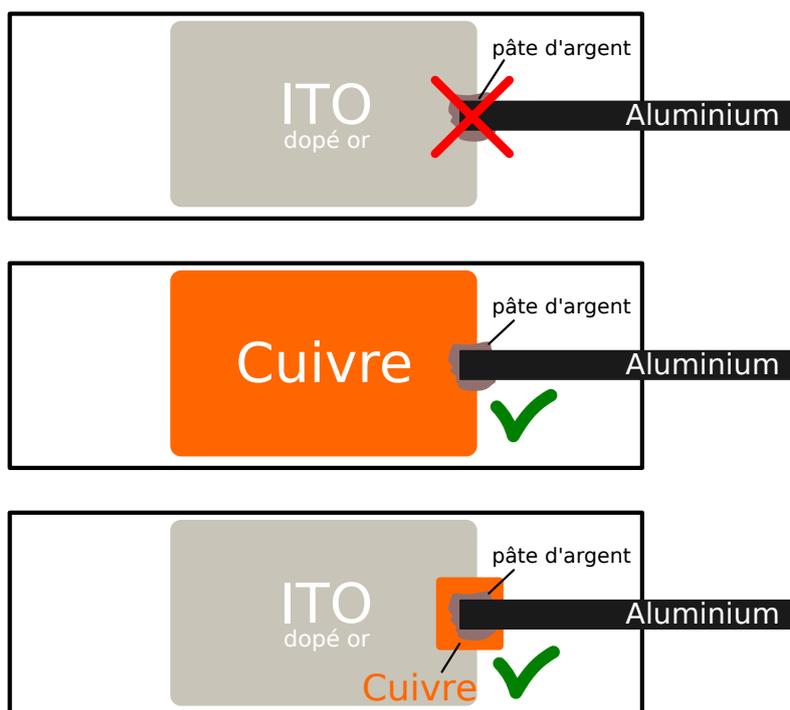


Figure 2.28 – Règles à respecter pour la connexion des électrodes lors de l'utilisation d'une excitation haute tension nanopulsée.

IV.4.2 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 rubans d'aluminium sur une partie de l'électrode au moyen de pâte d'argent qui assure un bon contact, le tout étant maintenu par du ruban adhésif. Des pinces crocodile ont ensuite permis de contacter les bandes d'aluminium.

Si ce protocole est satisfaisant dans la plupart des cas, l'utilisation d'une excitation haute tension nanopulsée requiert une excellente qualité de conduction entre la pâte d'argent et la couche mince. Nous avons constaté qu'elle n'est pas suffisante dans le cas des films ITO dopés à l'or, probablement en raison de la faible conductivité de la partie de surface qui ne contient pas d'or. Cette résistance de contact est alors la source d'une différence de potentiel transitoire suffisamment intense pour créer des petites étincelles et endommager la couche mince, jusqu'à la détruire complètement de proche en proche par décharges successives. Il est donc nécessaire d'utiliser des électrodes métalliques pour faire ces connexions, mais cela fait perdre l'avantage de la transparence. Nous avons remarqué que le dépôt d'une couche métallique sur un coin de l'électrode en ITO peut aussi suffire (voir figure 2.28).

IV.4.3 Isolation électrique des électrodes

Comme au moins une électrode en ITO se trouve à l'extérieur du réacteur, exposée à l'air, l'utilisation de tension suffisamment élevée se traduira non seulement par des décharges à l'intérieur du réacteur mais aussi par des décharges de surface au-dessus des électrodes. Ce phénomène est appelé décharge à barrière diélectrique de surface (voir les références [56, p.R17-R18][94, p.8-9], et quelques exemples [97, 185]). Il se produit préférentiellement sur le bord de l'électrode, et le plasma ainsi généré détruit progressivement cette couche mince. Pour pallier ce problème, nous avons entièrement couvert les électrodes extérieures par une couche isolante de NOA.

V Caractérisation de l'hydrodynamique

V.1 Description du matériel utilisé

Les écoulements microfluidiques diphasiques sont connus pour être plus faciles à maîtriser et plus stables lorsqu'ils sont contrôlés en pression, particulièrement dans la réalisation de bulles ou de gouttes. Nous avons donc commencé par utiliser un contrôleur de pression Fluigent. Cependant, puisque notre objectif est d'évaluer la réactivité du plasma dans notre réacteur, il est important de maîtriser les temps de séjour, et donc les débits.

Nous avons donc choisi d'utiliser, pour le côté gaz, un contrôleur de débit massique (Bronkhorst EL-FLOW) et, pour le liquide, un pousse-seringue (kdScientific Legato 180).

V.2 Résistance hydrodynamique

V.2.1 Mesures expérimentales

Les écoulements diphasiques stables observés montre une étonnante constance sur une longueur de 1 m, alors que les pertes de charge dans les deux phases devrait progressivement modifier l'équilibre de l'interface. Pour comprendre ce phénomène, nous avons étudié la résistance hydrodynamique du canal.

En raison de la petite section ($\sigma = 0,034 \text{ mm}^2$) de notre canal et sa grande longueur ($L = 1,1 \text{ m}$), nous attendons une grande résistance hydrodynamique. Nous ne pouvons en effet dépasser un débit de gaz de quelques $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ avec un contrôleur de débit alimenté par une pression de 2 bar.

Des mesures expérimentales de la résistance hydrodynamique du gaz ont été réalisées sans écoulement de liquide, puis avec des écoulements de liquides à plusieurs débits. La pression a été imposée grâce à un contrôleur de pression Fluigent, et le débit a été mesuré avec un contrôleur de débit, placé entre le contrôleur de pression et le réacteur, et en position totalement ouverte. Les mesures de débits ont été vérifiées à l'aide d'un débitmètre à bulles placé en sortie du réacteur. Les points expérimentaux sont affichés dans la figure 2.30.

V.2.2 Simulation, numérique

Ces mesures ont été mises en regard des résultats de simulation numérique avec le logiciel COMSOL Multiphysics.

Dans un premier temps, une simulation d'écoulement en gaz seul a été effectuée. Une évaluation du nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho l v}{\eta} \sim 10$ de l'écoulement indique qu'il est

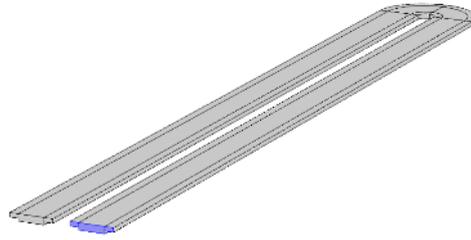


Figure 2.29 – Schéma de la section de canal modélisée sous COMSOL Multiphysics, comprenant un demi-tour et deux demi-longueurs rectilignes. Le réacteur total est considéré comme une mise en série de 57 de ces sections.

laminaire²⁰. Nous avons considéré un écoulement laminaire de gaz seul, dans différentes conditions.

Pour évaluer l'impact éventuel des demi-tours sur l'écoulement, nous avons simulé soit dans un canal droit de longueur L , soit une succession de demi-tours (représenté sur la Fig. 2.29), avec une condition de non glissement sur les parois (« noslip »). Les résultats sont présentés dans la table 2.2 et sur la figure 2.30a.

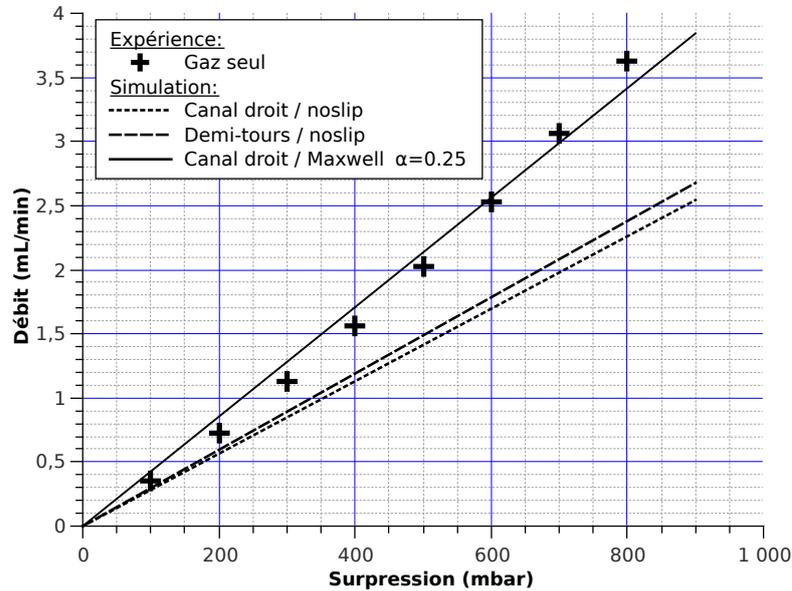
Étonnamment, les demi-tours offrent une moins grande résistance hydraulique qu'un canal droit dans le cas d'un écoulement laminaire. Cependant, les valeurs de résistance hydrodynamique obtenues dans ces deux cas sont trop élevées par rapport aux mesures expérimentales.

Nous avons donc modifié les conditions aux limites, et trouvé qu'une condition de glissement de type Maxwell avec un coefficient d'accommodation²¹ $\alpha = 0.25$ reproduit assez bien les valeurs expérimentales (table 2.2 et figure 2.30a).

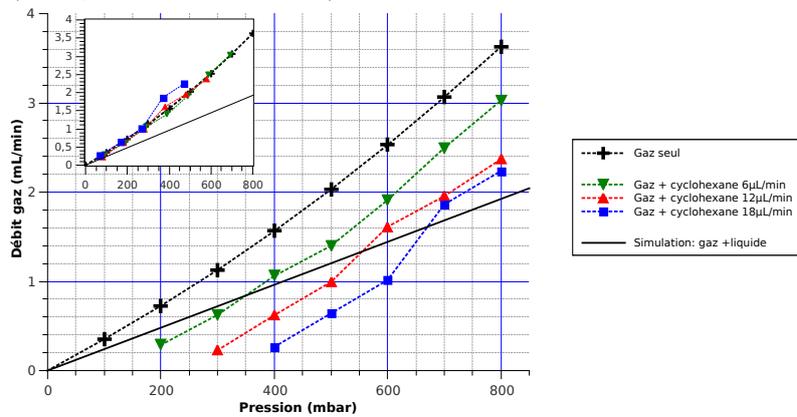
Deuxièmement, une simulation a tenté de modéliser un écoulement de liquide occupant les espaces dédiés (les marches) et ne laissant libre au gaz que l'espace central d'une section $80\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$. La condition aux limites des parois a été définie par la condition de Maxwell déterminée ci-dessus, et la surface du liquide devrait être considérée comme se déplaçant à la vitesse moyenne du liquide (condition « sliding wall »). En fait, comme les débits utilisés pour le liquide sont de deux ordres de grandeur plus petits que ceux des gaz, nous pouvons considérer que le liquide est immobile vu par le gaz (condition

20. Pour un gaz, les ordres de grandeur sont $\eta \sim 10^{-5}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ et $\rho \sim 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, la taille caractéristique de l'écoulement est $l \sim 100\ \mu\text{m}$ et sa vitesse typique est de $v \sim 1\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce qui donne $Re \sim 10$, suffisamment petit pour considérer que nous sommes en régime laminaire.

21. Le coefficient d'accommodation α représente la fraction des molécules de gaz qui sont réfléchies de manière diffuse, tandis que $1 - \alpha$ est la fraction qui subit une réflexion spéculaire. Ce coefficient dépend de la composition et de la nature du gaz, ainsi que de la nature et de l'état des parois solides.



(a) Écoulement gaz seul : points expérimentaux et simulations en prenant en compte un canal droit ou une succession de demi-tours (sans glissement aux parois) puis en relâchant cette contrainte.



(b) Caractéristiques d'un écoulement de gaz avec des écoulements de cyclohexane de différents débits, et comparaison avec la simulation. Dans l'encart, les courbes correspondant à 6, 12 et 18 $\mu\text{L}/\text{min}$ ont été décalées de respectivement 110, 220 et 330 mbar et coïncident avec la courbe sans liquide. Pour des grandes valeurs de débit liquide et gaz, l'écoulement est beaucoup moins stable, ce qui explique l'écart des points par rapport à la tendance observée.

Figure 2.30 – Comparaison entre expérience et simulation pour l'écoulement de gaz avec (b) ou sans (a) écoulement de liquide. Les pressions sont comptées par rapport à la pression atmosphérique qui est la pression à la sortie du réacteur.

Table 2.2 – Valeurs de résistance hydrodynamique simulées par COMSOL Multiphysics dans différentes conditions.

	Conditions	Résistance hydrodynamique (mbar.min.mL ⁻¹)
Gaz seul	Canal droit / noslip	354
	Demi-tours / noslip	336
	Canal droit / Maxwell $\alpha = 0.25$	234
Gaz + liquide	Avec cyclohexane / sliding wall	433
	Avec cyclohexane / slip	416

« slip »), et il est *a priori* peu probable que le débit de liquide influe sur la résistance hydrodynamique de l'écoulement de gaz. La simulation sous COMSOL a confirmé cette hypothèse en calculant la perte de charge en gaz (débit gazeux 1 mL.min⁻¹) pour trois débits de liquide :

Débit de liquide ($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Vitesse de glissement du liquide (m.s ⁻¹)	Perte de charge totale (mbar)
6	1×10^{-2}	429
12	2×10^{-2}	428.4
18	3×10^{-2}	427.8

Nous avons alors considéré le liquide comme un mur immobile pour le gaz. En faisant cette hypothèse, nous avons trouvé une résistance hydrodynamique moyenne de 427 mbar.min.mL⁻¹, reproduite dans la table 2.2.

Aucune des courbes expérimentales ne correspond à la résistance hydrodynamique calculée (en trait plein sur la figure 2.30b). Tout se passe comme si l'écoulement gazeux était grandement facilité, jusqu'à être équivalent à un écoulement prenant toute la section du canal, y compris l'espace utilisé par le liquide. Une explication pourrait être que, pour un plus grand débit de gaz, la pression plus importante dans le gaz repousse l'interface gaz-liquide et agrandit ainsi la section d'écoulement disponible pour lui gaz, ce qui peut contribuer à abaisser la résistance hydrodynamique mesurée. Mais l'observation de l'écoulement montre justement que cette déformation reste faible (c'était le point de départ de cette partie).

Une autre hypothèse consiste à faire intervenir des effets d'évaporation qui viendraient

modifier la pression tout au long du canal. En effet, de tels effets sont invoqués par AOTA et al. [9] pour expliquer le désaccord expérience/modèle dans le cas d'un micro-écoulement diphasique gaz-liquide. De tels phénomènes complexes pourraient aussi expliquer pourquoi l'aspect de l'interface gaz-liquide ne varie pas le long du canal, alors que l'évolution de la différence de pression dans les deux phases²² devrait faire se déplacer cette interface.

Enfin, il faut noter que les courbes de la figure 2.30b ont la même pente que la courbe sans liquide, mais avec une surpression non nulle à débit nul. Nous avons montré dans l'encart de la figure 2.30b qu'elles sont chacune décalées d'une même pression de 110 mbar à chaque augmentation de $6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ du débit de liquide. Nous interprétons ce résultat comme une conséquence de la pression exercée par le pousse-seringue, et qui est en première approximation proportionnelle au débit de liquide imposé. Nous concluons alors que le pousse-seringue exerce une pression de $18 \text{ mbar}/\mu\text{L}/\text{min}$, soit $18 \times 10^3 \text{ mbar}/\text{mL}/\text{min}$.

Le graphique 2.30b permet ainsi d'estimer la pression à l'entrée du réacteur en fonction des débits à la fois de gaz et de liquide.

V.3 Influence de la décharge plasma sur la stabilité de l'écoulement

Même si la géométrie mise au point a permis d'obtenir un écoulement diphasique stable sur une certaine gamme de pressions et/ou débits, la réalisation d'une décharge plasma a provoqué certaines déstabilisations (figure 2.31).

Dès l'activation de la haute tension (voir chapitre 3), l'écoulement de liquide est plus ou moins perturbé par ce que nous pensons être des effets d'électromouillage [114, 148] : le liquide, qui est un diélectrique, se polarise sous l'effet du champ électrique et, puisqu'il est aussi déformable, il tend à s'étaler afin de maximiser son aire face aux électrodes. Dans ce cas, c'est la haute tension et non le plasma en tant que tel qui est responsable de la déstabilisation. Il est évidemment délicat de tester cette hypothèse car il faudrait pouvoir comparer, pour une même tension, le cas avec et sans plasma. Or, aux tensions où l'effet déstabilisant est vraiment visible ($> 3 \text{ kV}_{\text{pp}}$), une décharge est toujours produite, peu importe le type de gaz introduit.

Nous avons cependant pu confirmer cette hypothèse grâce à l'utilisation d'un générateur nano-pulsé où la durée de la haute tension est trop faible ($< 200 \text{ ns}$) pour agir sur le liquide en raison de son inertie. Dans ce cas, aucune déstabilisation n'a été observée.

En travaillant avec de fortes puissances, nous avons également observé la formation de bulles de gaz au sein de l'écoulement de liquide, et qui restent localisées contre le mur

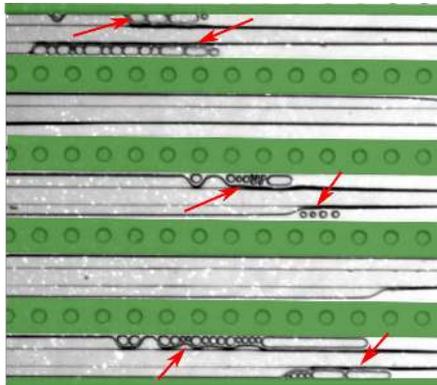
22. Dans le cas d'un débit de liquide de $6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et de gaz de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le liquide passe de 110 mbar à l'entrée à 0 mbar à la sortie, tandis que le gaz passe de 380 mbar à 0 mbar. En admettant que la chute de pression est linéaire, la différence de pression entre les deux phases tend à décroître lors de la progression dans le canal.



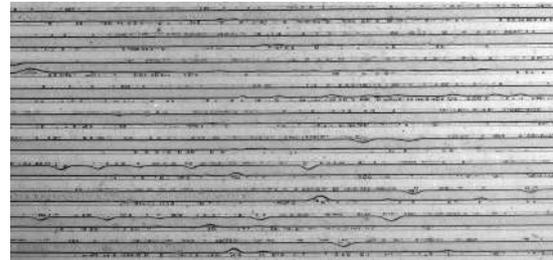
Figure 2.31 – Écoulement d’argon ($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) et de cyclohexane ($6 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$). En haut, le liquide (plus foncé) reste bien des côtés du gaz (plus clair). En bas, avec une excitation AC de 5 kHz et 6 kV_{pp} , le liquide envahit la partie centrale, et va même jusqu’à l’occuper préférentiellement.

(figure 2.32a). Nous avons pensé qu’elles pouvaient provenir d’effets du type électrospray (où un fort champ électrique peut déformer une interface gaz-liquide jusqu’à créer des gouttelettes ou des bulles) mais nous n’avons observé aucun phénomène violent de création de bulles. Lors de l’utilisation d’une excitation nano-pulsée en plasma de O_2 , nous avons également observé ces bulles, malgré l’absence de déstabilisation à une grande échelle de l’interface (figure 2.32b). L’hypothèse retenue pour le moment est que ces bulles ne sont pas dues directement à la haute tension, mais plutôt au plasma lui-même. En particulier, nous verrons dans le chapitre 5 que des réactions qui ont lieu en phase liquide en présence d’un plasma de O_2 peuvent produire O_2 ²³. Si le cyclohexane est déjà saturé en dioxygène, nous pourrions alors avoir nucléations de bulles de O_2 . Les parois pourraient alors servir de point de nucléation, ce qui expliquerait pourquoi les bulles se trouvent sur les parois plutôt que dans l’écoulement de gaz.

23. Nous pensons à la réaction de dismutation des radicaux peroxy-cyclohexane qui sont transférés du gaz au liquide et y réagissent selon $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{O}_2$.



(a) Écoulement de cyclohexane dans le réacteur BiFlow 2.4 lors d'un plasma Ar/O₂ AC à 5 kHz et 6 kV_{pp}. Des chapelets de bulles sont formées au sein du liquide (flèches rouges). Une forte déstabilisation a lieu car l'écoulement de liquide est interrompu par endroits.



(b) Écoulement de cyclohexane de de O₂ où le plasma est généré par des impulsions de 9,5 kV d'une durée 100 ns et avec une fréquence de répétition de 500 Hz. Il y a génération de bulles mais pas de déstabilisation notable de l'écoulement.

Figure 2.32 – Formation de bulles dans le liquide.

VI Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la fabrication d'une puce microfluidique capable de répondre à l'objectif concluant le chapitre précédent, et qui comporte deux spécificités. La première est la capacité de stabiliser un écoulement diphasique parallèle gaz-liquide sur des longueurs de l'ordre du mètre. La seconde est d'intégrer des électrodes transparentes en ITO pour déclencher un plasma (une DBD) dans l'écoulement de gaz tout en permettant un diagnostic optique de l'écoulement et de la décharge.

Nous avons expliqué l'importance d'avoir à la fois un écoulement du liquide à traiter et du gaz où est généré le plasma, afin de renouveler ce dernier lorsqu'il s'agit d'un gaz chimiquement actif (comme O_2 dans notre cas). Or, nous voulons que ces écoulements soient réguliers et contrôlés. Nous avons alors présenté les différentes façons de stabiliser un écoulement diphasique. Les solutions chimiques de traitement des surfaces étant incompatibles avec l'utilisation d'un plasma, nous avons eu recours à une géométrie particulière où la section du canal présente une forme en « marche ». Cette forme piège la ligne triple entre le gaz et le liquide, dont nous avons brièvement décrit la physique.

Les nombreuses étapes de la fabrication d'un micro-réacteur ont ensuite été expliquées. Elle utilise des procédés qui sont des standard de micro-fabrication : lithographie des canaux en résine SU8, structuration et réticulation d'une couche de colle NOA entre deux lamelles après passage par un moule intermédiaire en PDMS, dépôt d'électrodes par pulvérisation cathodique (ITO) ou évaporation sous vide (or) avec localisation par lithographie et méthode de *lift-off*. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation conjointe de toutes ces techniques pour une même puce.

Malgré la réussite indéniable de la fabrication de ces réacteurs, la présence d'un polymère tel que la NOA pose un certain nombre de problèmes : elle peut réagir avec le plasma (directement ou indirectement), son hydrophobicité rend difficile la stabilisation d'un écoulement aqueux, et elle réduit le nombre de composés utilisables, que ce soit comme réactif ou comme liquide de nettoyage du canal. L'utilisation de réacteurs entièrement en verre peut résoudre l'ensemble de ces problèmes, mais ils n'ont été obtenus que tardivement car ils ont nécessité en amont toute la démarche de prototypage décrite dans ce chapitre.

Nous avons également fait remarquer le comportement étonnant des écoulements qui présentent une perte de charge trop faible par rapport à ce qu'elle devrait être, et où la position de l'interface gaz-liquide est remarquablement stable tout au long du canal. Après une brève étude expérimentale et numérique, nous avons émis l'hypothèse d'un rôle important joué par les phénomènes d'évaporation, et souligné l'importance de prendre en

compte la perte de charge à la fois du gaz et du liquide pour obtenir la pression à l'entrée du réacteur.

Enfin, une certaine déstabilisation de l'écoulement a été mise en évidence. Elle est induite par les forts champs électriques et varie selon les tensions et les fréquences utilisées. Ces déstabilisations peuvent être réduites en utilisant une excitation nano-pulsée où le champ électrique n'a pas le temps d'agir sur le liquide en raison de son inertie.

Nous avons donc obtenu un réacteur microfluidique capable de stabiliser un écoulement diphasique gaz-liquide. La partie hydrodynamique étant maîtrisée, nous devons nous pencher sur la génération de plasma dans ce réacteur.

CHAPITRE 3

DÉCLENCHEMENT ET
CARACTÉRISATION
DES DÉCHARGES PLASMA

Contenu du chapitre 3

I	Production de la haute tension	90
I.1	Haute tension AC	90
I.2	Montage « micro-pulsé »	92
I.3	Génération de haute tension nano-pulsée	94
II	Types d'électrodes	95
II.1	DBD simple	95
II.2	DBD double	100
III	Propriétés des décharges	102
III.1	Régime principal : DBD de type Townsend	102
III.2	Régime marginal : micro-décharges	106
III.2.1	Premières observations	106
III.2.2	Dépendance en tension	106
III.2.3	Mise en évidence de l'effet mémoire	108
III.3	Propagation de la décharge	113
III.4	Micro-décharges et chimie	115
III.5	Réacteurs en verre	115
IV	Modélisation électrique de la décharge	119
IV.1	Motivation	119
IV.2	Mesure expérimentale	120
IV.3	Modélisation numérique	120
IV.4	Modélisation analytique	122
IV.4.1	En l'absence de décharge	122
IV.4.2	En présence de décharge	124
IV.5	Applications du modèle	124
V	Bilan énergétique	128
V.1	Mesure de la puissance électrique fournie au réacteur	128
V.1.1	Mesure de la puissance par intégration	128
V.1.2	Mesure de la puissance par la méthode de Lissajous	129
V.2	Simulation de la puissance dissipée par la décharge	131
V.3	Échauffement de l'électrode d'ITO	132
V.4	Échauffement du diélectrique	135
V.5	Exothermicité de la réaction	135
V.6	Bilan	136
V.7	Simulation de l'échauffement du réacteur	137
VI	Conclusion	140

Dans ce chapitre, les micro-réacteurs fabriqués au chapitre précédents sont dans un premier temps considérés uniquement comme des réacteurs plasma. C'est la décharge qui est le centre de notre attention, avant d'aborder les questions plus complexes de réactivité chimique.

Nous commençons par décrire les sources de haute tension utilisées pour déclencher les décharges dans les micro-réacteurs, et nous justifions également les choix d'évolution des électrodes et leur influence sur la décharge.

Sur l'exemple d'une décharge d'argon, nous montrons que le régime principalement rencontré est celui de décharges diffuses de type Townsend, dont nous précisons les caractéristiques grâce à des mesures expérimentales et à une simulation numérique sous COMSOL Multiphysics. Un régime de type micro-décharges est mis en évidence pour des conditions expérimentales inattendues, et même si nous montrons qu'un tel régime est inaccessible en présence de composés organiques, son étude est aussi un prétexte pour observer le comportement spécifique d'une décharge plasma dans un espace confiné selon deux dimensions. Une modélisation électrique de la décharge est proposée, mais il n'a pas pu être établi de cohérence parfaite entre mesures expérimentales, simulation numérique et modélisation analytique.

Nous établissons enfin un bilan énergétique du micro-réacteur en mettant en évidence les différentes sources d'échauffement, et leurs importances relatives. Nous explicitons les méthodes électriques de mesure de la puissance injectée dans le micro-réacteur et nous relierons enfin cette puissance à l'échauffement afin de disposer d'une température de réacteur fiable pour les modélisations de cinétiques chimiques.

I Production de la haute tension

Dans nos expériences en microréacteur plasma, nous avons utilisé les régimes AC et pulsé, dont les tensions ont été imposées entre les électrodes en ITO.

I.1 Haute tension AC

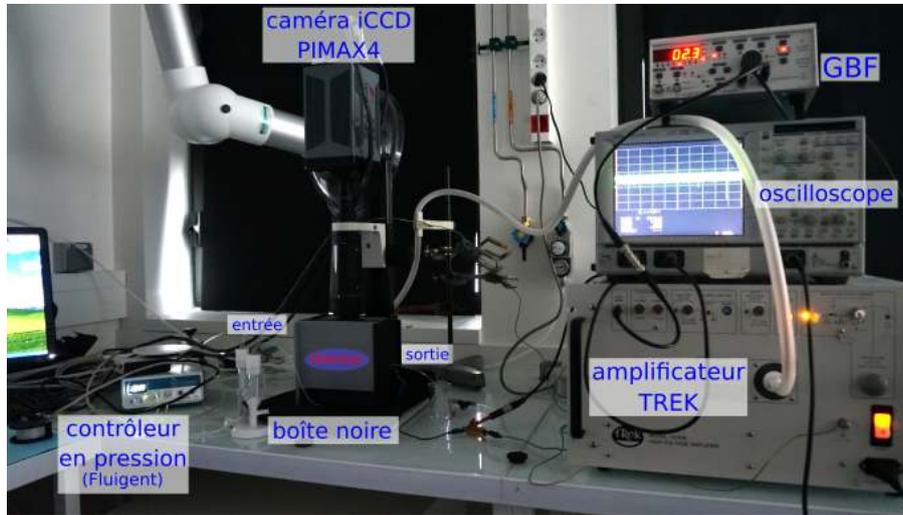
L'excitation sinusoïdale à des fréquences proches du kHz est fréquemment rencontrée dans les expériences de microplasmas en raison de sa simplicité de mise en place et de sa robustesse [4, 54, 87, 120, 192, 211, 224].

Un premier moyen d'obtenir une haute tension est d'utiliser un amplificateur commercial. Nous avons utilisé un appareil TREK 10/40A, réalisant une amplification¹ par 1000 d'une basse tension produite par un générateur basse fréquence (GBF). Le montage utilisé est représenté sur la figure 3.1. Les fréquences utilisées ont varié entre 100 Hz à 10 kHz, mais la plupart des expériences ont été réalisées à 1 ou 2 kHz.

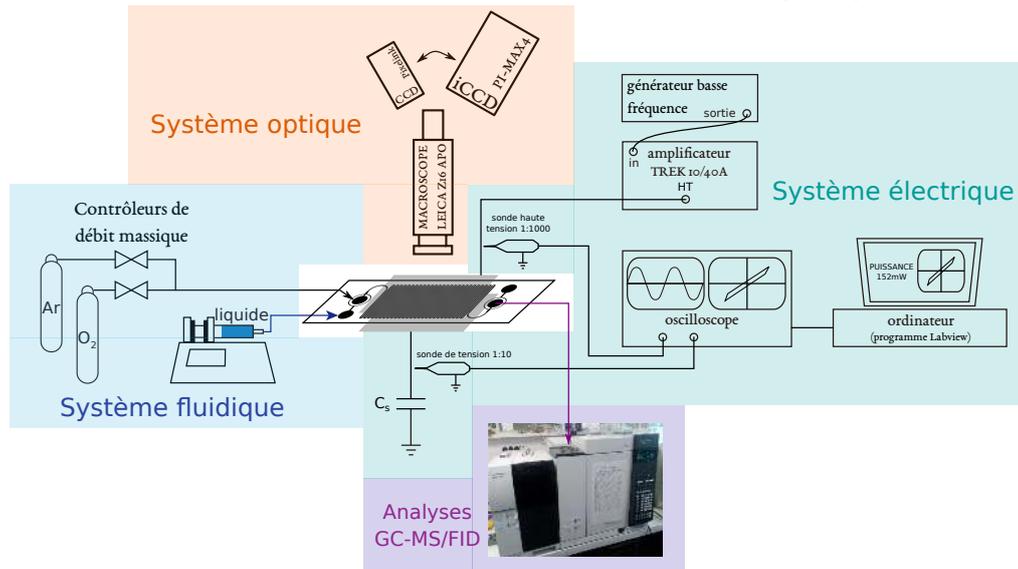
C'est le mode de déclenchement de la décharge qui a été utilisé pour la grande majorité des expériences, et son utilisation n'a pas posé de difficulté majeure². Dans la suite de ce chapitre, nous désignerons sous le terme « AC » les expériences qui ont été réalisées par ce moyen.

1. Dans les limites de sa vitesse de balayage maximale qui a été estimée expérimentalement à $500 \text{ V} \cdot \mu\text{s}^{-1}$.

2. Les seuls écueils que nous avons rencontrés ont concerné des échauffements localisés dus à un effet de pointe lors de l'utilisation des électrodes en or (voir § II, à des défaut préexistants dans le verre, ou à des décharges parasites, le plus souvent en surface à l'extérieur du réacteur. Ces dernières, en plus d'utiliser une partie de l'énergie injectée, provoquaient également l'abrasion des électrodes externes, il a été nécessaire d'isoler ces électrodes, ce qui a été fait au moyen d'une couche de NOA.



(a) Photographie du montage. Le réacteur est ici contenu dans une boîte noire pour détecter l'émission de lumière du plasma à l'aide de la caméra CCD intensifiée (iCCD).



(b) Schéma de l'installation entière, comprenant le système de production de la haute tension, l'alimentation en gaz et liquide, les caméras pour le diagnostic optique, et l'analyse du liquide sortant par chromatographie en phase gazeuse.

Figure 3.1 – Montage pour la génération du signal haute tension sinusoïdale avec un amplificateur TREK.

1.2 Montage « micro-pulsé »

Le montage AC avec amplificateur TREK présente une limitation. Lorsque la fréquence du signal est modifiée, non seulement la durée entre les décharges³ change, mais également la vitesse de variation du champ électrique. Or, cette vitesse de variation peut avoir une influence sur la dynamique des décharges. Nous ne pouvons donc pas étudier ces deux paramètres indépendamment.

Pour pallier ce problème, nous avons disposé d'un autre moyen de production de haute tension, toujours dans le régime AC de l'ordre du kHz, qui permet de découpler ces grandeurs.

Le premier étage est constitué par un module générateur d'impulsions PWM-OCXi v2.1⁴ qui peut, à partir d'une alimentation DC 12–30V, fournir des impulsions de longueur et de fréquence réglables indépendamment. Ce signal basse tension est ensuite envoyé dans un transformateur d'allumage de bougie de voiture, en sortie duquel nous avons obtenu l'excitation haute tension que nous avons envoyée sur le réacteur. Le montage est illustré sur la figure 3.2.

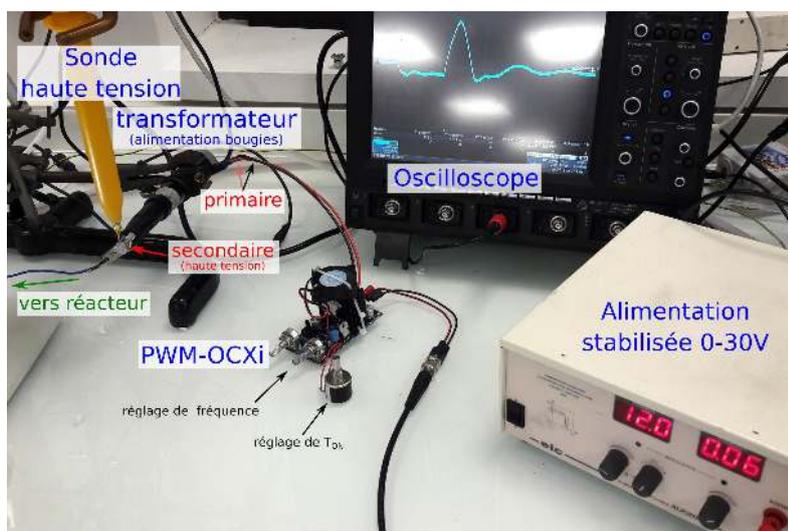


Figure 3.2 – Montage pour la génération du signal haute tension « micro-pulsé ».

La figure 3.3 montre l'allure du signal haute tension ainsi produit. En fonction de la durée pendant laquelle le primaire du transformateur est parcouru par un courant, le signal prend l'aspect, soit d'une sinusoïde amortie (t_{ON} court), soit d'une vraie impulsion (t_{ON} long), et son amplitude maximale augmente également avec cette durée.

3. Comme nous le verrons plus loin, les décharges se produisent deux fois pas période, entre-coupées de temps sans décharge.

4. <https://www.rmcybernetics.com/shop/cyber-circuits/pulse-modulator-ocxi>.

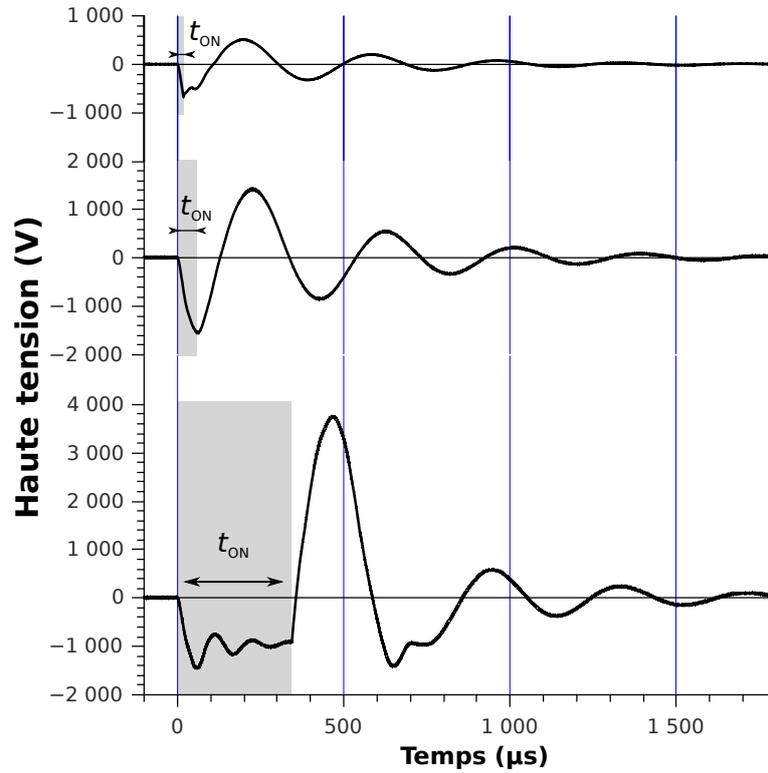


Figure 3.3 – Signal haute tension produit par le montage « micro-pulsé ». La durée t_{ON} correspond au temps pendant lequel le primaire est parcouru par un courant.

Une fois fixée la valeur de t_{ON} et la forme de l'impulsion, il est possible de faire varier de manière arbitraire sa fréquence de répétition (figure 3.4).

Notons que la vitesse de variation de la tension ne dépasse pas $500 \text{ V} \cdot \mu\text{s}^{-1}$, ce qui reste en-deçà des performances de l'amplificateur TREK. De ce point de vue, l'excitation obtenue se rapproche d'un morceau de sinusoïde de 3 kHz, mais dont il est possible de faire

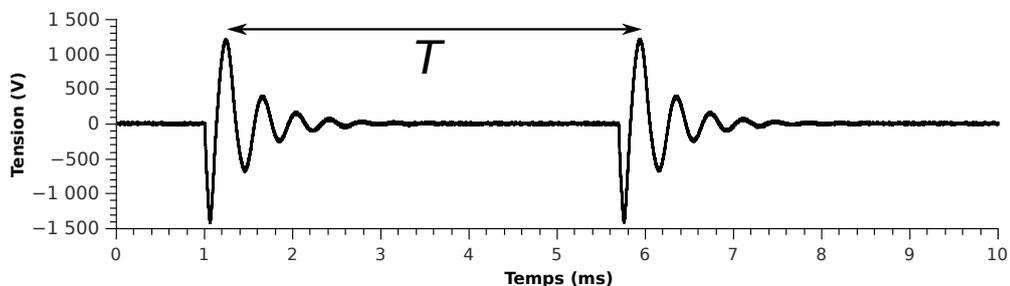


Figure 3.4 – Exemple de répétition du signal dans le montage « micro-pulsé », avec une période T .

varier la fréquence de répétition sans changer sa forme. En prenant en compte le temps t_{ON} , le temps de l'impulsion haute tension, et les oscillations ultérieures, nous n'avons pas pu travailler au-delà d'une fréquence de répétition de 1 kHz sans recouvrement des impulsions successives.

Dans la suite de ce travail, nous désignerons sous le terme « micro-pulsé » les expériences qui ont été réalisées par ce moyen.

I.3 Génération de haute tension nano-pulsée

Nous avons tenté d'utiliser des impulsions haute tension de 20 ns à 100 ns obtenues soit grâce à un générateur commercial, soit au moyen de générateurs fabriqués au laboratoire. Les diverses difficultés rencontrées lors de la fabrication et de l'utilisation de ces générateurs n'ont pas encore permis d'obtenir de résultats en terme de réactions chimiques.

De telles décharges seraient intéressantes à plusieurs égards. La brièveté de l'impulsion provoque une décharge simultanée dans tout le réacteur, avec potentiellement une énergie moyenne des électrons plus élevée car ils voient un champ électrique très fort qui n'a pas eu le temps d'être écranté. Nous nous attendons ainsi à observer une réactivité chimique différente. De plus, le champ électrique imposé étant nul entre les impulsions, il ne provoque pas de perturbation hydrodynamique.

II Types d'électrodes

Les décharges à barrière diélectrique que nous avons utilisées peuvent se caractériser par deux éléments. Premièrement le nombre de diélectriques insérés entre les électrodes métalliques. Dans le cas où une seule épaisseur de diélectrique est présente, cachant une électrode tandis que l'autre est au contact du plasma, nous parlerons de DBD *simple*. Si les deux électrodes sont séparées du plasma par un diélectrique, nous parlerons de DBD *double*. Deuxièmement, la forme donnée aux électrodes, c'est-à-dire la structuration du dépôt réalisé sur les lames ou lamelles de verre, peut évoluer et déterminer les lieux où se déclencheront les décharges.

II.1 DBD simple

Dans le cas des premières géométries fluidiques comprenant un seul canal rectiligne de 2 cm, nous avons gardé la configuration adoptée par les travaux précédents de l'équipe (voir aussi le schéma de la figure 3.5) :

une électrode en ITO de 60 nm d'épaisseur sur la face externe d'une lamelle de verre, suffisamment large pour couvrir tout le canal avec un peu de marge ;

une électrode en or de 100 nm d'épaisseur du côté intérieur du canal, en contact avec le plasma.

Les deux avantages historiques étaient :

- de pouvoir observer l'écoulement diphasique en transmission malgré l'opacité du dépôt d'or, grâce à la faible largeur de l'électrode (en forme de ligne droite) ;
- de faciliter le déclenchement du plasma, grâce à l'aspect filiforme de l'électrode qui devait permettre d'augmenter le champ électrique local en focalisant les lignes de champ (c'est ce qu'on appelle l'« effet de pointe ») et à la présence d'une seule barrière diélectrique.

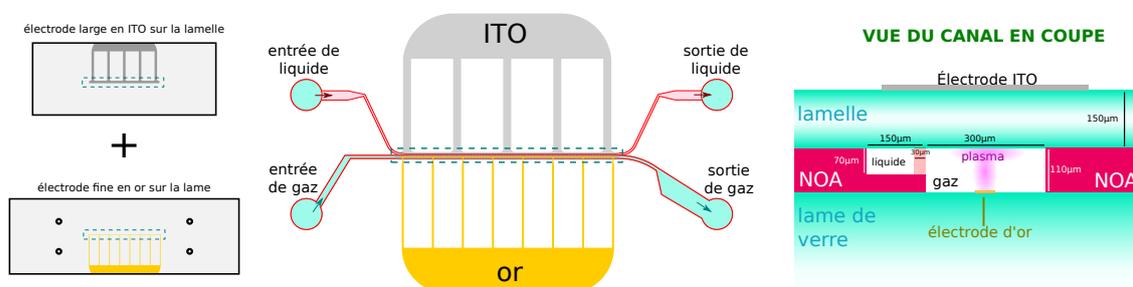


Figure 3.5 – Superposition des électrodes d'or et d'ITO au niveau du canal (rectangle pointillé).

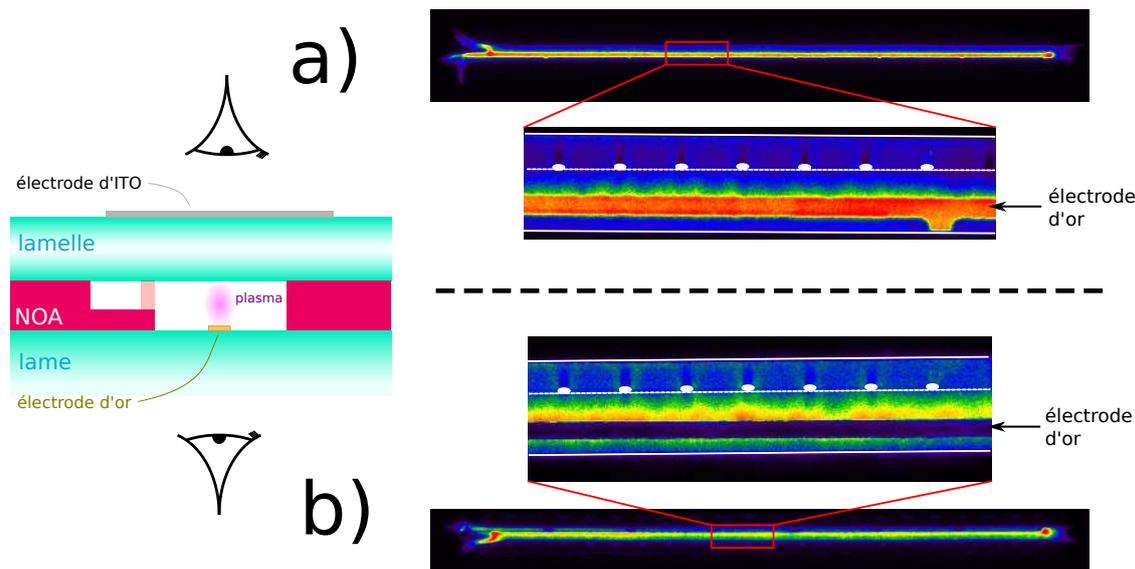


Figure 3.6 – Photographies en fausses couleurs d’une décharge avec de l’argon (pas de liquide) dans un réacteur BiFlow 1.5 avec une électrode externe en ITO et une fine électrode d’or interne. **a)** Prise de vue au travers de l’électrode d’ITO : la décharge est visible au niveau de l’électrode d’or. **b)** Prise de vue du côté de l’électrode d’or qui cache la partie principale de la décharge. La luminosité visible est uniquement la réflexion de la lumière produite par la décharge, comme l’indiquent les ombres portées des piliers (indiqués en blanc).

Si la décharge est ainsi effectivement facilitée, elle est également localisée à la surface de l’électrode en or (voir figure 3.6). Ceci est problématique parce que dans l’optique d’obtenir une réactivité chimique contrôlée, nous voulons idéalement que toutes les molécules « voient » le même environnement réactif. Nous pouvons aussi considérer que c’est une utilisation sous-optimale du volume de gaz disponible.

En fait, la décharge n’était même pas homogène sur toute la longueur du canal, et dépendait du débit du gaz, de son sens d’écoulement, et un fort effet de vieillissement a été observé (figure 3.7b). Et lorsque de l’eau liquide a été injectée, la décharge a été encore plus difficile à déclencher. D’une tension de claquage d’environ 1 kV_{pp} en argon seul, il faut atteindre 2 kV_{pp} pour obtenir une faible décharge en présence d’eau. Elle est située principalement au niveau de l’entrée des fluides, et son extension longitudinale augmente avec le débit d’argon (voir figure 3.7c). Une simulation de la diffusion de l’eau dans l’argon avec le logiciel COMSOL a permis de superposer à ces photographies deux lignes d’iso-concentration en vapeur d’eau. Ces résultats semblent indiquer qu’à la tension utilisée, la décharge ne peut se faire que si la concentration en vapeur d’eau est inférieure à environ 1,75 %. Il est bien connu que l’ajout d’eau dans une décharge d’argon provoque une réduction de la puissance [153], mais la spécificité de notre expérience est que la

concentration en vapeur d'eau n'est pas uniforme, ce qui permet d'observer différents régimes en même temps.

Les images de la décharge de la figure 3.7c) mettent en évidence des « points chauds » au niveau des 6 bases de l'électrode d'or, à la frontière de la NOA. Ces zones d'effet de pointe ont été le lieu de dépôts (probablement des morceaux d'électrode).

Si la tension est encore augmentée, l'électrode d'or est progressivement dégradée par le phénomène de *sputtering*⁵ jusqu'à sa disparition totale au niveau des « points chauds » (voir figure 3.8). Ce phénomène était prévisible et est même utilisé dans la fabrication de nanoparticules [25].

Plusieurs solutions ont été tentées pour pallier ces difficultés.

L'isolation de l'électrode en or par un dépôt de silice de quelques centaines de nanomètres (protocole détaillé dans l'annexe C) a considérablement amélioré l'homogénéité longitudinale de la décharge et fait disparaître l'influence néfaste de la vapeur d'eau. Ainsi, la figure 3.6 a en fait été réalisée avec un réacteur dont l'électrode a été passivée par ce dépôt de silice. La figure 3.9 montre quant à elle un morceau du canal dans les mêmes conditions électriques, avec et sans écoulement d'eau. Il apparaît que, mise à part la zone occupée par l'eau, la décharge garde une intensité lumineuse quasiment constante. De plus, les tensions de claquage ne diffèrent plus significativement.

La présence d'une électrode en contact avec le gaz sans barrière diélectrique modifie donc fortement le comportement de la décharge. L'article [153] cité précédemment et décrivant l'effet délétère de la vapeur d'eau a utilisé une configuration de simple DBD, de même que dans la majorité des montages expérimentaux de la littérature.

Cependant, la couche protectrice est aussi attaquée par la décharge et ne constitue pas une solution pérenne. Même le dépôt d'une couche de NOA de 3 μm d'épaisseur n'a pas résisté à l'abrasion par le plasma.

La seconde solution a consisté à éliminer les effets de pointe en changeant la géométrie de l'électrode d'or. Dans le cas de la géométrie en serpentins des BiFlow 2.x, certains réacteurs ont été réalisés avec une électrode d'or sur toute sa surface, de même forme que l'électrode d'ITO. Si ces électrodes ont montré une meilleure résistance que les précédentes, elles n'ont néanmoins pas supporté les décharges à plus haute tension, comme illustré par la figure 3.10.

Les particules d'or ainsi arrachées peuvent se retrouver dans le liquide traité, comme le montre la photographie de la figure 3.11. De plus, le simple fait d'avoir une surface d'or

5. C'est le même phénomène d'abrasion physique d'une surface par les ions accélérés du plasma qui est utilisée pour déposer les électrodes d'ITO, voir p.62.

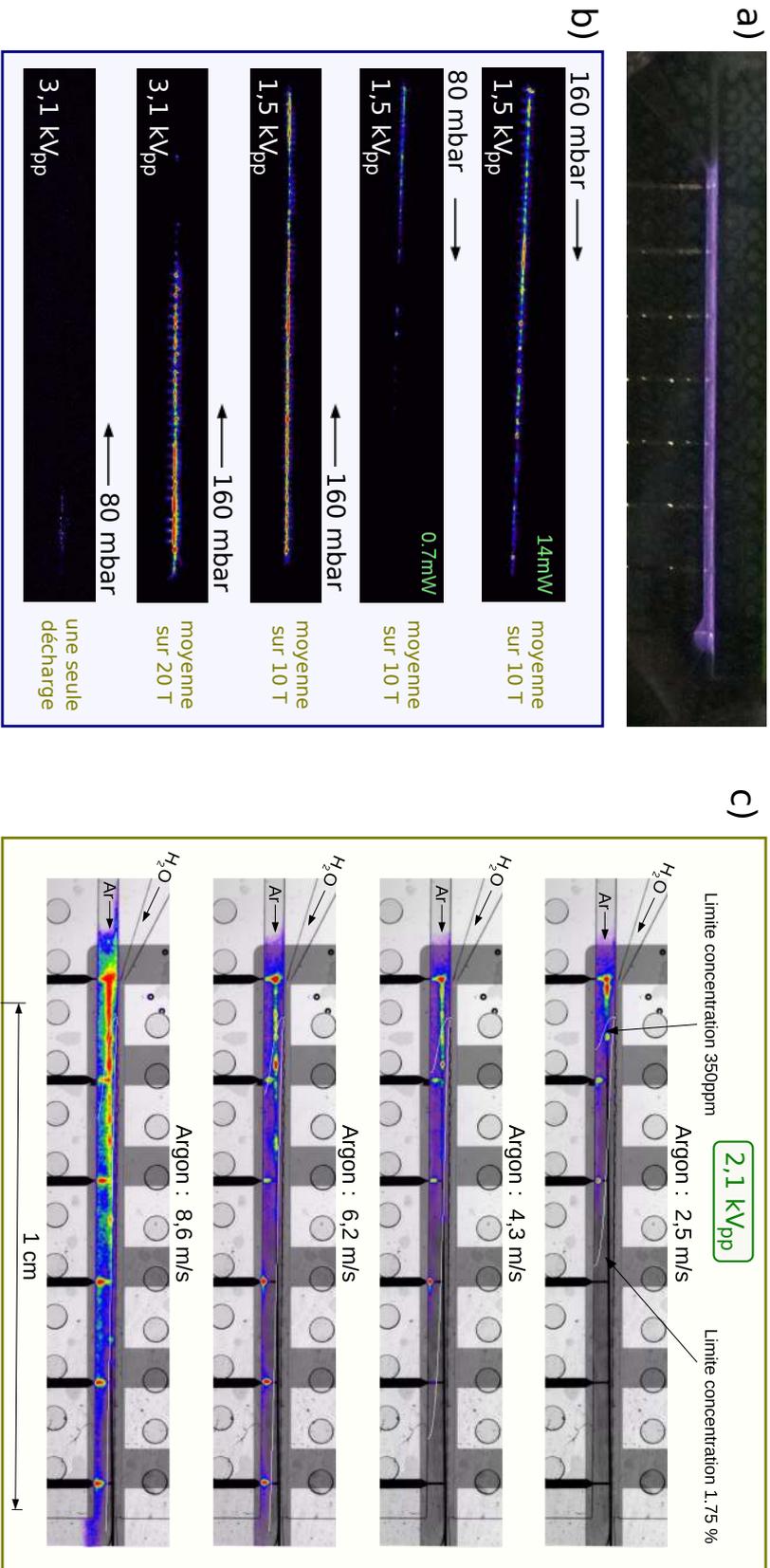


Figure 3.7 – **a)** Photographie (avec un appareil photo et un temps de pose de plusieurs secondes) du canal et de la décharge à une tension de 3 kV_{pp}. **b)** Photographie en fausses couleurs (ICCD) d'une décharge en argon seul. Les flèches indiquent le sens d'écoulement du gaz et la pression en entrée. Les expériences sont dans l'ordre chronologique de haut en bas : la dernière montre une difficulté croissante à générer une décharge. **c)** Montage entre photographie du canal (caméra CCD) et de la décharge (ICCD, fausses couleurs) montrant une décharge d'argon en présence d'un écoulement d'eau pour plusieurs débits de gaz. Les lignes blanches sont des courbes iso-concentration calculées par une simulation numérique avec COMSOL.

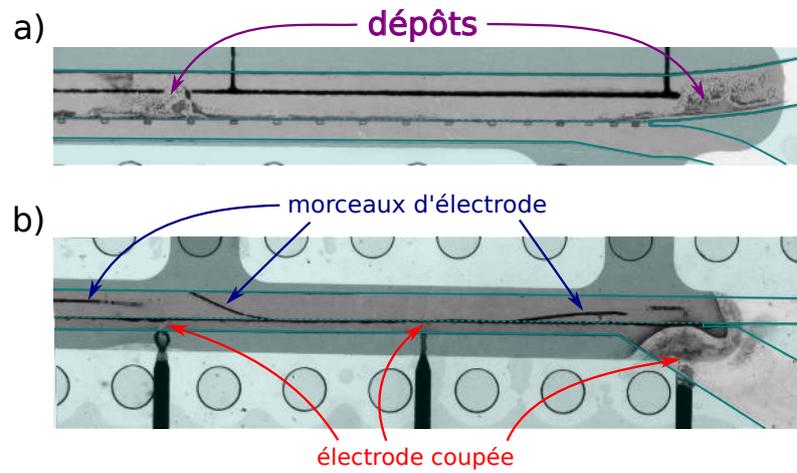


Figure 3.8 – a) Dépôts formés après plasma d'argon avec écoulement aqueux au niveau des extrémités de l'électrode où la décharge a été la plus forte. b) Dégradation de l'électrode d'or après un plasma à 4,5 kV_{pp} à 2 kHz.

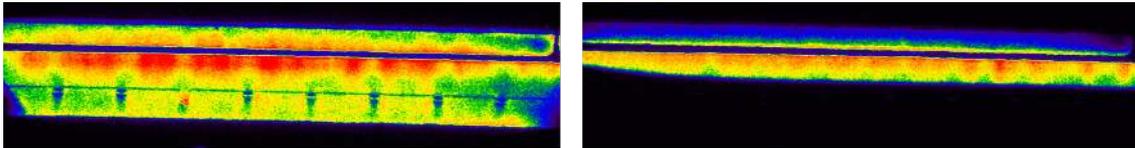


Figure 3.9 – Image en fausses couleurs d'une décharge d'argon dans un réacteur avec l'électrode d'or passivée. À droite, un écoulement d'eau est ajouté, sans modifier les paramètres électriques.

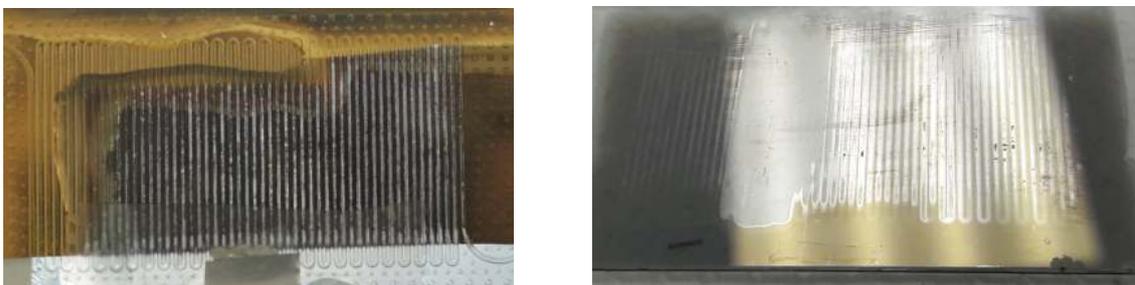


Figure 3.10 – Électrode d'or plane, sans protection, après une demi-heure de plasma de O₂ à 9 kV (à gauche). Électrode d'ITO sur une lamelle placée côté plasma et protégée par 3 μm de NOA après plusieurs jours d'expériences avec un plasma de H₂ (à droite).



Figure 3.11 – Phase liquide en sortie d’un réacteur BiFlow 2.7 avec une décharge de O_2 à 2 kHz et 6 kV dans une configuration simple DBD avec électrode d’or en contact avec le plasma (à gauche) et dans une configuration double DBD (à droite).

peut modifier la réactivité du plasma, ou celle des réactifs utilisés (par exemple pour le cyclohexane, voir SYOMIN et KOEL [195]).

Afin de régler définitivement ces problèmes, nous avons choisi d’opter pour une configuration double DBD où les deux électrodes sont situées à l’extérieur du réacteur.

II.2 DBD double

La configuration en double DBD a été utilisée à partir des BiFlow 1.7 et a permis d’obtenir des décharges parfaitement homogènes (figure 3.12).

Cette configuration facilite la décharge qui, comme nous le verrons plus loin, est essentiellement une APTD, une DBD de type Townsend (voir p.21). Les coefficients d’émission secondaire γ sont plus importants sur les surfaces diélectriques que sur les surfaces métalliques (voir p.16), et ce d’autant plus que des charges y ont été stockées lors des précédentes décharges. Il a été montré que la présence de deux diélectriques a pour conséquence de stabiliser la décharge DBD de type Townsend [132, 133], alors que lorsqu’un matériau non-isolant est inséré, la décharge n’est homogène que lorsqu’il est du côté de l’anode (+) mais il y a présence de micro-décharges quand il est du côté de la cathode (-) [150].

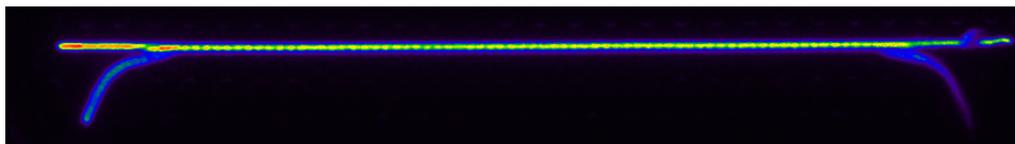


Figure 3.12 – (*haut*) Décharge observée en caméra iCCD (fausses couleurs) dans un réacteur BiFlow 1.7 en configuration double DBD. (*bas*) Photographie

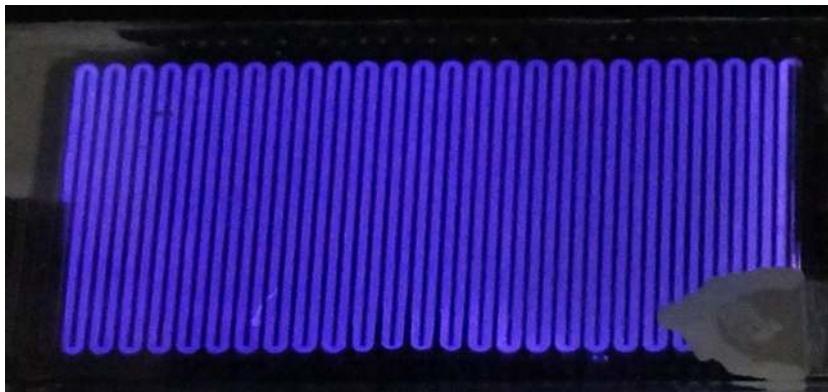
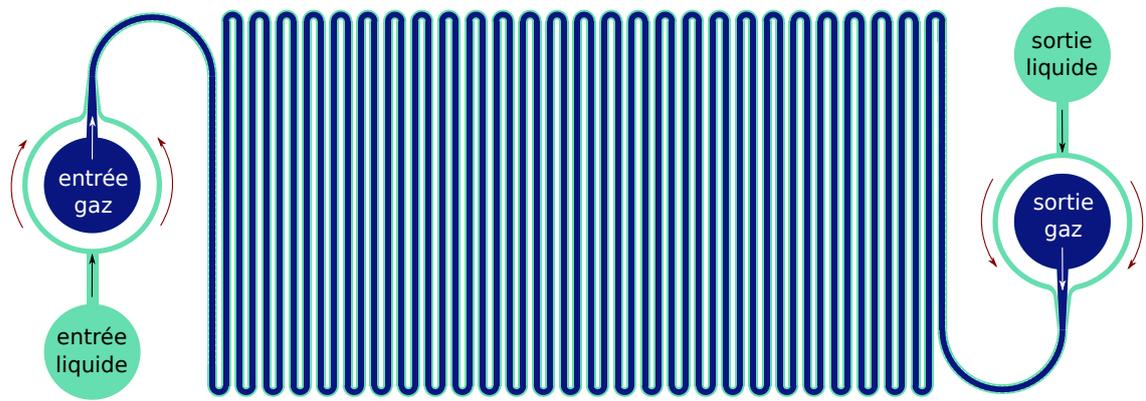


Figure 3.13 – Photographie d'une décharge dans le canal.

III Propriétés des décharges

III.1 Régime principal : DBD de type Townsend

Les décharges ont été étudiées grâce aux signaux électriques traités par un oscilloscope (Teledyne LeCroy WaveSurfer 10, 1 GHz), grâce à une caméra CCD intensifiée, ou iCCD (PiMAX4, Princeton Instruments), et grâce à des simulations numériques sous COMSOL Multiphysics.

Les photographies iCCD des figures 3.6, 3.12 et 3.13 ne semblent pas montrer de structure filamentaire, alors même que les micro-décharges ont tendance à se produire toujours au même endroit, ce qui les rend facilement discernables malgré le moyennage des caméras. La plupart des prises de vue ont été dans le sens d'une décharge diffuse, comme décrite dans le paragraphe du chapitre 1, p.21. L'aspect diffus persiste même lorsque la caméra iCCD ne mesure qu'une période ou moins, ce n'est pas un effet de moyennage.

La figure 3.14 montre que lors d'une décharge sans liquide, la luminosité est homogène dans tout le canal. La luminosité est simplement plus importante dans la partie centrale car la hauteur du canal y est plus importante. Ensuite, l'ajout d'un écoulement de cyclohexane de part et d'autre du canal central réduit considérablement la luminosité du plasma, mais en adaptant l'échelle de luminosité il est clair que son aspect reste identique.

Nous constatons au passage qu'aucune décharge préférentielle n'a lieu au niveau du coin de la marche, alors que l'on s'attend à y trouver un champ électrique plus intense (voir plus bas, figure 3.31).

La figure 3.15 montre quant à elle l'effet de l'addition de O_2 ou de H_2 à l'argon (proportions 50/50) avec un écoulement de cyclohexane : seule la luminosité est modifiée,

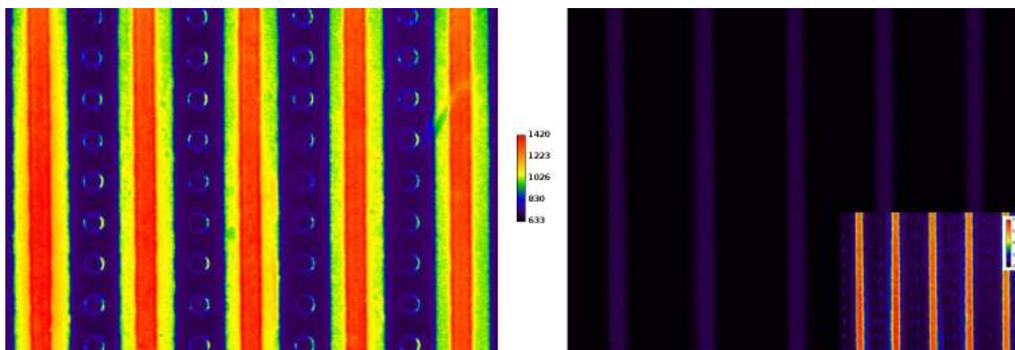


Figure 3.14 – Décharge dans un BiFlow 2.4 (1 kHz et 5 kV_{pp}) avec seulement de l'argon (*gauche*) et avec un écoulement de cyclohexane (*droite*). Les deux images sont en fausses couleurs avec la même échelle, et l'insert à droite utilise une échelle adaptée à la seconde.

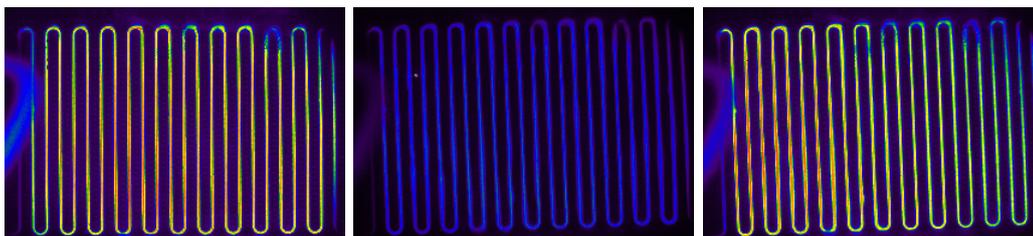


Figure 3.15 – Décharge dans un BiFlow 2.4 avec un écoulement de cyclohexane et seulement de l’argon à 1 kHz et 5 kV_{pp} (*gauche*), un mélange 50/50 avec O₂ (*milieu*), et un mélange 50/50 avec H₂ (*droite*), tous les deux à 1 kHz et 6 kV_{pp}. Les deux dernières utilisent la même échelle de couleur.

mais la décharge reste homogène.

Obtenir une DBD homogène n’est en fait pas une surprise car notre configuration, avec une hauteur du canal central de 80 μm et une pression atmosphérique, présente un produit $pd \simeq 6$ torr.cm. Cette valeur est en dessous de 20 torr.cm qui est une limite pour la création d’une DBD homogène (voir p.21) : dans notre canal, l’ionisation du gaz n’est pas assez importante pour avoir la formation de *streamers*.

De telles décharges peuvent être de deux types, APGD et APTD, qui ont des caractéristiques différentes (tableau 1.3 p.22). Pour savoir de quels types sont nos décharges, il nous faut déterminer ces caractéristiques dans leur cas. Un certain nombre d’entre elles sont accessibles expérimentalement.

Les intensités mesurées (hors pics de micro-décharges) sont de l’ordre de quelques mA pour 3,3 cm² de surface, ce qui donne une densité de courant de l’ordre de 1 mA.cm⁻². Quant à la puissance dissipée dans la décharge, elle est de l’ordre de 0,5 W pour un volume 25 mm³ c’est-à-dire de l’ordre de 20 W.cm⁻³.

Afin de déterminer les autres caractéristiques de la décharge, nous avons eu recours à une modélisation numérique au moyen du module Plasma du logiciel COMSOL Multiphysics, en utilisant les sections efficaces du logiciel pour les réactions concernant l’argon. Nous avons utilisé une géométrie 1D comprenant une succession de 150 μm de verre, 80 μm de gaz et à nouveau 150 μm de verre.

La valeur du produit (mobilité des électrons) × (densité du gaz) à entrer dans le logiciel a été déterminée grâce au logiciel BOLSIG+⁶ pour une décharge de gaz pur avec un champ réduit de 170 Td qui correspond au champ réel aux bornes du gaz, calculé par COMSOL avec la valeur μN par défaut. Nous avons obtenu $\mu N = 7,1 \times 10^{23}$ 1/mVs pour l’argon. Le coefficient d’émission secondaire à la surface des diélectriques a été pris égal à 0,2 [203].

6. BOLSIG+ solver ver. 03/2016, www.lxcat.net – Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on August 12, 2018.

Table 3.1 – Ordres de grandeurs caractéristiques des APTD et APGD.

Densité électronique maximum	10^7 cm^{-3} à 10^8 cm^{-3}
Densité d'ions (cm^{-3})	10^7
Densité de métastables (cm^{-3})	10^{10}
Densité de courant	$\sim 1 \text{ mA.cm}^{-2}$
Variation de tension autour du maximum de courant	constante (plateau de Townsend)
Gaz	Ar, O ₂ , H ₂
Largeur de gap	80 μm
Fréquence	2 kHz
Puissance pour une excitation à 2 kHz	dizaine de W.cm^{-3}

Les résultats sont représentés pour trois amplitudes de tensions d'excitation (1 500, 3 000 et 6 000 kV_{pp}) sur les figures 3.16 et 3.17 pour l'argon.

SI l'on compare le graphe de l'intensité avec des courbes expérimentales (ex : figure 3.35), on peut voir que le courant de conduction (pendant la décharge) est proportionnellement plus grand que la sinusoïde de base (courant de déplacement, sans décharge) dans la simulation. Cela est simplement dû à la géométrie 1D utilisée qui suppose que la décharge a lieu sur toute la surface des électrodes. En fait elle n'a lieu que sur la surface du canal, alors que pour le courant de déplacement, il faut effectivement prendre en compte la totalité de la surface des électrodes.

Ces courbes montrent que, peu importe la tension d'excitation, la tension effective aux bornes du gaz n'augmente pas au-delà du plateau de Townsend, où elle reste jusqu'à la fin de la décharge. La seule influence de l'amplitude de la haute tension imposée est la durée des décharges. La tension de ce plateau est 284 V. La température des électrons est elle aussi stable durant la décharge, et se situe entre 3,31 eV et 3,37 eV.

Pour résumer, les caractéristiques de la décharge simulée sont rassemblées dans la table 3.1. Grâce à une comparaison avec la table 1.3 p.22, nous en concluons que les décharges dans nos micro-réacteurs sont dans la plupart des cas des décharges diffuses du type APTD (*Atmospheric Pressure Townsend Discharge*), donc sans colonne positive.

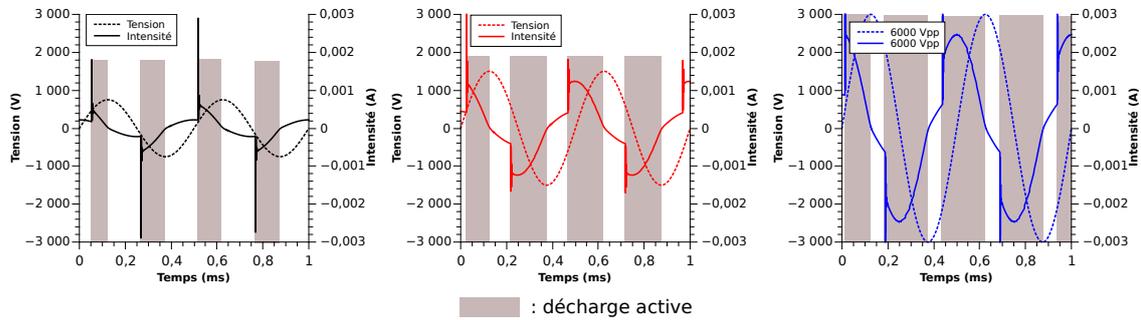


Figure 3.16 – Tension appliquée et intensité dans le réacteur pour trois amplitudes différentes d’une excitation à 2 kHz, dans la simulation COMSOL en argon pur.

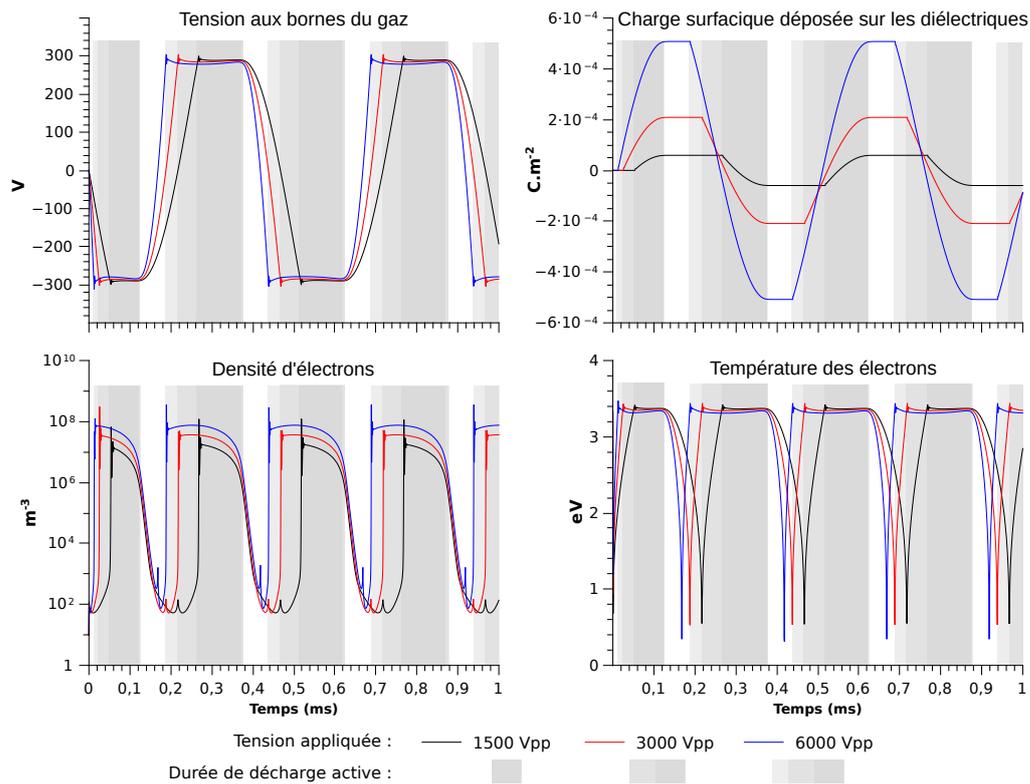


Figure 3.17 – Autres caractéristiques de la décharge d’argon simulée : tension entre les surfaces diélectriques, densité surfacique de charge qui y est déposée, densité et température des électrons. Sur chaque graphique sont indiqués les durées des décharges en fonction de la tension appliquée.

III.2 Régime marginal : micro-décharges

III.2.1 Premières observations

Bien que l'immense majorité des expériences ait mis en évidence une décharge diffuse de type Townsend, nous avons parfois observé des micro-décharges en gaz seul et dans des conditions particulières.

Au début de la recherche sur l'optimisation des réacteurs, les décharges étaient moins homogènes et présentaient un aspect localisé. Par exemple, nous avons obtenu des photographies de décharge comme celle de la figure 3.18 dans un réacteurs BiFlow 1.1 en argon seul et avec une excitation AC de 1 kHz 3 kV_{pp}. Les signaux de tension et d'intensité dans ces conditions sont présentés sur la figure

Nous formulons l'hypothèse que ce comportement de type micro-décharges provient d'une plus grande difficulté à réaliser une décharge de Townsend par rapport aux réacteurs plus récent, probablement à cause de la présence d'une électrode non protégée par un diélectrique et qui présente un coefficient d'émission secondaire plus faible qu'un diélectrique. Un champ électrique plus intense est alors nécessaire, qui pourrait alors favoriser le mécanisme par micro-décharges avant que la décharge de Townsend n'ait lieu. Le rôle de l'électrode en or est appuyé par l'asymétrie observée (figure 3.20) entre les pics positifs (la cathode est l'électrode d'or) et les pics négatifs (la cathode est l'ITO recouvert de diélectrique).

III.2.2 Dépendance en tension

Dans le dernier réacteur BiFlow 2.7, nous avons observé de manière plus propre la formation de ce qui semble être des micro-décharges. La figure 3.21 montre le passage d'un régime à l'autre.

Contre toute attente, le régime de micro-décharges a lieu pour les amplitudes de tension des plus faibles, alors qu'il devrait être favorisé par les champs électriques intenses.

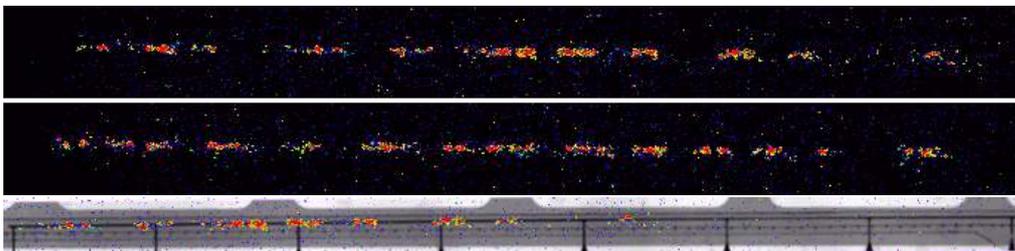


Figure 3.18 – Image en fausses couleurs (caméra iCCD) d'une décharge d'argon dans un réacteurs BiFlow 1.1 (AC, 1 kHz, 3 kV_{pp}).

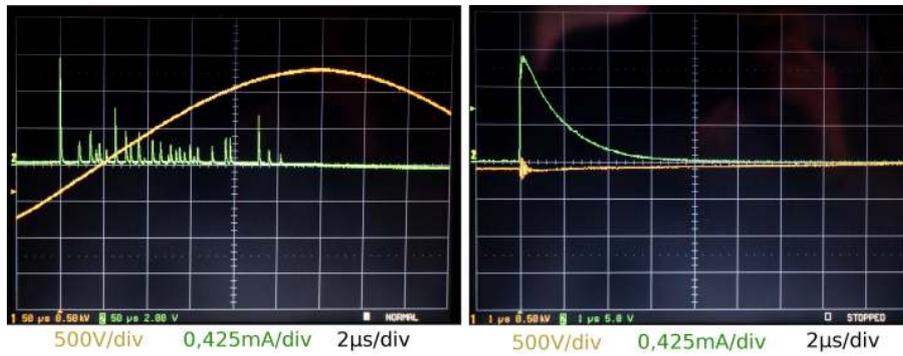


Figure 3.19 – Visualisation à l’oscilloscope de la tension aux bornes du réacteur et des pics de courants de la décharge (Argon, AC, 1 kHz, 3 kV_{pp}). Le courant est mesuré grâce à une résistance de 4,7 kΩ placée en série avec le réacteur.

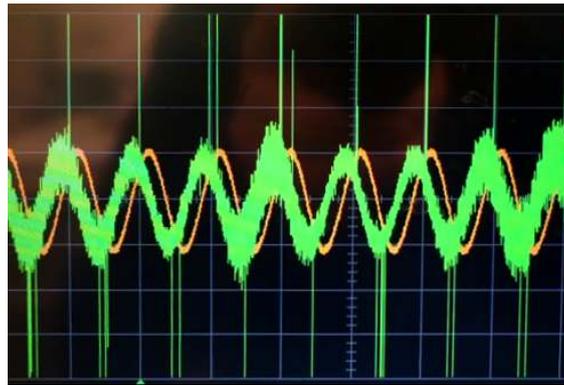


Figure 3.20 – Assymétrie entre les pics positifs et négatifs.

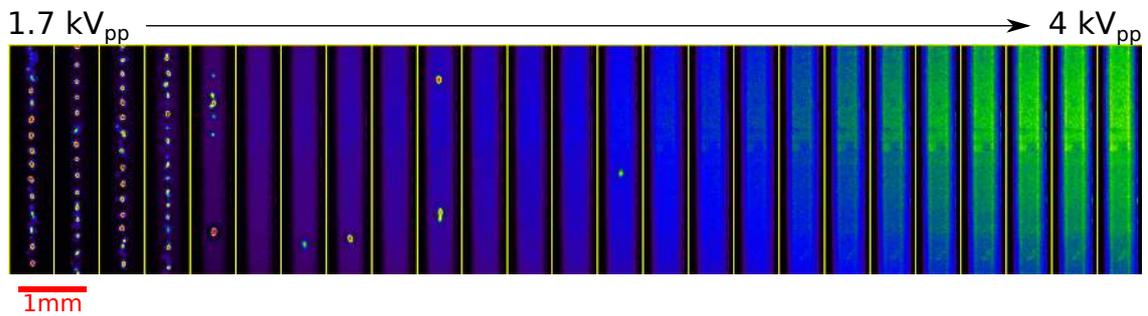


Figure 3.21 – Transition d’un plasma de micro-décharges à un un plasma diffus dans un canal de BiFlow 2.7 lors de l’augmentation de l’amplitude de la tension excitatrice à 1 kHz. Images en fausses couleurs (iCCD).

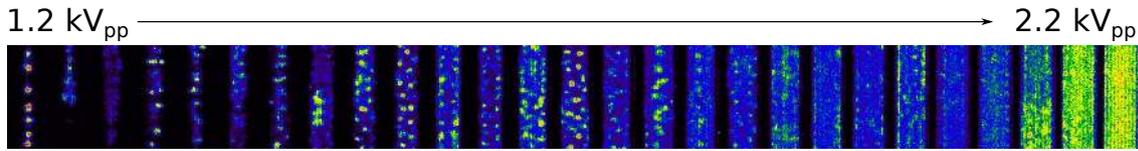


Figure 3.22 – Transition d'un régime de micro-décharges à un régime de Townsend dans le réacteur FilmFlow avec de l'argon, à une fréquence d'excitation de 2 kHz.

Tout se passe comme s'il y avait deux types de décharges en parallèle : l'une filamenteuse et l'autre diffuse. Au fur et à mesure que la tension augmente, la première s'atténue tandis que la seconde s'intensifie. Étonnamment, les deux coexistent pour des tensions intermédiaires.

Le même comportement a été observé avec de l'argon dans la géométrie FilmFlow (voir son schéma sur la figure 2.16 p.58) qui présente un canal plus large et laisse plus de place aux micro-décharges (figure 3.22).

Nous n'avons pas réussi à observer de régime filamenteux avec O_2 , H_2 ou He. Pour les deux premiers, la raison est probablement la plus grande tension de claquage par rapport à l'argon. Quant à l'hélium, il forme très facilement des DBD diffuses, et est d'ailleurs le premier gaz dans lequel elles ont été observées [81, 158].

III.2.3 Mise en évidence de l'effet mémoire

Afin de tester l'influence de l'effet mémoire, c'est-à-dire l'effet sur une décharge des décharges précédentes (voir [133]), nous avons voulu modifier la fréquence de l'excitation haute tension. Comme la fréquence d'un signal sinusoïdal influe également sur la dérivée temporelle de la tension en plus de la fréquence de répétition des décharges, nous avons choisi d'utiliser le générateur « micro-pulsé » (cf. § 1.2 p.92) pour évaluer l'effet mémoire sur la décharge.

Avec ce générateur, nous n'avons pas réussi à obtenir de régime filamenteux avec Ar, O_2 ou H_2 . Nous avons donc choisi de réaliser nos expériences avec un plasma de N_2 qui est connu pour favoriser les décharges filamenteuses⁷. Nous avons varié la fréquence de répétition et la tension d'alimentation du transformateur, et observé la décharge par le biais de la caméra iCCD.

La figure 3.23 montre bien que la décharge peut se présenter soit comme des micro-décharges, soit comme un plasma diffus de type Townsend. Chaque photographie est une accumulation de 20 prises de vues intégrées sur $450 \mu s$ (la durée du signal haute tension).

7. En règle générale, N_2 a tendance à montrer un régime filamenteux, tandis que He donne très facilement lieu à des décharges homogènes, même avec de grands espacements inter-électrodes. Le cas de l'argon est intermédiaire entre ces deux gaz.

Nous retrouvons la dépendance en amplitude déjà observée sur la figure 3.21, ce qui tend à montrer que le phénomène est potentiellement généralisable à plusieurs gaz.

Augmenter la fréquence de répétition a pour effet de diminuer l'occurrence des micro-décharges. Les changements apparaissent à partir d'une fréquence d'autant plus basse que la tension utilisée est élevée. Nous interprétons ce phénomène comme un effet mémoire provenant des charges déposées sur les diélectriques (voir § III.4.4 p.19 et MASSINES et al. [133]). En augmentant le coefficient d'émission secondaire de la surface, elles favorisent une décharge de Townsend et ne laissent pas le temps aux *streamers* de se développer. La tension influe sur la quantité de charges déposées, et plus la décharge suivante se produit rapidement, plus la proportion de charge restante est importante.

Par contre, pour une amplitude donnée, l'intensité lumineuse de la décharge diffuse reste constante en fonction de la fréquence. Cela s'explique par le fait que l'intensité qui traverse une décharge de Townsend ne dépend que de la tension imposée au réacteur et des couches diélectriques du réacteur, qui restent inchangées. Mais pour cela il faut que la tension aux bornes du gaz soit constante, or elle est évidemment perturbée par l'important gain de charges surfaciques apporté par une micro-décharge. Il faut donc que les micro-décharge se produisent, soit avant, soit après la décharge de Townsend qui ne reste que marginalement influencée par les rapides micro-décharges.

Pour répondre à ces questions, nous avons étudié la décharge en fonction du temps. L'intensité traversant le réacteur est, elle aussi, altérée par l'effet mémoire (figure 3.24). Pour des fréquences élevées ($f > 300$ Hz), l'intensité de la première décharge prend la forme d'une succession de pics très réguliers, alors même que la luminosité de la décharge est homogène et en décroissance progressive. Pour des fréquences suffisamment faibles pour réduire l'effet mémoire ($f < 300$ Hz), un pic de courant initial plus important et moins régulier est suivi de plusieurs pics plus petits.

La synchronisation de la caméra iCCD avec le générateur micro-pulsé nous a permis de mener une étude temporellement résolue de la luminosité de la décharge dans les deux cas ci-dessus (figure 3.25).

Alors que l'intégrale de la luminosité sur les $450 \mu\text{s}$ ne montre pas de variation en fonction de la fréquence, nous constatons que la luminosité présente un pic important et bref au début de la première décharge, uniquement pour une fréquence de répétition suffisamment faible. D'après d'autres expériences avec une résolution de 100 ns, la durée du pic lumineux est estimée entre $0,8 \mu\text{s}$ à $1 \mu\text{s}$. Ces pics nécessitent un temps minimal depuis une précédente décharge pour avoir lieu (le temps que l'effet mémoire se dissipe), ce qui explique que les seconde et troisième décharges n'en présentent pas. Par contre, nous avons pu mettre en évidence que ces dernières décharges prennent naissance au milieu du canal avant de s'étendre vers les bords.

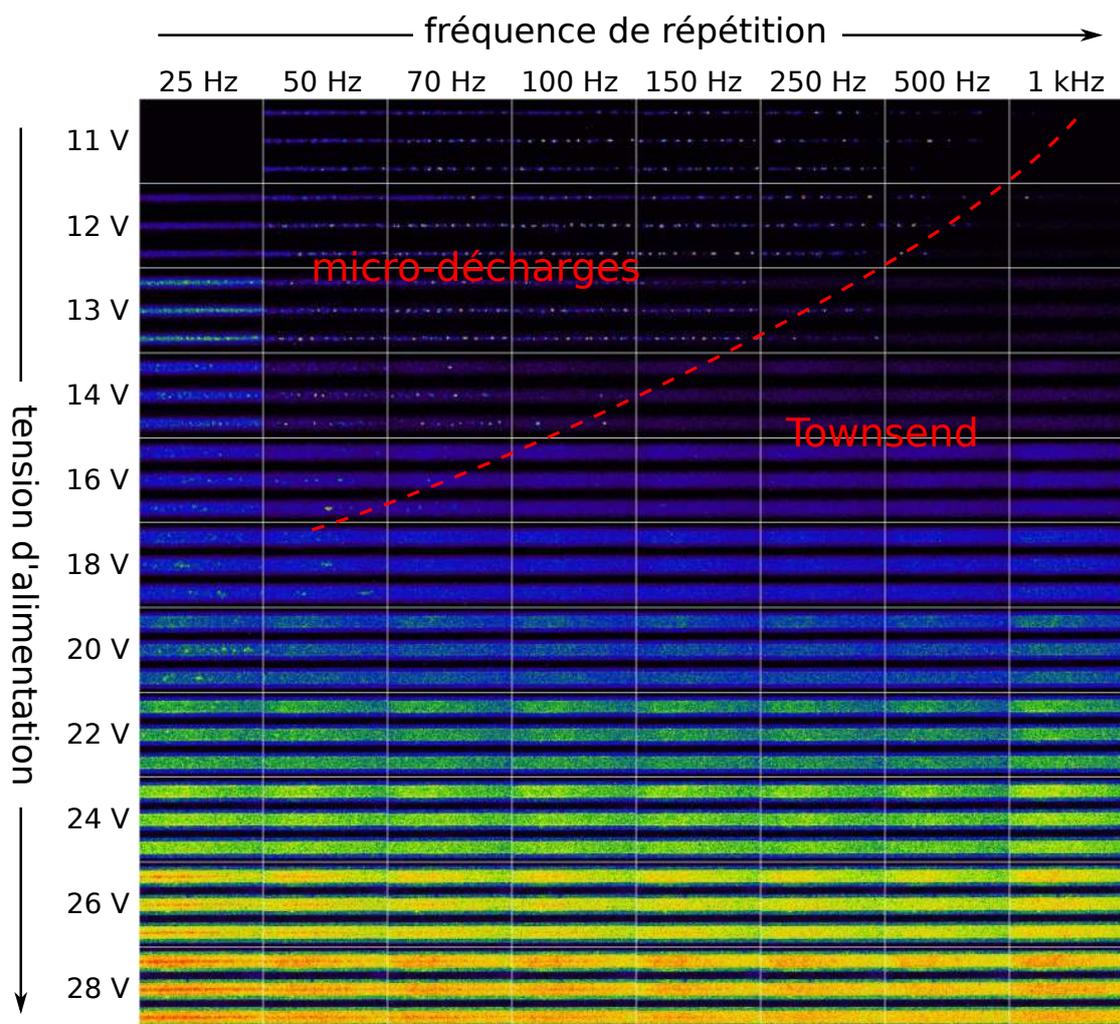


Figure 3.23 – Photographie iCCD de la décharge avec la montage micro-pulsé pour différentes tensions d'alimentation et fréquences de répétition. Chaque image est la somme de 20 prises de vue de décharges différentes, synchronisées avec la tension, avec une durée d'intégration de 450 μ s.

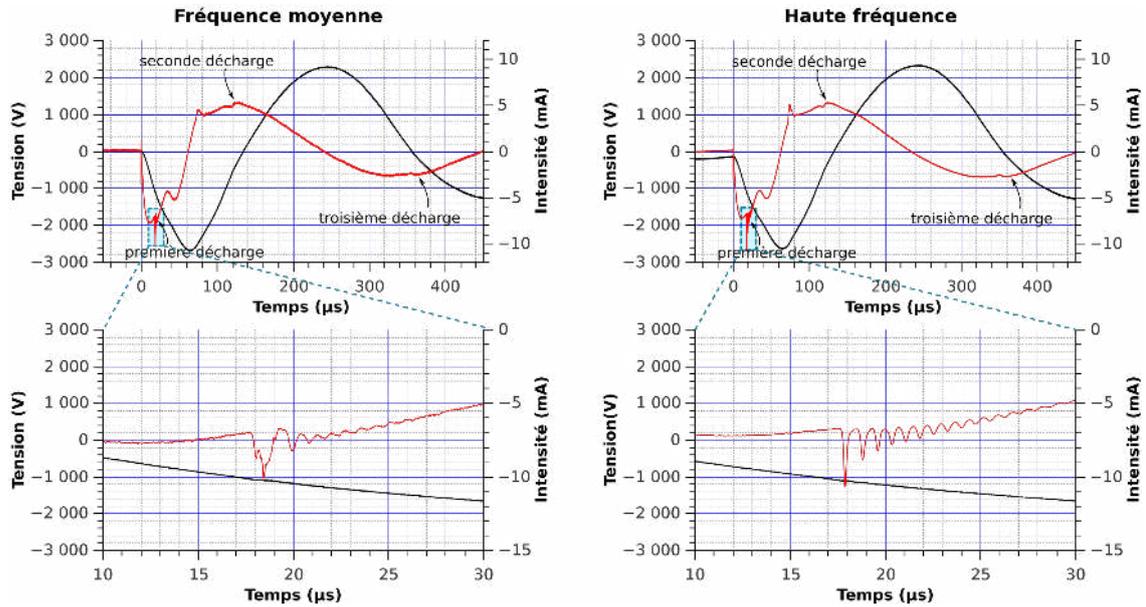


Figure 3.24 – Allure de la première décharge pour des fréquences inférieures ou supérieures à 300 Hz.

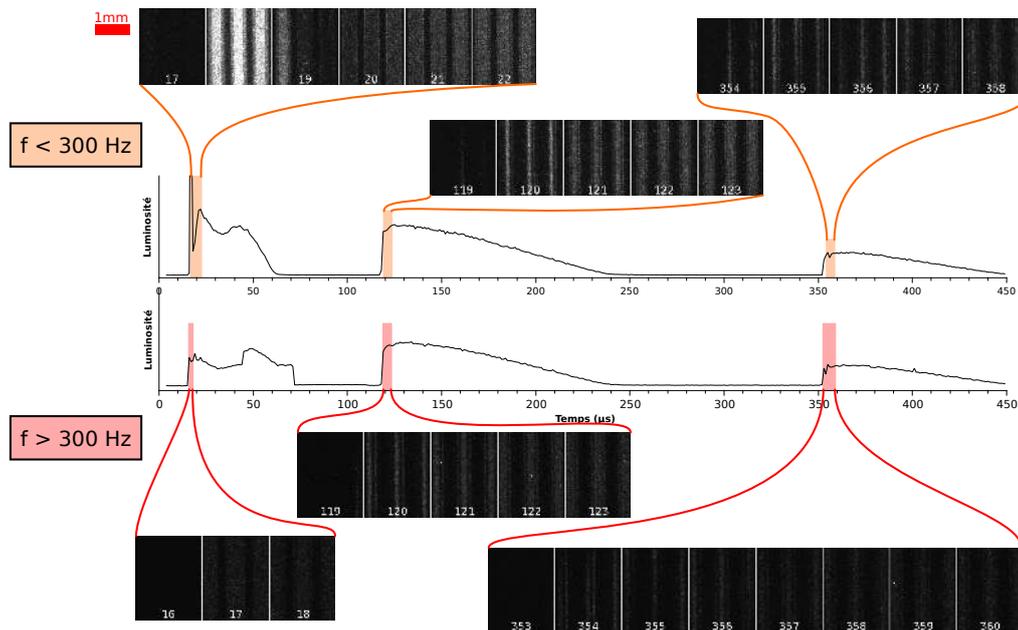


Figure 3.25 – Évolution dans le temps de la luminosité de la décharge dans les expériences de la figure 3.24. Des séquences de photographies illustrent les démarrages de chaque décharges. Chaque image est constituée de l'accumulation de 100 prises de vue avec un temps d'exposition de $1 \mu s$, qui sont répétées au même moment de la décharge grâce à la synchronisation de la caméra iCCD, du générateur et de l'oscilloscope. Les échelles de temps sont les mêmes que sur la figure 3.24. Les nombres sur les photographies représentent le moment où elles ont été prises en μs .

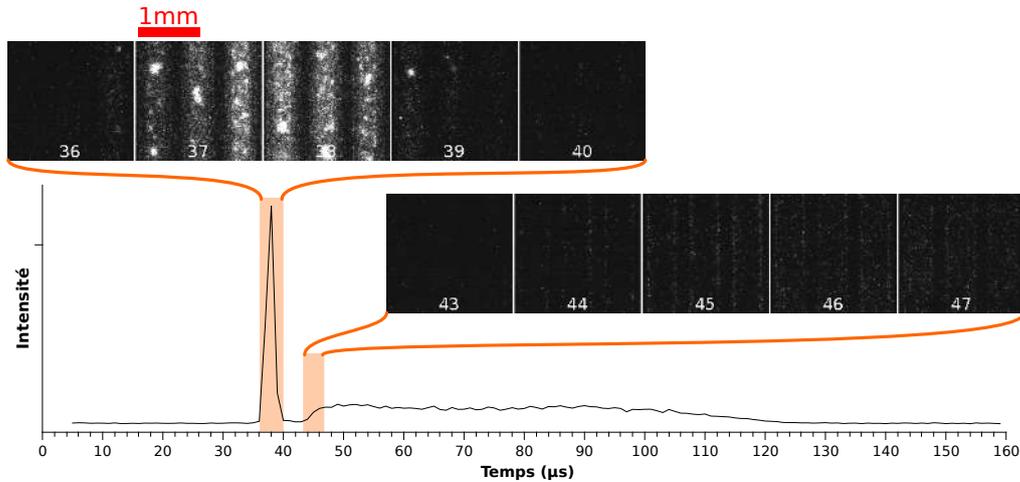


Figure 3.26 – Évolution dans le temps de la luminosité de la décharge dans le cas où la tension est suffisamment abaissée pour voir des micro-décharges standard. Chaque image est constituée de l’accumulation de 10 prises de vue avec un temps d’exposition de $0,5 \mu\text{s}$, qui sont répétées au même moment de la décharge grâce à la synchronisation de la caméra iCCD et du générateur.

D’après la photographie, quand le pic est présent, il n’est pas constitué de micro-décharges circulaires et distinctes, mais plutôt d’une décharge homogène très brève et lumineuse. Nous avons pensé qu’il pourrait s’agir d’une succession de micro-décharges qui auraient interagit entre elles et empli la totalité du canal. Mais lorsque nous avons réalisé la même étude dans une configuration où des micro-décharges sont présentes (figure 3.26), les points lumineux caractéristiques des micro-décharges (avec un diamètre de $100 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$) apparaissent au même moment et se superposent avec ce pic de décharge. Nous n’avons pas encore compris comment les deux mécanismes (micro-décharges et Townsend) peuvent coexister en même temps au même endroit.

Nous avons en tout cas la preuve que les micro-décharges, quand elles se produisent, le font au tout début de la décharge diffuse. Nous supposons un lien entre leur mécanisme de formation et celui qui préside à l’apparition du pic de luminosité de la figure 3.25.

Un tel pic au début de la phase de décharge a en fait déjà été rencontré sur quasiment toutes les grandeurs représentées sur les graphes de la simulation numérique (figures 3.16, 3.17, 5.3, 5.4).

Nous pensons qu’il s’agit d’une décharge de Townsend non auto-entretenu qui est initiée quand le champ électrique atteint le champ de claquage du gaz, mais qui est neutralisée en quelques μs par l’important transfert de charge qu’elle provoque entre les surfaces diélectriques qui réduit le champ électrique (voir par exemple [213]). La décharge s’éteint alors presque entièrement, puis s’intensifie à nouveau à mesure que la tension imposée au réacteur augmente.

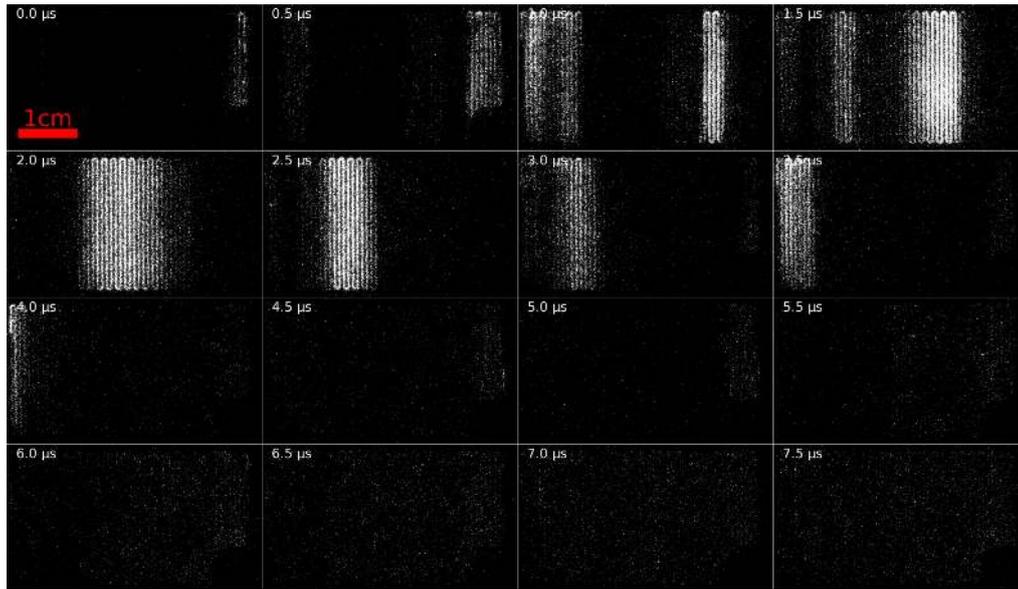


Figure 3.27 – Propagation de l'« onde » de plasma correspondant au premier pic intense. Chaque image est une accumulation de 10 prises de vue de $0,5 \mu\text{s}$ de temps de pose, décalée dans le temps grâce à la synchronisation de la caméra iCCD et du générateur. La tension d'alimentation du générateur était 20 V et la fréquence de répétition 250 Hz.

III.3 Propagation de la décharge

Lors des observations de la dynamique de la décharge, nous avons observé que le premier pic intense fréquemment observé ne se produit pas dans tout le réacteur en même temps. La figure 3.27 montre une séquence d'images de l'ensemble du réacteur au moment de ce premier pic. Nous voyons clairement une « onde » de plasma se propager dans le réacteur (même deux : une grande provenant de la droite et une seconde, moins importante, provenant de la gauche). La vitesse de propagation de l'onde a été estimée entre $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ à $20 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$

Après son passage, il n'y a plus aucune décharge visible, jusqu'à ce qu'une décharge beaucoup plus faible commence à remplir le réacteur par la droite, à partir de l'image à $4,5 \mu\text{s}$. Contrairement à la précédente, après avoir balayé l'ensemble du réacteur en $2 \mu\text{s}$, cette seconde décharge ne s'est pas éteinte mais est restée allumée pendant plusieurs dizaines de μs (comme sur la figure 3.25). Ceci va dans le sens de l'explication proposée au paragraphe précédent.

Une telle propagation d'onde de plasma suite à une excitation par une impulsion haute tension a déjà été observée [35, 211, 213].

CHO, PARK et EDEN [35] ont étudié la propagation d'un plasma d'argon à pression

atmosphérique dans six canaux parallèles en alumine de $230\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$ avec une excitation AC 20 kHz. La vitesse de propagation mesurée est d'environ $20\ \text{km.s}^{-1}$. Les auteurs ont proposé une explication en terme d'onde d'ionisation dans le gaz provoquée par le dépôt de charges sur les murs latéraux des canaux (sous l'influence de la composante latérale du champ électrique). Cette explication ne vaut donc que dans un canal et le long de celui-ci.

Or, dans notre cas, la propagation de l'onde de plasma ne suit absolument pas les canaux, et ne semble même pas les voir. En fait, à regarder de plus près la figure 2 de [35], il semble qu'au début de la propagation du plasma, il soit localisé dans les quatre canaux centraux, puis s'étend vers les deux canaux extrêmes. D'ailleurs, la forme parabolique du front de l'onde (plutôt que droit) est cohérente avec cette vision. Il se pourrait que le plasma observé par les auteurs se propage aussi entre les canaux, mais leur dispositif expérimental ne permettait pas de le voir en raison de l'extension latérale des canaux qui était très faible par rapport à leur longueur.

Une propagation entre canaux a formellement été observée par WASKOENIG et al. [213] dans le cas d'un réseau 2D de cellules fermées (argon à pression atmosphérique). L'onde a bien traversé l'ensemble du réseau, d'un coin à l'autre, à une vitesse estimée de $3\ \text{km.s}^{-1}$. Mais le mécanisme invoqué ci-dessus ne peut plus tenir puisque les cellules sont indépendantes, mais les auteurs ont seulement constaté qu'il devait y avoir une sorte de communication entre les cellules, sans toutefois proposer d'hypothèse sur sa nature.

Un élément de réponse est apporté par WANG et al. [211] qui ont étudié une décharge d'argon à 200 torr et sous une excitation sinusoïdale de 20 kHz dans une structure de $95\ \mu\text{m}$ d'épaisseur formée de canaux parallèles (et indépendant) formés chacun par une succession de parties large ($500\ \mu\text{m}$) et de parties étroites ($100\ \mu\text{m}$). Ces deux parties ont pu être allumées sélectivement selon la tension appliquée, et dans chaque cas une propagation du front de plasma d'un coin à l'autre de la structure a été observé. Les vitesses de propagation ont été mesurées entre $29\ \text{km.s}^{-1}$ à $48\ \text{km.s}^{-1}$, selon le régime utilisé. Dans l'explication des différents régime observés, les auteurs ont introduit l'existence d'un petit espace de $5\ \mu\text{m}$ entre le haut des murs du canal et la lamelle de verre qui le recouvre et aurait dû fermer hermétiquement le canal.

L'exploitation de cette particularité n'a pas eu pour but d'expliquer la propagation du plasma d'un canal à l'autre, mais nous pouvons proposer comme hypothèse l'existence, dans notre réacteur, de zones où la NOA n'a pas parfaitement collé à la lamelle de verre, ce qui créerait une communication entre les canaux. Il reste cependant plusieurs objections auxquelles répondre. Il est étonnant qu'un tel espace soit présent sur la totalité de la surface du réacteur, ce que semble indiquer l'isotropie de la propagation. Cette dernière suppose également que le mécanisme à l'œuvre soit aussi rapide que la propagation dans

le gaz le long du canal, ce qui semble exclure par exemple une diffusion de charges. La répétition des expériences ci-dessus avec des réacteurs en verre et correctement scellés permettrait d'éliminer un éventuel rôle de cet espacement.

L'hypothèse alternative serait que ce qui crée la propagation est une modification des propriétés (certainement de la charge) soit des diélectriques soit des électrodes, car ce sont les seuls éléments qui sont homogènes et isotropes sur toute la surface où se propage l'onde de plasma.

III.4 Micro-décharges et chimie

Les micro-décharges ont l'avantage d'être très rapides (< 100 ns) par rapport à la décharge diffuse qui dure plusieurs centaines de μ s. Nous avons donc pensé que ce régime pourrait être intéressant du point de vue de la chimie car il permettrait de limiter les risques de sur-réaction en laissant plus de temps aux produits formés pour être captés par le liquide, par rapport à une décharge diffuse qui est active la moitié du temps. Malheureusement, nous avons constaté que dès l'introduction de composés organiques (par exemple du cyclohexane) dans la décharge, il devenait impossible d'obtenir un régime de micro-décharges.

Concernant les tensions de claquage, avec la géométrie BiFlow 2.7, une décharge d'argon pur se déclenche pour une tension de $1,3 \text{ kV}_{\text{pp}}$. Cette tension est plus élevée lors de l'ajout de O_2 ou de H_2 (et *a fortiori* dans leur utilisation pure). De même, la présence de cyclohexane augmente également la tension nécessaire au déclenchement de la décharge qui atteint alors entre $2,1 \text{ kV}_{\text{pp}}$ à $2,3 \text{ kV}_{\text{pp}}$. Ces variations de tension de claquage sont corrélées avec une moindre luminosité de la décharge. Les gaz diatomiques et les composés organiques prélèvent en effet plus d'énergie aux électrons de la décharge et rendent plus difficile l'établissement du plasma.

D'une manière générale, les composés organiques semblent stabiliser les décharges diffuses de type Townsend (voir par exemple l'ajout de cétone dans [158]) grâce au fait qu'ils ralentissent l'ionisation du gaz. Ceci expliquerait pourquoi nous n'avons jamais réussi à observer de micro-décharge en présence de cyclohexane, ou d'un autre liquide organique.

III.5 Réacteurs en verre

Les premières expériences avec des réacteurs entièrement en verre, avec la même géométrie que le BiFlow 2.7 mais $500 \mu\text{m} + 420 \mu\text{m}$ de diélectriques, ont montré avec de l'argon la même transition entre filamentaire et diffus. Avec une excitation AC 1 kHz, la

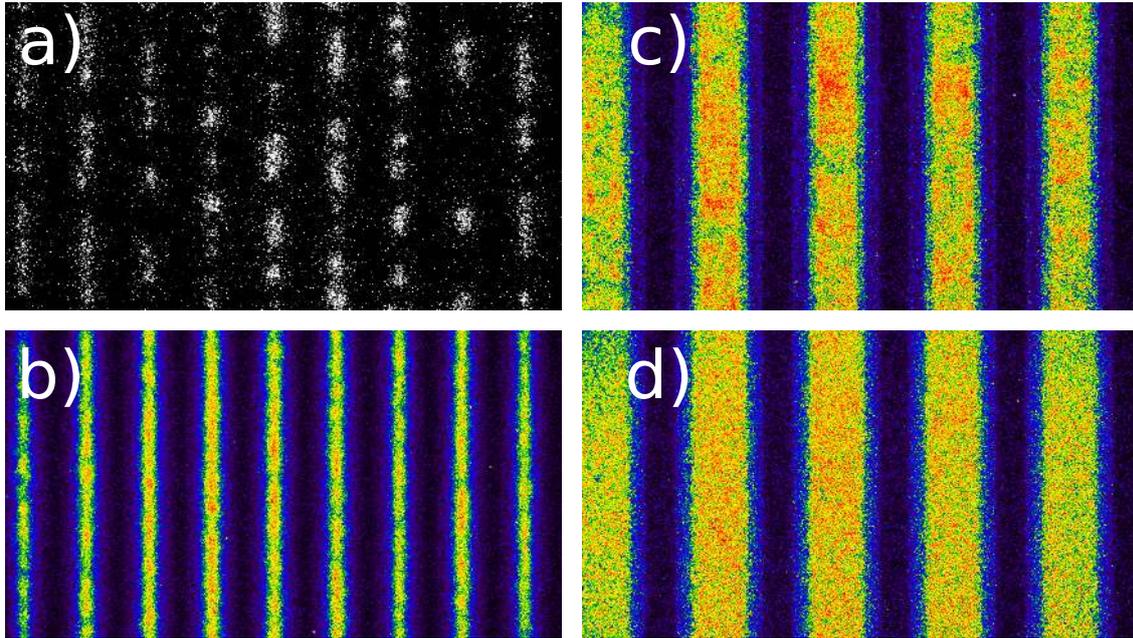


Figure 3.28 – Images prises par la caméra iCCD d’une décharge d’argon dans un réacteur entièrement en verre avec une excitation sinusoïdale à 1 kHz d’amplitude variable. **a)** Amplitude de 4 kV_{pp} avec une intégration sur une seule période : des micro-décharges sont clairement visibles. **b)** idem avec une intégration sur 50 périodes. **c)** et **d)** Intégration sur 20 périodes pour des amplitudes respectives de 5 kV_{pp} et 8 kV_{pp} .

tension de claquage est de $3,7 \text{ kV}_{\text{pp}}$ avec apparition de micro-décharges, puis une transition progressive entre 5 kV_{pp} à 7 kV_{pp} vers un régime diffus (figure 3.28).

Du point de vue des décharges plasma, les différences la plus significative entre les réacteurs fabriqués par la méthode décrite au chapitre 2 et les réacteurs en verre commandés chez un fournisseur extérieur (Little Things Factory) sont la nature et l’épaisseur des couches diélectriques. Les $2 \times 150 \mu\text{m}$ de verre D263M de constante diélectrique $\varepsilon_{r,1} = 6,7$ des premiers sont remplacés par $500 \mu\text{m} + 420 \mu\text{m}$ de verre Borofloat33 de constante diélectrique $\varepsilon_{r,2} = 4,6$ dans le cas des seconds. Ceci implique que, toutes choses égales par ailleurs, il faut appliquer une tension 2,5 fois plus importante avec le réacteur tout verre qu’avec le réacteur fabriqué avec de la NOA. Ceci est confirmé par les valeurs des tensions de claquage qui sont en argon $1,3 \text{ kV}_{\text{pp}}$ pour les premiers, contre environ $3,3 \text{ kV}_{\text{pp}}$ à $3,7 \text{ kV}_{\text{pp}}$ pour le second, et en O_2 de $2,1 \text{ kV}_{\text{pp}}$ et $5,7 \text{ kV}_{\text{pp}}$, respectivement. Il est donc nécessaire de travailler avec des tensions pouvant atteindre ou dépasser les 20 kV.

Cependant, même en utilisant des tensions équivalentes, les quelques expériences que nous avons pu réaliser nous ont montré que la décharge ne se comportait pas exactement de la même façon dans les deux cas. Par exemple, la figure 3.28 montre que lorsque l’amplitude de la tension augmente, on observe successivement des microdécharges bien

Table 3.2 – Comparaison de deux réactions d’oxydation du cyclohexane réalisées avec les mêmes débits de fluides et avec des tensions équivalents dans les deux types de réacteurs BiFlow 2.7, soit fabriqué en NOA, soit entièrement en verre.

	Réacteur en NOA	Réacteur en verre
Fréquence	2 kHz	2 kHz
Amplitude	6 kV _{pp}	15 kV _{pp}
Puissance (Lissajous)	500 mW	200 mW
Débit de liquide	12 μL.min ⁻¹	12 μL.min ⁻¹
Conversion totale	14,6 %	3,34 %
Sélectivité en oxygénés	75,9 %	88,5 %

alignées au centre, puis une décharge qui semble diffuse mais avec une structure interne qui s’estompe ensuite en même temps que la zone de décharge s’élargit vers les bords. Il semble que la décharge ait davantage tendance à rester au milieu du canal.

Plus important, lors des quelques essais comparatifs d’oxydation du cyclohexane dans des conditions équivalents à ce qui est présenté dans le chapitre 4, nous avons observé une conversion beaucoup plus faible, comme le montre la table 3.2.

Nous proposons comme explication à ce phénomène une limitation du courant passant dans la décharge, qui est explicitée par MASSINES et al. [132, p.B580]. Considérons en effet le réacteur d’un point de vue électrique. En le simplifiant, il est composé de diélectriques d’une capacité totale C_{diel} en série avec la zone de décharge, elle-même décomposable en une capacité C_{gap} et une résistance variable Z_{gaz} en parallèle (voir figure 3.29 p.119). Nous avons vu au chapitre 1 et dans ce chapitre la tension aux bornes du gaz reste constante pendant la décharge : c’est le plateau de Townsend. Le courant (de déplacement) traversant C_{gap} est donc nul. De ce fait, le courant passant dans la décharge (dans Z_{gaz}) est égal au courant passant dans les diélectriques de capacité C_{diel} :

$$I_{décharge} = C_{diel} \frac{dV_{mes}}{dt},$$

où V_{mes} est la tension appliquée au réacteur.

Autrement dit, l’intensité traversant la décharge ne dépend pas du gaz et de ses propriétés, mais uniquement des couches de diélectrique. En particulier, la capacité des diélectriques du réacteur en verre est 5,5 fois plus faible que celle des lamelles du réacteur fabriqué en NOA. Nous nous attendons par conséquent à une intensité 5,5 fois plus faible également, et nous avons effectivement constaté que le rapport 4,37 des conversions totales

obtenues avec les deux réacteurs est du même ordre.

Nous concluons alors que pour transférer les résultats du chapitre 4 aux réacteurs en verre il faut :

1. diminuer autant que possible l'épaisseur des diélectriques (inconvenient : fragilité) ;
2. augmenter la fréquence (inconvenient : échauffements).

IV Modélisation électrique de la décharge

IV.1 Motivation

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe dans la décharge, il est important d'avoir accès expérimentalement à des grandeurs comme la tension aux bornes du gaz V_{gas} , la chute de potentiel due aux couches de diélectrique V_{sd} et l'intensité passant effectivement dans la décharge $I_{\text{discharge}}$. Or, les seules grandeurs électriques directement accessibles sont la tension aux bornes du réacteur V_{ps} et l'intensité totale le traversant I_{meas} . Pour relier les premières aux secondes, nous devons modéliser le réacteur d'un point de vue électrique. Pour cela, nous nous inspirons des travaux de MASSINES et al. [132] qui ont proposé le modèle de la figure 3.29 et les équations (3.1) et (3.2).

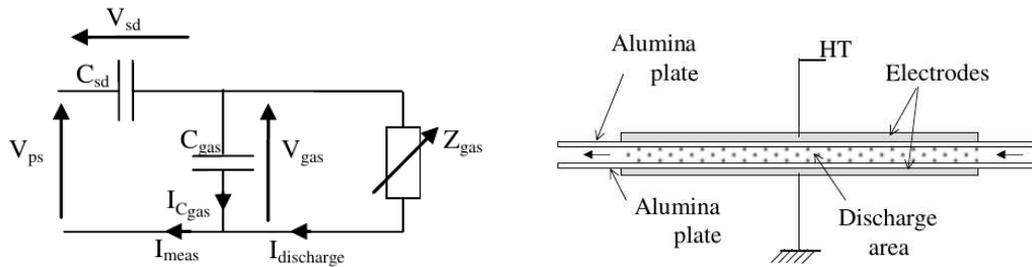


Figure 3.29 – Modélisation électrique (*gauche*) d'un réacteur simple plan-plan (*droite*) faisant apparaître la capacité des diélectriques et de l'espace entre eux. (Reproduit de : MASSINES et al. [132])

$$V_{\text{gas}}(t) = V_{\text{ps}}(t) - \frac{1}{C_{\text{sd}}} \int I_{\text{meas}}(t) dt \quad (3.1)$$

$$I_{\text{discharge}}(t) = I_{\text{meas}}(t) - C_{\text{gas}} \frac{dV_{\text{gas}}(t)}{dt} \quad (3.2)$$

La valeur de la capacité du réacteur est une des données essentielles à connaître. Il est important de connaître celle du réacteur sans décharge, mais également celle des diélectriques seuls. Ceci est trivial dans une configuration simple plan-plan, mais nos réacteurs posent une difficulté particulière par rapport à la plupart des DBD étudiées dans la littérature : tout l'espace entre les diélectriques n'est pas occupé par la décharge. Les influences des murs du canal et de la marche sont difficiles à évaluer mais doivent être prises en compte dans le calcul de la capacité du réacteur. Nous essayons dans cette partie d'avoir accès à ces valeurs.

Une autre difficulté est que la documentation officielle de la NOA donne une constante diélectrique de 4,04 à 1 MHz. Or, même si cette constante n'est pas censée varier en

dessous de cette fréquence, nous avons mesuré⁸ une constante diélectrique de 6,5. Nous avons choisi de garder cette valeur qui permet de mieux faire correspondre la simulation avec l'expérience.

IV.2 Mesure expérimentale

La capacité totale du réacteur a été mesurée par un pont diviseur de tension capacitif : une capacité connue de 4,475 nF est placée en série avec le réacteur, et leurs tensions respectives sont comparées pour une tension imposée à 1 kHz. Nous avons obtenu la valeur

$$C_{\text{réacteur}} = 86 \text{ pF}.$$

IV.3 Modélisation numérique

La géométrie du canal a été reproduite dans le logiciel COMSOL Multiphysics à l'aide du module d'électrostatique. Nous avons entré la section du canal du BiFlow 2.7 dans un modèle 2D (figure 3.30). Des conditions aux limites périodiques permettent de rendre compte de la succession des canaux les uns à côté des autres (forme en serpent). La longueur du canal (la 3^e dimension du modèle) a été fixée à 1,1 m. Les constantes diélectriques entrées pour la NOA et le verre sont respectivement 6,5 et 6,7.

La figure 3.31 montre la carte du potentiel et de la norme du champ électrique pour une tension imposée de 3 kV. Attention, le champ dans le canal ne correspond pas au champ réellement présent *pendant une décharge* car il faut y ajouter l'effet des charges déposées sur les diélectriques.

Ce modèle permet de calculer simplement la capacité du réacteur *en l'absence de décharge*. Le résultat est

$$C_{\text{réacteur}} = 82,2 \text{ pF},$$

très proche de la valeur mesurée, la différence provenant de la partie de l'électrode qui dépasse légèrement de la surface définie par le canal⁹.

Le modèle donne aussi accès à la capacité des diélectriques : 305 pF par lamelle, donc 152,5 pF pour les deux. Enfin, la couche entre les deux lamelles (canal+NOA) prise dans son ensemble a une capacité de 236 pF pour le gap.

8. Nous avons mesuré grâce à un multimètre la capacité d'une couche de NOA d'une surface de 75 mm × 25 mm entre deux lames de verre métallisées, et dont l'épaisseur a été mesurée avec un micro-mètre à 149 μm (moyenne harmonique sur la surface). La capacité mesurée a été 723 pF

9. La surface considérée par le logiciel est 700 μm × 1,1 m = 770 mm², alors que la surface totale des électrodes est $S = 22 \text{ mm} \times 36 \text{ mm} = 792 \text{ mm}^2$.

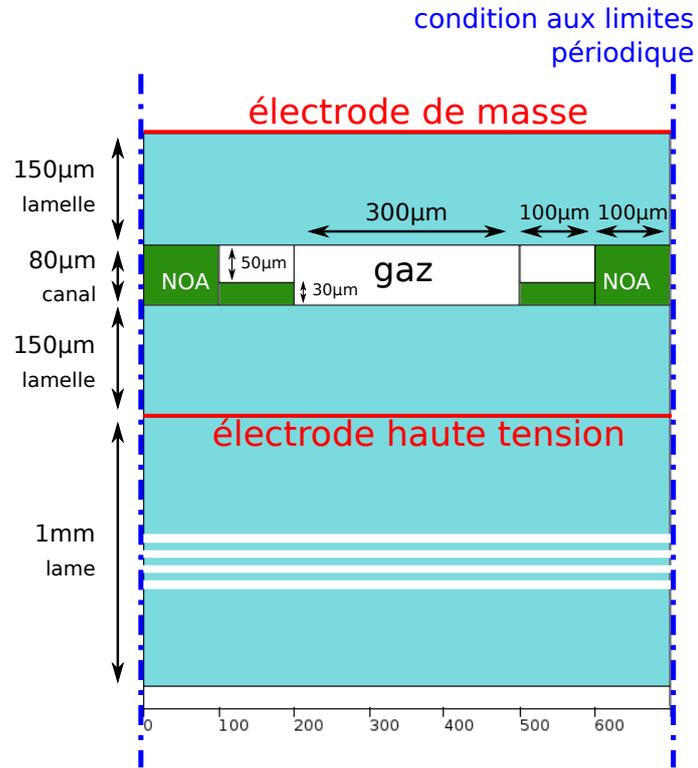


Figure 3.30 – Modèle 2D utilisé pour simuler le réacteur BiFlow 2.7 d'un point de vue électrostatique.

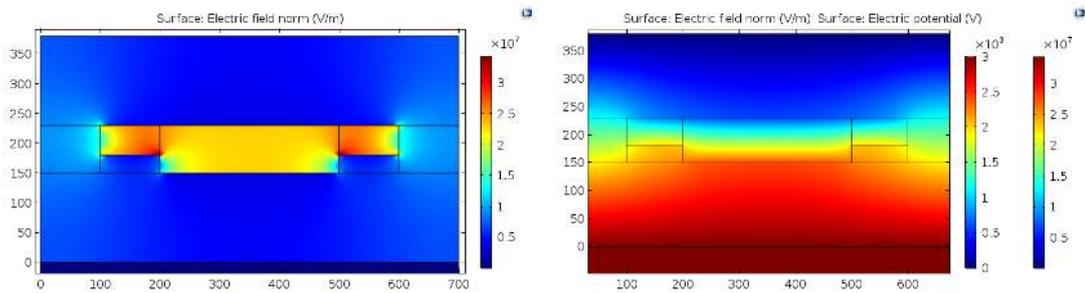


Figure 3.31 – Norme du champ électrique et potentiel dans le canal modélisé avec COMSOL pour une tension inter-électrode de 3 000 V.

IV.4 Modélisation analytique

Pour calculer à la main les différentes capacités, nous avons modélisé le réacteur par un schéma électrique équivalent inspiré par MASSINES et al. [132] et représenté sur la figure 3.32. Ce modèle permet de déterminer les grandeurs pertinentes de la décharge (tension dans le gap, intensité de la décharge) à partir des données électriques recueillies qui sont seulement la tension appliquée V_{mes} et l'intensité totale I_{tot} .

Sur ce schéma, les diélectriques sont représentés par leur comportement capacitif, et les gaz sont modélisés par une capacité en parallèle d'une résistance variable qui représente le fait que le gaz devient conducteur lorsque la décharge a lieu. Il est évident en regardant la figure 3.32a que la marche complique énormément le calcul général. Nous avons donc représenté deux circuits équivalents selon que la décharge soit active (3.32c) ou pas (3.32b).

Pour les calculs, nous avons également besoin des surfaces totales des différentes parties, qui sont rassemblées dans la table 3.3. Pour rappel, la longueur du canal est 1,1 m, et les électrodes d'ITO forment quant à elle un rectangle d'une surface $S = 22 \text{ mm} \times 36 \text{ mm} = 792 \text{ mm}^2$. Les constantes diélectrique des lamelles $\epsilon_r^{\text{verre}}$ et de la NOA ϵ_r^{NOA} sont toujours respectivement 6,5 et 6,7.

IV.4.1 En l'absence de décharge

En l'absence de décharge, le réacteur est purement capacitif, et nous pouvons considérés le schéma équivalent de la figure 3.33. Les lamelles étant en série, leur capacité équivalent est $C_{\text{diel}} = \frac{C_{\text{diel1}}}{2}$, où C_{diel1} est la capacité d'une lamelle, calculée selon

$$C_{\text{diel}} = \frac{1}{2} C_{\text{diel1}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r^{\text{verre}} \frac{S_{\text{ITO}}}{d_{\text{diel}}} = 156 \text{ pF}$$

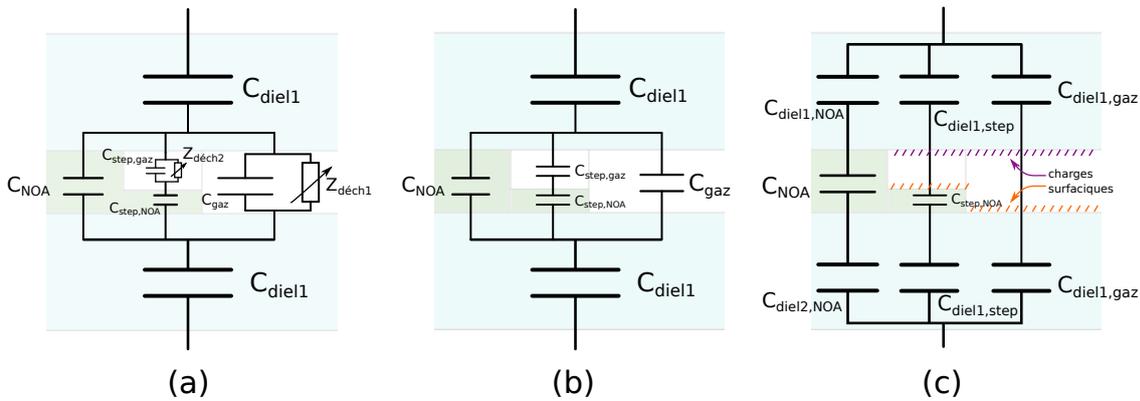
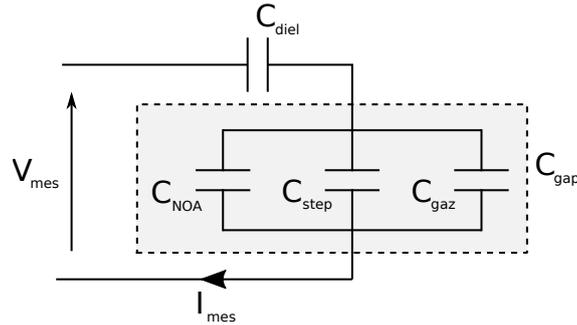


Figure 3.32 – Schéma électrique équivalent du réacteur. (a) Cas général. (b) Sans décharge. (c) Avec décharge.

Table 3.3 – Surfaces des différentes parties du réacteur placées entre les électrodes d'ITO.

Total ITO (S_{ITO})	canal 80 μm (S_{gaz})	canal 50 μm (S_{step})	murs de NOA (S_{NOA})
790 mm ²	330 mm ²	220 mm ²	240 mm ²

**Figure 3.33** – Schéma électrique équivalent simplifié du réacteur en l'absence de décharge.

L'espace entre les lamelles est ensuite composé de trois parties en parallèle (le gaz de 80 μm , la marche, et les murs en NOA), dont les capacités s'ajoutent :

$$C_{\text{gaz}} = \varepsilon_0 \frac{S_{\text{gaz}}}{d} = 36,5 \text{ pF}$$

$$C_{\text{NOA}} = \varepsilon_r^{\text{NOA}} \varepsilon_0 \frac{S_{\text{NOA}}}{d} = 174 \text{ pF}$$

Dans le cas de la marche, il faut considérer les capacités du gaz (50 μm) et de la NOA (30 μm) en série :

$$C_{\text{step}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_0 \frac{S_{\text{step}}}{d_{\text{gaz}}}} + \frac{1}{\varepsilon_r^{\text{NOA}} \varepsilon_0 \frac{S_{\text{step}}}{d_{\text{NOA}}}}} = 35,6 \text{ pF}$$

Nous en déduisons la capacité totale de l'espace entre les lamelles :

$$C_{\text{gap}} = C_{\text{gaz}} + C_{\text{NOA}} + C_{\text{step}} = 246 \text{ pF}$$

Enfin, en considérant les lamelles en série avec la capacité ci-dessus, nous trouvons

pour l'ensemble du réacteur sans décharge :

$$C_{\text{réacteur}}^{\text{OFF}} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{gap}}} + \frac{1}{C_{\text{diel}}}} = 95,5 \text{ pF}$$

Cette valeur est proche de la capacité globale calculée par COMSOL, tout en différant toutefois notablement. Comme la valeur donnée par le logiciel est plus proche de la valeur mesurée expérimentalement, nous choisissons donc de garder plutôt la valeur 82,2 pF.

IV.4.2 En présence de décharge

En présence d'une décharge, le gaz devient conducteur, mais ce qui le caractérise vraiment c'est le fait que la tension aux bornes du plasma est constante [132]. Ainsi, tout se passe comme si la capacité du gaz était court-circuitée. Une autre façon de le dire est que si la tension aux bornes du gaz reste constante, alors l'intensité traversant cette capacité $i = C \frac{dV}{dt}$ est nulle.

Nous sommes alors dans le cas de la figure 3.32c. Il est alors possible de calculer la capacité totale du réacteur *pendant une décharge* en considérant les trois capacités suivantes en parallèle :

$$C_{\text{gaz}}^{\text{ON}} = \frac{C_{\text{diel1,gaz}}}{2} = \varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{verre}} \frac{S_{\text{gaz}}}{2d_{\text{diel}}} = 65,2 \text{ pF}$$

$$C_{\text{step}}^{\text{ON}} = \frac{1}{\frac{2}{C_{\text{diel1,step}}} + \frac{1}{C_{\text{step,NOA}}}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{verre}} \frac{S_{\text{step}}}{2d_{\text{diel}}} + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{NOA}} \frac{S_{\text{step}}}{d_{\text{step}}}}} = 39,4 \text{ pF}$$

$$C_{\text{NOA}}^{\text{ON}} = \frac{1}{\frac{2}{C_{\text{diel1,NOA}}} + \frac{1}{C_{\text{NOA}}}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{verre}} \frac{S_{\text{NOA}}}{2d_{\text{diel}}} + \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{NOA}} \frac{S_{\text{NOA}}}{d_{\text{NOA}}}}} = 37,2 \text{ pF}$$

D'où,

$$C_{\text{réacteur}}^{\text{ON}} = C_{\text{gaz}}^{\text{ON}} + C_{\text{step}}^{\text{ON}} + C_{\text{NOA}}^{\text{ON}} = 142 \text{ pF}$$

IV.5 Applications du modèle

Les équations (3.1) et (3.2) proposées par MASSINES et al. [132] ont été adaptées pour correspondre à nos notations :

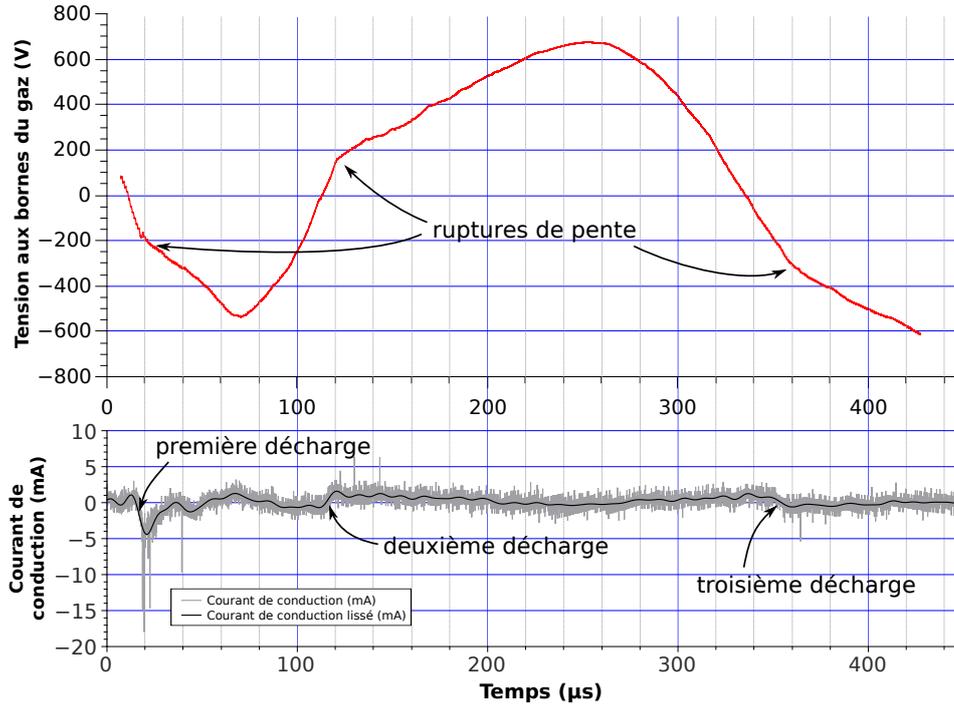


Figure 3.34 – Évaluation par le calcul de la tension aux bornes du gaz et de l'intensité de la décharge lors de l'utilisation du générateur micro-pulsé sur un BIFlow 2.7 en N_2 .

$$V_{\text{gaz}}(t) = V_{\text{mes}}(t) - \frac{1}{C_{\text{réacteur}}^{\text{ON}}} \int I_{\text{mes}}(t) dt \quad (3.3)$$

$$I_{\text{décharge}}(t) = I_{\text{mes}}(t) - C_{\text{réacteur}}^{\text{gaz}} \frac{dV_{\text{gaz}}(t)}{dt} \quad (3.4)$$

Ce modèle a été testé sur une décharge réalisée avec le micro-pulsé (figure 3.34). L'intensité obtenue montre certes des sauts correspondant aux trois décharges successives, mais elle est encore loin d'être assez propre pour être utilisable de façon quantitative. La tension aux bornes du gaz ne montre pas non plus de plateau de Townsend pendant les trois décharges, mais on observe tout de même une rupture de pente. Il est difficile de savoir si c'est le modèle qu'il faut revoir ou si effectivement la tension aux bornes du gaz n'est pas constante.

Nous avons aussi appliqué le modèle à une excitation sinusoïdale. Un premier test est de faire correspondre l'intensité mesurée avec le courant de déplacement correspondant à la capacité totale du réacteur $C_{\text{réacteur}}^{\text{OFF}} \frac{dV_{\text{mes}}}{dt}$ entre les décharges, et avec celui qui correspond à la capacité où le gaz est court-circuité¹⁰ $C_{\text{réacteur}}^{\text{OFF}} \frac{dV_{\text{mes}}}{dt}$ pendant le temps des décharges.

10. Dans le cas simple d'une DBD plan-plan où la décharge a lieu dans tout le volume inter-électrode, c'est simplement la capacité des couches diélectriques.

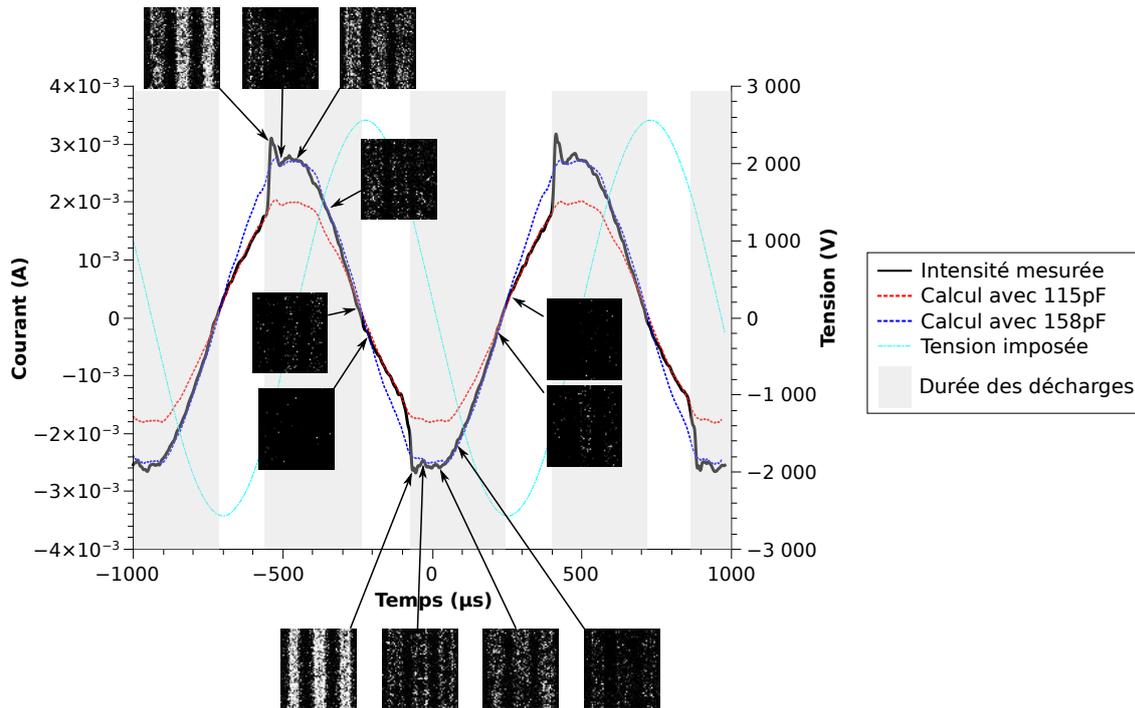


Figure 3.35 – Ajustement des courants de déplacement pendant et entre les décharges pour un plasma d’argon déclenché en AC 1 kHz et 5 kV_{pp} dans un BiFlow 2.7. Des photographies iCCD de la décharge (temps de pose 5 µs illustrent ses différentes étapes.

Avec une décharge d’argon dans le BiFlow 2.7 et une excitation sinusoïdale de 5 kV_{pp} à 1 kHz, un ajustement manuel a montré que les valeurs

$$C_{\text{réacteur}}^{\text{ON}} = 158 \text{ pF} \quad C_{\text{réacteur}}^{\text{OFF}} = 115 \text{ pF}$$

permettent de bien coller à la courbe de l’intensité mesurée, respectivement pendant et entre les décharges. Elles sont significativement différentes des évaluations précédentes, mais restent du même ordre de grandeur. Nous pensons que les différences proviennent de la géométrie particulière des canaux, de la présence de la marche, ou encore de dépôts de charges sur les murs latéraux.

Grâce aux photographies, nous pouvons noter la présence d’une asymétrie entre les deux polarités de décharges. Lors de la polarité négative, la décharge passe par une étape où elle est principalement localisée au niveau des marches, alors que cela n’arrive jamais pendant la polarité positive. Cela est dû à la présence de la marche du côté d’une seule des électrodes.

En considérant les valeurs de capacité ajustées ci-dessus, nous avons calculé la tension aux bornes du gaz. Ensuite, pour calculer l’intensité dans la décharge, il nous a fallu connaître la capacité équivalente du gaz C_{gaz} . Pour l’obtenir, nous avons, comme dans le

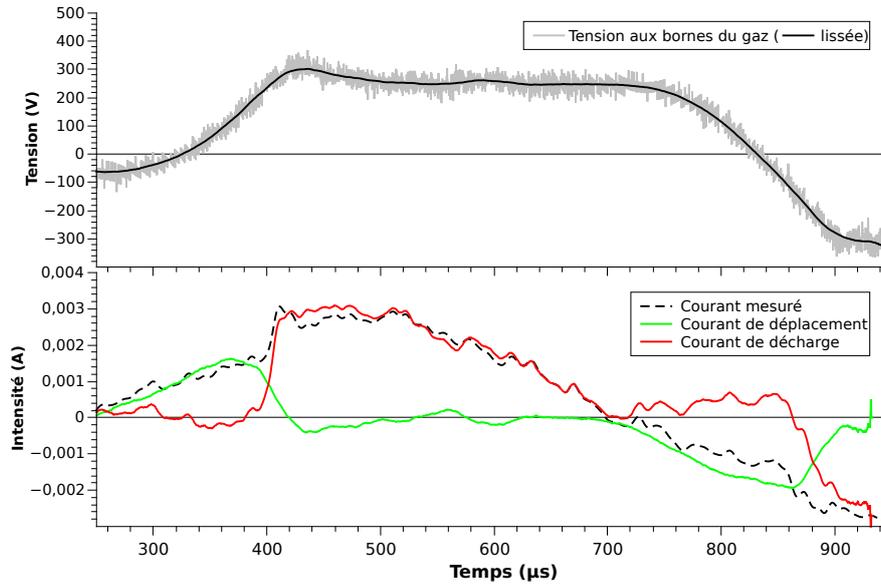


Figure 3.36 – Tension aux bornes du gaz et répartition de l'intensité entre déplacement dans le diélectrique et conduction dans la décharge, telles que calculées avec le modèle développé dans cette partie.

cas d'une géométrie de DBD simple, supposé que la capacité totale du réacteur $C_{\text{réacteur}}^{\text{OFF}}$ pouvait être décomposée en deux capacités en série : d'une part celle du réacteur dans le cas où le gaz est court-circuité par la décharge $C_{\text{réacteur}}^{\text{ON}}$, et de l'autre la capacité du gaz C_{gaz} . À partir des valeurs ajustées ci-dessous, nous trouvons alors

$$\frac{1}{C_{\text{gaz}}} = \frac{1}{C_{\text{réacteur}}^{\text{OFF}}} - \frac{1}{C_{\text{réacteur}}^{\text{ON}}}$$

$$C_{\text{gaz}} = 422 \text{ pF}$$

Ces courbes sont rassemblées sur la figure 3.36. Nous retrouvons bien dans le graphique d'intensité le fait que, si la tension aux bornes du gaz est constante pendant la décharge, alors l'intensité de décharge est égale à l'intensité mesurée.

V Bilan énergétique

Le bilan thermique du réacteur doit tenir compte des quantités suivantes [151] :

- les radiations émises par le plasma radiations
- les impacts de particules neutres et chargées
- des réactions de surface exothermiques ou endothermiques
- l'échauffement du diélectrique traversé par un fort champ électrique variable
- des pertes par radiation
- des désorptions thermiques et émissions de particules,
- un chauffage ou refroidissement externe (conduction)

Dans notre cas, nous pouvons calculer l'échauffement du diélectrique, l'exothermicité de la réaction et les pertes thermiques (par conduction dans le verre, puis par convection dans l'air), auxquels nous ajoutons également les pertes par effet Joule dans les électrodes d'ITO. Nous avons de plus accès, de manière plus ou moins fiable, à la puissance totale délivrée par le générateur du réacteur.

Il faut garder en mémoire que des déterminations globales de températures ne sont pas toujours pertinentes pour déterminer les températures locales, même dans le cas de micro-systèmes où la thermalisation est en général rapide. Il peut en effet apparaître des points chauds, observés par exemple par TIRUMALA et al. [199] dans une DBD. Mais l'augmentation locale de température n'a pas excédé quelques dizaines de °C. De manière générale, l'échauffement des surfaces dans un plasma non-thermique est un phénomène très complexe [84].

V.1 Mesure de la puissance électrique fournie au réacteur

V.1.1 Mesure de la puissance par intégration

La méthode la plus directe pour obtenir la puissance électrique fournie au réacteur est de mesurer à la fois la tension aux bornes du réacteur et l'intensité le traversant. La puissance instantanée $P(t) = u(t) \times i(t)$ est intégrée sur n périodes et on interpole le résultat grâce à la fréquence f pour obtenir la puissance moyenne :

$$\mathcal{P} = \frac{f}{n} \int_{nT} u(t)i(t)dt \quad (3.5)$$

La haute tension a été mesurée par une sonde à haute tension :

- soit une sonde Teledyne LeCroy PP024 500 MHz 100 :1 pour des tensions inférieures à 4 kV ;

— soit une sonde TesTec HVP 15HF High-Voltage Passive Probe (50 MHz, 30 kV 1000 :1) pour des tensions plus importantes.

L'intensité traversant le réacteur a été mesurée par une sonde de courant Pearson 2877, 200 MHz) située à l'extrémité basse tension du circuit.

V.1.2 Mesure de la puissance par la méthode de Lissajous

La plupart du temps, nous avons utilisé une autre méthode qui est classiquement utilisée dans le cas de DBD : la méthode par Lissajous (pour plus de détails sur la théorie, voir [22, 53, 97, 127]). Au lieu de d'intégrer par le calcul les différentes micro-décharges, il est possible de réaliser physiquement cette intégration au moyen d'un condensateur placé en série avec le réacteur de telle sorte que la variation de la tension U_c à ses bornes soit proportionnelle à la charge q qui est passée au travers du réacteur : $dU_c = \frac{1}{C_c}dq$, avec C_c la capacité du condensateur.

Il est ainsi possible de réécrire l'énergie transférée pendant une période :

$$\mathcal{E} = \int_T U_r(t) dq = C_c \int_T U_r(t) dU_c \quad (3.6)$$

où U_r est la tension aux bornes du réacteur.

Cette intégrale correspond au facteur C_c à l'aire de la figure de Lissajous obtenue en traçant $U_r = f(U_c)$.

En choisissant la capacité du condensateur placé en série grande devant la capacité du réacteur (~ 80 pF), la tension U_c devient négligeable devant U_r , et ainsi $U_r \simeq U$. On peut donc simplement représenter $U = f(U_c)$. En pratique, nous avons utilisé des condensateurs de 1 nF à 5 nF.

En l'absence de décharge, les deux tensions sont en phase (on alors peut considérer le montage comme un diviseur de tension capacitif) et la figure de Lissajous se réduit à une droite. Par contre, en présence d'une décharge, elle s'ouvre et prend la forme d'un parallélogramme (cas théorique parfait) plus ou moins arrondi en fonction des conditions de la décharge. La figure 3.38a en montre un exemple.

Un programme Labview a été écrit pour acquérir les signaux depuis l'oscilloscope et calculer l'aire de la figure de Lissajous. Nous avons ainsi pu avoir une évaluation en direct de la puissance injectée dans le réacteur et de ses fluctuations.

Si cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas d'une succession de micro-décharges distinctes, son utilisation reste valide dans le cas d'une décharge homogène avec une intensité de décharge plus uniforme.

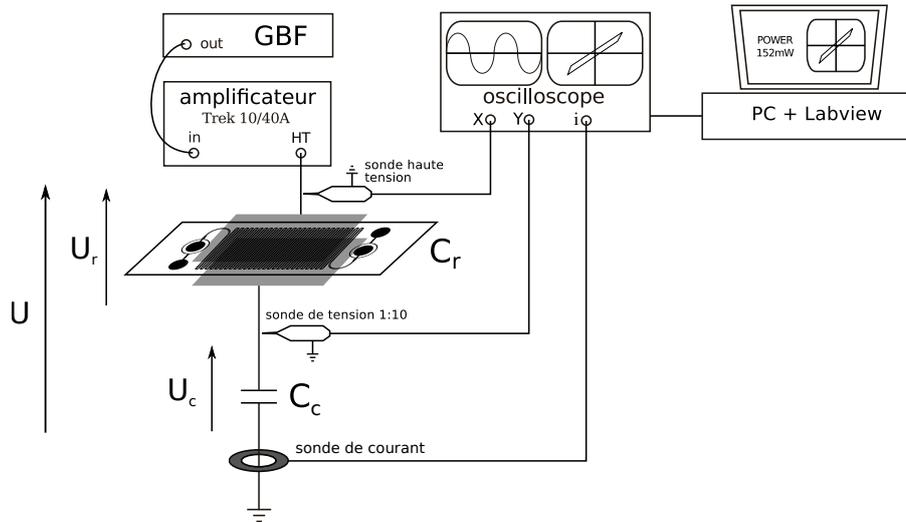
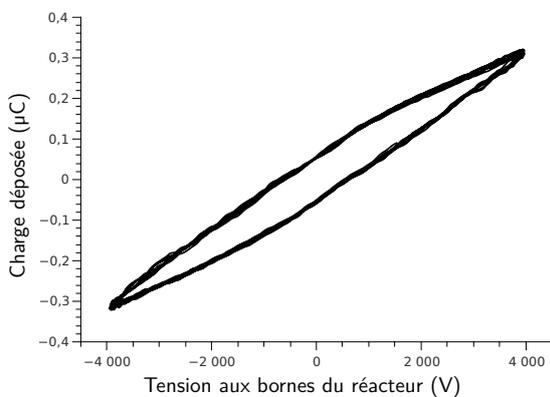


Figure 3.37 – Schéma de la mesure de la puissance électrique fournie au réacteur par Lissajous. La position de la sonde de courant lorsqu'elle est utilisée est aussi affichée.

Malheureusement, cette méthode de mesure s'est avérée peu fiable dans la pratique, car très sensible au déphasage entre les deux signaux. Les réglages des capacités compensatrices des deux sondes de tension sont par exemple déterminants dans la forme de la figure de Lissajous et donc dans la puissance mesurée. Elle peut même parfois être annulée, ou même être impossible à calculer car la figure s'est repliée sur elle-même (figure 3.38b).

Il faut donc les régler minutieusement, mais la sensibilité de la mesure fait que le résultat dépend fortement du signal sur lequel a été fait ce réglage (fréquence, amplitude, forme). Nous avons déterminé que les sondes devaient être réglées non pas avec le signal



(a) Exemple de figure de Lissajous en présence d'une décharge.



(b) Figure de Lissajous repliée sur elle-même à cause d'un déphasage entre les deux tensions.

carré habituel, mais avec le signal d'excitation du réacteur pour être le plus proche possible des conditions expérimentales. En pratique, nous avons réglé l'amplitude du signal la plus grande possible sans qu'il n'y ait de décharge, et réglé les sondes de sorte que la figure de Lissajous soit bien une droite. Quand la tension est augmentée davantage et que la décharge est créée, la droite s'ouvre alors proprement pour former le parallélogramme.

Mais même avec cette calibration, des déphasages de plusieurs μs apparaissent de manière non contrôlée entre les deux voies et modifient la forme de la figure de Lissajous. Ces déphasages pourraient provenir de courants de fuites en surface du réacteur, qui peuvent varier en fonction de la température, de l'hygrométrie ambiante, et plus généralement de l'état de la surface.

En pratique, il est très difficile de déterminer en cours d'expérience le « bon » réglage à la fois des sondes et du déphasage que l'on peut introduire sur l'oscilloscope. Il est fréquemment arrivé que lorsque la tension est abaissée après quelques minutes de décharge, la figure de Lissajous sans décharge ne soit plus une droite. Nous supposons que cela est dû aux charges résiduelles sur les diélectriques.

La méthode de mesure de la puissance par Lissajous est très dépendante du déphasage qu'il peut exister entre les deux voies de l'oscilloscope. Or, nous avons observé l'apparition de variations dans le temps d'un déphasage d'origine inconnue, en fonction de l'histoire du réacteur et des tensions et décharges qui lui ont été appliquées.

V.2 Simulation de la puissance dissipée par la décharge

Si la détermination expérimentale de la puissance fournie au réacteur est sujette à caution, il est peut-être possible de la valider en calculant la puissance théorique dissipée dans une décharge. Pour cela, nous avons utilisé le modèle numérique sous COMSOL Multiphysics décrit plus haut dans ce chapitre.

Le logiciel dispose de la fonction « Total capacitive power deposition » qui calcule l'intégrale sur le volume du plasma de la puissance fournie aux électrons en fonction de leur vitesse (de migration et de diffusion) et de la dérivée locale du potentiel électrique. Dans le cas d'un plasma de dioxygène excité par une haute tension sinusoïdale de 2 kHz et 6 kV_{pp}, la moyenne de cette fonction sur un nombre entier de période donne 131 mW, ce qui est beaucoup plus petit que les valeurs typiquement mesurées d'environ 131 mW. Avant de conclure à un trop grand écart entre la mesure par Lissajous et la puissance réelle, regardons les charges transférées d'un diélectrique à l'autre.

La densité surfacique de charge de chaque diélectrique passe de $\sigma_+ = 4,87 \times 10^{-4} \text{ C.m}^{-2}$ à $\sigma_- = 4,98 \times 10^{-4} \text{ C.m}^{-2}$ (ou réciproquement) sous une tension $\Delta V = 327 \text{ V}$. Étant donné que, dans la configuration BiFlow 2.7, la surface de diélectriques faisant face à

la décharge¹¹ est $S = 300 \mu\text{m} \times 1,1 \text{ m} = 3,3 \text{ cm}^2$, nous obtenons un transfert d'énergie associé de :

$$E_1 = (\sigma_+ - \sigma_-)S\Delta V = 1,06 \times 10^{-4} \text{ J} \quad (3.7)$$

Or, un tel transfert de charges se produit deux fois par période, donc 4000 fois par seconde à la fréquence de 2 kHz. Nous trouvons ainsi une puissance \mathcal{P} de :

$$\mathcal{P} = 425 \text{ mW}, \quad (3.8)$$

ce qui est davantage en accord avec la valeur estimée par la méthode de Lissajous, à savoir 500 mW.

Puisque cette valeur typique de 500 mW a été mesurée pour plusieurs réacteurs Bi-Flow 2.7 et sur plusieurs mois, à une centaine de mW près, alors que les deux façons de calculer la puissance dans COMSOL restent incohérentes, nous avons choisi pour le moment de faire confiance à cet ordre de grandeur. Ainsi, dans la suite des modélisations, en particulier le chapitre 5, ce sont cette puissance et la température d'équilibre qui lui est associée qui ont été retenues comme conditions expérimentales.

V.3 Échauffement de l'électrode d'ITO

En plus de la décharge en elle-même qui produit des espèces excitées donnant ensuite leur énergie aux molécules du gaz ou aux parois, d'autres sources d'échauffement sont à considérer. L'une d'entre elle est l'effet Joule dans les électrodes d'ITO.

Les électrodes en film mince d'ITO présentant une résistance non négligeable, elles sont sources d'échauffement par effet Joule. Pour rappel, la résistance de surface des films minces utilisés est d'environ $R_{\square} = 100 \Omega$ ¹².

La majeure partie du courant qui traverse l'ITO est le courant capacitif qui correspond à la charge et à la décharge du réacteur qui se comporte, hors décharge plasma, comme un condensateur (voir 3.39). Dans les expériences menées, l'amplitude de ce signal n'a pas excédé quelques mA, nous pouvons donc nous donner comme valeur typique une intensité efficace $i = 1 \text{ mA}$.

Il reste maintenant à évaluer la résistance à prendre en compte pour l'ITO. Nous pouvons considérer que l'intensité i arrive par la connexion avec le ruban d'aluminium, et qu'elle se divise pour aller atteindre chacun des points de la couche d'ITO pour y

11. Nous utilisons 300 μm et non 500 μm parce que c'est la largeur donnée au logiciel, et donc celle avec laquelle il a calculé la puissance grâce à la fonction « Total capacitive power deposition ».

12. Voir note 17 page 64.

déposer une densité surfacique de charge homogène¹³. Le chemin menant à chaque point de l'ITO étant plus ou moins long, il présente une résistance plus ou moins grande. Plutôt que d'utiliser une intégrale pour trouver une résistance effective, nous proposons ici un raisonnement qualitatif, qui est suffisant pour notre propos.

Considérons le schéma de la figure 3.40. Plaçons-nous sur une ligne imaginaire qui correspond à une direction prise par les charges, à partir de la source de courant. Ce segment possède un début (la limite de la pâte d'argent) et une fin (le bord de l'ITO). Il est possible de trouver une distance « moyenne » de sorte que tout se passe comme si toutes les charges parcouraient cette distance. Dans notre modèle, le courant arrive en un point et se propage sur une surface, sa norme évolue donc en $\frac{1}{r}$. Son intégrale entre la distance minimale et la distance maximale est donc en $\ln(\frac{r}{r_0})$. Ainsi, c'est la moyenne arithmétique des logarithmes qu'il faut considérer, et la distance r_m moyenne est la moyenne géométrique des distances minimales et maximales : $r_m = \sqrt{r_{\min}r_{\max}}$.

En traçant l'ensemble de ces points pour toutes les directions, nous obtenons une courbe (voir figure 3.40), et tout se passe comme si un courant effectif i passait en permanence entre le ruban d'aluminium et cette courbe. Malgré l'aspect radial du courant, nous pouvons évaluer approximativement le rapport d'aspect présenté par le morceau d'ITO placé entre ces deux « électrodes » en y dessinant un certain nombre de carrés. La figure 3.40 en montre 5 côte à côte, donc la résistance de ce morceau d'ITO est $R = 100 \Omega_{/\square} \times \frac{1}{5} = 20 \Omega$.

En conclusion, nous obtenons la puissance moyenne dissipée par effet Joule dans l'ITO :

$$P_{\text{ITO}} = Ri^2 \simeq 20 \times 0.002^2 \simeq 0,08 \text{ mW} \quad (3.9)$$

qui représente une puissance tout à fait négligeable devant l'énergie injectée mesurée par Lissajous qui est de l'ordre de la centaine de mW.

13. Rigoureusement parlant, les charges sont déposées sur le diélectrique, ici le verre, en contact avec la couche d'ITO qui reste considérée comme un conducteur. Mais l'argumentation de la répartition homogène des charges sur la surface géométrique couverte par l'ITO demeure valable.

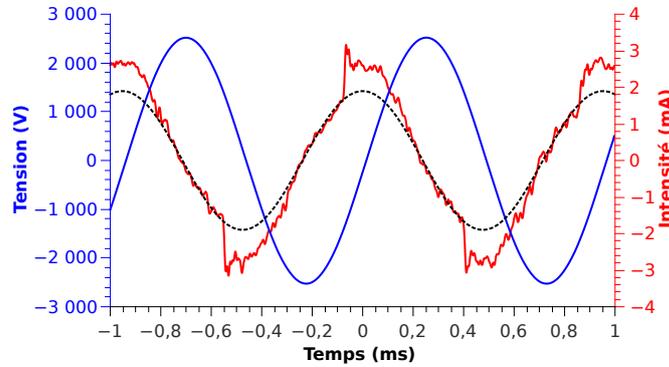


Figure 3.39 – Allure de la tension (bleu) et du courant (rouge) dans une expérience typique. En pointillés, la sinusoïde correspondant au courant de déplacement en l'absence de décharge.

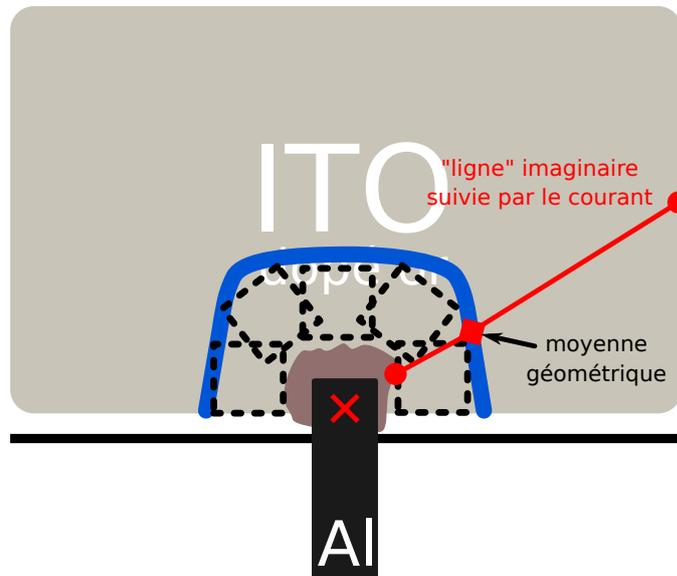


Figure 3.40 – Illustration du raisonnement pour trouver la résistance équivalente. En rouge une ligne correspondant à une direction prise par les charges, ayant comme origine la croix. Les ronds correspondent aux distances minimales et maximales parcourues par les charges, et le losange à leur moyenne géométrique, comptée à partir de l'origine. La courbe bleue en est l'extrapolation à toutes les directions et constitue la seconde électrode équivalente. Les carrés servent à évaluer grossièrement le rapport d'aspect de l'ITO entre ces électrodes.

V.4 Échauffement du diélectrique

Une autre source d'échauffement peut se trouver au sein même du diélectrique, c'est-à-dire ici des lamelles en verre Schott D263M. En effet, un matériau soumis à un champ électrique intense et variable subit des pertes à cause de sa polarisation. Ces pertes sont quantifiées par la composante imaginaire ε_r'' de la constante diélectrique complexe du matériau $\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''$. On utilise souvent le facteur de perte $\delta = \varepsilon_r''/\varepsilon_r' = \arg(\varepsilon_r)$.

D'après le fabricant¹⁴, la constante diélectrique de ce matériau est $\varepsilon_r = 6.7$ et son facteur de perte est $\delta = 61 \times 10^{-4}$. La puissance volumique instantanée dissipée s'écrit alors :

$$\mathcal{P} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E^2 \quad (3.10)$$

avec,

- $\omega = 2\pi f$ la pulsation de l'excitation électrique,
- ε_0 la permittivité diélectrique du vide,
- $\varepsilon_r'' = \delta \varepsilon_r'$ et $\varepsilon_r' \simeq \varepsilon_r$ respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité diélectrique ε_r du matériau,
- E la norme instantanée du champ électrique dans le matériau.

Dans le cas de deux électrodes externes séparées du canal par $h = 2 \times 150 \mu\text{m}$ de verre, une tension alternative typique de 8 kV pic à pic correspond¹⁵ à une norme moyenne du champ électrique dans le verre d'environ $7 \times 10^6 \text{ V.m}^{-1}$, soit un champ effectif moyen de $\frac{7 \times 10^6}{\sqrt{2}} \simeq 5 \times 10^6 \text{ V.m}^{-1}$. Pour une fréquence de 1 kHz, l'application numérique donne :

$$\mathcal{P} \simeq 5,7 \times 10^4 \text{ W.m}^{-3} \quad (3.11)$$

Le volume V de verre compris entre les électrodes de surface $S = 22 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ étant $V = hS = 2,4 \times 10^{-7} \text{ m}^3$, on obtient alors la puissance totale P_{verre} dissipée dans le verre :

$$\boxed{P_{\text{verre}} = \mathcal{P}V \simeq 14 \text{ mW}} \quad (3.12)$$

V.5 Exothermicité de la réaction

Le bilan énergétique doit aussi tenir compte du caractère endothermique ou exothermique des éventuelles réactions chimiques qui ont lieu.

14. http://www.tedpella.com/histo_html/coverslip-info.htm

15. Cette correspondance a été effectuée par simulation sous Comsol Multiphysics pour mieux tenir compte des endroits avec et sans canal qui séparent les deux couches de verre.

Table 3.4 – Enthalpies de formation des réactifs et produits de l'oxydation partielle du cyclohexane.

Espèce	cyclohexane	O ₂	cyclohexanol	cyclohexanone	hydropéroxyde de cyclohexyle
$\Delta_f H_{liq}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-157	0	-350	-273	-273
Proportions moyennes dans les produits	-	-	56 %	24 %	20 %

La réaction d'oxydation partielle du cyclohexane en cyclohexanol, cyclohexanone et hydropéroxyde de cyclohexyle a été la principale utilisation des réacteurs. Cette réaction est exothermique, et nous allons évaluer l'ordre de grandeur de la chaleur dégagée par cette réaction.

Les enthalpies de formation en phase liquide du cyclohexane et de ces trois produits sont rappelés sur la table 3.4, ainsi que les proportions moyennes de chaque produit (voir § IV.2, chapitre 4, p.180).

Le réactif oxydant étant simplement O₂, l'enthalpie de la réaction est simplement :

$$\Delta_r H^0 = 0.56 \times (\Delta_f H_{liq}^0(\text{cyclohexanol}) - \Delta_f H_{liq}^0(\text{cyclohexane})) \quad (3.13)$$

$$+ 0.24 \times (\Delta_f H_{liq}^0(\text{cyclohexanone}) - \Delta_f H_{liq}^0(\text{cyclohexane})) \quad (3.14)$$

$$+ 0.20 \times (\Delta_f H_{liq}^0(\text{hydropéroxyde}) + \Delta_f H_{liq}^0(\text{cyclohexane})) \quad (3.15)$$

$$= -159 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3.16)$$

En prenant l'exemple de la réaction avec le BiFlow 2.7, un débit de cyclohexane entrant de 12 $\mu\text{L.min}^{-1}$ et une conversion de 11.1% en produits d'oxydation (voir § 4.24, chapitre 4, p.173), nous obtenons un taux de conversion de 0,206 $\mu\text{mol.s}^{-1}$ et une puissance thermique dégagée de 32,7 mW. Retenons alors l'ordre de grandeur :

$$\boxed{P_{\text{réaction}} \sim 30 \text{ mW}} \quad (3.17)$$

V.6 Bilan

En faisant la somme des contributions à la dissipation thermique autres que la décharge proprement dite, nous trouvons de l'ordre de 50 mW. Cela correspond à l'ordre de grandeur de la différence entre la puissance mesurée en Lissajous (c'est-à-dire théoriquement la

puissance totale qui entre dans le réacteur) et la puissance dissipée par la décharge (si on suppose que la seconde méthode de calcul du § V.2 est la bonne). L'ensemble serait ainsi cohérent : $\mathcal{P}_{\text{fournie}} = \mathcal{P}_{\text{décharge}} + \mathcal{P}_{\text{autres}}$.

V.7 Simulation de l'échauffement du réacteur

Nous avons enfin voulu relier la puissance thermique globale dégagée par l'ensemble des sources que nous venons d'examiner à la température d'équilibre du réacteur. Pour cela, nous avons utilisé une simulation de transferts thermiques sous COMSOL où la section du réacteur est représentée en 2D (figure 3.41). La profondeur a été fixée à 1,1 m (longueur du canal du BiFlow 2.7). Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées à gauche et à droite, et un flux convectif sur les deux parois en haut et en bas, qui représentent les deux faces du réacteur) permet la dissipation de la chaleur avec un coefficient de conducto-convection de $h = 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La température ambiante a été réglée 23 °C (296 K) et la source thermique a été spécifiée à l'intérieur du canal (en rouge sur la figure 3.41)

Nous constatons dans un premier lieu que le réacteur est essentiellement à la même température en tout point, avec une variabilité de moins de 1 °C. Ensuite, si nous traçons l'évolution de la température au niveau du canal en fonction de la puissance totale injectée, nous trouvons le graphique représenté sur la figure 3.42. Cela signifie que la résistance thermique principale vient de la conducto-convection à la surface du réacteur, et donc que la température d'équilibre dépend principalement de la puissance totale injectée dans le réacteur, et marginalement de la géométrie du canal.

Lorsque nous regardons l'évolution temporelle de la température (figure 3.42), nous constatons que le temps caractéristique pour atteindre le régime permanent est de l'ordre de 10 min. Ceci peut expliquer la variation du comportement des décharges au début de leur allumage. Nous en concluons qu'il est impératif d'attendre une dizaine de minute après la mise en route d'une décharge pour effectuer des mesures fiables, qu'elles soient physiques ou des réactions chimiques.

Somme toute, la puissance injectée est relativement faible rapportée au volume total de verre à chauffer, ce qui explique les minutes à attendre pour obtenir une bonne thermalisation. La simulation nous a ainsi appris que lorsqu'une surface solide de température maintenue constante est introduite à une distance de quelques μm de la surface du réacteur, la température de ce dernier ne s'éloigne jamais de plus de quelques °C de cette température fixe. Il pourrait ainsi s'avérer pertinent d'utiliser un dissipateur thermique pour maintenir le réacteur à température ambiante et permettre de varier la puissance injectée sans modifier sa température. La difficulté est que de tels dissipateurs sont en

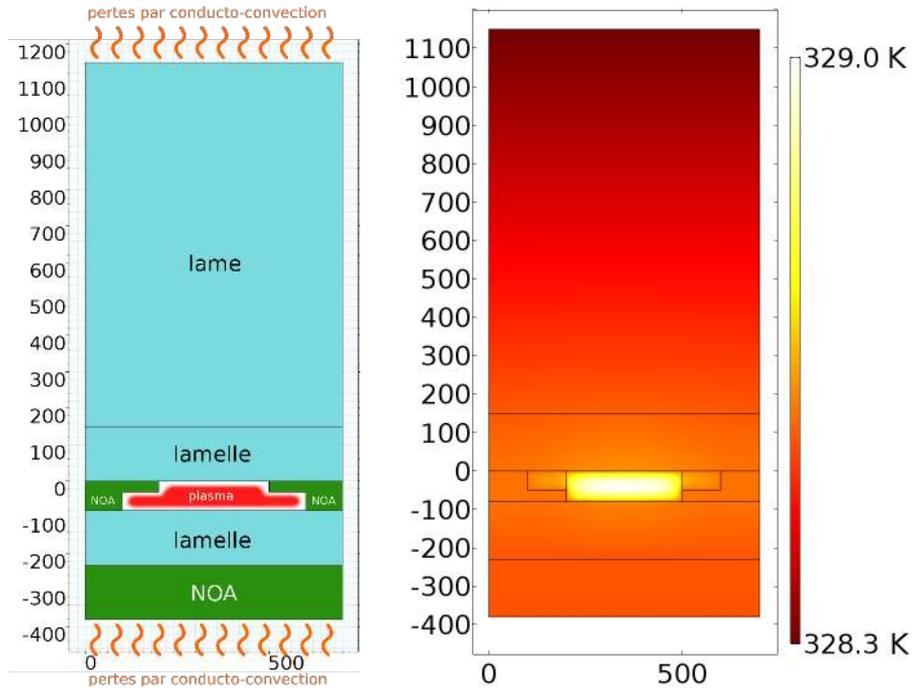


Figure 3.41 – Modèle 2D utilisé pour estimer la température d'équilibre du réacteur comprenant les deux lamelles, la lame qui sert de support au canal, ainsi que la couche de NOA qui sert à protéger l'électrode d'ITO exposée à l'extérieur (à gauche). Température atteinte à l'équilibre pour une puissance totale de 500 mW (à droite).

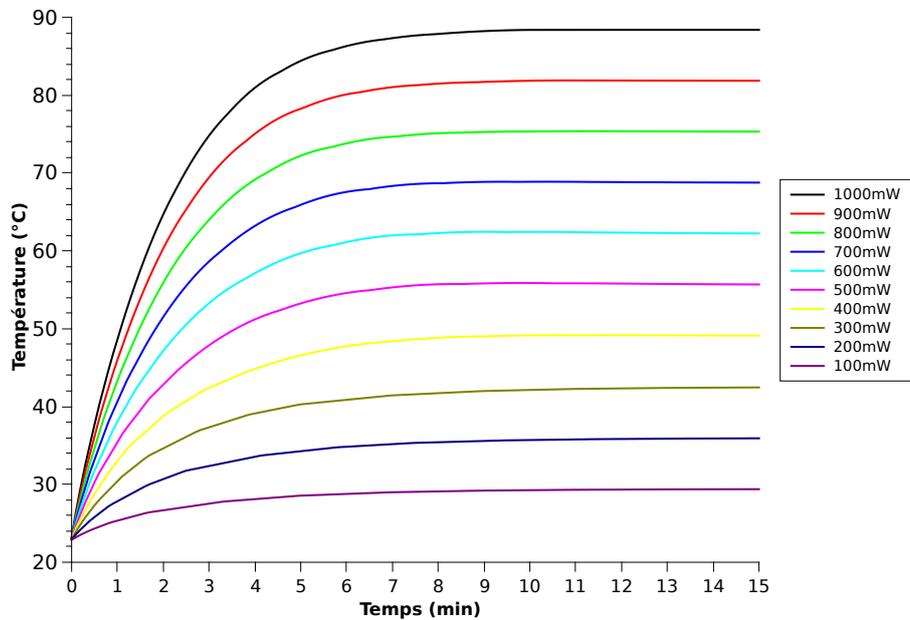


Figure 3.42 – Évolution de la température dans le canal en fonction du temps et de la puissance totale injectée.

général métalliques, et qu'ils doivent être suffisamment isolés électriquement, sans pour autant sacrifier la conductivité thermique. Une alternative pourrait être l'utilisation d'un module Peltier (voir la figure 4.11 p.158) qui pourrait, tout en étant suffisamment isolé, pomper activement suffisamment de puissance thermique.

VI Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à décrire le comportement d'une DBD à l'intérieur du micro-réacteur. Nous avons décrit plusieurs moyens de générer une haute tension, parmi lesquels l'amplification d'un signal sinusoïdal autour du kHz a été la source principalement utilisée grâce à sa simplicité et sa robustesse.

Nous avons montré que la protection des deux électrodes est importante vis-à-vis de la réactivité comme de la durée de vie du réacteur, en raison du phénomène de pulvérisation cathodique. Ce faisant, nous avons pu obtenir des décharges qui sont dans l'ensemble homogènes le long du canal.

Le plus important est que l'étude expérimentale et numérique de ces décharges a montré qu'elles sont diffuses et non pas filamenteuses (mécanisme par micro-décharges). La revue de la littérature du chapitre 1 a permis de les identifier comme étant des DBD de Townsend à pression atmosphérique (APTD, *Atmospheric Pressure Townsend Discharge*).

Des décharges filamenteuses ont été observées pour de faibles fréquences (effet mémoire moins important), et pour de faibles tensions. Or, selon la littérature, les micro-décharges devraient être favorisées par un champ intense, et non par un champ faible. De plus amples investigations seraient nécessaires pour comprendre les mécanismes sous-jacents. Ces incertitudes ne pèsent toutefois pas sur la réactivité chimique de la décharge car en présence de composés organiques, la décharge est toujours une APTD homogène.

Nous avons réalisé un modèle électrique de la décharge afin d'en extraire les différentes grandeurs internes. Cette modélisation a montré des résultats mitigés, avec une variabilité des résultats de 30% entre expérience, simulation numérique et calcul analytique. Ces écarts proviennent vraisemblablement de la complexité de la géométrie par rapport aux DBD modèles.

Dans le cas d'une excitation sinusoïdale, un ajustement manuel a cependant permis de retrouver avec succès les évolutions de la tension aux bornes du gaz et du courant traversant la décharge qui sont prédits par la théorie.

Enfin, une étude thermique du réacteur a été menée afin de quantifier son échauffement. La mesure de puissance électrique par Lissajous est sujette à caution, mais elle est ici cohérente avec le dépôt d'énergie dans la décharge et les autres sources mineures d'échauffement étudiées. L'échauffement provient à 90% de la décharge elle-même et provoque une élévation de température de l'ordre de plusieurs dizaines de °C.

À ce niveau, à la fois l'hydrodynamique sans décharge et la décharge plasma en gaz seul ont été étudiées. Nous pouvons alors assembler les deux et réaliser une décharge en présence de cyclohexane liquide en vue de réaliser son oxydation partielle.

CHAPITRE 4

RÉACTIONS CHIMIQUES DANS LES MICRO-RÉACTEURS

Contenu du chapitre 4

I	Matériaux et méthodes	144
I.1	Innovations de notre micro-réacteur pour la chimie	144
I.1.1	Présence d'une phase liquide	144
I.1.2	Rapidité des transferts de masse	144
I.2	Choix du cyclohexane	145
I.3	Introduction des fluides	145
I.4	Analyse des phases liquide et gaz	146
I.4.1	Détection par spectroscopie de masse (MS)	147
I.4.2	Détection par ionisation de flamme (FID)	147
I.4.3	Méthodes utilisées	149
I.5	Identification des composés	150
I.5.1	Par spectrométrie de masse	150
I.5.2	Cas de l'hydroperoxyde de cyclohexyle	151
I.6	Pertes par évaporation	153
I.6.1	Évaluation par le calcul	155
I.6.2	Évaluation expérimentale des pertes par <i>stripping</i>	156
I.6.3	Conclusion sur les pertes par <i>stripping</i>	160
II	Transformations du cyclohexane dans le plasma	161
II.1	Cyclohexane en phase gaz seule	161
II.2	Cyclohexane en phase liquide	161
II.3	Résumé des tendances générales	165
II.4	Conclusions : orientation de notre étude	166
III	Optimisation de l'oxydation partielle du cyclohexane	167
III.1	Proportions Ar/O ₂	167
III.2	Énergie spécifique	169
III.2.1	Leviers d'actions sur la SEI	169
III.2.2	Augmentation de l'énergie spécifique injectée en O ₂ pur	170
IV	Discussion des résultats	175
IV.1	Comparaison des performances des réacteurs	175
IV.2	Rapports de sélectivités entre les produits	180
IV.3	Consommation de O ₂ et stabilité de l'écoulement	180
IV.4	Hypothèse concernant le « vieillissement » des réacteurs	182
IV.4.1	Modification des propriétés de surface	182
IV.4.2	Formation d'un dépôt	184
IV.4.3	Conclusion sur le vieillissement	187
V	Comparaison avec la littérature	190
V.1	Les voies conventionnelles	190
V.2	Réactions par rayonnement	190
V.3	Autres réactions par voie plasma	191
VI	Conclusion	193

Nous abordons maintenant les micro-réacteurs comme des réacteurs chimiques et nous nous penchons plus précisément sur les réactions chimiques qu'il est possible d'y mener. Dans ce chapitre, nous décrivons le protocole expérimental utilisé pour réaliser la réaction d'oxydation partielle du cyclohexane dans nos micro-réacteurs.

Les techniques d'analyse sont abordées, ainsi que les difficultés expérimentales et les sources d'erreurs possibles. Nous résumons ensuite les différentes réactivités possibles avec une activation par plasma, avant de nous focaliser sur la réaction d'oxydation du cyclohexane. Nous décrivons les stratégies mises en place afin d'améliorer le taux de conversion. Les résultats obtenus sont discutés en terme de conversion et de sélectivité, et les performances des différentes versions du micro-réacteur sont comparées.

La question de la fiabilité des résultat occupe une place importante, en particulier à cause d'une répétabilité médiocre due à un phénomène de « vieillissement » des réacteurs pour lequel nous proposons plusieurs explications.

Enfin, nous proposons une comparaison avec les autres protocoles expérimentaux ayant été proposés pour réaliser cette réaction par voie plasma.

I Matériaux et méthodes

I.1 Innovations de notre micro-réacteur pour la chimie

La réalisation d'une chimie radicalaire initiée par plasma de manière efficace et contrôlée est rendue possible par un ensemble de caractéristiques réunies dans nos micro-réacteurs.

I.1.1 Présence d'une phase liquide

Nous avons déjà noté que la quasi-totalité des expériences de synthèse par voie plasma depuis un demi-siècle n'ont concerné que des substrats gazeux [98–104, 167, 181, 186, 188, 190]. Or, notre réacteur diphasique offre la possibilité d'utiliser des réactifs sous forme liquide, particulièrement ceux qui ne sont pas assez volatils pour être introduits en phase gaz.

Les réacteurs plasma dédiés à la synthèse chimique qui ont été décrits dans la littérature offrent des temps de séjour des réactifs en phase gaz au contact de la décharge de l'ordre de la seconde (par exemple 10 s chez KUDRYASHOV et al. [104], ou 10 s pour le gaz de nos réacteurs). Ils sont souvent limités par les forts débits de gaz, et éventuellement une zone de contact restreinte avec le liquide s'il y en a [27, 209]. Dans notre cas, le contact plasma-liquide se fait sur une longueur de l'ordre du mètre, et les temps de séjour des réactifs liquides sont de l'ordre de la minute.

Ainsi, travailler sur des phases denses qui subissent un contact prolongé avec le plasma rend possible des taux de conversion importants.

I.1.2 Rapidité des transferts de masse

Les radicaux initiaux étant produits en phase gazeuse, il est nécessaire d'optimiser leur transfert vers la phase liquide qui renferme les réactifs¹. Ceci est permis dans notre réacteur par la faible largeur du canal.

Nous effectuons ainsi un piégeage des produits dans la phase liquide, d'autant plus efficace que leur solubilité dans ce liquide est grande. Grâce à ce piégeage, les risques de sur-réaction sont réduits. Dans le cas où les produits intéressants ne sont plus solubles dans le liquide formé des réactifs, il est toujours possible d'introduire deux phases liquides différentes dans le réacteur : l'une servant de réactif et l'autre de phase de piégeage.

1. Dans le cas où la majorité des réactions se passe en phase gaz, entre les espèces réactives créées par le plasma et des réactifs passés en phase vapeur, le raisonnement reste valable mais concerne cette fois le transfert des radicaux secondaires et/ou des produits vers la phase liquide.

Pour évaluer la probabilité de sur-réaction en tenant compte de ce piégeage, nous devons considérer la diffusion des espèces de la phase gaz à la phase liquide. La rapidité de la diffusion dans un milieu est caractérisée par un coefficient de diffusion D . Son unité SI est $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, et D peut donc s'exprimer en ordre de grandeur comme le rapport du carré de la distance typique parcourue par une particule l_{diff}^2 sur le temps écoulé t_{diff} . Ainsi, si l'on considère une molécule située au milieu de la zone de gaz, c'est-à-dire à la distance à la surface de liquide de $150\ \mu\text{m}$, l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour diffuser jusqu'au liquide est

$$t_{\text{diff}} = \frac{l_{\text{diff}}^2}{D} = \frac{(150\ \mu\text{m})^2}{10^{-5}\ \text{m}^2.\text{s}^{-1}} = 2,25\ \text{ms} \quad (4.1)$$

Au bout de t_{diff} , on peut donc considérer que l'ensemble des concentrations est revenu à l'équilibre. En particulier, si le temps entre deux décharges est supérieur à 2,25 ms les différents composés produits en phase gaz ont le temps de se dissoudre dans la phase liquide, et les sur-réactions (*i.e.* une réaction des produits avec les espèces réactives formées par la décharge) sont minimisées. Par contre, si le temps entre les décharges est plus court, nous pouvons nous attendre à observer des phénomènes de sur-réaction.

1.2 Choix du cyclohexane

Les performances de notre réacteur ont été évaluées dans le cas de diverses réactions sur plusieurs substrats différents. Nous nous sommes toutefois concentrés sur le cyclohexane comme réactif, et plus particulièrement sur son oxydation partielle.

Nous avons déjà abordé l'intérêt industriel de cette réaction, ainsi que la complexité de son interprétation mécanistique, ce qui justifie amplement l'étude qui a été menée (voir § II du chapitre 1). Mais plus largement, l'utilisation d'alcane comme réactifs fait ressortir les potentialités de la chimie assistée par plasma en démontrant la fonctionnalisation d'une molécule inerte. Le choix d'un alcane cyclique présente également l'avantage de sa symétrie, limitant les isomères de position et par là même le nombre de variables à considérer.

1.3 Introduction des fluides

La figure 4.12 schématise Le protocole suivi pour introduire et récupérer les fluides dans et hors du réacteur.

Les temps de séjour étant les grandeurs pertinentes pour notre réacteur, nous avons choisi de régler les différents flux en débit et non pas en pression comme cela se fait souvent en microfluidique. L'alimentation en gaz a été gérée par des contrôleurs de débit massique

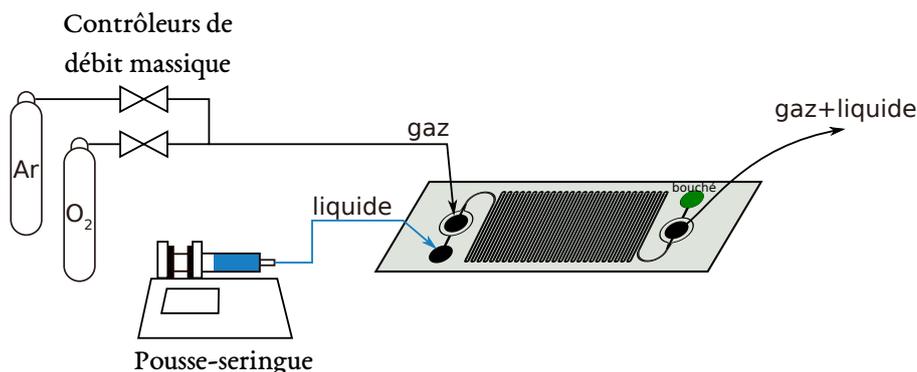


Figure 4.1 – Schéma du montage permettant l'introduction des fluides dans le micro-réacteur.

Bronkhorst FG-201CV, et les liquides ont été introduits au moyen d'un pousse-seringue kdScientific Legato 180.

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé une grande variété de gaz, inertes (Ar, He...) ou réactifs (O₂, H₂, H₂O, NH₃, CO₂, CO, N₂...). Une fois le mélange adéquat réalisé si besoin, le gaz est introduit au débit désiré dans le réacteur. La haute tension est alors allumée et le plasma est déclenché en augmentant progressivement la tension. Une fois la tension appropriée atteinte, et sa stabilité vérifiée, le liquide est injecté avec le débit voulu. Ainsi, le liquide subit l'effet du plasma dès qu'il entre dans le réacteur. Le liquide est enfin recueilli dans un flacon qui laisse s'échapper le gaz.

I.4 Analyse des phases liquide et gaz

L'analyse des phases liquide et gaz s'est effectuée principalement 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⁻¹. L'échantillon à analyser est soit gazeux, soit volatilisé dans l'injecteur porté à haute température (typiquement 200 °C). Gazeux, il est entraîné 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 moyens, offrant chacun avantages et inconvénients.

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*).

I.4.1 Détection par spectroscopie de masse (MS)

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 qui traite les données du détecteur. 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 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. Par contre, 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 pas possible de comparer les quantités de différents composés entre elles.

I.4.2 Détection par ionisation de flamme (FID)

L'évaluation quantitative de la composition de l'échantillon est 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.

Plus précisément, pour un composé donné, l'aire totale du pic détecté est proportionnelle à sa quantité. Des composés différents ne répondent pas de la même manière à ce détecteur. En ordre de grandeur, la réponse, c'est-à-dire l'aire du pic mesuré, est

proportionnelle à la masse molaire du composé en question. Les écarts à cette tendance dépendent de la structure chimique du composé. On définit alors un facteur de réponse qui rend compte du rapport entre la réponse effective d'un composé et la réponse attendue. Cette dernière correspond à celle d'un composé de référence, typiquement un alcane léger linéaire. Les facteurs de réponse des hydrocarbures ne varient pas significativement de 1,00², et leur réponse en FID est exactement proportionnelle à leur masse molaire.

Pour toutes les autres molécules, plusieurs approches ont été proposées pour prédire leur facteur de réponse. Notamment l'introduction d'un nombre effectif de carbone [178] ou un raisonnement par relation quantitative structure à propriété prenant en compte jusqu'à six paramètres décrivant la structure chimique du composé [82]. Les valeurs pour ces facteurs de réponse varient en général entre 0,4 et 1,1.

Notons pour résumer que les composés présentant des hétéroatomes d'oxygène ont un facteur de réponse inférieur à 1 (typiquement de 0,6 à 0,9). Ils réagissent moins que des alcanes, et la mesure des aires de leurs pics en FID a donc tendance à sous-estimer leur concentration réelle. Pour effectuer une comparaison de concentrations massiques de différents composés présents dans un chromatogramme FID, il faut diviser l'aire de chaque pic par le facteur de réponse correspondant.

Le facteur de réponse défini ainsi est *massique*, et nous le noterons f_m , parce qu'il permet d'exprimer directement la masse d'un composé X par rapport à la masse d'une référence R (de facteur de réponse égal à 1) en fonction des aires des pics \mathcal{A}_X et \mathcal{A}_{ref} mesurées :

$$\frac{m_X}{m_{ref}} = \frac{1}{f_m(X)} \frac{\mathcal{A}_X}{\mathcal{A}_{ref}} \quad (4.2)$$

Mais la grandeur pertinente dans nos mesures de conversion est le rapport des quantités de matières. Nous pouvons alors définir un facteur de réponse *molaire*, noté f_n , telle que la même relation soit vraie pour les quantités de matières n_X et n_Y :

$$\frac{n_X}{n_{ref}} = \frac{1}{f_n(X)} \frac{\mathcal{A}_X}{\mathcal{A}_{ref}} \quad (4.3)$$

Les dernières se déduisent alors des premières grâce aux masses molaires M_X et M_Y des deux composés par la relation :

$$f_n(X) = f_m(X) \frac{M_X}{M_{ref}} \quad (4.4)$$

En pratique, nous comparons toujours un composé (X) par rapport au cyclohexane de masse molaire $M_{ref} = 84 \text{ g.mol}^{-1}$.

2. À l'exception notable du benzène et du toluène, qui ont un facteur de réponse supérieur à 1.

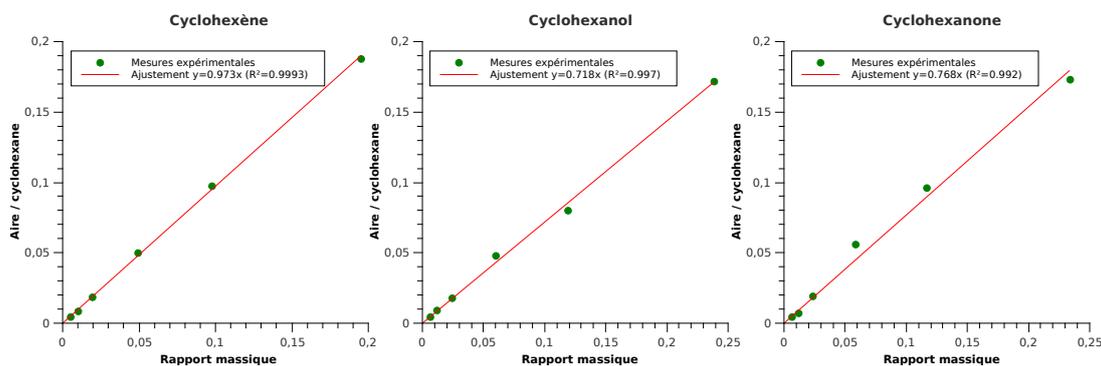


Figure 4.2 – Mesures de l’aire du pic de cyclohexène, cyclohexanol ou cyclohexanone, normalisée par l’aide du pic de cyclohexane pour des mélanges de différents rapports massiques avec le cyclohexane. Les ajustements linéaires fournissent le facteur de réponse massique de chaque composé par rapport au cyclohexane.

Des valeurs de facteur de réponse massiques pour un grand nombre de composés ont été proposées par DIETZ [43], normalisés par les alcanes dont le facteur de réponse est ainsi compris entre 0,99 et 1,01. On y trouve en particulier : cyclohexane 1,01 ; méthylcyclohexane 1,01 ; éthylcyclohexane 1,01 ; hexanol 0,74 ; cyclohexanone 0,72. Ces valeurs ne couvrant pas l’ensemble des composés étudiés, nous avons préféré faire nos propres mesures, avec la machine et le protocole utilisés dans nos expériences.

Nous avons pris comme référence le cyclohexane et réalisé divers mélanges de cyclohexane avec cyclohexène, cyclohexanol ou cyclohexanone. Les aires des pics de ces composés ont été normalisées avec le pic de cyclohexane. Les résultats sont présentés sur la figure 4.2. Un ajustement linéaire donne directement le facteur de réponse massique de chacun de ces trois composés, dont on peut ensuite déduire les facteurs de réponse molaires par rapport au cyclohexane.

	facteur de réponse massique	facteur de réponse molaire
cyclohexène	0,97	0,95
cyclohexanol	0,72	0,86
cyclohexanone	0,77	0,90

I.4.3 Méthodes utilisées

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.

Pour assurer la comparabilité des résultats dans les différentes expériences, la même méthode a été utilisée pour toutes les analyses :

température de l'injecteur : 200 °C

température du four : 40 °C pendant 3 minutes, puis chauffage à 25 °C/min jusqu'à 200 °C et maintien à 200 °C

dilution : *split* 1/100 (injection liquide) ou *splitless* (injection gaz)

Les temps de rétention pour un même produit ne sont pas exactement les mêmes selon le détecteur utilisé, même si les colonnes sont identiques. Les temps de rétentions avec le détecteur MS sont systématiquement plus courts que ceux qui utilisent le détecteur FID.

1.5 Identification des composés

1.5.1 Par spectrométrie de masse

La méthode par spectrométrie de masse et la base de données disponible dans notre logiciel ont permis d'identifier la plupart des composés. La correspondance a été ensuite établie pour les spectres obtenus en FID en se basant sur le fait que, malgré le décalage dans les temps de rétention avec les deux détecteurs, l'ordre des pics reste le même. Nous avons ainsi listé les temps de rétention en FID correspondants aux composés identifiés en MS, qui sont rassemblés dans le tableau de l'annexe B.

Malgré le grand degré de confiance dans l'analyse de leurs spectres de masse (> 97 % de confiance), les temps de rétention en FID des molécules suivantes ont été vérifiés à l'aide de produits commerciaux : cyclohexane, cyclohexène, méthycyclohexane, toluène, cyclohexanol, cyclohexanone. L'identification du formate de cyclohexyle n'était pas aussi fiable, et sa formation beaucoup moins prévisible que les composés précédents, nous l'avons synthétisé³ et réalisé son analyse en FID. La figure 4.3 montre l'ensemble de ces chromatogrammes.

Pour les autres produits que nous mentionnons dans ce travail, la grande confiance en leurs analyses MS et leur cohérence par rapport à la réaction étudiée ne nous ont pas

3. Le protocole suivi est décrit dans les *Supporting Informations* de ÁLVAREZ-CALERO, JORGE et MASSANET [6].

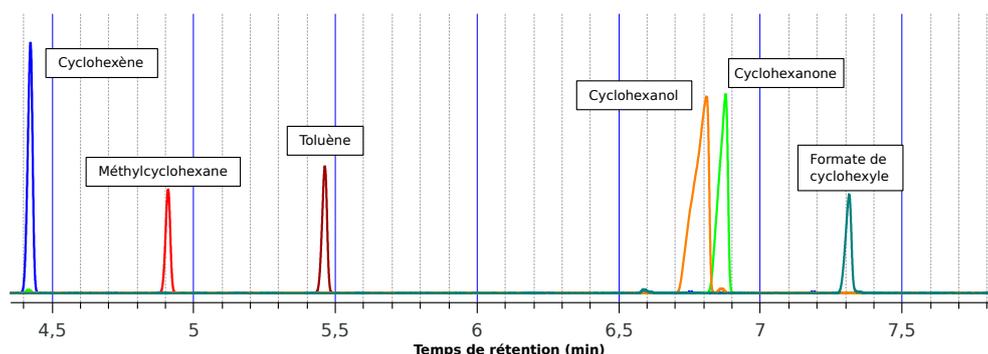


Figure 4.3 – Chromatogrammes de référence des composés les plus importants.

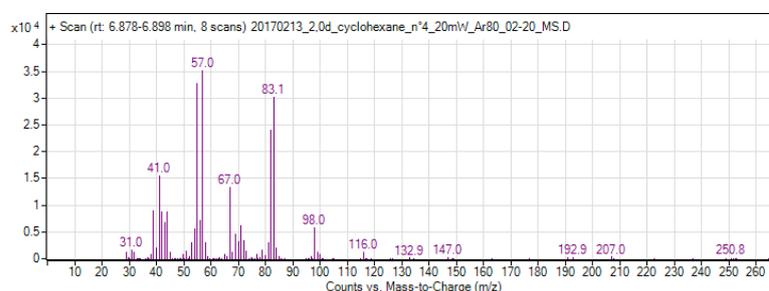


Figure 4.4 – Spectre expérimental du composé qui serait probablement de l'hydropéroxyde de cyclohexyle

semblé nécessiter une confirmation avec un produit pur. Une exception a toutefois été l'hydropéroxyde de cyclohexyle $C_6H_{11}OOH$, qui a nécessité de plus amples investigations.

1.5.2 Cas de l'hydropéroxyde de cyclohexyle

Comme décrit plus loin dans ce chapitre, c'est un produit qui est formé lors de l'oxydation du cyclohexane, dans des proportions comparables à celles des produits principaux que sont le cyclohexanol et la cyclohexanone. Son spectre de masse n'a pas pu être identifié par notre logiciel mais d'après les masses présentes, l'hypothèse d'une base de cyclohexane auquel ont été ajoutés deux atomes d'oxygène a été formulée. La possibilité d'un diol a été écartée après avoir montré que le cyclohexan-1,2-diol sort en FID avec notre méthode à 8,2 min, alors que le produit à identifier sortait à 8,03 min.

La piste de l'hydropéroxyde de cyclohexyle a donc été poursuivie au regard de la proximité entre le spectre de masse de notre produit et celui de ce composé tel que décrit dans un article [220] (voir figures 4.4 et 4.5).

Deux expériences sur le liquide sortant du réacteur après la réaction d'oxydation du cyclohexane ont permis de confirmer qu'il s'agissait bien de $C_6H_{11}OOH$. Premièrement,

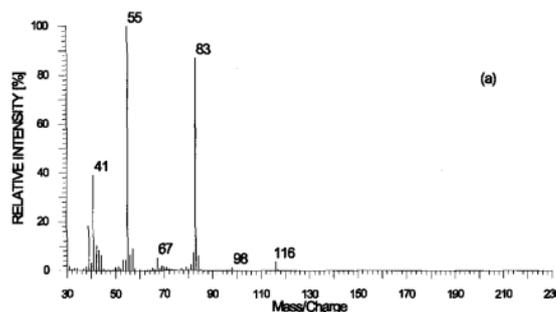


Figure 4.5 – Spectre de référence de $C_6H_{11}OOH$. (Reproduit de : WIERZCHOWSKI et ZATORSKI [220])



Figure 4.6 – Bande test de la fonction peroxyde après contact avec le liquide sortant du réacteur (haut, test positif), par rapport au cyclohexane introduit dans le réacteur (bas, test négatif).

nous avons utilisé une bande de papier sensible à la fonction peroxyde pour montrer que ce liquide en contenait bien (figure 4.6). Deuxièmement, une réduction a été menée en dissolvant 15 mg de $NaBH_4$ dans 700 μ l d'éthanol absolu, puis en mélangeant 100 μ L de cette solution avec 100 μ L du liquide à tester. Les chromatogrammes FID obtenus avant et après réduction (voir figure 4.7) attestent clairement que le pic attribué à l'hydroperoxyde de cyclohexyle a bien disparu, de même que celui de la cyclohexanone, au profit du pic de cyclohexanol : la fonction peroxyde a été réduite en alcool. La fonction peroxyde détectée par le papier correspondrait donc bien au pic étudié.

Afin de nous assurer d'avoir bien identifié la bonne molécule, nous avons finalement réalisé sa synthèse par le procédé décrit dans BROWN et MIDLAND [28] permettant à

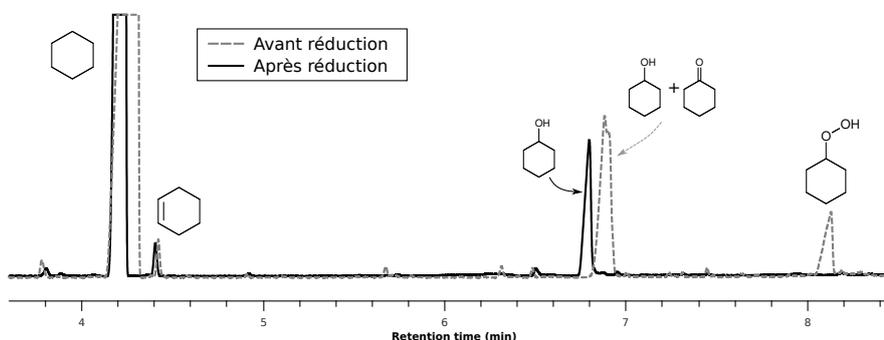


Figure 4.7 – Chromatogramme FID du liquide sortant du réacteur avant et après réduction par $NaBH_4$.

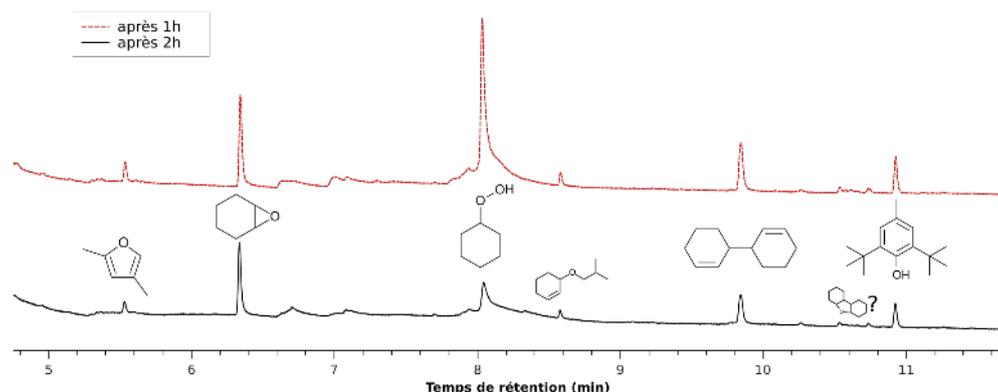


Figure 4.8 – Chromatogramme FID du mélange final de la réaction de production de l’hydropéroxyde de cyclohexyle, avec les identifications par MS. Notons la décroissance du pic à 8,03 min avec le temps.

l’oxydation du cyclohexène de s’arrêter au stade de l’hydropéroxyde. L’analyse en FID du mélange final (figure 4.8) a indiqué que l’avancement de la réaction avait été très faible. En plus du solvant et du reste des réactifs, nous avons noté plusieurs pics dont le plus grand correspondait au temps de rétention 8,03 min et a montré une diminution au cours du temps, imputable à la décomposition du peroxyde. Les autres pics ont pu être identifiés avec un degré de certitude plus ou moins grand grâce à une analyse complémentaire en masse.

Grâce à tous ces éléments, nous pouvons affirmer avec certitude que le produit d’oxydation détecté à 8,03 min est bien de l’hydropéroxyde de cyclohexyle.

Enfin, la détermination du facteur de réponse de l’hydropéroxyde de cyclohexyle s’est basée sur les données issues de WIERZCHOWSKI et ZATORSKI [220]. Nous obtenons alors les valeurs suivantes : $f_m = 0,595$ et $f_n = 0,82$.

I.6 Pertes par évaporation

Un problème récurrent a été la perte de liquide par évaporation (souvent désignée par l’anglicisme *stripping*), particulièrement dans le cas du cyclohexane qui est très volatil. L’évolution de sa pression de vapeur saturante en fonction de la température est présentée sur le figure 4.9. Le tableau ci-dessous reprend quelques valeurs particulières.

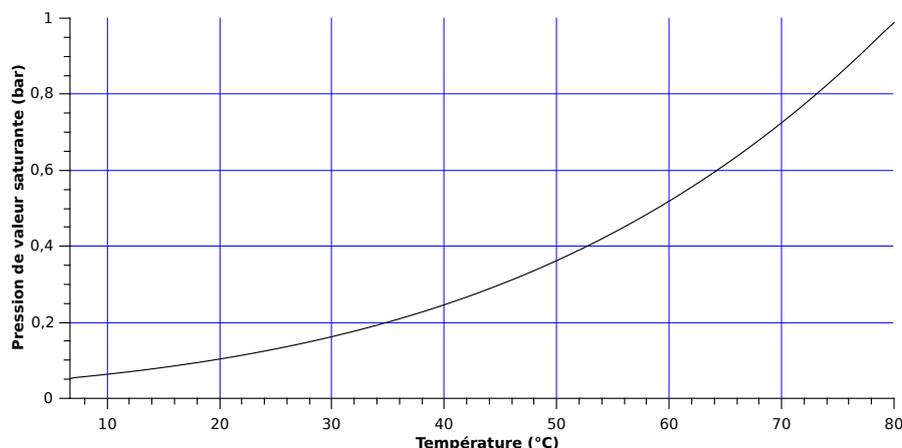


Figure 4.9 – Pression de vapeur saturante du cyclohexane, d’après les données de WILLINGHAM et al. [221]. $\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T+C}$, où $A = 3.96988$, $B = 1203.526$, $C = -50.287$, les pressions en bar et les températures en Kelvin.

Température	Pression de vapeur saturante	Coefficient de partition gaz/liquide
8 °C	0,057 bar	$2,4 \times 10^{-4}$
10 °C	0,063 bar	$2,7 \times 10^{-4}$
20 °C	0,103 bar	$4,5 \times 10^{-4}$
25 °C	0,130 bar	$5,6 \times 10^{-4}$
60 °C	0,519 bar	$2,2 \times 10^{-3}$

Ce phénomène de *stripping* peut modifier la composition du liquide recueilli en sortie du réacteur et fausser les calculs de conversion. En effet, les coefficients de partition (c’est-à-dire le rapport entre les concentrations molaires à l’équilibre en phase gaz et en phase liquide) des produits oxygénés sont autour de 2×10^{-5} à 20 °C et 8×10^{-5} à 40 °C, c’est-à-dire plus d’un ordre de grandeur plus petit. Cela signifie que la phase gaz est proportionnellement moins de dix fois moins riche en produits oxygénés que la phase liquide. La phase liquide a donc tendance à s’enrichir en produits oxygénés par rapport au cyclohexane et la conversion sera ainsi surestimée.

La prévision de l’impact réel du *stripping* sur les mesures de conversion étant difficile, nous avons évalué l’ordre de grandeur de l’erreur commise. Pour cela, nous avons cherché à quantifier les pertes par évaporation d’un écoulement de cyclohexane passant dans le réacteur dans les conditions de nos expériences (mais sans déclencher de plasma). En effet, le cyclohexane restant le constituant majoritaire du liquide sortant dans toutes nos

expériences (conversion $< 40\%$), nous avons fait l'hypothèse que la perte de masse réelle était à peu près équivalente à la perte de masse du cyclohexane seul.

1.6.1 Évaluation par le calcul

Nous pouvons comparer ces pertes à la proportion du cyclohexane introduit dans le réacteur qui est passé en phase vapeur, et ainsi évaluer l'efficacité du piège.

Pour cela, considérons que le gaz qui passe dans le réacteur se charge de vapeur de cyclohexane qu'il emporte avec lui quand il sort du réacteur. Dans un volume V de gaz parfait, la quantité n de cyclohexane vapeur est directement reliée à la pression de vapeur saturante du cyclohexane $P_{\text{sat}}(T)$ à la pression de travail T .

$$n = \frac{P_{\text{sat}}V}{RT} \quad (4.5)$$

Notons D_{vap} le débit volumique du gaz, alors le débit molaire de cyclohexane vapeur sortant du réacteur est donné par :

$$\frac{dn_{\text{vapeur}}}{dt} = \frac{P_{\text{sat}}D_{\text{vap}}}{RT} \quad (4.6)$$

Cette valeur est à rapporter au débit molaire de cyclohexane entrant dans le réacteur, qui s'exprime en fonction de son débit volumique D_{liq} , de la masse volumique ρ et de la masse molaire M du cyclohexane par

$$\frac{dn_{\text{entrant}}}{dt} = \frac{D_{\text{liq}}\rho}{M} \quad (4.7)$$

On peut alors définir le taux de passage en phase gaz \mathcal{T} :

$$\mathcal{T} = \frac{dn_{\text{pertes}}}{dn_{\text{total}}} \quad (4.8)$$

$$= \frac{P_{\text{sat}}M}{\rho RT} \frac{D_{\text{vap}}}{D_{\text{liq}}} \quad (4.9)$$

$$\boxed{\mathcal{T} \simeq \alpha(T) \frac{D_{\text{vap}}}{D_{\text{liq}}}} \quad (4.10)$$

Le coefficient $\alpha T = \frac{P_{\text{sat}}M}{\rho RT}$ varie fortement avec la température, comme le montre la figure 4.10. La table 4.1 donne quelques valeurs particulières de α .

Pour des débits de $D_{\text{vap}} = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ $D_{\text{liq}} = 6 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, le calcul donne $\mathcal{T} \simeq 7,6\%$ à 20°C , et $\mathcal{T} \simeq 4,1\%$ à 10°C .

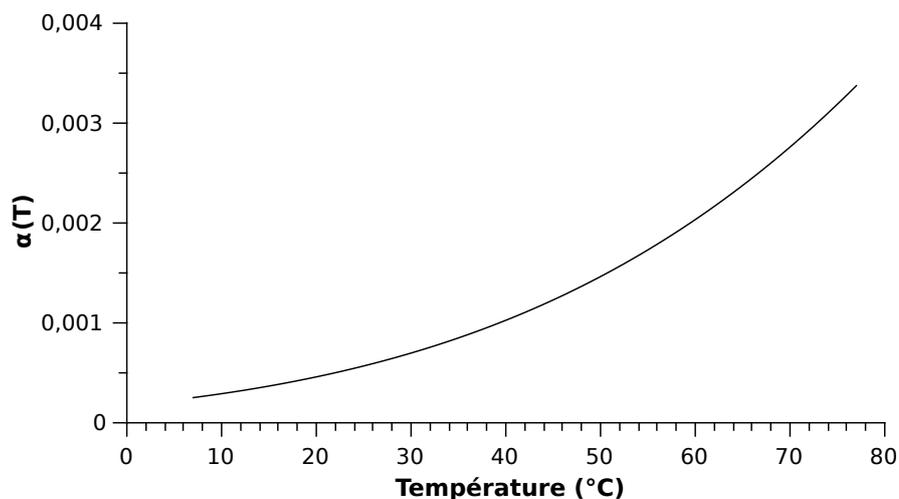


Figure 4.10 – Coefficient $\alpha(T)$.

Table 4.1 – Quelques valeurs particulières du coefficient $\alpha(T)$.

Température (°C)	$\alpha(T)$
8	$2,7 \times 10^{-4}$
10	$2,9 \times 10^{-4}$
20	$4,6 \times 10^{-4}$
25	$5,8 \times 10^{-4}$
50	$14,6 \times 10^{-4}$
60	$20,3 \times 10^{-4}$

1.6.2 Évaluation expérimentale des pertes par *stripping*

À température ambiante

Quelques mesures de pertes par *stripping* ont été réalisées avec le réacteur BiFlow 2.7. Le réacteur était initialement prévu pour avoir une sortie dédiée au gaz et une sortie dédiée au liquide. Mais devant les difficultés techniques à réaliser une séparation propre des deux phases au sein du micro-réacteur⁴, nous avons finalement opté pour une sortie

4. Du côté de la sortie, le canal étant symétrique, gaz et liquide devraient se séparer naturellement. Dans les faits, cela n'est pas si simple car la résistance hydrodynamique introduite par la partie du canal entre la jonction gaz-liquide et l'orifice de sortie est beaucoup plus importante pour le liquide que pour le gaz. Une fraction importante du liquide sort ainsi par l'orifice dédié au gaz.

unique transportant à la fois du gaz et des gouttelettes de liquide, et débouchant sur un petit flacon (~ 3 mL).

De l'argon et du cyclohexane ont été introduits avec les débits respectifs de $D_{\text{vap}} = 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $D_{\text{liq}} = 6 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à ce que le liquide commence à sortir, ce qui a permis de s'assurer que tous les films de mouillages ont été mis en place. À ce moment là, nous avons laissé 100 μL de cyclohexane être injectés par le pousse-seringue, avant de l'arrêter et de fermer hermétiquement le flacon avec un bouchon avec septum. Le volume du liquide recueilli dans le flacon a ensuite été évalué grâce à une seringue de 100 μL (utilisée pour les injections en chromatographie en phase gaz) directement dans le flacon au travers du septum du bouchon.

Lorsque le réacteur a été laissé à température ambiante $\sim 20^\circ\text{C}$, les volumes sortants mesurés par trois expériences successives ont été 91, 80 et 86 μL , d'où des pertes de $x_i = 9,20$ et 14%. Un rapide calcul statistique donne une moyenne de $\bar{x} = 13,6\%$, et un intervalle de confiance estimé⁵ à $\delta x = 9,2\%$. Nous retenons donc comme résultat final $14 \pm 9\%$.

En refroidissant le réacteur

Nous avons également réalisé quelques mesures en refroidissant le réacteur à 10°C . Pour cela, nous n'avons pas utilisé de bain thermostaté car le réacteur, malgré son étanchéité, ne pouvait être plongé directement dans de l'eau car cela provoquait un court-circuit entre les électrodes soumise à une haute tension (il faudrait idéalement remplacer l'eau par un liquide à plus haute tension de claquage, comme de l'huile). Nous avons plutôt privilégié l'utilisation d'un module à effet Peltier⁶ sur lequel est posé le réacteur, comme représenté sur la figure 4.11 où le contrôle de température est réalisé par un thermocouple. Une grande attention a été nécessaire pour éviter toute décharge parasite avec ce module, son bloc de dissipation, ou le thermocouple utilisé pour contrôler la température de surface du module Peltier. L'isolation de l'électrode extérieure par une couche de NOA a ici été indispensable⁷.

5. Cet intervalle de confiance a été estimé par le calcul $\delta x = t_{95\%}^{n-1} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$, avec $n = 3$ et $t_{95\%}^{n-1}$ le quantile de la loi de Student à n degrés de liberté associé à un niveau de confiance de 95%.

6. Le principe de cet élément est de créer un flux de chaleur à partir d'une intensité électrique. Le courant électrique passe par des alternances de deux matériaux conducteurs aux propriétés thermiques différentes, ce qui provoque un flux de chaleur depuis certaines jonctions vers les autres. Le module à effet Peltier est constitué de deux faces planes entre lesquelles sont disposées de manière adéquates ces jonctions, afin que lors du passage d'un courant électrique, une des deux faces se réchauffe tandis que l'autre se refroidit. Le flux d'énergie thermique est alors proportionnel au courant électrique.

7. La couche de NOA sur l'électrode externe empêche également d'éventuelles décharges de surfaces de venir dégrader la couche d'ITO, voir § IV.4.3 du chapitre 2.

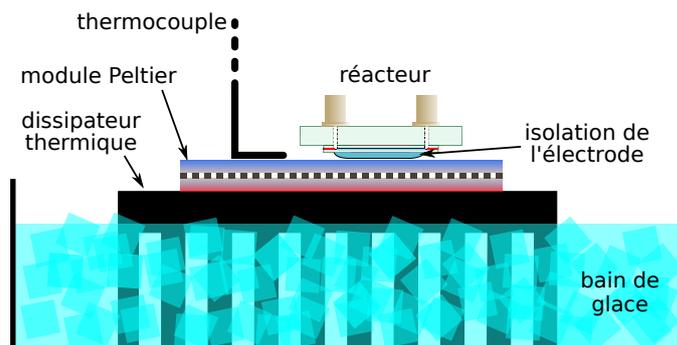


Figure 4.11 – Utilisation d'un module à effet Peltier pour refroidir le réacteur. La chaleur produite de l'autre côté du module est évacuée par un dissipateur thermique plongé dans un bain de glace.

Le contrôle de température a été capital car si la température dans le canal atteint la température de fusion du cyclohexane ($T_f = 6,47^\circ\text{C}$), celui-ci gèle très rapidement, bouchant par conséquent le canal. Même si la pression exercée par les contrôleurs de débit de gaz est plafonnée à 2 bar, le pousse-seringue, lui, continue à pousser jusqu'à l'explosion du micro-réacteur (en pratique, le décollement de la lamelle). Une température de consigne de 10°C a été choisie pour garder une marge de sécurité avec la température de gel du cyclohexane, car la température locale au niveau du canal peut être légèrement différente de la température mesurée.

Les volumes récupérés en sortie du réacteur à 10°C ont été 90, 98 et $96\ \mu\text{L}$. En utilisant le même calcul statistique qu'à 20°C , cela correspond à une perte de $9 \pm 7\%$.

Résumons les résultats en terme de pourcentage de perte de liquide :

	calcul	mesures
10°C	4,1 %	$9 \pm 7\%$
20°C	7,6 %	$15,0 \pm 9,2\%$

La forte dispersion des résultats ne permet pas de trancher sur l'adéquation entre les calculs et les mesures. Nous pouvons toutefois supposer un taux de perte plus important que ce que le calcul a prédit. Dans tous les cas, cela semble indiquer que des facteurs n'ont pas été pris en compte.

Davantage d'expériences seraient nécessaires pour évaluer de façon fiable les pertes par stripping, en contrôlant mieux, par exemple, la méthode de mesure de volume et l'état de l'écoulement dans le réacteur.

Pour le moment, nous pouvons simplement dire que l'évolution des pertes entre les deux températures, c'est-à-dire un rapport de $1,66 \pm 1,00$, semble aller dans le sens de notre modèle où $\frac{\alpha(20^\circ\text{C})}{\alpha(10^\circ\text{C})} = 1,58$.

Piège froid

À partir des réacteurs BiFlow 2.7, nous avons utilisé un piège froid pour tenter de condenser les vapeurs contenues dans le gaz de sortie (figure 4.12).

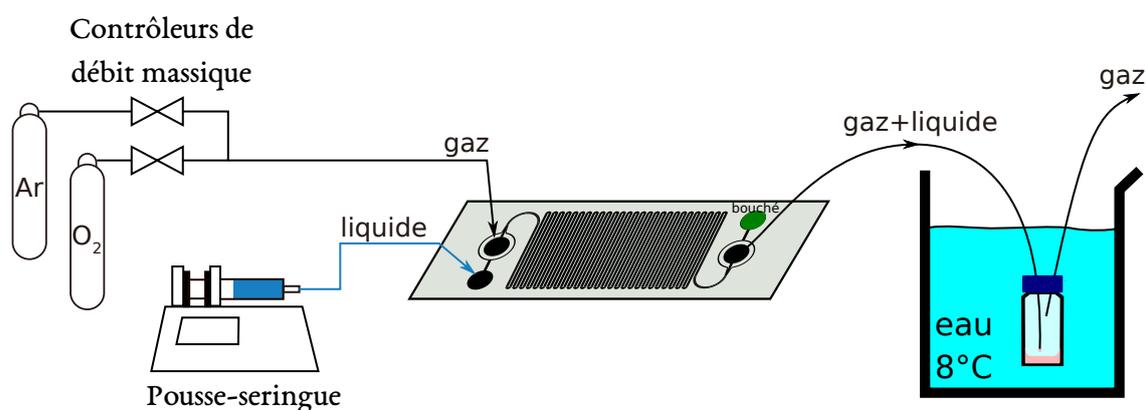


Figure 4.12 – Schéma du montage incluant la récupération des fluides dans un flacon à 8 °C.

Le flacon de récupération a été plongé dans un bain d'eau maintenue à 8 °C grâce à une isolation thermique du bécher, associé à un refroidissement par un module à effet Peltier pour les expériences plus longues. Nous n'avons pas utilisé de température plus basse (comme un bain de glace à 0 °C qui ferait geler ($T_f = 6,47^\circ\text{C}$) les gouttelettes arrivant à l'extrémité du tuyau, bouchant ainsi la seule sortie du micro-réacteur qui peut alors exploser sous la pression exercée par le pousse-seringue.

Quelques mesures de volume récupéré ont été faites de manière analogue à ce qui a été décrit ci-dessus, mais pendant un plasma de H₂. Elles ont permis de récupérer 89, 100 et 97 μL des 100 μL injectés. Nous obtenons alors un taux de pertes de $4,7 \pm 9,5\%$. La valeur centrale de cette estimation semble correspondre au résultat du calcul pour la température de 8 °C, à savoir 4,4 %, mais la grande marge d'incertitude interdit toute conclusion hâtive. Nous en concluons toutefois que le piège diminue les pertes par *stripping*, sans pouvoir quantifier précisément cette diminution⁸.

8. Notons toutefois que ces dernières expériences ont été réalisées pendant un plasma dont la puissance a été mesurée à environ 250 mW, et que la température théorique du réacteur doit avoir été de 40 °C (voire figure 3.42 p.138), augmentant donc les pertes théoriques à 17 %.

I.6.3 Conclusion sur les pertes par *stripping*

Retenons qu'une quantification précise des pertes par *stripping* n'a pas pu être réalisée de façon suffisamment fiable, mais que nous avons réussi à les maintenir en dessous du seuil de 10 %. La situation est encore plus complexe en présence d'un mélange de différents composés, et il est très difficile de déterminer les fractions exactes de chaque composé qui sont perdues par *stripping*. Nous avons donc décidé de ne pas prendre en compte ces pertes dans l'exploitation des résultats, en supposant que leur influence sur les taux de conversions mesurés était négligeable devant les autres facteurs altérant la reproductibilité des expériences.

Réduire davantage les pertes et de manière plus contrôlée par *stripping* nécessiterait l'utilisation d'un second piège beaucoup plus froid pour condenser les vapeurs de cyclohexane. Mais le faible débit de gaz et donc la très faible quantité de matière en jeu rendrait de toute façon très difficile la récupération des quelques gouttes éventuellement condensées. De plus, l'exemple de WANDELL et LOCKE [209] montre bien la difficulté de récupérer du cyclohexane en phase vapeur : même en utilisant deux pièges à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ en série, ils n'ont pu récupérer que 22% du cyclohexane introduit dans leur réacteur. Nous considérons donc notre mode opératoire comme suffisamment efficace pour l'étape de preuve de concept que nous avons mené à bien dans le présent travail.

II Transformations du cyclohexane dans le plasma

II.1 Cyclohexane en phase gaz seule

De l'argon a été introduit dans le réacteur BiFlow 1.6 avec une décharge AC 1 kHz 2,8 kV_{pp}, après avoir bullé dans du cyclohexane pour le charger en sa vapeur.

Nous avons observé l'apparition d'un liquide à l'intérieur du canal au fur et à mesure de la réaction, de même qu'une sorte de dépôt opaque (figure 4.13). Ce sont les produits qui condensent sur les parois. L'ensemble a pu être solubilisé par l'introduction de cyclohexane liquide dans le canal après l'expérience. La crainte d'une polymérisation importante est donc levée.

La condensation des produits, qui a aussi été observée en remplaçant l'argon par O₂, souligne l'intérêt de travailler directement avec une phase liquide qui permet le piégeage des produits (voir § I.1). Toutes les expériences suivantes ont donc été réalisées à partir de cyclohexane liquide.

II.2 Cyclohexane en phase liquide

Du cyclohexane liquide a alors été introduit dans le même réacteur que ci-dessus. L'analyse quantitative en FID a donné courbes présentées sur la figure 4.14.

La faible conversion permise par le temps de séjour relativement court du cyclohexane liquide dans la décharge (0,5 s) ne permet guère de se démarquer quantitativement des impuretés de départ.

À ce niveau, nous pouvons affirmer la formation :

- d'hydrocarbures de poids moléculaire plus faible que le cyclohexane,
- de cyclohexène (et de méthylpentène, par réorganisation)

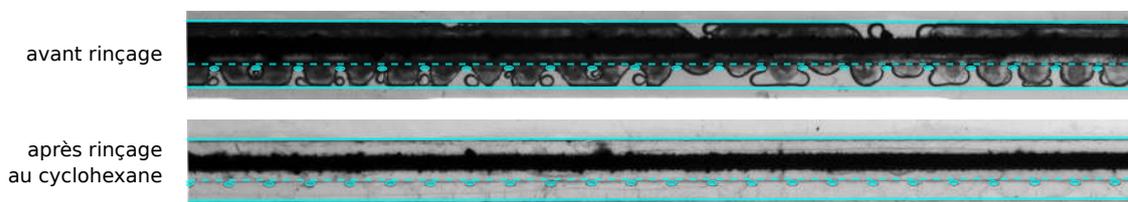


Figure 4.13 – État du canal après la réaction dans un plasma d'argon et de vapeur de cyclohexane (formation d'un liquide et d'un dépôt) et après le passage de cyclohexane liquide. Les traits pleins indiquent les murs du canal, et les pointillés l'emplacement de la marche. La ligne noire horizontale est l'électrode d'or qui est opaque.

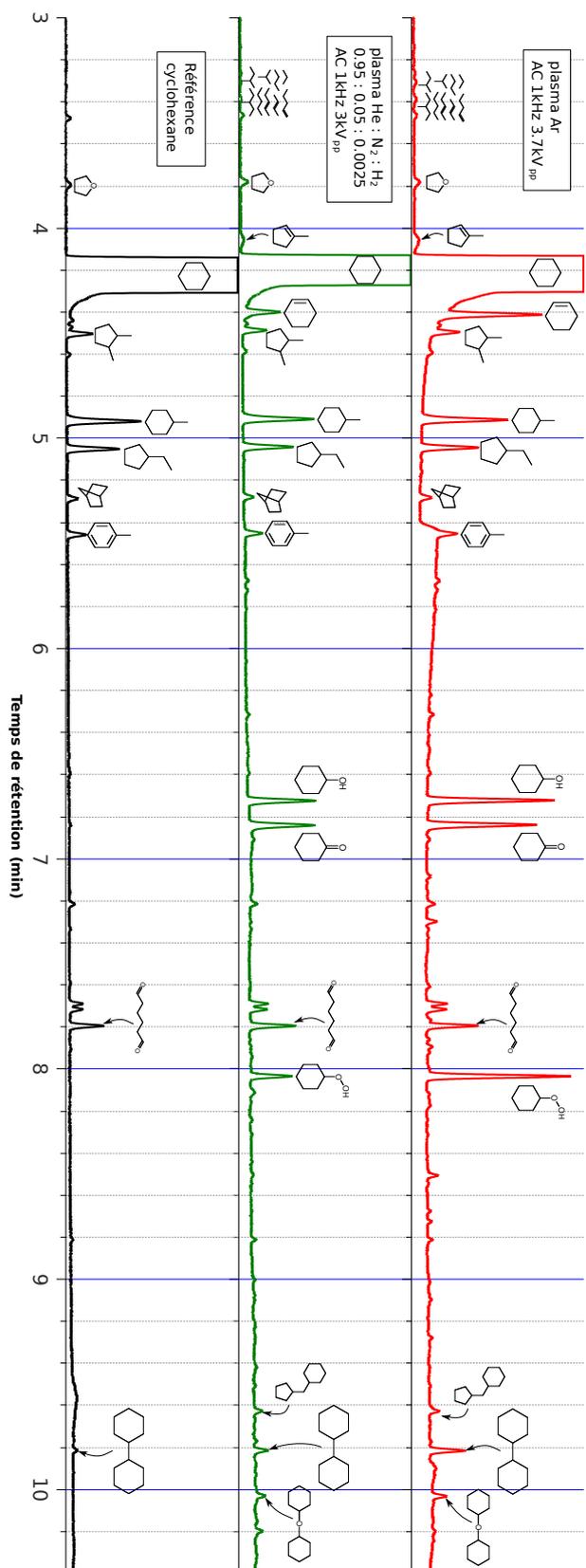


Figure 4.14 – Chromatogrammes FID de cyclohexane liquide avant (en bas) et après passage dans le réacteur BIFlow 1.6 avec un plasma d'argon (en haut) ou de mélange He/N₂/H₂ 95/5/0.15 (au milieu). Dans les deux cas, le débit de cyclohexane est 20 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, d'où un temps de séjour au contact du plasma de 0,5 s. Les trois chromatogrammes ont été normalisés par l'aire du pic de cyclohexane qui dépasse d'un facteur 1000 l'échelle présentée ici.

Conditions :

- Ar : débit gaz : 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fréquence : 1 kHz ; tension 3,7 kV ;
- He/N₂/H₂ : débit gaz : 4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fréquence : 1 kHz ; tension 3,0 kV.

- de produits oxygénés (cyclohexanol, cyclohexanone, adipaldéhyde, hydropéroxyde de cyclohexyle, cyclohexyléther) qui proviennent d'une entrée non contrôlée de dioxygène dans le système fluide,
- de bicyclohexane (et de (cyclopentylmethyl)cyclohexane par réorganisation).

Aucune différence majeure n'est visible entre les réactivités des deux plasmas, ce qui a été confirmé par les expériences ultérieures. C'est pourquoi nous avons rangé N_2 dans la même catégorie que les gaz inertes (Ar, He. . .) dans le schéma 4.17.

Ces résultats montrent la nécessité d'augmenter le taux de conversion global pour sortir du bruit lié aux impuretés présentes dans le cyclohexane. Cela a été réalisé grâce aux réacteurs de la série BiFlow 2.x qui ont permis d'augmenter drastiquement le temps de séjour du liquide dans le réacteur en allongeant la longueur du canal d'un facteur 10. Les expériences en argon ont montré que la conversion était devenue suffisante pour se démarquer des impuretés initiales, tout en restant cependant inférieure au pourcent.

Les gaz actifs retenus pour nos expériences ont été H_2 , O_2 et H_2O . L'ajout de ces gaz actifs à de l'argon a permis de modifier la réactivité du plasma, en favorisant la production d'un type de composé plutôt que d'autres.

Les résultats de ces expériences sont reportés sur les figures 4.15 et 4.16. Le débit de cyclohexane est $6 \mu L \cdot \text{min}^{-1}$ pour toutes les expériences, ce qui correspond à un temps de séjour au contact du plasma de 14 s. La tension utilisée est de 2,8 kV pour l'expérience en argon seul, et de 4 kV pour les autres. Notons que lors de ces expériences, une fuite présente dans le système d'introduction des gaz n'avait pas encore été détectée ni réparée. Les proportions de gaz réelles sont donc susceptibles de varier par rapport à celles qui sont indiquées sur la figure 4.15.

Même si la puissance n'a pas été mesurée cette fois-ci⁹, nous pouvons tirer de ces expériences les affirmations suivantes :

- La présence de H_2 augmente la conversion globale, et semble favoriser la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène.
- L'ajout de O_2 augmente de façon importante la conversion, favorise fortement les produits d'oxydation et fait presque disparaître les produits de fragmentation et de recombinaison.
- La présence d'eau a un effet intermédiaire : une quantité importante de produits oxygénés est produite, ainsi qu'une part non négligeable de cyclohexène. Ce résultat est assez intuitif car H_2O peut former à la fois des radicaux oxydant ($HO\cdot$, voire $O\cdot$) et des radicaux $H\cdot$.

9. Au moment de ces expériences, nous ne disposions pas encore du moyen de mesurer rapidement la puissance injectée dans la décharge.

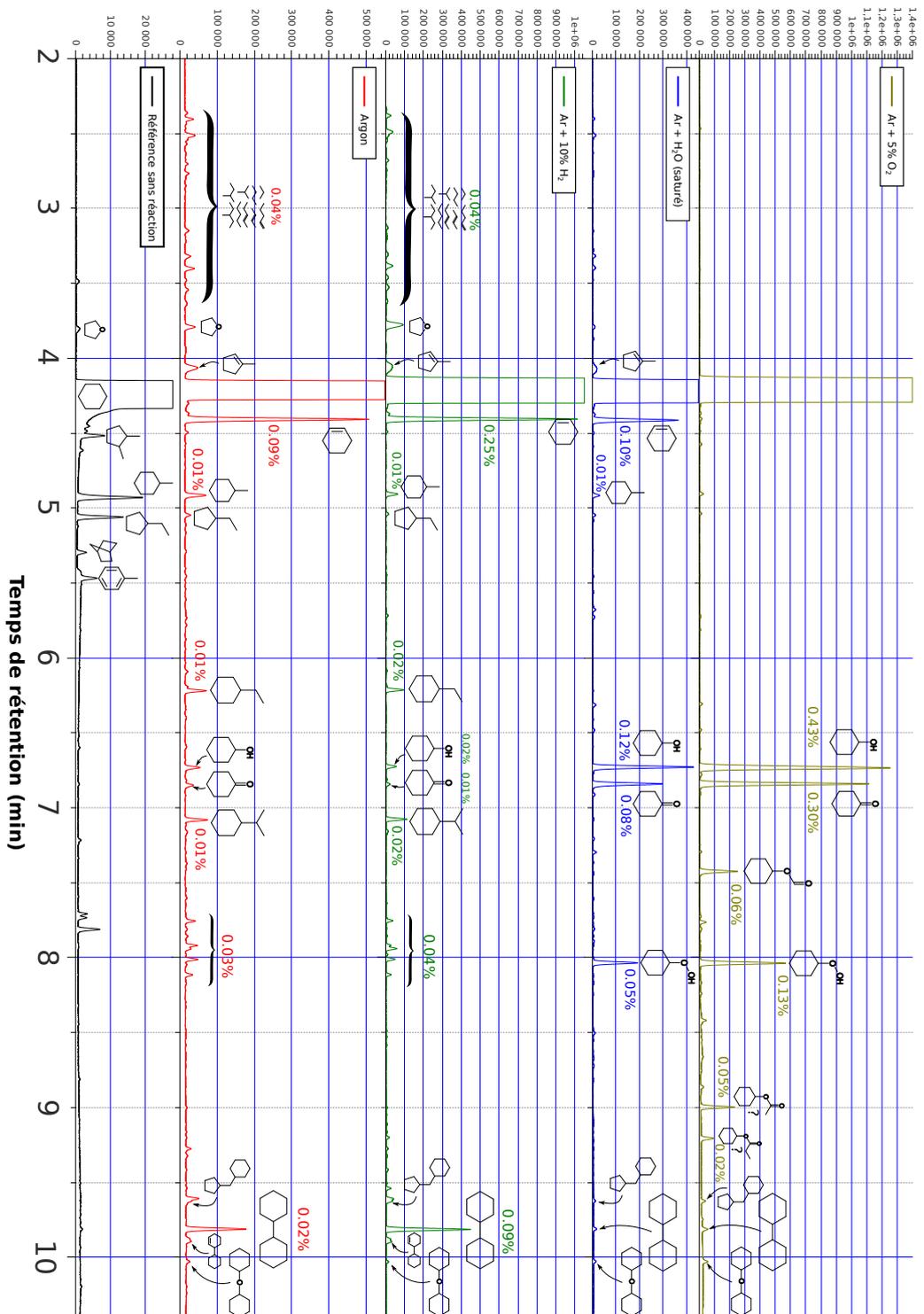


Figure 4.15 – Chromatogrammes FID du cyclohexane liquide en sortie d'un réacteur BiFlow 2.0 avec de l'argon et l'ajout de gaz actifs (H₂, H₂O ou O₂). La normalisation est faite par l'aire du pic de cyclohexane. Les pourcentages indiqués sont les conversions des produits majoritaires. Conditions expérimentales : voir texte, p.163.

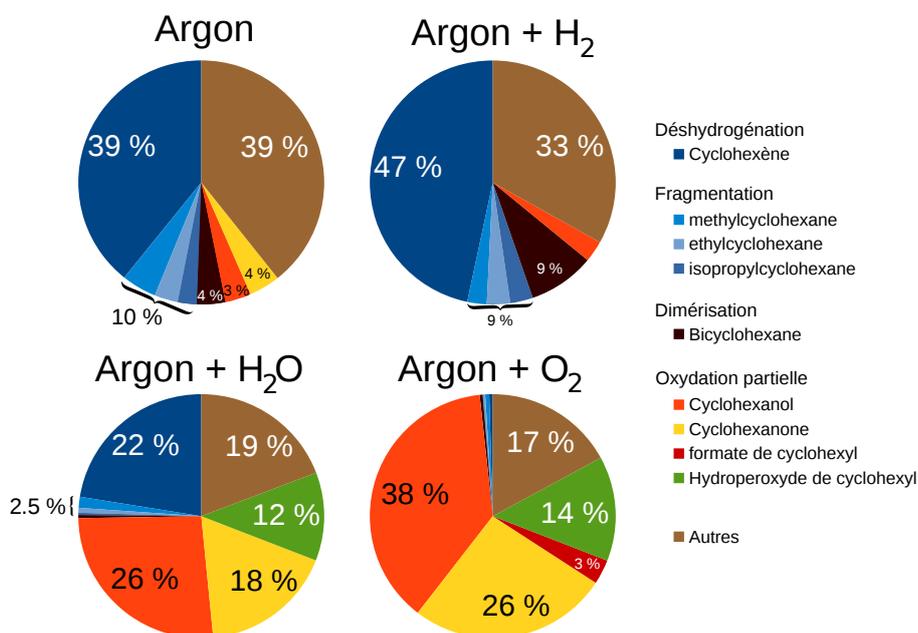


Figure 4.16 – Sélectivités par type de produits en fonction du gaz utilisé dans les expériences avec le réacteur BiFlow 2.0. Conditions expérimentales : voir texte, p.163.

II.3 Résumé des tendances générales

En variant la nature du gaz dans lequel s'effectue la décharge, nous avons observé les grandes tendances schématisées par la figure 4.17. Trois catégories de réactivité se dessinent ainsi :

1. La fragmentation et la recombinaison du squelette carboné, produisant à la fois des composés de masse molaire inférieure au cyclohexane et des composés issus de l'assemblage de cyclohexane et de groupements à un, deux ou trois carbones. Elles se rencontrent à des degrés divers quel que soit le gaz utilisé, mais est particulièrement visible dans le cas d'utilisation de gaz inertes (Ar, He, ...), de N₂ de CO₂, et dans une moindre mesure de H₂.
2. Une déshydrogénation partielle, menant à la création d'une double liaison sur le cycle carboné. Elle est aussi observée lors de l'utilisation de gaz inertes, mais est favorisée par l'utilisation de H₂ ou H₂O.
3. Une oxydation partielle sous forme d'alcool et de cétone (mais aussi de peroxyde). Elle est évidemment observée avec des gaz contenant de l'oxygène : H₂O mais surtout O₂.

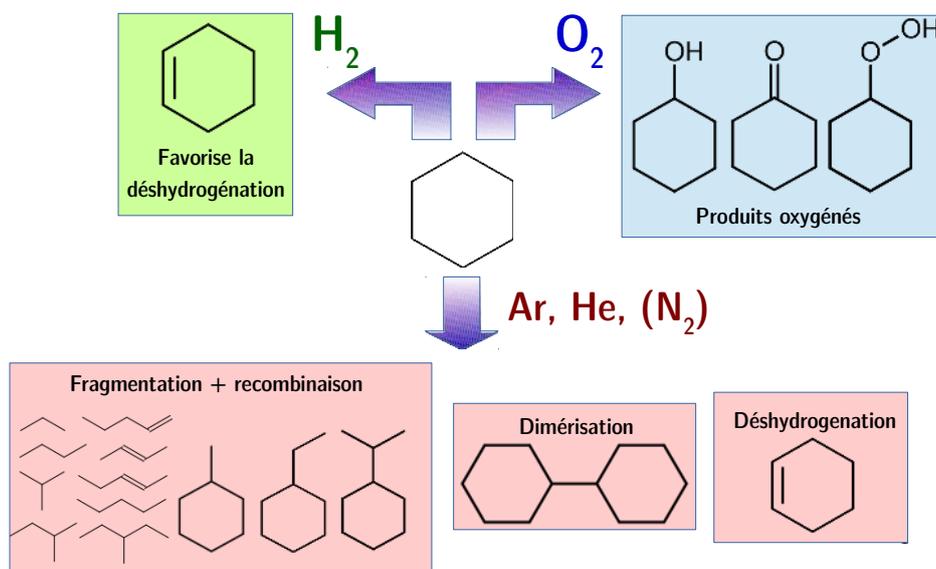


Figure 4.17 – Catégories de produits obtenus à partir de cyclohexane selon le gaz utilisé.

II.4 Conclusions : orientation de notre étude

Nous avons vu que les produits oxygénés sont présents dès qu'une petite « pollution » par O_2 est présente, ce qui est la preuve de la grande rapidité de réaction de l'oxygène, même présent en faible concentration.

Du point de vue de la sélectivité, nous avons également observé une meilleure sélectivité lors de l'utilisation de O_2 par rapport à H_2O , qui était l'oxydant précédemment utilisé. En effet, H_2O permet certes de former des produits d'oxydation, mais la présence d'hydrogène favorise d'autres réactions comme la déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène.

Nous avons ainsi choisi de nous concentrer sur l'oxydation du cyclohexane en utilisant un plasma contenant O_2 . Ce faisant, nous avons aussi étudié plus en détail le mécanisme probable de cette réaction, qui sera discuté au chapitre 5, sur la base des résultats expérimentaux de ce chapitre.

III Optimisation de l'oxydation partielle du cyclohexane

Nous avons voulu, dans un premier temps, tester les limites de notre réacteur en augmentant le plus possible le taux de conversion. Nous présentons dans cette partie les différentes voies empruntées afin d'optimiser le réacteur en ce sens.

III.1 Proportions Ar/O₂

Toujours dans la géométrie BiFlow 2.0, nous avons pu mettre en évidence le passage d'un régime de sélectivité à un autre en fonction de la proportion d'oxygène ajouté à l'argon. Dans ces expériences, le débit de cyclohexane liquide a été de $6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, d'où un temps de séjour d'environ 20 s.

En augmentant progressivement la proportion d'oxygène dans l'argon, tout en maintenant une puissance de $6 \pm 3 \text{ mW}$, nous observons clairement une diminution de la réaction de déshydrogénation et une augmentation de l'oxydation partielle du cyclohexane (figure 4.18). La catégorie « autres » regroupe les alcanes de masse molaire inférieure au cyclohexane (produits de fragmentation) et tous les produits qui n'ont pas pu être identifiés.

Des expériences similaires ont été menées dans le réacteur BiFlow 2.2 présentant un canal trois fois plus long et un temps de séjour du liquide de 75 s. La figure 4.19 montre la

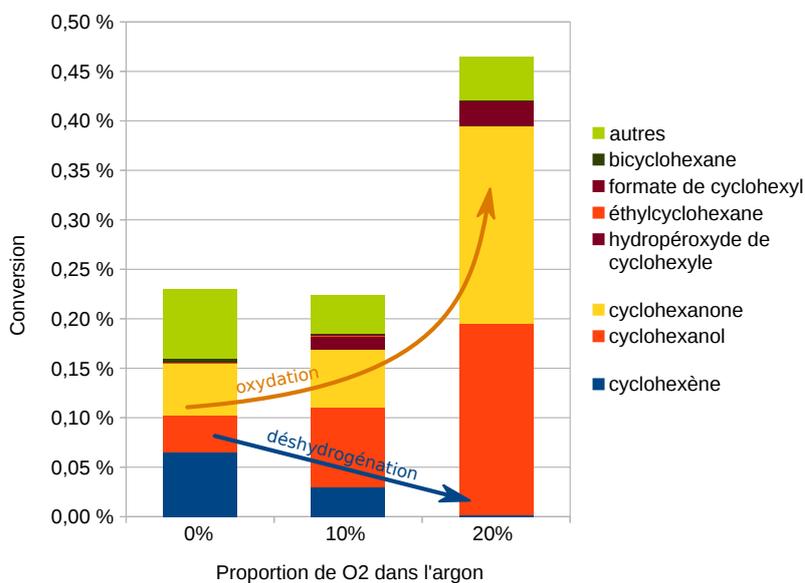


Figure 4.18 – Évolution de la conversion des produits principaux avec l'ajout de dioxygène dans l'argon dans le réacteur BiFlow 2.0. Débit total gaz : $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Débit liquide : $6 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Fréquence : 1 kHz. Tension : $3,3 \pm 0,2 \text{ kV}$.

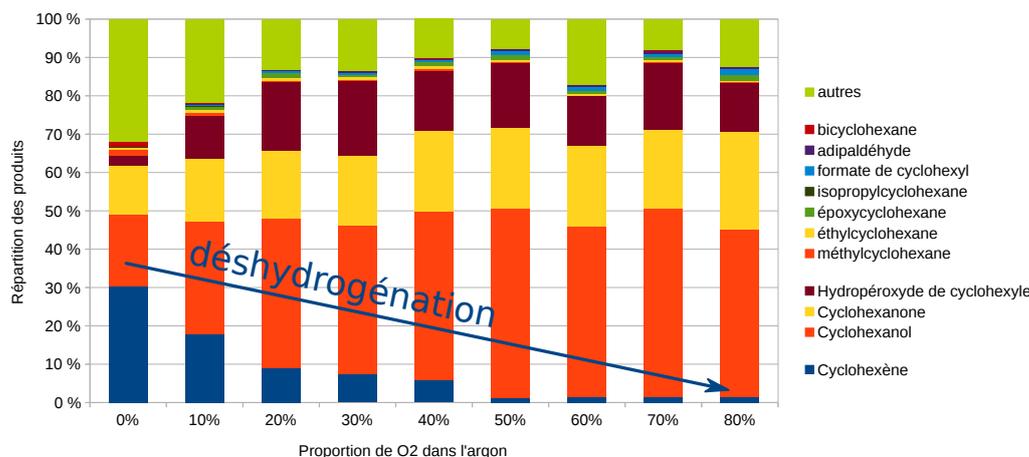


Figure 4.19 – Répartition des produits en fonction de la teneur en oxygène du gaz plasmagène, dans le réacteur BiFlow 2.2. La conversion totale est dans chaque cas de 1 à 2 %.

Conditions :

- débit total gaz : $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; débit liquide : $6 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; fréquence 1 kHz ;
- Ar pur : 3,1 kV et $20 \pm 4 \text{ mW}$;
- Ar/O₂ : $4,7 \pm 0,6 \text{ kV}$ et $120 \pm 30 \text{ mW}$.

répartition des différents produits. En variant la quantité de O₂, aucune tendance nette n'a été observée sur la conversion globale, qui est restée entre 1 et 2 %.

Nous observons que O₂ contribue effectivement à la réduction d'un certain nombre de réactions, en particulier la formation de cyclohexène et des produits de fragmentation (et autres composés non-identifiés, regroupés comme ci-dessus dans la catégorie « autres »). La cause la plus probable du fait que la suppression de ces réactions semble intervenir pour une proportion de O₂ plus importante que sur la figure 4.18 serait d'origine expérimentale. En effet, le réacteur n'a pas été rincé entre les expériences à 0% et 40%, et il est possible qu'une part du cyclohexène des réactions de 10% à 40% provienne de l'expérience à 0%. En particulier, les expériences à 20%, 30% et 40% semblent montrer un palier par rapport à la diminution rapide entre 0%, 10% et 20%. Si cette hypothèse est correcte, nous pouvons imaginer de rabaisser ce palier au niveau de celui des expériences de 50% à 80%, qui ont été effectuées le jour suivant (donc après que le réacteur ait été rincé) : nous obtenons ainsi une évolution qui ressemble beaucoup à celle de la figure 4.18.

Si l'ajout de dioxygène dans l'argon n'augmente pas particulièrement le taux de conversion en produits oxygénés, le fait de ne pas utiliser d'argon permet, lui, de diminuer la production de composés concurrents, à savoir ici le cyclohexène, mais également les produits de fragmentation et de dimérisation.

Le plus important taux de conversion en mélange Ar/O₂ (80/20) a été de 7%, pour une sélectivité de 70% en produits oxygénés. Il a été obtenu avec le réacteur BiFlow 2.4,

similaire au BiFlow 2.2, et en utilisant une excitation de 5 kV_{pp} à 5 kHz .

Nous avons finalement choisi de n'utiliser que O_2 pur dans les expériences d'oxydation, afin d'améliorer la sélectivité mais aussi pour faciliter la modélisation de la décharge et des mécanismes qui s'y déroulent en supprimant toutes les réactions qui font intervenir l'argon (voir chapitre 5).

III.2 Énergie spécifique

III.2.1 Leviers d'actions sur la SEI

Maintenant que nous avons posé le choix de l'utilisation de O_2 pur, nous avons cherché à augmenter au maximum la conversion. Pour cela, nous allons nous pencher sur le bilan énergétique des réacteurs.

Il est d'usage dans les expériences de traitement d'un fluide par plasma de considérer l'énergie spécifique introduite (qui sera abrégée SEI, acronyme de l'anglais *Specific Energy Input*). Cette grandeur correspond à la puissance totale \mathcal{P} injectée dans le plasma divisée par le débit volumique Q du fluide traité.

$$SEI = \frac{\mathcal{P}}{Q}$$

La SEI correspond à l'énergie qui a été dépensée par unité de volume du fluide traité. Dans notre cas, le fluide traité est le cyclohexane liquide. C'est donc son débit que nous allons considérer.

Si nous voulons augmenter la SEI, nous pouvons donc jouer soit sur la puissance totale, soit sur le débit de liquide.

Le débit de liquide est facile à moduler car il est imposé par le pousse-seringue. Quant à la puissance injectée, il est possible d'agir sur elle en modifiant les paramètres de la haute tension qui génère le plasma : son amplitude et sa fréquence.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, modifier l'amplitude de la tension appliquée n'influe pas sur la tension réellement vue par le gaz, mais change le temps pendant lequel le plasma est maintenu¹⁰. Elle ne permet pas d'influer sur l'énergie des électrons mais uniquement sur l'énergie injectée par période.

Une fréquence plus élevée signifie, à débit de liquide constant, que le liquide voit plus de décharges (au nombre de deux par période) par unité de temps. À première vue, augmenter la fréquence ou diminuer le débit est équivalent. En fait, ces deux configurations

10. Plus rigoureusement, c'est le rapport entre la durée du plasma et la période de l'excitation qui est modifiée.

sont différentes car faire varier la période des décharges implique de faire varier le temps disponible aux différentes espèces pour diffuser entre gaz et liquide¹¹.

Mais, à fréquence et tension identiques, la puissance injectée dépend également du réacteur utilisé. Plus précisément, elle dépend de son volume intérieur, c'est-à-dire du volume de plasma généré. Ainsi, l'allongement du canal explique l'essentiel de l'augmentation de la puissance mesurée entre les réacteurs BiFlow 1.6 (2 cm), BiFlow 2.0 (21 cm) et BiFlow 2.2 (60 cm).

En résumé, les leviers d'action pour augmenter la SEI sont d'une part les paramètres de la haute tension, et d'autre part la géométrie du canal.

III.2.2 Augmentation de l'énergie spécifique injectée en O₂ pur

Nous abordons maintenant les expériences qui ont été réalisées avec un plasma de dioxygène pur, et les résultats obtenus en variant la SEI par différents biais.

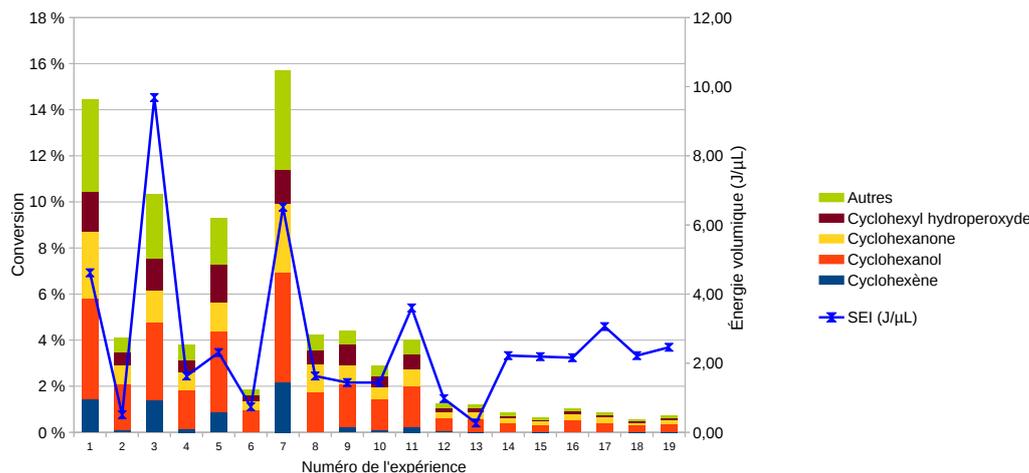


Figure 4.20 – Conversion globale en fonction de l'énergie fournie par volume de liquide pour toutes les expériences précédemment citées.

f

Les premières réactions en O₂ pur ont été faites dans le réacteur BiFlow 2.5 (similaire au 2.4 mais avec des hauteurs de canaux réduites). La figure 4.20 montre une série d'expériences (par ordre chronologique) menées avec le même réacteur. Entre chaque expérience,

11. Une autre différence peut être avancée. Dans le cas d'une excitation sinusoïdale, la fréquence influe directement sur la dérivée de la tension par rapport au temps. Or dans nos expériences, c'est à peu près lorsque la tension imposée s'annule (*i.e.* au maximum de $\frac{dV}{dt}$) que se déclenchent les décharges. En toute rigueur, la vitesse de variation du champ électrique devrait changer quelque chose dans la dynamique de la décharge, mais comme cette dynamique est plutôt de l'ordre de 100 ns – 1 μs, il est peu probable d'observer des changements majeurs aux fréquences de l'ordre du kHz.

le réacteur a été rapidement¹² rincé par du tétrahydrofurane (THF) pour éliminer plus efficacement les potentiels dépôts, puis par du cyclohexane liquide.

Si, lors des premières expériences la conversion est corrélée avec la SEI volumique (coefficient de corrélation¹³ 0,73), ce n'est plus le cas lors de la seconde moitié des expériences (coefficient 0,14) : pour une même énergie fournie, la conversion décroît de manière très notable. Ceci est le reflet d'un certain « vieillissement » du réacteur qui s'est manifesté avec tous les réacteurs, et d'autant plus lors de l'utilisation de O₂ pur et pour grandes conversions. Nous aborderons quelques hypothèses sur l'origine de ce vieillissement dans la partie IV.4.

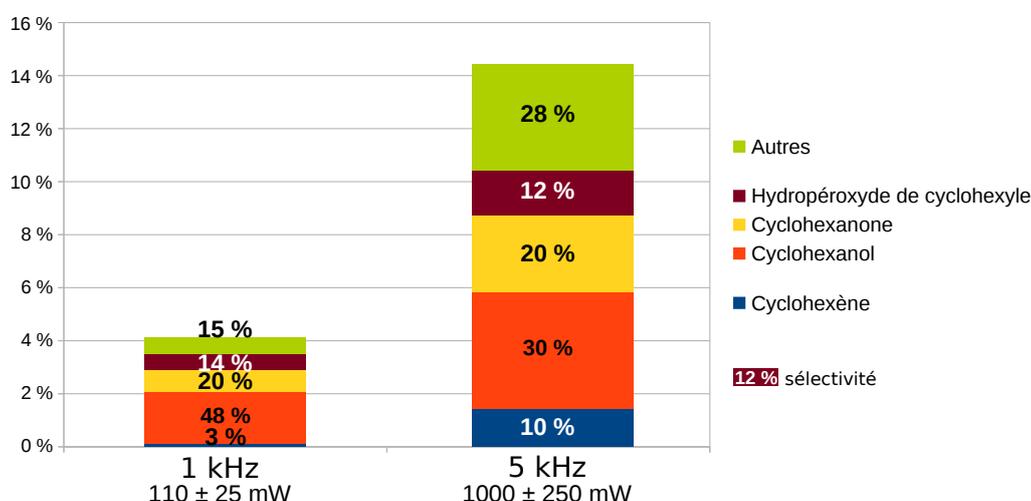


Figure 4.21 – Réactions d'oxydation en O₂ pur dans le réacteur BiFlow 2.5.

Conditions :

- débit total gaz : 1,43 mL.min⁻¹ ;
- débit liquide : 13 μL.min⁻¹ ;
- tension : 6 kV.

Afin de pallier cet effet, nous avons choisi de ne considérer comme fiables que les premières expériences, détaillées sur la figure 4.21 qui montrent les résultats de conversion obtenus pour deux valeurs de fréquence. La conversion totale a atteint 4%, avec une sélectivité de 82% en produits oxygénés (cyclohexanol, cyclohexanone et hydropéroxyde de cyclohexyle) pour 110 ± 25 mW, et 14% avec une sélectivité un peu moindre de 62% pour 1 000 ± 250 mW.

12. Pour éviter la dissolution de la NOA.

13. Le coefficient de corrélation entre deux séries $\{x_i\}$ et $\{y_j\}$ est défini comme $\frac{\sum_{i,j}(x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i(x_i - \bar{x})^2 \sum_j(y_j - \bar{y})^2}}$, ou encore $\frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sigma_x \sigma_y}$, où \bar{x} et σ_x représentent respectivement l'espérance et l'écart-type de la série $\{x_i\}$. Il est compris entre 1 (corrélation parfaite) et -1 (anti-corrélation parfaite). La corrélation est d'autant plus importante que la valeur absolue du coefficient de corrélation est grande.

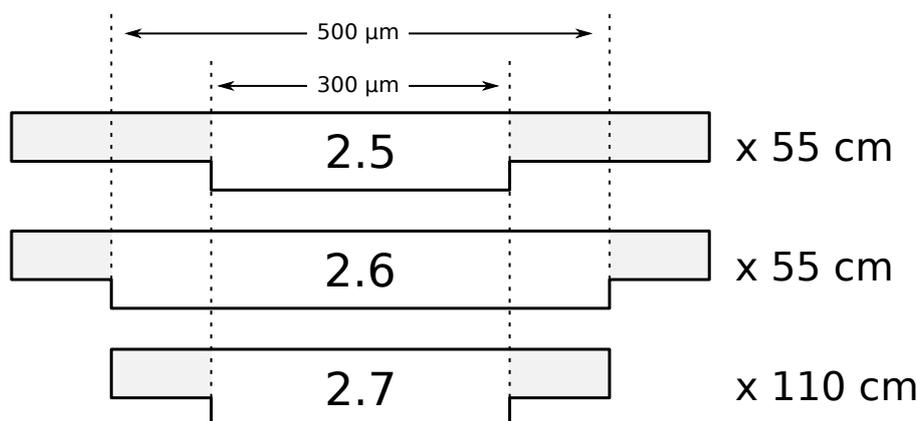


Figure 4.22 – Évolution des dimensions latérales du canal entre les versions 2.5, 2.6 et 2.7 (vue de coupe).

La catégorie « autres » recouvre un ensemble de divers produits minoritaires, principalement des produits de fragmentation du cyclohexane ou des produits de recombinaison ou de dimérisation. Les composés qui ont été identifiés et quantifiés sont : méthylcyclohexane, éthylcyclohexane, époxycyclohexane, isopropylcyclohexane, formate de cyclohexyle, adipaldéhyde et bicyclohexane. Ils représentent respectivement 18% et 12% de cette catégorie « autres » dans les deux expériences à 110 ± 25 mW et $1\,000 \pm 250$ mW.

La proportionnalité entre fréquence et puissance n'a pas l'air respectée, mais l'imprécision de la mesure de la puissance (voir p.129) pourrait en être à l'origine.

Pour augmenter encore la conversion, nous avons modifié les dimensions du canal afin d'augmenter le volume de plasma (voir figure 4.22). Le réacteur BiFlow 2.6 a vu la largeur de la partie dédiée au gaz augmentée (de 300 µm à 500 µm) en réduisant celle des parties dédiées au liquide. Dans le BiFlow 2.7, cette largeur a été de nouveau fixée à 300 µm, mais la longueur totale du canal a été doublée.

La figure 4.23 montre le résultat d'une réaction d'oxydation dans le BiFlow 2.6 avec un faible débit de liquide de $4 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance de 500 mW. Nous pouvons voir sur le chromatogramme FID que les deux pics de cyclohexanol et cyclohexanone se recouvrent, de sorte qu'il est impossible de faire la part entre cyclohexanol et cyclohexanone. C'est pourquoi sur le graphique les deux composés sont représentés ensemble. Les performances mesurées sont très bonnes : 58% de conversion pour 81% de sélectivité en produits oxygénés ! Après plusieurs rinçages au THF et au cyclohexane, le même réacteur utilisé dans les mêmes conditions et avec la même excitation haute tension n'a présenté qu'une puissance de 400 mW (quoique très stable dans le temps), et une conversion de 25% pour 70% de sélectivité.

La figure 4.24 montre, quant à elle, les résultats d'expériences d'oxydation avec la

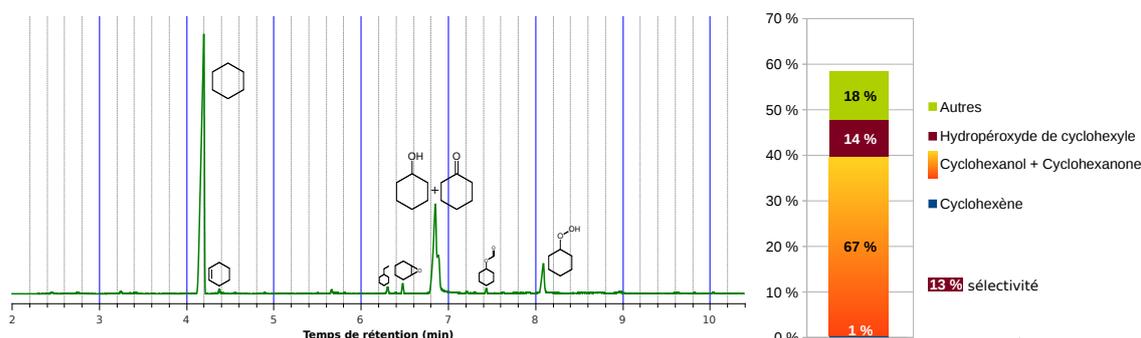


Figure 4.23 – Chromatogramme FID et répartition des produits formés par un plasma de O_2 pur sur du cyclohexane dans le réacteur BiFlow 2.6.

Conditions :

- débit total gaz : $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- débit liquide : $4 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$;
- fréquence : 2 kHz ;
- tension : 6 kV.
- puissance : $500 \pm 75 \text{ mW}$.

version BiFlow 2.7 pour trois débits de liquide. Afin de se prémunir contre les effets de vieillissement des réacteurs, chacune de ces expériences a été réalisée dans un réacteur neuf.

Nous avons résumé dans la table 4.2 les caractéristiques des expériences citées dans cette partie.

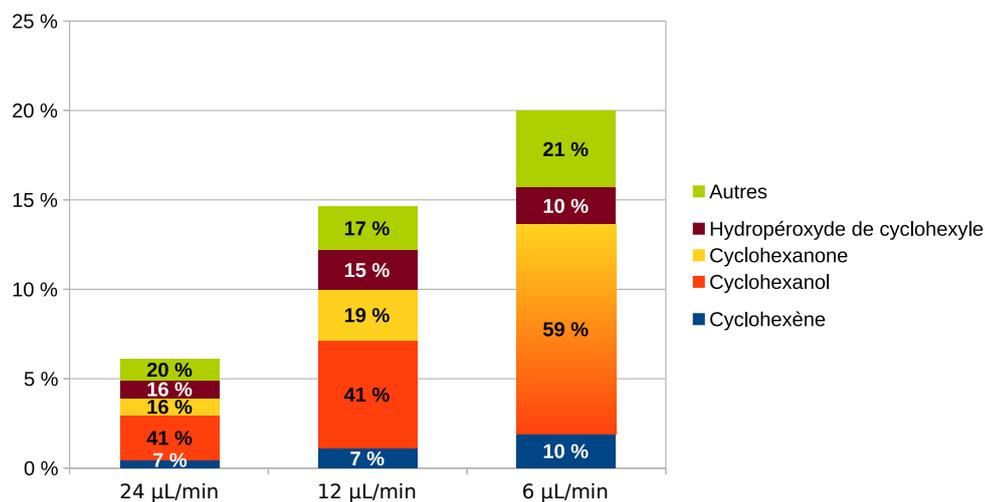


Figure 4.24 – Répartition des produits formés par un plasma de O_2 pur sur du cyclohexane dans le réacteur BiFlow 2.7. Conditions : fréquence 2 kHz ; tension 6 kV_{pp} .

- Cas 26 s : gaz $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; liquide $24 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; puissance $500 \pm 50 \text{ mW}$;
- Cas 52 s : gaz $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; liquide $12 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; puissance $500 \pm 50 \text{ mW}$;
- Cas 104 s : gaz $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; liquide $6 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; puissance $450 \pm 50 \text{ mW}$.

Table 4.2 – Détails des conditions expérimentales pour les réacteurs BiFlow 2.5, 2.6 et 2.7.

Réacteur	Débit de cyclohexane	Débit de O ₂	Puissance	Conversion	Sélectivité en oxygénés
2.5	13 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	1,43 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	110 mW	4 %	82 %
2.5	13 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	1,43 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	1 000 mW	14 %	64 %
2.6	5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	400 mW	25 %	70 %
2.6	4 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	500 mW	58 %	81 %
2.7	24 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	500 mW	6,1 %	73 %
2.7	12 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	500 mW	14,6 %	76 %
2.7	6 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	0,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	450 mW	20,0 %	69 %

IV Discussion des résultats

Nous discutons ici la fiabilité des mesures réalisées, les marges d'incertitude, et leur positionnement par rapport à d'autres travaux.

IV.1 Comparaison des performances des réacteurs

Afin de comparer l'efficacité de ces différents réacteurs, nous avons reporté la conversion globale de toutes les expériences citées dans cette partie sur un même graphique de la figure 4.25, en fonction de la SEI. Nous avons aussi fait apparaître le sélectivité en produits oxygénés de chaque expérience, ainsi que la puissance totale injectée.

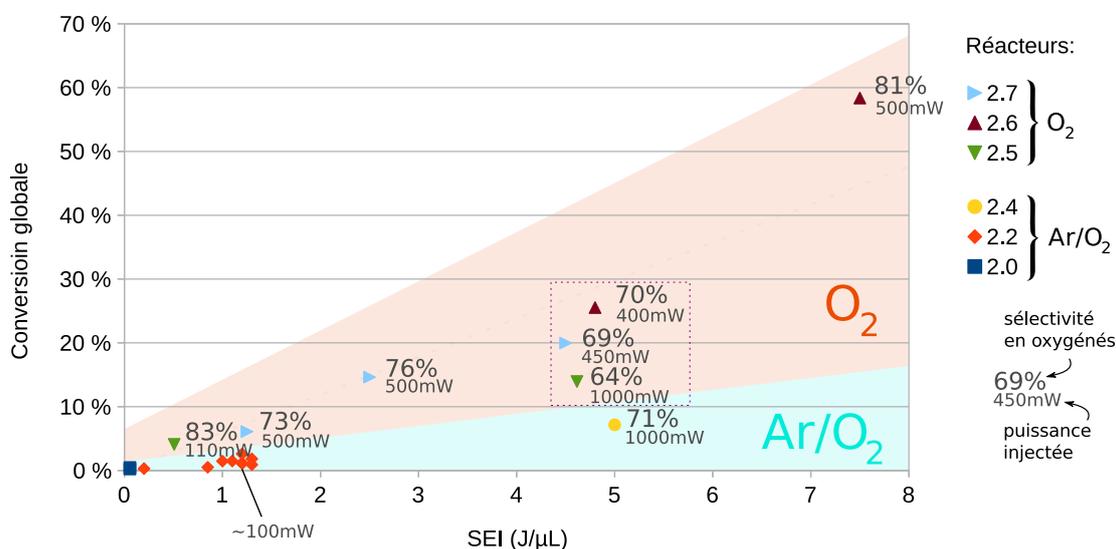


Figure 4.25 – Conversion globale en fonction de l'énergie fournie par volume de liquide pour toutes les expériences précédemment citées.

Ce graphique confirme que l'utilisation de dioxygène permet une meilleure efficacité que celle d'un mélange Ar/O₂.

Les expériences retenues pour les expériences en O₂ avec les réacteurs BiFlow 2.5, 2.6 et 2.7 sont proches de s'aligner sur une droite, et leur faible nombre rend difficile la comparaison de chaque réacteur entre eux.

La très grande conversion observée pour le BiFlow 2.6 pourrait avoir été sur-évaluée car nous avons mesuré de fortes pertes par *stripping*. Dans les mêmes conditions de débits, mais sans plasma, seuls 50% d'un volume introduit de cyclohexane liquide a pu être récupéré en sortie du réacteur. Il est probable que le cyclohexane et les produits de fragmentation plus légers soient majoritairement passés en phase vapeur, ce qui aurait pour effet de sur-évaluer à la fois la conversion et la sélectivité de cette expérience.

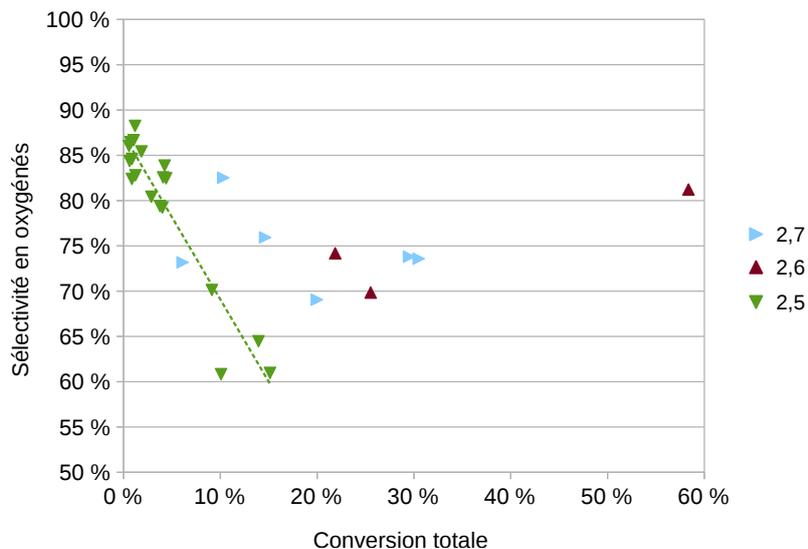


Figure 4.26 – Impact de la conversion totale sur la sélectivité en produits oxygénés pour un plasma de O_2 pur dans les trois réacteurs BiFlow 2.5, 2.6 et 2.7.

En traçant la sélectivité en oxygénés en fonction de la conversion totale pour ces trois réacteurs (figure 4.26), les expériences avec le BiFlow 2.5 s’alignent parfaitement, mais les réacteurs BiFlow 2.6 et 2.7 semblent montrer de meilleures performances.

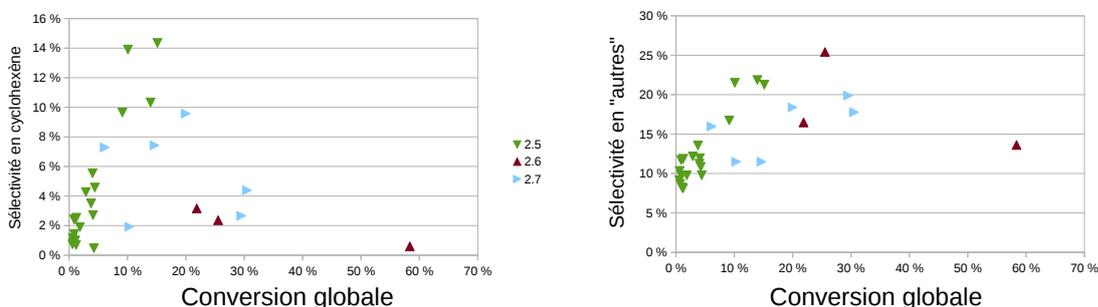


Figure 4.27 – Sélectivités en cyclohexène et en produits de fragmentation en fonction de la conversion totale dans les trois réacteurs BiFlow 2.5, 2.6 et 2.7.

Le cyclohexène et les produits « autres » (principalement dus à la fragmentation) sont les principaux produits secondaires. La figure 4.27 montre l’évolution de leur sélectivité en fonction de la conversion. Le gain provient d’une réduction de la sélectivité de ces deux catégories de produits, même si le gain le plus notable concerne le cyclohexène.

Si nous comparons les trois expériences réalisées avec une SEI similaire d’environ $5 J \cdot \mu L^{-1}$ (encadrés en pointillés sur la figure 4.25), nous constatons un gain en sélectivité lors du passage des versions 2.5 à 2.6 et 2.7, que nous mettons en relation avec la plus faible puissance nécessaire.

Pour déterminer le lien entre sélectivité et puissance, nous avons tracé ces mêmes sélectivités en fonction de la puissance totale injectée dans le réacteur (4.28).

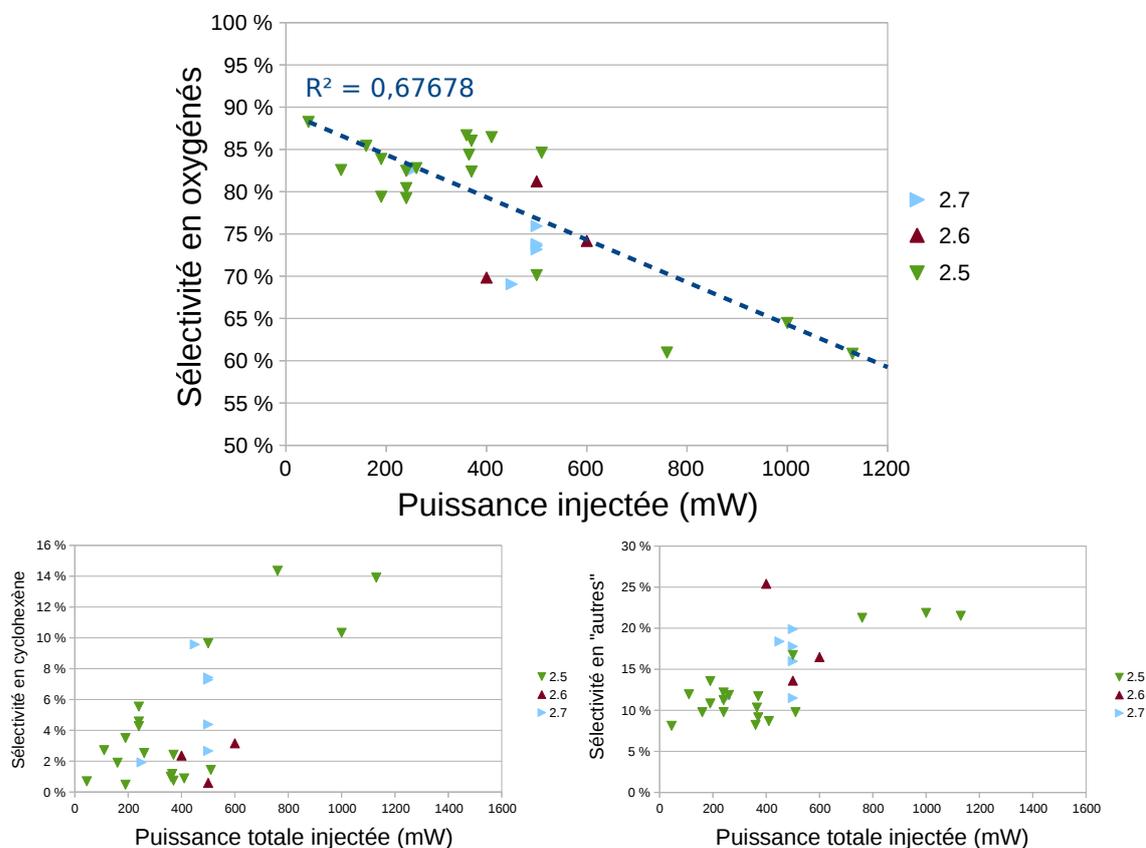


Figure 4.28 – Sélectivités en produits oxygénés, en cyclohexène et en produits de fragmentation en fonction de la puissance totale injectée dans les trois réacteurs BiFlow 2.5, 2.6 et 2.7.

Cette fois-ci, tous les points s’alignent selon la même tendance, leur comportement par rapport à la puissance injectée est donc le même. La différence est donc que pour atteindre une même SEI de plus de $4 \text{ J} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ et des conversions de plus de 10%, le réacteur BiFlow 2.5 a besoin de recevoir une puissance élevée de 1000 mW alors que les versions 2.6 et 2.7 ne nécessitent que 500 mW.

Nous proposons que travailler avec une puissance injectée plus faible, à SEI équivalent (et donc conversion équivalente), a l’avantage de diminuer l’échauffement du réacteur. En effet, même si une décharge à barrière diélectrique est un plasma non-thermique, elle provoque un léger échauffement de l’ordre de quelques dizaines de degrés.

La modélisation par le logiciel COMSOL de la diffusion thermique dans le micro-réacteur et des échanges conducto-convectifs décrite dans la partie V.7 p.137 nous a permis de faire correspondre à chaque puissance injectée une température d’équilibre, et

donc la pression de vapeur saturante de cyclohexane correspondante (figure 4.29). Cette dernière augmente exponentiellement avec la puissance totale, et avec elle la proportion de cyclohexane présente dans le plasma. Ceci nous permet d'expliquer deux phénomènes.

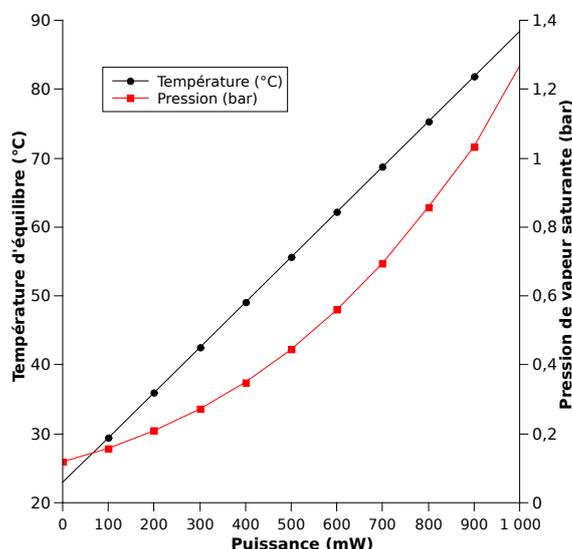


Figure 4.29 – Simulation COMSOL de l'échauffement du réacteur en fonction de la puissance totale injectée.

Nous avons déjà vu au chapitre 3 que l'introduction de cyclohexane dans une décharge augmente la tension de claquage et diminue la puissance injectée à tension égale¹⁴. Or, nous avons souvent observé une diminution de la puissance avec le temps lors de la mise en œuvre d'un réacteur plasma¹⁵. Nous pensons qu'une partie de ce phénomène est dû à l'augmentation progressive sur 5 à 10 minutes de la température du réacteur et donc de la fraction de cyclohexane dans le plasma (le reste étant dû à la variation des propriétés de la surface du canal, voir SHIN et RAJA [183]).

De plus, le fait que davantage de cyclohexane soit exposé directement à la décharge contribue à augmenter la part de réactions du type fragmentation (par exemple par impact électronique, voir aussi le chapitre 5) par rapport aux réactions avec les espèces oxygénées réactives (qui sont également moins nombreuses). Nous suggérons ainsi qu'une augmentation trop importante de la température soit responsable de la diminution de sélectivité. Pour confirmer cela, des mesures supplémentaires devraient être réalisées en refroidissant le réacteur de façon contrôlée. Quelques expériences de ce genre ont déjà été réalisées, mais les problèmes de vieillissement de réacteur n'ont pas permis d'en tirer de

14. Une partie de l'énergie des électrons accélérés est perdue par les interactions avec le cyclohexane au lieu d'être utilisée pour ioniser le gaz.

15. Par exemple, lors de l'expérience avec le BiFlow 2.6 citée p.173, qui était la première avec le réacteur neuf, la puissance qui avait été initialement mesurée à 550 mW a progressivement diminué jusqu'à 400 mW au bout de 30 min.

conclusion certaine. Ici encore, des réacteurs en verre nettoyables sont indispensables à la mise en œuvre de manipulations propres et reproductibles.

Nous proposons le résumé suivant de l'évolution de nos réacteurs. Pour une surface d'électrode identique, l'amélioration principale de notre réacteur a été l'augmentation du volume de canal dédié au plasma (ce qui se traduit principalement par l'allongement du canal) qui a permis d'augmenter la SEI en augmentant la puissance totale injectée. Cela peut être considéré comme une optimisation de l'utilisation de la surface de l'électrode. Nous avons ainsi augmenté la conversion, mais aussi l'échauffement dans le réacteur, ce qui a conduit à une moins bonne sélectivité. La seconde étape a été de diminuer le débit de liquide en diminuant la largeur du canal liquide par rapport à celle du canal gaz (voir l'illustration de la figure 4.22 p.172). Il est ainsi possible, soit de diminuer la puissance injectée pour réduire l'échauffement tout en maintenant la même SEI (cas des trois expériences encadrées sur la figure 4.25 p.175), soit d'augmenter la SEI (expérience à $7,5 \text{ J} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de la même figure) pour obtenir une meilleure conversion.

Les réacteurs BiFlow 2.6 et 2.7 sont proches de l'optimisation maximale en terme de volume de plasma par rapport à la surface d'électrode. Leur comparaison en terme de SEI donnerait l'avantage au 2.6 (qui d'ailleurs a permis d'obtenir la meilleure conversion globale parmi tous les réacteurs), mais il faut aussi tenir compte des pertes par *stripping*. Ces deux réacteurs se distinguent par un rapport différent entre les volumes dédiés au gaz et au liquide. Cela se traduit concrètement, dans le cas des trois expériences à $5 \text{ J} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ par des ratios de débits gaz et liquide différents (voir ci-dessous). Or, les pertes potentielles par *stripping* sont proportionnelles à $\frac{Q_{gaz}}{Q_{liq}}$.

réacteur	Q_{gaz}/Q_{liq}
2.5	0,11
2.6	0,375
2.7	0,083

L'argument de la minimisation du phénomène de *stripping* nous a donc fait privilégier le réacteur BiFlow 2.7. Nous avons considéré cette dernière version comme la plus efficace et proche de l'optimal réalisable avec nos contraintes de fabrication. Nous avons donc choisi d'utiliser ce dernier comme géométrie standard de référence pour toutes les applications étudiées au laboratoire, et comme modèle pour une commande de réacteurs entièrement en verre à une entreprise spécialisée.

Toutefois, des pistes d'amélioration de la géométrie du canal sont encore envisageables. Une réduction de la largeur des différentes parties du canal et son allongement (à volume

total constant) pourrait améliorer les transferts d'espèces réactives, à condition de pouvoir gérer la plus grande perte de charge occasionnée. La hauteur du canal pourrait également être augmentée pour offrir plus de surface d'échange entre gaz et liquide, en abaissant la hauteur de la marche. Les limitations seraient alors la stabilité de l'écoulement diphasique (améliorable par l'introduction d'une seconde marche sur l'autre côté du canal) et une plus grande évaporation du liquide volatil.

IV.2 Rapports de sélectivités entre les produits

En étudiant les sélectivités relatives des produits pour toutes les expériences d'oxydation qui ont été menées (pas seulement celles qui ont été citées dans ce chapitre), nous avons constaté que malgré la diversité des conditions expérimentales, les rapports entre les quantités de cyclohexanol, cyclohexanone et hydropéroxyde de cyclohexyle sont statistiquement constantes. La figure 4.30 montre clairement une relation de proportionnalité entre les rendements de ces trois principaux produits d'oxydation : $\frac{\text{cyclohexanone}}{\text{cyclohexanol}} = 0.42$ et $\frac{\text{hydropéroxyde de cyclohexyle}}{\text{cyclohexanol}} = 0.35$. Nous en concluons qu'ils sont produits en moyenne dans les proportions 56 %/24 %/20 %.

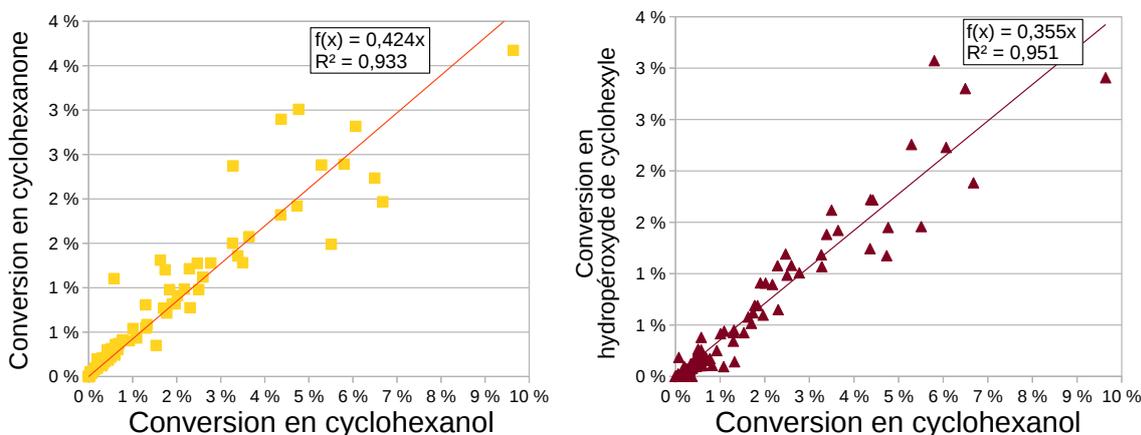


Figure 4.30 – Comparaison des conversions dans les trois produits oxygénés dans toutes les expériences d'oxydations réalisées (citées ou non dans ce chapitre).

IV.3 Consommation de O₂ et stabilité de l'écoulement

Dans toutes les expériences mettant en œuvre un écoulement diphasique, nous avons observé une étonnante conservation de sa stabilité tout au long du canal, et cela malgré une importante perte de charge totale (voir partie V p.77). Ceci est étonnant car la stabilité de l'interface gaz-liquide dépend fortement de la différence de pression locale entre les deux phases. Nous cherchons ici à comprendre pourquoi les échanges entre les phases gaz

et liquide, et en particulier la consommation de O_2 ne change pas qualitativement cet état de fait.

Tout d'abord, considérons un écoulement gazeux isotherme de gaz. La loi des gaz parfaits nous dit que le rapport $\frac{P}{n}$ est constant, avec P la pression et n la concentration molaire. De plus, la conservation du débit molaire entraîne la conservation de $D_n = nD_v$, où D_n et D_v sont les débits molaires et volumiques. Donc au fur et à mesure de la diminution de P dans le canal, n diminue également, et le débit volumique D_v augmente.

Dans le cas simple où le seul phénomène est l'évaporation du liquide (pas de plasma ou réaction avec un gaz inerte), la phase gaz reçoit un gain net de quantité de matière. La diminution de n est réduite totalement ou en partie par le gain de matière en cyclohexane. Ainsi, le débit volumique variera moins grâce au phénomène d'évaporation.¹⁶

Dans le cas de l'oxydation du cyclohexane en O_2 pur, le gaz est partiellement consommé en s'incorporant au cyclohexane, et la diminution de pression associée pourrait participer à une déstabilisation progressive de l'écoulement (comme sur la figure 2.4 p.39). Nous avons alors calculé la quantité de O_2 qui a été consommée dans chaque cas en nous basant sur la conversion mesurée en produits oxygénés et sur le débit de O_2 entrant (table 4.3).

Même dans les cas de plus grande conversion, moins de la moitié du dioxygène introduit a été consommé. Nous pouvons donc traduire la perte de matière de O_2 en une perte de pression, en multipliant la pression totale en entrée (pression atmosphérique + surpression causée par les pertes de charge) par la fraction de O_2 consommée. Les valeurs obtenues, et présentées dans le tableau, n'excèdent pas en général les pertes de charge dues à l'écoulement.

Nous pensons que cette perte supplémentaire de pression n'a pas d'effet observable parce qu'elle est compensée par le passage en phase gaz d'une part importante de cyclohexane. Les expériences du tableau 4.3 ont été réalisées à une puissance d'environ 500 mW, ce qui correspond d'après la figure 4.29 à une pression de vapeur saturante de 400 mbar. Cette valeur est très proche de la pression de O_2 perdue.

En résumé, tout se passe comme si la quantité de O_2 ayant réagi était presque également remplacée par du cyclohexane. Et nous pouvons alors supposer que la limite au-delà de laquelle l'écoulement pourrait être fortement déstabilisé est le cas où les pertes en O_2 dépassent les gains en cyclohexane.

16. En toute rigueur, il faudrait également considérer la solubilisation de O_2 dans le cyclohexane. La constante de Henry correspondante est de $8620 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ [121]. Un rapide calcul en considérant un débit moyen de cyclohexane liquide de $12 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ qui se charge entièrement de O_2 sous une pression de $1,5 \times 10^5 \text{ Pa}$, nous obtenons une vitesse de solubilisation d'environ $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{min}$. Traduit en volume de gaz, cela correspond à $3,4 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette valeur étant un facteur mille en dessous du débit entrant de O_2 , nous avons considéré la dissolution comme négligeable.

Table 4.3 – Fraction du dioxygène introduit dans les réacteurs qui a réagi pour former les produits d'oxydation, et équivalent en terme de perte de pression.

Réacteur	Conversion	Fraction de O ₂ consommée	Surpression en entrée ^a (mbar)	Pression de O ₂ « consommée » ^b (mbar)
2.5	4 %	8,4 %	550	350
2.5	14 %	22,6 %	550	130
2.6	25 %	16,3 %	450	500
2.6	58 %	34,3 %	450	240
2.7	6,1 %	15,2 %	900	290
2.7	14,6 %	24,7 %	600	400
2.7	20,0 %	44,1 %	250	550

^a évaluée d'après la figure 2.30b p.79.

^b calculée en rapportant le pourcentage de O₂ consommé à la pression totale de O₂.

IV.4 Hypothèse concernant le « vieillissement » des réacteurs

Nous avons précédemment pointé la diminution de l'efficacité d'un réacteur au fur et à mesure de son utilisation. Nous avons globalement observé une reproductibilité médiocre tant des résultats des analyses chimiques que du comportement de la décharge (en particulier la valeur de puissance pour une même tension). Les performances d'un réacteur dépendraient donc de son histoire et subiraient une sorte de « vieillissement ».

IV.4.1 Modification des propriétés de surface

Nous avons élaboré plusieurs hypothèses pour rendre compte de ces phénomènes de vieillissement, qui mettent en jeu une modification des propriétés de surface dans le canal. En effet, les plasmas sont très sensibles aux propriétés des surfaces, et cela d'autant plus que nous les utilisons dans un micro-réacteur présentant par définition un grand rapport surface/volume.

La façon dont les surfaces stockent et restituent des charges électriques faiblement liées, ce que l'on modélise par le coefficient d'émission secondaire γ , joue un grand rôle dans le déclenchement et le comportement des décharges DBD de type Townsend. Les décharges « sales » (oxydation si métallique, adsorption de composés. . .) et/ou un gaz non pur produisent une émission secondaire très différente d'une surface propre et d'un gaz pur [168]. SHIN et RAJA [183] ont imputé la variabilité d'une telle décharge pendant et

entre les utilisations (échelle de la dizaine de minutes) à une variabilité de γ qui dépend de l'histoire du réacteur et des interactions continues plasma-surface. Le véritable régime permanent n'est atteint qu'au bout d'un temps de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures.

Les surfaces peuvent également intervenir par leurs propriétés catalytiques. En effet, même le domaine d'étude de la réactivité des plasmas vis-à-vis des surfaces est un domaine encore en exploration [151]. Il a été montré que n'importe quelle surface peut agir comme catalyseur lorsque l'on parle de réactivité plasma, même celles qui sont considérées inertes (comme SiO_2) [128].

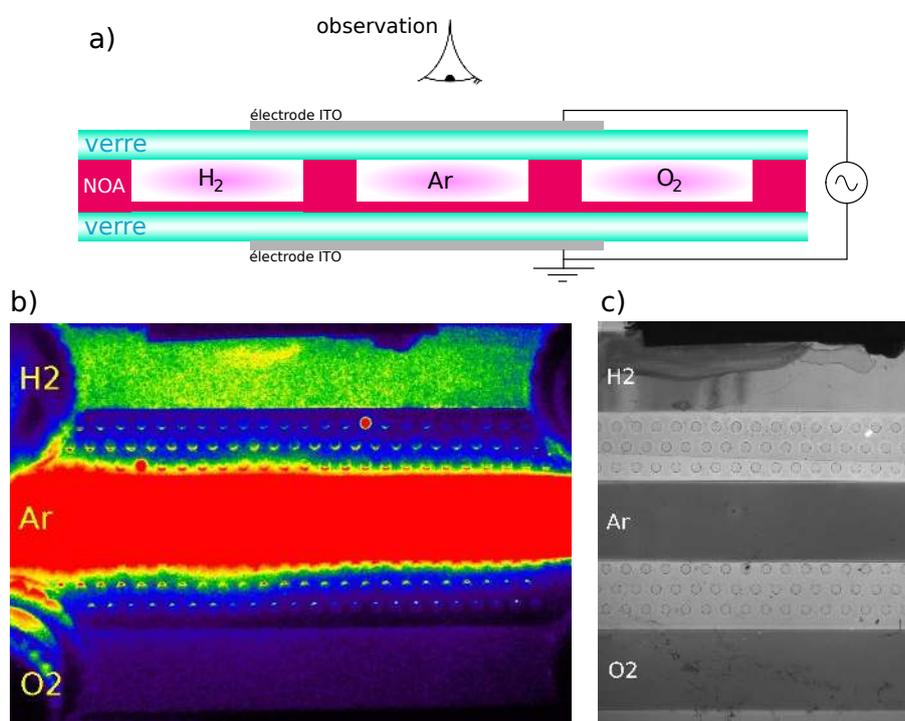


Figure 4.31 – Mise en évidence de l'influence de plasmas de Ar, O₂ et H₂ sur la surface de la NOA. a) Vue en coupe du réacteur utilisé. b) Image CCD-intensifiée des décharges plasma. c) Photographie optique par transparence des canaux après la décharge.

La présence de la NOA dans le canal a été depuis le début une source d'attention particulière. Les analyses des produits de réaction n'ont pas révélé de composé qui soit uniquement explicable par sa présence, et nous avons donc supposé qu'elle ne modifie pas de manière significative la réactivité du plasma. Cependant, nous avons aussi mis en évidence que la surface de la NOA est modifiée par le plasma. Après avoir déclenché des plasmas d'argon, de dioxygène et de dihydrogène pendant une heure sur une surface de NOA, nous avons observé un changement de son aspect, visible sur la photographie en transparence de la figure 4.31. Nous n'avons cependant pas eu le temps d'étudier plus en

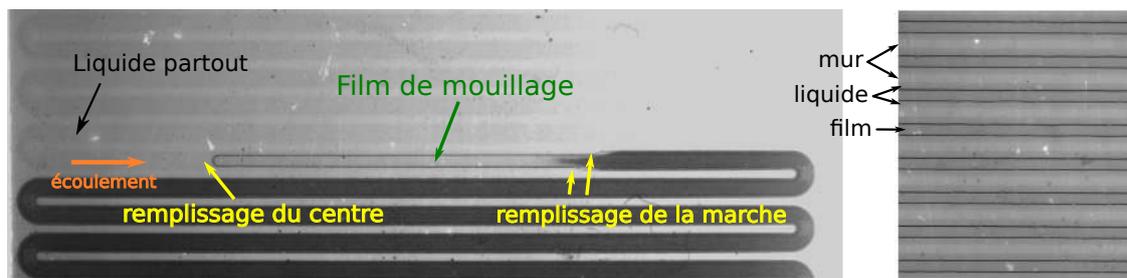


Figure 4.32 – Canaux d’un réacteur entièrement en verre éclairés par transmission. La rugosité de la surface du verre due à sa gravure par laser la rend presque opaque quand il est vide. Lorsque le canal est rempli par du cyclohexane (à gauche), celui-ci progresse sur la marche et au centre mais est aussi précédé d’une zone où la transparence du canal augmente. Nous pensons qu’il s’agit d’un film de mouillage de cyclohexane qui vient combler les irrégularités de la surface, la rendant optiquement plus lisse. Lors d’un écoulement diphasique cyclohexane/ O_2 (à droite), la luminosité montre que ce film de mouillage est bien présent au milieu, c’est-à-dire là où a lieu la décharge plasma.

détail les modifications engendrées.

Nous avons toutefois vérifié qu’elles n’étaient pas dues à un échauffement local provoqué par le plasma. Pour cela, nous avons chauffé une lame de verre recouverte d’une couche de NOA à une température allant jusqu’à 200 °C sans observer de changement d’aspect de la NOA.

Un dernier point important est que la surface de verre semble se recouvrir d’un film de mouillage de cyclohexane, même lorsque le liquide est efficacement guidé sur les côtés par la marche (figure 4.32). Cela a évidemment un impact sur le coefficient d’émission secondaire de la surface, et donc sur le comportement de la décharge. La présence de ce film de mouillage peut ainsi expliquer en partie pourquoi la tension de claquage augmente en présence de cyclohexane, et participer au phénomène de vieillissement du réacteur.

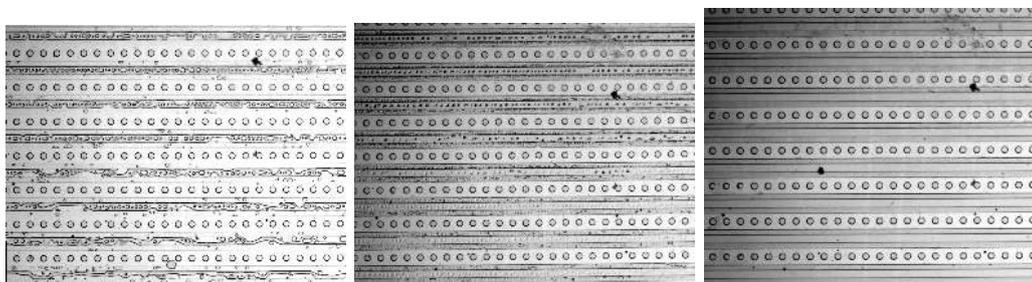
IV.4.2 Formation d’un dépôt

Mise en évidence du dépôt

Lors de l’utilisation de dioxygène pur et à partir d’une conversion de plusieurs pourcents, nous avons observé la formation d’un dépôt à l’intérieur du canal. Il est possible que la formation de ce dépôt explique la diminution de puissance observée.

Nous n’avons pas pu déterminer s’il s’agit réellement d’un dépôt solide, ou s’il s’agit d’un composé liquide mais insoluble avec le cyclohexane, comme l’ont montré nos premières tentatives de dissolution (figure 4.33). Des gouttes de la taille de l’ordre de la dizaine de μm , à laquelle les effets capillaires surpassent largement les effets inertiels

pourraient aisément être laissées intactes par l'écoulement d'un liquide non miscible, leur donnant ainsi l'apparence d'un dépôt solide.



(a) Dépôt après 30 min de réaction. (b) Après rinçage au cyclohexane et séchage : il reste des dépôts. (c) Après rapide rinçage au THF et séchage : il ne reste plus de dépôt.

Figure 4.33 – Une partie des dépôts part avec un rinçage avec du cyclohexane, et la totalité avec un rinçage (rapide !) au THF.

Les figures 4.34, 4.33 et 4.35 illustrent l'allure de ces dépôts dans les canaux respectivement du BiFlow 2.0, du BiFlow 2.6 et du BiFlow 2.7. Leur présence perturbe l'écoulement en rétrécissant la partie disponible pour le gaz. Près des extrémités du canal, les dépôts prennent souvent une forme de serpent (figure 4.35), certainement issue d'instabilités hydrodynamiques créées au fur et à mesure de sa formation.

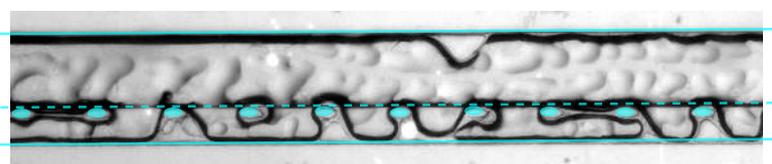


Figure 4.34 – Dépôt après réaction d'oxydation dans le réacteur BiFlow 2.0. Photographie prise sans écoulement de liquide. Le côté dédié au liquide est le plus étroit.

Nous avons eu recours à des solvants comme le tétrahydrofurane¹⁷ (THF) ou le dichlorométhane (DCM) pour dissoudre ces dépôts. Or, ces solvants dissolvent aussi la NOA, détruisant ainsi le réacteur, en même temps qu'ils se chargent en composés provenant de la NOA. il est ainsi impossible d'analyser proprement la nature du dépôt.

Identification du dépôt

Des réacteurs entièrement en verre nous ont finalement permis de dissoudre proprement les dépôts formés par les réactions d'oxydation. Du dichlorométhane a été introduit

17. Ce solvant possède le défaut supplémentaire d'être incompatible avec la colonne du chromatographe en phase gaz que nous utilisons.

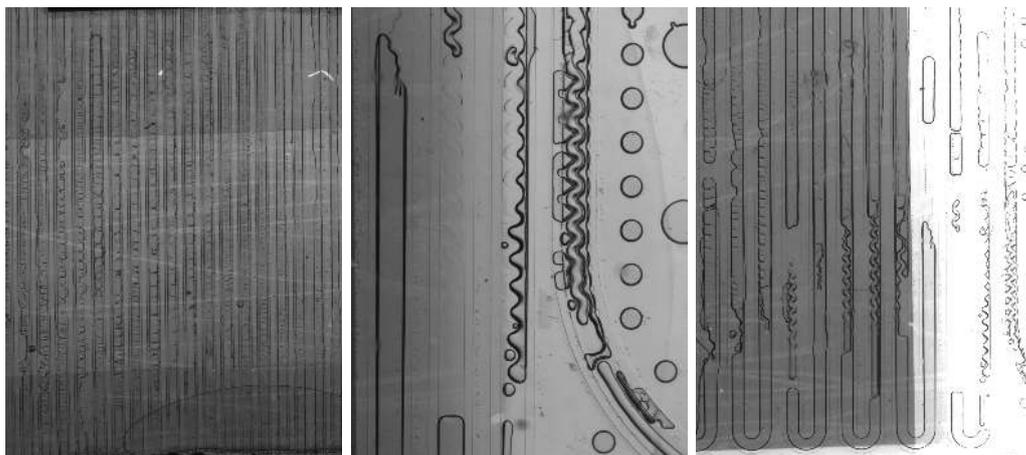
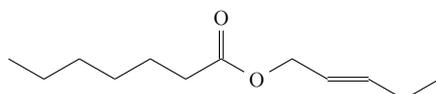


Figure 4.35 – Dépôt après réaction d'oxydation dans le réacteur BiFlow 2.7. on y voit la forme caractéristique des dépôts.

à $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un réacteur en verre après y avoir réalisé l'oxydation du cyclohexane par un plasma de O_2 pur à 1 kHz et $18 \text{ kV}_{\text{pp}}$ ¹⁸. Le dichlorométhane ayant solubilisé le dépôt a ensuite été analysé en GC-MS. Son chromatogramme ne montre qu'un pic notable (figure 4.36a). Le logiciel n'a pas été capable d'identifier ce composé, mais a proposé la molécule suivante (avec une très faible confiance de 81%) :



Cette molécule nous a guidé dans notre recherche. Puisque nous avons déjà identifié du formate de cyclohexyle, nous avons pensé à un ester similaire à celui-ci mais sans double liaison et avec un cycle à 6 : l'heptanoate de cyclohexyle. Après vérification de la base de données du logiciel, cette molécule en est bien absente. Mais on y trouve l'hexanoate de cyclohexyle et l'octanoate de cyclohexyle. Une comparaison de ces deux spectres de masse de référence et de celui du dépôt recueilli (figure 4.36b) montre des similarités qualitatives, au-delà des différences quantitatives liées aux différentes conditions expérimentales d'obtention du spectre. Un schéma se dessine également si l'on considère les deux pics à 113 et 131 : nous le retrouvons dans l'hexanoate à 99 et 117, et dans l'octanoate à 127 et 145. Tout se passe comme s'ils correspondaient à un morceau de chaîne carbonée à laquelle on a ajouté un CH_2 ($M = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à chaque fois. Cet indice corrobore ainsi l'intuition que nous avons à faire à l'heptanoate de cyclohexyle.

18. Les épaisseurs de diélectrique sont plus grandes pour ces réacteurs, ce qui implique d'utiliser des tensions plus élevées qu'avec les réacteurs décrits au chapitre 2. Une tension de $18 \text{ kV}_{\text{pp}}$ avec un réacteur en verre produit un champ électrique équivalant à une tension de 6 kV_{pp} pour les réacteurs précédents.

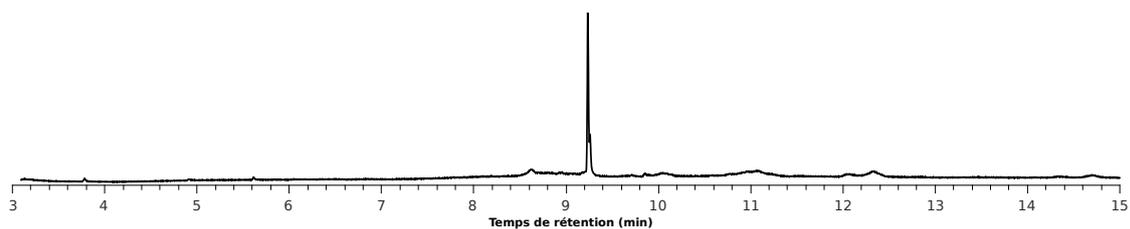
Pour en avoir le cœur net, l'hexanoate de cyclohexyle a été synthétisé par estérification du chlorure d'heptyle et de cyclohexanol, puis analysé en MS, dans les mêmes conditions que le dépôt. Les extraits de chromatogramme de la figure 4.37 montrent qu'il sort à peu près au même temps de rétention. Un mélange de cet heptanoate de référence et du dépôt solubilisé a également été analysé et n'a montré qu'un seul pic. Cette observation, ainsi que la parfaite superposition des spectres de masse correspondant à ces trois analyses confirme indubitablement que le dépôt recueilli est bien composé d'heptanoate de cyclohexyle.

Les mécanismes pouvant expliquer sa formation, sont abordés au § IV.2.3 du chapitre 5.

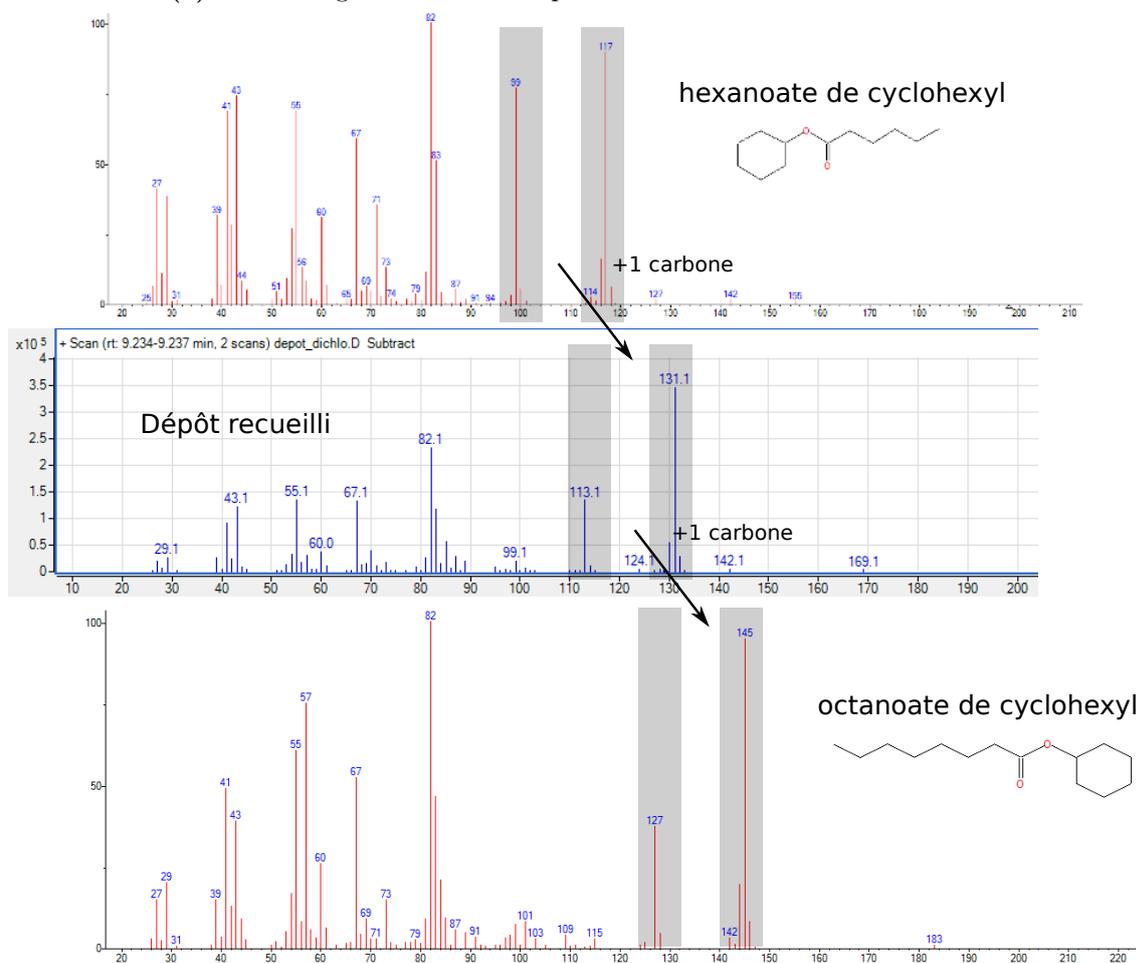
IV.4.3 Conclusion sur le vieillissement

Il n'est pas rigoureusement possible de faire des comparaisons pour évaluer l'impact d'autres paramètres comme la température ou la fréquence en faisant plusieurs expériences de suite avec le même réacteur. Si l'on essaie de nettoyer le réacteur pour le rendre propre, que ce soit par voie humide (utilisation de solvants) ou sèche (grâce au plasma), nous risquons de modifier la NOA et ses propriétés de surface. Le mieux est encore d'utiliser un réacteur neuf à chaque fois, mais cela est très coûteux financièrement et en terme de temps de fabrication.

La seule réelle solution est d'utiliser des réacteurs entièrement en verre dans lesquels il est possible d'utiliser des solvants plus agressifs sans craindre une modification de surface.



(a) Chromatogramme MS du dépôt dissous dans le dichlorométhane.



(b) Spectre de masse du second pic, et comparaison avec les spectres d'hexanoate de cyclohexyle et d'octanoate de cyclohexyle. Nous supposons qu'il s'agit d'heptanoate de cyclohexyle, bien que son spectre de masse de référence ne soit pas disponible dans les bases de données.

Figure 4.36 – Identification du dépôt par spectrométrie de masse du dichlorométhane ayant servi à rincer le réacteur.

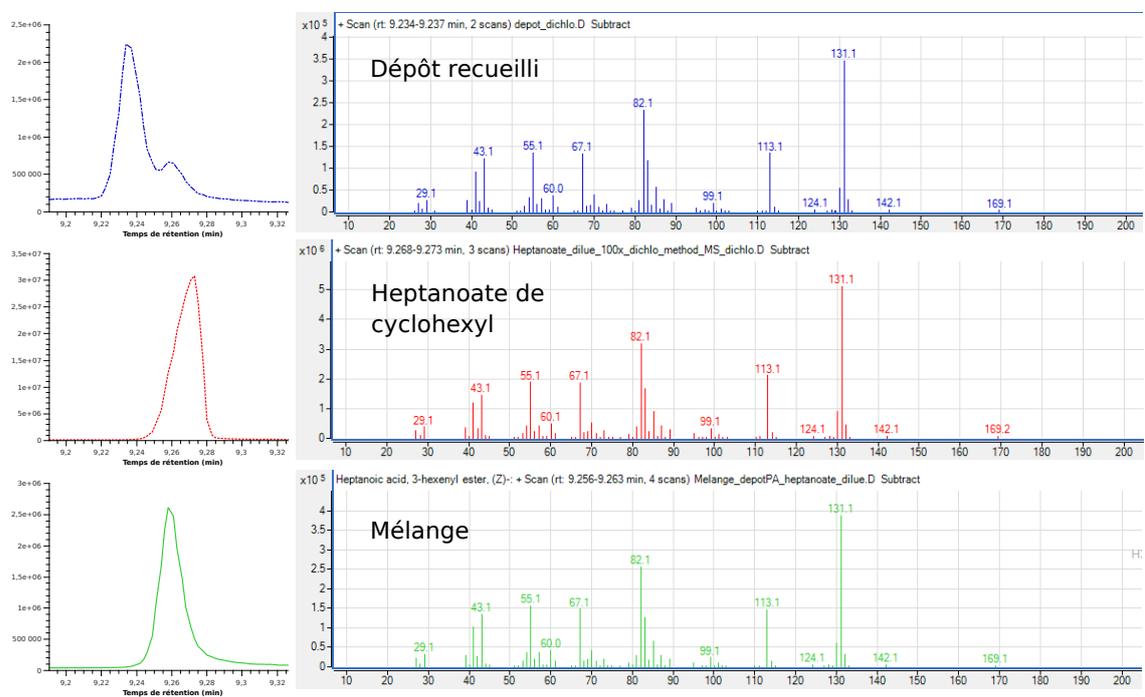


Figure 4.37 – Chromatogrammes MS du dépôt solubilisé dans le dichlorométhane.

V Comparaison avec la littérature

Les résultats présentés, malgré les différentes sources d'incertitude citées, valident la possibilité d'obtenir une conversion en produit oxygéné de l'ordre de la dizaine de pourcents.

V.1 Les voies conventionnelles

Nous pouvons déjà souligner que nos résultats révèlent une conversion qui est du même ordre, voire supérieure à celle obtenue par le procédé industriel d'oxydation du cyclohexane en batch qui est d'une dizaine de pourcents (§ II.1 p.7). Une comparaison plus pertinente serait à faire avec l'oxydation du cyclohexane sous dioxygène pur dans un micro-système [109] qui se trouve être la transposition en micro-fluidique et en flux (ainsi que sans catalyseur) de la réaction industrielle, mais sans changer le principe de base qui est de travailler avec O_2 sous haute pression et température. Avec un temps de séjour de 2 minutes, 4% du cyclohexane a été converti avec 88% de sélectivité en produits oxygénés. En terme de conversion, nous avons montré que nous avons en obtenir de meilleures, mais il faut prendre en compte que le protocole de LECLERC et al. [109] pourrait être utilisé avec un rapport O_2/C_6H_{12} plus grand et aboutir à une plus grande conversion. Quant à la sélectivité, le fait qu'ils ne soient pas à 100% montre que les réactions secondaires que nous avons rencontrées ne sont pas seulement dues au plasma et à la grande diversité d'espèces qu'on y trouve, mais qu'elles sont au moins en partie inhérentes à la réactivité même du cyclohexane. Leur valeur de sélectivité correspond d'ailleurs à ce que nous trouvons en micro-réacteur plasma pour des faibles conversions.

Nous pouvons donc vraiment affirmer que notre utilisation du plasma comme moyen de réaliser une réaction de chimie organique est aussi pertinente que les méthodes plus standards en terme de performances finales. À ceci près qu'elle présente l'énorme avantage de ne pas requérir autre chose que le plasma (pression, température, catalyseur...) pour être efficace.

V.2 Réactions par rayonnement

L'oxydation du cyclohexane dans l'air initiée par rayonnement gamma a été menée en 1966 par BLACKBURN et CHARLESBY [23], avec comme produits majoritaires le cyclohexanol et la cyclohexanone. Ces produits ont été formés dans des proportions similaires, ce qui indique qu'ils proviennent uniquement de la dismutation de radicaux cyclohexylperoxy.

Le rendement énergétique de la réaction a été évalué par rapport à l'énergie injectée et trouvé une valeur de $0,23 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, à comparer avec notre rendement énergétique (calculé

ci-dessus) qui est de $0,41 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$.

Puisque les auteurs se basent sur l'énergie du rayonnement effectivement envoyés et reçu (et non de la consommation totale de l'appareil de production de rayonnement par exemple), cette valeur traduit uniquement l'efficacité des phénomènes physico-chimiques à l'œuvre et non pas l'optimisation du générateur ou du réacteur. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui tend à indiquer que dans notre protocole, l'apport des radicaux au liquide à traiter (génération du plasma, formation des radicaux, transfert en phase liquide) n'est pas un facteur limitant. Le meilleur rendement énergétique de notre réacteur plasma peut s'expliquer par le fait que l'énergie des électrons dans le plasma ($< 30 \text{ eV}$) est plus adaptée aux processus chimiques désirés les photons γ de $1,25 \text{ MeV}$ fournis par la désintégration du ^{60}Co qu'ont utilisé BLACKBURN et CHARLESBY [23].

V.3 Autres réactions par voie plasma

Une conversion d'une dizaine de pourcents constitue une amélioration significative par rapport aux précédentes tentatives d'oxydation de cyclohexane par voie plasma [27, 74, 75, 103, 104, 209, 210]. Les facteurs pouvant expliquer ce progrès sont :

1. l'utilisation de cyclohexane liquide qui permet un piégeage efficace des produits et une réduction des sur-réactions,
2. l'utilisation de O_2 pur comme gaz plasmagène, qui provoque peu de fragmentation et qui est responsable de la formation d'espèces oxygénées réactives dont les réactions sont plus rapides que d'autres réactions radicalaires (comme les recombinaisons de radicaux),
3. le faible échauffement de la décharge à barrière diélectrique qui empêche d'éventuelles réactions non-désirées à haute température.

La réduction de la polymérisation et des sur-réactions, permise par le piégeage des produits de réaction par un flux de liquide, a déjà été signalée par BRESCH et al. [27] et KUDRYASHOV et al. [104].

Les expériences menées par l'équipe de Locke [27, 74, 75, 209, 210] ont utilisé un film d'eau qui a servi à la fois de liquide de piégeage et de source d'espèces oxygénées. Ils ont obtenu jusqu'à 7,45 % de conversion à partir de n-hexane avec des sélectivités de 44%, 27% et 25% pour, respectivement, les produits d'oxydation (alcools, cétones et hydroperoxydes), les alcènes et les produits de fragmentation [27].

Les réactions avec l'eau sont initiées par les radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{H}\cdot$ dont les réactivités mènent à d'autres chemins réactionnels qu'avec du dioxygène pour qui les espèces réactives sont principalement O_2 , $\text{O}\cdot$ et $\text{HOO}\cdot$). Cela explique en partie pourquoi leur sélectivité n'est pas aussi bonne que celle de nos expériences.

En fait, les principaux inconvénients de l'utilisation de l'eau sont les suivants. Premièrement, l'efficacité énergétique est considérablement réduite à cause de la formation d'une grande quantité de peroxyde d'hydrogène. Seul un vingtième de l'énergie est utilisée pour former des dérivés du cyclohexane (0,032 4 mol/kWh (dont 0,021 5 mol/kWh pour le cyclohexanol et la cyclohexanone) contre 0,54 mol/kWh de H₂O₂) [209]. Pour comparaison, le rendement énergétique de l'expérience en BiFlow 2.7 à 12 μL.min⁻¹ était de 1,48 mol/kWh pour l'ensemble des produits d'oxydation.

Deuxièmement, des calculs à partir des données publiées montrent que la concentration en produits oxygénés dans l'effluent aqueux des expériences citées plus haut est de 0,36 mmol.l⁻¹. Autrement dit, ces expériences produisent une grande quantité de solution aqueuse très diluée qu'il sera ensuite difficile et coûteux de concentrer et purifier, surtout dans le cas d'une industrialisation. Le procédé que nous avons mis au point, au contraire, provoque un enrichissement continu d'une phase organique, et délivre une phase organique assez concentrée. Une seule de nos puces produit environ 750 μmol.h⁻¹ de produits oxygénés.

Nos résultats sont comparables à ceux de travaux plus anciens sur l'oxydation du cyclohexane par KUDRYASHOV et al. [104][103], qui ont obtenu une conversion de 3% du cyclohexane, et affirment une sélectivité de presque 100% en cyclohexanol et cyclohexanone (bien qu'ils ne détaillent pas leur méthode de collecte des produits) avec une efficacité énergétique de 0,7 mol/kWh. Ces résultats sont similaires à ceux qui ont été présentés dans ce chapitre, ce qui peut se comprendre par des conditions expérimentales similaires. En effet, ils ont utilisé O₂ comme gaz oxydant avec un rapport molaire entre le dioxygène et le cyclohexane de 0,5 dans un réacteur DBD coaxial avec un espacement de 1 mm thermostaté à 20 °C. Le liquide de piégeage étant fait de la condensation des hydrocarbures sur les parois du réacteur, nous supposons un faible contrôle de son écoulement, et de l'homogénéité de la décharge plasma, particulièrement si la puissance devait être augmentée. Ces éléments limiteraient la conversion maximale atteignable et expliqueraient nos meilleures performances.

VI Conclusion

L'examen du protocole expérimental a mis en évidence les difficultés provoquées par le caractère très volatil du cyclohexane. Les pertes par *stripping* sont difficilement évaluables, et nous les avons finalement négligées. Si elles ne sont pas capitales pour une preuve de concept, leur gestion rigoureuse est un des objectifs futurs du projet.

L'analyse des premières expériences a illustré le rôle essentiel de la longueur du canal pour sortir du bruit des impuretés et déterminer les produits formés. La nature du gaz ou du mélange de gaz utilisé est le paramètre principal qui détermine les réactions ayant lieu dans le plasma.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'oxydation du cyclohexane, que nous avons choisi de réaliser au moyen de O₂ (et non H₂O par exemple) en raison d'une meilleure sélectivité. Nous avons pu identifier avec certitude les produits majoritaires (cyclohexanol, cyclohexanone, hydropéroxyde de cyclohexyle), ainsi qu'un certain nombre de produits secondaires (cyclohexène, bicyclohexane, produits de fragmentation/recombinaison...).

Nous avons ensuite exposé la stratégie mise en place dans le but d'optimiser la conversion atteinte par les micro-réacteurs. Premièrement, le dioxygène pur, non dilué, a été utilisé pour diminuer les phénomènes de fragmentation et de déshydrogénation. Deuxièmement, la géométrie du micro-réacteur a été optimisée pour augmenter l'énergie spécifique injectée (énergie par volume de liquide traité).

Les performances en terme de conversion et de sélectivité des dernières versions de réacteurs ont été discutées. Il semble que leurs géométries soient proches de l'optimal réalisable sur le type de support utilisé. Les valeurs typiques de conversion et de sélectivité en produits oxygénés qui ont pu être atteintes, sont respectivement de 10 % à 20 % et de 70 % à 80 %. Une comparaison avec la littérature a établi que le micro-réacteur a atteint les performances industrielles actuelles. En outre, ses performances sont meilleures que les précédents essais d'oxydation d'hydrocarbures par voie plasma.

Le principal frein de nos investigations a été ce que nous avons appelé le « vieillissement » du réacteur qui a engendré une grande difficulté à reproduire les expériences dans les mêmes conditions. Son origine est à chercher dans la grande sensibilité du plasma vis-à-vis de l'état des surfaces. Or, ici, elles sont rapidement polluées, par exemple par un film de cyclohexane, ou des dépôts de produits. Ces problèmes seront toujours présents dans les réacteurs plasma dédiés à la chimie, même si l'utilisation de réacteurs en verre permet un nettoyage plus efficace entre les expériences.

Le facteur externe influençant le plus la sélectivité est la puissance totale injectée dans le réacteur. Nous avons relié cette observation à l'échauffement du réacteur qui pourrait

conduire à davantage de réactions secondaires. Les sélectivités relatives des trois produits majoritaires d'oxydation se sont montrées, quant à elles, remarquablement stables dans de nombreuses conditions expérimentales. Cette observation doit traduire des rapports de branchement fondamentaux qu'il s'agit maintenant de trouver.

Ainsi, pour aller plus loin dans l'optimisation de la réaction, il faut comprendre en détail les mécanismes en jeu, afin d'en tirer parti pour améliorer la sélectivité.

CHAPITRE 5

SIMULATION NUMÉRIQUE DES RÉACTIONS ET ÉTUDE DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Contenu du chapitre 5

I	Décharge et réactions en phase gaz	198
I.1	Géométrie et conditions expérimentales	198
I.2	Paramétrisation des décharges plasma	200
I.2.1	Décharge de O ₂ pur sans cyclohexane	200
I.2.2	Décharge de O ₂ pur en présence de cyclohexane	204
I.3	Résultats de conversion et comparaison avec l'expérience	206
I.4	Identification des chemins réactionnels principaux	210
II	Transferts gaz-liquide et réactions en phase liquide	212
II.1	Principe et géométrie	212
II.2	Transfert des espèces	213
II.3	Réactions en phase gaz	216
II.4	Réactions en phase liquide	216
II.5	Conditions aux limites	217
II.6	Résultats	219
III	Mécanismes d'oxydation du cyclohexane	223
III.1	Mécanisme proposé	223
III.2	Réactions supplémentaires pendant la propagation	226
III.3	Mécanisme détaillé de l'auto-réaction des radicaux peroxy-cyclohexyle	227
IV	Pour aller plus loin : propositions de mécanismes	229
IV.1	Mécanismes de fragmentation du cyclohexane	229
IV.1.1	Par impact électronique	229
IV.1.2	Par impact de métastable	230
IV.1.3	Réaction du cyclohexane avec l'oxygène atomique	231
IV.1.4	Réaction du radical cyclohexyle avec l'oxygène atomique	233
IV.1.5	Réactivité de l'éthène	234
IV.2	Réactions possibles des produits	236
IV.2.1	Formation des produits de recombinaison	236
IV.2.2	Réactions avec les espèces oxygénées : formation du formate de cyclohexyle	237
IV.2.3	Réactions avec les espèces oxygénées : formation du dépôt d'heptanoate de cyclohexyle	238
V	Conclusion	240

Le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics a enfin été utilisé afin de simuler la décharge d'oxygène ainsi que les réactions chimiques qui en découlent. Nous avons choisi de simuler une décharge de dioxygène parce qu'elle a été retenue dans le chapitre précédent comme optimale pour les réactions d'oxydation partielle du cyclohexane¹.

Le réacteur étant diphasique, deux situations extrêmes sont possibles :

- soit les réactions se font dans la phase gaz, entre les vapeurs de cyclohexane et les espèces issues de la décharge, et les produits de ces réactions sont ensuite piégés dans la phase liquide ;
- soit les espèces réactives issues de la décharge ont le temps de diffuser au sein de la phase liquide, où ont alors lieu les réactions.

Nous présentons ici la simulation numérique en deux temps. Premièrement, seules les réactions chimiques en phase gaz seront simulées, en même temps que la décharge plasma, et nous considérerons que les produits formés diffusent parfaitement dans la phase liquide. Deuxièmement, nous allons considérer les réactions dans les deux phases et la diffusion des espèces (les radicaux intermédiaires comme les produits finaux).

Nous comparons alors les résultats de cette modélisation avec les résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur BiFlow 2.7 et un plasma de dioxygène pur (voir p.173).

1. Une simulation numérique équivalente d'un mélange Ar/O₂ demanderait également beaucoup plus de temps de calcul. Pour donner un ordre de grandeur, la simulation de la décharge et des réactions radicalaires en phase gaz sur 20 périodes de haute tension (avec 50 points par période) a pris une demi-heure de temps de calcul en O₂ pur, tandis que celle de 50 périodes (avec 20 points par période) avec un mélange Ar/O₂ a demandé 130 heures de calcul.

I Simulation numérique de la décharge et des réactions en phase gaz

Nous nous plaçons ici dans la première hypothèse ci-dessus où toutes les réactions se font en phase gaz, entre les vapeurs de cyclohexane et les espèces créées par le plasma, et où les produits sont ensuite transportés dans la phase de cyclohexane liquide.

I.1 Géométrie et conditions expérimentales

Nous avons choisi une modélisation 1D de la décharge pour simplifier les calculs, tel qu'illustré sur la figure 5.1 : un domaine linéaire central représente l'espace de gaz, entouré des domaines correspondant aux deux lamelles de verre.

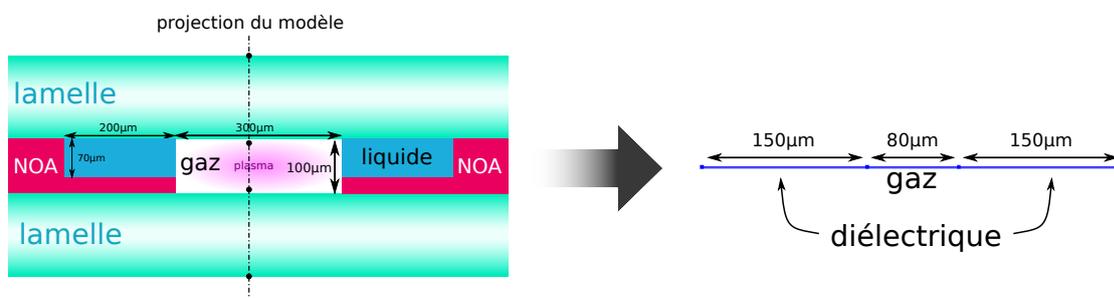


Figure 5.1 – Correspondance entre la vue en coupe du réacteur (à gauche) et le modèle 1D utilisé par COMSOL.

Nous considérons que le gaz est en présence de cyclohexane liquide qui n'est pas explicitement présent dans le modèle mais qui piège les produits formés en phase gaz (cf. la première possibilité annoncée en introduction).

Grâce à l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, et au renouvellement rapide de la phase gaz par rapport à la phase liquide, nous considérons que la concentration du cyclohexane en phase gaz reste fixée à sa concentration de vapeur saturante. Nous faisons également l'hypothèse que les produits oxygénés sont suffisamment rapidement captés par la phase liquide pour que nous n'ayons pas à considérer d'éventuelles réactions avec eux en phase gaz. Cette hypothèse est soutenue par la valeur du coefficient de partition du cyclohexanol qui a été calculé grâce au logiciel Aspen Hysys² et qui est de l'ordre de 10^{-5} à 2×10^{-4} , c'est-à-dire que $[C_6H_{11}OH]_{liq} \gg [C_6H_{11}OH]_{gaz}$. Les espèces $C_6H_{11}OH$, $C_6H_{10}O$, $C_6H_{11}O\cdot$, $C_6H_{11}OO\cdot$ et $C_6H_{11}OOH$ sont supposées avoir un comportement similaire.

2. Pour plus de précisions, voir la figure 5.16 p.214.

Entre les deux extrémités du modèle 1D, qui correspondent aux deux électrodes, une différence de potentiel $V = V_0 \sin(2\pi f)$ a été imposée, avec $V_0 = 3000$ V et $f = 2000$ Hz.

Pour faire le pont entre le modèle 1D et les valeurs réelles en 3D, nous avons introduit la surface totale du canal, c'est-à-dire $1,5 \text{ cm}^2$.

Pour calculer la concentration de O_2 , il faut considérer deux choses : la pression de vapeur saturante de cyclohexane et la pression totale. La dépendance de la première avec la température est représentée sur la figure 4.9. Grâce à la simulation des transferts thermiques de conducto-convection, nous avons déterminé que la température du réacteur recevant une puissance de 500 mW devait être voisine de 55°C . Nous avons retenu cette température dans la simulation, et considéré une pression de vapeur saturante en cyclohexane de 0,45 bar.

La pression totale, quant à elle, est plus difficile à déterminer. Nous avons en effet expliqué au chapitre 2 que la pression en entrée du réacteur dépend du débit de gaz (pertes de charge classiques) et du débit de liquide (pression appliquée par le pousse-seringue). La pression totale à considérer dépend donc de l'expérience que nous voulons reproduire. Rigoureusement, la pression devrait décroître au fur et à mesure de la propagation dans le canal, mais nous avons supposé ici que la pression est uniforme.

Dans le cas des expériences faites avec le réacteur BiFlow 2.7 (figure 4.24 p.173), nous avons estimé la pression dans le gaz grâce au graphique 2.30b p.79. Elles sont indiquées dans la table 5.1. Pour plus de simplicité, nous allons dénommer les trois expériences concernées 2.7a (temps de séjour du liquide de 26 s), 2.7b (52 s) et 2.7c (104 s).

Table 5.1 – Pressions d'entrée totale en O_2 estimée pour les trois expériences menées avec le réacteur BiFlow 2.7.

Expérience	2.7a	2.7b	2.7c
Pression d'entrée (mbar)	1900	1600	1250
Pression de sortie (mbar)	1000	1000	1000
Pression moyenne (mbar)	1450	1300	1125
Pression de vapeur saturante à 55°C	450	450	450
Fraction molaire de cyclohexane (compris dedans)	0,31	0,35	0,4
Fraction molaire de cyclohexane (en plus)	0,24	0,26	0,29

1.2 Paramétrisation des décharges plasma

1.2.1 Décharge de O₂ pur sans cyclohexane

La modélisation de la décharge plasma en tant que telle est effectuée grâce au module Plasma du logiciel COMSOL Multiphysics. Les sections efficaces de O₂ et de ses dérivés proviennent de la base de données du logiciel et du projet LXCAT [122]. Les constantes cinétiques des réactions radicalaires sont issues du NIST [154] et de plusieurs articles (pour plus de détails, voir l'annexe D).

Dans notre décharge, le champ électrique moyen entre les surfaces diélectriques, donnée par COMSOL en tenant compte du dépôt de charges, est constante tout au long des périodes où il y a une décharge, quelle que soit la tension externe imposée, et vaut $E = 4,05 \text{ V.m}^{-1}$. Sous la pression atmosphérique, la densité particulaire est $n = 2,4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, nous obtenons alors un champ réduit $\frac{E}{n} \simeq 1,7 \times 10^{-19} \text{ V.m}^2 = 150 \text{ Td}$.

De même qu'au § III.1 p.102, la valeur du produit (mobilité des électrons) × (densité du gaz), requise par COMSOL, provient d'un calcul par le logiciel BOLSIG+³ dans le cas d'une décharge de O₂ pur avec un champ réduit⁴ de 170 Td : $\mu N = 1,53 \times 10^{24} \text{ 1/mVs}$ ⁵.

Plusieurs types de réactions ont été entrées dans le modèle :

1. des réactions d'impact électronique qui rendent compte du déclenchement et de l'évolution de la décharge,
2. des réactions chimiques classiques en volume, principalement radicalaires en l'occurrence,
3. des réactions surfaciques sur les parois.

La liste des réactions entrées dans le logiciel est donnée sur la figure 5.2. Les réactions d'impact électronique sur le cyclohexane qui provoquent son ionisation ou sa fragmentation n'ont pas pu être ajoutées au modèle pour des raisons techniques. Nous supposons que les effets de la présence de cyclohexane sur la décharge seraient de réduire l'énergie moyenne des électrons à cause de la grande section efficace et de du grand nombre de degrés de libertés excitables de la molécule, et par voie de conséquence de réduire la quantité de radicaux oxygénés produits. Nous n'avons pas encore pu prendre en compte la fragmentation du cyclohexane par impact électronique dans la simulation, mais ses conséquences seront abordées dans le § IV.1.1 p.229.

3. BOLSIG+ solver ver. 03/2016, www.lxcat.net – Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on August 12, 2018.

4. Ce champ électrique réel dans la décharge a dû être déterminé par la simulation numérique pour prendre en compte les dépôts de charges sur les diélectriques.

5. Cette valeur a été déterminée grâce à la tension calculée entre les surfaces diélectriques, voir figure 5.4 p.202. $\frac{E}{n} = \frac{V}{nd} = \frac{331 \text{ V}}{2,4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \times 80 \mu\text{m}} = 1,7 \times 10^{-19} \text{ V.m}^2 = 1,7 \times 10^2 \text{ Td}$

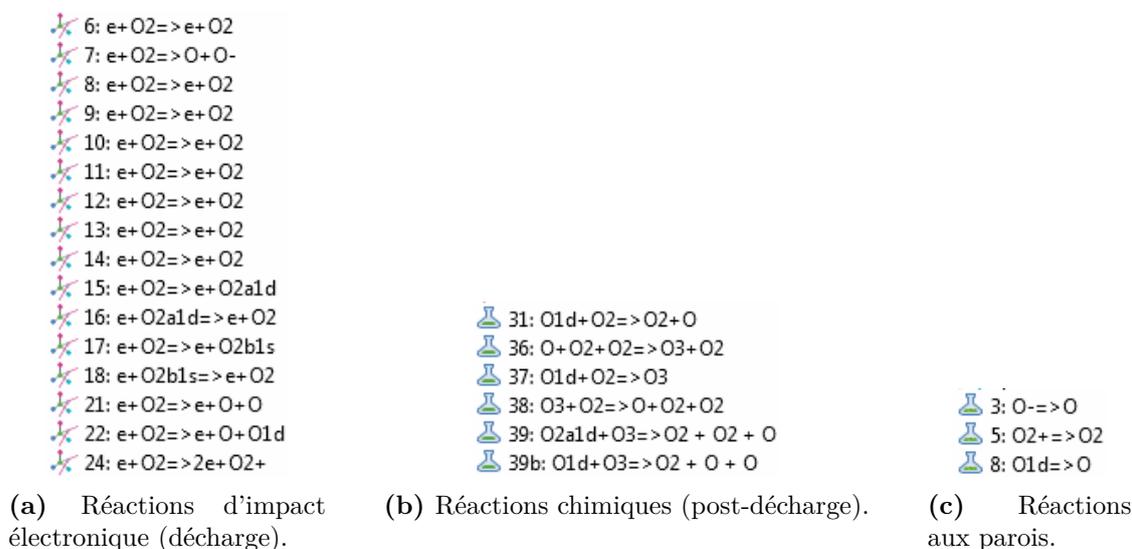


Figure 5.2 – Réactions entrées dans le logiciel COMSOL pour modéliser la décharge de O_2 pur sans cyclohexane.

Les figures 5.3 et 5.4 montrent les caractéristiques physiques d'une décharge de dioxygène pure pour trois tensions différentes, comprenant la condition expérimentale étudiée. Ces courbes sont similaires à celles du § III.1 p.102, à ceci près que les différentes grandeurs sont plus stables pendant la décharge qu'avec de l'argon. La tension du plateau de Townsend est 331 V, soit légèrement plus grande qu'avec l'argon. La température des électrons est également un peu plus importante, et vaut très précisément 3,608 eV pour O_2 .

La fonction de distribution de l'énergie des électrons (EEDF, *Electron Energy Distribution Function*) dans une décharge de O_2 a été calculée par le logiciel BOLSIG+⁶ et est reproduite sur la figure 5.5.

Examinons maintenant les espèces formées par la décharge sans cyclohexane afin de quantifier les espèces réactives produites (figure 5.6). Sans aucune réaction radicalaire, le plasma lui-même produit 61% de $O(^3P)$ et 39% de $O(^1D)$ (graphe (a)). Les graphes (b) et (c) montrent que les $O(^1D)$ peuvent être désactivés et retourner à l'état $O(^3P)$ par collision dans le gaz (voie majoritaire) ou avec les parois (voie minoritaire). Il peut y avoir production d'ozone à partir des deux formes d'oxygène. Quand elles sont activées, presque tous les $O(^3P)$ sont consommés (d) et la totalité des $O(^1D)$ (e). L'activation de toutes les réactions citées montre que le résultat net est une production d'ozone qui ne laisse que des traces de $O(^3P)$.

6. BOLSIG+ solver ver. 03/2016, www.lxcat.net – Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on August 12, 2018.

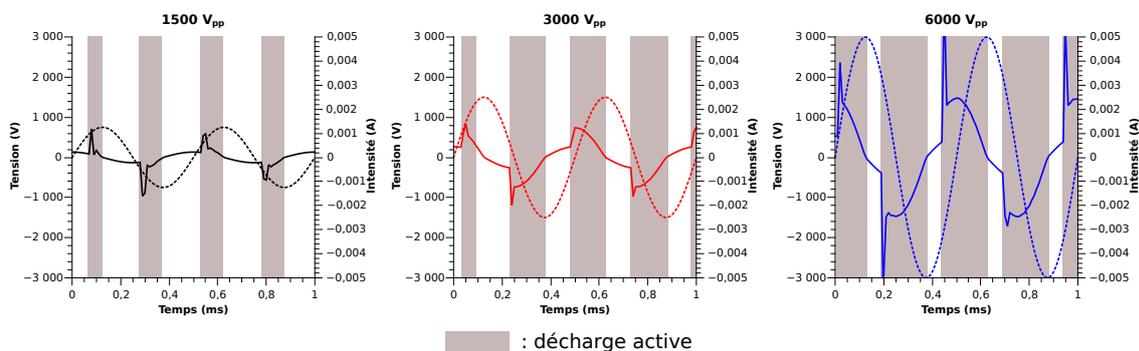


Figure 5.3 – Tension appliquée et intensité dans le réacteur pour trois amplitudes différentes (1 500, 3 000 et 6 000 V_{pp}) d'une excitation à 2 kHz, dans la simulation COMSOL en O₂ pur.

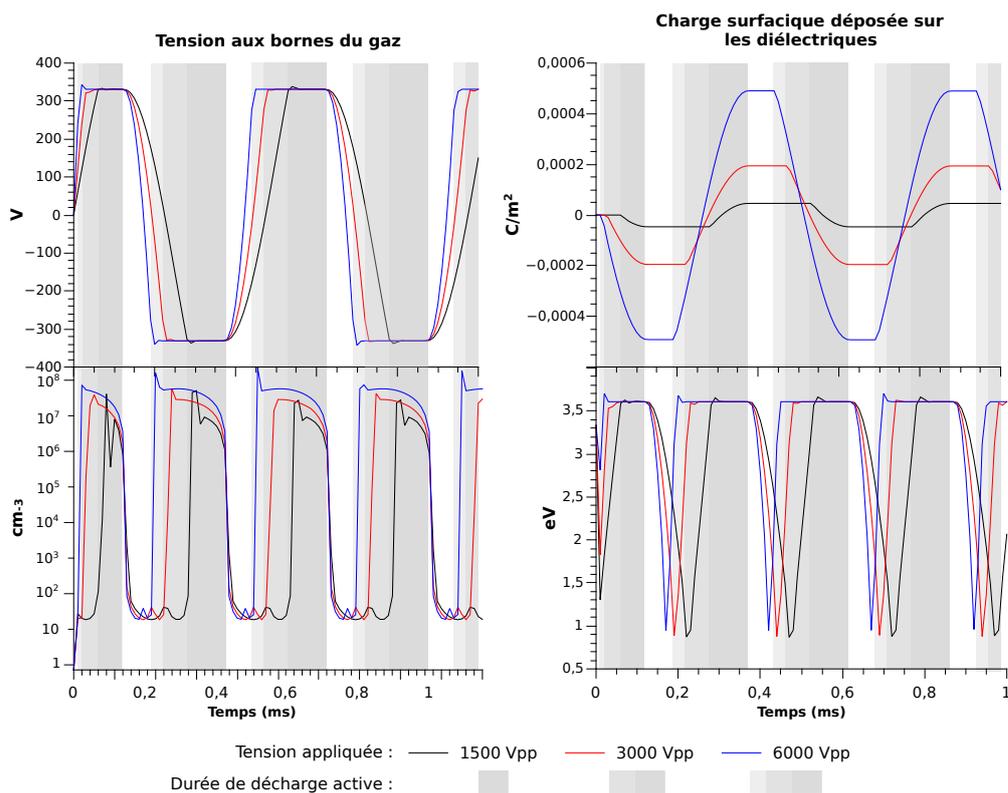


Figure 5.4 – Autres caractéristiques de la décharge de O₂ simulée : tension entre les surfaces diélectriques, densité surfacique de charge qui y est déposée, densité et température des électrons. Sur chaque graphique sont indiquées les durées des décharges en fonction de la tension appliquée.

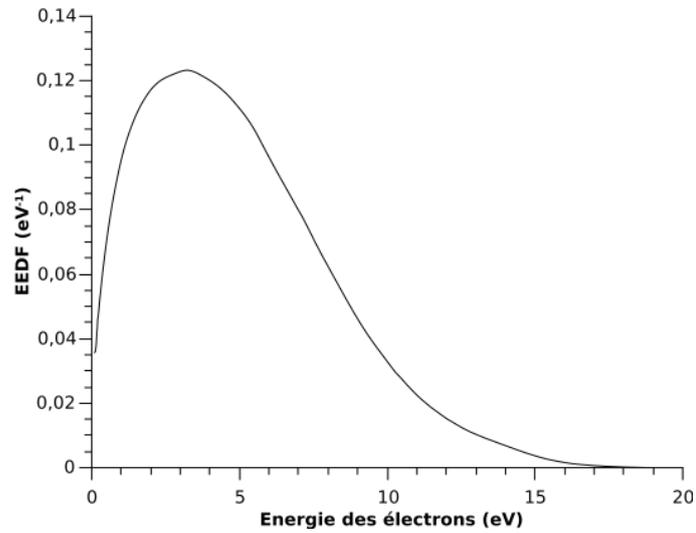


Figure 5.5 – Fonction de distribution de l'énergie des électrons pour une décharge de O_2 avec un champ réduit de 150 Td, calculé par le logiciel BOLSIG+.

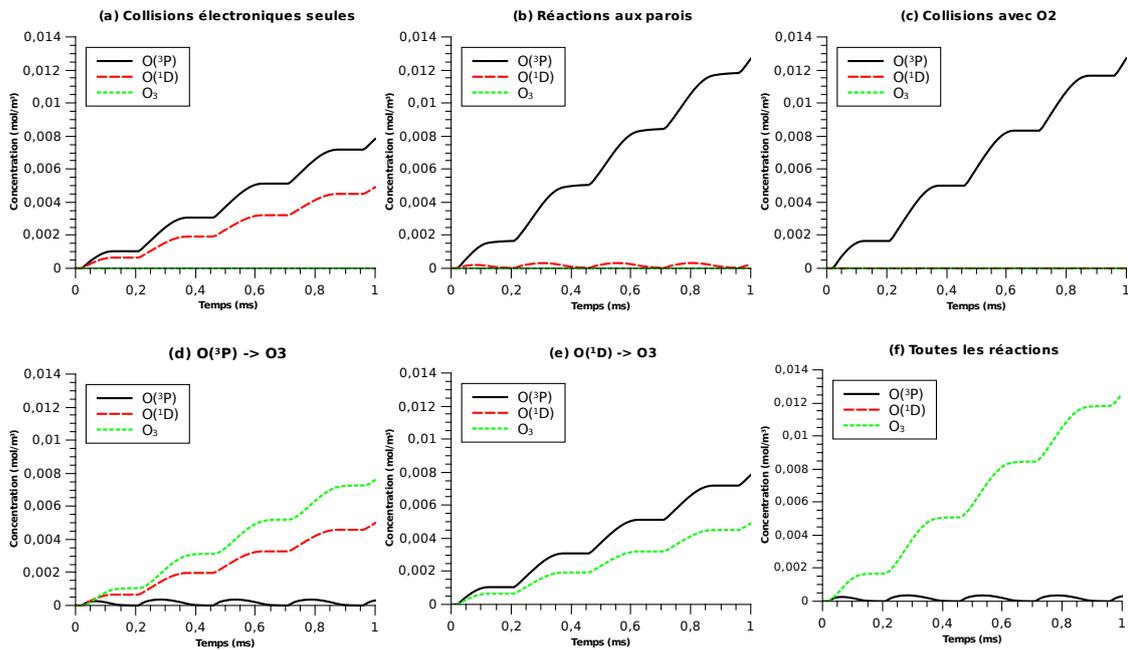


Figure 5.6 – Production d'espèces réactives dans la décharge de dioxygène selon les réactions activées ou non : (a) réactions d'impact électronique seulement, (b) avec les réactions de désactivation des $O(^1D)$ aux parois, (c) par collision avec O_2 , (d) la formation d'ozone à partir de $O(^3P)$, ou (e) de $O(^3P)$, et enfin (f) avec toutes les réactions de la figure 5.2.

L'oxygène atomique, s'il ne réagit pas rapidement avec une autre molécule (par exemple du cyclohexane), est donc stocké sous forme d'ozone (la même dynamique est reportée par LOZANO-PARADA et ZIMMERMAN [120], c'est d'ailleurs le principe des ozoneurs par voie plasma [93]). Mais l'ozone ne réagit pas directement sur les alcanes ; il doit d'abord se dissocier en $O_2 + \cdot O\cdot$ pour laisser $\cdot O\cdot$ initier la chaîne de réactions [13].

Pour obtenir des réactions avec le cyclohexane, il est donc nécessaire que la réaction entre l'oxygène atomique et le cyclohexane soit plus rapide que celle avec l'oxygène moléculaire qui conduit à la formation d'ozone. Ceci est un argument de plus en faveur d'une proximité forte entre le plasma et le substrat à convertir. En particulier, cela justifie *a posteriori* le recours à la technologie microfluidique pour réaliser une conversion importante.

1.2.2 Décharge de O_2 pur en présence de cyclohexane

La liste des différentes réactions radicalaires considérées est présentée sur la figure 5.7. Ces réactions ne permettent par essence que de prendre en compte les produits finaux suivants, dont les pics sont illustrés sur le chromatogramme expérimental de la figure 5.8 : cyclohexanol, cyclohexanone, d'hydropéroxyde de cyclohexyle et cyclohexène. Les autres produits importants dont nous ne pouvons pas rendre compte ici sont : les composés de fragmentation de masse inférieure à celle du cyclohexane (avant 4 min), méthylcyclohexane (4,9 min), éthylcyclohexane (6,3 min), epoxycyclohexane (6,5 min), isopropylcyclohexane (7,1 min), formate de cyclohexyle (7,4 min), et tous les autres pics mineurs non identifiés.

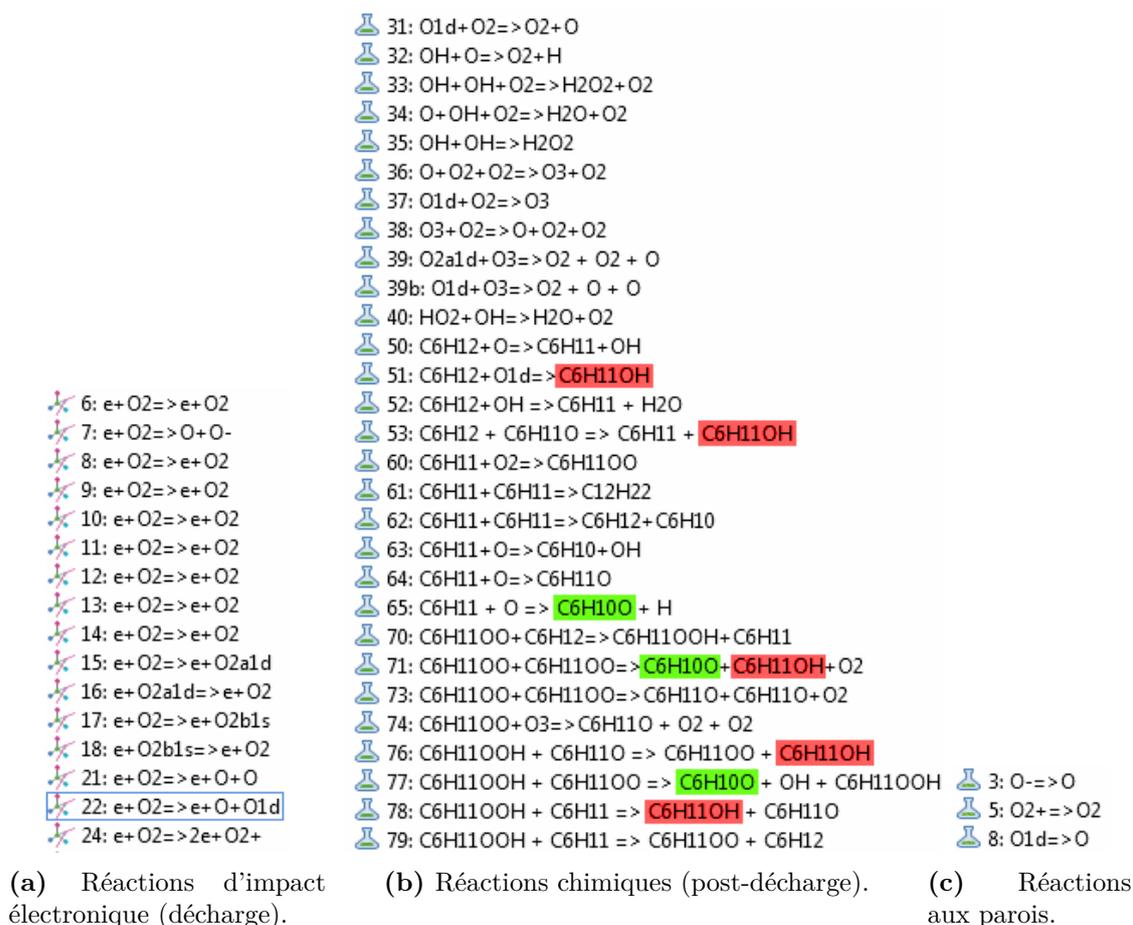


Figure 5.7 – Réactions entrées dans le logiciel COMSOL pour modéliser la décharge de O_2 pur avec cyclohexane. Les réactions produisant le cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ et cyclohexanone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ont été mises en évidence.

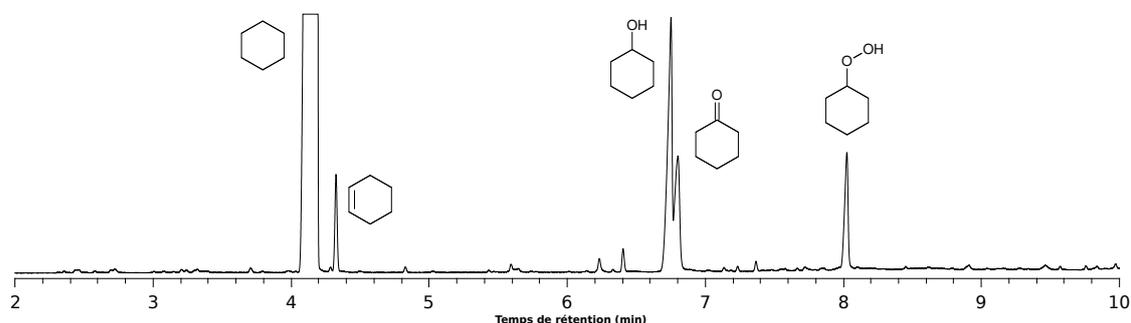


Figure 5.8 – Chromatogramme FID de la phase liquide en sortie du réacteur BiFlow 2.7 dans l'expérience 2.7b (temps de séjour du liquide de 52 s).

I.3 Résultats de conversion et comparaison avec l'expérience

Une première simulation a été faite avec les conditions de l'expérience 2.7a sur un temps long de 200 ms. La phase liquide n'est pas prise en compte. Les concentrations en cyclohexane et en produits d'oxydation sont présentées sur la figure 5.9.

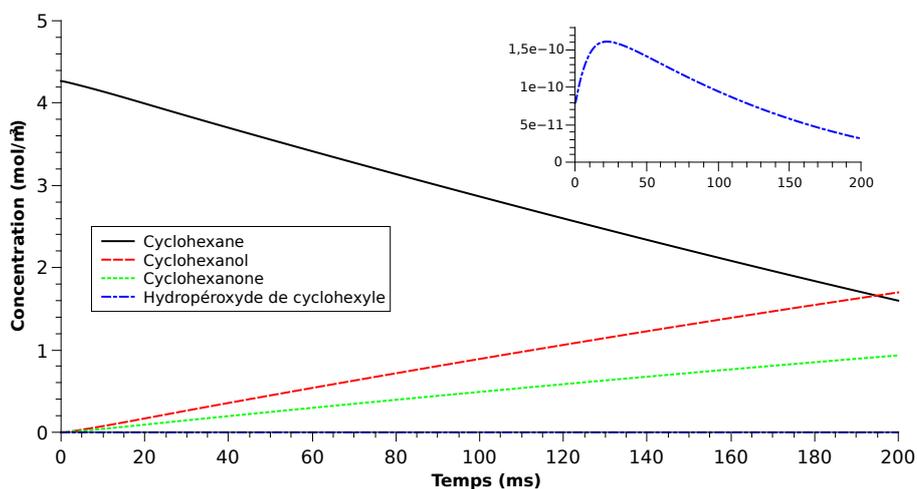


Figure 5.9 – Évolution des concentrations en cyclohexane et en produits d'oxydation dans la décharge de O_2 pur avec toutes les réactions activées.

Nous ne constatons aucune production significative d'hydropéroxyde de cyclohexyle. La modélisation en gaz seul ne permet donc pas de rendre compte de son observation expérimentale. Nous verrons que seules les réactions en phase liquide permettent sa formation en quantité significative.

Les concentrations en cyclohexanol et cyclohexanone augmentent de manière quasiment linéaire, malgré la diminution de moitié de la quantité de cyclohexane présent⁷. Plus précisément, en traçant la dérivée de la concentration en ces deux produits, nous observons un régime transitoire d'une vingtaine de ms pendant lesquelles leurs vitesses de production augmentent, suivi d'une lente décroissance que nous imputons à la décroissance de la concentration en cyclohexane du gaz (figure 5.10). Toutefois, la variation des vitesses de formation est plus faible que celle de la concentration en cyclohexane : les premières ne varient que de 20% lorsque la seconde diminue de moitié.

Cette faible dépendance des vitesses de formation en fonction de la concentration en cyclohexane est importante car elle justifie que les vitesses mesurées dans les conditions présentes sont une bonne approximation des vitesses de formation avec une concentration

7. Il aurait été théoriquement plus simple de fixer la concentration de cyclohexane à la valeur de sa pression de vapeur saturante puisque nous cherchons à modéliser une phase gaz où la vapeur de cyclohexane est toujours en équilibre avec le liquide. Cependant, le fonctionnement du module *plasma* de COMSOL ne permet pas de le faire.

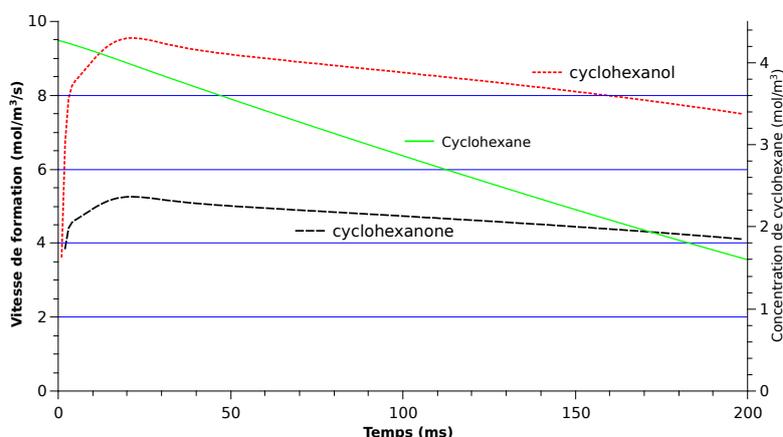


Figure 5.10 – Vitesses de formation de cyclohexanol et de cyclohexanone au cours du temps.

en cyclohexane vapeur qui reste autour de sa pression de vapeur saturante. Nous avons choisi de toujours prendre comme vitesse de formation le maximum observé sur la figure 5.10 en calculant le taux de variation des concentrations entre 20 et 25 ms.

À partir de ces vitesses de formation, obtenues grâce à la simulation complète ci-dessus sur seulement 25 ms, nous avons réalisé une interpolation sur des temps plus longs, c'est-à-dire les temps de résidence du liquide dans les expériences 2.7a, b et c. Nous obtenons une concentration virtuelle en phase gaz, et supposons que tous ces produits formés diffusent parfaitement dans la phase liquide. Or, comme nous avons raisonné en terme de concentration et non pas en quantité de matière, il faut prendre en compte le rapport des volumes de la phase gaz sur la phase liquide qui est de 2,5. La conversion est ensuite calculée sur la base de $9\,245\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de cyclohexane liquide pur.

En utilisant cette méthode, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans la table 5.2 et la figure 5.11.

Les concentrations obtenues sont deux à trois fois plus importantes que les concentrations mesurées. Nous proposons ci-dessous quelques pistes d'explications de ce fait.

1. L'effet du cyclohexane sur la décharge en elle-même (et pas seulement dans les réactions radicalaires) n'a pas pu être quantifié. Or, il est très probable qu'il aille dans le sens d'une moindre énergie des électrons, et donc d'une moindre production d'espèces oxygénées réactives.
2. La décharge n'est pas aussi parfaite dans la réalité que dans la simulation : les effets de bord peuvent l'atténuer près des parois, et les instabilités de l'écoulement où des modifications des surfaces peuvent produire une décharge non-homogène et ne pas permettre son développement correct à chaque période.

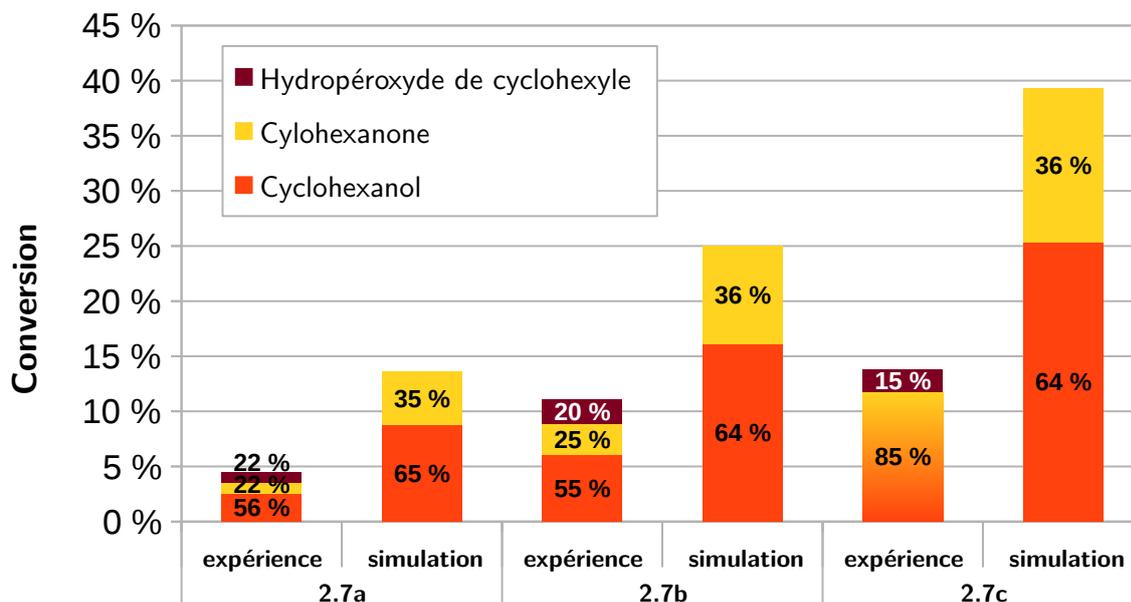


Figure 5.11 – Conversions en cyclohexanol et cyclohexanone mesurées expérimentalement et calculées par la simulation prenant en compte uniquement les réactions en phase gaz.

- Beaucoup de réactions n'ont pas été prises en considération. En effet, nous n'avons pas modélisé les chemins réactionnels des autres produits (fragmentation, recombinaison, déshydrogénation...), et il est très probable qu'ils soient des mécanismes concurrents de ceux menant à l'oxydation du cyclohexane et qu'ils réduisent la quantité de produits d'oxydation effectivement formés.

En ce qui concerne la répartition des produits, nous avons déjà fait remarquer que les réactions en phase gaz ne produisent pas d'hydropéroxyde de cyclohexyle. Nous obtenons bien davantage de cyclohexanol que de cyclohexanone, mais pas encore dans les proportions exactes de l'expérience.

Table 5.2 – Vitesses de formations des produits d'oxydation dans les trois conditions 2.7a, b et c, et interpolations au bout de la durée de séjour du liquide dans chaque cas. L'équivalence en concentration molaire a été calculée en supposant une concentration en cyclohexane de $9\,245\text{ mol.m}^{-3}$ dans la phase liquide.

Conditions expérimentales		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	Total
2.7a	Vitesse de formation ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	12,46	6,85	
	« Concentration » en gaz à 26 s (mol.m^{-3})	324	178	
	Concentration en liquide à 26 s (mol.m^{-3})	810	445	1 255
	Conversion calculée	8,76 %	4,81 %	13,57 %
	Conversion expérimentale	2,50 %	0,98 %	4,46 %*
2.7b	Vitesse de formation ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	11,48	6,32	
	« Concentration » en gaz à 52 s (mol.m^{-3})	597	328	
	Concentration en liquide à 52 s (mol.m^{-3})	1 492	820	2 312
	Conversion calculée	16,1 %	8,87 %	25,0 %
	Conversion expérimentale	6,07 %	2,82 %	11,12 %*
2.7c	Vitesse de formation ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	9,01	4,96	
	« Concentration » en gaz à 104 s (mol.m^{-3})	937	516	
	Concentration en liquide à 104 s (mol.m^{-3})	2 342	1 290	3 632
	Conversion calculée	25,3 %	14,0 %	39,3 %
	Conversion expérimentale		11,72 %	13,79 %*

*Ce total inclut également l'hydropéroxyde de cyclohexyle mesuré expérimentalement, afin de pouvoir comparer les quantités totales de produits oxygénés.

I.4 Identification des chemins réactionnels principaux

En n'activant qu'une partie des réactions produisant les produits finaux (c'est-à-dire ici uniquement cyclohexanol et cyclohexanone), nous pouvons identifier les importances relatives des différentes voies de synthèse.

Pour le cyclohexanol, la figure 5.12 montre les concentrations obtenues en n'activant que l'une des réactions suivantes : 51, 53, 71, 76, 78. De même, pour la cyclohexanone, la figure 5.13 montre les concentrations obtenues en n'activant que l'une des réactions 65, 71 et 77.

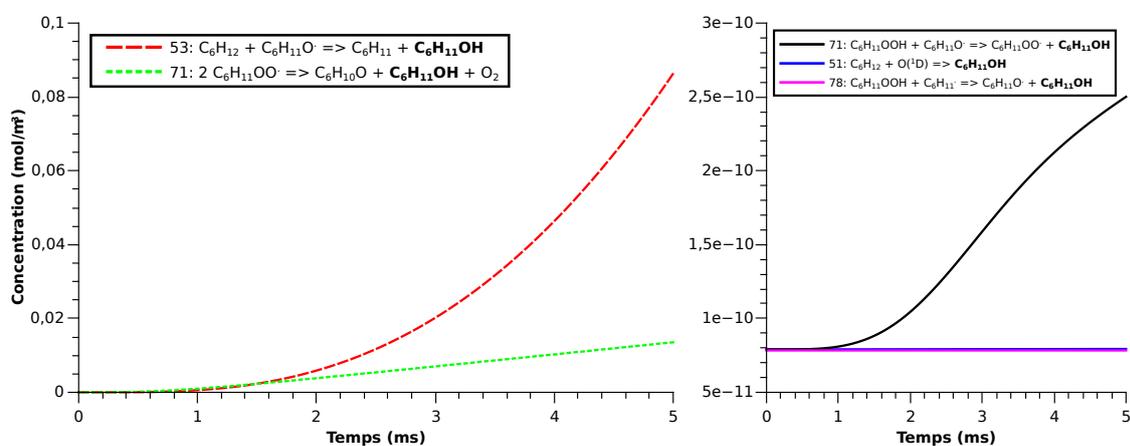


Figure 5.12 – Production de cyclohexanol en activant une seule des réactions qui le produisent.

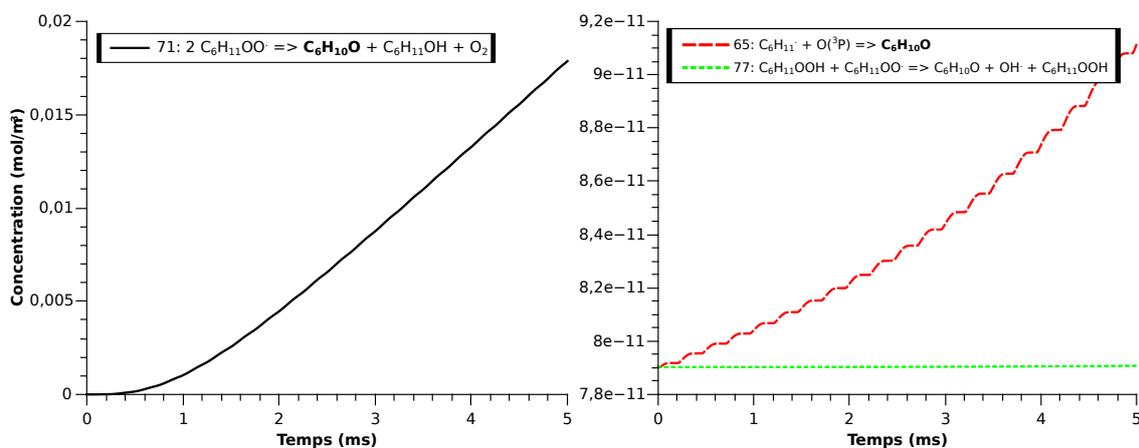
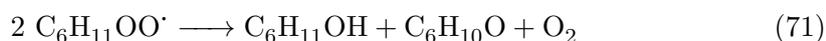


Figure 5.13 – Production de cyclohexanone en activant une seule des réactions qui la produisent.

Les réactions responsables de la formation de ces produits sont donc essentiellement



Nous avons vu au § 1.2.1 que l'oxygène atomique (tant sous forme $\text{O}(^3\text{P})$ que $\text{O}(^1\text{D})$) est rapidement transformé en ozone, qui est beaucoup moins réactif. Nous avons donc cherché à estimer l'impact de la formation d'ozone sur la production de cyclohexanol et cyclohexanone. En choisissant d'activer ou non les réactions de formation d'ozone, nous avons obtenu le graphique de la figure 5.14 qui montre un effet négligeable de la formation d'ozone. Nous en concluons que l'oxygène atomique réagit avec le cyclohexane avant d'être transformé en ozone.

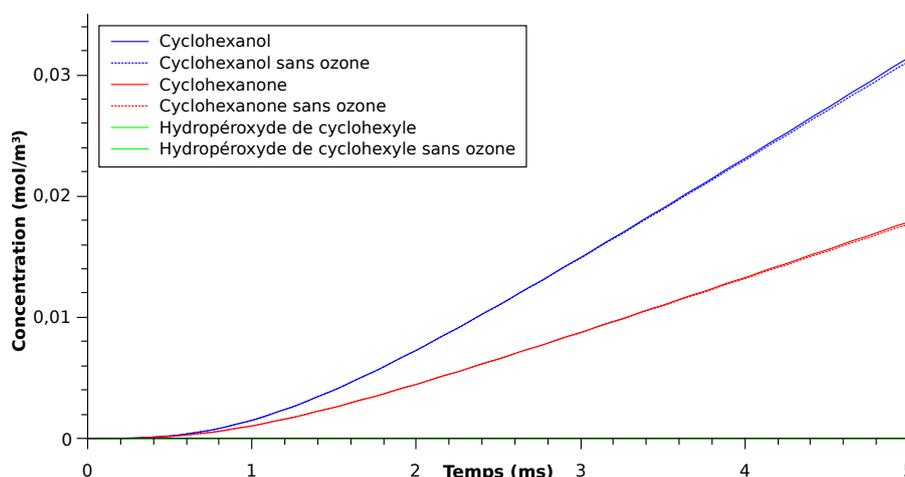


Figure 5.14 – Produits formés en phase gaz avec ou sans la prise en compte des réactions de formation d'ozone. Pour chaque espèce, les deux courbes sont à peine discernables. Les courbes correspondant à l'hydropéroxyde sont confondues avec l'axe des abscisses.

Les différentes concentrations de cyclohexanol et cyclohexanone obtenues, dont le rapport est $\frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]}{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}]} = 0,55$, sont à comparer aux expériences d'oxydation avec le réacteur BiFlow 2.7 (voir § IV.2 p.180) pour lesquelles ce rapport a été mesuré à 0,42. Nous avons bien réussi à obtenir une asymétrie de la production de cyclohexanol et cyclohexanone (au profit du premier), mais le rapport exact n'est pas atteint. Il est probable que des réactions produisant plus de cyclohexanol aient lieu mais n'aient pas été prises en compte dans le modèle. Il est également possible que les sélectivités diffèrent selon que les réactions ont lieu en phase gaz ou liquide. La prise en compte des réactions dans ces deux phases va nous permettre d'évaluer cette possibilité.

II Simulation des transferts gaz-liquide et des réactions en phase liquide

Considérons maintenant la seconde hypothèse extrême d'une diffusion des espèces réactives vers la phase liquide dans laquelle elles réagissent. Nous nous plaçons ici dans la seconde hypothèse énoncée au début de cette partie. Nous complétons ainsi le panorama initié ci-dessus où les réactions se faisaient exclusivement en phase gaz.

Prendre en compte les deux phases complique énormément la simulation, car de nombreux phénomènes sont à prendre en compte, en plus de la décharge elle-même :

- les réactions dans chaque phase⁸,
- les transferts de matière entre les phases (évaporation du cyclohexane, dissolution du gaz, coefficients de partition de chaque composé à déterminer, ...),
- la diffusion dans la phase liquide (10^4 fois plus lente que dans le gaz),
- les vitesses d'écoulement, et donc les temps de séjour, différentes dans les deux phases dans le réacteur (rapport ~ 50).

Dans le but de simplifier la mise en équation, le fait que les temps de séjour des deux phases dans le réacteur diffèrent de deux ordres de grandeur n'a pas été pris en compte directement. Nous avons simplement considéré que le liquide reste, pendant son séjour dans le réacteur, en contact avec une phase gazeuse où il y a production de radicaux à une vitesse donnée, et où les concentrations de cyclohexane et de O_2 sont constantes (pour simuler le renouvellement rapide du gaz).

II.1 Principe et géométrie

La simulation est séparée en deux étapes. La première est la simulation de la décharge, comme ci-dessus, mais en désactivant les réactions produisant les produits finaux. L'objectif est d'obtenir des taux de production en radicaux intermédiaires ($C_6H_{11}OO\cdot$, $C_6H_{11}O\cdot$) qui servent ensuite de termes sources pour une modélisation de réaction chimique (sans plasma) où se déroulent les réactions qui ont été désactivées dans la première étape (en fait, seulement les réactions majoritaires). Dans cette seconde étape, les deux phases gaz et liquide sont modélisées, ainsi que les échanges entre elles et les réactions possibles dans chacune d'elles.

Dans cette seconde étape, une géométrie 1D a été utilisée où sont distingués deux domaines, gaz et liquide, de façon à reproduire de manière simplifiée la géométrie des canaux microfluidiques (comme illustré sur la figure 5.15). Pour raison de symétrie, seule

8. Même si on a supposé que les réactions chimiques se déroulent en phase liquide, il faut néanmoins modéliser la décharge qui est en phase gaz, ainsi que la formation des premiers radicaux.

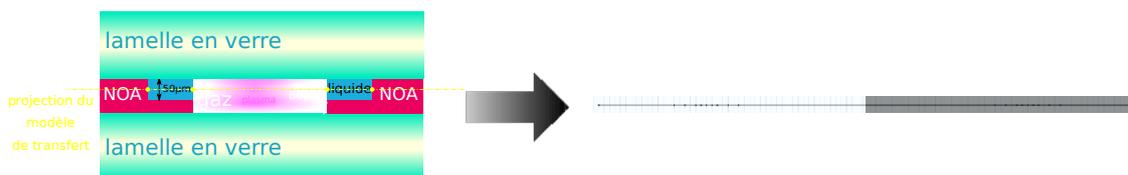


Figure 5.15 – Correspondance entre la vue en coupe du réacteur (à gauche) et le modèle 1D de transfert de matière entre gaz et liquide.

une moitié (non grisée) a en fait été modélisée. Le module « *Transport of diluted species* » a été utilisé en deux exemplaires pour caractériser chacune des phases. Les espèces chimiques sont définies dans les deux domaines par des variables différentes, chaque phase possédant sa version « gaz » ou « liquide »⁹. Ces variables ont donc dû être couplées manuellement (voir § II.2).

La largeur et l'épaisseur des deux domaines sont considérées infinies (modèle 1D). En particulier, la différence d'épaisseur entre les deux phases, due à la présence de la « marche » n'a pas été prise en compte dans ce modèle, mais est intégrée dans le traitement des résultats fournis par la simulation.

II.2 Transfert des espèces

Les coefficients de diffusion de toutes les espèces ont été fixés à $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la phase gaz et à $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la phase liquide, qui sont les ordres de grandeurs habituellement utilisés. Il n'a pas été jugé pertinent de chercher à affiner ces valeurs au regard de la complexité globale du problème et des autres approximations déjà présentes dans la modélisation.

Le coefficient de partition des espèces dont nous étudions le transfert ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^{\cdot}$) a été déterminé par le logiciel Aspen Hysys avec le modèle UNIQUAC. Les comportements de ces espèces sont similaires et les concentrations en phase gaz et en phase liquide sont reliées par une loi de type exponentielle qui dépend principalement de la température (voire figure 5.16). Nous avons considéré l'équation de partage à 50°C : $C_{\text{gaz}} = 1,58 \times 10^{-2} \ln(C_{\text{liquide}}) - 3,28 \times 10^{-2}$ (toutes les unités sont en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Afin d'évaluer la rapidité des transferts gaz-liquide, une simulation (sans réaction) du transfert en phase liquide d'une concentration initiale de radicaux de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ en

9. La raison fondamentale d'utiliser deux modules « *Transport of diluted species* » différents, au lieu d'un seul qui engloberait les deux domaines en leur associant différentes propriétés (*i.e.* la valeur du coefficient de diffusion), est qu'il n'est pas possible d'imposer une discontinuité de concentration à droite et à gauche d'une limite. Or, cela est nécessaire pour simuler les deux phases liquide et gaz.

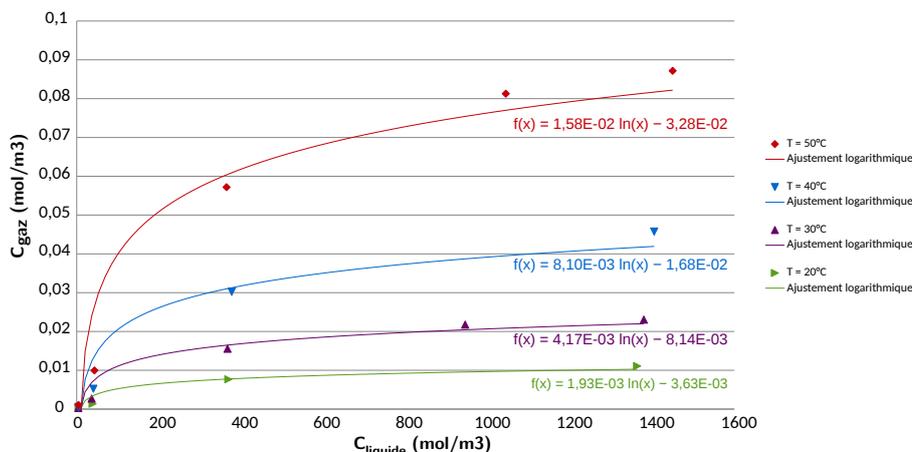


Figure 5.16 – Relation entre les concentrations de cyclohexanol entre une phase de cyclohexane liquide et une phase de O_2 gazeux pour plusieurs températures.

phase gaz a été réalisée. La concentration moyenne dans la phase gaz chute exponentiellement avec une constante de temps de 1,3 ms (figure 5.17). Mais sur le temps de quelques millisecondes, les molécules dissoutes restent localisées dans les premiers micromètres sous la surface du liquide. Pour obtenir une homogénéisation sur une épaisseur de 200 μm , il faut attendre le temps de la diffusion dans le liquide, qui est 10^4 fois plus lente que dans un gaz. Pour donner un ordre de grandeur, le temps nécessaire pour que la concentration en liquide soit homogène à un facteur 2 près est de l'ordre de 500 μs .

Nous avons appliqué dans la phase gaz la condition aux limites de concentration suivante à la frontière liquide-gaz :

$$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\cdot]_{\text{gaz}} = 1,58 \times 10^{-2} \times \ln([\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\cdot]_{\text{liquide}}) - 3,28 \times 10^{-2}.$$

Le logiciel calcule par défaut la perte par diffusion hors du domaine gaz initiée par cette inhomogénéité. Pour assurer la conservation de matière, nous avons introduit du côté liquide, qui est traité indépendamment par le logiciel, un flux entrant au niveau de l'interface correspondant au flux diffusif sortant du domaine gaz :

$$\Phi_{in}^l = D_{\text{gaz}} \frac{d[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\cdot]_{\text{gaz}}}{dx}.$$

Les mêmes équations de diffusion ont été utilisées pour le radical d'cyclohexyloxy, le cyclohexanol et la cyclohexanone.

Un point de vigilance important a été le maillage de la simulation au voisinage de l'interface liquide-gaz. S'il n'est pas assez fin, de la matière est perdue lors de la diffusion

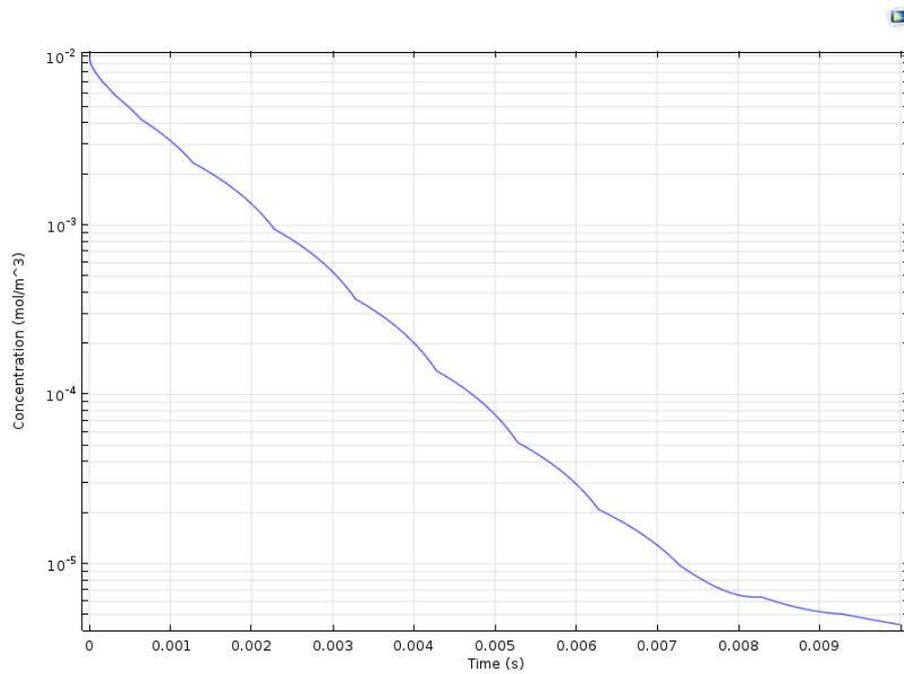
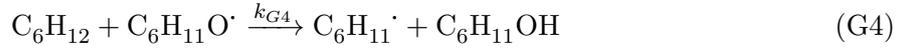
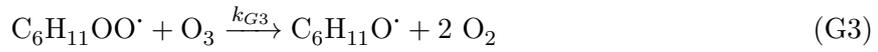
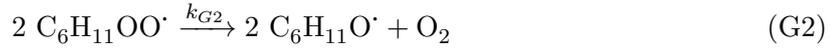
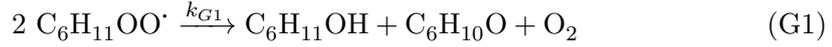


Figure 5.17 – Illustration de la cinétique de transfert des radicaux $C_6H_{11}OO\cdot$ du gaz au liquide, à partir d'une concentration en phase gaz de $10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$.

de gaz vers liquide. Nous l'avons donc raffiné jusqu'à conserver 99.95% des radicaux lors d'une diffusion sans réaction.

II.3 Réactions en phase gaz

Dans la phase gaz, nous avons tenu compte que des réactions qui ont été considérées comme les plus importantes par le travail décrit au § I.3. Nous en avons retenu cinq (voir aussi annexe D) :



où

$$k_{G1} = 2,22 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{G2} = 9,08 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

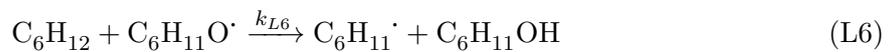
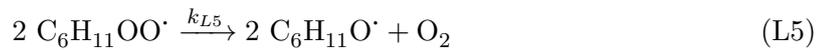
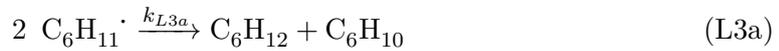
$$k_{G3} = 5,3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{G4} = 9,4 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{G5} = 7,826 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

II.4 Réactions en phase liquide

Les réactions en phase liquide sont :



dont les constantes cinétiques de (L1)–(L4) et (L6) viennent de GOVINDAN et SURESH

[60] et DRULINER et al. [44] :

$$\begin{aligned}k_{L1} &= 2,08 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\k_{L2} &= 3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\k_{L3a} + k_{L3b} &= 1,66 \times 10^{10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\k_{L4} &= 5 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\k_{L6} &= 8,0 \pm 1,5 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

De plus, dans l'auto-réaction du radical cyclohexyle, la fraction de dismutation du radical cyclohexyle vaut $41 \pm 7\%$ [118]. Donc :

$$\begin{aligned}k_{L3a} &= 6,8 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\k_{L3b} &= 9,8 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

La constante k_{L5} est obtenue en considérant le rapport de branchage de l'auto-réaction du peroxyde : 71% de dismutation et 27% de production de radicaux d'cyclohexyloxy [13, 123]. Nous obtenons

$$k_{L5} = 0,79 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (5.1)$$

La réaction (L1) forme cyclohexanol et cyclohexanone tandis que la réaction (L2) produit l'hydroperoxyde de cyclohexyle. Cette dernière est potentiellement beaucoup plus rapide qu'en phase gaz en raison du large excès de cyclohexane dans le liquide. Les radicaux cyclohexyle peuvent réagir ensemble pour, soit former du cyclohexène par dismutation (L3a), soit créer le dimère bicyclohexane (L3b). Ils peuvent aussi réagir avec le dioxygène dissout dans le cyclohexane (L4).



Remarquons déjà que la constante de vitesse est 10^4 fois plus élevée en phase gaz qu'en phase liquide. Pour les radicaux peroxydes qui se forment en phase gaz¹⁰, il y a donc *a priori* concurrence entre une réaction rapide en phase gaz et une diffusion rapide en phase liquide où ont lieu des réactions plus lente. La simulation permet de mesurer le partage entre ces deux voies.

II.5 Conditions aux limites

La concentration initiale en cyclohexane dans la phase liquide a été fixée à $9\,245 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, et sa concentration en phase gaz à $17,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, ce qui correspond à une pression partielle

10. Précédemment formés par la décharge qui n'est pas simulée ici.

de 0,45 bar à 55 °C.

La détermination de la concentration en O₂ est loin d'être triviale, car il est en partie consommé au fur et à mesure de l'écoulement du gaz. En fonction de la distance parcourue dans le canal, le liquide n'est donc pas en contact avec la même concentration de O₂. Un calcul identique à ceux qui ont été menés dans la partie IV.3 du chapitre 4 (p.180) montrent que la fraction de O₂ consommée a été de 15%, 25% et 44% pour les conditions 27a, b et c, respectivement. La grande différence de vitesse d'écoulement des deux phases (rapport ~ 100) rend la modélisation encore plus délicate.

Pour simplifier la modélisation, nous avons supposé que le liquide voyait un renouvellement parfait de la quantité de dioxygène présent dans la phase gaz, et nous avons maintenu sa concentration dans la phase liquide constante¹¹. Nous avons pris en compte la dissolution du dioxygène dans le cyclohexane. La constante de Henry correspondante est 8 620 Pa.m³.mol⁻¹ [121]. Pour obtenir les pressions partielles de O₂, nous avons soustrait la pression de vapeur saturante du cyclohexane (prise à 450 mbar pour 55 °C) à la pression totale.

	2.7a	2.7b	2.7c
pression partielle de O ₂ (mbar)	1450	1150	800
[O ₂] _{dissout} (mol.m ⁻³)	16,8	13,3	9,3

Il est également possible d'exprimer la constante de Henry en terme de rapport de concentration (en mol.m⁻³) de O₂ entre les deux phases gaz et liquide. Pour un gaz parfait à 300 K, on obtient :

$$\frac{[\text{O}_2]_{\text{gaz}}}{[\text{O}_2]_{\text{liq}}} = 3,45.$$

Cette concentration est imposée dans la simulation au niveau de l'interface gaz-liquide. Ainsi sont pris en compte à la fois la dissolution du dioxygène gazeux et le passage en phase gaz d'un éventuel excès de dioxygène produit par la réaction (L1).

Pour calculer les termes sources en radicaux C₆H₁₁OO· et C₆H₁₁O·, nous avons fait tourner le modèle de décharge en désactivant les réactions 53, 70, 71, 73, 74, 76, 77, 78 et 79 qui consomment ces radicaux. Nous avons stoppé la simulation à 25 ms (50 périodes) et estimé les taux de production grâce au taux d'accroissement entre 20 et 25 ms. Les termes sources ainsi obtenus sont :

11. Il s'agit là d'un paramètre à affiner pour de futures simulations plus précises.

Conditions	2.7a	2.7b	2.7c
$v(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}\cdot)$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)	10,1	10,26	9,05
$v(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot)$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)	$5,1 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-5}$

II.6 Résultats

La figure 5.18 présente l'évolution des trois produits majoritaires d'oxydation dans la phase liquide. Les concentrations et les conversions correspondant aux temps de séjours de chaque expérience sont rassemblées dans la table 5.3, où nous avons inclus la correction de concentration due au fait que l'épaisseur¹² du canal de liquide ($50\ \mu\text{m}$) est plus petite que celle du canal de gaz ($80\ \mu\text{m}$). La comparaison avec les valeurs expérimentales est illustrée par la figure 5.21.

Les concentrations en produits finaux sont homogènes en quelques secondes (figure 5.19), tandis que les radicaux $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}\cdot$ se concentrent sur les 20 premiers μm (figure 5.20), et que les radicaux cyclohexyle réagissent dès le premier micromètre de liquide.

Nous retrouvons les mêmes quantités totales de produits que dans le cas de la simulation sans liquide, ce qui est logique car la quantité de radicaux intermédiaires est la même dans les deux cas.

La différence majeure concerne la production d'hydropéroxyde de cyclohexyle qui apparaît ici, même si sa proportion est encore trop faible par rapport à l'expérience. Quant aux rapports de sélectivité entre cyclohexanol et cyclohexanone, nous trouvons $\left(\frac{\text{cyclohexanone}}{\text{cyclohexanol}}\right)_{\text{diffusion}} = 0.57$ et $\left(\frac{\text{hydropéroxyde de cyclohexyle}}{\text{cyclohexanol}}\right)_{\text{diffusion}} = 0.21$. La première

12. La différence de largeur est déjà prise en compte par le modèle 1D, par rapport au gaz en gaz seul où il avait fallu corriger la le rapport des volumes des deux phases.

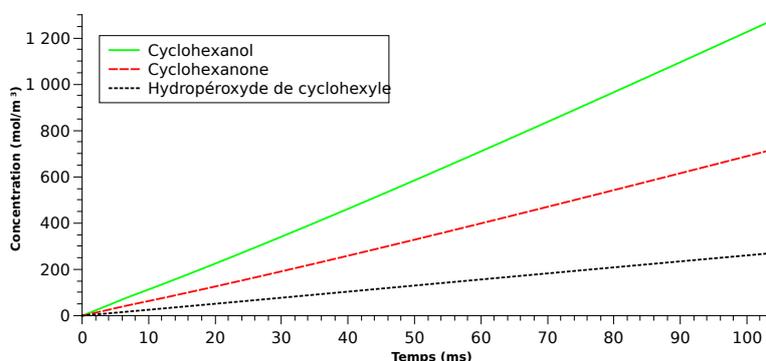


Figure 5.18 – Concentrations dans la phase liquide avec le modèle de diffusion et un plasma de O_2 pur.

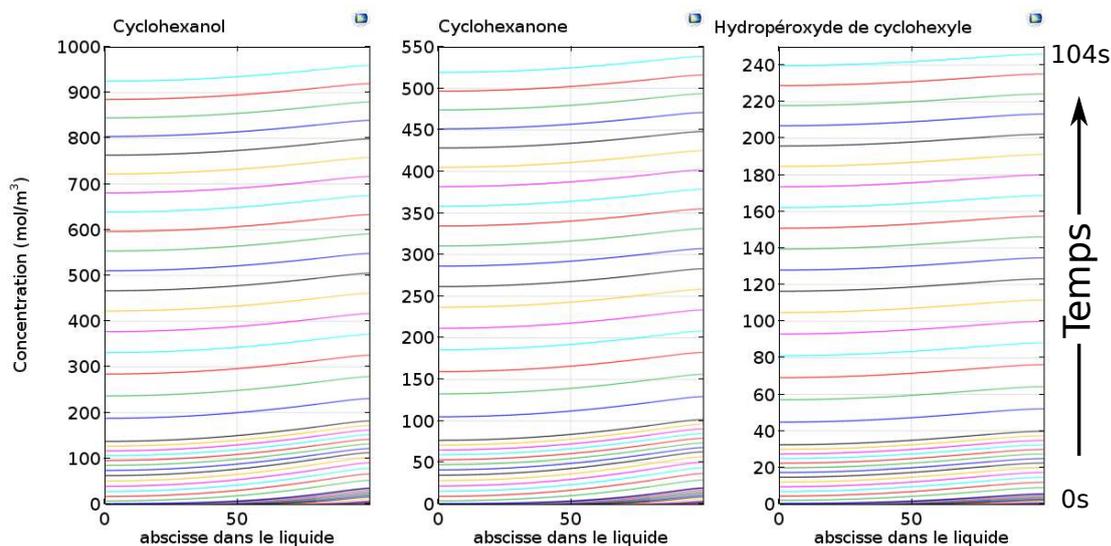


Figure 5.19 – Concentrations en produits oxygénés en fonction de la position dans la phase liquide, pour les différents temps calculés. L'extrémité en contact avec le gaz est à droite.

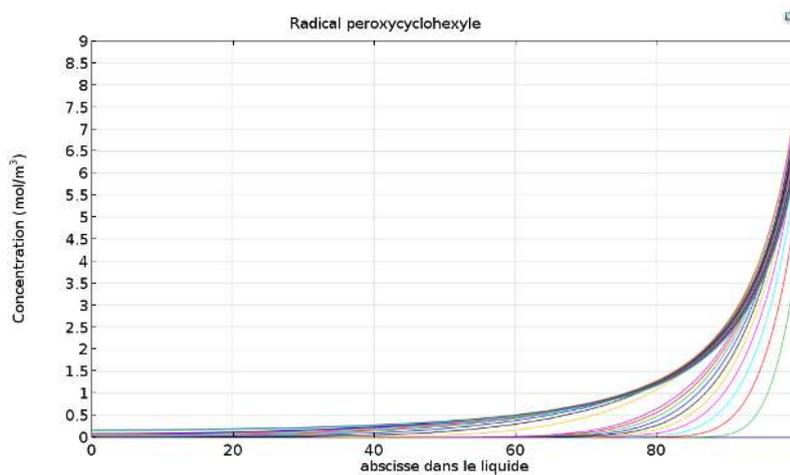


Figure 5.20 – Concentrations en radicaux peroxy cyclohexyle dans la phase liquide. L'extrémité en contact avec le gaz est à droite.

Table 5.3 – Concentrations et conversions (par rapport à $[C_6H_{12}] = 9\,245 \text{ mol.m}^{-3}$) dans la phase liquide, en prenant en compte la diffusion, pour les trois conditions 2.7a, b et c. La concentration calculée est corrigée pour tenir compte de la différence d'épaisseur des zones liquide et gaz, et les résultats expérimentaux sont rappelés.

	$C_6H_{11}OH$	$C_6H_{10}O$	$C_6H_{11}OOH$	Total	
2.7a	Concentration (mol.m^{-3})	411	231	74,8	
	Concentration corrigée (mol.m^{-3})	658	361	118	1 137
	Conversion	7,12 %	3,90 %	1,28 %	12,3 %
	Conversion expérimentale	2,50 %	0,98 %	0,98 %	4,63 %
2.7b	Concentration (mol.m^{-3})	785	441	146	
	Concentration corrigée (mol.m^{-3})	1 231	692	232	2 155
	Conversion	13,3 %	7,49 %	2,51 %	23,3 %
	Conversion expérimentale	6,07 %	2,82 %	2,23 %	11,44 %
2.7c	Concentration (mol.m^{-3})	1 278	718	270	
	Concentration corrigée (mol.m^{-3})	2 045	1 149	432	3 626
	Conversion	22,1 %	12,4 %	4,67 %	39,2 %
	Conversion expérimentale	11,72 %		2,07 %	13,8 %

valeur ne diffère pas significativement de celle qui a été obtenue en ne considérant que les réactions en phase gaz $\left(\frac{\text{cyclohexanone}}{\text{cyclohexanol}}\right)_{\text{gaz seul}} = 0,55$. Ceci montre que le mécanisme de formation du cyclohexanol et de la cyclohexanone sont qualitativement identiques, que la réaction se fasse en phase gaz ou liquide.

Par contre, nous n'avons pas réussi à reproduire les rapports mesurés expérimentalement (pour rappel : $\left(\frac{\text{cyclohexanone}}{\text{cyclohexanol}}\right)_{\text{exp}} = 0,42$ et $\left(\frac{\text{hydropéroxyde de cyclohexyle}}{\text{cyclohexanol}}\right)_{\text{exp}} = 0,35$), ce qui montre qu'il manque peut-être encore au modèle un chemin réactionnel qui formerait du cyclohexanol et de l'hydropéroxyde de cyclohexyle.

La simulation nous a également permis d'évaluer la proportion de produits formés en phase gaz ou en phase liquide. Pour cela, nous avons intégré le flux de cyclohexanol et de cyclohexanone au travers de la frontière entre gaz et liquide. En 104 s, $1,68 \times 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}$ de cyclohexanol et de cyclohexanone ont été produits en phase gaz et transférés dans le liquide, ce qui représente une concentration de 168 mol.m^{-3} , corrigée à 268 mol.m^{-3} . Nous concluons que $\frac{268}{3626} = 7,4 \%$ de la production de composés oxygénés finaux se fait en phase

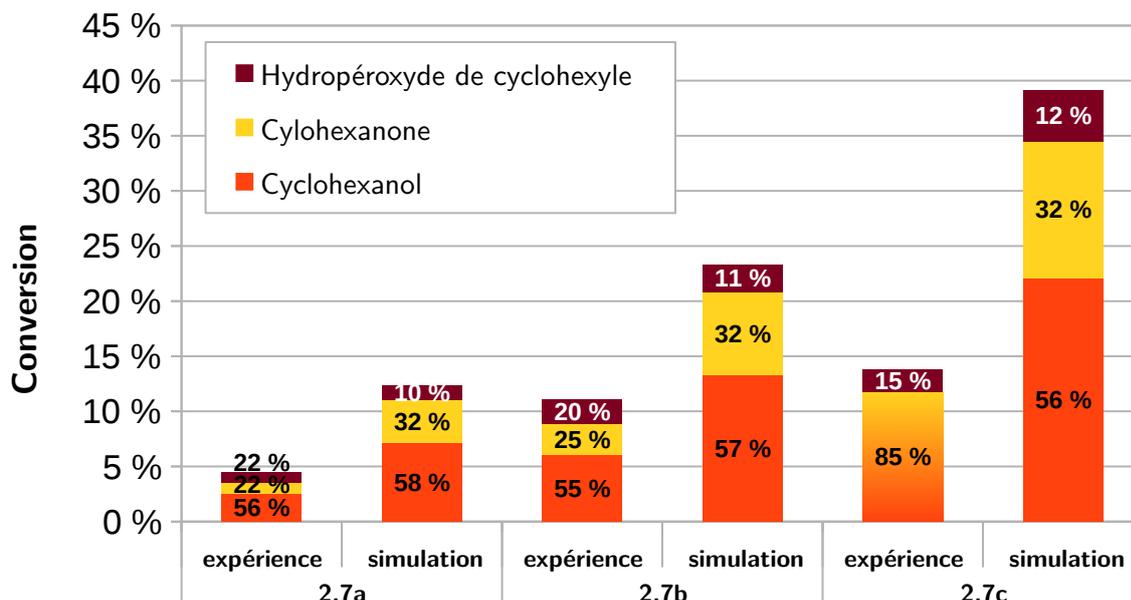


Figure 5.21 – Conversions obtenues par la simulation en O_2 avec diffusion, et comparaison avec l'expérience. Seuls les produits oxygénés majoritaires sont pris en compte.

gaz.

Si elle reproduit bien les grandes lignes des résultats expérimentaux, la proportion d'hydropéroxyde ne correspond pas tout à fait, mais cela pourrait être dû à une valeur légèrement erronée du coefficient de partition de $C_6H_{11}OO\cdot$, pris ici à $K = 10^{-5}$.

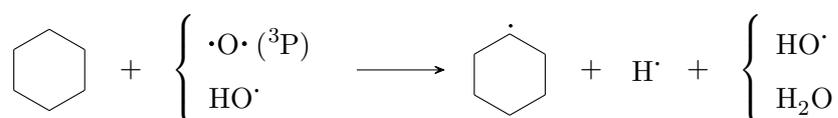
Le surplus de cyclohexanol est plus important dans l'expérience que dans la simulation. Cet écart peut s'expliquer par l'incertitude de $\pm 20\%$ sur la constante de vitesse de la réaction $C_6H_{11}O\cdot + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}\cdot + C_6H_{11}OH$ [44]. Nous pouvons aussi penser que la désexcitation des $O(^1D)$ n'est peut-être pas aussi rapide que prévu, et qu'ainsi la contribution de la réaction d'insertion $C_6H_{12} + O(^1D) \longrightarrow C_6H_{11}OH$ n'est pas négligeable.

III Mécanismes d'oxydation du cyclohexane

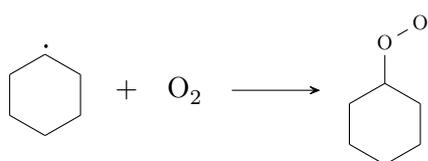
III.1 Mécanisme proposé

Initialement, nous pensions à un mécanisme linéaire menant à la production de composés oxygénés [27, 103].

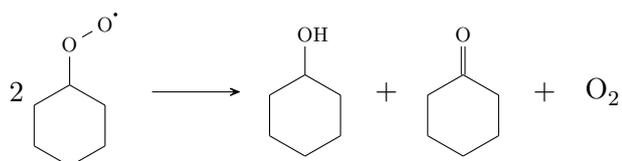
1. arrachement radicalaire d'un H[•] sur le cyclohexane pour former le radical cyclohexyle :



2. réaction avec O₂ qui est en excès par rapport à ce radical pour former le radical d'hydropéroxyde de cyclohexyle, aussi appelé radical d'cyclohexylpéroxy :



3. ce radical, formé en quantité suffisamment grande grâce à sa relative stabilité, se dismute pour former cyclohexanol et cyclohexanone en quantité égale :



Dans ce chemin réactionnel, l'espèce clé est le radical cyclohexylpéroxy et sa réactivité doit être examinée plus en détails.

En fait, deux radicaux cyclohexylpéroxy peuvent non seulement subir une dismutation, mais aussi produire deux radicaux cyclohexyloxy qui peuvent donner du cyclohexanol. Ceci est le canal que nous avons identifié pour expliquer la formation d'une plus grande quantité de cyclohexanol formée.

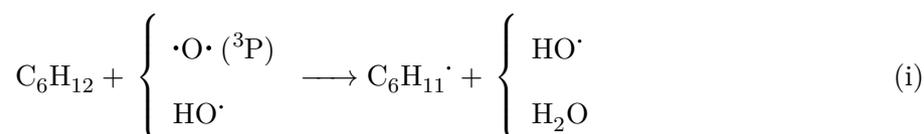
Le radical cyclohexylpéroxy peut également arracher un H (le plus probablement à un cyclohexane car il est présent en plus grande quantité) pour donner l'hydropéroxyde de cyclohexyle, observé expérimentalement, et restaurer un radical cyclohexyle. Cette réaction n'est cinétiquement pertinente qu'en milieu liquide où le cyclohexane est présent en excès

(faisant même office de solvant), ce qui explique pourquoi la présence d'hydroperoxyde de cyclohexyle n'est possible qu'en présence de cyclohexane liquide.

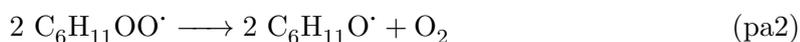
Notons que d'autres réactions pouvant expliquer la formation privilégiée de cyclohexanol par rapport à la cyclohexanone ont pu être éliminées, comme par exemple la formation de cyclohexanol par réaction directe d'oxygène singulet $O(^1D)$ qui s'insère sur une liaison C–H du cyclohexane [143, 225]. Nous avons vu qu'elle est en fait négligeable car les $O(^1D)$ reviennent trop rapidement à leur état $O(^3P)$ par collision.

Finalement, la simulation nous 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 chaîne radicalaire.

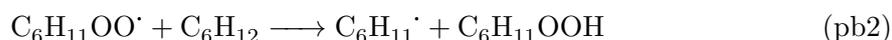
Initiation¹³ par les espèces réactives créées dans le plasma :



Propagation *a* :



Propagation *b* :



Terminaison :



Une illustration synthétique est proposée sur la figure 5.22.

L'étape d'initiation (i) est déclenchée par les espèces réactives produites par le plasma. Elle peut se faire par des métastables comme Ar^* , de façon analogue à ce qui est décrit pour les alcanes légers dans [202], ou par l'oxygène qui est connu pour arracher facilement

13. Dans le cas de l'oxygène, c'est au départ $O(^3P)$ qui arrache un H[•], puis, dès qu'il y a formation de radicaux $HO \cdot$, ceux-ci réagissent 20 fois plus vite que $O(^3P)$.

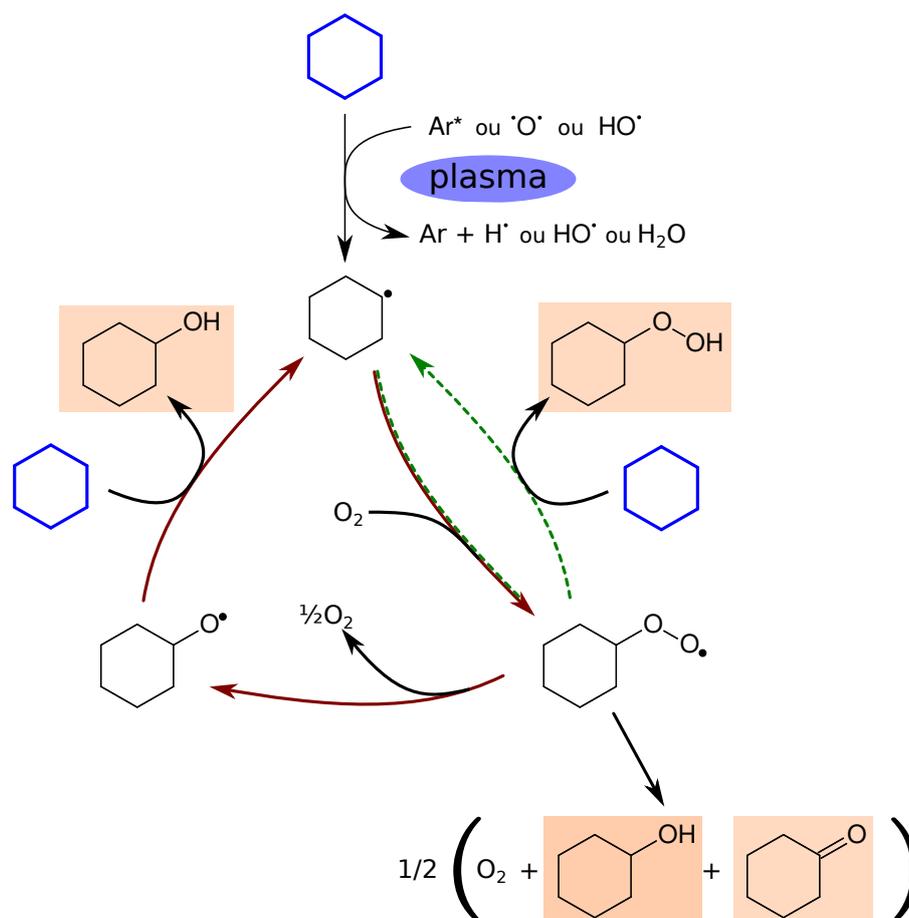


Figure 5.22 – Mécanisme simplifié de l'oxydation du cyclohexane par voie plasma. En rouge et en vert sont schématisés respectivement les cycles de propagation *a* et *b*. La plasma agit comme une source externe de radicaux cyclohexyle. Les produits sont formés soit pendant la propagation, soit dans l'étape de terminaison qui rompt le cycle.

des hydrogènes. La capacité de O_2 à arracher des H^\cdot est encore plus grande pour les espèces oxygénées réactives formées dans le plasma, comme le radical HO^\cdot , et bien plus encore le biradical $\cdot\bar{O}\cdot$ (3P). Dans tous les cas, le premier intermédiaire est le radical cyclohexyle $C_6H_{11}^\cdot$.

La terminaison (*t*) forme cyclohexanol et cyclohexanone en quantités égales. Le cycle de propagation *a* forme uniquement du cyclohexanol par (*pa3*), et est donc responsable de son excès par rapport à la cyclohexanone. Le cycle *b* n'a lieu en proportions non négligeables qu'en phase liquide avec un fort excès de cyclohexane, et forme l'hydroperoxyde de cyclohexyle par (*pb2*). La quantité d'hydroperoxyde produit est fortement dépendante de la capacité des radicaux peroxy cyclohexyle à être transférés en phase liquide dans laquelle le cyclohexane est présent en excès.

III.2 Réactions supplémentaires pendant la propagation

Dans la partie II.2 du chapitre 1 (p.8), nous avons mentionné les propositions de HERMANS, JACOBS et PEETERS [65] pour prendre en considération davantage de réactions pendant la phase de propagation de l'auto-oxydation du cyclohexane.

Une meilleure précision de la simulation pourrait être obtenue en prenant en compte ces chemins réactionnels. Mais il est important de mettre en parallèle les conditions expérimentales de ces auteurs et les nôtres. Leurs expérimentations avec du cyclohexane liquide dans un réservoir initialement à température ambiante rempli de O_2 pur sous une pression de 2,76 MPa se déroulent donc en phase liquide avec du dioxygène dissout à hauteur de 320 mol.m^{-3} . Les radicaux sont produits directement dans la phase liquide et en faible quantité. Leur argument est que la réaction $C_6H_{11}OO' + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{12}OOH + C_6H_{11}'$ du schéma classique (p.9) est l'étape cinétiquement déterminante de la propagation, et qu'elle est environ 100 fois plus rapide que la réaction de terminaison $2 C_6H_{11}OO' \longrightarrow C_6H_{11}OH + C_6H_{10}O + O_2$.

Dans notre réacteur, la situation est différente : la pression est voisine de la pression atmosphérique et les radicaux sont produits en (relativement) grande quantité dans la phase gaz par le plasma, qui est un élément extérieur à la réaction en chaîne. Dans ce cas, la simulation nous permet d'accéder aux vitesses des deux réactions ci-dessus, dont l'évolution dans le temps (moyennée dans le liquide) est présentée sur la figure 5.23.

Nous constatons un résultat complètement différent de celui de HERMANS, JACOBS et PEETERS : la propagation est environ deux fois plus lente que la terminaison. Ainsi, nous pouvons justifier que notre mécanisme est bien ce qui se passe en première approximation. Il conviendrait toutefois de prendre en compte les réactions additionnelles présentées ici pour déterminer si elles permettent d'expliquer l'écart entre la simulation et l'expérience, en particulier au niveau des rapports de sélectivité entre les différents produits.

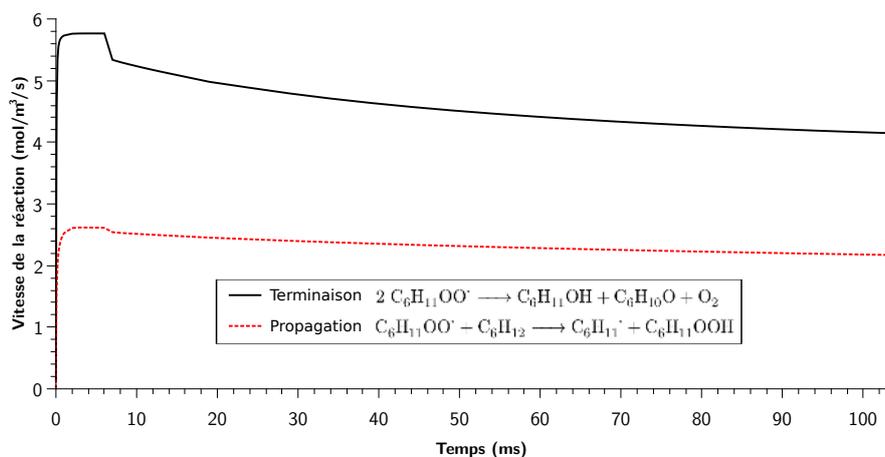


Figure 5.23 – Vitesse des réactions de propagation et de terminaison (selon le mécanisme classique d'auto-oxydation du cyclohexane) dans la phase liquide de la simulation avec les conditions 2.7c.

III.3 Mécanisme détaillé de l'auto-réaction des radicaux péroxycyclohexyle

Les travaux de DENISOV, SARKISOV et LIKHTENSHEIN [41, p.199-200] sur les mécanismes cinétiques des réactions entre radicaux peroxyde nous fournissent d'autres éléments d'interprétation. Examinons donc ici plus en détail le mécanisme de l'auto-réaction des radicaux péroxycyclohexyle.

La première étape de cette réaction est la formation d'un pont tétroxyde. Celui-ci peut ensuite se décomposer selon plusieurs voies. Une rupture de la liaison O–O centrale aboutit à la séparation des deux molécules initiales. En revanche, la rupture d'une des deux autres liaisons O–O donne deux radicaux différents qui peuvent réagir l'un sur l'autre au sein de leur cage de solvation avant leur séparation. La figure 5.24 montre les mécanismes possibles.

Nous retrouvons parmi les produits finaux les cas du paragraphe ci-dessus¹⁴, tandis qu'une troisième possibilité aboutit à la formation de cyclohexanone et de peroxyde d'hydrogène. Cette dernière réaction n'avait pas été prise en compte dans la simulation, et son implémentation serait donc une des améliorations à apporter à la simulation.

14. $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{O}_2$ et $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet + \text{O}_2$

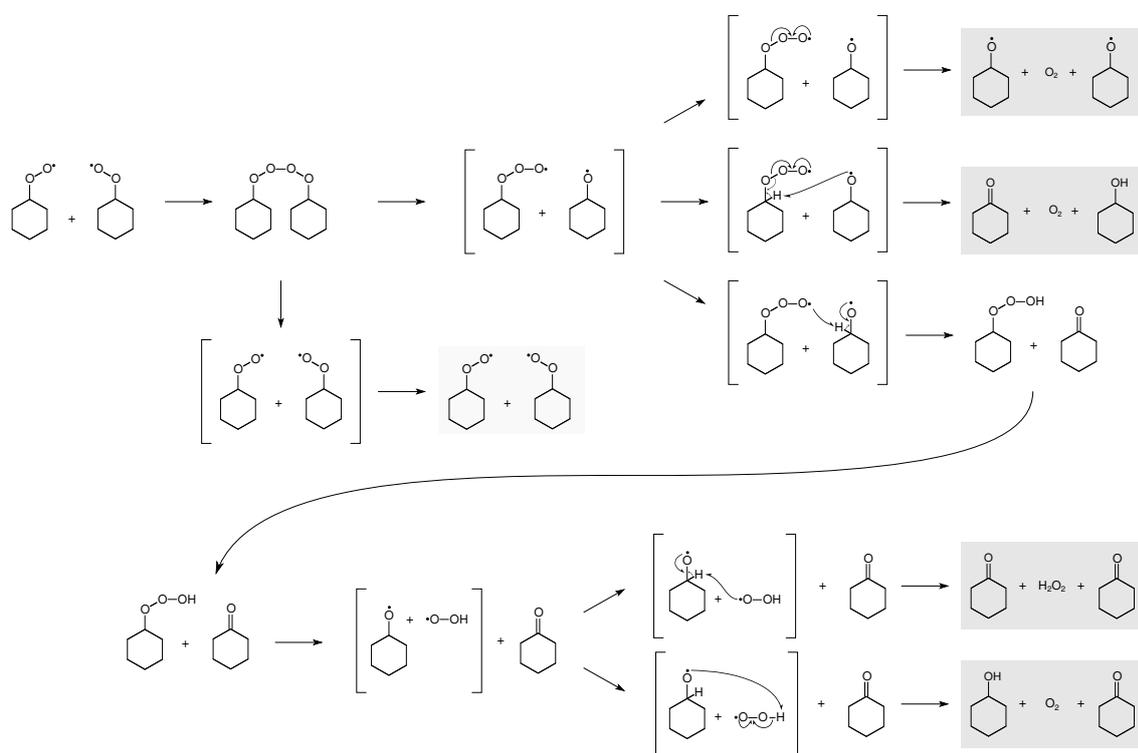


Figure 5.24 – Mécanismes d'auto-oxxydation du radical peroxy-cyclohexyle. Les crochets symbolisent les cages de solvatation. Les produits finaux sont encadrés.

IV Pour aller plus loin : propositions de mécanismes

Nous avons réussi à reproduire plus ou moins fidèlement la production des dérivés oxygénés du cyclohexane (cyclohexanol, cyclohexanone et d'hydropéroxyde de cyclohexyle), mais nous n'avons pas rendu compte des autres produits rencontrés dans nos expériences.

Les réactions considérées ont inclus la formation de cyclohexène, mais la quantité produite est infime par rapport à ce qui a été expérimentalement mesuré. Cela signifie que ces réactions ne constituent pas sa principale voie de synthèse, qu'il reste encore à trouver.

Le cyclohexène est observé en O_2 pur, mais pas le bicyclohexane : il faut donc trouver un mécanisme qui découple ces deux produits. Une réaction entre les radicaux cyclohexyle et les radicaux $HO\cdot$, pour former du cyclohexène par arrachement de H, pourrait être responsable de la formation relativement importante de cyclohexène. Elle n'a pas été incluse dans la simulation COMSOL en l'absence de données cinétiques.

Nous voudrions aussi rendre compte de la formation d'alcanes plus légers que le cyclohexane, ainsi que d'alcanes plus lourds. Les premiers sont manifestement des produits de la fragmentation du cyclohexane, et les seconds des additions de ces alcanes légers (surtout méthane, éthane et propane) sur le cyclohexane. Nous appelons les premiers « produits de fragmentation » et les seconds « produits de recombinaison ».

Enfin, du formate de cyclohexyle est formé dans certaines conditions en présence de O_2 , et l'heptanoate de cyclohexyle semblerait également être le composant principal qui est formé lors de l'utilisation d'un plasma de O_2 à forte puissance.

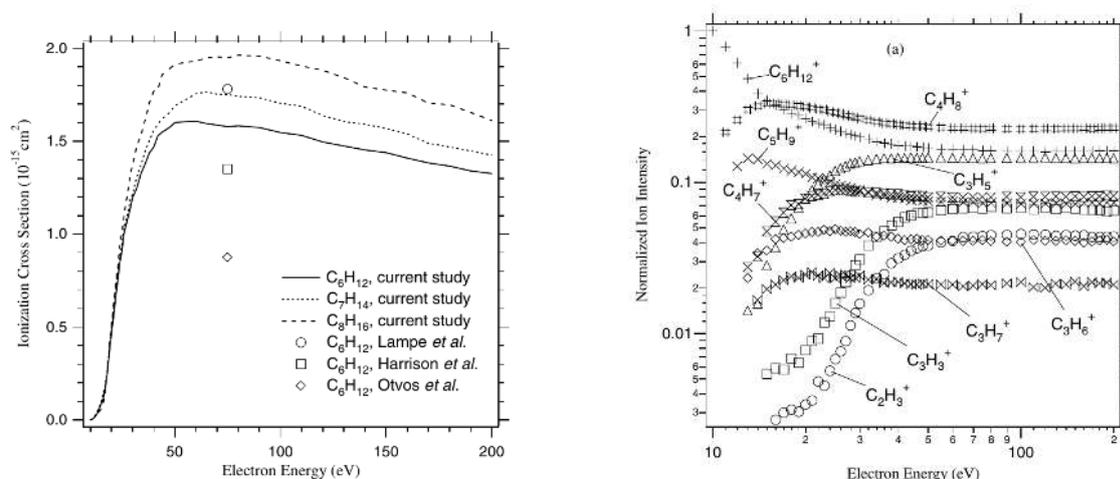
Pour rendre compte de ces produits, nous allons devoir éclaircir les mécanismes responsables de la fragmentation du cyclohexane et des réactions subies par ces fragments.

IV.1 Mécanismes de fragmentation du cyclohexane

La fragmentation du cyclohexane peut avoir plusieurs origines : les impacts électroniques, les impacts de métastables (ex : Ar^*), ou la réaction avec un oxygène atomique.

IV.1.1 Par impact électronique

Au sein d'une décharge, le cyclohexane peut subir une ionisation dissociative dont les produits majoritaires sont l'éthène $CH_2=CH_2$ et un cation butyl $C_4H_8^+$ [80]. Dans ce cas, les sections efficaces mesurées sont présentées sur la figure 5.25. Leur adjonction à la modélisation de la décharge sous COMSOL serait le premier pas pour rendre compte des



(a) Section efficace totale (courbe pleine).

(b) Rapports de branchement pour les différents ions produits.

Figure 5.25 – Ionisation et fragmentation du cyclohexane par impact électronique. (Reproduit de : [80])

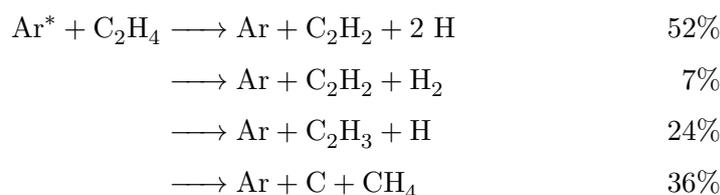
produits manquants, mais au prix d'une multiplication d'espèces et donc d'une grande complication du modèle.

Les voies majoritaires dans le cas d'électrons de moins de 30 eV sont l'ionisation en $C_6H_{12}^+$ (énergie d'ionisation 9,88 eV) et la perte d'éthène (courbe notée $C_4H_8^+$).

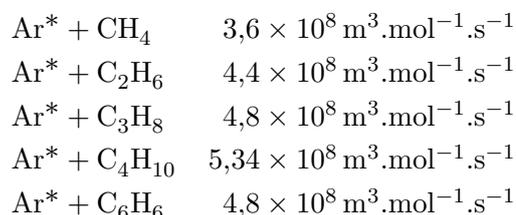
Il est raisonnable de penser qu'ensuite $C_4H_8^+$ se scinde à son tour en perdant un éthène. Ainsi, l'éthène serait un produit important formé par la fragmentation du cycle du cyclohexane.

IV.1.2 Par impact de métastable

Les études sur la combustion des hydrocarbures tendent à montrer que des argons excités peuvent provoquer l'éjection d'un H. Par exemple, TSOLAS, YETTER et ADAMO-VICH [202] mettent en avant les réactions suivantes de désexcitation de Ar^* par l'éthylène, dont la constante de vitesse totale est $k = 4 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$:



D'autres réactions de ce type ont été trouvées dans la littérature [26], sans préciser les produits obtenus :



Les vitesses sont du même ordre que ci-dessus, et augmentent linéairement avec le nombre de carbone des alcanes linéaires (en fait avec leur section efficace). Elle est plus petite pour le benzène que pour l'alcane linéaire correspondant car sa forme cyclique réduit sa section efficace.

IV.1.3 Réaction du cyclohexane avec l'oxygène atomique

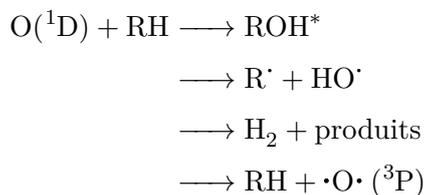
Même en travaillant avec O_2 pur, c'est-à-dire sans gaz comme Ar ou H_2 qui ont un fort pouvoir de fragmentation des molécules, nous avons observé des composés de recombinaison. Cela se produit surtout lorsque la conversion devient suffisamment importante (voir chromatogramme de la figure 5.8, p.205). S'ils peuvent provenir de la fragmentation par impact électronique, ils peuvent aussi provenir de l'interaction du cyclohexane avec l'oxygène atomique excité $\text{O}({}^1\text{D})$.

Alors que dans son état fondamental ${}^3\text{P}$ l'oxygène atomique réagit comme un abstracteur d'hydrogènes, la réaction de $\text{O}({}^1\text{D})$ avec les alcanes peut emprunter deux chemins réactionnels [143, 225] :

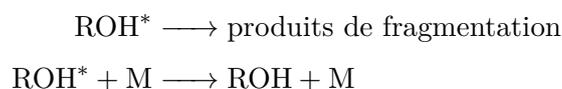
- a) l'arrachement d'un hydrogène pour former le radical alkyl et $\text{HO}\cdot$,
- b) l'insertion de $\text{O}({}^1\text{D})$ dans la liaison C–H pour former un alcool vibrationnellement excité.

L'insertion directe de l'atome d'oxygène dans la liaison C–H est permise par la configuration électronique particulière de l'oxygène. Sa formule de Lewis $\text{:}\overline{\text{O}}$ indique que les électrons qui vont réagir forment un doublet, et sont donc de spins opposés. Ils peuvent donc chacun former une liaison avec un des deux électrons formant la liaison C–H, ce qui est impossible à l'oxygène fondamental ${}^3\text{P}$, de formule de Lewis $\cdot\overline{\text{O}}\cdot$ qui possède deux électrons célibataires de même spin.

MICHAUD et CVETANOVIC [142] ont étudié la réaction de $\text{O}({}^1\text{D})$ sur le cyclopentane, dont nous pouvons penser qu'elle est similaire à celle sur le cyclohexane. Les réactions pouvant se produire sont :



puis



L'insertion dans la liaison C–H est majoritaire, et l'alcool formé représente 55% des O(¹D) qui ont réagi sur le cyclopentane. Les produits succédant à l'arrachement (bicyclopentane par recombinaison, ou cyclopentène et cyclopentane par dismutation du radical cyclopentyle) représentent 20% des O(¹D) qui ont réagi. Enfin, l'élimination moléculaire de H₂ formant la cyclopentanone aurait lieu à hauteur de 9%¹⁵. La désactivation de O(¹D) en O(³P) est, quant à elle, négligeable. Mais l'oxygène atomique peut également réagir avec des radicaux issus de la fragmentation du cycle, comme le radical ethyle.

L'insertion d'un O(¹D) dans la liaison C–H du cyclopentane est exothermique, et l'énergie dégagée de 609 kJ.mol⁻¹¹⁶ rend l'alcool fortement excité vibrationnellement, et donc instable [142]. Son temps de vie augmente avec le nombre de degrés de libertés dans lesquels est répartie cette énergie, donc de son nombre de carbones¹⁷. S'il n'est pas stabilisé en évacuant son énergie par des collisions, cet alcool subit une fragmentation. La preuve qu'il y a fragmentation est qu'en plus de pentanol (produit d'insertion), de cyclopentène et de bicyclopentane (produits d'arrachement), les auteurs ont noté de petites quantités de butylcyclopentane, d'éthylcyclopentane, de n-butane et d'éthène.

Il y a donc bien fragmentation du cycle en petites unités, et recombinaison de ces fragments avec le cyclopentane (plus probablement les radicaux cyclopentyle créés par l'arrachement de H[·]). La quantité de ces composés diminue, et celle de cyclopentanol augmente lorsqu'on augmente la pression, car les collisions sont plus fréquentes et la stabilisation de l'intermédiaire plus efficace. Pour des pressions supérieures à 200 torr pour le pentane, le rapport de ces voies réactionnelles est constant. La pression équivalente

15. Il s'agit donc d'une réaction que l'on pourrait ajouter au modèle sous COMSOL comme autre source de cyclohexanone.

16. Si l'alcool produit est dans l'état électronique fondamental.

17. Les temps de vie typiques sont 10⁻¹¹ s pour le propanol et 1 × 10⁻⁹ s pour le néopentanol.

pour le cyclohexane devrait être encore plus faible, ce qui nous permet d'affirmer que nos manipulations avec le cyclohexane se situent au niveau de ce palier. L'alcool y est toujours majoritaire, mais les produits de fragmentation sont toujours observés, et ce en des quantités comprises entre 10 et 100 fois plus faibles que l'alcool.

Malheureusement, les voies réactives faisant intervenir $O(^1D)$ ont de grandes chances d'être minoritaires car la simulation (figure 5.6 p.203) a montré qu'il est rapidement désactivé par des collisions avec O_2 ou les parois.

IV.1.4 Réaction du radical cyclohexyle avec l'oxygène atomique

Le radical cyclohexyle est la première espèce réactive dérivée du cyclohexane qui est formée. Au vu des autres espèces présentes, il a trois possibilités de réactions. Nous avons jusqu'ici considéré uniquement la réaction avec O_2 ($7,826 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et l'autoréaction entre deux radicaux cyclohexyle (total $3,66 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui ont des constantes de vitesse similaires. En présence de large excès de O_2 par rapport à $C_6H_{11}\cdot$, c'est bien la première qui est largement majoritaire, et aboutit principalement aux produits décrits dans la partie I.

En fait, il y a compétition entre O_2 et $O(^3P)$ pour réagir avec le radical cyclohexyle [212]. La constante de vitesse de la réaction avec l'oxygène atomique, $(1,33 \pm 0,24) \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, est en effet 20 fois plus grande [73]. La réaction peut être de deux types : arrachement d'hydrogène (qui donne l'alcène) ou addition d'oxygène, dans un rapport 52/48 [212].

La réaction d'addition forme un radical cyclohexanoxy possédant une énergie d'excitation de $375 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [73] qui se décompose par une rupture de liaison. Les deux principales possibilités sont à 24% la rupture de la liaison $\beta-C-H$ pour former la cyclohexanone, et à 76% la rupture de la liaison $\beta-C-C$ aboutissant à l'ouverture du cycle et au radical hexanal-6-yl, pouvant donner à son tour du 5-hexène par perte de H, du butanal-4-yl par perte d'éthène, du 3-butenal et un radical ethyle, du 1-pentène et un radical HCO, ou de l'acroléine et un radical propyle. Les rendements des espèces finales rapportés par l'article sont reproduits dans la table 5.4.

La constante de vitesse de la rupture de la liaison $\beta-C-C$ est estimée à $2,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ par [229], alors que dans notre simulation la vitesse de réaction du radical cyclohexanoxy avec le cyclohexane en phase gaz est $k_{G4}[C_6H_{12}] \sim 2,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (à 55°C). Nous pouvons donc en déduire que dans nos expériences, ces radicaux se fragmentent avant de réagir en phase gaz. Par contre, la vitesse de réaction en phase liquide est de l'ordre de $7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ grâce à la grande quantité de cyclohexane disponible. Par conséquent, la simulation prenant en compte les réactions en phase liquide (où, nous l'avons vu, sont formés plus de 90%

Table 5.4 – Rendements des produits de décomposition du radical $C_6H_{11}O\cdot$ issus de l'addition de $O(^3P)$ sur le radical cyclohexyle. Les autres aldéhydes sont principalement le entanal et le butanal. (Reproduit de : HOYERMANN et al. [73])

Produit	Rendement (%)
cyclohexanone	17 ± 3
éthène	20 ± 3
acroléine	11 ± 2
formaldéhyde	8 ± 2
autres aldéhydes	41 ± 5
CO	3 ± 1

des produits) n'est que marginalement remise en cause par la fragmentation de $C_6H_{11}O\cdot$.

Ces résultats ont été obtenus avec des radicaux cyclohexyle en excès par rapport à O , et formés par un autre moyen à partir de cyclohexane. Il faut donc transposer cette situation à nos conditions expérimentales. Les O sont déjà consommés par le cyclohexane pour créer les radicaux cyclohexyle, et il en reste peu pour réagir avec ces radicaux. Or leur réaction avec les radicaux cyclohexyle est 1 000 fois plus rapide qu'avec le cyclohexane. Il en résulte que la réaction $C_6H_{11}\cdot + O$ peut se produire en cas d'excès de O par rapport à $C_6H_{11}\cdot$. Cela fait sens avec la constatation expérimentale que la proportion de produits de fragmentation et de recombinaison augmente avec la tension appliquée, c'est-à-dire avec la quantité de O formée.

S'il y a suffisamment de O , les aldéhydes intermédiaires peuvent être décomposés en formaldéhyde, et l'éthène peut lui aussi être attaqué.

IV.1.5 Réactivité de l'éthène

La fragmentation du cyclohexane libérant de l'éthène (voir ci-dessus, § IV.1.1), il nous a semblé pertinent d'étudier sa réactivité dans un environnement riche en espèces oxygénées réactives.

Réaction de l'éthène avec l'oxygène atomique

Beaucoup de travaux existent autour de la combustion de l'éthène, assistée ou non par plasma.

Les voies possibles pour cette réaction sont [144, 146] :



La dissociation $\text{HCO}^* \longrightarrow \text{H} + \text{CO}$ observée à basse pression peut être considérée comme minoritaire devant la désexcitation par collisions à pression atmosphérique.

Les proportions des premières voies réactionnelles ont été estimées théoriquement [152] et déterminées expérimentalement à basse pression (1 torr à 4 torr) [146] :

Voie	Théorie [152]	Expérience [146]
1a	47 %	53 ± 4 %
1b	40,1 %	–
1c	2,4 %	$1,9 \pm 0,1$ %
1d	5,2 %	–

Sans vouloir entrer plus en détail dans le mécanisme à l'œuvre, retenons que les produits majoritaires sont les radicaux méthyle, HCO et CH_2CHO .

Cette formation d'aldéhydes en plasma d'oxygène est supportée par l'observation, lors de l'ajout de O_2 dans un mélange cyclopentane + $\text{O}(^1\text{D})$ de nouveaux produits, et en particulier du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde [142]. La formation d'aldéhydes dans l'attaque de O_2 sur le radical cyclopentyle avait déjà été rapportée précédemment [137], et de la même façon le formaldéhyde a été très tôt détecté dans la réaction du cyclohexane avec l'oxygène atomique [88].

Réaction de l'éthène avec l'ozone

Nous avons constaté dans notre simulation avec un plasma de dioxygène pur une grande quantité d'ozone formée. Or, l'éthène peut également réagir directement avec l'ozone [72] (conditions : $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0.8 - 4.6$ ppm ; $[\text{O}_3]_0 = 0.9 - 2.2$ ppm ; dans de l'air synthétique) :

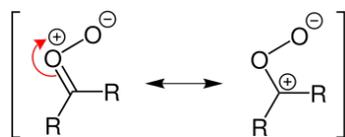


Figure 5.26 – Un intermédiaire de Criegee. (Reproduit de : https://en.wikipedia.org/wiki/Criegee_intermediate)

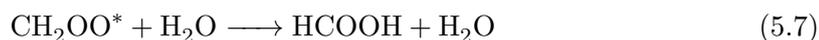


Le radical CH_2OO est en fait un intermédiaire de Criegee (figure 5.26).

Formé ici dans son état excité, CH_2OO^* se décompose s'il n'est pas stabilisé par collision :



D'après les auteurs, il faut introduire de l'eau pour obtenir la formation d'acide formique selon [72] :



Dans nos expériences, d'autres espèces oxygénées pourraient jouer le même rôle.

Nous pouvons donc postuler la production d'acide formique en plus de celle d'aldéhydes.

IV.2 Réactions possibles des produits

IV.2.1 Formation des produits de recombinaison

Les observations de composés minoritaires issus de la fragmentation du cycle et de recombinaisons dans le cas du pentane [142] soutiennent un mécanisme similaire sur le cyclohexane.

Le méthylcyclohexane peut être formé par la réaction du radical méthyle mentionné ci-dessus sur le radical cyclohexyle, et l'éthylcyclohexane par la réaction de l'éthène. Ces produits sont formés soit par les réactions du cyclohexane ou du radical cyclohexyle avec

l'oxygène atomique, soit par l'ionisation du cyclohexane par impact électronique, soit encore par impact d'atomes excités comme Ar*.

Chez MICHAUD et CVETANOVIC [142] comme dans nos expériences, l'ajout de O₂ (ou le passage du mélange Ar/O₂ à O₂) fait disparaître¹⁸ les produits de dimérisations (bicyclopentane/bicyclohexane) et les produits présentant des ajouts de chaîne carbonée (butylcyclopentane, éthylcyclopentane / méthylcyclohexane, éthylcyclohexane, isopropylcyclohexane).

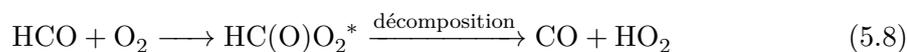
Le dioxygène vient réagir plus vite sur les radicaux alkyles que les autres radicaux alkyles. Ainsi, la production de produits de recombinaison est quasiment supprimée lorsque l'on travaille en forte teneur en oxygène, et *a fortiori* en oxygène pur.

IV.2.2 Réactions avec les espèces oxygénées : formation du formate de cyclohexyle

La formation du formate de cyclohexyle n'a pas encore trouvé d'explication satisfaisante. Le défi consiste à trouver le moyen d'ajouter un carbone au substrat de cyclohexane. Grâce aux conclusions de la partie IV.1, nous pouvons toutefois émettre quelques hypothèses.

Puisqu'il s'agit d'un produit minoritaire, qui n'est d'ailleurs pas observé dans toutes les expériences, nous savons que nous devons chercher des mécanismes peu probables. Une première proposition est une estérification entre le cyclohexanol et l'acide formique, issu de la réaction de l'éthène et de l'ozone. Mais au vu de l'incertitude sur la formation de ce composé, nous proposons une autre piste : celle de la carbonylation du cyclohexanol (éventuellement du radical cyclohexyloxy).

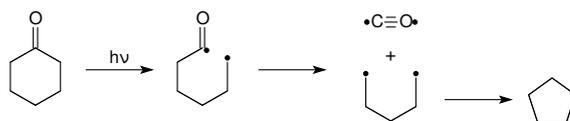
Du CO₂ pourrait en effet être produit dans le milieu par réaction de O₂ sur des radicaux HCO', eux-mêmes issus de l'arrachement d'un H sur du formaldéhyde [227] :



La vitesse de réaction à 300 K est de l'ordre de $7 \times 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [154], et il semble donc qu'en excès de O₂ cette réaction soit largement majoritaire.

Nous pouvons également imaginer une réaction de Norrish sur la cyclohexanone avec le rayonnement ultraviolet émis par le plasma de O₂ (Système de Herzberg $A^3\Sigma_u^+ \longrightarrow X^3\Sigma_u^-$, entre 256 et 488 nm [165]), qui pourrait libérer du CO :

18. Ou du moins réduit très fortement leur formation.



La difficulté de cette explication est que la présence de CO ou de CO₂ devrait aussi se faire sur le cyclohexane, menant à des produits comme , mais ces derniers n'ont jamais été observés.

Quoi qu'il en soit, des mécanismes de catalyse existent déjà pour former un ester à partir d'un aldéhyde et d'un alcool en milieu oxydant (voir par exemple [59, 201], cités dans [171]). Même s'il est difficile de trancher sur le mécanisme exact, nous affirmons que le formate de cyclohexyle suppose nécessairement la fragmentation du cyclohexane en fragments oxygénés (typiquement des aldéhydes).

Notons enfin que la réaction inverse peut se produire dans un plasma d'oxygène, et le formate de cyclohexyle peut redonner du cyclohexanol ou de la cyclohexanone.

Nous nous appuyons sur le fait que, dans le mécanisme de combustion du formate d'éthyle, la première étape est un arrachement de H par O₂ [161]. Si c'est le H acyle qui est arraché, on obtient l'intermédiaire $\cdot(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$ qui se scinde ensuite en α :



Si l'arrachement se fait sur le H en β du carbonyl, alors la décomposition donne un aldéhyde et un radical formyle :



Comme notre environnement plasma d'oxygène peut se comparer à une combustion contrôlée, nous supposons que la réaction avec O₂ correspond aux premières étapes d'une vraie combustion. Il faudrait donc considérer l'équilibre entre la forme alcool/cétone et la forme ester, sachant par ailleurs que le formate peut être piégé dans une phase solide.

IV.2.3 Réactions avec les espèces oxygénées : formation du dépôt d'heptanoate de cyclohexyle

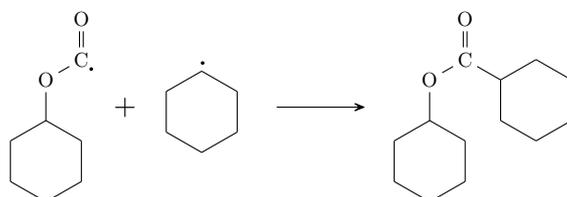
À partir de là, nous avons presque éclairci le mécanisme de formation de l'heptanoate de cyclohexyle.

Expérimentalement, le dépôt solide ne se forme que lorsqu'un certain seuil de tension et/ou de conversion est atteint. La formation de l'heptanoate de cyclohexyle se ferait alors

soit grâce à une quantité suffisante de produits d'oxydation (nous pensons en particulier au cyclohexanol ou au formate de cyclohexyle), soit à une quantité suffisante de radicaux primaires O disponibles pour des réactions secondaires du type de celles que nous avons considérées ci-dessus.

Nous émettons l'hypothèse d'une réaction entre le formate de cyclohexyle et un radical cyclohexyle. Cette configuration nous semble bien plus probable qu'une réaction entre, par exemple, un radical d'cyclohexyloxy et un aldéhyde à 7 carbones qu'il faudrait d'abord avoir formé.

Si le H du carbonyle est arraché par $\cdot\text{O}\cdot$, $\text{HO}\cdot$ ou O_2 , une réaction avec un radical cyclohexyle pourrait mener à la formation d'une liaison C—C.



Il reste encore à comprendre comment s'effectue l'ouverture du cycle¹⁹ (qui nécessite également 2 H), et si elle a lieu avant ou après la formation de la liaison ci-dessus. Néanmoins, le fait que de telles ouvertures aient déjà été observées, comme dans le cas du radical d'cyclohexyloxy dont le cycle peut s'ouvrir pour donner le radical primaire $\cdot\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ [44], permet de continuer à envisager une telle possibilité.

19. Il est également raisonnable de penser que l'analyse par CPG et spectrométrie de masse ne soit pas capable de distinguer de manière fiable les versions avec le cycle fermé ou ouvert. Ainsi, il est possible que le dépôt soit directement la molécule dessinée ci-dessus.

V Conclusion

Dans ce chapitre a été décrite la simulation numérique sous COMSOL Multiphysics qui a été utilisée pour étudier les mécanismes à l'œuvre dans l'oxydation du cyclohexane. Elle a utilisé le dioxygène pur comme gaz et a été programmée pour se rapprocher au maximum des conditions des dernières expériences, et reproduire la formation des produits oxygénés. Quelques mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des produits secondaires, notamment de ceux issus de la fragmentation du cyclohexane et le dépôt qui a été régulièrement observé dans les micro-réacteurs.

Nous avons déterminé que l'hydropéroxyde de cyclohexyle est formé uniquement dans la phase de cyclohexane liquide. Les modélisations des réactions dans les deux phases et des échanges entre ces phases ont de la même façon révélé que plus de 90% des produits d'oxydation sont formés dans le liquide. Dans notre réacteur, la diffusion des radicaux intermédiaires vers la phase liquide est donc plus rapide que leurs réactions chimiques dans le plasma.

Deux principales voies de formation des produits oxygénés ont été identifiées. La première est la dismutation du radical péroxy-cyclohexyle qui forme autant de cyclohexanol que de cyclohexanone, comme dans le mécanisme classique. La seconde est l'arrachement d'un H par les radicaux d'cyclohexyloxy (eux-mêmes créés à partir des radicaux péroxy-cyclohexyle) qui ne produit que du cyclohexanol. Cette seconde voie réactionnelle rend compte de l'excès de cyclohexanol produit par rapport à la cyclohexanone. Le schéma global n'est pas très différent du mécanisme en chaîne radicalaire classique, mais il est plus efficace car l'initiation est réalisée par le plasma et non par des réactions qui sont en concurrence avec celles de la chaîne.

Les rapports des sélectivités des produits ne correspondent pas exactement aux rapports mesurés expérimentalement ; et il en est de même pour la quantité d'hydropéroxyde formée. Nous en déduisons que des réactions importantes manquent encore dans la simulation. De plus, la conversion totale obtenue par la simulation est entre 2 et 3 fois plus importante que la conversion expérimentale. Nous interprétons cette divergence comme la conséquence des limites du modèle actuel.

Une première limitation est que le cyclohexane n'a pas été pris en compte dans la décharge elle-même (réactions d'impact électronique). Or, il a probablement pour effet de limiter le nombre et/ou la température des électrons, réduisant ainsi la quantité d'espèces oxygénées réactives formées par le plasma.

Une seconde limite du modèle concerne le coefficient d'émission secondaire des surfaces diélectriques. Il est non seulement connu pour varier considérablement en fonction des charges déposées sur la surface, mais les dizaines d'espèces chimiques présentes dans le

micro-réacteur ont également toutes les chances de l'affecter (film de liquide, dépôts. . .). Le comportement de la décharge plasma réelle diffère sans doute fortement du comportement idéal simulé par le programme.

Finalement, nous disposons grâce à ce travail d'un modèle de base qui a encore besoin d'être complété. Le cyclohexane doit être complètement intégré à la simulation de la décharge en prenant en compte ses sections efficaces d'ionisation et de fragmentation [61, 80]. Des mécanismes doivent encore être ajoutés :

- ceux qui ont été proposés par HERMANS, JACOBS et PEETERS [65] (p.226),
- la voie d'autoréaction du peroxy-cyclohexyle donnant exclusivement de la cyclohexanone (p.227),
- des réactions rendant compte de la fragmentation du cyclohexane, de la recombinaison des morceaux formés, ou encore la formation du cyclohexène (p.229),
- la réactivité du peroxyde d'hydrogène qui est produit par la décharge et par les réactions chimiques ultérieures,
- plus généralement, des réactions non radicalaires qui peuvent avoir lieu dans le liquide sur des échelles de temps plus longues (minutes, heures).

En résumé, un fichier de base a été réalisé et pourra être utilisé et complété par d'autres. Ce modèle permettra d'identifier les voies réactionnelles les plus importantes et de réaliser des études paramétriques (pression, température, concentrations, ...) afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur la sélectivité finale de la réaction et, *in fine* de l'optimiser.

CHAPITRE 6

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

I Bilan du travail réalisé

Le travail réalisé montre à la fois la pertinence et les limitations d'une chimie initiée grâce aux espèces réactives produites par un plasma.

I.1 Accomplissements

Par rapport à l'ambition de départ qui nous plaçait au carrefour de plusieurs disciplines, nous avons rencontré un grand nombre de succès.

Nous avons atteint des performances brutes comparables au procédé industriel, tout en restant dans des conditions douces : pression atmosphérique, température ambiante, absence de catalyseur. Ceci permet de valider la preuve de concept, malgré des débits pour le moment très faibles (en comptant le taux de conversion, un réacteur fournit de l'ordre de $1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de produits, qui ne sont pas encore extraits).

Ces performances ont été globalement améliorées par rapport aux réactions similaires initiées par plasma qui ont été réalisées par d'autres groupes. Nous attribuons cette amélioration à l'utilisation d'un micro-réacteur avec un écoulement contrôlé et une décharge homogène et stable. Le fait que l'efficacité énergétique de notre procédé soit comparable à la même réaction effectuée par radiolyse tend à montrer une très bonne efficacité de transfert des radicaux du plasma vers le liquide.

Notre géométrie a en effet été développée pour maintenir un écoulement diphasique gaz-liquide stable sur une distance de l'ordre du mètre, ce qui est une première. Malgré

quelques perturbations dues à la haute tension, la stabilité a été globalement bien satisfaite en présence de la décharge.

Nous avons ainsi pu mettre en œuvre le premier traitement direct d'une phase organique par un plasma dans l'optique d'une fonctionnalisation chimique contrôlée. Le fait d'obtenir en sortie du réacteur une phase organique déjà relativement concentrée en produits est un avantage considérable. Elle est bien plus facilement valorisable qu'une phase gazeuse ou qu'une phase aqueuse qui aurait recueilli une faible quantité de produits.

Nous sommes parvenus à des temps de contact entre le liquide et le plasma de l'ordre de la minute qu'il est plutôt de rencontrer dans la littérature. De même, la variabilité des géométries de l'écoulement et de la zone de décharge est très faible par rapport aux réacteurs plasma qui utilisent des films de liquide.

D'un point de vue plus fondamental, nous avons pu mettre en évidence les chemins réactionnels principaux d'oxydation grâce au développement d'une simulation numérique de la décharge et des réactions radicalaires qu'elle initie. Cette simulation est certes encore perfectible, mais elle a déjà permis de reproduire les grandes tendances observées expérimentalement. Ce modèle constitue donc une base solide qui a vocation à être complétée. Il peut aussi être facilement adapté pour d'autres réactions dans des microsystèmes similaires.

1.2 Freins rencontrés

Par contraste avec ces réussites, nous avons également mis en lumière un certain nombre de freins au développement de la chimie assistée par plasma.

Le problème de la faible sélectivité du plasma perdure : nous n'avons pas véritablement réussi à sortir de la dichotomie conversion *vs* sélectivité.

Nous avons en effet constaté la présence de beaucoup de produits (très) minoritaires en plus des produits d'oxydation. De plus, la réaction d'oxydation est celle qui présente naturellement la plus grande sélectivité en raison de la forte réactivité de l'oxygène, mais les autres réactions que nous avons testées ont affiché des sélectivités beaucoup moins bonnes. Par exemple, la sélectivité de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane n'a guère dépassé les 40%. Les gains de sélectivité prédits par l'utilisation de micro-réacteurs et par le contrôle précis des écoulements sont donc à nuancer. Il sera certainement possible, grâce à une connaissance fine des mécanismes à l'œuvre, de tirer partie des temps de séjour pour limiter l'influence des réactions secondaires. Mais cela se fera probablement au détriment du taux de conversion. Les efforts devraient plutôt se tourner vers l'invention de nouveaux moyens pour contourner le problème de sélectivité, au lieu de le traiter frontalement.

L'étude des performances des dernières versions des réacteurs semble indiquer qu'ils sont déjà proches de l'optimal réalisable. Les améliorations possibles viseraient à augmenter la SEI ou à optimiser les transferts de matière, mais il est probable que les réactions secondaires se multiplient également et que la sélectivité décroisse.

Par rapport aux bénéfices annoncés des micro-systèmes, les leviers d'action sur la réactivité se sont finalement révélés assez restreints. Les seuls facteurs qui ont eu une influence majeure ont été la nature du gaz, le temps de séjour du liquide, et la tension/fréquence de la haute tension. Les deux derniers facteurs n'ont pratiquement influé que sur la conversion totale. Le seul effet visible sur la sélectivité a été une amélioration à très faible fréquence (centaine de Hz), mais associée à une trop faible conversion.

Du point de vue de la simulation numérique, une des grandes difficultés rencontrée est le manque de données de sections efficaces pour la plupart des composés organiques. En effet, seuls quelques-uns parmi les plus légers sont référencés dans des outils comme LXCat, souvent en raison de leur utilisation dans des procédés plasma industriels connus.

Enfin, deux phénomènes problématiques ont été récurrents dans nos expériences. Le premier est ce que nous avons appelé le « vieillissement » du réacteur, qui a entraîné des variabilités importantes des performances des réacteurs en fonction de leur histoire. Il regroupe plusieurs effets dont la plupart sont liés à l'état des surfaces dans le réacteur et à son influence sur la décharge. Certains de ces effets perdureront dès lors que des produits organiques seront présents en grande quantité (par exemple sous forme liquide) au même endroit que la décharge plasma. Une pollution des surfaces et une variation de leur interaction avec le plasma est inévitable. Ceci est à prendre en considération dans les réflexions sur le développement d'une chimie organique assistée par plasma.

Le second problème récurrent est celui du *stripping*, et donc plus largement de l'utilisation de liquides très volatils comme le cyclohexane. Un des intérêts des composés volatils est qu'ils sont présents en grande quantité dans la phase gaz et peuvent donc participer davantage aux réactions avec les espèces réactives du plasma. Or, nous avons mis en évidence que la majorité des réactions s'effectuent dans la phase liquide, grâce à la rapidité du transfert des radicaux dans les canaux microfluidiques. Il serait alors peut-être plus pertinent de se tourner vers des réactifs moins volatils.

I.3 Questions ouvertes

Malgré nos recherches, un certain nombre de questions restent ouvertes sur divers aspects de nos expériences.

Des effets d'évaporation et les échanges de matière entre gaz et liquide ont été invoqués pour expliquer l'étonnante similitude de l'écoulement diphasique gaz-liquide tout au long

du canal. Mais leur nature exacte et la façon dont ils interagissent avec les pertes de charge restent encore inconnues.

Le dépôt observé sur la surface du canal lors de grandes conversions de produits a été identifié, mais son mécanisme de formation reste incertain. Il est également étonnant que seul ce produit montre ce comportement. Plus largement, les formations d'un certain nombre de produits nous semblent explicables par des recombinaisons de fragments de chaînes carbonées, mais nous n'avons pas pu établir de mécanismes précis et quantifiables pour en rendre compte.

Concernant la décharge plasma sans liquide, nous n'avons pas réussi à expliquer le comportement filamentaire pour les tensions faibles. S'agit-il de micro-décharges ? Comment peuvent-elles se superposer à une décharge de Townsend ? Quel rôle joue le confinement du plasma dans un canal ? Si l'intérêt de ces questions dans l'optique de réaliser des réactions de chimie organique est limité, ce comportement étonnant pourrait attiser la curiosité des physiciens des plasmas.

II Perspectives pour la suite du projet

Au vu des multiples inconvénients de la NOA, et maintenant qu'une géométrie fiable a été développée, toutes les expériences devront se faire uniquement dans des réacteurs en verre. Ceux-ci permettent en effet de travailler avec presque n'importe quel solvant organique, mais aussi avec des solutions aqueuses (dont la stabilité de l'écoulement a été confirmée); ils permettent aussi un nettoyage complet des canaux après utilisation. Il reste cependant à trouver un moyen de réduire l'épaisseur des diélectriques pour augmenter l'intensité passant dans la décharge, tout en garantissant au réacteur une solidité suffisante.

Il est encore possible d'améliorer la géométrie BiFlow en lui ajoutant une seconde paire de « marches » sur la seconde face pour encore mieux stabiliser les écoulements de liquide en piégeant leurs deux lignes triples (figure 6.1).

Une gestion plus rigoureuse de la température du réacteur devra être réalisée. La puissance thermique du réacteur étant faible, cela peut être fait relativement simplement par la proximité d'une surface maintenue à température constante. Si, en outre, le vieillissement des réacteurs en verre est moindre, il sera possible d'évaluer de façon plus fiable l'impact de la température sur les réactions.

Les électrodes en ITO peuvent être remplacées par des électrodes en cuivre ayant une forme de peigne (figure 6.2). 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 métal. Le champ électrique total est quasiment identique à celui qui est produit par des électrodes rectangulaires. Les avantages sont multiples : le cuivre est moins cher et plus rapide à déposer, il offre une meilleure conductivité que l'ITO, et il est compatible avec l'utilisation d'impulsions nano-pulsées.

Dans l'optique d'une montée en échelle vers une industrialisation, les générateurs de tension les plus adaptés seront probablement du type du montage « micro-pulsé », que nous avons finalement peu utilisé ici. Il est en effet beaucoup moins cher qu'un amplificateur comme le TREK utilisé en AC, et beaucoup moins encombrant. Nous pensons que

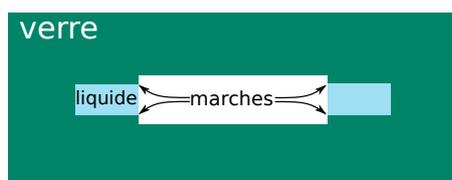


Figure 6.1 – Une seconde paire de « marches » pourra aider à stabiliser les écoulements de liquide.



Figure 6.2 – Électrode de cuivre en forme de peigne déposée sur un réacteur en verre.

les décharges nano-pulsées sont plus intéressantes du point de vue des espèces créées dans le plasma et de la stabilité de l'écoulement. Beaucoup de temps a été passé sur la réalisation d'un tel générateur, mais les effets électromagnétiques de ces impulsions très rapides rendent leur manipulation complexe et dangereuse. Davantage d'essais seront nécessaires pour choisir l'une ou l'autre des solutions.

De même, des études sont actuellement en cours au sein du laboratoire sur la réalisation à échelle pré-industrielle d'une parallélisation d'un grand nombre de micro-réacteurs, ainsi que de leur intégration sous la forme de modules interchangeables.

Il est indispensable de mettre en place un système pour contrecarrer les effets de *stripping*, par exemple en trouvant un moyen de condensation efficace des effluents gazeux qui soit compatible avec les débits utilisés dans les micro-réacteurs. De façon générale, il est possible de tirer partie des possibilités infinies de la microfluidique pour concevoir des systèmes à plusieurs étages où la conversion par plasma n'est qu'une étape parmi d'autres. Ces dernières pourraient séparer et purifier les différents composés *in situ* et les réinjecter en amont du plasma. Par exemple, des puces microfluidiques réalisant une distillation ont déjà été développées [52, 107].

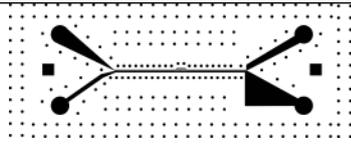
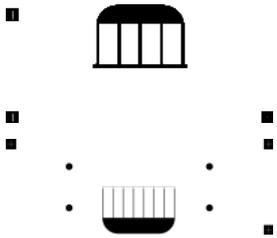
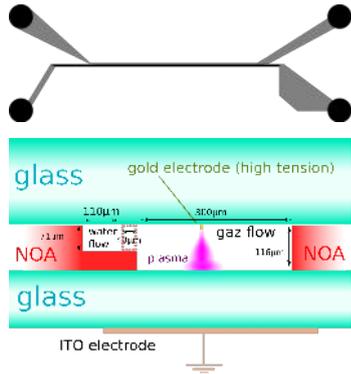
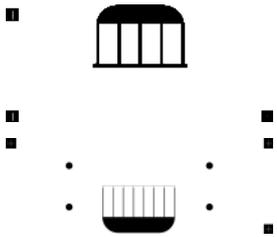
Enfin, concernant les réactions à tester, les traitements de composés organiques moins volatils poseraient certainement moins de problèmes de *stripping*, mais pourraient donner lieu à plus de dépôts solides (par exemple en cas de réaction secondaire de dimérisation). D'autres réactions de fonctionnalisation sont actuellement en cours d'investigation dans notre laboratoire : déshydrogénation, amination, carbonylation... Les résultats correspondants seront bientôt publiés. Nous pouvons également penser à d'autres réactions qui sont difficiles à réaliser par les moyens conventionnels. Parmi elles, citons la valorisation des composés ligno-cellulosiques.

La lignine est le second composé le plus abondant dans la biomasse, après la cellulose, et représente la plus grande source renouvelable de cycles aromatiques, la rendant particulièrement intéressante pour la chimie de synthèse. La valorisation de la lignine est encore peu développée en raison de la grande difficulté à la dépolymériser, mais son oxy-

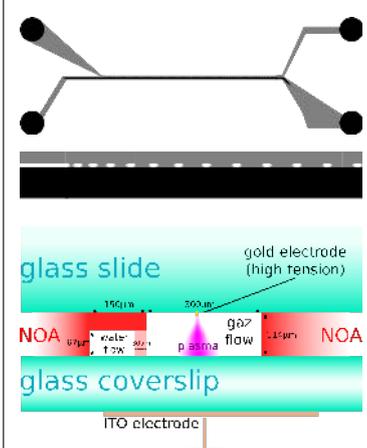
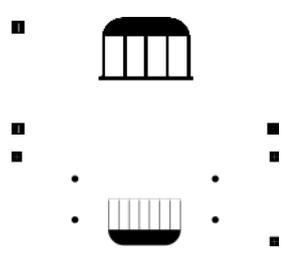
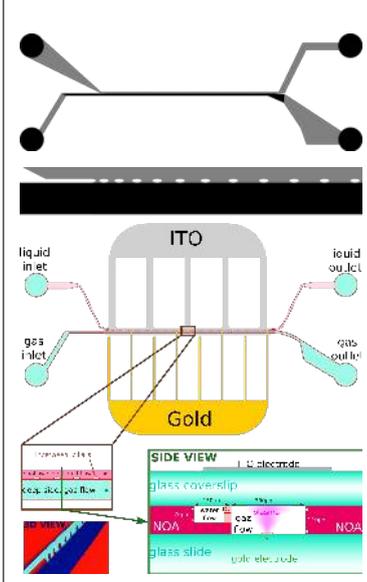
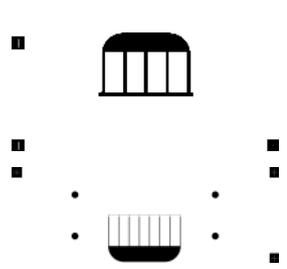
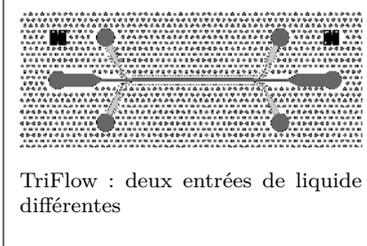
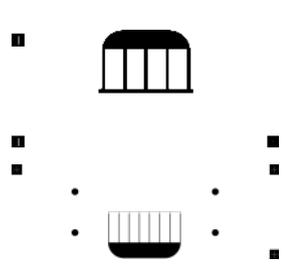
dation catalytique est une voie prometteuse [124]. Au vu des travaux d'oxydation assistée par plasma présentés ici, et connaissant les capacités des plasmas à détruire les polluants organiques, nous pouvons imaginer que les espèces oxydantes créées par le plasma seront capables d'une telle dépolymérisation, comme le laissent penser de récents articles [39, 205].

ANNEXE A

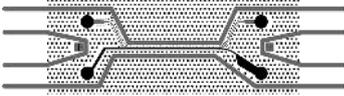
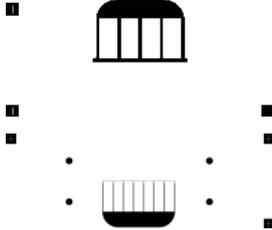
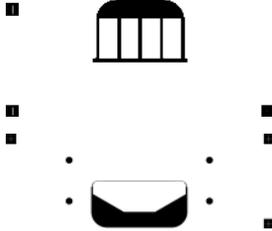
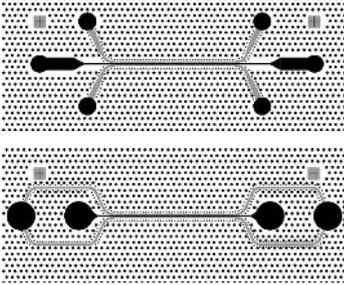
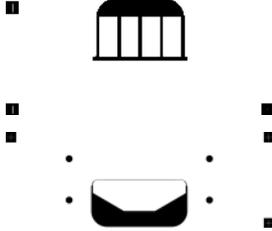
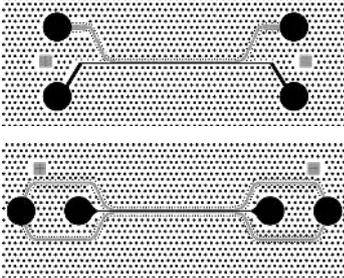
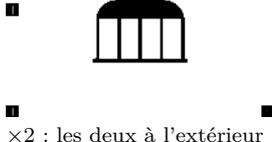
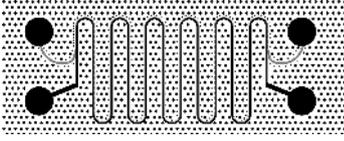
LISTE DES DIFFÉRENTES VERSIONS DE RÉACTEURS

Code	Géométrie du canal	Électrodes	Dimensions
1.0			Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : μm Hauteur liquide : μm
1.1	 <p>The cross-sectional view shows a channel between two glass layers. The top glass layer contains a gold electrode (high tension) with a width of 30 μm. The channel width is 110 μm. The channel is divided into sections for water flow (width 11 μm), p-asma (width 11 μm), and gaz flow (width 11 μm). The bottom glass layer contains an ITO electrode. The channel is flanked by NOA (Negative Photoresist) on both sides.</p>		Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : 116 μm Hauteur liquide : 71 μm Volume gaz : 0,70 μL Volume liquide : 0,21 μL Volume total : 0,91 μL

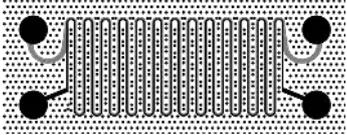
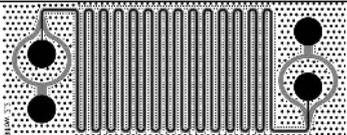
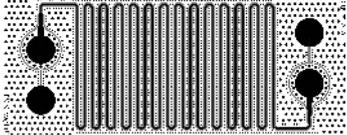
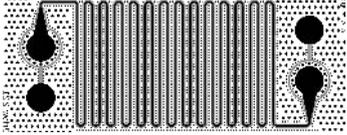
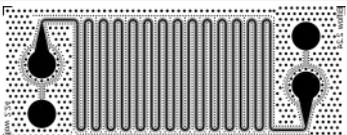
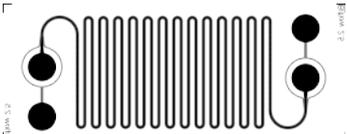
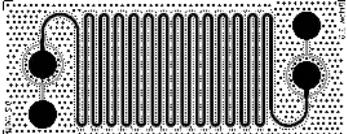
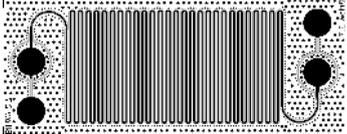
Suite page suivante...

Code	Géométrie du canal	Électrodes	Dimensions
1.2			Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : 114 μm Hauteur liquide : 67 μm Volume gaz : 0,68 μL Volume liquide : 0,20 μL Volume total : 0,88 μL
1.3			Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : 110 μm Hauteur liquide : 70 μm Volume gaz : 0,66 μL Volume liquide : 0,21 μL Volume total : 0,87 μL
1.4	 <p>TriFlow : deux entrées de liquide différentes</p>		Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2 \times 150 μm Hauteur gaz : 144 μm Hauteur liquide : 99 μm Volume gaz : 0,86 μL Volume liquide : 0,60 μL Volume total : 1,46 μL

Suite page suivante...

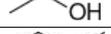
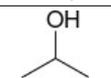
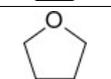
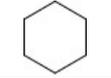
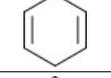
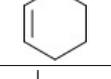
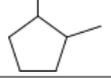
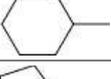
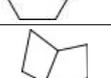
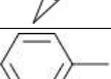
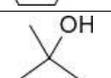
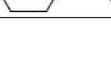
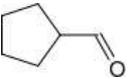
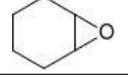
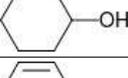
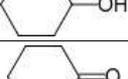
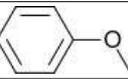
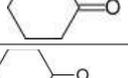
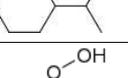
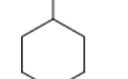
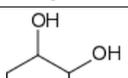
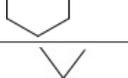
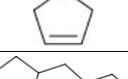
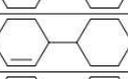
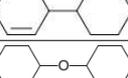
Code	Géométrie du canal	Électrodes	Dimensions
1.5			Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : 118 μm Hauteur liquide : 73 μm Volume gaz : 0,71 μL Volume liquide : 0,22 μL Volume total : 0,93 μL
1.6	 Amélioration : devient symétrique		Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : 83 μm Hauteur liquide : 54 μm Volume gaz : 0,50 μL Volume liquide : 0,16 μL Volume total : 0,66 μL
1.6 tri	 TriFlow : deux entrées de liquide différentes		Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm
1.7	 ×2 : les deux à l'extérieur		Longueur : 2 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm
2.0	 Avec les piliers tout le long		Longueur : 21 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 150 μm Hauteur gaz : $\sim 100 \mu\text{m}$ Hauteur liquide : $\sim 55 \mu\text{m}$ 6,3 $\mu\text{L} + 1,7 \mu\text{L} = 8 \mu\text{L}$

Suite page suivante...

Code	Géométrie du canal	Électrodes	Dimensions
2.1	 Sans piliers de séparation	 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 43 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 200 μm Hauteur gaz : 123 μm Hauteur liquide : 95 μm 15,87 μL +8,17 μL = 24,04 μL
2.2		 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 60 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2×200 μm
2.21		 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 60 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2×200 μm Hauteur gaz : 122 μm Hauteur liquide : 91 μm 21,96 μL +21,8 μL = 43,8 μL
2.22	 Ajout de plots dans le 1 ^{er} canal	 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 60 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2×200 μm Hauteur gaz : 103 μm Hauteur liquide : 74 μm 18,54 μL +17,8 μL = 36,3 μL
2.4		 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 55 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2×200 μm Hauteur gaz : 123 μm Hauteur liquide : 75 μm 20,3 μL +16,5 μL = 36,8 μL
2.5		 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 55 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2×200 μm Hauteur gaz : 83 μm Hauteur liquide : 48 μm 13,7 μL +10,56 μL = 24,25 μL
2.6		 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 55 cm Largeur gaz : 500 μm Largeur liquide : 2×100 μm Hauteur gaz : 81 μm Hauteur liquide : 49 μm 22,27 μL +5,39 μL = 27,66 μL
2.7		 ×2 : les deux à l'extérieur	Longueur : 106 cm Largeur gaz : 300 μm Largeur liquide : 2×100 μm Hauteur gaz : 80 μm Hauteur liquide : 49 μm 25,4 μL +10,4 μL = 35,8 μL

ANNEXE B

LISTE DES COMPOSÉS IDENTIFIÉS EN
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ

Temps de rétention (min)		Composé	
MS	FID		
	2.5	butane	
	2.67	éthanol	
	2.7	2-méthylbutane	
	2.8	isopropanol	
2.04	3.6	2-méthylcyclopentène	
	3.77	THF	
2.37	4.05	1-méthylcyclopentène	
2.47	4.27	cyclohexane	
2.57	4.28	cyclohexadiène	
2.7	4.41	cyclohexène	
2.8	4.48	1,2-diméthylcyclopentane	
3.3	4.9	méthylcyclohexane	
3.47	5.05	éthylcyclopentane	
3.55	5.12	2-méthylcyclohexène	
3.74	5.27	norbornane	
3.96	5.45	toluène	
4.25	5.72	1-Méthylcyclopentanol	
4.85	6.25	éthylcyclohexane	
	6.31	Cyclopentylformaldehyde	
5.14	6.48	epoxycyclohexane	
5.45	6.72	cyclohexanol	
5.48	6.78	cyclohexénol	
5.56	6.84	cyclohexanone	
5.83	7.08	3-cyclohexylprop-1-ène	
	7.09	anisole	
5.85	7.1	isopropylcyclohexane	
5.95	7.2	cyclohexènone	
6.2	7.43	formate de cyclohexyl	
6.58	7.78	adipaldéhyde	
6.77	7.95	(1-Méthylpropyl) cyclohexane	
6.89	8.03	hydroperoxyde de cyclohexyl	
	8.2	cyclohexan-1,2-diol	
6.99	8.15	3,3-diméthyl-cyclopentène ?	
8.5	9.6	cyclohexyl-cyclopentyl-methane	
8.7	9.82	bicyclohexane	
8.77	9.90	cyclohexylcyclohexène	
8.83	9.96	bicyclohexène	
8.89	10.04	Cyclohexyl ether	

ANNEXE C

PROTECTION DE L'ÉLECTRODE PAR PASSIVATION

La protection des électrodes par un dépôt de silice a été réalisé au moyen d'un jet plasma à pression atmosphérique de la marque AcXys. De l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) a été utilisé comme précurseur et introduit dans un jet plasma avec de l'air comme gaz porteur, ce qui a pour effet de déposer une couche de silice sur l'échantillon traité [14].

Par rapport au protocole de fabrication décrit dans la partie IV p.62, nous ajoutons une étape de passivation avant la fermeture du réacteur (figure C.1).

Le protocole de dépôt décrit ci-dessous permet de déposer une épaisseur d'environ 300 μm de silice.

— Prétraitement :	Vitesse de la buse	150 mm.s^{-1}
	z	95 mm
	gaz principal (air comprimé)	35 L.min^{-1}
	fréquence du module ULS	80 kHz
	Puissance	800 W
	Nombre de passages	3

— Traitement :	Vitesse de la buse	150 mm.s^{-1}
	z	95 mm
	gaz principal (air comprimé)	35 L.min^{-1}
	gaz porteur (air comprimé)	5 L.min^{-1}
	précurseur (TEOS)	200 $\mu\text{L.min}^{-1}$
	fréquence du module ULS	80 kHz
	Puissance	800 W
Nombre de passages	6	

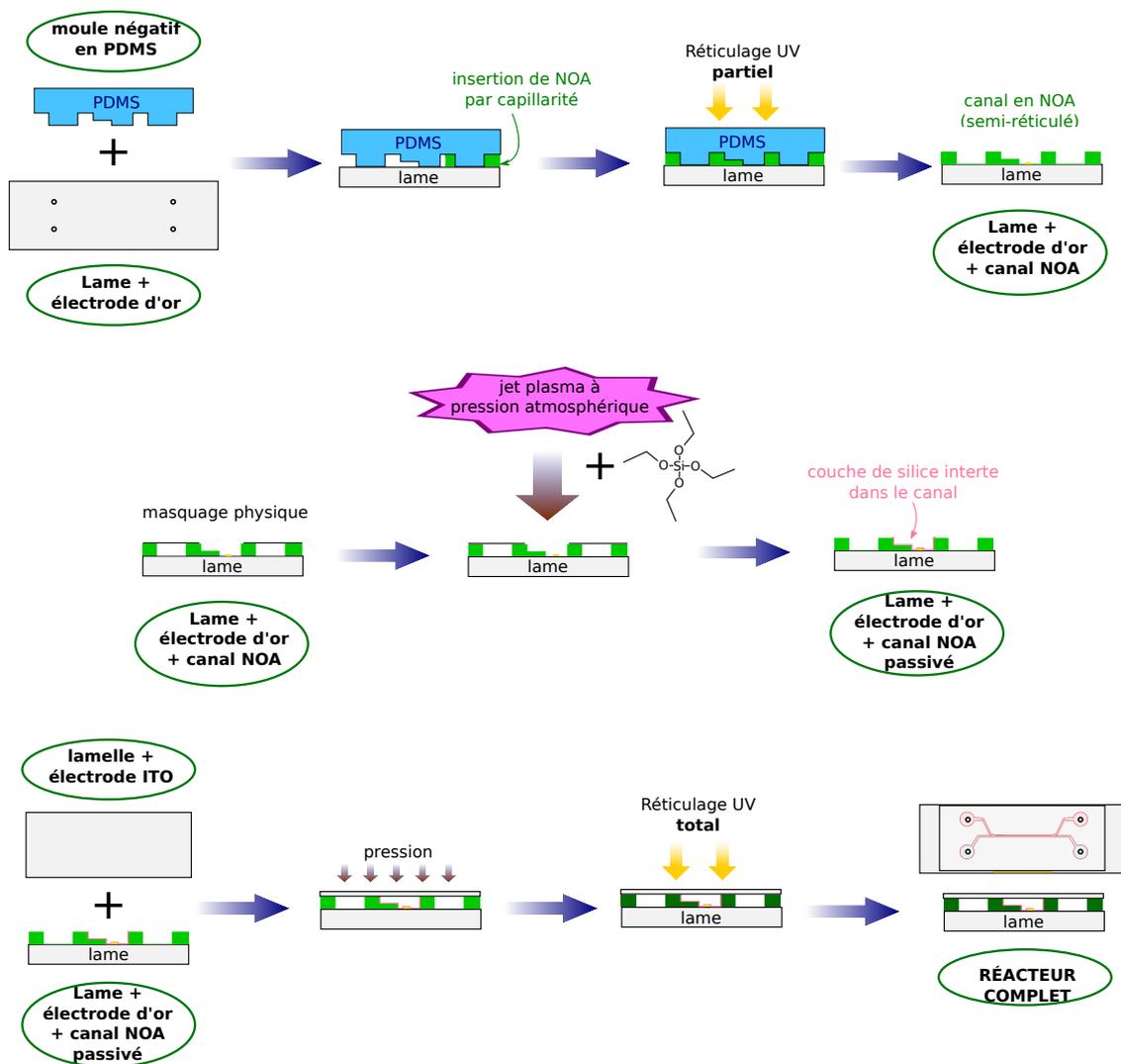


Figure C.1 – Schéma de l'assemblage du réacteur en incluant une étape de passivation de l'électrode en or par un dépôt de silice, effectué au moyen d'un plasma à pression atmosphérique avec du TEOS pour précurseur.

ANNEXE D

BASE DE DONNÉES CINÉTIQUES

Ici sont présentées l'ensemble des constantes cinétiques utilisées pour les simulations numériques. Quand les données sont disponibles, les paramètres de la loi d'Arrhénius sont fournis, selon

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Table D.1 – Constantes de vitesses en phase gaz.

Réactions	A ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	E_a ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$k^{298\text{K}}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Réf.
$2 \text{Ar}^* \longrightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + \text{e}$			$3,3734 \times 10^8$	[36]
$\text{Ar}^* + \text{Ar} \longrightarrow 2 \text{Ar}$			1 807	[36]
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$1,93 \times 10^7$	-582	$2,44 \times 10^7$	[154]
$\text{OH} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$1,44 \times 10^7$	-915	$2,08 \times 10^7$	[154]
$\text{HOO} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,89 \times 10^7$	-2 079	$6,69 \times 10^7$	[154]
$\text{HOO} + \text{H} \longrightarrow 2 \text{OH}$	$2,82 \times 10^7$	998	$1,88 \times 10^7$	[154]
$\text{HOO} + \text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1,63 \times 10^7$	-1 862	$3,46 \times 10^7$	[154]
$2 \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$			$1,6 \times 10^7$	[154]
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$	0,04	$-4,23 \times 10^3$	$2,21 \times 10^{-1}$	[154]
$\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + 2 \text{O}_2$	$5,23 \times 10^8$	$9,437 \times 10^4$	$1,50 \times 10^8$	[154]
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O} + 2 \text{O}_2$	3×10^6	$1,806 \times 10^4$	$2,05 \times 10^3$	[154]
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{O}$			$7,2 \times 10^7$	[154]
$2 \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$18,9^{\text{a}}$	-7 483	$3,87 \times 10^2$	[154]
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$38,777^{\text{a}}$	-4 365	$2,26 \times 10^2$	[154]
$2 \text{HOO} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	$6,16 \times 10^2^{\text{a}}$	-8 314	$1,77 \times 10^4$	[154]
$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{HOO} + \text{M}$	$1,05 \times 10^3^{\text{a}}$	-6 859	$1,67 \times 10^4$	[103]
$2 \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$			$3,34 \times 10^5^{\text{a}}$	[154]
$\text{O} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$			$1,9 \times 10^5^{\text{a}}$	[154]
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{Ar}^* \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\cdot + \text{H} + \text{Ar}$			3×10^7	[202] ^b
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\cdot + \text{OH}$			$1,102 \times 10^5$	[103]

Suite page suivante...

a. Réaction d'ordre 3 : unité $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$.b. Estimation d'après la réaction $\text{Ar}^* + \text{CH}_4$.

Réactions	A (m ³ .s ⁻¹ .mol ⁻¹)	E _a (J.mol ⁻¹)	k ^{298K} (m ³ .s ⁻¹ .mol ⁻¹)	Réf.
C ₆ H ₁₂ + O(¹ D) → C ₆ H ₁₁ OH			3,01 × 10 ⁷	[103, 143]
C ₆ H ₁₂ + OH → C ₆ H ₁₁ · + H ₂ O			4,2 × 10 ⁶	[103, 212]
C ₆ H ₁₂ + C ₆ H ₁₁ O → C ₆ H ₁₁ · + C ₆ H ₁₁ OH	(1,78 ± 0,33) × 10 ⁵	(13 ± 4) × 10 ³	(9,4 ± 1,5) × 10 ²	[44]
C ₆ H ₁₁ · + O ₂ → C ₆ H ₁₁ OO·			7,826 × 10 ⁶	[169, 223]
2 C ₆ H ₁₁ · → C ₁₂ H ₂₂	2,16 × 10 ⁶	-4 506	1,33 × 10 ⁷	[118, 169]
2 C ₆ H ₁₁ · → C ₆ H ₁₂ + C ₆ H ₁₀	1,5 × 10 ⁶	-4 506	9,22 × 10 ⁶	[118, 169]
C ₆ H ₁₁ · + O → C ₆ H ₁₀ + OH			6,92 × 10 ⁷	[73, 212]
C ₆ H ₁₁ · + O → C ₆ H ₁₁ O·			6,384 × 10 ⁷	[73, 212]
C ₆ H ₁₁ OO· + C ₆ H ₁₂ → C ₆ H ₁₁ OOH + C ₆ H ₁₁	8,79 × 10 ⁶	7,448 × 10 ⁴	9,5 × 10 ⁻⁷	[66]
2 C ₆ H ₁₁ OO· → C ₆ H ₁₀ O + C ₆ H ₁₁ OH + O ₂	3,28 × 10 ⁴	-1,54 × 10 ³	6,1 × 10 ⁴	[176]
2 C ₆ H ₁₁ OO· → 2 C ₆ H ₁₁ O· + O ₂	1,34 × 10 ⁴	-1,54 × 10 ³	2,5 × 10 ⁴	[176]
C ₆ H ₁₁ OO· + C ₆ H ₁₁ OOH → C ₆ H ₁₀ O + C ₆ H ₁₁ OOH + OH	4,7 × 10 ⁸	7,448 × 10 ⁴	5,1 × 10 ⁻⁵	[65, 103]
C ₆ H ₁₁ OO· + HOO· → C ₆ H ₁₁ OOH + O ₂	1,57 × 10 ⁵	-1,039 × 10 ⁴	1,04 × 10 ⁷	[154]
C ₆ H ₁₁ OO· + O ₃ → C ₆ H ₁₁ O· + 2 O ₂			5,3	[40]
C ₆ H ₁₁ OOH + C ₆ H ₁₁ O → C ₆ H ₁₁ OO· + C ₆ H ₁₁ OH			8,29 × 10 ⁴	[170]
C ₆ H ₁₁ OOH + C ₆ H ₁₁ OO· → C ₆ H ₁₀ O + C ₆ H ₁₁ OOH + OH			5 × 10 ⁴	[67]
C ₆ H ₁₁ OOH + C ₆ H ₁₁ · → C ₆ H ₁₁ OH + C ₆ H ₁₁ O·			30	[67]
C ₆ H ₁₁ OOH + C ₆ H ₁₁ · → C ₆ H ₁₁ OO· + C ₆ H ₁₂			1,7 × 10 ³	[67]

Table D.2 – Constantes cinétiques en phase liquide.

Réactions	$k^{298\text{K}}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Réf.
$2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + \text{O}_2$	2,08	[60]
$2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO} \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \cdot + \text{O}_2$	0,79	[13, 123]
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO} + \text{C}_6\text{H}_{12} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH} + \text{C}_6\text{H}_{11}$	3×10^{-4}	[60]
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH} + \text{OH}$	$1,62 \times 10^{-2}$	[60, 66]
$2 \text{C}_6\text{H}_{11} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_{10}$	$6,8 \times 10^9$	[60, 118]
$2 \text{C}_6\text{H}_{11} \longrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}$	$9,8 \times 10^9$	[60, 118]
$\text{C}_6\text{H}_{11} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}$	5×10^8	[60]
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	$(8,0 \pm 1,5) \times 10^2$	[44]

Bibliographie

- [1] A. W. ADAMSON et A. P. GAST. *Physical Chemistry of Surfaces*. Sixième édition. 1990 (cf. p. 42, 44).
- [2] *Adipic Acid*. URL : <https://thechemco.com/chemical/adipic-acid/> (visité le 12/10/2018) (cf. p. 7).
- [3] *Adipic Acid - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit*. URL : <https://ihsmarkit.com/products/adipic-acid-chemical-economics-handbook.html> (visité le 12/10/2018) (cf. p. 7).
- [4] 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 ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.19 (2008), p. 194009. DOI : [10.1088/0022-3727/41/19/194009](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/194009) (cf. p. 90).
- [5] A. AĞIRAL, T. NOZAKI, M. NAKASE, S. YUZAWA, K. OKAZAKI et J. G. E. (HAN) GARDENIERS. « Gas-to-Liquids Process Using Multi-Phase Flow, Non-Thermal Plasma Microreactor ». In : *Chemical Engineering Journal*. Special Issue - IMRET 11: 11th International Conference on Microreaction Technology 167.2-3 (1^{er} mar. 2011), p. 560-566. DOI : [10.1016/j.cej.2010.10.050](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.050) (cf. p. 27).
- [6] J. M. ÁLVAREZ-CALERO, Z. D. JORGE et G. M. MASSANET. « TiCl₄/Et₃N-Mediated Condensation of Acetate and Formate Esters: Direct Access to β -Alkoxy- and β -Aryloxyacrylates ». In : *Organic Letters* 18.24 (16 déc. 2016), p. 6344-6347. DOI : [10.1021/acs.orglett.6b03233](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03233) (cf. p. 150).
- [7] A. AOTA et T. KITAMORI. « Chapter 1 - Microunit Operations and Continuous Flow Chemical Processing ». In : *Advances in Chemical Engineering*. Sous la dir. de J. C. SCHOUTEN. T. 38. Micro Systems and Devices for (Bio)Chemical Processes. Academic Press, 1^{er} jan. 2010, p. 1-36. DOI : [10.1016/S0065-2377\(10\)38001-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(10)38001-X) (cf. p. 6).
- [8] A. AOTA, K. MAWATARI et T. KITAMORI. « Parallel Multiphase Microflows: Fundamental Physics, Stabilization Methods and Applications ». In : *Lab on a Chip* 9.17 (7 sept. 2009), p. 2470-2476. DOI : [10.1039/B904430M](https://doi.org/10.1039/B904430M) (cf. p. 50).
- [9] A. AOTA, K. MAWATARI, S. TAKAHASHI, T. MATSUMOTO, K. KANDA, R. ANRAKU, A. HIBARA, M. TOKESHI et T. KITAMORI. « Phase Separation of Gas-Liquid and Liquid-Liquid Microflows in Microchips ». In : *Microchimica Acta* 164.3-4 (1^{er} mar. 2009), p. 249. DOI : [10.1007/s00604-008-0085-3](https://doi.org/10.1007/s00604-008-0085-3) (cf. p. 43, 45-47, 49, 81).
- [10] D. ASCENZI, P. FRANCESCHI, G. GUELLA et P. TOSI. « Phenol Production in Benzene/Air Plasmas at Atmospheric Pressure. Role of Radical and Ionic Routes ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 110.25 (1^{er} juin 2006), p. 7841-7847. DOI : [10.1021/jp062406p](https://doi.org/10.1021/jp062406p) (cf. p. 27).
- [11] S. ASKARI, M. MACIAS-MONTERO, T. VELUSAMY, P. MAGUIRE, V. SVRCEK et D. MARIOTTI. « Silicon-Based Quantum Dots: Synthesis, Surface and Composition Tuning with Atmospheric Pressure Plasmas ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.31 (2015), p. 314002. DOI : [10.1088/0022-3727/48/31/314002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/31/314002) (cf. p. 13).
- [12] J. ATENCIA et D. J. BEEBE. « Controlled Microfluidic Interfaces ». In : *Nature* 437.7059 (sept. 2005), p. 648-655. DOI : [10.1038/nature04163](https://doi.org/10.1038/nature04163) (cf. p. 34, 45).
- [13] R. ATKINSON. « Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes ». In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26.2 (mar. 1997), p. 215-290. DOI : [10.1063/1.556012](https://doi.org/10.1063/1.556012) (cf. p. 204, 217, 264).
- [14] S. E. BABAYAN, J. Y. JEONG, A. SCHÜTZE, V. J. TU, M. MORAVEJ, G. S. SELWYN et R. F. HICKS. « Deposition of Silicon Dioxide Films with a Non-Equilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Jet ». In : *Plasma Sources Science and Technology* 10.4 (2001), p. 573. DOI : [10.1088/0963-0252/10/4/305](https://doi.org/10.1088/0963-0252/10/4/305) (cf. p. 13, 259).
- [15] A. M. BARAJAS et R. L. PANTON. « The Effects of Contact Angle on Two-Phase Flow in Capillary Tubes ». In : *International Journal of Multiphase Flow* 19.2 (1^{er} avr. 1993), p. 337-346. DOI : [10.1016/0301-9322\(93\)90007-H](https://doi.org/10.1016/0301-9322(93)90007-H) (cf. p. 45).

- [16] D. BARTOLO, G. DEGRÉ, P. NGHE et V. STUDER. « Microfluidic Stickers ». In : *Lab on a Chip* 8.2 (2008), p. 274–279. DOI : [10.1039/B712368J](https://doi.org/10.1039/B712368J) (cf. p. 69).
- [17] H. BECKER et L. E. LOCASCIO. « Polymer Microfluidic Devices ». In : *Talanta* 56.2 (11 fév. 2002), p. 267–287. DOI : [10.1016/S0039-9140\(01\)00594-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00594-X) (cf. p. 4).
- [18] K. H. BECKER, K. H. SCHOENBACH et J. G. EDEN. « Microplasmas and Applications ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.3 (2006), R55. DOI : [10.1088/0022-3727/39/3/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/3/R01) (cf. p. xiii).
- [19] K. H. BECKER. « The Use of Nonthermal Plasmas in Environmental Applications ». In : *Introduction to Complex Plasmas*. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, p. 367–394. DOI : [10.1007/978-3-642-10592-0_15](https://doi.org/10.1007/978-3-642-10592-0_15) (cf. p. 13).
- [20] D. J. BEEBE, G. A. MENSING et G. M. WALKER. « Physics and Applications of Microfluidics in Biology ». In : *Annual Review of Biomedical Engineering* 4 (2002). WOS:000177827800012, p. 261–286. DOI : [10.1146/annurev.bioeng.4.112601.125916](https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.4.112601.125916) (cf. p. 5).
- [21] I. V. BEREZIN, E. T. DENISOV et N. M. EMANUEL. *The Oxidation of Cyclohexane*. Elsevier, 12 avr. 2018. 305 p. (cf. p. 9).
- [22] I. BIGANZOLI, R. BARNI, A. GURIOLI, R. PERTILE et C. RICCARDI. « Experimental Investigation of Lissajous Figure Shapes in Planar and Surface Dielectric Barrier Discharges ». In : *Journal of Physics: Conference Series* 550.1 (2014), p. 012039. DOI : [10.1088/1742-6596/550/1/012039](https://doi.org/10.1088/1742-6596/550/1/012039) (cf. p. 129).
- [23] R. BLACKBURN et A. CHARLESBY. « Gamma Radiolytic Oxidation of Cyclohexane ». In : *Transactions of the Faraday Society* 62 (1966), p. 1159. DOI : [10.1039/TF9666201159](https://doi.org/10.1039/TF9666201159) (cf. p. 25, 190, 191).
- [24] S. E. BOGANOV, S. V. KUDRYASHOV, A. Y. RYABOV, A. I. SUSLOV, S. S. RYNIN, M. P. EGOROV et O. M. NEFEDOV. « Matrix IR Study of Benzene Transformations in a Pulsed Glow Discharge in the Absence and the Presence of Oxygen ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 34.6 (31 juil. 2014), p. 1345–1370. DOI : [10.1007/s11090-014-9576-7](https://doi.org/10.1007/s11090-014-9576-7) (cf. p. 27).
- [25] J. .-P. BORRA, N. JIDENKO, J. HOU et A. WEBER. « Vaporization of Bulk Metals into Single-Digit Nanoparticles by Non-Thermal Plasma Filaments in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges ». In : *Journal of Aerosol Science* 79 (2015), p. 109–125. DOI : [10.1016/j.jaerosci.2014.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.09.002) (cf. p. 97).
- [26] M. BOURÈNE et J. L. CALVÉ. « De-excitation Cross Sections of Metastable Argon by Various Atoms and Molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 58.4 (15 fév. 1973), p. 1452–1458. DOI : [10.1063/1.1679379](https://doi.org/10.1063/1.1679379) (cf. p. 231).
- [27] 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 ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 36.2 (19 nov. 2015), p. 553–584. DOI : [10.1007/s11090-015-9686-x](https://doi.org/10.1007/s11090-015-9686-x) (cf. p. 27, 144, 191, 223).
- [28] H. C. BROWN et M. M. MIDLAND. « Organoboranes for Synthesis. 6.: A Convenient, General Synthesis of Alkylhydroperoxides via Autoxidation of Organoboranes ». In : *Tetrahedron* 43.18 (1^{er} jan. 1987), p. 4059–4070. DOI : [10.1016/S0040-4020\(01\)83444-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)83444-X) (cf. p. 152).
- [29] P. J. BRUGGEMAN et al. « Plasma-Liquid Interactions: A Review and Roadmap ». In : *Plasma Sources Science and Technology* 25.5 (2016), p. 053002. DOI : [10.1088/0963-0252/25/5/053002](https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002) (cf. p. 27).
- [30] P. BRUGGEMAN et C. LEYS. « Non-Thermal Plasmas in and in Contact with Liquids ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.5 (2009), p. 053001. DOI : [10.1088/0022-3727/42/5/053001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001) (cf. p. 27).
- [31] CHATTOPADHYAY S. et VESER G. « Heterogeneous-Homogeneous Interactions in Catalytic Microchannel Reactors ». In : *AIChE Journal* 52.6 (27 mar. 2006), p. 2217–2229. DOI : [10.1002/aic.10825](https://doi.org/10.1002/aic.10825) (cf. p. 5).
- [32] 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 ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.7 (2 avr. 2008), p. 2122–2130. DOI : [10.1021/ie071411s](https://doi.org/10.1021/ie071411s) (cf. p. 13).
- [33] J.-R. CHEN et S.-K. CHEN. « Experimental Studies of Ignition and Explosions in Cyclohexane Liquid under Oxygen Oxidation Conditions ». In : *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 18.2 (1^{er} mar. 2005), p. 97–106. DOI : [10.1016/j.jlp.2005.02.001](https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.02.001) (cf. p. 6).
- [34] Z. CHEN, M. BURKE et Y. JU. « Studies on the Critical Flame Radius and Minimum Ignition Energy for Spherical Flame Initiation ». In : American Institute of Aeronautics and Astronautics, 5 jan. 2009. DOI : [10.2514/6.2009-1184](https://doi.org/10.2514/6.2009-1184) (cf. p. 6).
- [35] J. H. CHO, S.-J. PARK et J. G. EDEN. « Propagation and Decay of Low Temperature Plasma Packets in Arrays of Dielectric Microchannels ». In : *Applied Physics Letters* 101.25 (17 déc. 2012), p. 253508. DOI : [10.1063/1.4770514](https://doi.org/10.1063/1.4770514) (cf. p. 113, 114).
- [36] *COMSOL Multiphysics 5.2. Base de Données Interne*. (Cf. p. 262).

- [37] T. C. CORKE, C. L. ENLOE et S. P. WILKINSON. « Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators for Flow Control ». In : *Annual Review of Fluid Mechanics* 42.1 (2010), p. 505–529. DOI : [10.1146/annurev-fluid-121108-145550](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-121108-145550) (cf. p. 13).
- [38] C. DE BIE, J. van DIJK et A. BOGAERTS. « The Dominant Pathways for the Conversion of Methane into Oxygenates and Syngas in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.39 (1^{er} oct. 2015), p. 22331–22350. DOI : [10.1021/acs.jpcc.5b06515](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06515) (cf. p. 27).
- [39] J. G. G. de FARIAS, R. C. CAVALCANTE, B. R. CANABARRO, H. M. VIANA, S. SCHOLZ et R. A. SIMÃO. « Surface Lignin Removal on Coir Fibers by Plasma Treatment for Improved Adhesion in Thermoplastic Starch Composites ». In : *Carbohydrate Polymers* 165 (1^{er} juin 2017), p. 429–436. DOI : [10.1016/j.carbpol.2017.02.042](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.042) (cf. p. 249).
- [40] E. T. DENISOV. « Mechanisms of the Reactions of Radicals with Ozone ». In : *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics* 2.1 (1^{er} fév. 2008), p. 58–66. DOI : [10.1134/S1990793108010090](https://doi.org/10.1134/S1990793108010090) (cf. p. 263).
- [41] E. DENISOV, O. SARKISOV et G. I. LIKHTENSHEIN. *Chemical Kinetics: Fundamentals and Recent Developments*. Elsevier, 23 mai 2003. 567 p. (cf. p. 227).
- [42] G. R. DEY, A. SHARMA, K. K. PUSHPA et T. N. DAS. « Variable Products in Dielectric-Barrier Discharge Assisted Benzene Oxidation ». In : *Journal of Hazardous Materials* 178.1–3 (15 juin 2010), p. 693–698. DOI : [10.1016/j.jhazmat.2010.01.143](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.143) (cf. p. 27).
- [43] W. A. DIETZ. « Response Factors for Gas Chromatographic Analyses ». In : *Journal of Chromatographic Science* 5.2 (2 jan. 1967), p. 68–71. DOI : [10.1093/chromsci/5.2.68](https://doi.org/10.1093/chromsci/5.2.68) (cf. p. 149).
- [44] J. D. DRULINER, P. J. KRUSIC, G. F. LEHR et C. A. TOLMAN. « Generation and Chemistry of Cyclohexyloxy Radicals ». In : *The Journal of Organic Chemistry* 50.26 (déc. 1985), p. 5838–5845. DOI : [10.1021/jo00350a078](https://doi.org/10.1021/jo00350a078) (cf. p. 217, 222, 239, 263, 264).
- [45] J. G. EDEN et al. « Plasma Science and Technology in the Limit of the Small: Microcavity Plasmas and Emerging Applications ». In : *IEEE Transactions on Plasma Science* 41.4 (avr. 2013), p. 661–675. DOI : [10.1109/TPS.2013.2253132](https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2253132) (cf. p. xii).
- [46] J. C. T. EIJKEL, H. STOERI et A. MANZ. « A Dc Microplasma on a Chip Employed as an Optical Emission Detector for Gas Chromatography ». In : *Analytical Chemistry* 72.11 (1^{er} juin 2000), p. 2547–2552. DOI : [10.1021/ac991380d](https://doi.org/10.1021/ac991380d) (cf. p. 23).
- [47] J. C. T. EIJKEL, H. STOERI et A. MANZ. « A Molecular Emission Detector on a Chip Employing a Direct Current Microplasma ». In : *Analytical Chemistry* 71.14 (1^{er} juil. 1999), p. 2600–2606. DOI : [10.1021/ac990257j](https://doi.org/10.1021/ac990257j) (cf. p. 23).
- [48] B. ELIASSON, C.-j. LIU et U. KOGELSCHATZ. « Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolites ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39.5 (1^{er} mai 2000), p. 1221–1227. DOI : [10.1021/ie990804r](https://doi.org/10.1021/ie990804r) (cf. p. 26).
- [49] N. M. EMANUEL', éd. *The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase*. Pergamon, 19 nov. 2013. 424 p. (cf. p. 9).
- [50] N. M. EMANUEL, G. E. ZAIKOV et Z. K. MAIZUS. *Oxidation of Organic Compounds: Medium Effects in Radical Reactions*. Elsevier, 22 oct. 2013. 628 p. (cf. p. 9).
- [51] J. K. EVJU, P. B. HOWELL, L. E. LOCASCIO, M. J. TARLOV et J. J. HICKMAN. « Atmospheric Pressure Microplasmas for Modifying Sealed Microfluidic Devices ». In : *Applied Physics Letters* 84.10 (2 mar. 2004), p. 1668–1670. DOI : [10.1063/1.1668327](https://doi.org/10.1063/1.1668327) (cf. p. 23).
- [52] K. F. LAM, E. CAO, E. SORENSEN et A. GAVRILIDIS. « Development of Multistage Distillation in a Microfluidic Chip ». In : *Lab on a Chip* 11.7 (2011), p. 1311–1317. DOI : [10.1039/C0LC00428F](https://doi.org/10.1039/C0LC00428F) (cf. p. 248).
- [53] Z. FALKENSTEIN et J. J. COOGAN. « Microdischarge Behaviour in the Silent Discharge of Nitrogen - Oxygen and Water - Air Mixtures ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 30.5 (1997), p. 817. DOI : [10.1088/0022-3727/30/5/015](https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/5/015) (cf. p. 129).
- [54] 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 ». In : *Lab on a Chip* 12.19 (2012), p. 3694–3699. DOI : [10.1039/C2LC40499K](https://doi.org/10.1039/C2LC40499K) (cf. p. 24, 90).
- [55] X. FANG, G. MARK et C. von SONNTAG. « OH Radical Formation by Ultrasound in Aqueous Solutions Part I: The Chemistry Underlying the Terephthalate Dosimeter ». In : *Ultrasonics Sonochemistry* 3.1 (1^{er} fév. 1996), p. 57–63. DOI : [10.1016/1350-4177\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/1350-4177(95)00032-1) (cf. p. 50).
- [56] A. FRIDMAN, A. CHIROKOV et A. GUTSOL. « Non-Thermal Atmospheric Pressure Discharges ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.2 (21 jan. 2005), R1–R24. DOI : [10.1088/0022-3727/38/2/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01) (cf. p. 16–18, 21, 76).

- [57] J. FRIEDRICH. « Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View ». In : *Plasma Processes and Polymers* 8.9 (22 sept. 2011), p. 783–802. DOI : [10.1002/ppap.201100038](https://doi.org/10.1002/ppap.201100038) (cf. p. 27).
- [58] S. GHOSH, T. LIU, M. BILICI, J. COLE, I.-M. HUANG, D. STAACK, D. MARIOTTI et R. M. SANKARAN. « Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge with Capillary Injection for Gas-Phase Nanoparticle Synthesis ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.31 (2015), p. 314003. DOI : [10.1088/0022-3727/48/31/314003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/31/314003) (cf. p. 13).
- [59] R. GOPINATH et B. K. PATEL. « A Catalytic Oxidative Esterification of Aldehydes Using V2O5-H2O2 ». In : *Organic Letters* 2.5 (1^{er} mar. 2000), p. 577–579. DOI : [10.1021/o1990383+](https://doi.org/10.1021/o1990383+) (cf. p. 238).
- [60] V. GOVINDAN et A. K. SURESH. « Modeling Liquid-Phase Cyclohexane Oxidation ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.21 (oct. 2007), p. 6891–6898. DOI : [10.1021/ie070365t](https://doi.org/10.1021/ie070365t) (cf. p. 216, 264).
- [61] D. GUPTA et B. ANTONY. « Electron Impact Ionization of Cycloalkanes, Aldehydes, and Ketones ». In : *The Journal of Chemical Physics* 141.5 (4 août 2014), p. 054303. DOI : [10.1063/1.4891472](https://doi.org/10.1063/1.4891472) (cf. p. 241).
- [62] S. GURUVENKET, G. M. RAO, M. KOMATH et A. M. RAICHUR. « Plasma Surface Modification of Polystyrene and Polyethylene ». In : *Applied Surface Science* 236.1 (15 sept. 2004), p. 278–284. DOI : [10.1016/j.apsusc.2004.04.033](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.04.033) (cf. p. 13).
- [63] B. GUTMANN, D. CANTILLO et C. O. KAPPE. « Continuous-Flow Technology—A Tool for the Safe Manufacturing of Active Pharmaceutical Ingredients ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 54.23 (1^{er} juin 2015), p. 6688–6728. DOI : [10.1002/anie.201409318](https://doi.org/10.1002/anie.201409318) (cf. p. xii).
- [64] K. HANDIQUE, B. P. GOGOI, D. T. BURKE, C. H. MASTRANGELO et M. A. BURNS. « Microfluidic Flow Control Using Selective Hydrophobic Patterning ». In : sous la dir. de K. H. CHAU et P. J. FRENCH. 5 sept. 1997, p. 185. DOI : [10.1117/12.284515](https://doi.org/10.1117/12.284515) (cf. p. 46).
- [65] I. HERMANS, P. A. JACOBS et J. PEETERS. « Understanding the Autoxidation of Hydrocarbons at the Molecular Level and Consequences for Catalysis ». In : *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 251.1-2 (mai 2006), p. 221–228. DOI : [10.1016/j.molcata.2006.02.005](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.005) (cf. p. 10, 11, 226, 241, 263).
- [66] I. HERMANS, T. L. NGUYEN, P. A. JACOBS et J. PEETERS. « Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment ». In : *ChemPhysChem* 6.4 (15 avr. 2005), p. 637–645. DOI : [10.1002/cphc.200400211](https://doi.org/10.1002/cphc.200400211) (cf. p. 10, 263, 264).
- [67] I. HERMANS, J. PEETERS et P. A. JACOBS. « Autoxidation of Ethylbenzene: The Mechanism Elucidated ». In : *The Journal of Organic Chemistry* 72.8 (1^{er} avr. 2007), p. 3057–3064. DOI : [10.1021/jo070040m](https://doi.org/10.1021/jo070040m) (cf. p. 10, 263).
- [68] V. HESSEL, A. ANASTASOPOULOU, Q. WANG, G. KOLB et J. LANG. « Energy, Catalyst and Reactor Considerations for (near)-Industrial Plasma Processing and Learning for Nitrogen-Fixation Reactions ». In : *Catalysis Today. Recent Advances in Plasma and Catalysis (ISPCEM 2012)* 211 (1^{er} août 2013), p. 9–28. DOI : [10.1016/j.cattod.2013.04.005](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.005) (cf. p. 26, 27).
- [69] V. HESSEL, P. ANGELI, A. GAVRIILIDIS et H. LÖWE. « Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors: Contacting Principles and Applications ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.25 (1^{er} déc. 2005), p. 9750–9769. DOI : [10.1021/ie0503139](https://doi.org/10.1021/ie0503139) (cf. p. 5).
- [70] A. HIBARA, S. IWAYAMA, S. MATSUOKA, M. UENO, Y. KIKUTANI, M. TOKESHI et T. KITAMORI. « Surface Modification Method of Microchannels for Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchips ». In : *Analytical Chemistry* 77.3 (1^{er} fév. 2005), p. 943–947. DOI : [10.1021/ac0490088](https://doi.org/10.1021/ac0490088) (cf. p. 46, 47, 49).
- [71] F. HOCHART, J. LEVALOIS-MITJAVILLE et R. DE JAEGER. « Application of a Cold Plasma Process for Polymerization and Copolymerization of Fluorinated and Hydrogenated (Meth)Acrylates ». In : *Polymer* 41.9 (avr. 2000), p. 3159–3166. DOI : [10.1016/S0032-3861\(99\)00496-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00496-6) (cf. p. 27).
- [72] O. HORIE, P. NEEB, S. LIMBACH et G. K. MOORTGAT. « Formation of Formic Acid and Organic Peroxides in the Ozonolysis of Ethene with Added Water Vapour ». In : *Geophysical Research Letters* 21.14 (1^{er} juil. 1994), p. 1523–1526. DOI : [10.1029/94GL01174](https://doi.org/10.1029/94GL01174) (cf. p. 235, 236).
- [73] K. HOYERMANN, S. MAARFELD, F. NACKE, J. NOTHDURFT, M. OLZMANN, J. WEHMEYER, O. WELZ et T. ZEUCH. « Rate Coefficients for Cycloalkyl + O Reactions and Product Branching in the Decomposition of Chemically Activated Cycloalkoxy Radicals: An Experimental and Theoretical Study ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.31 (2010), p. 8953–8967. DOI : [10.1039/B925920A](https://doi.org/10.1039/B925920A) (cf. p. 233, 234, 263).
- [74] K. C. HSIEH, H. WANG et B. R. LOCKE. « Analysis of Electrical Discharge Plasma in a Gas-Liquid Flow Reactor Using Optical Emission Spectroscopy and the Formation of Hydrogen Peroxide ». In : *Plasma Processes and Polymers* 13.9 (11 mar. 2016), p. 908–917. DOI : [10.1002/ppap.201500204](https://doi.org/10.1002/ppap.201500204) (cf. p. 191).
- [75] K. HSIEH, H. WANG et B. R. LOCKE. « Analysis of a Gas-Liquid Film Plasma Reactor for Organic Compound Oxidation ». In : *Journal of Hazardous Materials* 317 (5 nov. 2016), p. 188–197. DOI : [10.1016/j.jhazmat.2016.05.053](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.053) (cf. p. 191).

- [76] D. HUH, C.-H. KUO, J. B. GROTBORG et S. TAKAYAMA. « Gas-Liquid Two-Phase Flow Patterns in Rectangular Polymeric Microchannels: Effect of Surface Wetting Properties ». In : *New Journal of Physics* 11.7 (2009), p. 075034. DOI : [10.1088/1367-2630/11/7/075034](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/7/075034) (cf. p. 45).
- [77] T. IHARA, T. OURO, T. OCHIAI, M. KIBOKU et Y. IRIYAMA. « Formation of Methanol by Microwave-Plasma Reduction of CO₂ with H₂O ». In : *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 69.1 (1996), p. 241–244. DOI : [10.1246/bcsj.69.241](https://doi.org/10.1246/bcsj.69.241) (cf. p. 27).
- [78] A. INDARTO, H. LEE, J.-W. CHOI et H. K. SONG. « Partial Oxidation of Methane with Yttria-Stabilized Zirconia Catalyst in a Dielectric Barrier Discharge ». In : *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30.17 (29 juil. 2008), p. 1628–1636. DOI : [10.1080/15567030701268385](https://doi.org/10.1080/15567030701268385) (cf. p. 27).
- [79] 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 ». In : *Journal of Rare Earths* 24.5 (oct. 2006), p. 513–518. DOI : [10.1016/S1002-0721\(06\)60154-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(06)60154-3) (cf. p. 26).
- [80] C. Q. JIAO et S. F. ADAMS. « Electron Ionization of Selected Cyclohexanes ». In : *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 44.17 (2011), p. 175209. DOI : [10.1088/0953-4075/44/17/175209](https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/17/175209) (cf. p. 229, 230, 241).
- [81] S. KANAZAWA, M. KOGOMA, T. MORIWAKI et S. OKAZAKI. « Stable Glow Plasma at Atmospheric Pressure ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 21.5 (1988), p. 838. DOI : [10.1088/0022-3727/21/5/028](https://doi.org/10.1088/0022-3727/21/5/028) (cf. p. 108).
- [82] A. R. KATRITZKY, E. S. IGNATCHENKO, R. A. BARCOCK, V. S. LOBANOV et M. KARELSON. « Prediction of Gas Chromatographic Retention Times and Response Factors Using a General Qualitative Structure-Property Relationships Treatment ». In : *Analytical Chemistry* 66.11 (juin 1994), p. 1799–1807. DOI : [10.1021/ac00083a005](https://doi.org/10.1021/ac00083a005) (cf. p. 148).
- [83] P. J. A. KENIS, R. F. ISMAGILOV et G. M. WHITESIDES. « Microfabrication Inside Capillaries Using Multi-phase Laminar Flow Patterning ». In : *Science* 285.5424 (2 juil. 1999), p. 83–85. DOI : [10.1126/science.285.5424.83](https://doi.org/10.1126/science.285.5424.83). pmid : [10390366](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10390366/) (cf. p. 45).
- [84] H. KERSTEN, H. DEUTSCH, H. STEFFEN, G. KROESEN et R. HIPPLER. « The Energy Balance at Substrate Surfaces during Plasma Processing ». In : *Vacuum* 63.3 (août 2001), p. 385–431. DOI : [10.1016/S0042-207X\(01\)00350-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00350-5) (cf. p. 128).
- [85] H.-H. KIM. « Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects ». In : *Plasma Processes and Polymers* 1.2 (24 sept. 2004), p. 91–110. DOI : [10.1002/ppap.200400028](https://doi.org/10.1002/ppap.200400028) (cf. p. 13).
- [86] H.-H. KIM, Y. TERAMOTO, A. OGATA, H. TAKAGI et T. NANBA. « Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 36.1 (16 oct. 2015), p. 45–72. DOI : [10.1007/s11090-015-9652-7](https://doi.org/10.1007/s11090-015-9652-7) (cf. p. 13).
- [87] M. H. KIM, J. H. CHO, S. B. BAN, R. Y. CHOI, E. J. KWON, S.-J. PARK et J. G. EDEN. « Efficient Generation of Ozone in Arrays of Microchannel Plasmas ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.30 (2013), p. 305201. DOI : [10.1088/0022-3727/46/30/305201](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/30/305201) (cf. p. 13, 24, 90).
- [88] P. KIM et R. B. TIMMONS. « The Kinetics of the Reaction of O(3P) and D Atoms with Cyclohexane ». In : *International Journal of Chemical Kinetics* 7.1 (1^{er} jan. 1975), p. 143–157. DOI : [10.1002/kin.550070114](https://doi.org/10.1002/kin.550070114) (cf. p. 235).
- [89] S. H. KIM, Y. YANG, M. KIM, S.-W. NAM, K.-M. LEE, N. Y. LEE, Y. S. KIM et S. PARK. « Simple Route to Hydrophilic Microfluidic Chip Fabrication Using an Ultraviolet (UV)-Cured Polymer ». In : *Advanced Functional Materials* 17.17 (23 nov. 2007), p. 3493–3498. DOI : [10.1002/adfm.200601203](https://doi.org/10.1002/adfm.200601203) (cf. p. 5).
- [90] A. KLEMENC, H. HINTENBERGER et H. HÖFER. « Über Den Entladungsvorgang in Einer Siemens-Ozonröhre ». In : *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 43.8 (1937), p. 708–712 (cf. p. 19).
- [91] S. KNAUST, M. ANDERSSON, K. HJORT et L. KLINTBERG. « Influence of Surface Modifications and Channel Structure for Microflows of Supercritical Carbon Dioxide and Water ». In : *Journal of Supercritical Fluids* 107 (jan. 2016). WOS:000366077100077, p. 649–656. DOI : [10.1016/j.supflu.2015.07.027](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.027) (cf. p. 47, 49).
- [92] J. KOBAYASHI, Y. MORI, K. OKAMOTO, R. AKIYAMA, M. UENO, T. KITAMORI et S. KOBAYASHI. « A Microfluidic Device for Conducting Gas-Liquid-Solid Hydrogenation Reactions ». In : *Science* 304.5675 (28 mai 2004), p. 1305–1308. DOI : [10.1126/science.1096956](https://doi.org/10.1126/science.1096956). pmid : [15166375](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15166375/) (cf. p. 45).
- [93] U. KOGELSCHATZ. « Advanced Ozone Generation ». In : *Process Technologies for Water Treatment*. Earlier Brown Boveri Symposia. Springer US, 1988, p. 87–118. DOI : [10.1007/978-1-4684-8556-1_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8556-1_9) (cf. p. 13, 204).
- [94] U. KOGELSCHATZ. « Collective Phenomena in Volume and Surface Barrier Discharges ». In : *Journal of Physics: Conference Series* 257.1 (2010), p. 012015. DOI : [10.1088/1742-6596/257/1/012015](https://doi.org/10.1088/1742-6596/257/1/012015) (cf. p. 76).

- [95] U. KOGELSCHATZ. « Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23.1 (mar. 2003), p. 1–46. DOI : [10.1023/A:1022470901385](https://doi.org/10.1023/A:1022470901385) (cf. p. 16).
- [96] J. KOPPITZ. « Image Converter and Intensifier Investigations on Luminous Fronts (Ionizing Waves) in Nitrogen Discharges in a Homogeneous Field ». In : *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie A* 26.4 (1971). WOS:A1971J239500012, p. 700–+ (cf. p. 21).
- [97] 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 ». In : *Journal of Applied Physics* 110.1 (1^{er} juil. 2011), p. 013305. DOI : [10.1063/1.3603030](https://doi.org/10.1063/1.3603030) (cf. p. 76, 129).
- [98] S. V. KUDRYASHOV, A. N. OCHERED'KO, G. S. SHCHEGOLEVA et A. Y. RYABOV. « Oxidation of Propylene with Air in Barrier Discharge in the Presence of Octane ». In : *Russian Journal of Applied Chemistry* 84.8 (21 sept. 2011), p. 1404–1407. DOI : [10.1134/S1070427211080180](https://doi.org/10.1134/S1070427211080180) (cf. p. 144).
- [99] S. V. KUDRYASHOV, S. A. PEREVEZENTSEV, A. Y. 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 ». In : *Petroleum Chemistry* 52.1 (26 jan. 2012), p. 60–64. DOI : [10.1134/S0965544112010057](https://doi.org/10.1134/S0965544112010057) (cf. p. 144).
- [100] S. V. KUDRYASHOV, A. Y. RYABOV, G. S. SHCHEGOLEVA, V. Y. SAVINYKH et A. I. SUSLOV. « Oxidative Conversion of Cyclohexane in Discharge Plasma Maintained with Different High-Voltage Power Sources ». In : *High Energy Chemistry* 42.1 (18 jan. 2011), p. 51–55. DOI : [10.1134/S0018143908010104](https://doi.org/10.1134/S0018143908010104) (cf. p. 144).
- [101] S. V. KUDRYASHOV, A. Y. RYABOV, E. E. SIROTKINA et G. S. SHCHEGOLEVA. « Oxidation of Cyclohexene in the Presence of Alkanes in a Barrier Discharge Plasma ». In : *High Energy Chemistry* 37.3 (mai 2003), p. 184–186. DOI : [10.1023/A:1024103420667](https://doi.org/10.1023/A:1024103420667) (cf. p. 144).
- [102] S. V. KUDRYASHOV, A. Y. RYABOV, E. E. SIROTKINA et G. S. SHCHEGOLEVA. « Transformations of N-Hexane and Cyclohexane by Barrier Discharge Processing in Inert Gases ». In : *High Energy Chemistry* 35.2 (mar. 2001), p. 120–122. DOI : [10.1023/A:1004125607204](https://doi.org/10.1023/A:1004125607204) (cf. p. 144).
- [103] S. V. KUDRYASHOV, G. S. SHCHEGOLEVA, A. Y. RYABOV et E. E. SIROTKINA. « Simulation of the Kinetics of Cyclohexane Oxidation in a Barrier Discharge Reactor ». In : *High Energy Chemistry* 36.5 (sept. 2002), p. 349–354. DOI : [10.1023/A:1020254818916](https://doi.org/10.1023/A:1020254818916) (cf. p. 144, 191, 192, 223, 262, 263).
- [104] S. V. KUDRYASHOV, G. S. SHCHEGOLEVA, E. E. SIROTKINA et A. Y. RYABOV. « Oxidation of Hydrocarbons in a Barrier Discharge Reactor ». In : *High Energy Chemistry* 34.2 (mar. 2000), p. 112–115. DOI : [10.1007/BF02761839](https://doi.org/10.1007/BF02761839) (cf. p. 27, 144, 191, 192).
- [105] K. R. KULL, M. L. STEEN et E. R. FISHER. « Surface Modification with Nitrogen-Containing Plasmas to Produce Hydrophilic, Low-Fouling Membranes ». In : *Journal of Membrane Science* 246.2 (15 jan. 2005), p. 203–215. DOI : [10.1016/j.memsci.2004.08.019](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.019) (cf. p. 13).
- [106] M. M. KURAICA, B. M. OBRADOVIĆ, D. MANOJLOVIĆ, D. R. OSTOJIĆ et J. PURIĆ. « Ozonized Water Generator Based on Coaxial Dielectric-Barrier-Discharge in Air ». In : *Vacuum. The 4th International Symposium on Applied Plasma Science* 73.3 (19 avr. 2004), p. 705–708. DOI : [10.1016/j.vacuum.2003.12.093](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.093) (cf. p. 34).
- [107] K. F. LAM, E. SORENSEN et A. GAVRIILIDIS. « Towards an Understanding of the Effects of Operating Conditions on Separation by Microfluidic Distillation ». In : *Chemical Engineering Science* 66.10 (15 mai 2011), p. 2098–2106. DOI : [10.1016/j.ces.2011.02.013](https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.013) (cf. p. 6, 248).
- [108] K. F. LAM, E. SORENSEN et A. GAVRIILIDIS. « Review on Gas-Liquid Separations in Microchannel Devices ». In : *Chemical Engineering Research and Design. The 60th Anniversary of the European Federation of Chemical Engineering (EFCE)* 91.10 (oct. 2013), p. 1941–1953. DOI : [10.1016/j.cherd.2013.07.031](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.031) (cf. p. 6).
- [109] A. LECLERC, M. ALAMÉ, D. SCHWEICH, P. POUTEAU, C. DELATTRE et C. de BELLEFON. « Gas-Liquid Selective Oxidations with Oxygen under Explosive Conditions in a Micro-Structured Reactor ». In : *Lab on a Chip* 8.5 (2008), p. 814. DOI : [10.1039/b717985e](https://doi.org/10.1039/b717985e) (cf. p. 6, 34, 38, 39, 190).
- [110] D.-W. LEE, J.-H. LEE, B.-H. CHUN et K.-Y. LEE. « The Characteristics of Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen Enhanced by Pulse DC Corona at Atmospheric Pressure ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23.3 (1^{er} sept. 2003), p. 519–539. DOI : [10.1023/A:1023287016525](https://doi.org/10.1023/A:1023287016525) (cf. p. 27).
- [111] J. I. LEVATTE et S.-C. LIN. « Necessary Conditions for the Homogeneous Formation of Pulsed Avalanche Discharges at High Gas Pressures ». In : *Journal of Applied Physics* 51.1 (1^{er} jan. 1980), p. 210–222. DOI : [10.1063/1.327412](https://doi.org/10.1063/1.327412) (cf. p. 19, 21).
- [112] V. LIIMATAINEN, V. SARIOLA et Q. ZHOU. « Controlling Liquid Spreading Using Microfabricated Undercut Edges ». In : *Advanced Materials* 25.16 (24 avr. 2013). WOS:000318040600004, p. 2275–2278. DOI : [10.1002/adma.201204696](https://doi.org/10.1002/adma.201204696) (cf. p. 50).

- [113] J. LIM, D. R. REYES et A. MANZ. « Guiding DC Glow Discharge in Microchannels ». In : *Lab on a Chip* 3.3 (2003), p. 137–140. DOI : [10.1039/B304221A](https://doi.org/10.1039/B304221A) (cf. p. 23).
- [114] G. LIPPMANN. « Relations Entre Les Phénomènes Électriques et Capillaires ». In : *Annales de Chimie et de Physique* 5.5 (1875), p. 494–549 (cf. p. 38, 81).
- [115] C.-j. LIU, R. MALLINSON et L. LOBBAN. « Nonoxidative Methane Conversion to Acetylene over Zeolite in a Low Temperature Plasma ». In : *Journal of Catalysis* 179.1 (1^{er} oct. 1998), p. 326–334. DOI : [10.1006/jcat.1998.2225](https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2225) (cf. p. 26).
- [116] Y. LIU, W. SUN, W. WU et S. WANG. « Gas-Liquid Two-Phase Flow Distribution in Parallel Micro-Channels with Different Header and Channels' Orientations ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 112 (sept. 2017). WOS:000404198600066, p. 767–778. DOI : [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.029](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.029) (cf. p. 22).
- [117] Y.-J. LIU, X.-Z. JIANG et L. WANG. « One-Step Hydroxylation of Benzene to Phenol Induced by Glow Discharge Plasma in an Aqueous Solution ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 27.4 (24 mai 2007), p. 496–503. DOI : [10.1007/s11090-007-9059-1](https://doi.org/10.1007/s11090-007-9059-1) (cf. p. 26, 27).
- [118] K. A. LOGINOVA et V. D. KNYAZEV. « Kinetics of the Self Reaction of Cyclohexyl Radicals ». In : *Journal of Physical Chemistry A* 115.31 (11 août 2011). WOS:000293419900005, p. 8616–8622. DOI : [10.1021/jp204012w](https://doi.org/10.1021/jp204012w) (cf. p. 217, 263, 264).
- [119] S. LOMEL, L. FALK, J. M. COMMENGE, J. L. HOUZELOT et K. RAMDANI. « The Microreactor: A Systematic and Efficient Tool for the Transition from Batch to Continuous Process? » In : *Chemical Engineering Research and Design*. International Conference on Sustainable (Bio)Chemical Process Technology 84.5 (1^{er} mai 2006), p. 363–369. DOI : [10.1205/cherd05027](https://doi.org/10.1205/cherd05027) (cf. p. xii, 5).
- [120] J. H. LOZANO-PARADA et W. B. ZIMMERMAN. « The Role of Kinetics in the Design of Plasma Microreactors ». In : *Chemical Engineering Science* 65.17 (1^{er} sept. 2010), p. 4925–4930. DOI : [10.1016/j.ces.2010.03.056](https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.03.056) (cf. p. 13, 90, 204).
- [121] P. LUEHRING et A. SCHUMPE. « Gas Solubilities (Hydrogen, Helium, Nitrogen, Carbon Monoxide, Oxygen, Argon, Carbon Dioxide) in Organic Liquids at 293.2 K ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 34.2 (1^{er} avr. 1989), p. 250–252. DOI : [10.1021/je00056a029](https://doi.org/10.1021/je00056a029) (cf. p. 181, 218).
- [122] LXCAT. cites: zotero-2229. URL : <https://nl.lxcat.net/> (visité le 16/08/2018) (cf. p. 200).
- [123] D. M. ROWLEY, P. D. LIGHTFOOT, R. LESCLAUX et T. J. WALLINGTON. « UV Absorption Spectrum and Self-Reaction of Cyclohexylperoxy Radicals ». In : *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87.19 (1991), p. 3221–3226. DOI : [10.1039/FT9918703221](https://doi.org/10.1039/FT9918703221) (cf. p. 217, 264).
- [124] R. MA, Y. XU et X. ZHANG. « Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-Added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production ». In : *ChemSusChem* 8.1 (jan. 2015), p. 24–51. DOI : [10.1002/cssc.201402503](https://doi.org/10.1002/cssc.201402503) (cf. p. 249).
- [125] D. A. MAIR, E. GEIGER, A. P. PISANO, J. M. J. FRECHET et F. SVEC. « Injection Molded Microfluidic Chips Featuring Integrated Interconnects ». In : *Lab on a Chip* 6.10 (oct. 2006). WOS:000241731200019, p. 1346–1354. DOI : [10.1039/b605911b](https://doi.org/10.1039/b605911b) (cf. p. 5).
- [126] M. A. MALIK. « Water Purification by Plasmas: Which Reactors Are Most Energy Efficient? » In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 30.1 (17 nov. 2009), p. 21–31. DOI : [10.1007/s11090-009-9202-2](https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2) (cf. p. 34).
- [127] T. C. MANLEY. « The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge ». In : *Transactions of The Electrochemical Society* 84.1 (10 jan. 1943), p. 83–96. DOI : [10.1149/1.3071556](https://doi.org/10.1149/1.3071556) (cf. p. 129).
- [128] D. MARINOV, O. GUAITELLA, J. P. BOOTH et A. ROUSSEAU. « Direct Observation of Ozone Formation on SiO₂ Surfaces in O₂ Discharges ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.3 (2013), p. 032001. DOI : [10.1088/0022-3727/46/3/032001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/3/032001) (cf. p. 183).
- [129] T. MARUYAMA, T. KAJI, T. OHKAWA, K.-i. SOTOWA, H. MATSUSHITA, F. KUBOTA, N. KAMIYA, K. KUSAKABE et M. GOTO. « Intermittent Partition Walls Promote Solvent Extraction of Metal Ions in a Microfluidic Device ». In : *Analyst* 129.11 (2004), p. 1008–1013. DOI : [10.1039/B411630P](https://doi.org/10.1039/B411630P) (cf. p. 45).
- [130] T. MARUYAMA, H. MATSUSHITA, J.-i. UCHIDA, F. KUBOTA, N. KAMIYA et M. GOTO. « Liquid Membrane Operations in a Microfluidic Device for Selective Separation of Metal Ions ». In : *Analytical Chemistry* 76.15 (1^{er} août 2004), p. 4495–4500. DOI : [10.1021/ac049844h](https://doi.org/10.1021/ac049844h) (cf. p. 45).
- [131] T. MARUYAMA, J.-i. UCHIDA, T. OHKAWA, T. FUTAMI, K. KATAYAMA, K.-i. NISHIZAWA, K.-i. SOTOWA, F. KUBOTA, N. KAMIYA et M. GOTO. « Enzymatic Degradation of P-Chlorophenol in a Two-Phase Flow Microchannel System ». In : *Lab on a Chip* 3.4 (2003), p. 308–312. DOI : [10.1039/B309982B](https://doi.org/10.1039/B309982B) (cf. p. 45, 47, 61).

- [132] F. MASSINES, N. GHERARDI, N. NAUDÉ et P. SÉGUR. « Glow and Townsend Dielectric Barrier Discharge in Various Atmosphere ». In : *Plasma Physics and Controlled Fusion* 47 (12B 2005), B577. DOI : [10.1088/0741-3335/47/12B/S42](https://doi.org/10.1088/0741-3335/47/12B/S42) (cf. p. 100, 117, 119, 122, 124).
- [133] F. F. MASSINES, N. GHERARDI, N. NAUDÉ et P. SÉGUR. « Recent Advances in the Understanding of Homogeneous Dielectric Barrier Discharges ». In : *European Physical Journal: Applied Physics* 47.2 (avr. 2009), p. 1–10. DOI : [10.1051/epjap/2009064](https://doi.org/10.1051/epjap/2009064) (cf. p. 21, 22, 100, 108, 109).
- [134] Y. MATSUI, N. TAKEUCHI, K. SASAKI, R. HAYASHI et K. YASUOKA. « Experimental and Theoretical Study of Acetic-Acid Decomposition by a Pulsed Dielectric-Barrier Plasma in a Gas-Liquid Two-Phase Flow ». In : *Plasma Sources Science and Technology* 20.3 (2011), p. 034015. DOI : [10.1088/0963-0252/20/3/034015](https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034015) (cf. p. 35).
- [135] I. MATSVEEV. *Plasma Assisted Combustion, Gasification, and Pollution Control*. T. Volume 1. Methods of Plasma Generation for PAC. Outskirts Press, 2013. 538 p. URL : <https://outskirtspress.com/PACbook/> (visité le 12/03/2018) (cf. p. 13).
- [136] J. C. McDONALD, D. C. DUFFY, J. R. ANDERSON, D. T. CHIU, H. WU, O. J. A. SCHUELLER et G. M. WHITESIDES. « Fabrication of Microfluidic Systems in Poly(Dimethylsiloxane) ». In : *ELECTROPHORESIS* 21.1 (1^{er} jan. 2000), p. 27–40. DOI : [10.1002/\(SICI\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2683(20000101)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C) (cf. p. 5).
- [137] I. R. MCGOWAN et C. F. H. TIPPER. « The Slow Combustion of Cyclopentane - II. Analytical Results and Mechanism ». In : *Proc. R. Soc. Lond. A* 246.1244 (22 juil. 1958), p. 64–77. DOI : [10.1098/rspa.1958.0106](https://doi.org/10.1098/rspa.1958.0106) (cf. p. 235).
- [138] J. M. MEEK. « A Theory of Spark Discharge ». In : *Physical Review* 57.8 (15 avr. 1940), p. 722–728. DOI : [10.1103/PhysRev.57.722](https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.722) (cf. p. 21).
- [139] D. MEI et X. TU. « Conversion of CO₂ in a Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Reactor: Effects of Plasma Processing Parameters and Reactor Design ». In : *Journal of CO₂ Utilization* 19 (1^{er} mai 2017), p. 68–78. DOI : [10.1016/j.jcou.2017.02.015](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.02.015) (cf. p. 27).
- [140] M.-G. MEISEL et H. LANGHOFF. « Homogeneous High-Pressure Gas Discharge Using Semiconductor Electrodes ». In : *Applied Physics B* 64.1 (1^{er} déc. 1996), p. 41–43. DOI : [10.1007/s003400050142](https://doi.org/10.1007/s003400050142) (cf. p. 21).
- [141] J. MEURIG THOMAS et K. D. M. HARRIS. « Some of Tomorrow's Catalysts for Processing Renewable and Non-Renewable Feedstocks, Diminishing Anthropogenic Carbon Dioxide and Increasing the Production of Energy ». In : *Energy & Environmental Science* 9.3 (2016), p. 687–708. DOI : [10.1039/C5EE03461B](https://doi.org/10.1039/C5EE03461B) (cf. p. xii).
- [142] P. MICHAUD et R. CVETANOVIC. « Reaction of the Excited Oxygen Atoms O (1D₂) with Cyclopentane ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 76.9 (1972), p. 1375–1385 (cf. p. 231, 232, 235–237).
- [143] P. MICHAUD, G. PARASKEVOPOULOS et R. CVETANOVIC. « Relative Rates of the Reactions of O (1D₂) Atoms with Alkanes and Cycloalkanes ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 78.15 (1974), p. 1457–1461 (cf. p. 224, 231, 263).
- [144] E. MINTUSOV, A. SERDYUCHENKO, I. CHOI, W. R. LEMPET et I. V. ADAMOVICH. « Mechanism of Plasma Assisted Oxidation and Ignition of Ethylene-Air Flows by a Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge ». In : *Proceedings of the Combustion Institute* 32.2 (1^{er} jan. 2009), p. 3181–3188. DOI : [10.1016/j.proci.2008.05.064](https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.05.064) (cf. p. 235).
- [145] M. V. MISHIN, V. S. PROTOPOPOVA et S. E. ALEXANDROV. « Plasmachemical Synthesis in Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma ». In : *Russian Journal of General Chemistry* 85.5 (17 juin 2015), p. 1209–1221. DOI : [10.1134/S1070363215050394](https://doi.org/10.1134/S1070363215050394) (cf. p. 13).
- [146] A. MIYOSHI, J.-i. YOSHIDA, N. SHIKI, M. KOSHI et H. MATSUI. « Product Branching Fractions for the Reaction of O(3P) with Ethene ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.33 (2009), p. 7318–7323. DOI : [10.1039/B905787K](https://doi.org/10.1039/B905787K) (cf. p. 235).
- [147] R. MORENT, N. D. GEYTER, T. DESMET, P. DUBRUEL et C. LEYS. « Plasma Surface Modification of Biodegradable Polymers: A Review ». In : *Plasma Processes and Polymers* 8.3 (22 mar. 2011), p. 171–190. DOI : [10.1002/ppap.201000153](https://doi.org/10.1002/ppap.201000153) (cf. p. 13).
- [148] F. MUGELE et J.-C. BARET. « Electrowetting: From Basics to Applications ». In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.28 (2005), R705. DOI : [10.1088/0953-8984/17/28/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/28/R01) (cf. p. 38, 81).
- [149] N. NA, Y. XIA, Z. ZHU, X. ZHANG et R. G. COOKS. « Birch Reduction of Benzene in a Low-Temperature Plasma ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 48.11 (2 mar. 2009), p. 2017–2019. DOI : [10.1002/anie.200805256](https://doi.org/10.1002/anie.200805256) (cf. p. 27).
- [150] N. NAUDE et F. MASSINES. « Influence of the Surface Conductivity on the Stability of a Glow Dielectric-Barrier Discharge ». In : *IEEE Transactions on Plasma Science* 36.4 (août 2008), p. 1322–1323. DOI : [10.1109/TPS.2008.923899](https://doi.org/10.1109/TPS.2008.923899) (cf. p. 23, 100).

- [151] E. C. NEYTS. « Plasma-Surface Interactions in Plasma Catalysis ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 36.1 (16 oct. 2015), p. 185–212. DOI : [10.1007/s11090-015-9662-5](https://doi.org/10.1007/s11090-015-9662-5) (cf. p. 128, 183).
- [152] T. L. NGUYEN, L. VERECKEN, X. J. HOU, M. T. NGUYEN et J. PEETERS. « Potential Energy Surfaces, Product Distributions and Thermal Rate Coefficients of the Reaction of O(3P) with C₂H₄(XAg): A Comprehensive Theoretical Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.33 (1^{er} août 2005), p. 7489–7499. DOI : [10.1021/jp052970k](https://doi.org/10.1021/jp052970k) (cf. p. 235).
- [153] A. Y. NIKIFOROV, A. SARANI et C. LEYS. « The Influence of Water Vapor Content on Electrical and Spectral Properties of an Atmospheric Pressure Plasma Jet ». In : *Plasma Sources Science and Technology* 20.1 (2011), p. 015014. DOI : [10.1088/0963-0252/20/1/015014](https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/1/015014) (cf. p. 96, 97).
- [154] *NIST Chemical Kinetics Database*. URL : <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> (visité le 12/08/2018) (cf. p. 200, 237, 262, 263).
- [155] T. NOZAKI, V. GOUJARD, S. YUZAWA, S. MORIYAMA, A. AĞIRAL et K. OKAZAKI. « Selective Conversion of Methane to Synthetic Fuels Using Dielectric Barrier Discharge Contacting Liquid Film ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.27 (2011), p. 274010. DOI : [10.1088/0022-3727/44/27/274010](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274010) (cf. p. 26, 27).
- [156] T. NOZAKI, N. MUTO, S. KADO et K. OKAZAKI. « Dissociation of Vibrationally Excited Methane on Ni Catalyst: Part 1. Application to Methane Steam Reforming ». In : *Catalysis Today. Plasma Technology and Catalysis* 89.1–2 (29 fév. 2004), p. 57–65. DOI : [10.1016/j.cattod.2003.11.040](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.11.040) (cf. p. 26, 27).
- [157] T. NOZAKI et K. OKAZAKI. « Non-Thermal Plasma Catalysis of Methane: Principles, Energy Efficiency, and Applications ». In : *Catalysis Today. Recent Advances in Plasma and Catalysis (ISPCEM 2012)* 211 (1^{er} août 2013), p. 29–38. DOI : [10.1016/j.cattod.2013.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.002) (cf. p. 27).
- [158] S. OKAZAKI, M. KOGOMA, M. UEHARA et Y. KIMURA. « Appearance of Stable Glow Discharge in Air, Argon, Oxygen and Nitrogen at Atmospheric Pressure Using a 50 Hz Source ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 26.5 (14 mai 1993), p. 889–892. DOI : [10.1088/0022-3727/26/5/025](https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/5/025) (cf. p. 108, 115).
- [159] J. F. OLIVER, C. HUH et S. G. MASON. « Resistance to Spreading of Liquids by Sharp Edges ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 59.3 (1^{er} mai 1977), p. 568–581. DOI : [10.1016/0021-9797\(77\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90052-2) (cf. p. 50).
- [160] F. OSHIMA, S. STAUSS, C. ISHII, D. Z. PAI et K. TERASHIMA. « Plasma Microreactor in Supercritical Xenon and Its Application to Diamondoid Synthesis ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 45.40 (2012), p. 402003. DOI : [10.1088/0022-3727/45/40/402003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/40/402003) (cf. p. 13).
- [161] P. OSSWALD, U. STRUCKMEIER, T. KASPER, K. KOHSE-HÖINGHAUS, J. WANG, T. A. COOL, N. HANSEN et P. R. WESTMORELAND. « Isomer-Specific Fuel Destruction Pathways in Rich Flames of Methyl Acetate and Ethyl Formate and Consequences for the Combustion Chemistry of Esters ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.19 (1^{er} mai 2007), p. 4093–4101. DOI : [10.1021/jp068337w](https://doi.org/10.1021/jp068337w) (cf. p. 238).
- [162] L. O'TOOLE, A. J. BECK, A. P. AMEEN, F. R. JONES et R. D. SHORT. « Radiofrequency-Induced Plasma Polymerisation of Propenoic Acid and Propanoic Acid ». In : *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91.21 (1995), p. 3907. DOI : [10.1039/ft9959103907](https://doi.org/10.1039/ft9959103907) (cf. p. 27).
- [163] G. PANOMSUWAN, A. WATTHANAPHANIT, T. ISHIZAKI et N. SAITO. « Water-Plasma-Assisted Synthesis of Black Titania Spheres with Efficient Visible-Light Photocatalytic Activity ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.21 (20 mai 2015), p. 13794–13799. DOI : [10.1039/C5CP00171D](https://doi.org/10.1039/C5CP00171D) (cf. p. 13).
- [164] F. PASCHEN. « Ueber Die Zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff Und Kohlensäure Bei Verschiedenen Drucken Erforderliche Potentialdifferenz ». In : *Annalen der Physik* 273.5 (1^{er} jan. 1889), p. 69–96. DOI : [10.1002/andp.18892730505](https://doi.org/10.1002/andp.18892730505) (cf. p. 18).
- [165] R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON. *Identification of Molecular Spectra*. Chapman and Hall, 1976 (cf. p. 14, 237).
- [166] B. M. PENETRANTE, R. M. BRUSASCO, B. T. MERRITT et G. E. VOGTLIN. « Environmental Applications of Low-Temperature Plasmas ». In : *Pure and Applied Chemistry* 71.10 (2009), p. 1829–1835. DOI : [10.1351/pac199971101829](https://doi.org/10.1351/pac199971101829) (cf. p. 13).
- [167] S. A. PEREVEZENTSEV, S. V. KUDRYASHOV, S. E. BOGANOV, A. Y. RYABOV et G. S. SHCHEGOLEVA. « Transformations of Benzene-Argon Mixture in Barrier Discharge ». In : *High Energy Chemistry* 45.1 (15 jan. 2011), p. 62–65. DOI : [10.1134/S0018143911010127](https://doi.org/10.1134/S0018143911010127) (cf. p. 144).
- [168] A. V. PHELPS et Z. L. PETROVIC. « Cold-Cathode Discharges and Breakdown in Argon: Surface and Gas Phase Production of Secondary Electrons ». In : *Plasma Sources Science and Technology* 8.3 (1999), R21. DOI : [10.1088/0963-0252/8/3/201](https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/3/201) (cf. p. 182).
- [169] J. PLATZ, J. SEHESTED, O. J. NIELSEN et T. J. WALLINGTON. « Atmospheric Chemistry of Cyclohexane: UV Spectra of c-C₆H₁₁ and (c-C₆H₁₁)O₂ Radicals, Kinetics of the Reactions of (c-C₆H₁₁)O₂ Radicals with NO and NO₂, and the Fate of the Alkoxy Radical (c-C₆H₁₁)O ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 103.15 (1^{er} avr. 1999), p. 2688–2695. DOI : [10.1021/jp984195x](https://doi.org/10.1021/jp984195x) (cf. p. 263).

- [170] R. POHORECKI, J. BALDYGA, W. MONIUK, A. KRZYSZTOFORSKI et Z. WÓJCIK. « Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane — Modeling and Industrial Scale Process Simulation ». In : *Chemical Engineering Science*. Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering Today 47.9 (8 juin 1992), p. 2559–2564. DOI : [10.1016/0009-2509\(92\)87093-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87093-6) (cf. p. 263).
- [171] S. PRAMANIK, R. R. REDDY et P. GHORAI. « Intramolecular Rearrangement of Alpha-Azidoperoxides: An Efficient Synthesis of Tert-Butyl Esters ». In : *Organic Letters* 17.6 (20 mar. 2015). WOS:000351558100012, p. 1393–1396. DOI : [10.1021/acs.orglett.5b00190](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b00190) (cf. p. 238).
- [172] L. N. PROTASOVA, M. BULUT, D. ORMEROD, A. BUEKENHOUDT, J. BERTON et C. V. STEVENS. « Latest Highlights in Liquid-Phase Reactions for Organic Synthesis in Microreactors ». In : *Organic Process Research & Development* 17.5 (17 mai 2013), p. 760–791. DOI : [10.1021/op4000169](https://doi.org/10.1021/op4000169) (cf. p. xiii).
- [173] D. R. REYES, M. M. GHANEM, G. M. WHITESIDES et A. MANZ. « Glow Discharge in Microfluidic Chips for Visible Analog Computing ». In : *Lab on a Chip* 2.2 (2002), p. 113–116. DOI : [10.1039/B200589A](https://doi.org/10.1039/B200589A) (cf. p. 23).
- [174] Y. P. RAIZER. *Gas Discharge Physic*. URL : <http://www.springer.com/us/book/9783642647604> (visité le 16/11/2015) (cf. p. 17).
- [175] J. ROTH, D. SHERMAN et S. WILKINSON. « Boundary Layer Flow Control with a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Surface Plasma ». In : *36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. American Institute of Aeronautics and Astronautics. DOI : [10.2514/6.1998-328](https://doi.org/10.2514/6.1998-328) (cf. p. 13).
- [176] D. M. ROWLEY, P. D. LIGHTFOOT, R. LESCLAUX et T. J. WALLINGTON. « Ultraviolet Absorption Spectrum and Self-Reaction of Cyclopentylperoxy Radicals ». In : *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88.10 (1992), p. 1369. DOI : [10.1039/ft9928801369](https://doi.org/10.1039/ft9928801369) (cf. p. 263).
- [177] G. SAITO et N. SAKAGUCHI. « Solution Plasma Synthesis of Si Nanoparticles ». In : *Nanotechnology* 26.23 (2015), p. 235602. DOI : [10.1088/0957-4484/26/23/235602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/23/235602) (cf. p. 13).
- [178] J. T. SCANLON et D. E. WILLIS. « Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept ». In : *Journal of Chromatographic Science* 23.8 (1^{er} août 1985), p. 333–340. DOI : [10.1093/chromsci/23.8.333](https://doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333) (cf. p. 148).
- [179] K. H. SCHOENBACH et K. BECKER. « 20 Years of Microplasma Research: A Status Report ». In : *The European Physical Journal D* 70.2 (4 fév. 2016), p. 1–22. DOI : [10.1140/epjd/e2015-60618-1](https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60618-1) (cf. p. xii).
- [180] U. SCHUCHARDT, D. CARDOSO, R. SERCHELI, R. PEREIRA, R. S. DACRUZ, M. C. GUERREIRO, D. MANDELLI, E. V. SPINACÉ et E. L. PIRES. « Cyclohexane Oxidation Continues to Be a Challenge ». In : *Applied Catalysis A: General* 211.1 (16 mar. 2001), p. 1–17. DOI : [10.1016/S0926-860X\(01\)00472-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0) (cf. p. xiii, 8).
- [181] H. SEKIGUCHI, M. ANDO et H. KOJIMA. « Study of Hydroxylation of Benzene and Toluene Using a Micro-DBD Plasma Reactor ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.11 (2005), p. 1722. DOI : [10.1088/0022-3727/38/11/013](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/11/013) (cf. p. 27, 28, 144).
- [182] R. A. SHELDON et J. K. KOCHI. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds: Mechanistic Principles...* Academic Press, 1981 (cf. p. 9).
- [183] J. SHIN et L. L. RAJA. « Run-to-Run Variations, Asymmetric Pulses, and Long Time-Scale Transient Phenomena in Dielectric-Barrier Atmospheric Pressure Glow Discharges ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 40.10 (21 mai 2007), p. 3145–3154. DOI : [10.1088/0022-3727/40/10/018](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/10/018) (cf. p. 178, 182).
- [184] W. SIEMENS. « Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten ». In : *Annalen der Physik und Chemie* 178.9 (1857), p. 66–122. DOI : [10.1002/andp.18571780905](https://doi.org/10.1002/andp.18571780905) (cf. p. 13, 19).
- [185] A. Y. STARIKOVSKII, A. A. NIKIPELOV, M. M. NUDNOVA et D. V. ROUPASSOV. « SDBD Plasma Actuator with Nanosecond Pulse-Periodic Discharge ». In : *Plasma Sources Science and Technology* 18.3 (2009), p. 034015. DOI : [10.1088/0963-0252/18/3/034015](https://doi.org/10.1088/0963-0252/18/3/034015) (cf. p. 76).
- [186] A. STREITWIESER et H. R. WARD. « Organic Compounds in Microwave Discharge ». In : *Journal of the American Chemical Society* 84.6 (1^{er} mar. 1962), p. 1065–1066. DOI : [10.1021/ja00865a048](https://doi.org/10.1021/ja00865a048) (cf. p. 27, 144).
- [187] H. SUHR. « Applications and Trends of Nonequilibrium Plasma Chemistry with Organic and Organometallic Compounds ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 9.1 (1^{er} mar. 1989), 7S–28S. DOI : [10.1007/BF01015871](https://doi.org/10.1007/BF01015871) (cf. p. 27).
- [188] H. SUHR. « Organic Syntheses under Plasma Conditions ». In : *Pure and Applied Chemistry* 39.3 (1^{er} jan. 1974), p. 395–414. DOI : [10.1351/pac197439030395](https://doi.org/10.1351/pac197439030395) (cf. p. 27, 144).
- [189] H. SUHR. « Application of Nonequilibrium Plasmas in Organic Chemistry ». In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 3.1 (1^{er} mar. 1983), p. 1–61. DOI : [10.1007/BF00566027](https://doi.org/10.1007/BF00566027) (cf. p. 27).
- [190] H. SUHR. « Organic Reactions in the Plasma of Glow Discharges ». In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 10.6 (1^{er} juin 1971), p. 422–422. DOI : [10.1002/anie.197104221](https://doi.org/10.1002/anie.197104221) (cf. p. 27, 144).

- [191] D. L. SUN, R. Y. HONG, F. WANG, J. Y. LIU et M. RAJESH KUMAR. « Synthesis and Modification of Carbon Nanomaterials via AC Arc and Dielectric Barrier Discharge Plasma ». In : *Chemical Engineering Journal* 283 (1^{er} jan. 2016), p. 9–20. DOI : [10.1016/j.cej.2015.07.023](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.023) (cf. p. 13).
- [192] S. H. SUNG, I. C. HWANG, S.-J. PARK et J. G. EDEN. « Interchannel Optical Coupling within Arrays of Linear Microplasmas Generated in 25-200um Wide Glass Channels ». In : *Applied Physics Letters* 97.23 (6 déc. 2010), p. 231502. DOI : [10.1063/1.3505498](https://doi.org/10.1063/1.3505498) (cf. p. 90).
- [193] A. K. SURESH, M. M. SHARMA et T. SRIDHAR. « Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39.11 (1^{er} nov. 2000), p. 3958–3997. DOI : [10.1021/ie0002733](https://doi.org/10.1021/ie0002733) (cf. p. 7–9).
- [194] M. SURMEIAN, M. N. SLYADNEV, H. HISAMOTO, A. HIBARA, K. UCHIYAMA et T. KITAMORI. « Three-Layer Flow Membrane System on a Microchip for Investigation of Molecular Transport ». In : *Analytical Chemistry* 74.9 (1^{er} mai 2002), p. 2014–2020. DOI : [10.1021/ac0112317](https://doi.org/10.1021/ac0112317) (cf. p. 45).
- [195] D. SYOMIN et B. E. KOEL. « Probing the Reactivity of C-6-Hydrocarbons on Au Surfaces: Cyclohexane, Cyclohexyl and Cyclohexene on Au(111) ». In : *Surface Science* 498.1-2 (1^{er} fév. 2002). WOS:000173827800013, p. 61–73. DOI : [10.1016/S0039-6028\(01\)01514-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01514-X) (cf. p. 100).
- [196] S. C. TERRY, J. H. JERMAN et J. B. ANGELL. « A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer ». In : *IEEE Transactions on Electron Devices* 26.12 (déc. 1979), p. 1880–1886. DOI : [10.1109/T-ED.1979.19791](https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19791) (cf. p. 4).
- [197] M. TEZUKA et M. IWASAKI. « Aromatic Cyanation in Contact Glow Discharge Electrolysis of Acetonitrile ». In : *Thin Solid Films*. Proceedings of the 14th Symposium on Plasma Science for Materials 407.1–2 (22 mar. 2002), p. 169–173. DOI : [10.1016/S0040-6090\(02\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00034-2) (cf. p. 27).
- [198] F. O. THOMAS, T. C. CORKE, M. IQBAL, A. KOZLOV et D. SCHATZMAN. « Optimization of Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators for Active Aerodynamic Flow Control ». In : *AIAA Journal* 47.9 (2009), p. 2169–2178. DOI : [10.2514/1.41588](https://doi.org/10.2514/1.41588) (cf. p. 13).
- [199] R. TIRUMALA, N. BENARD, E. MOREAU, M. FENOT, G. LALIZEL et E. DORIGNAC. « Temperature Characterization of Dielectric Barrier Discharge Actuators: Influence of Electrical and Geometric Parameters ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.25 (25 juin 2014), p. 255203. DOI : [10.1088/0022-3727/47/25/255203](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/25/255203) (cf. p. 128).
- [200] M. TOKESHI, T. MINAGAWA, K. UCHIYAMA, A. HIBARA, K. SATO, H. HISAMOTO et T. KITAMORI. « Continuous-Flow Chemical Processing on a Microchip by Combining Microunit Operations and a Multiphase Flow Network ». In : *Analytical Chemistry* 74.7 (1^{er} avr. 2002), p. 1565–1571. DOI : [10.1021/ac011111z](https://doi.org/10.1021/ac011111z) (cf. p. 6, 49).
- [201] B. A. TSCHAEN, J. R. SCHMINK et G. A. MOLANDER. « Pd-Catalyzed Aldehyde to Ester Conversion: A Hydrogen Transfer Approach ». In : *Organic Letters* 15.3 (1^{er} fév. 2013), p. 500–503. DOI : [10.1021/o1303298g](https://doi.org/10.1021/o1303298g) (cf. p. 238).
- [202] N. TSOLAS, R. A. YETTER et I. V. ADAMOVICH. « Kinetics of Plasma Assisted Pyrolysis and Oxidation of Ethylene. Part 2: Kinetic Modeling Studies ». In : *Combustion and Flame* 176 (1^{er} fév. 2017), p. 462–478. DOI : [10.1016/j.combustflame.2016.10.023](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.10.023) (cf. p. 224, 230, 262).
- [203] H. UCHIKE, K. MIURA, N. NAKAYAMA, T. SHINODA et Y. FUKUSHIMA. « Secondary Electron Emission Characteristics of Dielectric Materials in AC-Operated Plasma Display Panels ». In : *IEEE Transactions on Electron Devices* 23.11 (nov. 1976), p. 1211–1217. DOI : [10.1109/T-ED.1976.18581](https://doi.org/10.1109/T-ED.1976.18581) (cf. p. 18, 103).
- [204] A. ULMAN. « Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers ». In : *Chemical Reviews* 96.4 (1^{er} jan. 1996), p. 1533–1554. DOI : [10.1021/cr9502357](https://doi.org/10.1021/cr9502357) (cf. p. 46).
- [205] J. VANNESTE, T. ENNAERT, A. VANHULSEL et B. SELS. « Unconventional Pretreatment of Lignocellulose with Low-Temperature Plasma ». In : *ChemSusChem* 10.1 (10 jan. 2017), p. 14–31. DOI : [10.1002/cssc.201601381](https://doi.org/10.1002/cssc.201601381) (cf. p. 249).
- [206] G. VESER, G. FRIEDRICH, M. FREYGANG et R. ZENGERLE. « A Micro Reaction Tool for Heterogeneous Catalytic Gas Phase Reactions ». In : *Technical Digest. IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.99CH36291)*. Technical Digest. IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.99CH36291). Jan. 1999, p. 394–399. DOI : [10.1109/MEMSYS.1999.746861](https://doi.org/10.1109/MEMSYS.1999.746861) (cf. p. 6).
- [207] G. VESER. « Experimental and Theoretical Investigation of H₂ Oxidation in a High-Temperature Catalytic Microreactor ». In : *Chemical Engineering Science*. 16th International Conference on Chemical Reactor Engineering 56.4 (1^{er} fév. 2001), p. 1265–1273. DOI : [10.1016/S0009-2509\(00\)00348-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00348-1) (cf. p. 6).

- [208] P. 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 ». In : *Sensors and Actuators B: Chemical* 156.2 (1^{er} août 2011), p. 994–1001. DOI : [10.1016/j.snb.2011.02.005](https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.005) (cf. p. 60).
- [209] R. J. WANDELL et B. R. LOCKE. « Low-Power Pulsed Plasma Discharge in a Water Film Reactor ». In : *IEEE Transactions on Plasma Science* 42.10 (oct. 2014), p. 2634–2635. DOI : [10.1109/TPS.2014.2310055](https://doi.org/10.1109/TPS.2014.2310055) (cf. p. 144, 160, 191, 192).
- [210] R. WANDELL, S. BRESCH, K. HSIEH, I. ALABUGIN et B. LOCKE. « Formation of Alcohols and Carbonyl Compounds From Hexane and Cyclohexane With Water in a Liquid Film Plasma Reactor ». In : *IEEE Transactions on Plasma Science* 42.5 (mai 2014), p. 1195–1205. DOI : [10.1109/TPS.2014.2304183](https://doi.org/10.1109/TPS.2014.2304183) (cf. p. 27, 28, 191).
- [211] Y. WANG, J. H. NI, S. ZHONG, X. ZHANG, Z. LIANG, C. LIU, S.-J. PARK et J. G. EDEN. « Microplasma Mode Transition and Corresponding Propagation Characteristics Controlled by Manipulating Electric Field Strength in a Microchannel-Cavity Hybrid Structure Device ». In : *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.41 (2016), p. 415206. DOI : [10.1088/0022-3727/49/41/415206](https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/41/415206) (cf. p. 24, 27, 90, 113, 114).
- [212] N. WASHIDA et H. TAKAGI. « Reaction of Cyclohexane and Cyclohexyl Radicals with Atomic and Molecular Oxygen ». In : *Journal of the American Chemical Society* 104.1 (jan. 1982), p. 168–173. DOI : [10.1021/ja00365a031](https://doi.org/10.1021/ja00365a031) (cf. p. 233, 263).
- [213] J. WASKOENIG, D. O'CONNELL, V. SCHULZ- VON DER GATHEN, J. WINTER, S.-J. PARK et J. G. EDEN. « Spatial Dynamics of the Light Emission from a Microplasma Array ». In : *Applied Physics Letters* 92.10 (10 mar. 2008), p. 101503. DOI : [10.1063/1.2894227](https://doi.org/10.1063/1.2894227) (cf. p. 112–114).
- [214] L. WEI, D. YUAN, Y. ZHANG, Z. HU, Z. TAN, G. DONG et S. TAO. « An Analysis of the Effect of Inert Gases on Ozone Generation Using Dielectric Barrier Discharge in Oxygen ». In : *The European Physical Journal D* 68.1 (1^{er} jan. 2014), p. 17. DOI : [10.1140/epjd/e2013-40556-8](https://doi.org/10.1140/epjd/e2013-40556-8) (cf. p. 13).
- [215] J. WENGLER. « Plasma-Assisted Chemical Synthesis in a Micro-Patterned DBD Reactor ». Congrès SFGP, Nancy. 11 juil. 2017 (cf. p. i).
- [216] J. WENGLER. « Plasma-Assisted Chemical Synthesis in a Micro-Patterned Plasma Reactor ». Conférence Flow17. 4 juil. 2017 (cf. p. i).
- [217] J. WENGLER, S. OGNIER, S. AL AYOUBI et M. TATOULIAN. « Biphasic Plasma Microreactor and Method of Using the Same ». Brev. europ. 18305214 (cf. p. i).
- [218] J. WENGLER, S. OGNIER, M. ZHANG, E. LEVERNIER, C. GUYON, C. OLLIVIER, L. FENSTERBANK et M. TATOULIAN. « Microfluidic Chips for Plasma Flow Chemistry: Application to Controlled Oxidative Processes ». In : *Reaction Chemistry & Engineering* 3.6 (27 nov. 2018), p. 930–941. DOI : [10.1039/C8RE00122G](https://doi.org/10.1039/C8RE00122G) (cf. p. i).
- [219] G. M. WHITESIDES. « The Origins and the Future of Microfluidics ». In : *Nature* 442.7101 (27 juil. 2006), p. 368–73. DOI : <http://dx.doi.org.rproxy.univ-psl.fr/10.1038/nature05058> (cf. p. 3).
- [220] P. T. WIERZCHOWSKI et L. W. ZATORSKI. « Determination of Cyclo C6 and C7 Peroxides and Hydroperoxides by Gas Chromatography ». In : *Chromatographia* 51.1-2 (1^{er} jan. 2000), p. 83–86. DOI : [10.1007/BF02490700](https://doi.org/10.1007/BF02490700) (cf. p. 151–153).
- [221] C. B. WILLINGHAM, W. TAYLOR, J. M. PIGNOCCO et F. ROSSINI. « Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons ». In : *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 35.3 (1945), p. 219–244 (cf. p. 154).
- [222] R. J. WOODS et A. K. PIKAEV. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. John Wiley & Sons, 1994. 554 p. (cf. p. 25, 26).
- [223] D. WU et K. D. BAYES. « Rate Constants for the Reactions of Isobutyl, Neopentyl, Cyclopentyl, and Cyclohexyl Radicals with Molecular Oxygen ». In : *International Journal of Chemical Kinetics* 18.5 (), p. 547–554. DOI : [10.1002/kin.550180505](https://doi.org/10.1002/kin.550180505) (cf. p. 263).
- [224] Y. YAMANISHI, S. SAMESHIMA, H. KURIKI, S. SAKUMA et F. ARAI. « Transportation of Mono-Dispersed Micro-Plasma Bubble in Microfluidic Chip under Atmospheric Pressure ». In : *2013 Transducers Euro-sensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS EUROSENSORS XXVII)*. 2013 Transducers Euro-sensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS EUROSENSORS XXVII). Juin 2013, p. 1795–1798. DOI : [10.1109/Transducers.2013.6627137](https://doi.org/10.1109/Transducers.2013.6627137) (cf. p. 90).
- [225] H. YAMAZAKI et R. J. CVETANOVIĆ. « Collisional Deactivation of the Excited Singlet Oxygen Atoms and Their Insertion into the CH Bonds of Propane ». In : *The Journal of Chemical Physics* 41.12 (15 déc. 1964), p. 3703–3710. DOI : [10.1063/1.1725802](https://doi.org/10.1063/1.1725802) (cf. p. 224, 231).
- [226] C.-Y. YANG et C.-C. SHIEH. « Flow Pattern of Air-Water and Two-Phase R-134a in Small Circular Tubes ». In : *International Journal of Multiphase Flow* 27.7 (1^{er} juil. 2001), p. 1163–1177. DOI : [10.1016/S0301-9322\(00\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S0301-9322(00)00070-7) (cf. p. 45).

- [227] R. YANG, L. YU, A. ZENG et M. ZHOU. « Infrared Spectrum of the Formylperoxy Radical in Solid Argon ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 108.19 (1^{er} mai 2004), p. 4228–4231. DOI : [10.1021/jp0494786](https://doi.org/10.1021/jp0494786) (cf. p. 237).
- [228] T. YANO, I. UCHIYAMA, F. FUKAWA, K. TERANISHI et N. SHIMOMURA. « Water Treatment by Atmospheric Discharge Produced with Nanosecond Pulsed Power ». In : *IEEE International Power Modulators and High Voltage Conference, Proceedings of the 2008*. IEEE International Power Modulators and High Voltage Conference, Proceedings of the 2008. Mai 2008, p. 80–83. DOI : [10.1109/IPMC.2008.4743582](https://doi.org/10.1109/IPMC.2008.4743582) (cf. p. 34).
- [229] L. ZHANG, K. A. KITNEY, M. A. FERENAC, W. DENG et T. S. DIBBLE. « LIF Spectra of Cyclohexoxy Radical and Direct Kinetic Studies of Its Reaction with O₂ ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 108.3 (jan. 2004), p. 447–454. DOI : [10.1021/jp036891p](https://doi.org/10.1021/jp036891p) (cf. p. 233).
- [230] M. ZHANG. « Development of a Plasma Microreactor for Chemical Synthesis ». Paris 6, 22 nov. 2016. URL : <http://www.theses.fr/2016PA066646> (visité le 05/12/2017) (cf. p. xiii, 35, 63, 70).
- [231] M. ZHANG, S. OGNIER, N. TOUATI, L. BINET, C. THOMAS, P. TABELING et M. TATOULIAN. « The Development and Numerical Simulation of a Plasma Microreactor Dedicated to Chemical Synthesis ». In : *Green Processing and Synthesis* 6.1 (2017), p. 63–72. DOI : [10.1515/gps-2016-0086](https://doi.org/10.1515/gps-2016-0086) (cf. p. xiii, 35–37, 63, 64, 70).
- [232] B. ZHAO, J. S. MOORE et D. J. BEEBE. « Surface-Directed Liquid Flow Inside Microchannels ». In : *Science* 291.5506 (9 fév. 2001), p. 1023–1026. DOI : [10.1126/science.291.5506.1023](https://doi.org/10.1126/science.291.5506.1023). pmid : 11161212 (cf. p. 46–48).
- [233] B. ZHAO, D. MULKEY, W. J. BRITAIN, Z. CHEN et M. D. FOSTER. « Synthesis and Characterization of Phenol- and o-Chlorophenol-Terminated Monolayers ». In : *Langmuir* 15.20 (1^{er} sept. 1999), p. 6856–6861. DOI : [10.1021/1a9903088](https://doi.org/10.1021/1a9903088) (cf. p. 46).
- [234] B. ZHAO, N. O. L. VIERNES, J. S. MOORE et D. J. BEEBE. « Control and Applications of Immiscible Liquids in Microchannels ». In : *Journal of the American Chemical Society* 124.19 (1^{er} mai 2002), p. 5284–5285. DOI : [10.1021/ja025835j](https://doi.org/10.1021/ja025835j) (cf. p. 45, 48).
- [235] W.-J. ZHOU, R. WISCHERT, K. XUE, Y.-T. ZHENG, B. ALBELA, L. BONNEVIOT, J.-M. CLACENS, F. DE CAMPO, M. PERA-TITUS et P. WU. « Highly Selective Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane to KA Oil over Ti-MWW Catalyst: Evidence of Formation of Oxyl Radicals ». In : *ACS Catalysis* 4.1 (3 jan. 2014), p. 53–62. DOI : [10.1021/cs400757j](https://doi.org/10.1021/cs400757j) (cf. p. 8).

Sujet : Synthèse organique en micro-réacteur plasma

Résumé : Cette thèse rapporte l'intégration d'un plasma non-thermique dans une puce microfluidique. Elle estime la capacité du plasma à devenir un outil de synthèse à part entière pour une chimie « verte », grâce à des conditions douces et à l'absence de catalyseur. Peu de travaux de chimie par plasma ont traité des liquides et aucun n'a réussi à obtenir à la fois une grande conversion et une sélectivité élevée. Nous avons développé et fabriqué une puce en verre et polymère (NOA) comprenant un canal en serpentin de 1 m de long, dont la section en forme de marche stabilise un écoulement biphasique gaz-liquide. Une haute tension sinusoïdale appliquée à deux électrodes d'ITO a produit une décharge de Townsend à pression atmosphérique homogène tout au long du canal. Le comportement hydrodynamique de l'écoulement a été déterminé par une caméra CCD. Les décharges ont été caractérisées par des mesures optiques au moyen d'une caméra intensifiée et par des mesures électriques. Le traitement de cyclohexane liquide a été accompli avec un plasma d'oxygène pur. L'analyse par CPG du liquide sortant a attesté l'oxydation partielle du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol, de cyclohexanone et d'hydroperoxyde de cyclohexyle. Les conversions et sélectivités typiques qui ont été atteintes sont respectivement 10–20% et 70–80%. Une simulation numérique a été réalisée dans le but de déterminer les voies réactionnelles principales de l'oxydation ; une étude des mécanismes a été proposée. Le succès de cette fonctionnalisation contrôlée d'un alcane pourrait constituer un début de remise en cause des barrières de principe contre l'utilisation industrielle des plasma en chimie de synthèse.

Mots clés : Microfluidique, chimie en flux, plasma, DBD, cyclohexane, oxydation contrôlée

Subject : Organic synthesis in a plasma microreactor

Abstract: The present thesis relates the integration of nonthermal plasma inside a biphasic gas-liquid microfluidic chip. It evaluates the ability of plasma activation to become a synthetic tool for a greener organic chemistry operating in mild conditions and without catalyst. Few preceding works on plasma chemistry involved a liquid phase and none of them was able to handle the high reactivity of plasma to achieve both high conversion rate and selective reactions. We developed and fabricated a glass-polymer microfluidic chip comprising a one-metre-long serpentine channel, in which a parallel gas-liquid flow was stabilized thanks to a specific step-like cross-sectional shape. An AC high voltage linked to transparent ITO electrodes produced a homogeneous atmospheric pressure Townsend discharge all along the channel. We assessed the behaviour of the flow through optical observations and characterized the discharge through electrical measurements and real time intensified-CCD monitoring. Liquid cyclohexane was successfully treated with pure oxygen plasma inside our chip. The GC analysis of the outflowing liquid revealed a partial oxidation of cyclohexane into a mixture of cyclohexanol, cyclohexanone (both industrially known as "KA oil"), and cyclohexyl hydroperoxide, with a routine performance of 10–20% conversion for 70–80% selectivity. A numerical simulation was performed to identify the main reactive route and a mechanistic study was conducted. Through this controlled activation and functionalization of an alkane by means of plasma discharges, we claim to have successfully overcome some of the principle barriers towards an industrially relevant plasma chemistry.

Keywords : Microfluidics, flow chemistry, plasma, DBD, cyclohexane, partial oxidation