

Le plasma

Une source d'activation innovante pour la chimie en flux continu en réacteurs miniaturisés

Stéphanie Ognier, Mengxue Zhang, Cyril Ollivier, Louis Fensterbank et Michael Tatoulian

Résumé Les réacteurs chimiques milli- ou microstructurés suscitent depuis plusieurs années un intérêt croissant en raison du degré de contrôle inédit qu'ils peuvent apporter lors de la conduite de réactions chimiques et de la promesse d'une montée en échelle (« scale-up ») rapide obtenue par simple parallélisation. Grâce à ces réacteurs d'un genre nouveau, il devient possible également d'explorer le potentiel de sources d'activation alternatives (photons, ultrasons, plasmas, etc.) difficiles jusqu'alors à mettre en œuvre dans des réacteurs batch conventionnels. Dans cet article est montrée la possibilité de réaliser des réactions de synthèse chimique sans catalyseur et sans solvant grâce à la manipulation contrôlée d'espèces radicalaires de haute énergie. Cette innovation majeure repose sur l'association de la science des plasmas, qui permet de générer des espèces radicalaires à pression et température ambiantes par impact électronique, et de la microfluidique. À l'échelle microfluidique en effet, ce milieu chimique particulièrement réactif peut être contrôlé avec une grande précision.

Mots-clés Plasma, chimie continue, intensification des procédés.

Abstract **The plasma: a new source of activation for microstructured chemical reactors**

For a number of years, milli- or microstructured chemical reactors have attracted increasing interest because of the unprecedented level of control they provide on chemical reactions and the promise of a rapid scale-up obtained by simple parallelisation. Thanks to these new types of reactors, it is also possible to explore the potential of alternative sources of activation (photons, ultrasounds, plasmas, etc.) which were hitherto difficult to implement in conventional batch reactors. In this article, the possibility of conducting chemical synthesis reactions without catalyst and solvent is demonstrated by the controlled manipulation of high energy radical species. This major innovation is based on the combination of plasma science, which generates radical species at ambient pressure and temperature by electron impact and microfluidics. At the microfluidic scale indeed, this particularly reactive chemical medium can be controlled with great precision.

Keywords Plasma, flow chemistry, process intensification.

La chimie à petite échelle

Depuis des siècles, la chimie a toujours été conduite dans des réacteurs à l'échelle dite macroscopique qui varient de quelques millilitres à quelques litres. Des chercheurs utilisent des ballons, des erlenmeyers et des macroréacteurs pour réaliser des transformations vers de nouvelles molécules. Cependant, les chimistes de demain vont-ils continuer à toujours utiliser le même type de verrerie que leurs prédécesseurs alchimistes du XV^e siècle ?

La récente apparition du concept « lab on a chip » (laboratoire sur puce) [1] a apporté du sang frais à cette ancienne discipline. Un laboratoire sur puce intègre les différentes fonctions d'un laboratoire traditionnel – production, analyse, séparation, etc. – sur une plateforme miniaturisée, en employant des technologies comme l'électronique, l'optique, l'automatique et la microfluidique. Ces laboratoires sur puce ont été extensivement étudiés pour l'échantillonnage et l'analyse biologique : l'intégration de plusieurs procédés sur la même plateforme multiplie la capacité d'analyse de ces laboratoires.

Les laboratoires sur puce possèdent également des qualités qui attirent l'attention des chimistes. Les réactions chimiques sont conduites dans des canaux microstructurés

et en flux continu [2-4]. Le rapport surface/volume étant maximisé dans un microréacteur, les phénomènes de transfert sont intensifiés grâce à la petite dimension caractéristique du réacteur. En même temps, lorsque la longueur caractéristique du réacteur diminue, le nombre de Reynolds – nombre sans dimension qui représente le rapport des forces d'inertie et les forces de viscosité – diminue fortement. En conséquence, le régime hydrodynamique au sein d'un microréacteur étant laminaire, l'écoulement est stable et facilement répétable, ce qui permet une maîtrise parfaite du temps de séjour et des transferts de matière et de chaleur [2]. Dans la démarche d'intensification des procédés, il est essentiel également de trouver des moyens pour apporter l'énergie au bon endroit afin d'améliorer l'efficacité du procédé en termes de sélectivité et de productivité. Le dépôt d'énergie contrôlé en utilisant par exemple les ultrasons de puissance et les microondes, des faisceaux lasers, des sources photochimiques [5]... permet de promouvoir les transferts ou la réaction chimique et ouvre des perspectives importantes dans le domaine du génie chimique.

Nous présentons dans cet article un nouveau concept consistant à intégrer la technologie plasma dans des microréacteurs chimiques gaz-liquide [6]. L'idée est de générer

Encadré 1**Le plasma et sa mise en œuvre**

Le terme plasma, appelé aussi « quatrième état de la matière », a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Langmuir en 1928 par analogie avec le plasma sanguin (porteur de globules rouges et blancs), car en physique, le plasma est porteur d'électrons et d'ions. Le plasma désigne donc un gaz ionisé produit dans une décharge électrique et caractérisé par le comportement des particules chargées (électrons et ions). Les plasmas peuvent être classés en fonction de leur densité, de leur température et de leur degré d'ionisation. On parlera de plasmas chauds lorsque la température du gaz (neutre) est égale à la température des ions et des électrons (température du gaz pouvant aller de plusieurs milliers à quelques millions de degrés). Les plasmas froids sont des gaz partiellement ionisés, caractérisés par des températures allant de quelques dizaines à quelques centaines de degrés et des électrons chauds (10^3 à 10^5 K). Ce milieu partiellement ionisé est constitué essentiellement d'atomes et molécules neutres, d'électrons et de photons. Ces plasmas froids sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles, par exemple en microélectronique, en traitement de surface des matériaux, mais également pour le traitement de l'air et de l'eau.

La manière la plus simple de mettre en œuvre un plasma passe par l'application d'un champ électrique de forte intensité qui peut être obtenu en soumettant deux électrodes conductrices à une différence de potentiel électrique très importante. La difficulté est d'éviter le passage à l'arc électrique, car dans ce cas, toute l'énergie est dissipée dans l'arc électrique et n'affecte alors qu'une petite portion du gaz. On y arrive soit en maintenant le champ électrique que pendant un temps très bref (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes au maximum), soit grâce à une forte anisotropie spatiale du champ électrique obtenue en utilisant des électrodes de formes très différentes (pointe fine et plan ou fil fin et plan : on parlera alors de « décharge couronne » ou « corona »), soit en isolant à l'aide d'un matériau diélectrique l'une ou les deux électrodes (on parlera dans ce cas de « décharge à barrière diélectrique »). Il est à noter que la différence de potentiel entre les électrodes nécessaire à l'établissement du plasma croît avec la distance entre les électrodes afin d'y maintenir un champ électrique d'une valeur suffisante d'environ 20 à 30 kV par cm ; l'intégration dans les milli/microréacteurs est donc particulièrement adaptée puisque ces géométries basées sur l'utilisation de distances inter-électrodes petites nous permettent de déclencher les plasmas avec des tensions de claquage faibles de l'ordre de quelques kV.

des espèces radicalaires gazeuses de nature chimique contrôlée grâce à une décharge plasma à pression et température ambiantes. Ces espèces radicalaires vont ensuite soit réagir directement avec des réactifs en phase gazeuse – la phase liquide servant à la fois de réservoir et de phase d'extraction –, soit être transférées par diffusion vers la phase liquide afin d'initier des réactions chimiques radicalaires en phase liquide.

Comment intégrer le plasma dans un microréacteur gaz/liquide ?

Nous avons choisi d'utiliser la configuration « décharge à barrière diélectrique » (DBD, « dielectric barrier discharge ») pour la génération des décharges plasma dans le microréacteur. Une DBD est formée entre deux électrodes qui sont protégées par un matériau diélectrique, une configuration relativement facile à mettre en place dans nos microréacteurs.

Afin de pouvoir visualiser les décharges plasma au sein du microréacteur, des matériaux transparents (verre, plastique, couches minces d'oxydes, etc.) ont été choisis pour

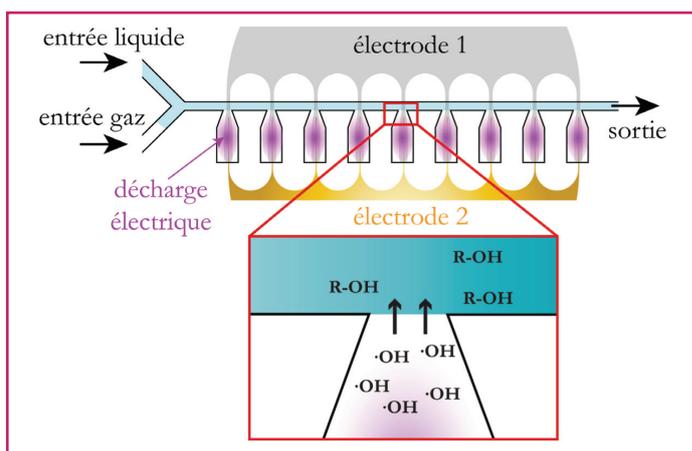


Figure 1 - Un microréacteur plasma à cavité et son fonctionnement.

former des microcanaux. Nous avons adopté la technique décrite par Bartolo *et coll.* [7] en utilisant une colle UV-sensible (Norland Optical Adhesive) pour construire les parois des microcanaux. Les deux électrodes du réacteur sont constituées de deux matériaux différents : Au et ITO/Au/ITO (appelé électrode ITO pour simplifier). L'électrode ITO est transparente, facilitant ainsi l'observation des décharges électriques par des techniques spectroscopiques.

Pour établir un écoulement gaz/liquide stable dans un microréacteur, des géométries très variées ont été proposées. Dans un premier temps, la phase gazeuse est restée immobile ; la phase liquide circule alors dans le microréacteur au voisinage de la phase gazeuse. Les électrodes se situent autour de la phase gazeuse pour la génération de décharges plasma dans les réservoirs à gaz (figure 1).

La haute tension est appliquée à l'électrode transparente ITO, tandis que l'électrode d'or est reliée à la masse. Des décharges plasma peuvent être générées à l'intérieur de la phase gazeuse dans l'espace de la cavité lorsque la tension de claquage est atteinte, pendant que la phase liquide circule dans le canal principal. L'interface gaz/liquide à l'entrée de chaque cavité reste stable grâce aux forces capillaires. Les espèces radicalaires (radicaux hydroxyles par exemple) produites dans la phase plasma peuvent soit être consommées par des réactions en phase gaz avec un réactif gazeux, soit traverser l'interface plasma/liquide et arriver en phase liquide dans le canal principal.

La première question soulevée était de savoir s'il était possible de générer des décharges plasma à l'intérieur du microréacteur avec un écoulement diphasique gaz/liquide. Pour cela, nous avons utilisé un montage expérimental composé de trois parties principales : le contrôle fluidique, le diagnostic électrique et le diagnostic optique (figure 2).

Le système fluidique fonctionne avec un régulateur de pression pour la phase gazeuse et un pousse-seringue pour la phase liquide. La phase gazeuse (argon dans cette étude) est introduite au préalable par un régulateur de pression dans le microréacteur, et la phase liquide est ensuite injectée à l'aide d'une pompe pousse-seringue. Une fois l'écoulement gaz/liquide stable établi, des signaux électriques sinusoïdaux haute tension (environ 3 kV pic à pic) sont appliqués à l'électrode ITO. Les signaux sont générés par un générateur basse fréquence et amplifiés par un amplificateur. Le diagnostic électrique se réfère à l'observation de signaux électriques dans le système. Les courants de décharge sont mesurés à l'aide d'une résistance connectée en série entre le microréacteur et la masse et suivis par un oscilloscope.

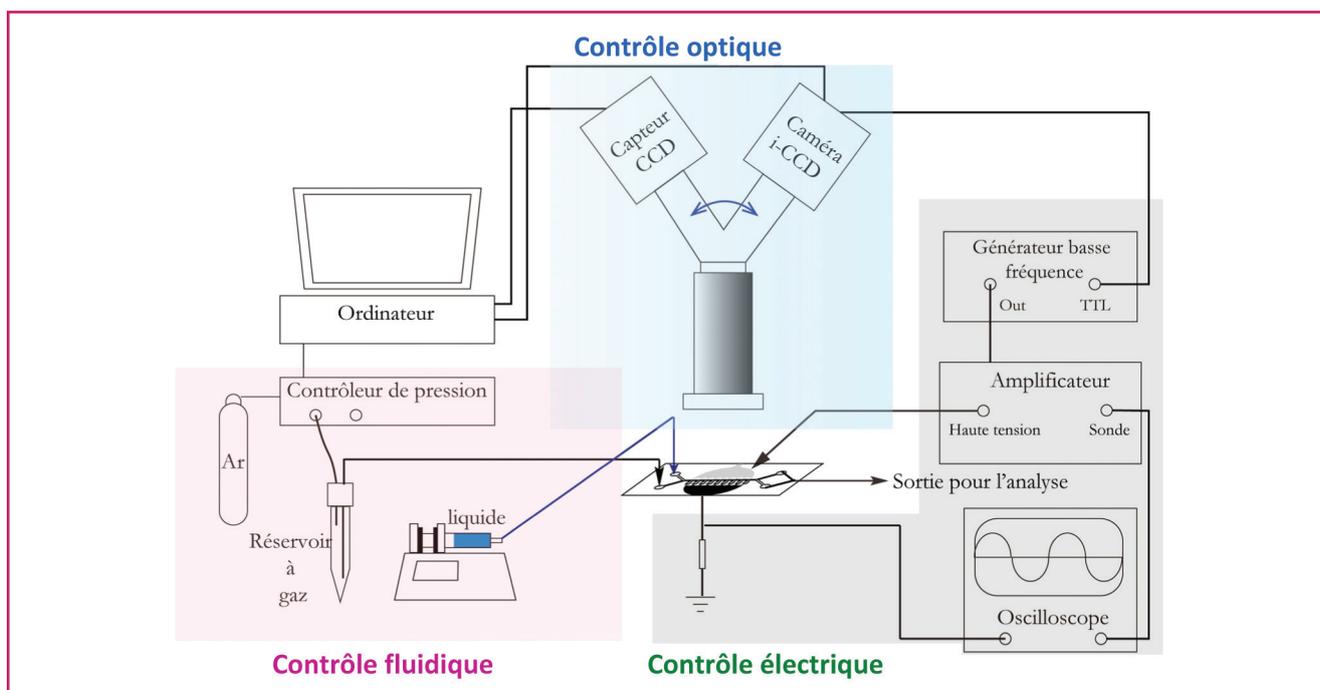


Figure 2 - Montage expérimental utilisé pour la mise en évidence des décharges plasma.

Le diagnostic optique est effectué sous champ clair ou sous champ noir. Le microscope peut être connecté à une caméra CCD sous champ clair pour l'observation de l'écoulement hydrodynamique, ou alors à une caméra CCD intensifiée (« intensified charge-coupled device » : dispositif intensifié à transfert de charge) dans l'environnement obscur pour l'observation des photons émis par la décharge.

La figure 3 témoigne de la présence des décharges électriques dans les cavités gazeuses par les signaux électriques mesurés à l'oscilloscope (a) et la lumière détectée sous champ noir par la caméra ICCD (b). Par ailleurs, des mesures obtenues par spectroscopie d'émission optique ont indiqué la présence de radicaux hydroxyle en phase gazeuse pendant les décharges.

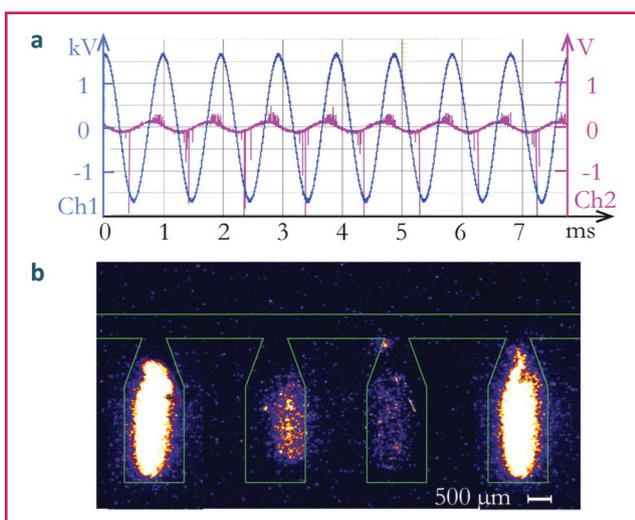


Figure 3 - Mesures électriques et optiques des décharges électriques au sein du microréacteur plasma/liquide : a) la haute tension (bleu) et les courants de décharges (rose) ; b) décharges lumineuses avec la caméra i-CCD ($V_{pk-pk} = 3,2$ kV ; $f = 1$ kHz).

Comment diffusent les espèces radicalaires dans un microréacteur plasma ?

L'un des objectifs de ces microréacteurs est de transférer des espèces radicalaires produites en phase gazeuse vers la phase liquide pour l'initiation de réactions chimiques en phase liquide. La deuxième étape de l'étude a consisté à évaluer la quantité de radicaux injectés vers la phase liquide dans un tel microréacteur. Plusieurs analyses ont été mises en place pour qualifier et quantifier le transfert de radicaux dans la phase liquide lorsque les cavités gazeuses sont remplies d'argon et que de l'eau circule en phase liquide dans le microréacteur.

Une première méthode consiste à utiliser un traceur fluorescent, la rhodamine B, dont le niveau de fluorescence dépend de l'état d'oxydation (voir encadré 2). Les radicaux $^{\bullet}OH$ transférés en phase liquide sont connus pour réagir avec des molécules de rhodamine B et oxyder des fonctions chimiques fluorescentes [8]. La figure 4 montre l'évolution de la fluorescence en phase liquide suite aux décharges en phase gazeuse : la diminution du niveau de fluorescence avec le temps de décharge indique clairement un transfert de radicaux $^{\bullet}OH$ vers la phase liquide (solution aqueuse de rhodamine B).

D'autres méthodes spectroscopiques ont été aussi utilisées pour la mise en évidence du transfert de radicaux vers la phase liquide, comme la méthode de spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) [9]. Les radicaux formés sous les décharges électriques, comme des radicaux hydroxyle, ont souvent une durée de vie trop courte (de l'ordre de la milliseconde à la seconde selon la nature chimique du milieu) pour des analyses chimiques. Une molécule de spin-trap est alors ajoutée en phase liquide pour réagir rapidement avec les radicaux instables transférés en phase liquide et former ainsi des radicaux stables pouvant être détectés par la spectroscopie RPE. En collaboration avec Laurent Binet et Nadia Touati (équipe « Physicochimie des

Matériaux Témoins de l'Histoire », Institut de Recherche de Chimie Paris), nous avons montré qu'il était possible d'identifier précisément la nature et la quantité des radicaux formés dans la décharge. Dans le cas d'une décharge générée dans de l'argon saturé en vapeur d'eau, le transfert des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{H}$ en phase aqueuse a été ainsi démontré, ouvrant de sérieuses perspectives pour le développement de nouvelles voies de synthèse chimique.

Applications d'un microréacteur plasma : vers de nouvelles voies de synthèse chimique

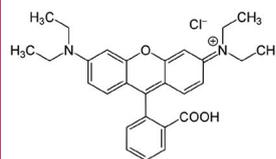
De nombreuses réactions chimiques peuvent être envisagées au sein d'un microréacteur plasma grâce à la grande variété de radicaux qu'il est possible de générer en changeant simplement la composition des phases liquide et gazeuse. Par ailleurs, nos procédés permettant de fabriquer des réacteurs « à façon », la géométrie des microréacteurs plasma gaz-liquide peut être facilement modifiée et optimisée en fonction de la réaction ciblée.

Des travaux sont en cours avec le groupe de Louis Fensterbank (Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie) pour identifier des synthèses chimiques d'intérêt. L'idée est d'explorer la réactivité de molécules modèles lorsqu'elles sont mises en contact avec des décharges plasma générées dans des milieux gazeux de composition variable (Ar/O_2 , Ar/H_2 , Ar/N_2 , etc.), afin de déterminer dans quelle mesure il est possible d'effectuer par voie radicalaire et de façon sélective des réactions d'oxydation, d'amination, de chloration ou encore de réduction. Dans ces travaux, la synthèse est effectuée en phase gazeuse et la phase liquide sert à la fois de réservoir de réactif et de phase d'extraction des produits de réaction. Les premiers résultats obtenus indiquent que dans le microréacteur plasma gaz-liquide, selon le mélange gazeux utilisé, le cyclohexane peut être soit oxydé en cyclohexanol et cyclohexanone (mélange Ar/O_2), ou oxydé en cyclohexène (mélange

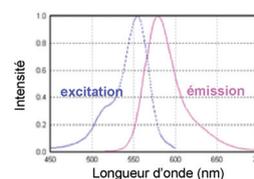
Encadré 2

Le transfert de radicaux $\bullet\text{OH}$ par la mesure de fluorescence

La rhodamine B est une molécule fluorescente : elle absorbe de la lumière à une certaine longueur d'onde et réémet de la lumière à une autre longueur d'onde. La fluorescence de la rhodamine B nous permet d'obtenir de l'information sur la quantité de radicaux $\bullet\text{OH}$ injectés vers la phase liquide.

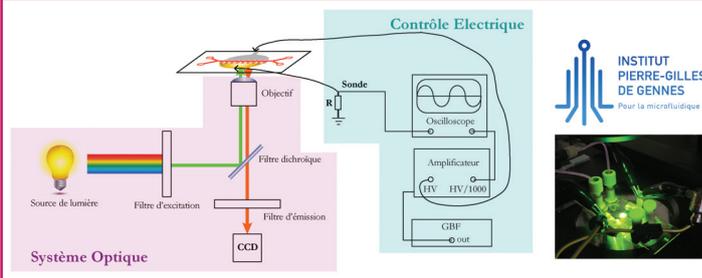


Rhodamine B



Spectres d'excitation et d'émission

Un microscope de fluorescence au sein de l'Institut Pierre Gilles de Gennes pour la microfluidique est utilisé pour réaliser la mesure de fluorescence. Le profil du transfert de radicaux à l'interface plasma/liquide est ainsi obtenu.



Ar/H_2) avec des sélectivités supérieures à 50 %, et ceci à température ambiante, sans solvant et sans catalyseur. Les performances sont très prometteuses comparativement à celles obtenues avec les procédés catalytiques conventionnels, opérant avec des températures allant de 425 à 435 K et des pressions de 10 à 20 bars, et dans lesquels les rendements en cyclohexanone et cyclohexanol sont équivalents mais avec des temps de séjour de l'ordre de l'heure [10].

En résumé, ce type de réacteur ouvre des perspectives prometteuses pour les chimistes en simplifiant les étapes conduisant aux molécules désirées, et le développement de techniques d'activation mettant en jeu les plasmas pourra permettre d'envisager de nouvelles voies réactionnelles sélectives et plus propres car sans solvant et sans catalyseur. Des études sont actuellement en cours sur l'utilisation de plasma Ar/CO_2 pour valoriser le CO_2 en l'incorporant dans des molécules organiques. Une analyse fonctionnelle préliminaire a montré la présence de deux applications principales à fort potentiel du point de vue du développement industriel, à savoir : la chimie fine, qui concerne en premier lieu la chimie de spécialité et le secteur pharmaceutique, et la chimie pour l'énergie, pour apporter des solutions innovantes où la valorisation du méthane et du CO_2 est une composante principale.

Ce travail a été réalisé avec le soutien du laboratoire d'excellence Institut Pierre-Gilles de Gennes (programme Investissements d'avenir ANR-10-IDEX-0001-02 PSL et ANR-10-LABX-31) et l'équipement d'excellence Institut Pierre-Gilles de Gennes (programme Investissements d'avenir ANR-10-EQPX-34).

Les auteurs remercient également Patrick Tabeling, directeur de l'Institut Pierre Gilles de Gennes et de l'équipe MMN de l'ESPCI,

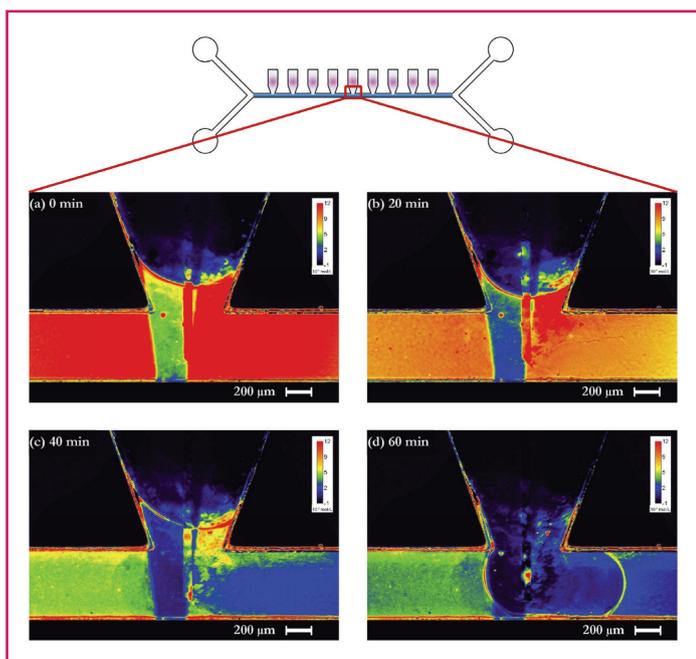


Figure 4 - Évolution de la fluorescence en phase liquide à différents temps de décharges électriques ($V_{pk-pk} = 2,6 \text{ kV}$; $f = 1 \text{ kHz}$; $c_0 = 10^{-5} \text{ mol/L}$).

pour l'accès au plateau technologique du MMN et ses nombreux conseils avisés concernant le design et la réalisation des micro-réacteurs.

Crédits photographiques : © Laurent Arduin pour Chimie Paris-Tech.

Références

- [1] Daw R., Finkelstein J., Lab on a chip, *Nature*, **2006**, 442, p. 367.
- [2] Hartman R.L., Jensen K.F., Microchemical systems for continuous-flow synthesis, *Lab. Chip*, **2009**, 9, p. 2495.
- [3] Fukuyama T., Rahman M., Sato M., Ryu I., Adventures in inner space: microflow systems for practical organic synthesis, *Synlett*, **2008**, 2, p. 151.
- [4] Geyer K., Gustafsson T., Seeberger P., Developing continuous-flow microreactors as tools for synthetic chemists, *Synlett*, **2009**, 15, p. 2382.
- [5] Coyle E.E., Oelgemöller M., Microphotochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future?, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, 7, p. 1313.
- [6] Zhang M., Ognier S., Touati N., Binet L., Thomas C., Tabeling P., Tatoulian M., The development and numerical simulation of a plasma microreactor dedicated to chemical synthesis, *Green Process. Synth.*, **2017**, 6, published online.
- [7] Bartolo D., Degré G., Nghe P., Studer V., Microfluidic stickers, *Lab. Chip*, **2008**, 8, p. 274.
- [8] Nidheesh P.V., Rajan R., Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon, *RSC Adv.*, **2016**, 6, p. 5330.
- [9] Wu H. *et al.*, Reactive oxygen species in a non-thermal plasma microjet and water system: generation, conversion, and contributions to bacteria inactivation - An analysis by electron spin resonance spectroscopy, *Plasma Process. Polym.*, **2012**, 9, p. 417.
- [10] Khirsariya P., Mewada R.K., Review of a cyclohexane oxidation reaction using heterogeneous catalyst, *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, p. 3911.



S. Ognier



M. Zhang



C. Ollivier



L. Fensterbank

Stéphanie Ognier est maître de conférences de l'UPMC où elle enseigne le génie des procédés, et membre de l'équipe « Procédés, Plasmas, Microsystèmes » à l'Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP, ENSCP-PSL Research University)*.

Mengxue Zhang est attachée temporaire d'enseignement et de recherche à l'UPMC où elle développe des milliréacteurs photochimiques. Elle a effectué sa thèse dans l'équipe « Procédés, Plasmas, Microsystèmes » à l'IRCP*.

Cyril Ollivier est directeur de recherche au CNRS au sein de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UPMC-Sorbonne Universités**, où il développe de nouvelles méthodes de synthèse en chimie radicalaire et en catalyse organométallique.

Louis Fensterbank est professeur de chimie organique à l'UPMC, responsable de l'équipe « Méthodes et applications en chimie organique » à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire**.

Michael Tatoulian (auteur correspondant) est professeur en génie des procédés à Chimie ParisTech et responsable de l'équipe « Procédés, Plasmas, Microsystèmes » à l'IRCP*. Son groupe est spécialisé dans la science et la technologie des procédés plasmas froids, en particulier leurs applications à la science des matériaux et au développement de microréacteurs plasmas pour la chimie en flux continu.



M. Tatoulian

* Chimie ParisTech, PSL Research University, UMR CNRS 8247, Institut de Recherche de Chimie Paris, Équipe « Procédés, Plasmas, Microsystèmes », École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.

Courriel : michael.tatoulian@chimie-paristech.fr

** Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, CNRS, UMR 8232, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, CC229, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

CHIMIE ET...

une collection intelligente à vocation pédagogique à mettre en toutes les mains !!

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr