

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	v
REMERCIEMENTS.....	vii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
Chapitre I : ÉTAT DE L'ART.....	5
1. Les plasmas.....	9
1.1 L'état plasma	9
1.2 Les applications des plasmas en phase gaz.....	11
1.3 Couplage plasma/catalyse en phase gaz.....	13
1.4 Production et propriétés des plasmas dans les liquides.....	15
1.4.1 Généralités	16
1.4.2 Formation et comportement des <i>streamers</i>	18
1.4.3 Effet de la nature du liquide sur une décharge immergée.....	20
1.4.4 Électrons libres et électrons solvatés	23
1.4.5 Effet de la distance inter-électrode	26
1.5 Chimie des plasmas dans les liquides	26
1.5.1 Décharges directes dans l'eau	26
1.5.2 Décharge à la surface d'un liquide.....	30
1.5.3 Décharge directe dans un liquide organique.....	31
1.5.4 Décharge à la surface d'un liquide organique	35
2. Production d'aldéhydes	36
2.1 Hydroformylation.....	37
2.2 Oxydation et déshydrogénation des alcools.....	39
3. Conclusion.....	41
Chapitre II : DÉVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET OUTILS DE CARACTÉRISATION.....	45
1. Expériences préliminaires	49
2. Simulation de la formation de <i>streamers</i> sous COMSOL Multiphysics.....	53
2.1 Modélisation des conditions de formation de <i>streamers</i>	53

2.2	Conception du réacteur par logiciel de CAO	54
2.3	Résolution du champ électrique	55
2.4	Suivi de particules chargées	57
2.5	Post-traitement	58
2.6	Vérification des résultats et conclusions	59
3.	<i>Conception du dispositif expérimental</i>	60
3.1	Source plasmagène et électrodes	60
3.2	Réacteurs chimiques	62
3.3	Diagnostics en ligne.....	64
3.3.1	Spectroscopie d'émission optique.....	64
3.3.2	Chromatographie en phase gazeuse	65
4.	<i>Identification et quantification des produits de la réaction</i>	66
4.1	Identification et quantification des produits gazeux	68
4.1.1	Identification des produits gazeux.....	68
4.1.2	Quantification des produits gazeux	70
4.2	Identification et quantification des produits en phase liquide.....	72
4.2.1	Identification des produits en phase liquide	72
4.2.2	Quantifications des produits liquides	74
4.3	Calcul des coefficients de réponse relatifs pour un détecteur à ionisation de flamme (FID) à l'aide du concept du nombre effectif de carbone	74
4.4	Spectroscopie d'émission optique de la décharge dans l'éthanol	76
5.	<i>Conclusion</i>	77
	<i>Chapitre III : Etude des décharges dans l'éthanol et le butanol</i>	81
1.	<i>Décharge plasma dans le réacteur sphérique</i>	86
1.1	Influence des paramètres électriques sur la décharge plasma dans l'éthanol	87
1.1.1	Variation des paramètres électriques.....	87
1.1.2	Calcul de la puissance électrique	89
1.1.3	Effet de la conductivité de la solution	90
1.2	Etude de l'effet de l'ajout d'un solide sur la décharge plasma dans l'éthanol.....	94
1.2.1	Décharge plasma dans l'éthanol avec l'électrode haute tension en nickel-chrome	95

1.2.1.1	Électrode ne présentant pas de fissures apparentes	95
1.2.1.2	Électrode présentant des fissures	97
1.2.1.3	Effet du solide sur la conductivité électrique du liquide	99
1.2.1.4	Conclusion sur le rôle du solide lors de la décharge plasma	100
1.2.2	Décharge plasma dans l'éthanol avec l'électrode de haute tension en tungstène	101
1.2.3	Influence de l'ajout du solide sur l'émission optique de la décharge dans l'éthanol	102
1.3	Caractérisation des solides ajoutés.....	104
1.3.1	Caractérisation de la cristallinité des solides avant et après décharges plasma	104
1.3.2	Comportement particulier de l'alumine BT0 lors de la décharge plasma	104
1.3.2.1	Effet du type d'alumine sur son comportement lors de la décharge plasma	105
1.3.2.2	Caractérisation des alumines BT0 et Puralox	107
1.3.2.3	Conclusion sur le comportement particulier de l'alumine BT0.....	110
1.4	Caractérisation de la décharge plasma dans le butanol	110
1.5	Conclusion	112
2.	<i>Décharge plasma dans le réacteur cylindrique</i>	113
2.1	Etude de l'effet de l'injection de gaz sur la décharge plasma dans le butanol	117
2.2	Influence de l'injection du gaz sur la spectroscopie d'émission optique de la décharge dans le butanol	119
2.3	Conclusion	120
	<i>Conclusion générale et perspectives</i>	123
1.	<i>Bilan du travail réalisé</i>	124
1.1	Accomplissements.....	124
1.2	Freins rencontrés	125
2.	<i>Perspectives pour la suite du projet et questions ouvertes</i>	125
	<i>Références</i>	128
	<i>Annexes</i>	137

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les recherches dans le domaine des plasmas froids en phase gazeuse ne cessent de conduire à de nouvelles applications, et ce depuis plusieurs décennies. En effet, l'obtention et le comportement de ces milieux hors équilibre sont de mieux en mieux compris et maîtrisés, ce qui permet de repousser les limites d'utilisation des plasmas froids en phase gazeuse et de développer des applications originales. Citons par exemple, les traitements de surface [1] avec notamment la modification de la mouillabilité des polymères [2], les applications liées à l'énergie avec l'élaboration de couches minces pour le photovoltaïque [3], la médecine assistée par plasma [4] ou encore la stérilisation [5]. Le couplage plasma/catalyse en phase gazeuse est également un sujet de recherches très étudié depuis plusieurs décennies. Des progrès considérables ont été accomplis sur le thème de la production d'hydrogène [6], la méthanation du CO_2 [7], le reformage des alcools [8], la synthèse de NH_3 [9] et le traitements des polluants (NO_x et SO_x) [10] [11].

Depuis environ les années 2000, les chercheurs se sont plus particulièrement intéressés à l'étude du couplage plasma-liquide qui peut se produire de deux grandes manières, i) une décharge produite en phase gazeuse et mise en contact avec une solution ou ii) une décharge produite à l'intérieur d'une solution [12]. Ces plasmas peuvent être créés à température ambiante et à pression atmosphérique au moyen de deux électrodes entre lesquelles est imposée une grande différence de potentiel, de l'ordre de plusieurs kilovolts. Dans ces plasmas, qui peuvent rester à température ambiante, sont alors créées des espèces très réactives : électrons, ions, photons, molécules excitées et radicaux libres.

Les couplages plasma-liquide sont principalement étudiés dans des solutions aqueuses. Ces décharges permettent la production de radicaux tels que $\text{HO}\cdot$ ou $\text{O}\cdot$ [13] qui se transfèrent vers la phase aqueuse et permettent de former ensuite d'autres molécules oxydantes à plus longue durée de vie comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ceci rend possible les réactions d'oxydation qui permettent la dégradation des polluants [14] [15] ou la production de l'eau activée par plasma [16] pour des applications dans le domaine de l'agriculture et de la désinfection.

Contrairement au couplage plasma/catalyse en phase gazeuse, le couplage plasma/catalyse en phase liquide est très peu étudié et développé. La question sous-jacente à laquelle la communauté scientifique doit répondre porte sur la faisabilité et l'efficacité d'un tel couplage. Est-il possible d'avoir une synergie entre la capacité des plasmas à produire des espèces excitées et la chimie de surface des catalyseurs à favoriser certaines réactions ? Un des aspects de ce travail de thèse est de tenter d'apporter des éléments de réponses à cette question.

Les réactions chimiques conventionnelles sont mises en œuvre en chauffant le milieu réactionnel à une certaine température. Afin de gagner en temps de production ou en efficacité énergétique, des procédés plus innovants sont mis en œuvre où l'énergie est apportée au système par micro-onde [17], par cavitation [18] et comme cité précédemment par plasma. En plus d'apporter de l'énergie, ces différents moyens innovants peuvent changer également les mécanismes réactionnels. Comme les plasmas peuvent être réalisés dans des conditions standard (pression atmosphérique, température ambiante), le besoin d'installations coûteuses ou d'énergie pour le chauffage est réduit. L'utilisation des plasmas en chimie peut donc aller dans le sens d'une chimie plus « verte » en réduisant la consommation d'énergie des procédés. Le plasma peut en outre créer, grâce à ses propriétés physiques particulières, des espèces qui sont difficiles voire impossibles à produire par des moyens plus conventionnels. Nous nous attendons alors à observer par voie plasma des réactions chimiques différentes, ainsi que de potentiels nouveaux chemins réactionnels qui pourraient simplifier des protocoles de synthèse actuellement complexes.

Dans les faits, l'utilisation des plasmas en chimie organique est restée marginale, et la principale utilisation réside dans l'oxydation complète des molécules organiques, c'est-à-dire dans le domaine de la dépollution. La raison en est la faible sélectivité des espèces très réactives formées par le plasma. Elles sont très efficaces dans la destruction de polluants, mais les réactions chimiques plus sélectives semblent hors de portée.

C'est pourquoi, dans cette thèse, nous avons étudié l'effet du changement des propriétés physico-chimiques du milieu sur la sélectivité d'une réaction modèle, en modifiant les caractéristiques du plasma, par introduction d'un catalyseur solide sous forme de poudre dans le réacteur, par la géométrie du réacteur et des électrodes ou encore par barbotage d'un gaz additionnel dans le milieu. La difficulté d'un tel procédé est liée au caractère polyphasique du réacteur dans lequel jusqu'à quatre phases peuvent coexister, solide (catalyseur), liquide, gaz, plasma. Ainsi différentes géométries et configurations ont été étudiées. La réaction modèle choisie est la réaction d'oxydation ménagée des alcools en aldéhydes, notamment de l'éthanol et du butanol, sachant que l'oxydation des alcools par des voies conventionnelles reste encore un défi pour les chimistes. Cette réaction a également la particularité d'être industriellement importante, les aldéhydes étant utilisés dans la fabrication de matières plastiques, solvants, colorants, parfums et médicaments.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre I : ÉTAT DE L'ART

Contenu du chapitre I

<i>Chapitre I : ÉTAT DE L'ART</i>	5
1. <i>Les plasmas</i>	9
1.1 L'état plasma	9
1.2 Les applications des plasmas en phase gaz.....	11
1.3 Couplage plasma/catalyse en phase gaz.....	13
1.4 Production et propriétés des plasmas dans les liquides.....	15
1.4.1 Généralités	16
1.4.2 Formation et comportement des <i>streamers</i>	18
1.4.3 Effet de la nature du liquide sur une décharge immergée	20
1.4.4 Électrons libres et électrons solvatés	23
1.4.5 Effet de la distance inter-électrode	26
1.5 Chimie des plasmas dans les liquides	26
1.5.1 Décharges directes dans l'eau	26
1.5.2 Décharge à la surface d'un liquide.....	30
1.5.3 Décharge directe dans un liquide organique.....	31
1.5.4 Décharge à la surface d'un liquide organique	35
2. <i>Production d'aldéhydes</i>	36
2.1 Hydroformylation.....	37
2.2 Oxydation et déshydrogénation des alcools.....	39
3. <i>Conclusion</i>	41

Liste des figures et tableaux du chapitre I

<i>Figure 1.1 – Classification des plasmas dans un diagramme logarithmique selon la température des électrons et la densité de charges (1 eV ~ 11 600 K) [19].</i>	10
<i>Figure 1.2 – Illustration des différents degrés de liberté de la molécule de CO₂ [20].</i>	11
<i>Figure 1.3 – Tube de Crookes avec position des électrodes. La croix Maltese a été ajoutée pour montrer que les électrons (rayons cathodiques) ne la traverse pas [23].</i>	12
<i>Figure 1.4 – Pourcentage d'azote fixé sous forme de NO dans des plasmas d'air en fonction de la densité d'énergie et de la présence ou non de catalyseur [37].</i>	13
<i>Figure 1.5 – Mécanismes de réaction globaux de la méthanation de CO₂ [39].</i>	14
<i>Figure 1.6 – Comparaison des efficacités de conversion du CO₂ avec un catalyseur composé de 10 wt.% Ni/zéolite seul et pour le cas du catalyseur + plasma [7].</i>	15
<i>Figure 1.7 – Les six principaux types de réacteurs plasma-liquide [12].</i>	17
<i>Figure 1.8 – Initiation du plasma et progression de streamers ramifiés dans l'eau dé-ionisée sous une impulsion positive de 15 kV, mesurée à l'aide de deux caméras iCCD synchronisées, au moyen de ombroscopie pour visualiser les streamers (à gauche) et imagerie d'émission lumineuse, montrant où le plasma est le plus intense (à droite) [54].</i>	19
<i>Figure 1.9 – Illustration de la propagation d'un streamer positif [22].</i>	20
<i>Figure 1.10 – Permittivité de l'éthanol en fonction de la fréquence et de la température [63].</i>	22
<i>Figure 1.11 – Représentation schématique de la solvation des électrons dans l'eau [65].</i>	24
<i>Figure 1.12 – Analogie entre l'ionisation d'un atome/molécule dans le vide par effet de champ et la désolvation d'un électron dans l'eau [12].</i>	25
<i>Figure 1.13 – Structure de Kevan pour un électron solvaté dans l'eau et entouré de six molécules. Les orbitales en bleu représentent la densité de probabilité de l'électron [67].</i>	25
<i>Figure 1.14 – Schéma du modèle de réaction à deux zones pour les décharges de type streamers dans l'eau [69]. La zone de « cœur » est celle où sont produits les radicaux et la zone périphérique est une zone de recombinaison.</i>	27
<i>Figure 1.15 – Diagramme de sections efficaces d'impact électronique de la molécule d'eau [73].</i>	28
<i>Figure 1.16 – Aperçu schématique de certains processus de transfert importants à l'interface plasma-liquide. Notez que certains processus dépendent de la polarité appliquée aux électrodes [43].</i>	31
<i>Figure 1.17 – Aperçu de montage expérimental du réacteur dans le cas d'un GDPE [85].</i>	33
<i>Figure 1.18 –A gauche : Schéma de la configuration expérimentale pour les expériences de plasma en solution et les étapes de la production de nanocarbène à partir de hexane, hexadécane, cyclohexane, and benzène. A droite : Voies de réaction de l'hexane, de l'hexadécane, du cyclohexane et du benzène [88].</i>	34

<i>Figure 1.19 – Schéma du réacteur utilisé : A) section transversale du canal du réacteur. B) Vue du haut du canal. Les parties profondes et peu profondes sont respectivement en noir et gris, la longueur totale est d'environ 1 mètre. Les grands cercles représentent les entrées et les sorties pour les phases liquide et gaz [90].</i>	35
<i>Figure 1.20 – a) Distribution du produit de réaction du cyclohexane dans le plasma O₂ pour différentes périodes de résidence de la phase liquide dans le plasma. Le nombre à l'intérieur des barres représente la sélectivité de chaque produit. Dans le cas de 104 s, les deux pics très rapprochés de cyclohexanol et de cyclohexanone ont partiellement fusionné en raison de leurs temps de rétention très proches. b) Paramètres expérimentaux, conversion et sélectivité mesurés en produits oxygénés (cyclohexanol + cyclohexanone + cyclohexyle hydroperoxyde) et calcul de la fraction d'oxygène gazeux effectivement incorporée dans la phase liquide [90].</i>	36
<i>Figure 1.21 – Produits dérivés des aldéhydes [91].</i>	37
<i>Tableau 1.1 – Quelques données physiques des liquides diélectriques à 1 atm et 293 K (sauf pour N₂ liquide (75 K) et He liquide (5 K)) [60], [61].</i>	21
<i>Tableau 1.2 – Capacités de production d'aldéhydes par hydroformylation. La production mondiale totale estimée en 2001 était de 7 millions de tonnes [95].</i>	38
<i>Tableau 1.3 – Comparaison entre les différents procédés d'hydroformylation du propène [95].</i>	39
<i>Tableau 1.4 – Oxydation des alcools aliphatiques en aldéhydes [96]</i>	40
<i>Tableau 1.5 – Déshydrogénation des alcools aliphatiques en aldéhydes [100]</i>	41

1. Les plasmas

1.1 L'état plasma

Un plasma est un gaz dans lequel les atomes et les molécules sont partiellement ou totalement ionisés, et reste macroscopiquement neutre. Cette ionisation peut avoir pour origine une température très élevée, de l'ordre du million de Kelvin comme dans le cœur des étoiles, ou un champ électrique imposé suffisamment intense, de l'ordre de plusieurs kV.cm^{-1} pour des décharges produites en laboratoire. Dans le second cas, une quantité importante d'énergie est transmise aux composants du plasma et plus particulièrement aux électrons gazeux à cause de leur faible masse. Les électrons distribuent ensuite cette énergie aux espèces lourdes (atomes et molécules) par collisions et des espèces réactives sont formées :

- des atomes, radicaux, molécules neutres présents dans un état électronique excité à durée de vie très courte (radiatif) ou plus longue (métastable) et vibra-rotationnel excité.
- des ions, soit positifs après la perte d'un ou plusieurs électrons (dans tous les gaz), soit négatifs par attachement d'un électron (surtout pour les gaz électronégatifs comme O_2 et les halogènes) ; l'ionisation est le processus clé de la formation et de l'entretien d'un plasma.
- des photons issus de la désexcitation des espèces radiatives.

Les plasmas sont parfois classés en deux catégories en fonction du mode d'obtention : les plasmas thermiques ou à l'équilibre thermodynamique local (ETL), les plasmas froids ou hors équilibre thermodynamique local (HETL). (On notera que dans le cas des plasmas froids, ou hors équilibres, les ions comportant plusieurs charges sont très minoritaires)

Dans les plasmas thermiques, tous les composants sont à l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire que toutes les températures sont égales entre elles (en physique des plasmas, on évalue l'énergie cinétique des électrons ou des ions par leur température (distributions de Maxwell ou de Boltzmann)) :

$$T_{\text{électrons}} = T_{\text{ion}} = T_{\text{vibration}} = T_{\text{rotation}} = T_{\text{translation}} \quad \text{éq. 1.1}$$

Etant donné que ce sont les électrons qui distribuent l'énergie par collision, le critère déterminant pour l'obtention d'un plasma thermique est la densité électronique (figure 1.1). Typiquement des valeurs de densité électronique de l'ordre 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} (10^{22} - 10^{23} m^{-3}) environ sont nécessaires pour produire de tels plasmas en laboratoire (*e.g.* torche inductive). Il est ainsi utile de définir le degré d'ionisation (α) du plasma qui traduit la densité d'électrons sur la densité du gaz, d'après l'équation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad \text{éq.1.2}$$

où n_e est la densité des électrons et n_n est la densité des espèces neutres. Les plasmas à l'équilibre thermodynamique ont des valeurs de α supérieures à 10^{-3} environ.

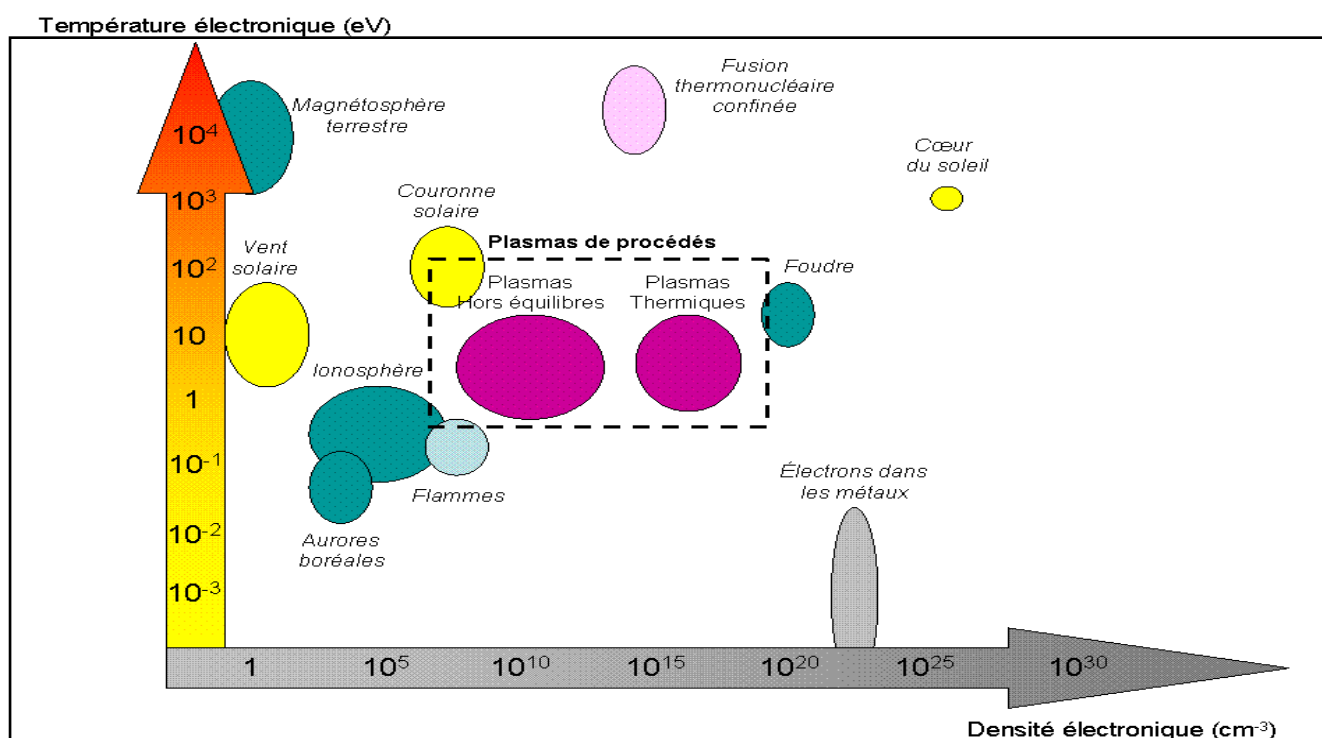


Figure 1.1 – Classification des plasmas dans un diagramme logarithmique selon la température des électrons et la densité de charges ($1 \text{ eV} \sim 11\,600 \text{ K}$) [19].

En revanche les plasmas hors équilibre, qui entrent dans le cadre de cette thèse, sont caractérisés par $\alpha \sim 10^{-6}$ à 10^{-4} typiquement et la température des électrons peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de Kelvin (en physique des plasmas on exprime par convention l'énergie des particules (E) en eV ou en K sachant que $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ correspond à une température $T = 11600 \text{ K}$ selon $E = kT$ avec k = constante de Boltzmann) alors que les espèces lourdes (neutres et ions) peuvent être à la température ambiante (300 K), suivant les conditions opératoires. La relation suivante entre les différentes températures est souvent vérifiée :

$$T_{\text{électrons}} \gg T_{\text{vibration}} > T_{\text{ion}} = T_{\text{rotation}} = T_{\text{translation}} \quad \text{éq. 1.3}$$

Ainsi, les plasmas froids sont caractérisés par plusieurs températures, ce qui en fait montre qu'ils sont des milieux très complexes à étudier.

On peut noter que l'excitation vibrationnelle des molécules, cf. figure 1.2 est très importante pour la réactivité des plasmas hors équilibre. En effet, lorsque les électrons ont une température typique de l'ordre de $T_e \sim 11\,600 \text{ K}$, le transfert d'énergie aux molécules par impact électronique se fait majoritairement sous forme d'excitation vibrationnelle (figure 1.2).

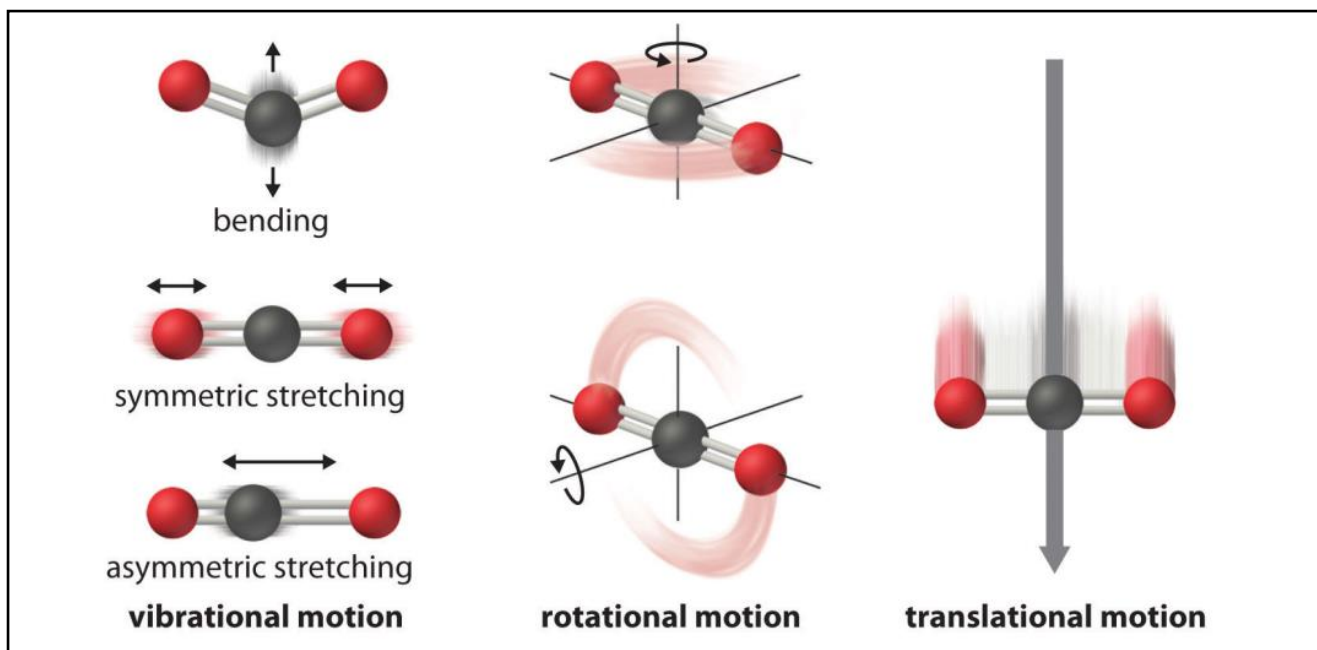


Figure 1.2 – Illustration des différents degrés de liberté de la molécule de CO_2 [20].

Par ailleurs, de nombreux travaux théoriques dont ceux de Polanyi, prix Nobel de Chimie 1986 [21], montrent le rôle de l'excitation vibrationnelle dans les réactions chimiques ; notamment les réactions élémentaires endothermiques faisant intervenir des molécules possédant une énergie vibrationnelle E_v , à une température de translation (température du gaz) T , se font plus facilement en abaissant l'énergie d'activation d'après l'équation [22] :

$$k_R(E_v, T) \propto k_{R0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a - \alpha E_v}{T}\right) \theta(E_a - \alpha E_v) \quad \text{éq. 1.4}$$

Avec K_R vitesse des réactions élémentaires d'une molécule excitée, K_{R0} est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, α l'efficacité de l'énergie d'excitation pour surmonter la barrière d'activation et $\theta(E_a - \alpha E_v)$ est la fonction heaviside ($\theta(x - x_0) = 1$ quand $x > 0$; and $\theta(x - x_0) = 0$ quand $x < 0$).

1.2 Les applications des plasmas en phase gaz

Les plasmas hors-équilibre ont historiquement été étudiés à basse pression, dans des tubes à décharges développés par W.C. Crookes entre 1869 et 1875 (cf. figure 1.3) et qui ont permis la découverte des électrons (appelés autrefois rayons cathodiques), ainsi que des rayons X mis en évidence par W. Röntgen en 1895.

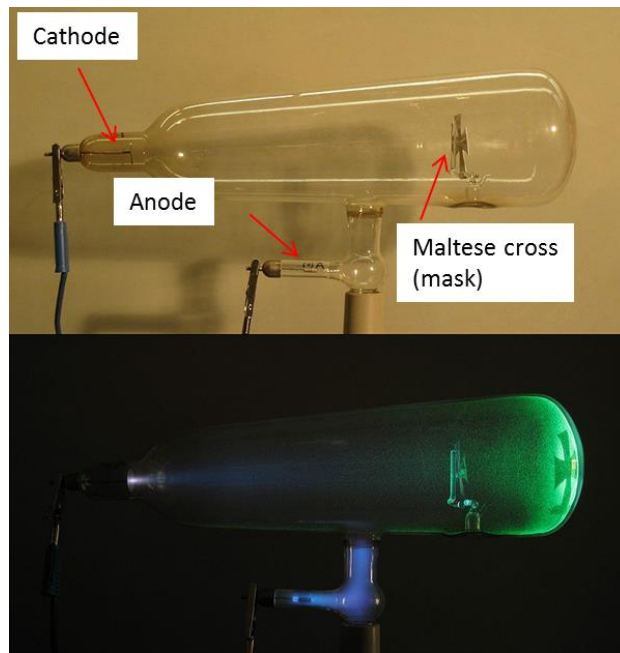


Figure 1.3 – Tube de Crookes avec position des électrodes. La croix Maltaise a été ajoutée pour montrer que les électrons (rayons cathodiques) ne la traverse pas [23].

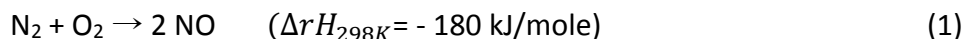
Leur utilisation sous pression réduite est encore très courante notamment en micro-fabrication (gravure, dépôt de couches minces, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, etc.), mais nécessite des installations complexes et coûteuses. Ainsi, les plasmas à pression atmosphérique sont aujourd’hui de plus en plus employés dans diverses applications :

- traitements de surfaces (mouillabilité, adhésivité, caractère antibuée, antiallure, résistance à la corrosion, etc.) [24]– [26] ;
- génération d’ozone [27] [28] ;
- dépollution de l’air et de l’eau (par exemple dans la destruction de composés organiques volatils) [28]– [32];
- combustion assistée par plasma [33] ;
- amélioration des écoulements hydrodynamiques [33] ;
- synthèse de nanomatériaux [34] [35].

Depuis plusieurs années, la quasi-totalité des produits manufacturés (automobile, fabrication électronique, emballages, textiles, . . .) nécessite l’utilisation de plasma à une ou plusieurs étapes de leur fabrication.

1.3 Couplage plasma/catalyse en phase gaz

Le couplage plasma/catalyse est un domaine d'étude très important que nous pouvons introduire en considérant l'exemple de la fixation de l'azote.



Les premières expériences de fixation de l'azote par plasma, sans catalyseur, remontent aux travaux de Birkeland et Eyde en 1904 [36], et consistaient à produire de l'oxyde d'azote à partir d'arc électriques dans l'air. Hélas la très faible efficacité énergétique de ce procédé, par rapport au procédé Haber, a conduit à l'abandon de toutes perspectives de développement industriel ; en effet briser la liaison triple de l'azote moléculaire (7.4 eV) est un processus très endothermique. Par ailleurs, on peut remarquer que les plasmas d'arcs utilisés par Birkeland et Eyde sont à l'équilibre thermodynamique local, or comme vu précédemment, les plasmas hors équilibre sont plus réactifs de par leur capacité à exciter vibrationnellement les molécules, les rendant ainsi plus faciles à dissocier.

Dans les années 1980, J. Amouroux et S. Cavadias [37], [38] ont utilisés différents catalyseurs dans des réacteurs plasmas hors équilibre couplés à des lits fluidisés contenant des particules d'oxydes de métaux de transitions, et ont obtenus une fixation bien meilleure de l'azote à consommation d'énergie identique dans le cas d'utilisation de catalyseurs, comme illustré par la figure 1.4.

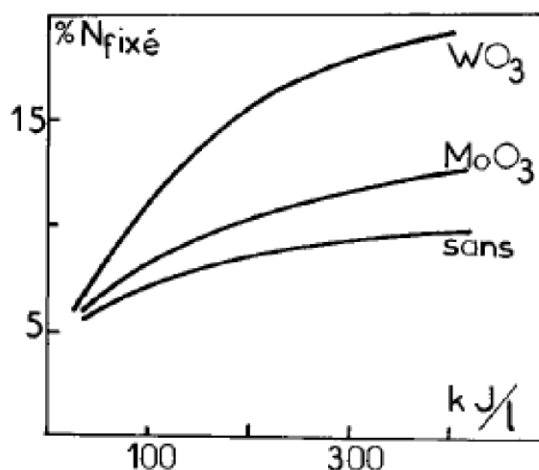


Figure 1.4 – Pourcentage d'azote fixé sous forme de NO dans des plasmas d'air en fonction de la densité d'énergie et de la présence ou non de catalyseur [37].

D'après les auteurs, ces résultats s'expliquent par i) une excitation vibrationnelle de l'azote favorisant sa dissociation, ii) l'adsorption d'azote vibrationnellement excité sur le catalyseur qui réagit ensuite en surface avec un atome d'oxygène disponible sur ce dernier (l'oxygène pouvant provenir de l'oxyde ou du plasma).

De nos jours les chercheurs s'intéressent au couplage plasma/catalyse en phase gazeuse surtout dans le domaine de la méthanation de CO₂ également appelé réaction de Sabatier afin de réduire, ou de contrôler, les émissions de ce gaz à effet de serre [39]:



La méthanation de CO₂ est un processus dont les limites cinétiques sont importantes et qui nécessite un bon catalyseur pour atteindre des vitesses de réactions et une sélectivité acceptables. Des études approfondies ont été effectuées sur des systèmes catalytiques à base de métaux sur l'hydrogénation du CO₂ au méthane.

Malgré le fait que la méthanation du CO₂ soit une réaction relativement simple, ses mécanismes de réaction sont assez difficiles à établir, car les opinions divergent sur la nature des intermédiaires formés au cours du processus de formation du méthane. Après analyse de plusieurs études, on peut conclure que pendant la méthanisation du CO₂, deux types de mécanismes apparaissent (figure 1.5) : un premier impliquant le CO comme intermédiaire, dans lequel le CO₂ est converti en CO avant la méthanisation. Le deuxième mécanisme concerne la méthanisation directe du CO₂ sans la formation de CO comme intermédiaire. Néanmoins, il a été proposé que l'étape déterminante de la vitesse de la réaction était soit la formation du CHO_x intermédiaire et de son hydrogénation ultérieure, soit la formation de carbone de surface pendant la dissociation du CO et son interaction avec l'hydrogène [39].

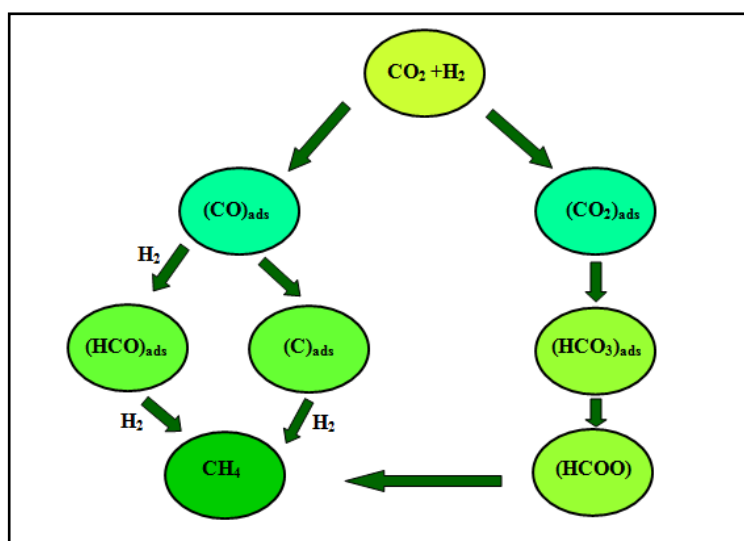


Figure 1.5 – Mécanismes de réaction globaux de la méthanation de CO₂ [39].

Les auteurs ont constaté que les conversions catalytiques des oxydes de carbone en méthane étaient fortement favorisées en présence de plasma, par rapport aux résultats obtenus avec un catalyseur Ni/zéolite uniquement. Avec la catalyse seule, les conversions de CO₂ sont inférieures à 15 % pour une plage de température de 180 à 260 °C et pour des charges de nickel allant jusqu'à 10 % en poids. Cependant, les conversions sont considérablement améliorées lorsqu'un plasma hors équilibre est produit dans le réacteur catalytique (figure 1.6) [7].

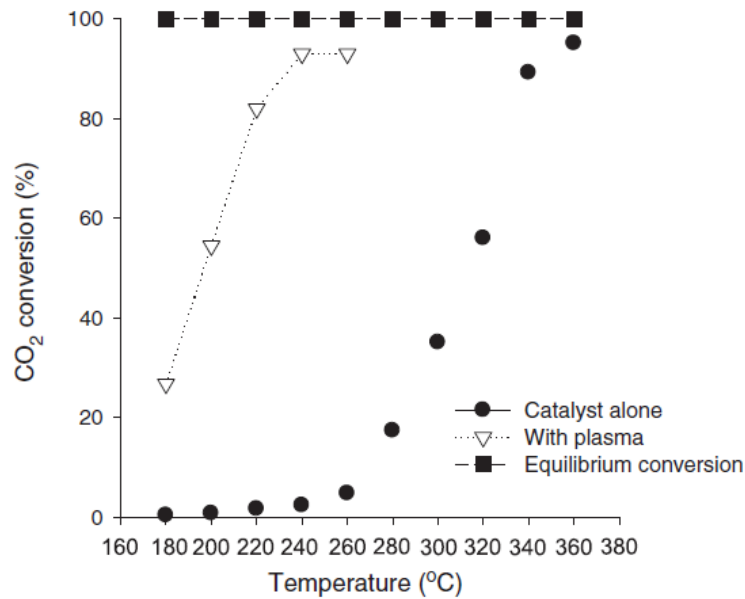


Figure 1.6 – Comparaison des efficacités de conversion du CO₂ avec un catalyseur composé de 10 wt.% Ni/zéolite seul et pour le cas du catalyseur + plasma [7].

L'étude par spectrométrie d'émission optique faite par M. Mikhail et al. montre que des espèces réactives radicalaires comme le CO·, O· et Hα sont formées dans la décharge [40]. Ces espèces produites par le plasma peuvent modifier les mécanismes et les cinétiques des réactions qui ont lieu. De plus, les analyses XRD des catalyseurs avant et après réaction plasma/catalyseur réalisées par E. Jwa et al. ont indiqué que les particules de Ni étaient dispersées plus uniformément après la réaction en présence du plasma [7]. Ainsi, les décharges plasmas modifient également les surfaces des catalyseurs au cours des traitements. Ces facteurs conjugués peuvent expliquer en partie le taux de méthanation accru lorsqu'un plasma est couplé à un catalyseur.

Ces études montrent le rôle positif du plasma dans la procédure catalytique mais des questions restent posées : est-ce la présence du catalyseur qui modifie localement le plasma ? Est-ce que les molécules sont activées dans la phase gazeuse puis adsorbées sur la surface du catalyseur ou bien les molécules sont-elles adsorbées sur la surface puis activées par le plasma ensuite ?

Des études plus avancées faites par J. Amouroux et S. Cavadias montrent que dans l'ensemble du processus, les réactions en phase gazeuse, c'est-à-dire l'activation vibrationnelle du CO₂ et du H₂ (sauf bending du CO₂), ont une contribution limitée. Les principaux processus sont les transferts de charge et les réactions de surface du catalyseur activées par le plasma. Il semblerait que l'activation du catalyseur par le transfert de charge remplace l'activation thermique [41]. Des études plus détaillées sont nécessaires compte tenu de ce fait.

1.4 Production et propriétés des plasmas dans les liquides

1.4.1 Généralités

L'histoire de la recherche sur la formation et la propagation des plasmas en phase liquide remonte au deuxième quart du siècle dernier, lorsque différents travaux ont été principalement stimulés par les décharges observées dans les huiles isolantes des transformateurs haute tension, qui provoquaient bien évidemment de sérieux problèmes [12].

Ainsi, la physique des plasmas dans les liquides est un domaine de recherche très spécialisé et relativement jeune. L'importance de cette partie de la physique des plasmas est indéniablement illustrée par les diverses applications déjà établies ou prometteuses des systèmes plasma-liquides. La mise en œuvre de cette technologie a récemment conduit au développement de nombreux types de réacteurs proposés pour le traitement de l'eau [42], [43], la production d'ondes de choc [44], le traitement des solutions de polymères [45], la synthèse chimique de H_2 et H_2O_2 [46], [47], la synthèse de nanomatériaux [48], [49] ou l'extraction de biocomposants [50]. Par ailleurs, les applications biomédicales ou biologiques des plasmas, qui constituent un axe majeur de recherche, incitent fortement la communauté scientifique à étudier les interactions entre les décharges plasmas et l'eau à l'état liquide.

Malgré ces progrès récents, il manque encore une compréhension fondamentale des processus, en raison de différents obstacles. Une première complexité est due à la grande diversité des réacteurs plasma-liquides. Les méthodes de classification de ces derniers peuvent être basées sur :

- le type de plasma, c'est-à-dire, décharge couronne, décharge luminescente, arc, ou décharge à barrière diélectrique (DBD) ;
- la forme de tension appliquée, c'est-à-dire, DC, AC (basse fréquence), fréquence radio, micro-ondes ou décharge pulsée ;
- le mode de couplage plasma-liquide et la configuration des électrodes.

Sur la base de cette dernière approche, Vanraes et al. ont identifié 107 types de réacteurs plasma dans une étude bibliographique portant sur environ 300 rapports scientifiques sur le traitement de l'eau [51] ; il n'y a donc pas de réacteur plasma/liquide « standard ». La catégorisation de ces différents réacteurs permet cependant d'identifier 5 classes principales définies en fonction de la nature de la décharge (figure 1.7) :

1. décharge à l'intérieur du liquide ;
2. décharge en phase gazeuse à la surface d'un liquide ;
3. décharge à bulles ;
4. décharge par pulvérisation ;
5. décharge à distance et réacteurs hybrides.

Comme nous le verrons dans nos résultats expérimentaux, nous nous sommes intéressés dans cette thèse aux décharges produites à l'intérieur de liquides dans deux configurations : i) la configuration pointe/plan et ii) la décharge par bullage.

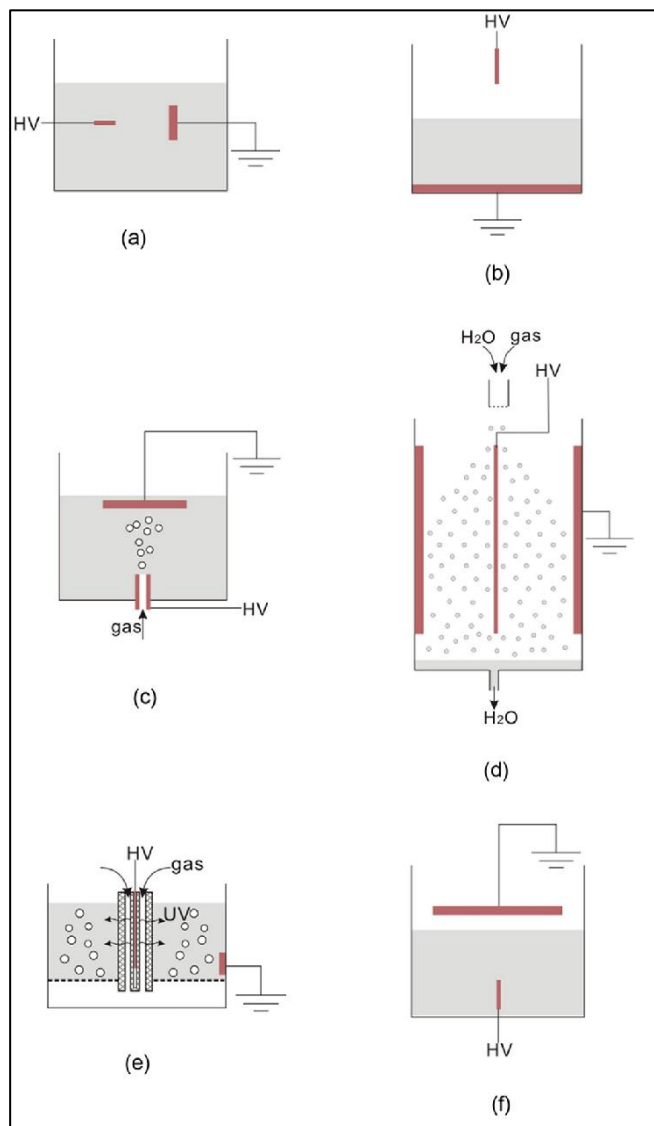


Figure 1.7 – Les six principaux types de réacteurs plasma-liquide : (a) décharge dans le liquide avec la configuration pointe / plan, (b) décharge en phase gazeuse sur une surface liquide, (c) décharge par bullage dans un liquide, (d) décharge en phase gaz par pulvérisation d'un liquide, (e) décharges à distance, lorsque le plasma n'est pas en contact direct avec le liquide, et (f) les réacteurs hybrides, qui combinent n'importe lequel des autres types (par exemple, les décharges en phase liquide et gazeuse dans ce schéma). La phase liquide est représentée en gris, les électrodes en rouge, les barrières diélectriques avec hachures transversales et la haute tension par HV [12].

Une difficulté importante dans le domaine des plasmas couplés à des phases liquides est que l'application des méthodes de diagnostic du plasma est entravée par le liquide environnant et/ou la

géométrie complexe de la décharge. Des difficultés supplémentaires apparaissent également lorsque les propriétés du liquide changent dans le temps sous l'influence des interactions avec le plasma (comme la conductivité du milieu), ce qui entrave la reproductibilité des expériences successives. En outre, de telles expériences souffrent généralement d'un état de surface variable des électrodes, pour des décharges directes dans un liquide dû à l'érosion de ces dernières. Nous pouvons également mentionner dans le cas de la décharge produite à la surface d'un liquide, les perturbations dues à la pulvérisation, l'évaporation et l'oscillation de la surface de l'électrode liquide au cours des expériences. Puisque le comportement du plasma est généralement très sensible à ces conditions expérimentales, une petite déviation dans ces facteurs peut conduire à une énorme divergence dans les résultats observés. Ce sont ces barrières qui séparent les scientifiques dans ce domaine des réponses précises qu'ils recherchent, et nous verrons dans nos résultats que nous nous y sommes heurtés également.

1.4.2 Formation et comportement des *streamers*

Deux mécanismes de propagation du plasma ont été postulés pour la génération de décharges à l'intérieur d'un liquide, i) le mécanisme électronique [12], dans lequel la décharge électrique est générée uniquement par des processus électroniques dans la phase liquide et ii) le mécanisme par la formation de bulles [12], où l'initiation du plasma se produit dans une bulle gazeuse produite au niveau de l'électrode. L'idée maîtresse est alors que l'injection de charges initiales dans le liquide permet la formation d'une bulle de gaz, soit par effet Joule ou soit par réactions électrochimiques à l'électrode, ce qui permet ensuite de se ramener aux différents concepts connus pour les décharges en phase gaz. Il s'avère dans les faits que les phénomènes sont différents dans chaque cas et que la phénoménologie des décharges dans les liquides reste encore pleine de zones d'ombres.

Après l'amorçage du plasma, un ou plusieurs canaux conducteurs de 50 à 100 μm de diamètre appelés *streamers* (un terme communément utilisé dans le domaine pour désigner un plasma hors équilibre sous forme filamentaire) se forment à la pointe de l'électrode ; les *streamers* sont des microdécharges. Sur la figure 1.8, par exemple, plusieurs *streamers* émergent entre $t = 4$ et 5 ns. Chacun d'entre eux, d'une largeur d'environ 10 μm , est considéré comme un canal de plasma gazeux [52]. Un *streamer* a une tête sphérique caractérisée par un fort champ électrique local, qui se propage loin de l'électrode avec une vitesse allant de 100 m.s^{-1} à 100 km.s^{-1} [12]. Le gaz ionisé à l'intérieur du *streamer* se rapproche de l'équilibre thermodynamique local et provient principalement des molécules vaporisées du liquide, tant que la contribution des gaz dissous reste marginale. La température du gaz rapportée dans la littérature peut atteindre 5000 K et le degré d'ionisation du plasma peut dépasser 10% ($\alpha > 0.1$) [53].

Les *streamers* ont souvent une structure arborescente avec plusieurs branches, comme illustré clairement sur la figure 1.8 [54]. Le courant électrique prend toujours le chemin le plus facile,

ainsi la ramification d'un *streamer* a été expliquée comme résultant des interactions entre la tête du *streamer* et les non-homogénéités du milieu liquide telles que les microbulles [55].

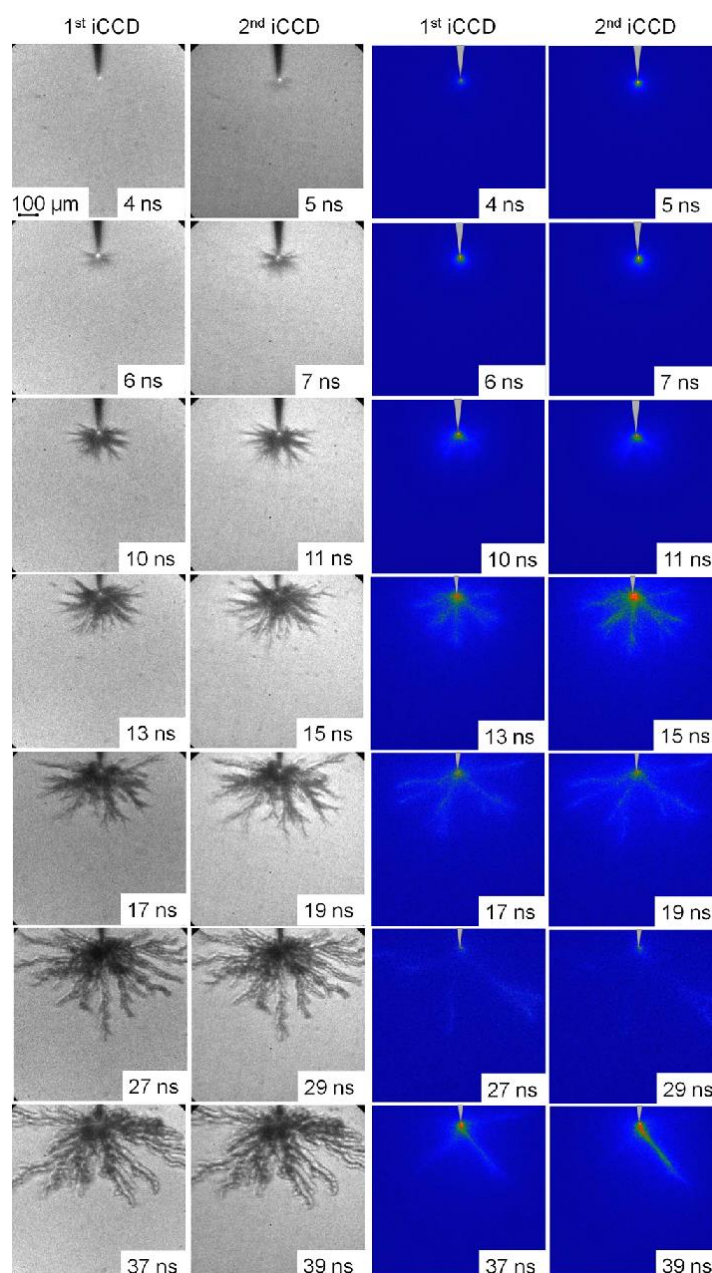


Figure 1.8 – Initiation du plasma et progression de *streamers* ramifiés dans l'eau dé-ionisée sous une impulsion positive de 15 kV, mesurée à l'aide de deux caméras iCCD synchronisées, au moyen de ombroscopie pour visualiser les *streamers* (à gauche) et imagerie d'émission lumineuse, montrant où le plasma est le plus intense (à droite) [54].

Enfin, en fonction de la polarité appliquée entre les électrodes, on distingue les *streamers* positifs des *streamers* négatifs ; cette différence provient de la différence de mobilité entre les ions et les électrons mais les mécanismes de propagation restent similaires dans les deux cas et font

intervenir des photons de hautes énergies émis en tête des *streamers* qui leur permettent d'ioniser le gaz (photoionisation) et d'avancer en produisant des avalanches électroniques secondaires tels qu'illustré sur la figure 1.9 [22].

- Lorsque l'avalanche électronique part de l'anode (+) et se dirige vers la cathode (-), on parle de **streamers positifs**. Ces derniers traversent des distances plus importantes, à une vitesse plus grande et ont des branches plus épaisses que les *streamers* négatifs.
- Lorsque l'avalanche électronique part de la cathode (-) et se dirige vers l'anode (+), on parle de **streamers négatifs**. Ces derniers sont moins ramifiés et se propagent moins vite et moins loin dans le milieu.

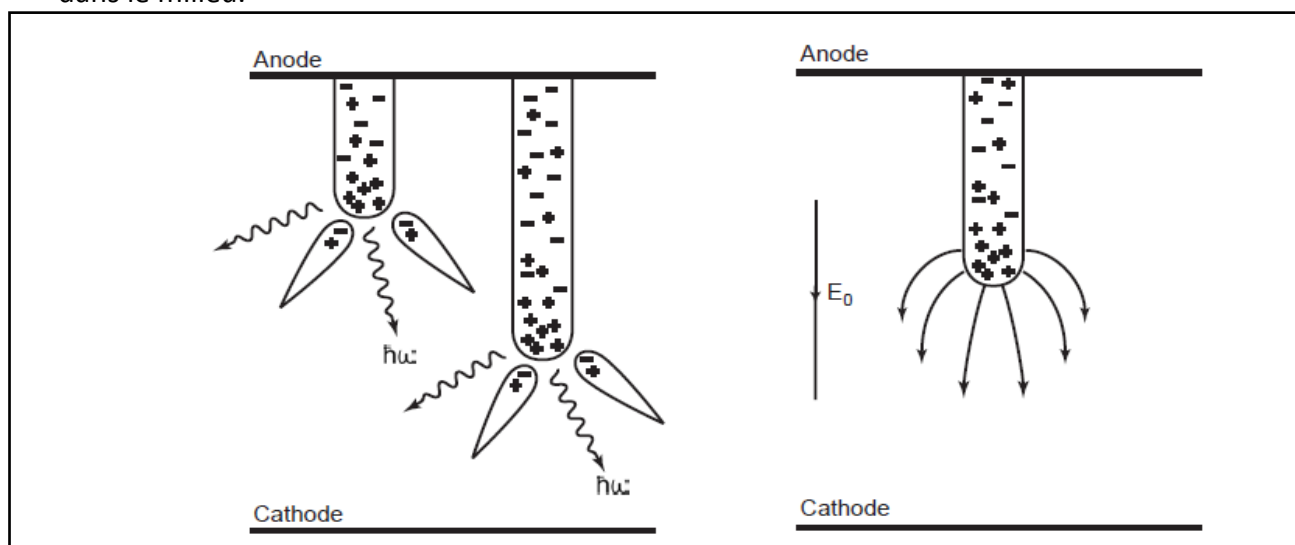


Figure 1.9 – Illustration de la propagation d'un streamer positif. A gauche, les photons énergétiques produits en tête de streamers initient des avalanches secondaires permettant au streamer de se propager à grande vitesse. A droite, illustration du champ électrique proche de la tête du streamer. Les mécanismes sont similaires pour les streamers négatifs [22].

1.4.3 Effet de la nature du liquide sur une décharge immergée

En fonction de la nature du liquide diélectrique dans lequel elles sont créées, les décharges plasmas peuvent présenter des propriétés très différentes. En effet, de nombreuses propriétés du liquide affectent le comportement de la décharge plasma : la masse molaire et la structure moléculaires du liquide [56], la viscosité [57], le point d'ébullition, la conductivité électrique [58] et la permittivité [59]. Le choix d'un liquide joue également un rôle essentiel dans les modifications que subit la surface des électrodes.

On peut noter dans le tableau 1.1 que les champs électriques nécessaires pour provoquer le claquage (*breakdown*) ou allumage du plasma, sont de l'ordre de 1 MV/cm pour les liquides, tandis que dans le cas des gaz à pression atmosphérique, les valeurs de champs sont seulement de l'ordre de quelques dizaines de kV/cm ; l'allumage d'un plasma en phase liquide est techniquement plus difficile à réaliser.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux liquides polaires, dont l'eau est le plus étudié dans la littérature notamment pour les applications biologiques et médicales. Ces milieux sont caractérisés par une permittivité très élevée (notamment l'eau). On peut distinguer deux sous-groupes selon que le liquide peut être auto-dissocié (autoprotolyse) ou non. Le premier groupe comporte les liquides comme l'eau ou les alcools qui ont une permittivité élevée. L'autoprotolyse leur confère une certaine conductivité. Le second contient les liquides qui ne se dissocient pas et qui ont aussi une permittivité élevée, comme le nitrobenzène ou le propylène, ou bien faible comme le chlorobenzène. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'éthanol et au butanol.

Tableau 1.1 – Quelques données physiques des liquides diélectriques à 1 atm et 293 K (sauf pour N₂ liquide (75 K) et He liquide (5 K)) [60], [61].

Liquide	ϵ_r à 25 °C	Mobilité des ions ($\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	λ ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	m.p. – b.p. (K)	μ à 25°C ($\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Champ critique ($\text{MV}.\text{cm}^{-1}$)
Liquides non-polaires						
Azote	1.44	2.50×10^{-7}	0.137	63.1–77.4	1.66×10^{-4}	1.6–1.9
Hélium	1.05	4.62×10^{-6}	0.0198	b.p. : 4.2	3.32×10^{-6}	0.7
Benzène	2.3	2.76×10^{-7}	0.167	279.2–353.2	6.50×10^{-4}	1.1
Huile Végétale	3.2	1.60×10^{-10}	0.17	260 – > 660	0.985	1
Liquides polaires						
Eau pure	80	2.00×10^{-7}	0.609	273.2–373.2	1.00×10^{-3}	0.65
Ethanol	25.02	2.10×10^{-7}	0.171	159.2–351.5	1.20×10^{-3}	1.65
Butanol	17.68	-	0.153	183.2–390.2	2.95×10^{-3}	-
Chlorobenzène	5.69	2.54×10^{-8}	0.132	228.2–404.6	1.06×10^{-3}	0.95
Nitrobenzène	35	2.00×10^{-7}	0.149	278.8–484.1	1.96×10^{-3}	0.5–1
ϵ_r : permittivité relative ; λ : conductivité thermique ; μ : viscosité dynamique ; m.p. : point de fusion ; b.p. : point d'ébullition à 1 atm ; B.S. : champ électrique critique de claquage.						

(1) Influence de la permittivité relative

L'obtention et les propriétés d'un plasma sont conditionnées à l'application d'un champ électrique dans le milieu. Ainsi, la permittivité joue un rôle essentiel pour définir l'intensité du champ,

que l'on trouve notamment dans l'équation de Gauss, l'une des quatre équations de Maxwell de l'électromagnétisme classique :

$$\nabla E = \frac{\rho}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad \text{éq. 1.5}$$

Où ∇E , ρ , ε et ε_0 sont respectivement la divergence du champ, la densité totale de charge électrique, la permittivité relative et la permittivité du vide respectivement.

La permittivité des liquides polaires change fortement en fonction de la fréquence du champ appliqué et de la température. Par exemple, la permittivité de l'eau varie de 78 à 5, lorsque la fréquence du champ augmente de 50 Hz à 1 MHz respectivement [62]. En ce qui concerne l'effet de la température, la permittivité de l'éthanol diminue fortement avec la température du liquide à basse fréquence, où elle passe de 23 à 8 pour 20 °C et 55 °C respectivement comme le montre la figure 1.10.

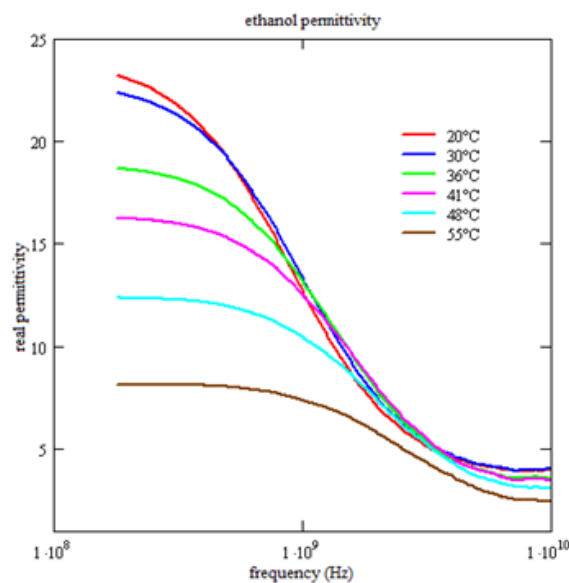


Figure 1.10 – Permittivité de l'éthanol en fonction de la fréquence et de la température [63].

(2) Influence de la viscosité

Le rôle de la viscosité peut être apprécié du point de vue de la décharge plasma ou du milieu réactionnel. Pour le plasma, étant donné la vitesse de propagation des *streamers*, de l'ordre de 100 m/s à 100 km/s suivant les conditions, le liquide peut être considéré comme immobile suivant la vitesse de propagation. Ainsi les *streamers* positifs, très rapides, sont peu affectés par la viscosité du liquide tandis que l'échelle de temps de déplacement des *streamers* négatifs, nettement plus lents, est plus compatible avec celle de déplacement du liquide [48]. Du point de vue du milieu réactionnel, la viscosité va jouer un rôle essentiel dans les transports de matière, c'est-à-dire, dans le renouvellement du liquide au niveau des électrodes et la dynamique des bulles formées par la décharge. Comme dans le cas de la permittivité, la viscosité varie également fortement en fonction

de la température, ce qui nous conduira à essayer de contrôler l'échauffement dans notre réacteur à l'aide d'une double enveloppe pour mieux maîtriser notre procédé.

(3) Influence de la conductivité électrique du liquide

Dans l'eau, la conductivité électrique dépend de la concentration et de la mobilité ionique des ions solvatés provenant d'impuretés (ex. sels dissous) plus que de la concentration des ions OH^- et H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse. La conductivité de l'eau distillée est inférieure à $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$, l'eau du robinet est généralement à $500\ \mu\text{S}/\text{cm}$, et celle d'un électrolyte ou une solution saline peut atteindre quelque mS/cm .

Ces valeurs de conductivité ionique, dites « statiques » peuvent être améliorées lors de l'application d'un champ électrique en augmentant la mobilité ionique (la mobilité dépendant du champ) ou en augmentant la dissociation des espèces et donc la concentration de porteurs de charge. Nous pouvons parler dans ce cas de conductivité améliorée par un champ [64].

La conductivité a une forte influence sur la forme des décharges. Plus la conductivité est élevée, plus le courant traversant le réacteur est élevé pour la même tension appliquée et la même distance inter-électrode. Cela signifie que plus de charges sont disponibles et conduisent à plus de *streamers* se propageant simultanément (ou plus de branchement), et donc plus de puissance dissipée. D'une manière générale, on peut s'attendre à ce que la conductivité électrique ait une influence sur les propriétés du plasma.

1.4.4 Électrons libres et électrons solvatés

Dans les décharges plasmas en phase liquide, l'une des questions qui se posent est de savoir s'il y a des électrons libres ou solvatés, et s'il peut y avoir des réactions de collisions ionisantes qui conduiraient à des avalanches électroniques.

Les décharges plasmas peuvent apporter un excès d'électrons dans un liquide qui influence ensuite les molécules de solvants environnantes par interaction de Coulomb. Cela est particulièrement vrai pour les solvants polaires, comme l'eau, où une enveloppe structurée de molécules de solvant se forme rapidement autour de solutés ioniques ou, dans notre cas, autour d'un excès d'électrons. Ces électrons se comportent d'une manière très similaire aux porteurs de charge dans un semi-conducteur solide.

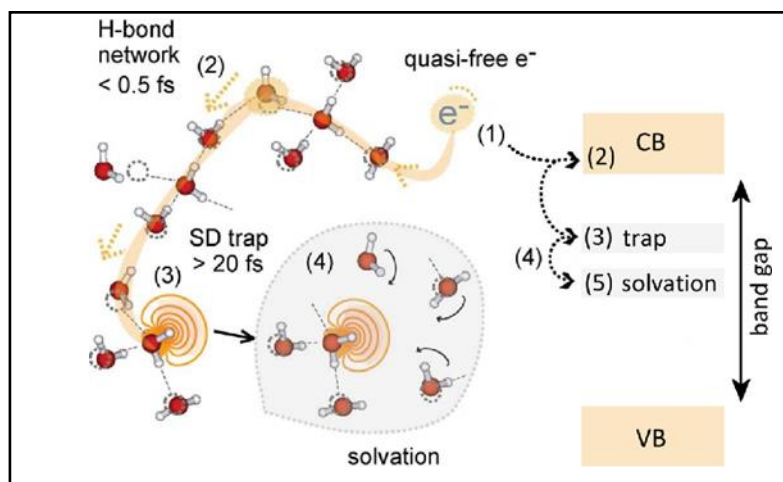


Figure 1.11 – Représentation schématique de la solvation des électrons dans l'eau : (1) et (2) un électron quasi libre dans la bande de conduction (CB) est transféré sur des échelles de temps attosecondes le long du réseau de liaison H avec un taux de saut (hopping rate) extrêmement rapide, (3) jusqu'à ce qu'il soit piégé dans un état localisé dans un groupe faiblement lié à l'OH d'une seule espèce d'eau donneur (SD), (4) suivi d'une dynamique de solvation électronique, (5) pour atteindre l'état d'électron solvato [65].

Par conséquent, en association claire avec le modèle à semi-conducteur liquide, les électrons excédentaires dans les liquides polaires peuvent être localisés soit dans la bande de conduction, soit dans les états piégés dans l'intervalle de bande du solvant, correspondant à un électron quasi libre ou solvato, respectivement. La transition d'un électron quasi libre vers un état piégé est appelée solvation électronique. La durée de vie des électrons quasi libres dans l'eau, par exemple, est inférieure à 1 ps tandis que celle de l'électron solvato, dépendant de la vitesse d'ionisation du solvant, sa durée de vie varie de 100 ps [66] dans l'eau pure à des jours dans une solution d'ammoniac liquéfié, selon les mesures et les simulations de dynamique moléculaire. La figure 1.11 illustre une interprétation semi-classique de la dynamique de solvation, où un électron de bande de conduction est d'abord piégé dans un groupe faiblement lié à l'OH· et se désintègre ensuite dans son état de solvation stable pour ioniser des molécules liquides ou solvatées [12].

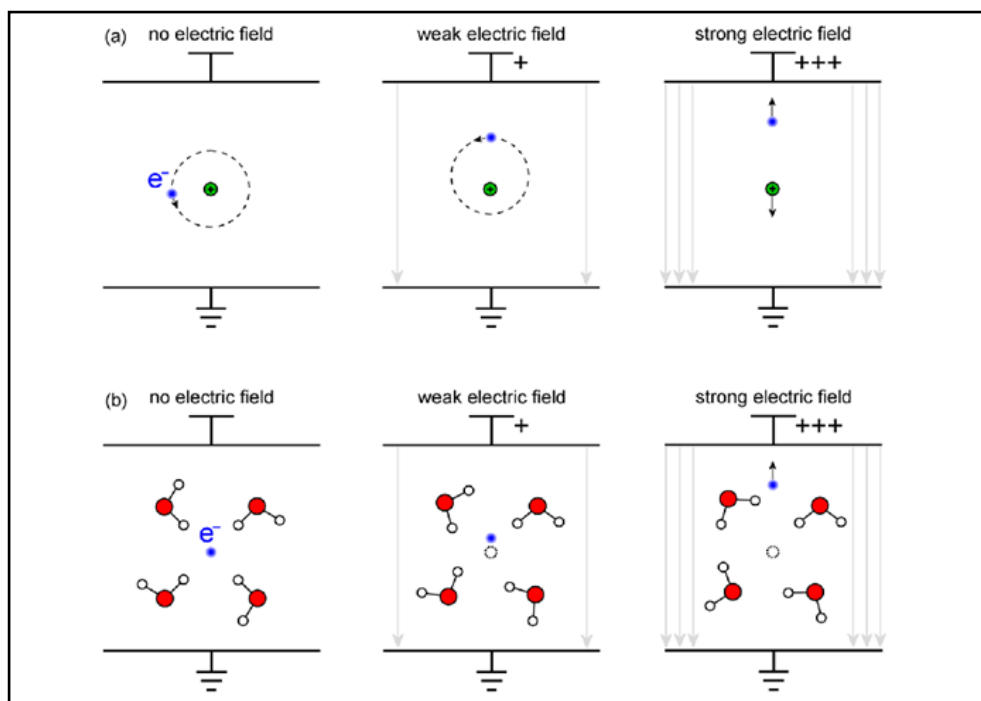


Figure 1.12 – Analogie entre l'ionisation d'un atome/molécule dans le vide par effet de champ et la désolvatation d'un électron dans l'eau (a) Ionisation induite par effet de champ d'un atome d'hydrogène dans le vide, (b) Désolvatation par effet de champ d'un électron solvaté dans l'eau [12].

Pour comprendre l'effet du champ électrique sur une molécule neutre, considérons le modèle semi-classique pour l'ionisation électrique induite par le champ d'une molécule neutre, comme le montre la figure 1.12(a). Pour les valeurs du champ inférieures au seuil d'ionisation, le noyau positif de la molécule sera tiré dans la direction du champ et un électron dans la molécule sera tiré dans la direction opposée, créant un dipôle. Augmenter le champ entraînera une excitation supplémentaire jusqu'à ce que l'électron soit finalement extrait de la molécule, créant un ion et un électron libre. Au cours de ce processus, le noyau positif de la molécule dipolaire transitoire peut être considéré comme immobile.

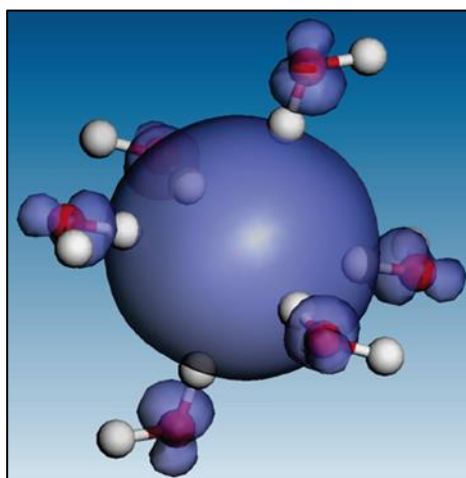


Figure 1.13 – Structure de Kevan pour un électron solvaté dans l'eau et entouré de six molécules. Les orbitales en bleu représentent la densité de probabilité de l'électron [67].

Nous pouvons appliquer ce processus par analogie pour un électron solvaté dans l'eau. D'après des résultats de simulation de la dynamique moléculaire, la structure de cet électron est généralement représentée comme un électron entouré d'une cage de six molécules d'eau (figure 1.13), dont les moments dipolaires sont dirigés de telle sorte que l'électron soit stabilisé et que l'énergie potentielle du système incluant les molécules d'eau voisines soit minimisée. Pour des raisons de simplicité, les molécules d'eau sont supposées rigides, alors qu'elles sont capables de tourner. Lorsqu'un champ électrique externe faible est appliqué, l'électron est tiré dans la direction opposée au champ (figure 1.12 (b)). Les moments dipolaires des molécules d'eau, d'autre part, s'alignent en partie avec le champ, faisant tourner les molécules. Lors de cette rotation, elles ne peuvent plus attirer l'électron autant qu'avant, ce qui entraîne une déstabilisation et une délocalisation plus fortes de l'électron. Une nouvelle augmentation du champ de sondage produira finalement un électron quasi libre [12].

1.4.5 Effet de la distance inter-électrode

Pour un réacteur donné, plus la distance entre les électrodes augmente, plus il est nécessaire d'augmenter la haute tension appliquée pour atteindre le champ électrique nécessaire au claquage. En fonction de cette distance, nous pouvons également obtenir deux groupes de décharges : les *streamers* qui ne parcourent pas entièrement l'espace inter-électrodes et les décharges de type *spark* ou les arcs qui sont produits lorsque les *streamers* franchissent entièrement l'espace inter-électrodes.

Si le gap est assez grand, le *streamer* se ramifie pour adopter une structure arborescente. En revanche, si la distance inter-électrodes est suffisamment faible, la possibilité que le phénomène de ramification se produise est négligeable et un seul filament sera produit à la fois. Un *spark*, ou étincelle, est une décharge impulsionnelle hors équilibre thermodynamique tandis qu'un arc est un phénomène continu se rapprochant de l'équilibre thermodynamique local (ETL).

1.5 Chimie des plasmas dans les liquides

1.5.1 Décharges directes dans l'eau

Les différentes configurations de décharges (cf. figure 1.7) donnent des plasmas présentant des différences de température du gaz, de densité et de température des électrons [68]. Toutefois, ces décharges électriques présentent certains mécanismes de réaction chimique et certains

phénomènes physiques similaires à ceux qui se produisent dans une phase gazeuse, comme la formation d'espèces moléculaires et radicalaires et la génération de photons UV.

La quantification des radicaux oxydants et réducteurs avec différentes sondes a conduit à l'hypothèse que le plasma pourrait être divisé en deux domaines, i) un « cœur de plasma » où des radicaux sont générés par impacts électroniques et processus thermiques, ii) une zone de recombinaison entourant le cœur où les espèces moléculaires stables, telles que H_2O_2 et H_2 , sont formées. (voir figure 1.14) [69].

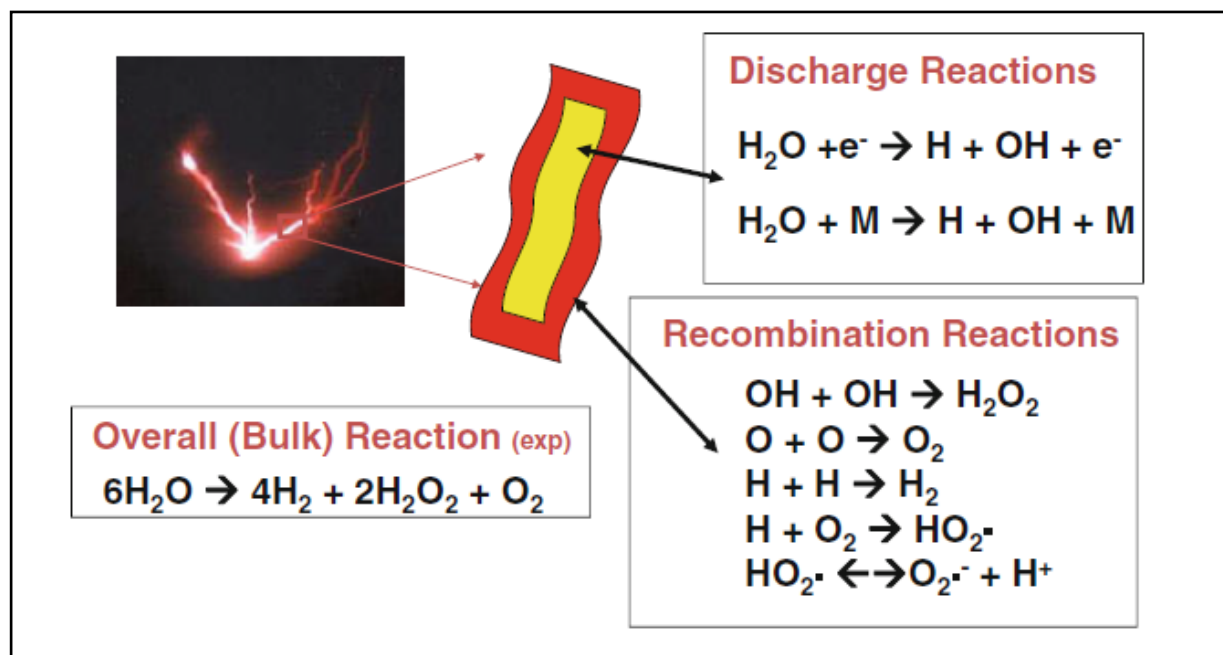
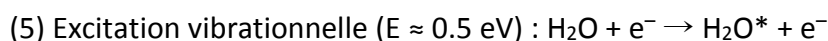
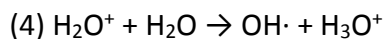
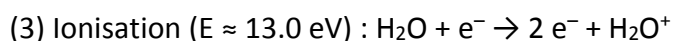
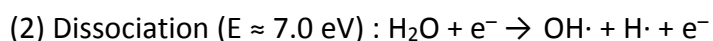
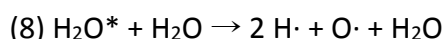
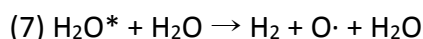
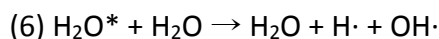


Figure 1.14 – Schéma du modèle de réaction à deux zones pour les décharges de type streamers dans l'eau [69]. La zone de « cœur » est celle où sont produits les radicaux et la zone périphérique est une zone de recombinaison.

(1) Radical hydroxyle

Les molécules d'eau dans le processus de décharge électrique entraînent la production de radicaux OH^\bullet et également H^\bullet par dissociation, ionisation et excitation vibrationnelle/rotationnelle des molécules [70]. Par exemple, les décharges pulsées produisent des électrons ayant des énergies comprises entre 5 et 20 eV typiquement qui peuvent déclencher, selon l'énergie de l'électron (figure 1.15), des réactions d'excitation vibrationnelle de l'eau, de dissociation ou même d'ionisation de l'eau d'après les équations suivantes (2) à (5) [70]– [72] :





Comme le montrent les équations (6) à (8), les espèces H_2O^* excitées se relaxent dans un état énergétique inférieur produisant certains radicaux actifs.

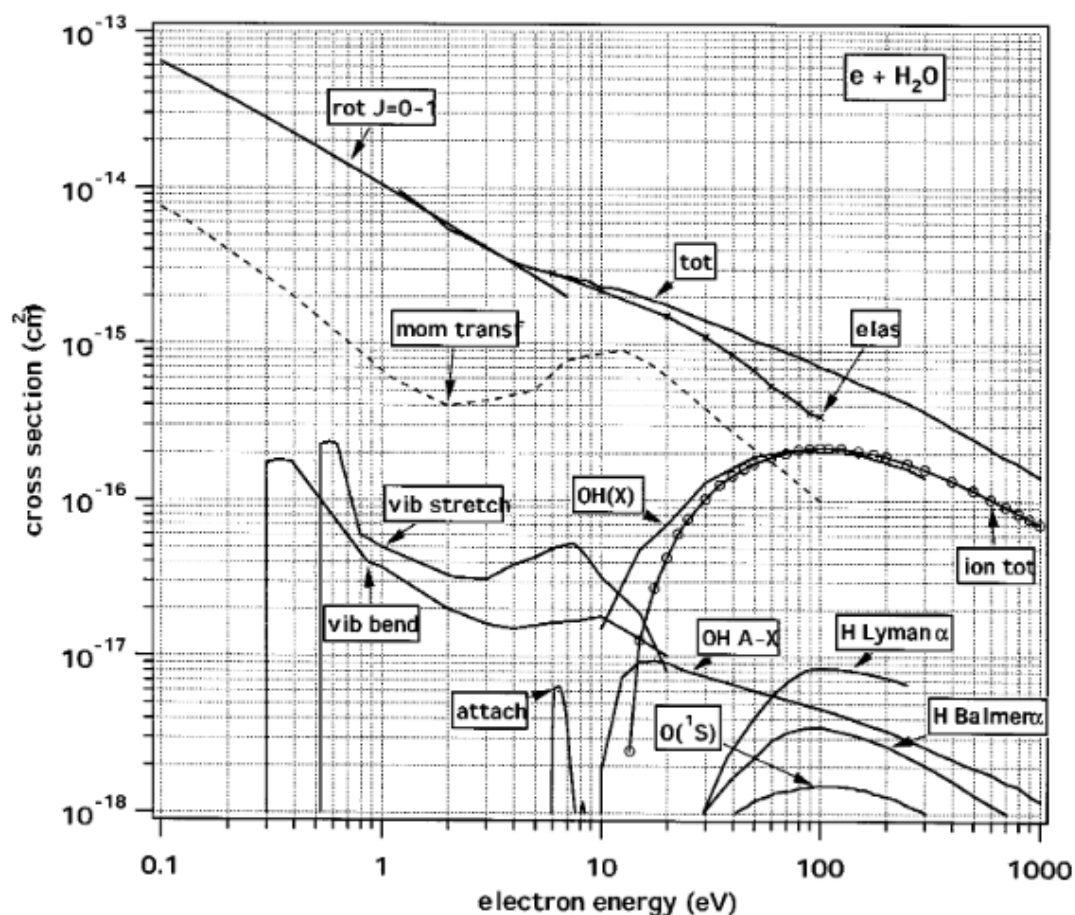


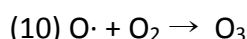
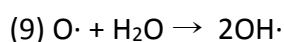
Figure 1.15 – Diagramme des sections efficaces d'impact électronique de la molécule d'eau [73].

Les radicaux hydroxyles sont les oxydants les plus réactifs qui dominent les processus d'oxydation initiés par plasma pour le traitement de l'eau. Leurs réactions avec les composés organiques peuvent être différenciées en trois mécanismes : i) abstraction d'atome d'hydrogène, ii) addition électrophile à la liaison insaturée et iii) transfert d'électrons. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques saturés ou des alcools, l'extraction d'hydrogène est essentielle pour l'oxydation. Tandis que pour les oléfines ou les hydrocarbures aromatiques, l'addition de radicaux OH à des liaisons carbone-carbone doubles non saturées de composés organiques peut se former. En outre, la réduction des radicaux hydroxyles en anions hydroxydes par un substrat organique est particulièrement intéressante dans les cas où l'extraction de l'hydrogène ou des réactions d'addition

électrophiles peuvent être défavorisées par la substitution multiple d'halogènes ou encombrement stérique [73].

(2) Espèces à base de O

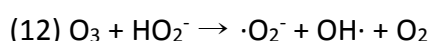
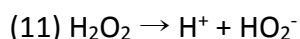
Lorsque l'oxygène est dans une décharge électrique, par exemple dans le cas de O₂ dissous dans l'eau, des radicaux O· peuvent être générés par dissociation de l'oxygène moléculaire et augmentent le taux de production de OH· via l'équation (9) [74].



En outre, l'oxygène atomique peut réagir directement avec les contaminants et peut participer également aux réactions avec dioxygène entraînant la formation d'ozone (équation (10)) [74].

L'ozone sous forme d'oxygène allotropique fortement oxydant réagit mieux quand il peut agir comme un accepteur d'électrons pour l'oxydation des ions métalliques, en tant qu'électrophile pour l'oxydation du phénol et d'autres espèces aromatiques activées, et comme réactif d'addition sur des liaisons multiples carbone-carbone [75].

L'ozone est instable et se décompose par des mécanismes cycliques pour produire des radicaux hydroxyles dans des solutions neutres et basiques [75]. De plus, avec la présence de H₂O₂ dans le milieu, l'ozone peut réagir avec les ions HO₂⁻ pour donner des radicaux OH· et ·O₂⁻ d'après les équations (11), (12) [76] :



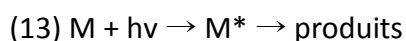
(3) Peroxyde d'hydrogène

En raison de la très courte durée de vie des radicaux OH· (3.7x10⁻⁹ s), leur diffusion (longueur de diffusion environ 6x10⁻⁹ m) de la zone de décharge dans l'eau environnante semble improbable [77]. Ainsi, un produit chimique de longue durée de vie, le peroxyde d'hydrogène peut être formé par la recombinaison de radicaux OH·, en particulier dans les cas de plasmas générés dans l'eau.

Le peroxyde d'hydrogène réagit de manière significative avec la plupart des composés organiques, du moins à des taux appréciables pour le traitement de l'eau. Néanmoins, il augmente globalement le caractère oxydant du plasma et affecte significativement sa chimie. En présence de H₂O₂, une quantité beaucoup plus importante d'OH· peut être générée directement ou indirectement par diverses réactions (ex., dissociation, photolyse et réactions catalytiques à base de métaux).

(4) Photons UV

Tous les plasmas émettent des photons visibles ou UV en raison de la désexcitation des espèces excitées vers des états énergétiques inférieurs. Ces espèces excitées sont générées par collisions entre les électrons suffisamment énergétiques et les molécules. Dans les processus de dégradation organique, lorsqu'une molécule organique (M) est irradiée par la lumière UV, elle absorbe le rayonnement et est promue à un état excité (M*). Ensuite, la molécule excitée M* de par sa courte durée de vie (10^{-9} - 10^{-8} s), peut se décomposer en de nouvelles molécules d'après l'équation (13) [14] , [71]



Non seulement les UV peuvent dégrader les composés organiques, mais ils peuvent dissocier également le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, provoquant ainsi la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel [78], [79]. Ces radicaux hydroxyles supplémentaires détruisent à leur tour les polluants et améliorent ainsi l'utilisation de l'énergie électrique d'entrée. Par ailleurs, les photons UV peuvent également activer des matériaux comme le TiO_2 pour associer des réactions de photocatalyse complémentaires aux réactions initiées par le plasma. Cette synergie est exploitée dans des procédés dits d'oxydation avancés [80].

(5) Onde de choc

Dans les processus de décharge électrique, l'expansion rapide d'un *streamer* à travers le milieu liquide environnant peut générer une onde de choc intense. Bien que les plasmas en phase gazeuse n'induisent normalement pas d'onde de choc dans le liquide, ils peuvent néanmoins affecter le mouvement du liquide. L'onde de choc qui en résulte peut induire des réactions pyrolytiques (i.e. une compression rapide et adiabatique de bulle de gaz peut en effet augmenter la température de ce gaz) et chimiques dans le liquide indirectement par cavitation électrohydraulique. Par exemple, des quantités plus importantes d' OH^\cdot et de H_2O_2 dans le liquide peuvent être produites par dissociation de l'eau provoquée par des ondes de choc [81].

1.5.2 Décharge à la surface d'un liquide

Une décharge peut être générée juste au-dessus de la surface d'un liquide comme par exemple l'eau. Cette méthode de décharge indirecte repose sur la diffusion d'espèces produites en phase gaz par plasma dans le milieu liquide. Les électrons incidents sur la surface liquide entraînent la production de radicaux OH^\cdot . Les espèces produites en phase gazeuse, comme les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (RONS, *Reactive Oxygen and Nitrogen Species*) à partir de plasma dans l'air, ainsi que le peroxyde d'hydrogène diffusent ensuite dans l'eau par la loi de Fick [43].

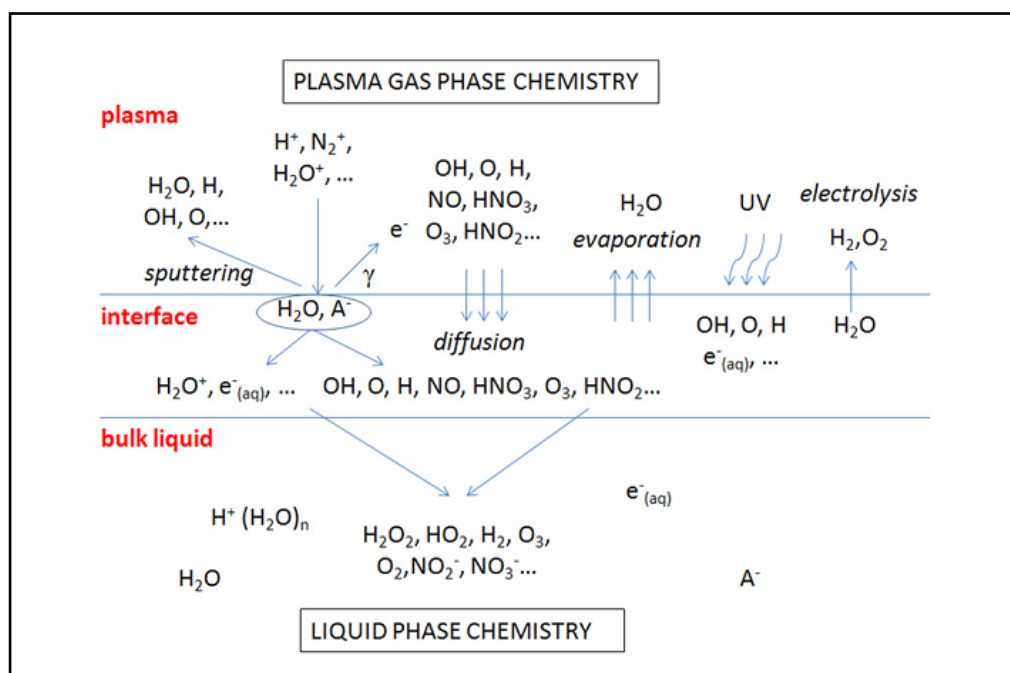


Figure 1.16 – Aperçu schématique de certains processus de transfert importants à l'interface plasma-liquide. Notez que certains processus dépendent de la polarité appliquée aux électrodes [43].

Le grand défi consiste à comprendre les processus physiques et chimiques qui se produisent à l'interface plasma-liquide (figure 1.16). L'interface peut être un important dissipateur de chaleur. En fait, des gradients de température très forts sont observés à l'interface plasma-liquide. Outre le transfert d'énergie thermique à l'interface, de nombreuses questions restent ouvertes sur la façon dont les espèces chargées, les neutres et les radicaux sont transférés du plasma à la phase liquide et vice versa. Il existe des estimations des coefficients d'émission d'électrons secondaires (γ), mais on ne sait pas encore si le mécanisme supposé est similaire au cas d'une électrode métallique [82].

1.5.3 Décharge directe dans un liquide organique

Les décharges produites à l'intérieur de liquides organiques sont peu étudiées, hormis dans le cas des huiles pour transformateurs haute tension. Souvent les études en phase organique, autres que les huiles, ont pour application la décomposition et oxydation complète de la phase organique afin de produire de l'hydrogène, des nanoparticules de carbone ou métalliques recouvertes d'une couche de carbone, et des nanotubes.

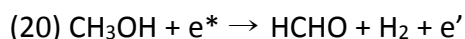
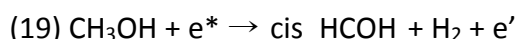
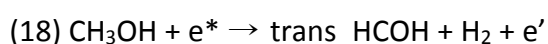
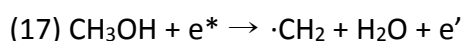
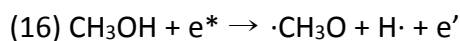
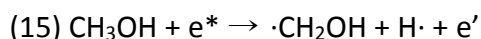
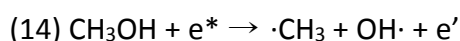
(1) Production d'hydrogène

La plupart des travaux dans le domaine de la production d'hydrogène sont réalisés à partir d'hydrocarbures liquides [83], [84] comme le diesel, kérosène et essence etc.

Cependant, des travaux de Zong Cheng Yan et al. qui se rapprochent de notre étude ont montré la possibilité de produire de l'hydrogène en appliquant une décharge de type décharge

luminescente (*glow discharge plasma electrolysis* - GDPE) (figure 1.17) dans des solutions alcooliques comme le méthanol et l'éthanol, purs ou mélangés avec des quantités variables d'eau. Les produits de réactions dans le cas de l'éthanol et du méthanol sont très majoritairement H₂ avec comme produits minoritaires l'éthanal ou le méthanal, respectivement. Comme produits secondaires nous pouvons citer du C, du CO, et du CH₄ etc. Il est à souligner que du CO₂ est également obtenu en quantité plus importante en ajoutant de l'eau [83], [85]. Il faut également noter que dans cet article que le bilan des produits n'est pas explicité.

Les résultats expérimentaux indiquent que les électrons à haute énergie sont les espèces les plus importantes pour initier la décomposition des alcools. D'après les travaux de Zong Cheng Yan et al. il existe sept réactions initiales de dissociation du méthanol [83] :



Avec e^* et e' représentant l'électron énergétique et l'électron moins énergétique, respectivement. trans-HCOH et cis-HCOH représentent les isomères cis- et trans-hydroxycarbène qui se transforment rapidement en formaldéhyde.

Dans le cas de l'éthanol, les réactions deviennent de plus en plus compliquées où plus de 243 réactions chimiques sont proposées [85], [86] ce qui complique l'étude du mécanisme réactionnel.

Enfin, il a été démontré que la polarité du plasma, la tension de la décharge, ainsi que la concentration d'alcool ont une influence importante sur le rendement de la production de l'hydrogène et de l'aldéhyde et de la consommation d'énergie.

Zong Cheng Yan et al. [85] ont proposé l'hypothèse que la quantité d'électrons de haute énergie et leurs directions sont des facteurs importants à prendre en compte pour analyser la différence des sélectivités en produits entre les deux configurations l'AGDPE (*anodic glow discharge plasma electrolysis*) et le CGDPE (*cathodic glow discharge plasma electrolysis*).

Comme dans les deux cas CGDPE et AGDPE le plasma se déclenche au niveau de l'électrode de tungstène, il convient d'examiner la capacité des matériaux à émettre des électrons ayant une énergie cinétique importante. Dans le cas du CGDPE, la cathode est en tungstène alors que dans le cas de l'AGDPE, la solution d'alcool est considérée par les auteurs comme un réservoir d'électrons

cathodiques. Or, la capacité d'émission d'électrons du matériau métallique est plus forte que celle de la solution d'éthanol ce qui permet, pour les auteurs, d'expliquer les différences de sélectivité observées.

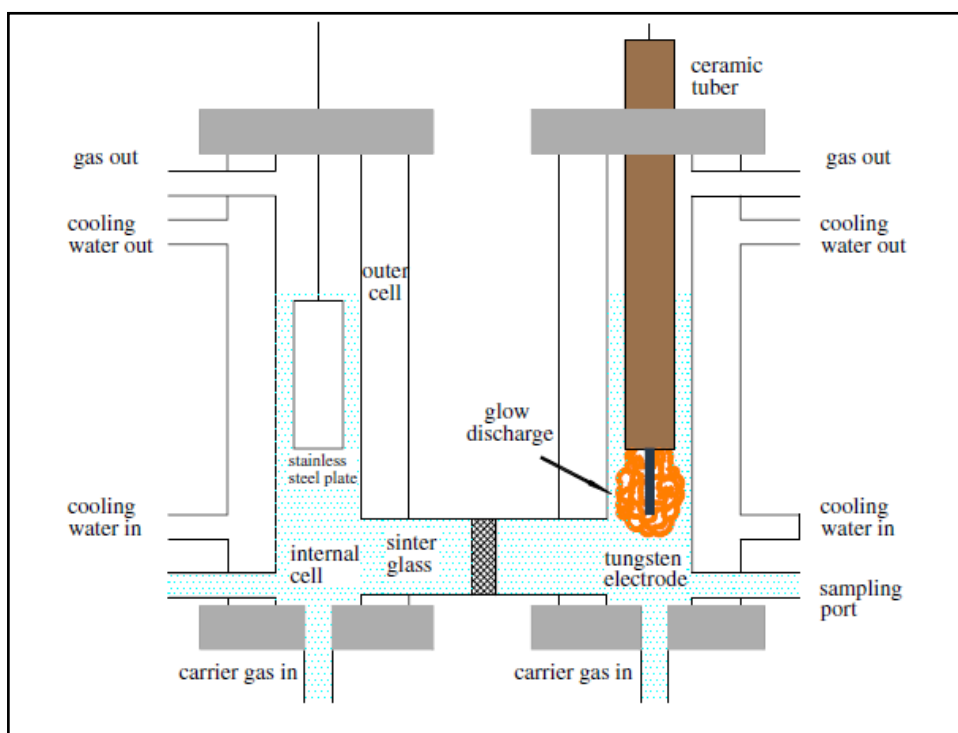


Figure 1.17 – Aperçu de montage expérimental du réacteur dans le cas d'un GDPE [85].

Deuxièmement, les directions de déplacement des ions positifs, qui peuvent amener la cathode à émettre des électrons, sont différentes selon les polarités de décharge. En effet, lorsque l'AGDPE est réalisée, les ions positifs se déplacent de l'anode de tungstène vers la solution d'éthanol. En revanche, les ions positifs se déplacent de la solution d'éthanol vers la cathode de tungstène pendant le CGDPE et déclenchent l'émission d'électrons à la surface de la cathode lorsqu'ils l'atteignent. Les ions positifs peuvent également amener les molécules d'éthanol à s'ioniser dans la région de la cathode au même moment. Le nombre d'électrons de haute énergie du CGDPE est donc bien plus élevé que celui de l'AGDPE.

(2) Production de nanoparticules

Au cours des dernières décennies, le domaine de recherche sur les nanomatériaux (NMs) s'est développé rapidement en raison des propriétés électriques, optiques, magnétiques et catalytiques uniques de ces matériaux. Parmi les diverses méthodes disponibles aujourd'hui pour la synthèse de NMs, les techniques de génération de plasma dans le liquide sont relativement nouvelles. Divers types de plasma, comme les arcs et les décharges luminescentes, peuvent être utilisés pour produire des NMs métalliques (ou en alliages), oxydes, carbonés et composites [87].

Par exemple, la formation des NMs carbonés (figure 1.18-(à gauche)) dépend de deux voies de réaction dans le milieu réactionnel, se produisant dans deux zones de plasma. Tout d'abord dans le

cœur du plasma, qui est composé de la solution organique vaporisée et où la température du gaz approche 4000 K, des radicaux sont formés. Ensuite, à l'interface entre le liquide et le plasma où la température des ions est proche de la température ambiante, mais la température des électrons est encore suffisante pour faire avancer la réaction organique, les NMS de carbones peuvent se former à partir des espèces radicalaires/ioniques produites dans le plasma. Toutefois, les détails de ces mécanismes de réaction ne sont pas encore connus [88].

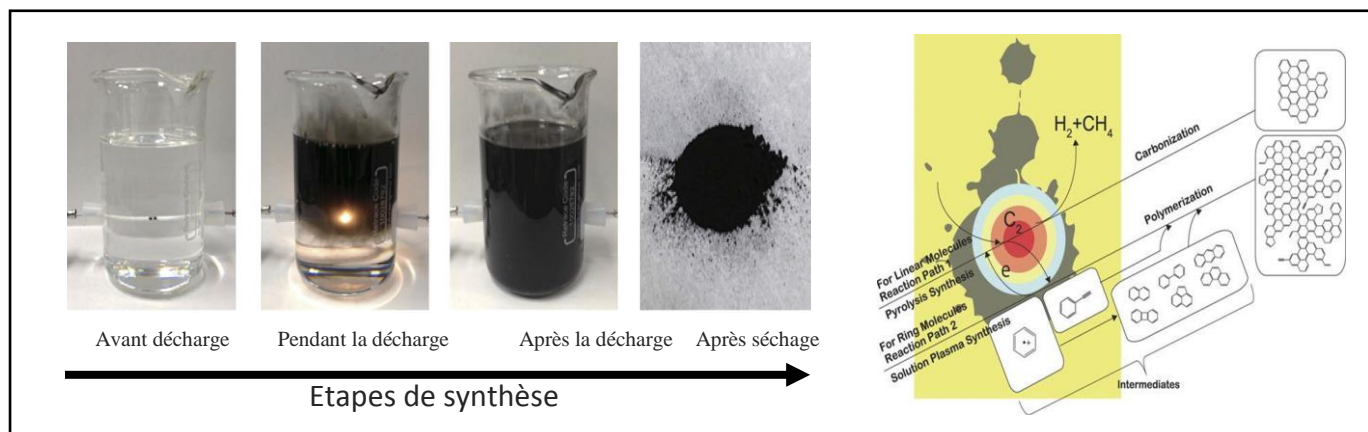


Figure 1.18 –A gauche : Schéma de la configuration expérimentale pour les expériences de plasma en solution et les étapes de la production de nanocarbone à partir de hexane, hexadécane, cyclohexane, and benzène. A droite : Voies de réaction de l'hexane, de l'hexadécane, du cyclohexane et du benzène [88].

Pour tester les différentes voies de synthèse possibles, T. Morishita T. et al. ont utilisé différentes catégories de matériaux de départ comme des molécules linéaires ou cycliques. Les conclusions de cette étude récapitulées figure 1.18-(à droite) montrent que les nanocarbones obtenus à partir de molécules linéaires sont produits par des intermédiaires à faible nombre de carbone, par exemple C_2 , formés dans la région plasma, ce qui est semblable au processus de synthèse par pyrolyse [88].

En revanche, les nanocarbones obtenus à partir de molécules cycliques ont été synthétisés par des intermédiaires réactionnels, tels que les radicaux cations du benzène, à l'interface plasma-solution, semblables à ceux rencontrés dans le mécanisme de la polymérisation.

Dans le cas des molécules linéaires, les premières étapes sont plutôt la décomposition des liaisons C-C et des liaisons C-H. Inversement, dans le cas des molécules aromatiques, la réaction primaire est l'excitation des liaisons π . La réaction secondaire est l'émission d'électrons à partir de molécules, ce qui conduit à la formation de radicaux cations, qui servent d'intermédiaires aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.

1.5.4 Décharge à la surface d'un liquide organique

Le nombre d'études de réactions chimiques initiées par plasma à la surface d'un liquide organique est très faible. Certains réacteurs étudiés pour les décharges à la surface d'un liquide organique comprennent des pulvérisateurs liquides surtout pour des réactions de polymérisation [89], pour les applications de formation des couches minces. Récemment Wengler J. et al. ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone avec des espèces oxydantes générées par plasma en phase gazeuse dans un microréacteur diphasique (figure 1.21) [90].

Wengler J. et al. ont créé des canaux à l'aide du norland optical adhesive (NOA) entre deux plaques rectangulaires de verre où ils ont déposé une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO) servant d'électrodes de tension et de masse. Les deux phases liquide et gaz ionisé circulent au contact l'une de l'autre comme le montre la figure 1.19 dans les canaux.

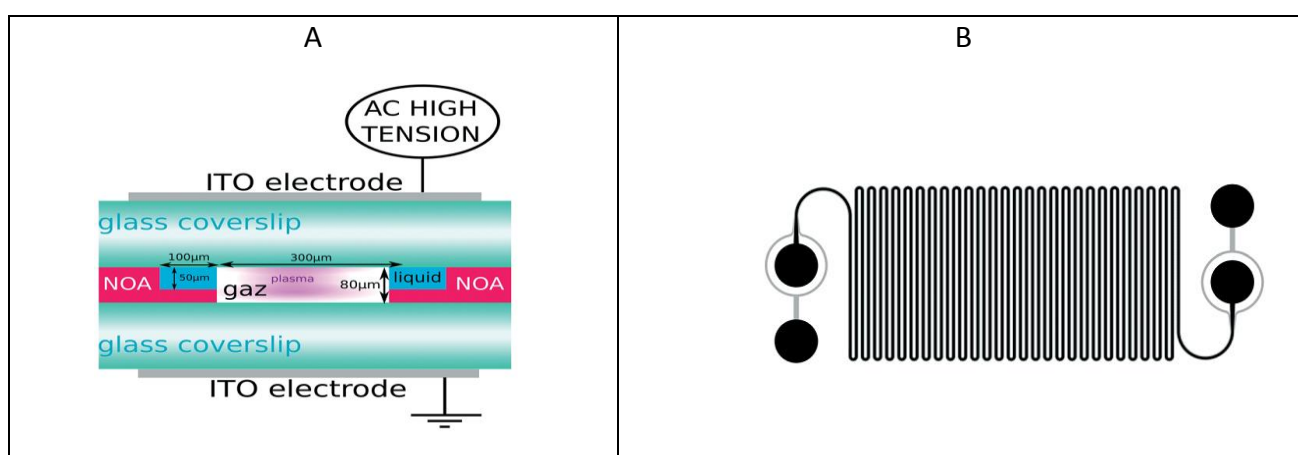


Figure 1.19 – Schéma du réacteur utilisé : A) section transversale du canal du réacteur. B) Vue du haut du canal. Les parties profondes et peu profondes sont respectivement en noir et gris, la longueur totale est d'environ 1 mètre. Les grands cercles représentent les entrées et les sorties pour les phases liquide et gaz [90].

Pour un temps de réaction de 104 s et un débit de $6 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, les auteurs ont obtenu une conversion de 36% avec une sélectivité de 52% en cyclohexanol et cyclohexanone (figure 1.20). Néanmoins des problèmes de stabilité du dispositif ont été rapportés.

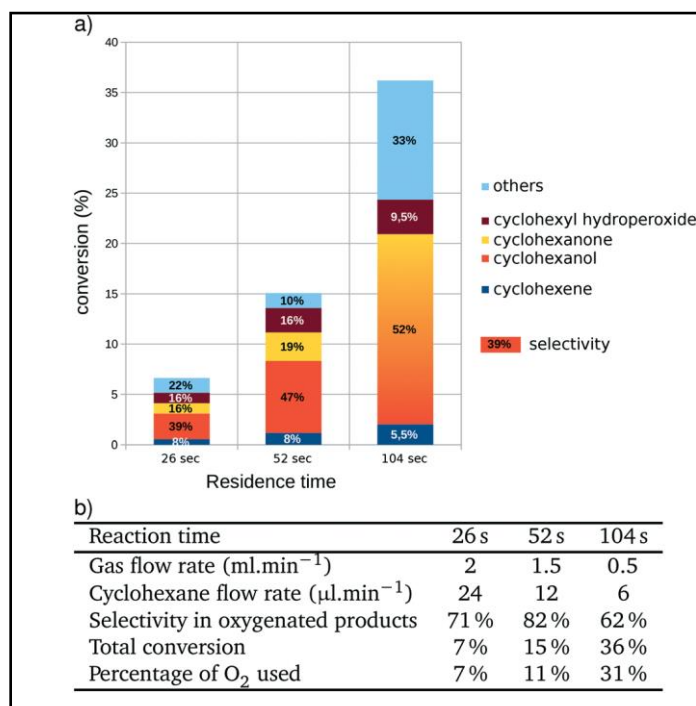


Figure 1.20 – a) Distribution du produit de réaction du cyclohexane dans le plasma O₂ pour différentes périodes de résidence de la phase liquide dans le plasma. Le nombre à l'intérieur des barres représente la sélectivité de chaque produit. Dans le cas de 104 s, les deux pics très rapprochés de cyclohexanol et de cyclohexanone ont partiellement fusionné en raison de leurs temps de rétention très proches. b) Paramètres expérimentaux, conversion et sélectivité mesurés en produits oxygénés (cyclohexanol + cyclohexanone + cyclohexyle hydroperoxyde) et calcul de la fraction d'oxygène gazeux effectivement incorporée dans la phase liquide [90].

2. Production d'aldéhydes

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux différents produits de réaction de décharges plasmas dans différents alcools, dans le but de valoriser ces derniers sous forme d'un aldéhyde. Nous allons donc décrire dans cette dernière partie comment ces molécules sont produites industriellement et quelles sont les différentes pistes explorées.

Les aldéhydes sont des molécules de synthèse couramment utilisées ayant la possibilité de se transformer en plusieurs molécules, par des réactions chimiques différentes, en alcools, esters, acides, amines, etc. Ce sont donc des molécules de base importantes (figure 1.21). Les aldéhydes sont ainsi utilisés comme moyen de désinfection et servent à la formulation organique. Des aldéhydes et des cétones sont utilisés pour la fabrication de matières plastiques, de solvants, de colorants, de parfums et de médicaments [91].

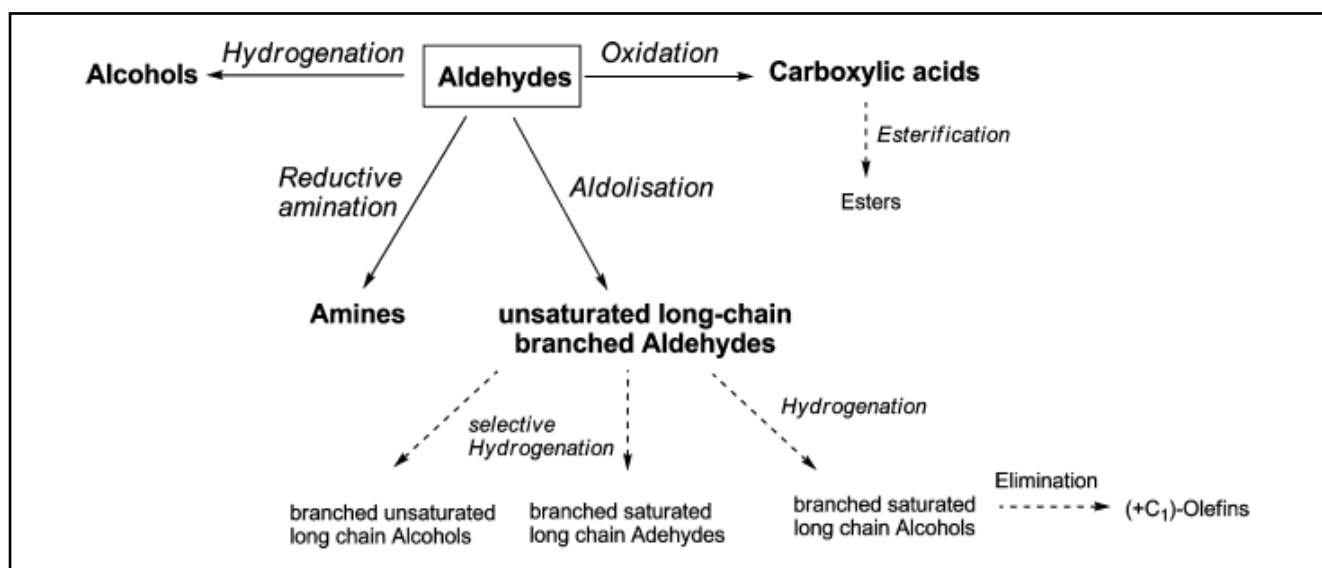
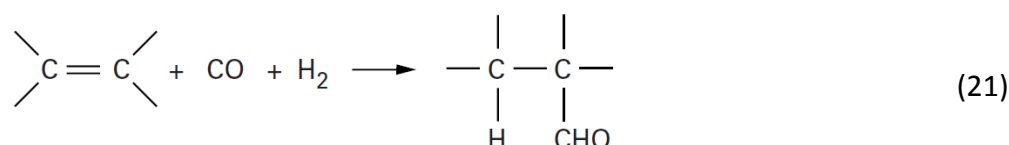


Figure 1.21 – Produits dérivés des aldéhydes [91].

La production et la synthèse des aldéhydes sont réalisées par deux méthodes principales : l'hydroformylation et la déshydrogénation des alcools.

2.1 Hydroformylation

Appelée aussi procédé *oxo*, cette réaction est utilisée pour obtenir des aldéhydes à partir d'alcènes, et c'est le principal procédé actuel de production des aldéhydes :



Dans ce procédé, on utilise des mélanges d'alcènes, de monoxyde de carbone et de dihydrogène (gaz de synthèse) à une pression allant de 1,8 MPa à 6 MPa et une température de 85–130 °C, en présence d'un catalyseur métallique. Les deux métaux les plus efficaces pour catalyser cette réaction sont le cobalt et le rhodium, le catalyseur utilisé actuellement par les industriels. Les formes actives de ces deux métaux sous forme d'hydrures carbonylés sont solubles dans le milieu réactionnel, ce qui confère à l'hydroformylation le caractère d'une réaction catalytique homogène [92]– [94]. En conséquence une étape de séparation des produits et du catalyseur est nécessaire ainsi qu'une autre étape de régénération du catalyseur. Depuis 1974, la plupart des unités de production

d'aldéhydes (C3, C4, C5) par catalyse au cobalt ont été remplacées par des unités opérant dans des conditions plus douces, à plus basse pression, en présence de catalyseurs au rhodium.

L'hydroformylation du propène en butanal (et en isobutanal)(tableau 1.2), représente 70 % des capacités mondiales d'hydroformylation [95].

Tableau 1.2 – Capacités de production d'aldéhydes par hydroformylation. La production mondiale totale estimée en 2001 était de 7 millions de tonnes [95].				
Aldéhydes	C ₃	C ₄	C ₅ à C ₁₃	> C ₁₃
Pourcentage	6%	70%	18%	6%

Cette technique est actuellement basée sur les alcènes issus de la pétrochimie, où il existe un grand nombre de procédés industriels de production d'oléfines. Nous pouvons citer : l'obtention d'alcènes gazeux (éthylène, propène et butènes) par vapocraquage d'hydrocarbures, craquage thermique à 520 °C et par craquage catalytique de paraffines, déshydrogénation catalytique de paraffines linéaires à longue chaîne. En ce qui concerne le gaz de synthèse, il est obtenu par les procédés suivants : la conversion catalytique du gaz naturel ou d'hydrocarbures légers au moyen de la vapeur d'eau (reformage à la vapeur) ; l'oxydation partielle d'hydrocarbures par de l'oxygène; la gazéification du charbon par la vapeur d'eau et l'oxygène.

Le tableau 1.3 présente les conditions opératoires et les rendements de chaque procédé utilisé pour l'hydroformylation du propène.

En plus il s'avère que le coût de l'utilisation du rhodium associé à une phosphine représente 1 à 4 % de l'investissement et 1 à 2 % du prix de revient du butanal produit (coût de la régénération de la solution catalytique des deux procédés au rhodium et coût des phosphines consommées puisque les pertes en rhodium n'interviennent que d'une manière infime). Avec un prix moyen de n-butanal (pureté > 96) de 30 euros par litre.

Mais la recherche de procédés alternatifs à l'utilisation du pétrole et l'essor d'une production industrielle de molécules biosourcées, soutenu par exemple par des projets comme ButaNext, financé par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne, incite à obtenir des aldéhydes à partir de ces molécules biosourcées. D'où l'importance de développer une autre technique de synthèse basée sur la transformation des alcools en aldéhydes puisque le bioéthanol et le biobutanol de 2ème génération sont des molécules plateformes accessibles.

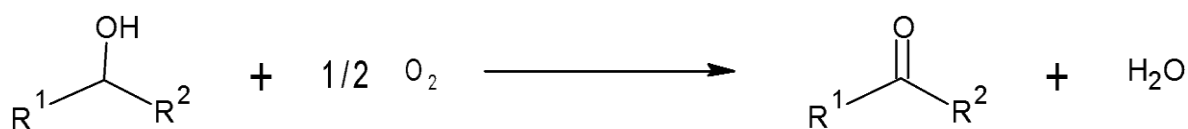
Tableau 1.3 – Comparaison entre les différents procédés d'hydroformylation du propène [95]				
Procédé		Ruhrchemie BASF Kuhlmann	Union Carbide	Ruhrchemie – Rhône-Poulenc
Système catalytique		Cobalt	Rhodium + TPP (1)	Rhodium + TPPTS (1)
Température (°C)		110 à 180	80 à 120	90 à 130
Pression (bar)		200 à 300	10 à 20	10 à 100
Métal (g/L)		1 à 5	0,2 à 0,5	0,2 à 0,5
Rapport molaire phosphine/rhodium		–	50	50 à 200
Productivité (m^3 aldéhyde \cdot m^{-3} solution \cdot h^{-1})		0,1 à 1	0,15	0,15
Sélectivité ($n/n+iso$) (%)		80	92	95
Rendements (%)	Propane	2 à 3	2	< 0,5
	Lourds	< 4	0,1	0,3
	<i>n</i> -Butanal	69	90	94
(1) TPP : triphénylphosphine TPPTS : tri(métasulfophényl)phosphine				

2.2 Oxydation et déshydrogénation des alcools

L'oxydation sélective des alcools aliphatiques en aldéhydes avec de l'oxygène moléculaire Eq. (22) est probablement la transformation la plus exigeante. Le contrôle de l'oxydation ménagée est difficile. La réaction entre l'alcool et l'oxygène ne s'arrête pas à la formation des aldéhydes mais elle continue pour former des acides carboxyliques, ou même conduire à l'oxydation complète en CO_2 et H_2O .

Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont hétérogènes [96]– [99] contenant par exemple du Pt ou du Pd en tant que composants actifs et Bi ou Pb en tant que promoteurs, sur les supports de carbone et d'alumine. Ru et Rh sont également utilisés, généralement appliqués sans promoteurs. Outre Bi et Pb, une variété de métaux promoteurs ont été suggérés, y compris Cd, Co, Cu, Se, Ce, Te, Sn, Au, et Ru. Les promoteurs de métaux non nobles sont inactifs dans des conditions de réaction, et leur dépôt sur les sites actifs devrait entraîner des taux de conversion plus faibles.

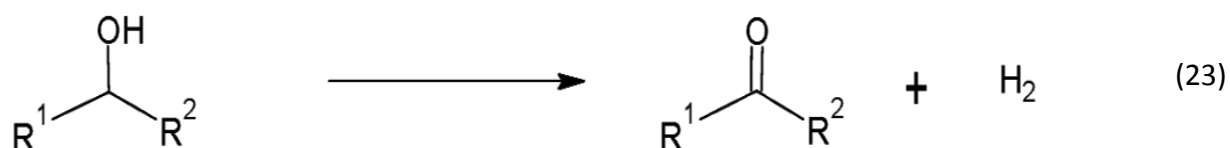
(22)



Par exemple dans l'oxydation du 1-octanol et du 1-dodécanol (tableau 1.4), le Pt et en particulier un Pt/Al₂O₃ promu par Bi sont de loin les matières les plus actives, bien qu'elles ne soient pas très sélectives. Ce rendement modéré de l'oxydation d'un alcool aliphatique pour les métaux du groupe Pt est de 76-77 % est souvent dû à la suroxydation en acide carboxylique, en général assez rapide ce qui rend la sélectivité en aldéhydes faible. Lorsque la sélectivité élevée en l'aldéhyde est nécessaire, divers catalyseurs contenant du Ru offrent un meilleur choix mais restent peu actifs avec une TOF (turnover frequency) < 2 h⁻¹.

Tableau 1.4 – Oxydation des alcools aliphatiques en aldéhydes [96]						
substrat	catalyseur	T (K)	Solvent	TOF(1) (h ⁻¹)	Y (%)	S (%)
1-octanol	5%Pt-1%Bi/Al ₂ O ₃	333	PhCH ₃	142	76	85
1-octanol	Ru _{0.35} MnFe _{1.5} Cu _{0.15} Ox	295	PhCH ₃	0.2	51	100
1-octanol	Ru ³⁺ -hydroxyapatite	333	PhCH ₃	0.4	94	99
1-octanol	Pr ₄ N+RuO ₄ /ormosil(SiO ₂)	348	PhCH ₃	1	70	100
1-octanol	RuO ₄ -/polymer	358	PhCH ₃	1.1	91	100
1-dodecanol	Pt	333	C ₇ H ₁₆	13	77	-
1-dodecanol	RuCo _{1.5} Ox	383	PhCH ₃	1.3	50	93
(1) TOF : turnover frequency; molar ratio of converted substrate to the active component of the catalyst, per unit time (h ⁻¹); it refers to the average rate at high conversion						

De l'autre côté la déshydrogénation des alcools en composés carbonylés Eq. (23) est l'une des transformations les plus importantes de la chimie de synthèse [100]. Récemment, une grande attention a été accordée au développement de catalyseurs homogènes et hétérogènes [100]– [102] pour la déshydrogénation efficace des alcools avec une sélectivité > 99% (tableau 1.5).



La déshydrogénation sans oxygène est une réaction prometteuse du point de vue pratique et environnemental car [100] :

1. Elle évite la formation de H_2O , un sous-produit qui désactive souvent les catalyseurs et nécessite une extraction des produits du milieu aqueux;
2. Cette voie tolère les alcools ayant des groupes fonctionnels sensibles à l' O_2 ;
3. Elle produit de l'hydrogène, une matière première attrayante pour la production d'énergie;
4. Elle supprime la sur-oxydation du substrat en acides carboxyliques.

Malgré la grande sélectivité de la déshydrogénation des alcools la conversion reste faible et les réactifs sont en phase gazeuse (tableau 1.5). Peu d'exemples de systèmes catalytiques en phase liquide, permettant de travailler avec des alcools plus lourds ou plus fragiles, sont apparus à ce jour, et ces systèmes ont souvent souffert d'une faible activité, de problème de régénération et d'une gamme de substrats limitée.

Tableau 1.5 – Déshydrogénation des alcools aliphatiques en aldéhydes [100]					
substrat	catalyseur	T (K)	TOF(1) (h^{-1})	γ (%)	S (%)
1-octanol	Ag/HT(1) (2)	403	600	17	99
2-octanol	Ag/HT(3)	403	13000	59	99
(1) condition des réactions: Ag/HT 0.10 g (Ag: 45 nmol), substrat (0.3 mmol), p-xylene (5 mL), 1308C, Ar atmosphère. (2) Ag/HT (0.20 g). (3) Substrat (1 mmol). HT- Hydrotalcites , e.g. $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$					

3. Conclusion

La production d'aldéhydes, par oxydation ou déshydrogénation des alcools, est une voie intéressante de valorisation de la biomasse. Malgré l'importance économique qui en découle, les procédés utilisés aujourd'hui sont relativement peu efficaces, demandent des conditions de réaction difficiles et ont recours à l'utilisation de catalyseurs coûteux notamment à base de métaux nobles. Il y a donc un réel besoin d'innovation dans ce secteur pour optimiser ces procédés en termes de consommation d'énergie et d'utilisation de certains métaux. Le mécanisme communément admis d'oxydation des hydrocarbures met en jeu des radicaux libres, dont l'initiation reste peu maîtrisée, et dont la terminaison formerait pour l'essentiel, des produits d'oxydation. Or, il existe des moyens physiques (par opposition aux méthodes d'initiation chimiques et photochimiques) de créer des radicaux : les rayonnements ionisants, qui ont finalement donné peu d'applications viables, et bien

évidemment les plasmas. C'est bien l'objectif de cette thèse qui est d'explorer une voie originale de production d'aldéhyde par décharges plasma en phase liquide, et non en phase gaz, étant donné que les alcools sont liquides dans les conditions standard ; nous souhaitons ainsi développer un procédé à pression atmosphérique et à température proche de l'ambiante. La question principale de cette thèse est donc la suivante: **est-il possible d'avoir une sélectivité importante par voie plasma ?** Il faut en effet d'éviter le craquage des alcools sous forme de molécules plus légères et obtenir le produit désiré. La sélectivité est essentielle dans un procédé industriel car elle évite d'avoir ensuite des opérations coûteuses de purification des produits.

Nous avons décrit, dans ce chapitre, quelques caractéristiques essentielles des plasmas, ainsi que les manières de les produire à l'intérieur d'un liquide, ou au bien contact d'un liquide même si cette deuxième voie n'a pas été explorée. Les alcools sont des milieux polaires et diélectriques. En appliquant un champ suffisamment fort entre deux électrodes immergées, il nous sera possible de provoquer l'allumage de plasmas sous forme essentiellement de *streamers*. Nous avons expliqué la formation ainsi que la propagation de ces *streamers*. Ces milieux réactifs sont complexes à décrire, à comprendre, à caractériser et finalement à maîtriser car tout est interconnecté ; les plasmas sont à la fois une source ou vecteur d'énergie, et un milieu réactionnel.

Ainsi, dans une approche exploratoire et essentiellement expérimentale, nous allons étudier pas à pas différentes configurations d'électrodes, optimiser la géométrie des réacteurs, jouer sur les conditions opératoires notamment par l'ajout de matériaux pouvant se comporter comme des catalyseurs dans le milieu réactionnel, afin d'atteindre notre objectif principal qui est de contrôler la production d'aldéhyde ; nous voyons alors se dessiner une opportunité d'innovation. L'autre question importante qui est soulevée dans cette thèse consiste à **savoir si l'on peut démontrer l'existence d'un couplage plasma/catalyse en phase liquide ?** Ce couplage est connu dans le cas de la photocatalyse assistée par plasma dans les procédés d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau, mais ça n'est pas de la synthèse. Ainsi la réaction d'oxydation ménagée des alcools nous servira alors de modèle pour déterminer la pertinence de l'utilisation des plasmas en chimie organique couplé ou non avec des matériaux inorganiques.

Chapitre II : DÉVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET OUTILS DE CARACTÉRISATION

Contenu du chapitre II

<i>Chapitre II : DÉVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET OUTILS DE CARACTÉRISATION ..</i>	<i>45</i>
1. <i>Expériences préliminaires</i>	<i>49</i>
2. <i>Simulation de la formation de streamers sous COMSOL Multiphysics.....</i>	<i>53</i>
2.1 Modélisation des conditions de formation de <i>streamers</i>	53
2.2 Conception du réacteur par logiciel de CAO	54
2.3 Résolution du champ électrique	55
2.4 Suivi de particules chargées	57
2.5 Post-traitement	58
2.6 Vérification des résultats et conclusions	59
3. <i>Conception du dispositif expérimental</i>	<i>60</i>
3.1 Source plasmagène et électrodes	60
3.2 Réacteurs chimiques	62
3.3 Diagnostics en ligne.....	64
3.3.1 Spectroscopie d'émission optique.....	64
3.3.2 Chromatographie en phase gazeuse	65
4. <i>Identification et quantification des produits de la réaction</i>	<i>66</i>
4.1 Identification et quantification des produits gazeux	68
4.1.1 Identification des produits gazeux.....	68
4.1.2 Quantification des produits gazeux	70
4.2 Identification et quantification des produits en phase liquide.....	72
4.2.1 Identification des produits en phase liquide	72
4.2.2 Quantifications des produits liquides	74
4.3 Calcul des coefficients de réponse relatifs pour un détecteur à ionisation de flamme (FID) à l'aide du concept du nombre effectif de carbone	74
4.4 Spectroscopie d'émission optique de la décharge dans l'éthanol	76
5. <i>Conclusion.....</i>	<i>77</i>

Liste des figures et tableaux du chapitre II

<i>Figure 2.1 – Réacteur utilisé pour les expériences préliminaires. Les flèches sur le schéma symbolisent les mouvements convectifs observés</i>	<i>49</i>
<i>Figure 2.2 – Principales configurations des électrodes étudiées</i>	<i>50</i>
<i>Figure 2.3 – Observations au MEB des nanoparticules formées lors de l'utilisation du cuivre comme électrode de masse</i>	<i>52</i>
<i>Figure 2.4 – A gauche, décharge plasma dans l'éthanol sans solide, à droite décharge avec ajout de particules d'oxyde de magnésium (0,25 g dans 50 ml).....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 2.5 – Réacteur utilisé pour la simulation, A- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution ; B- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe entourée d'un tube et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 2.6 – Résultats de la simulation du champ électrique : A, B, C- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution ; D, E, F- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe entourée d'un tube et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 2.7 – Résultats de la simulation du traçage des particules : A- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe et à gauche l'électrode de masse prolongée dans la solution ; B- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe entourée d'un tube et à gauche l'électrode de masse prolongée dans la solution.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 2.8 – Formation de microbulles par effet Joule due au champ électrique [3].</i>	<i>58</i>
<i>Figure 2.9 – Propagation du plasma dans le liquide sous forme de filaments de plasma.</i>	<i>58</i>
<i>Figure 2.10 – Comparaison entre la simulation et l'expérience dans les deux configurations A et B .</i>	<i>59</i>
<i>Figure 2.11 – Dispositif expérimental utilisé.....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 2.12 – Différentes électrodes utilisées au cours de la thèse. De gauche à droite électrode haute tension point en tungstène ; électrode haute tension disque en tungstène ; électrode haute tension disque en fer ; électrode de masse en inox tige ; électrode de masse en inox carrée.</i>	<i>61</i>
<i>Figure 2.13 – Photos des différents réacteurs en verre utilisés et leurs schémas dessinés en 3D à l'aide du logiciel AutoCAD 2017.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 2.14 – Différentes parties constituant un spectromètre d'émission.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 2.15 – montage de l'expérience avec le réacteur cylindrique.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 2.16 – Chromatogramme typique des produits gazeux de la réaction dans l'éthanol en utilisant un détecteur FID.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 2.17 – Droite d'étalonnage du CO₂ et du méthane</i>	<i>71</i>

<i>Figure 2.18 – chromatogramme typique des produits liquides de la réaction dans l'éthanol en utilisant un détecteur FID.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 2.19 – droite d'étalonnage pour l'éthanol, le propanol et le butanol</i>	<i>74</i>
<i>Figure 2.20 – Réacteur utilisé dans l'étude de spectroscopie d'émission optique.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 2.21 – Spectre d'émission du plasma dans l'éthanol avec l'électrode nickel-chrome</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 2.1 – Conditions opératoires des expériences préliminaires avec les différentes observations.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 2.2 – Coefficients d'expansion thermique des matériaux d'électrodes</i>	<i>61</i>
<i>Tableau 2.3 – Temps de rétention des différents gaz purs injectés.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 2.4 – Coefficients de réponse des différents gaz purs injectés.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau 2.5 – Temps de rétention des différents liquides purs injectés</i>	<i>72</i>
<i>Tableau 2.6 – Coefficient de réponse.....</i>	<i>75</i>

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les expériences préliminaires qui nous ont permis de produire les premières décharges dans différents milieux organiques, sans faire barboter de gaz au niveau des électrodes. Ensuite, nous détaillerons la conception du réacteur connecté à un chromatographe en phase gazeuse pour analyser les produits gazeux en ligne, ainsi que les produits liquides par injection en fin de manipulation. Afin d'optimiser la géométrie et la forme des électrodes, des simulations sous *COMSOL Multiphysics 5.3* ont été réalisées en utilisant non pas des modèles de décharge plasma, mais des modèles simplifiés qui permettent néanmoins de comprendre et de corroborer certaines observations. Enfin, nous présenterons les différentes méthodes analytiques pour la caractérisation du plasma et des produits chimiques obtenus dans le réacteur.

1. Expériences préliminaires

Le laboratoire LISE possède une bonne maîtrise dans la conception et l'utilisation de décharges plasmas en milieu gazeux à pression atmosphérique ou à basse pression, mais l'allumage de décharges plasmas dans un milieu (organique) liquide n'avait jamais été réalisé auparavant au laboratoire. Ainsi, nous avons commencé par effectuer plusieurs séries d'expériences préliminaires dans un simple bécher (figure 2.1) pour tester différentes configurations d'électrodes (figure 2.2) et étudier l'allumage du plasma dans différents milieux organiques (méthanol, éthanol, isopropanol, butanol et laurate d'éthyle) avec ou sans la présence de solides inorganiques sous forme de poudre. De l'éthyle laurate et différents alcools ont été choisis au début de cette étude pour vérifier l'allumage du plasma dans des réactifs de la réaction de transestérification qui pourrait être également une réaction intéressante à étudier. De plus, nous avons essayé d'allumer le plasma dans l'eau sans succès même avec l'ajout de sel (NaCl) à différentes concentrations.

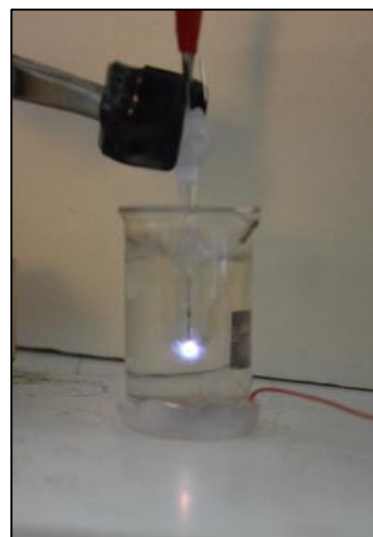
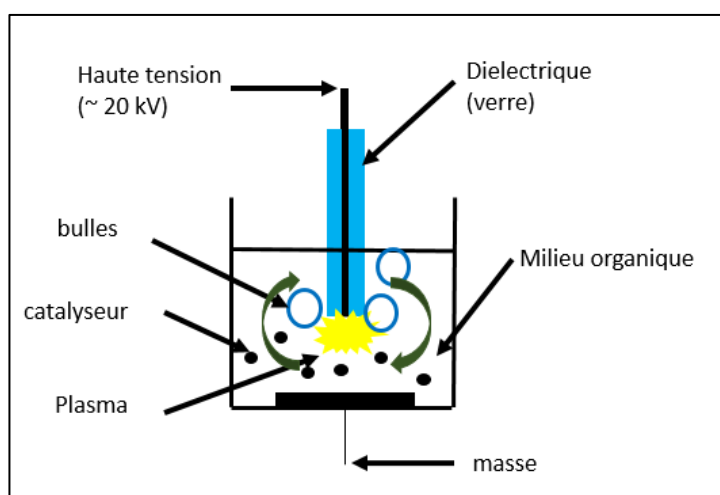


Figure 2.1 – Réacteur utilisé pour les expériences préliminaires. Les flèches sur le schéma symbolisent les mouvements convectifs observés

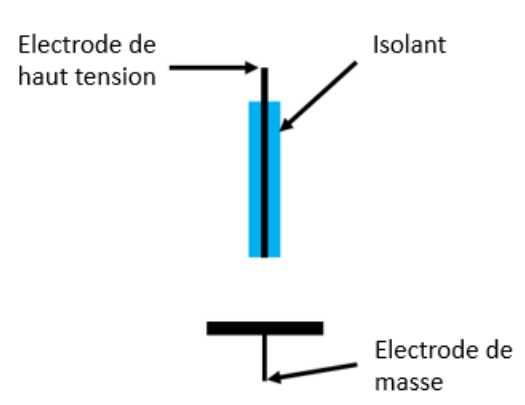
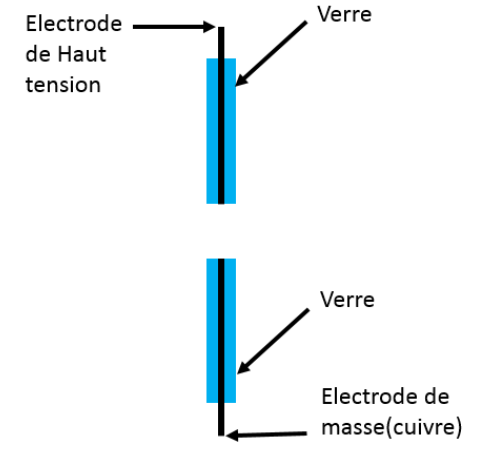
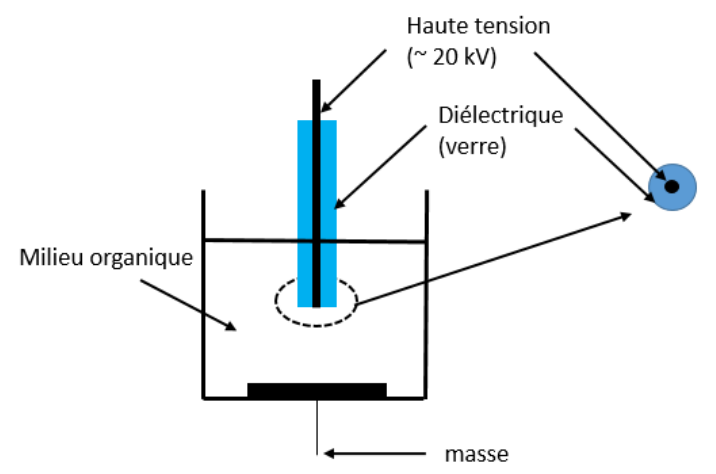
	
<p>Configuration pointe-plan en utilisant comme isolant diélectrique du verre ou de la résine photosensible (Formlabs) et une électrode de masse en aluminium ou en cuivre</p>	<p>Configuration pointe-pointe en utilisant du verre comme isolant diélectrique</p>
	
<p>Schéma représentant le contact liquide-électrode sous forme d'un disque</p>	

Figure 2.2 – Principales configurations des électrodes étudiées

Différentes configurations d'électrodes ont été testées à l'intérieur d'un bécher de 50 ml (figure 2.2). La configuration pointe-plan : l'électrode haute tension est constituée d'une tige métallique (alliage fer-nickel) de diamètre 0,25 mm isolée par un diélectrique (résine ou verre) de sorte que le contact liquide-électrode soit seulement un disque (figure 2.2), afin de concentrer les lignes de champ électrique. L'électrode de masse posée au fond du bécher est une électrode plane carrée en acier inoxydable, en aluminium ou en cuivre de 1 cm² de surface. La configuration pointe-pointe : l'électrode haute tension et l'électrode de masse sont constituées d'une tige métallique

(alliage fer-nickel) de diamètre 0,25 mm isolées par un diélectrique (résine ou verre) de sorte que le contact liquide-électrode soit seulement un disque (figure 2.2).

Les deux électrodes sont connectées à un amplificateur de tension Trek 20/20C délivrant une haute tension de l'ordre de 20 kV. La fréquence (5 kHz) et la forme du signal (sinusoïdal ou pulsé avec un rapport cyclique de 40%) sont contrôlées à l'aide d'un générateur de fonction connecté à l'amplificateur. La configuration pointe-plan est celle qui a donné les meilleurs résultats en termes de stabilité de décharge au cours des expériences préliminaires.

Les différentes observations sont décrites ci-dessous et rassemblées dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 – Conditions opératoires des expériences préliminaires avec les différentes observations.				
Conditions	Électrode de haute tension	Isolation diélectrique	Électrode de masse	Observations spécifiques
#1	fer-nickel	Résine	Aluminium	Dégradation de la résine au contact du plasma
#2	fer-nickel	Verre	Aluminium	Chauffage important du milieu
				Présence d'un dégagement gazeux
#3	fer-nickel	Verre	Cuivre	Dégradation importante de l'électrode et formation de nanoparticules

On peut conclure de ces expériences préliminaires que :

1) L'utilisation de résines comme isolant électrique risque de contaminer le milieu réactionnel car nous avons observé une dégradation (gravure) de cette dernière après les expériences, nous devons donc utiliser du verre comme isolant pour le développement du réacteur.

2) L'utilisation de certains métaux est à éviter, notamment le cuivre. En effet, nous avons observé une dégradation des électrodes de masse en cuivre et, dans certaines conditions, la formation de nanoparticules (figure 2.3) de carbone contenant du cuivre. En effet, comme discuté dans le chapitre précédent, les plasmas en phase liquide dans des milieux organiques sont très utilisés pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, mais cet aspect-là ne nous intéressait pas dans notre étude. Nous nous sommes donc placés pour le reste de la thèse dans des conditions où la formation de particules métalliques n'est pas privilégiée.

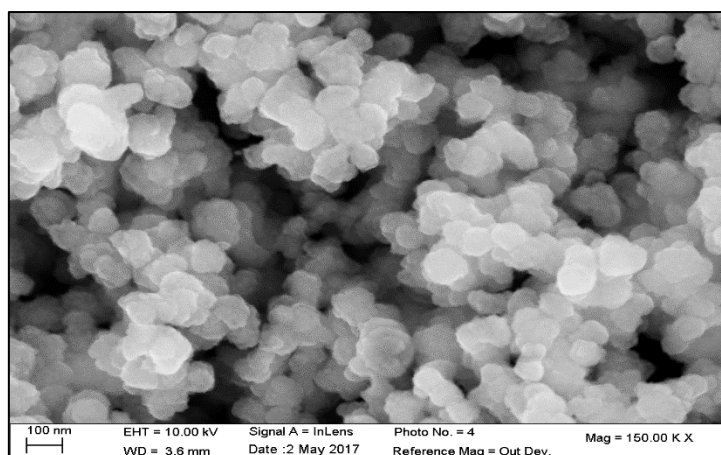


Figure 2.3 – Observations au MEB des nanoparticules formées lors de l’utilisation du cuivre comme électrode de masse

3) Le milieu liquide chauffe rapidement pendant les expériences et nécessite donc d’être refroidi, ainsi le réacteur devra posséder une double enveloppe pour un refroidissement à eau.

4) Un dégagement gazeux important est observé au niveau de l’électrode haute tension et l’émission lumineuse du plasma dépend des conditions opératoires, et notamment lorsque du MgO solide est ajouté dans le milieu réactionnel (figure 2.4). Ce résultat préliminaire, bien que qualitatif, confirme l’intérêt d’étudier l’influence de la présence d’un solide inorganique sur la transformation observée.



Figure 2.4 – A gauche, décharge plasma dans l’éthanol sans solide, à droite décharge avec ajout de particules d’oxyde de magnésium (0,25 g dans 50 ml)

5) Les décharges plasmas s’allument dans tous les milieux testés : air (bêcher vide), méthanol, éthanol, laurate d’éthyle ($C_{14}H_{28}O_2$) sauf dans l’eau et ce, quelle que soit la conductivité de cette dernière (c’est-à-dire eau distillée ou avec ajout de sel). Sans doute nos conditions opératoires n’étaient-elles pas adaptées pour produire des décharges dans l’eau, mais l’exploration de la chimie dans ce milieu étant largement couverte dans la littérature, nous n’avons pas poussé plus loin nos investigations.

6) Le plasma reste localisé au niveau de l'électrode haute tension, comme le montre la figure 2.1, sous forme de *streamers*. Il n'y a donc pas de *sparks* ou d'arcs entre les électrodes.

2. Simulation de la formation de *streamers* sous COMSOL Multiphysics

Dans cette thèse, nous avons conçu différentes électrodes à l'atelier de verrerie de l'UFR de chimie, et observé de nombreux cas où le plasma ne s'allumait pas. Concevoir de telles électrodes prend beaucoup de temps. Ainsi, afin de minimiser les essais de conception d'électrodes, nous avons entrepris de faire de la simulation pour optimiser la géométrie de ces dernières. Nous n'avons pas utilisé de modèles de décharge plasma proposés dans le logiciel Comsol Multiphysics, car ces derniers ne sont pas forcément adaptés à notre système et sont assez complexes à mettre en œuvre de par la nécessité d'avoir des banques de données de collisions électroniques avec des alcools. Cependant, une méthode de simulation de formation de *streamers* proposée par G. Eriksson pour prévenir les problèmes d'isolation électrique dans les systèmes de transmission de puissance [103] peut être appliquée dans notre étude. En effet, ce qui nous intéresse ici est seulement de connaître les conditions d'allumage des plasmas dans notre réacteur, et non leurs propriétés. Cette méthode comporte trois étapes. Dans un premier temps, on simule en stationnaire le champ électrique en utilisant les lois de l'électrostatique. Une fois le champ obtenu, la deuxième étape consiste à étudier le comportement en mode dynamique d'une charge électrique (particule) sans masse placée sur chacune de ces lignes. Enfin, la dernière étape consiste à intégrer et comparer chaque ligne de champ avec des conditions critiques pour déterminer si ces lignes sont capables de former des *streamers* [103]. On cherche donc par cette méthode à estimer l'énergie que pourrait gagner des électrons et à comparer aux valeurs nécessaires pour allumer un plasma.

Nous avons donc suivi les mêmes étapes mais en changeant les conditions critiques d'allumage pour les adapter à nos conditions, c'est-à-dire dans des alcools et non dans l'air.

Les deux principales conditions sont : d'une part la capacité du courant électrique de former des bulles d'alcool par effet joule et d'autre part la capacité du champ électrique d'amorcer une décharge plasma dans la bulle formée.

2.1 Modélisation des conditions de formation de *streamers*

Le logiciel COMSOL Multiphysics 5.3 comprend un cœur de base, ainsi que différents modules complémentaires. Pour effectuer nos simulations, nous avons utilisé le module AC/DC avec deux interfaces physiques : Électrostatique (es) et Suivi de Particules Chargées (cpt). Ceux-ci sont exécutés

d'une manière séquentielle. Tout d'abord, la physique de l'interface électrostatique résout la Loi de Gauss en régime stationnaire dans l'étude n°1, pour obtenir le champ électrique à partir de la distribution des potentiels électriques. Ensuite, dans l'étude n°2, la physique de l'interface de suivi de particules permet de modéliser la trajectoire des particules chargées sous l'influence des forces électromagnétiques. On peut ainsi évaluer si les critères de formation de *streamers* sont remplis pour chaque ligne de champ.

2.2 Conception du réacteur par logiciel de CAO

Le réacteur de la figure 2.13 (réacteur sphérique) a été dessiné en 3D à l'aide du logiciel AutoCAD 2017, puis la géométrie a été importée dans le logiciel COMSOL pour la simulation. Deux configurations d'électrodes ont été étudiées. Dans le premier cas (figure 2.5-A), le système est composé de l'électrode de haute tension (20 kV) de diamètre 1 mm isolé dans un tube verre de 1 cm de diamètre de sorte que le contact entre la solution et l'électrode soit un disque de 1 mm de diamètre. L'électrode de masse est une tige de 1 mm de diamètre prolongée dans la solution sur une longueur de 4 cm et isolée de la même manière que l'électrode haute tension. Ainsi, les électrodes sont dissymétriques avec une surface d'environ 0,8 mm² pour la haute tension, contre 125 mm² pour la masse. Cette dissymétrie est nécessaire pour concentrer les lignes champ au niveau de l'électrode haute tension et permettre l'allumage du plasma.

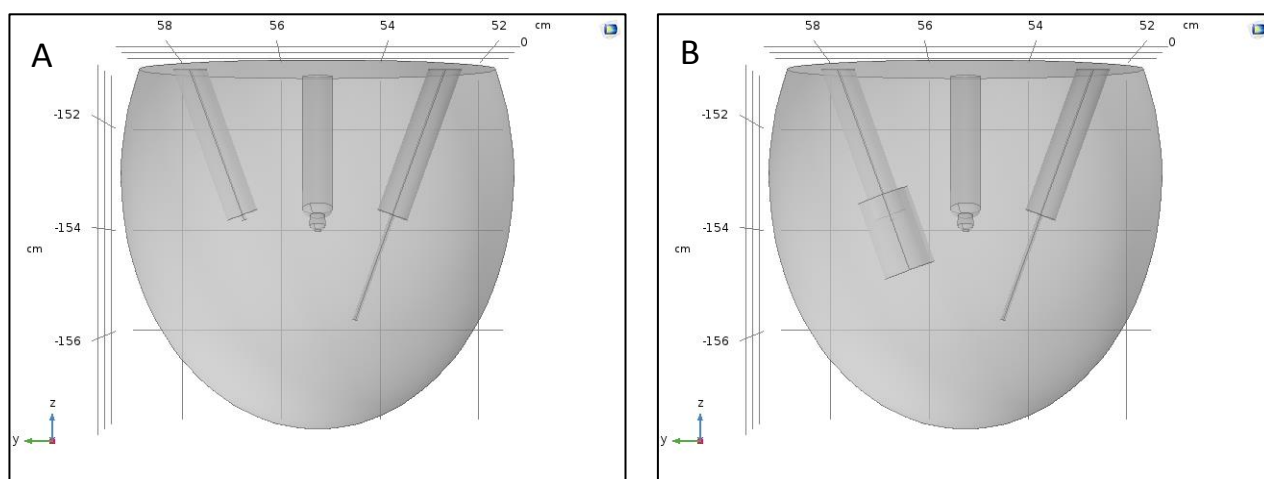


Figure 2.5 – Réacteur utilisé pour la simulation, A- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution ; B- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe entourée d'un tube et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution

Dans le deuxième cas (figure 2.5-B), un tube en verre de 2 cm de diamètre a été ajouté autour de l'électrode de haute tension. En effet, comme observé expérimentalement (cf. figure 2.10-B), l'ajout de ce tube permet d'augmenter considérablement le volume des décharges produites dans

l'éthanol; l'hypothèse est que le fait de confiner les bulles produites autour du plasma permet d'augmenter la propagation et donc le volume de ce dernier.

Ces essais sont limités seulement à valider les résultats de notre modèle car l'ajout de ce tube provoque une augmentation importante du champ électrique (cf. figure 2.6-F) et expérimentalement on observe que l'électrode haute tension devient incandescente après quelques minutes de décharge, ce qui ne se produit jamais sans le tube additionnel.

2.3 Résolution du champ électrique

Le champ électrique (E) est lié au potentiel électrique (V) par l'équation suivante :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad \text{éq. 2.1}$$

Combiné avec la relation constitutive :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad \text{éq. 2.2}$$

entre le déplacement électrique (D) et le champ électrique (E), il est possible de représenter la loi de Gauss par l'équation suivante :

$$\vec{\nabla}(\varepsilon_0 \varepsilon_r E) = \vec{\rho} \quad \text{éq. 2.3}$$

Dans cette équation, ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m), ε_r est la permittivité relative du milieu ($\varepsilon_{r,ethanol} = 25$ F/m), et ρ (C/m³) est la densité de charge d'espace. Cette équation décrit le champ électrostatique dans les milieux diélectriques [104].

Pour la résolution numérique, un maillage tétraédrique est construit à l'intérieur du réacteur, et devient triangulaire sur les parois, avec un raffinement plus important au niveau des électrodes et des parois pour mieux y décrire la physique, ce qui fait 1 588 414 et 59 762 éléments tétraédriques et triangulaires respectivement dans le premier cas (cf. figure 2.5-A) et 1 593 385 et 62 544 éléments tétraédriques et triangulaires, respectivement, dans le deuxième cas (cf. figure 2.5-B). Les conditions aux limites des différentes parois sont les suivantes :

- Les parois du réacteur, du thermomètre et des isolants autour des électrodes ont des tensions de polarisation nulles.
- La paroi métallique de l'électrode de haute tension en contact avec la solution possède une tension de polarisation de 20 kV.
- La paroi métallique de l'électrode de masse en contact avec la solution est reliée à la masse.
- Le potentiel électrique à $t = 0$ s est considéré comme nul dans tous les éléments.

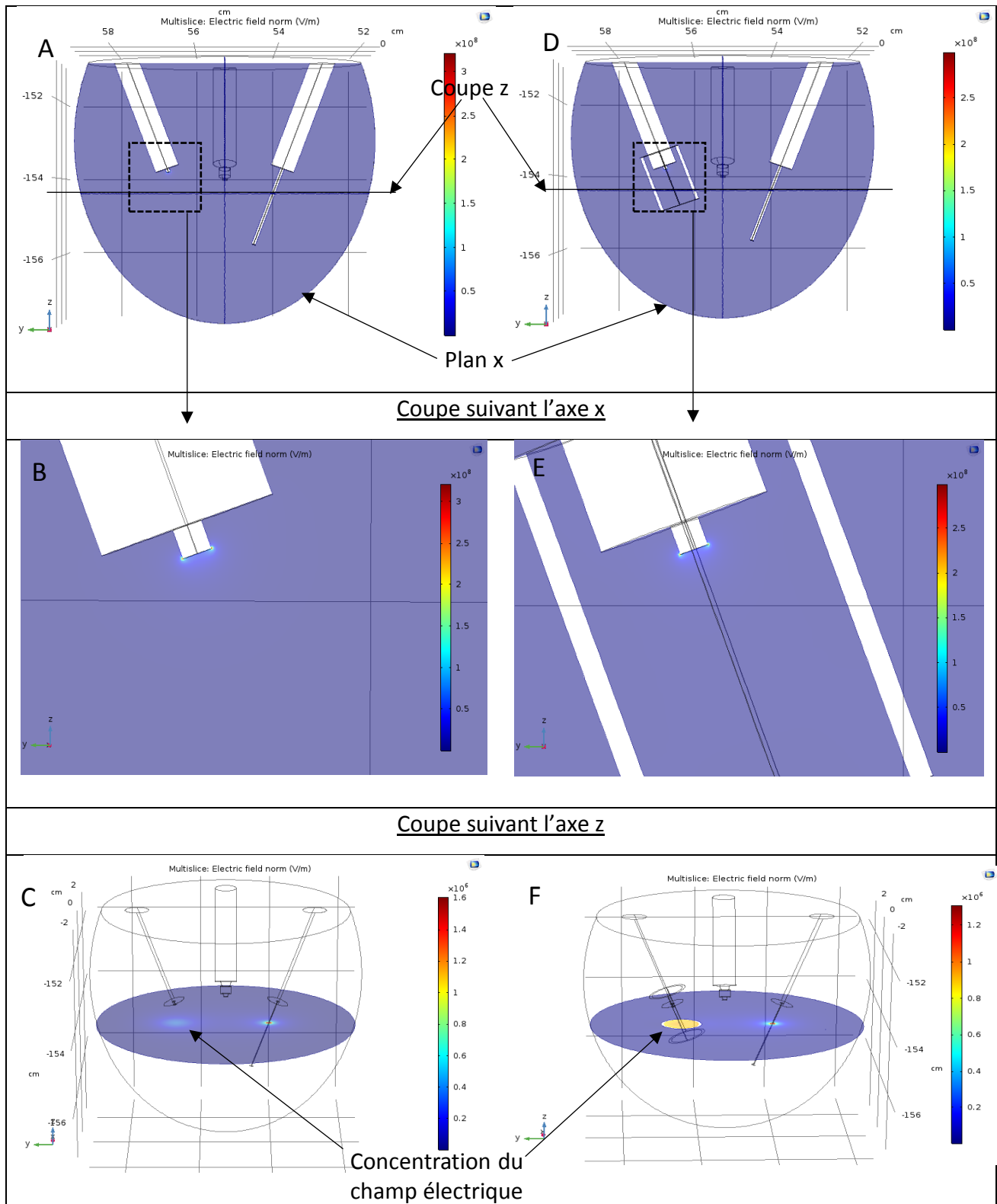


Figure 2.6 – Résultats de la simulation du champ électrique : A, B, C- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution ; D, E, F- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe entourée d'un tube et à droite l'électrode de masse prolongée dans la solution

Le champ électrique calculé est représenté sur la figure 2.6 dans le cas des deux configurations d'électrodes testées. On observe bien que les lignes de champs sont concentrées au niveau de

l'électrode haute tension et que le champ diminue en s'éloignant de l'électrode, ce qui explique pourquoi le plasma ne se propage pas entre les électrodes. Par contre, l'ajout d'un tube au niveau de l'électrode augmente le champ électrique ce qui peut augmenter la propagation des *streamers* (figure 2.6-F).

2.4 Suivi de particules chargées

Une fois le champ électrique obtenu, nous pouvons nous focaliser sur l'évaluation de la formation des *streamers* comme proposé dans la littérature [103]. Pour ce faire, nous plaçons des particules chargées sans masse (c'est-à-dire des électrons) qui suivent les lignes de champ électrique (figure 2.7). La procédure de suivi des particules commence par la sélection des surfaces à partir desquelles les lignes de champ commencent (électrode de haute tension) et se terminent (électrode de masse).

L'étape suivante consiste à définir la vitesse des particules. Comme nous voulons que les trajectoires de particules soient identiques aux lignes de champ, nous définissons la vitesse comme étant parallèle à \vec{E} . Il en résulte l'équation de la vitesse des particules suivante :

$$\vec{v} (v_x = \frac{E_x}{|\vec{E}|} \times 1 \left[\frac{m}{s} \right]; v_y = \frac{E_y}{|\vec{E}|} \times 1 \left[\frac{m}{s} \right]; v_z = \frac{E_z}{|\vec{E}|} \times 1 \left[\frac{m}{s} \right]) \quad \text{éq. 2.4}$$

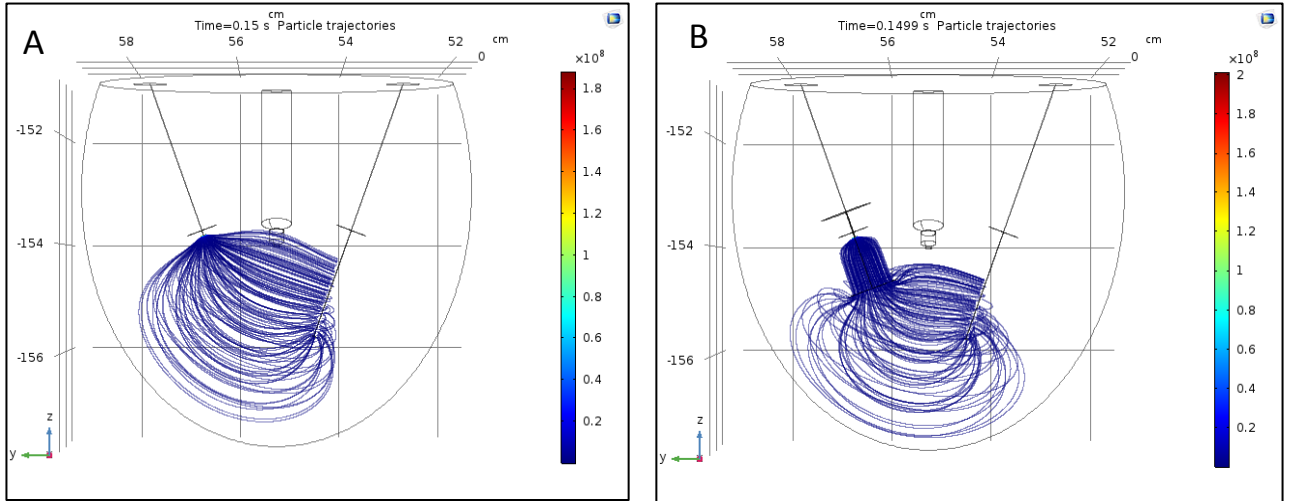


Figure 2.7 – Résultats de la simulation du traçage des particules : A- l'électrode de haute tension sous forme pointe ; B- à gauche l'électrode de haute tension sous forme pointe entourée d'un tube

2.5 Post-traitement

Après avoir tracé la trajectoire des particules chargées, nous pouvons comparer le trajet de chaque particule avec les deux conditions qui, d'après la littérature, sont nécessaires pour la formation du plasma en phase liquide. Les deux conditions sont :

1. Formation de microbulles par effet Joule dû au champ électrique (cf. figure 2.8).

Une estimation de l'aptitude de formation de ces microbulles est donnée par la détermination expérimentale de la valeur seuil de champ électrique de la surface d'électrode capable de former les bulles : $E_{surface} = 0,5 \times 10^8 \text{ [V/m]}$. Cette valeur est mesurée par l'augmentation de la tension aux bornes de l'électrode de haute tension lentement et progressivement de 0 V jusqu'à l'apparition des premières microbulles sur la surface de l'électrode (détection visuelle). Puis cette tension seuil est divisée par la surface de l'électrode.

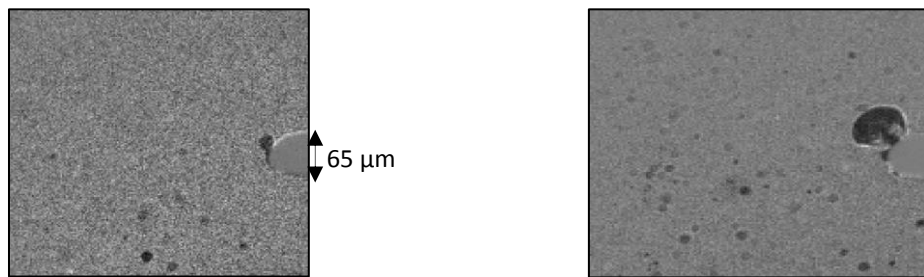


Figure 2.8 – Formation de microbulles par effet Joule due au champ électrique [105].

2. Propagation du plasma dans le liquide sous forme de filaments de plasma (*streamers*) (cf. figure 2.9).

Le champ électrique minimal pour maintenir le plasma allumé est mesuré en diminuant la tension aux bornes de l'électrode de haute tension lentement et progressivement jusqu'à une valeur seuil ou le plasma s'éteint. Sa détermination expérimentale donne une valeur de $E = 0,01 \times 10^8 \text{ [V/m]}$. Ainsi, lorsque le champ devient trop faible en fonction de la distance par rapport à l'électrode, le plasma arrête de se propager.



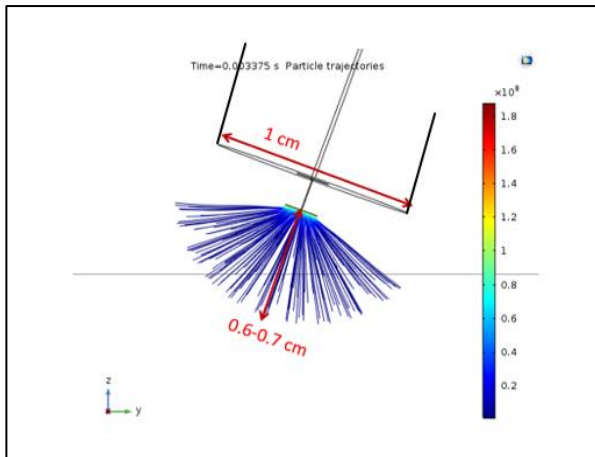
Figure 2.9 – Propagation du plasma dans le liquide sous forme de filaments de plasma (*streamers*) [105].

2.6 Vérification des résultats et conclusions

Après avoir défini les deux conditions d'allumage du plasma comme deux conditions critiques dans la section filtres pour le mode suivi des particules, chaque ligne de champ électrique est comparée à ces deux conditions pour sortir les résultats finaux de la simulation. L'idée est de savoir sur quelle distance les électrons peuvent avoir suffisamment d'énergie pour propager un plasma. Bien évidemment on rappelle que ce modèle est très simplifié car uniquement électrostatique, mais il doit permettre d'apprécier la faisabilité d'obtenir une décharge.

Les résultats de la simulation sont comparés avec ceux obtenus dans notre dispositif expérimental en ce qui concerne la propagation du plasma comme le montre la figure 2.10 dans les deux configurations A et B (figure 2.5).

A



B

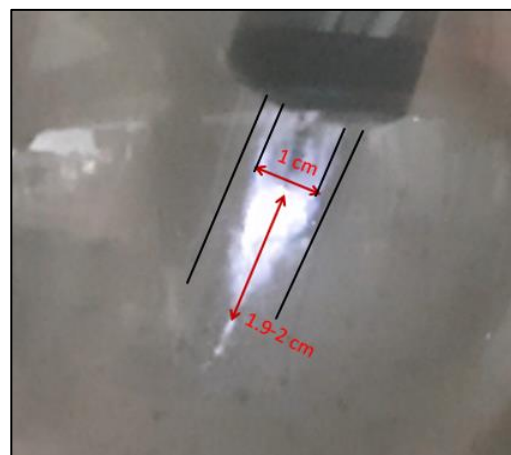
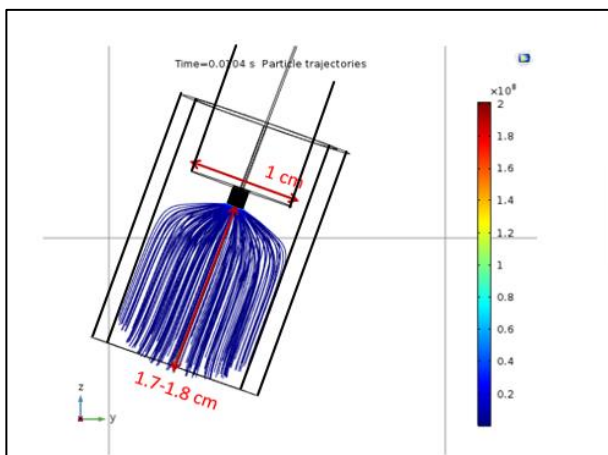


Figure 2.10 – Comparaison entre la simulation et l'expérience dans les deux configurations A et B

D'après la figure 2.10 les résultats de la simulation sont assez proches de l'expérience. Dans la configuration A, expérimentalement les *streamers* se propagent jusqu'à 4-5 mm dans le liquide, contre 6-7 mm pour le modèle. Dans le cas B, expérimentalement le plasma se propage dans tout le tube, et pas au-delà, ce qui est observé aussi dans notre modèle. Ainsi, on peut conclure que ce modèle simplifié est utile pour prédire la formation ou non de plasma dans un certain volume du réacteur. D'un point de vue technique, cela a un impact significatif sur le travail de conception des électrodes (forme, position, diamètre, ...).

3. Conception du dispositif expérimental

3.1 Source plasmagène et électrodes

Le dispositif expérimental que nous avons développé sur la base des résultats préliminaires, est représenté sur la figure 2.11. Un amplificateur de haute tension Trek 20/20C piloté par un générateur de fonction programmable permet d'appliquer des impulsions de haute tension sur une électrode, dont on peut faire varier la fréquence, l'amplitude et la largeur d'impulsion. Le modèle 20/20C fournit des tensions de sortie dans l'intervalle de 0-20 kV DC ou AC pulsé avec une gamme de courant de sortie de 0-20 mA.

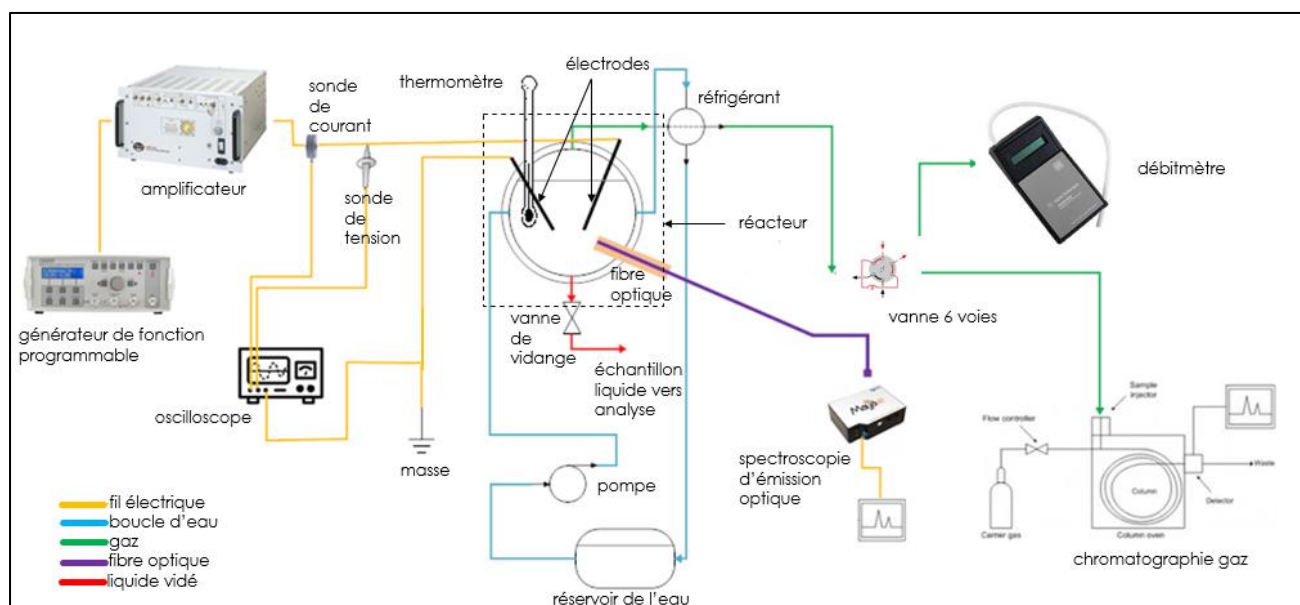


Figure 2.11 – Dispositif expérimental utilisé.

L'unité est configurée comme un amplificateur sans inversion avec un gain fixe de 2000 V/V. Le signal d'entrée de l'amplificateur est contrôlé par un générateur de fonction programmable de la marque Instruments et Systèmes (modèle ISG500, 5 MHz) qui fournit une tension de sortie de 0 à 20 V DC ou

AC impulsé avec la possibilité de varier la fréquence entre 200 mHz et 5 MHz, la forme du signal, la largeur des impulsions et l'offset entre -10 et 10 V. Les mesures électriques ont été faites à l'aide de sondes de courant (Pearson 4100) et de tension (Elditest GE 3830, 50 kV) reliées à un oscilloscope RS Pro (RSDS1204CF).

Pour concevoir l'électrode haute tension, nous avons utilisé trois métaux différents sous forme de fils, d'abord du fer (\varnothing 1 mm), puis un alliage nickel-chrome (\varnothing 1 mm), et enfin du tungstène (\varnothing 0,5 et 1 mm), enrobés dans du verre de manière à i) laisser dépasser une pointe dans le liquide ou ii) ne laisser qu'un disque de métal au contact du liquide (figure 2.12). Nous avons observé expérimentalement que dans le cas de l'électrode en fer et l'alliage nickel-chrome, le verre se fissurait au cours du temps probablement à cause de l'augmentation de la température au niveau de l'électrode et des différences de coefficient d'expansion entre les deux matériaux (cf. tableau 2.2).

Tableau 2.2 – Coefficients d'expansion thermique des matériaux d'électrodes					
Matériaux	Verre	Fer	Tungstène	Nickel	Chrome
α (10^{-6} m/m.K)	4 – 5,9	10,4 - 12	4,5	13	7



Figure 2.12 – Différentes électrodes utilisées au cours de la thèse. De gauche à droite électrode haute tension point en tungstène ; électrode haute tension disque en tungstène ; électrode haute tension disque en fer ; électrode de masse en inox tige ; électrode de masse en inox carrée.

Ce problème a été réglé en remplaçant le fer et l'alliage nickel-chrome par du tungstène dont le coefficient d'expansion est proche de celui du verre. L'électrode de masse est en acier inoxydable, sous la forme d'une tige (\varnothing 3 mm, longueur 1 cm) ou d'un carré (1 cm^2) (figure 2.12). Comme discuté précédemment, la dissymétrie des électrodes permet d'amplifier le champ électrique au niveau de l'électrode haute tension et de faciliter l'allumage du plasma.

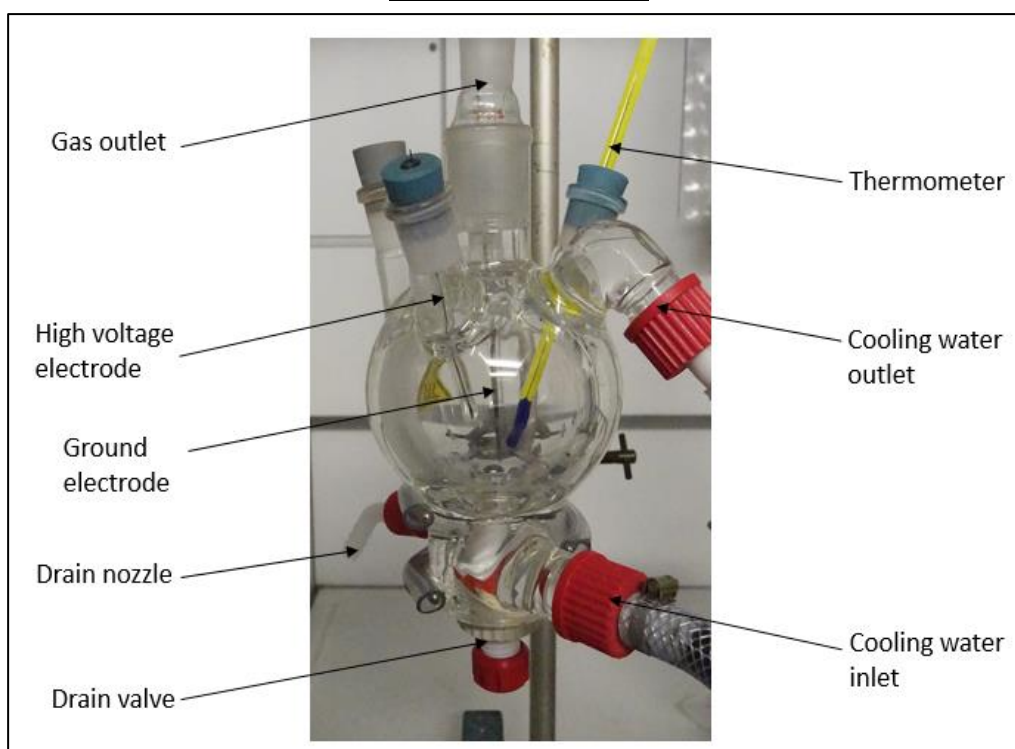
3.2 Réacteurs chimiques

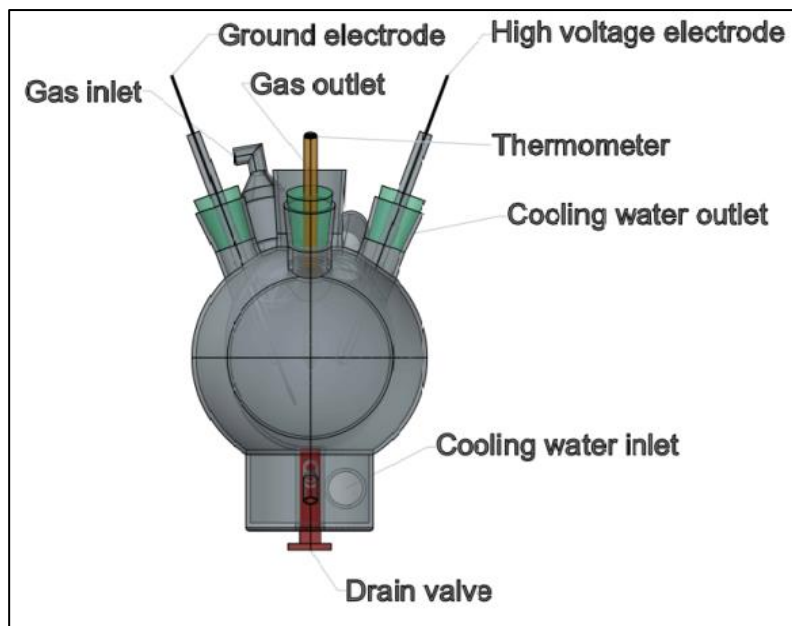
Deux réacteurs en verre possédant une double enveloppe munie d'un système de refroidissement à eau en boucle fermée ont été développés comme montré sur la figure 2.13. Un premier réacteur sphérique de 300 ml a été utilisé dans la première partie des études, puis nous sommes passés sur un second réacteur cylindrique de 500 ml permettant un positionnement plus fiable des électrodes, ainsi qu'une introduction de gaz au niveau de la décharge plasma. En effet, nous avons étudiés également dans cette thèse l'impact de l'ajout d'un gaz additionnel par bullage au niveau de l'électrode haute tension. En plus des deux électrodes plongées dans le liquide, un thermomètre à alcool permet de suivre l'évolution de la température du liquide. En effet, les décharges plasmas perturbent les thermocouples plongés dans le milieu, c'est pourquoi nous avons opté pour ce type de dispositif. Chaque réacteur est surmonté d'un réfrigérant à eau permettant de condenser les éventuelles vapeurs d'alcool ou de produits plus lourds. La sortie du réfrigérant est connectée au dispositif d'analyse en ligne (chromatographie en phase gazeuse).

Dans le cas du réacteur cylindrique de 500 ml, un tube en verre permettant l'injection de différents gaz (He, Ar, CO₂) est ajouté au niveau de l'électrode haute tension pour moduler les propriétés de la décharge plasma. Le débit des gaz est contrôlé avec un débitmètre (MKS 1179).

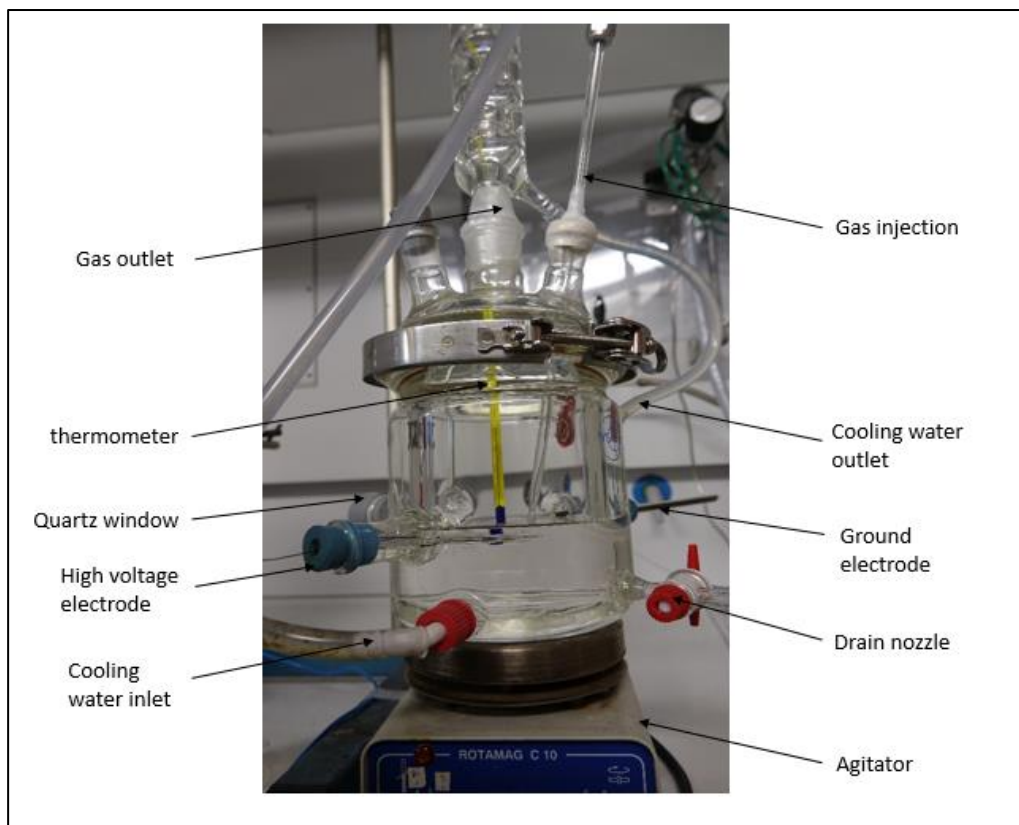
L'analyse des phases gazeuse et liquide est effectuée par chromatographie phase gaz et à l'aide d'un débitmètre. Le plasma est analysé par spectroscopie d'émission optique à l'aide d'une fibre optique reliée au réacteur.

Réacteur sphérique





Réacteur cylindrique



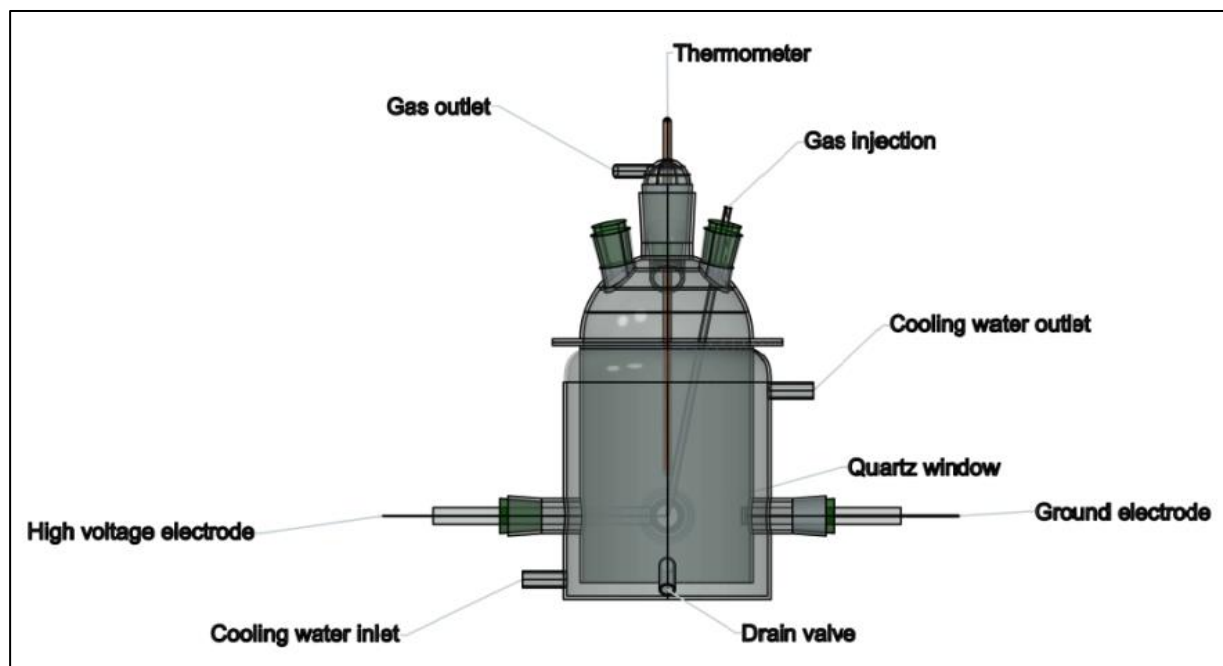


Figure 2.13 – Photos des différents réacteurs en verre utilisés et leurs schémas dessinés en 3D à l'aide du logiciel AutoCAD 2017.

3.3 Diagnostics en ligne

3.3.1 Spectroscopie d'émission optique

Comme discuté au chapitre précédent, les décharges plasmas produisent des espèces excitées, par collisions entre électrons/molécules, et qui émettent ensuite des photons. La spectroscopie d'émission optique (cf. figure 2.14), est un outil essentiel à l'étude des plasmas car non seulement elle permet d'identifier certaines espèces réactives (ex. $O\cdot$, $OH\cdot$) mais permet également *via* des calculs spectroscopiques de remonter à des températures de vibration, de rotation et électronique et dans certains cas à la densité des électrons. Cependant, l'interprétation des spectres dans des milieux constitués de molécules organiques possédant de nombreux atomes est très complexe [106]. En effet, les bases de données spectrales sont établies essentiellement pour les gaz mono- et diatomiques. Donc ces calculs sont quasi-impossibles dans notre cas.

Pour nos études, les spectres d'émissions ont été enregistrés à l'aide d'une fibre optique placée au plus près des décharges et reliée à un spectromètre (Ocean Optics Maya2000 Pro) avec une résolution de 1.1 nm pour une acquisition globale dans le domaine de longueur d'onde entre 200 et 1100 nm.

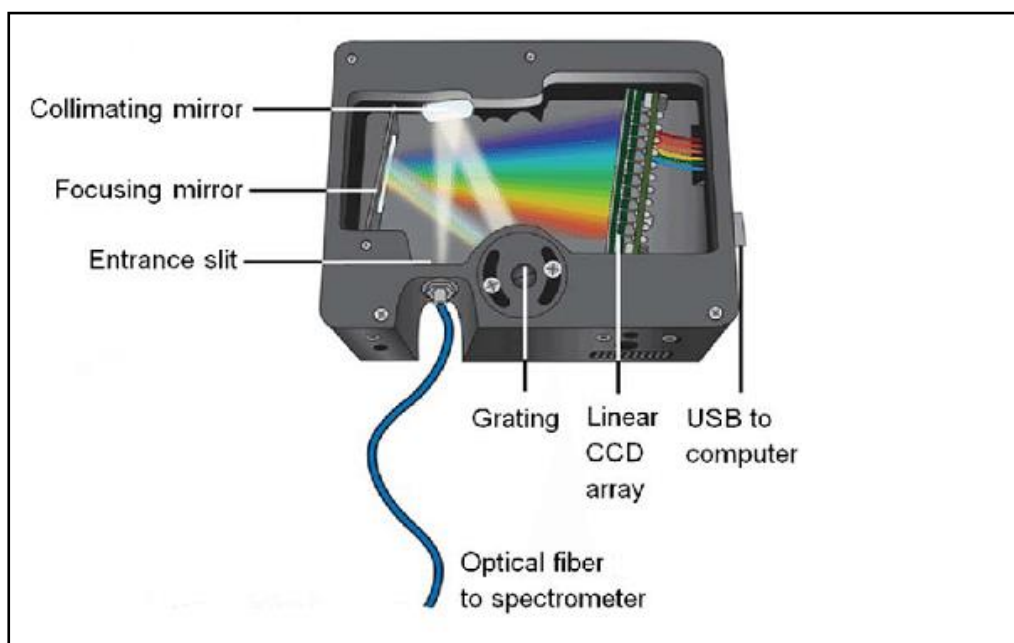


Figure 2.14 – Différentes parties constituant un spectromètre d'émission.

3.3.2 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) (gas chromatography, GC, en anglais) est une technique de séparation d'un mélange de molécules volatiles, appelées ici « analytes ».

La GC repose sur l'équilibre de partage des analytes (A) entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le mélange à analyser est injecté sous forme vapeur ou bien sous forme liquide qui est ensuite vaporisé puis transporté à travers une colonne renfermant une substance solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé « gaz vecteur », qui constitue la phase mobile.

Le partage est un équilibre dynamique entre l'analyte A dans la phase stationnaire $A_{(\text{phase stationnaire})}$ et le même analyte dans la phase mobile $A_{(\text{phase mobile})}$:



Plus la molécule a d'affinité pour la phase stationnaire, moins elle est entraînée par le gaz vecteur et donc plus elle est retenue sur la colonne. Ainsi, sur une colonne polaire, les analytes apolaires sortent en premier, alors que sur une colonne apolaire, les analytes polaires sortent en premier.



Figure 2.15 – Montage de l'expérience avec le réacteur cylindrique

Par ailleurs, plus la température de la colonne est élevée, plus on déplace l'équilibre de partage vers $A_{(\text{phase mobile})}$, et donc plus l'analyte A est entraîné par le gaz vecteur. Si les analytes d'un échantillon ont des coefficients de partage différents, alors, tous les autres paramètres étant identiques (débit du gaz vecteur, température), leurs durées de parcours dans la colonne seront différentes. Ainsi, les analytes se séparent puis sortent de la colonne les uns après les autres. La durée entre le temps d'injection et celle de sortie de colonne d'un analyte A est son « temps de rétention ».

Pour nos études, les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz sur un appareil Perichrom (figure 2.15) avec une colonne remplie polaire Porapak Q.

4. Identification et quantification des produits de la réaction

Comme la décharge produit des bulles de gaz par interaction avec le milieu liquide il est important de déterminer la composition des produits gazeux, ainsi que le changement de la composition du milieu liquide. Pour cela nous avons effectué des analyses préliminaires par chromatographie en phase gazeuse (GC) des produits gazeux à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) de Chimie ParisTech. Cette GC est équipée d'une colonne remplie 60/80 Carboxen-1000. Les produits gazeux de la réaction sont piégés et transportés dans une ampoule en verre, puis une quantité de 5 ml est prélevée de l'ampoule et injectée dans le GC. Le système dispose d'un détecteur catharométrique (TCD). L'analyse est faite selon un gradient de température de 50°C à 200°C avec

palier de départ de 8 min 40 s à 50 °C, une vitesse de montée en température de 20°C/min puis un palier à 200°C jusqu'à la fin de l'analyse avec comme gaz vecteur de l'hélium à 20 mL/min. Les pics obtenus, ont été comparés avec les analyses effectuées couramment sur cet appareil mettant en évidence la formation de H₂, CO, CO₂, méthane et d'hydrocarbures en C2 et C3 dans notre expérience.

Compte tenu de ces résultats, les produits purs (dits authentiques) potentiellement présents dans les produits de réaction ont été injectés dans le GC en ligne utilisé durant cette étude, afin de déterminer leur temps de rétention (temps de sortie spécifique d'un produit de la colonne du GC). Si les produits sont bien séparés sur la colonne chromatographique avec le profil de température utilisé, cette procédure permet de les identifier.

La GC utilisée durant cette étude est un appareil Perichrom avec une colonne remplie polaire Porapak Q (2 m x 1/8in Ø_{externe} x 2,1 mm Ø_{interne}). Cette colonne a été choisie pour permettre d'analyser aussi bien des produits légers de craquage (méthane, éthane, propane, etc.) que des produits plus lourds de condensation tels que le dibutoxybutane (DBB). Le système dispose d'une double détection FID (détecteurs à ionisation de flamme) et TCD (détecteur à conductibilité thermique) en parallèle. Pour la phase gazeuse, l'analyse est effectuée suivant un gradient de température allant de 90°C à 200°C. Un palier de départ de 5 min à 90°C est appliqué avant une montée en température de 10°C/min jusqu'à 200°C puis cette température est maintenue jusqu'à la fin de l'analyse. Le gaz vecteur utilisé est de l'argon à un débit de 20 mL/min. La séparation de certains pics n'est pas optimale ($Resolution = \frac{2 \times (\text{la différence de temps de rétention entre deux composés})}{\text{l'addition de largeur à hauteur 0 des pics de deux composés}} < 1,5$) mais la méthode a été conservée pour l'ensemble des expériences. Le manque de résolution apparaît principalement entre les molécules de même nombre de carbone (éthane-éthylène et propane-propène-propyne, par exemple). La quantification de ces molécules est donc approximative, mais permet une première approche de la composition du milieu réactionnel. Elle permet surtout, en environ 70 minutes, de séparer les molécules légères et d'éluer les molécules plus lourdes. En effet, les réactions induites par le plasma produisent aussi bien des molécules légères (méthane, éthane) que des molécules plus lourdes (butanal, acide butanoïque, etc.). L'aldéhyde, molécule que l'on cherche à quantifier précisément, donne un pic symétrique et bien séparé. La phase liquide a été analysée avec une isotherme à 200°C.

La quantification des espèces repose sur la détermination de leur coefficient de réponse absolu qui est défini par l'équation suivante :

$$\text{coefficient de réponse absolu} = \frac{\text{nombre de moles injectées}}{\text{aire du pic en GC}} \quad \text{éq. 2.6}$$

Une fois ce coefficient connu, nous pouvons déterminer le nombre de mole de chaque produit (n_{i,p}) dans la boucle d'injection d'après la surface du pic chromatographique.

Pour l'analyse des produits gazeux une boucle d'injection de 1 mL est utilisée. Le nombre de moles total dans la boucle est constant suivant la loi des gaz parfaits :

$$\text{nombre de mole dans la boucle} = \frac{P \times V}{R \times T} \approx 33,57 \mu\text{mol} \quad \text{éq. 2.7}$$

où P est la pression dans la boucle (1 atm), V est le volume de la boucle (1×10^{-3} L), R est la constante universelle des gaz parfaits ($0,082 \text{ 06 L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température lors de l'injection dans la GC (363 K).

Ainsi en multipliant $n_{i,p}$ par le débit mesuré par le débitmètre (supposé constant durant l'expérience) nous pouvons calculer le nombre de moles total de chaque produit formé au cours de l'expérience.

Pour les produits contenus dans la phase liquide, l'analyse chromatographique est réalisée en fin d'expérience, en prélevant le liquide dans le réacteur et conduit donc directement au nombre de moles de chaque produit formé et accumulé dans ce dernier au cours de l'expérience.

Par la suite, la sélectivité des produits carbonés est calculée à partir du nombre de moles des différentes espèces produites ($n_{i,p}$) et de la stœchiométrie (v_i) selon la formule suivante :

$$\text{Sélectivité} = \frac{\frac{1}{v_i} \cdot n_{i,p}}{\sum \frac{1}{v_i} \cdot n_{i,p}} \quad \text{éq. 2.8}$$

4.1 Identification et quantification des produits gazeux

4.1.1 Identification des produits gazeux

Afin d'identifier les produits obtenus, des gaz purs (authentiques) en bouteille ont été analysés selon la même méthode chromatographique que pour les analyses effectuées pendant la réaction. Certains gaz ont été analysés alors qu'ils se trouvaient dans une bouteille contenant un mélange gazeux. Les gaz sont identifiés par leur temps de rétention (tableau 2.3).

Les produits purs utilisés étaient le méthane (99,9%), le propylène (0,589% dans l'argon), le 1-3-butadiène (0,579% dans l'hélium) et le CO_2 (99,9%). Deux mélanges ont également été utilisés, un mélange propylène 7000 ppm, propane 70 000 ppm, éthylène 1000 ppm et éthane 1000 ppm dans l'hélium et un mélange éthylène 2000 ppm, butène 1000 ppm, butadiène 800 ppm dans l'azote. Tous les gaz et mélanges proviennent d'Air Liquide. Pour l'identification du dihydrogène et pour le fonctionnement du FID, un générateur de dihydrogène est utilisé. Nous n'avons pas injecté de monoxyde de carbone pour des raisons de sécurité. Toutefois grâce à l'analyse préliminaire par GC des produits gazeux à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) de Chimie ParisTech la présence de CO comme produit de la réaction est confirmé.

Tableau 2.3 – Temps de rétention des différents gaz purs injectés			
Gaz	temps de rétention (min)	Gaz	temps de rétention (min)
Méthane	0,87	Butène	11,73
Ethane	1,76	1-3-Butadiène	12,25
Ethylène	2,23	*H ₂	~0,1
Propane	6,16	*CO	~0,23
Propylène	6,73	*CO ₂	0,98
* tous les gaz sont détectés par le FID sauf le H ₂ , CO et CO ₂ qui sont détectés par le TCD			

Les temps de rétention des composés purs injectés dans le GC sont comparés avec le temps de rétention des produits de la réaction détectés par le FID (figure 2.16). Les produits identifiés sur le chromatogramme expérimental sont le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propane et le propylène. Deux produits notés Pic1 et Pic2 ayant des temps de rétention respectifs de ~10,2 et ~13,2 min sont à ce stade inconnus. Ces deux pics seront identifiés dans la partie "identification des produits présents en phase liquide" et correspondent respectivement à l'éthanal (Pic1) et l'éthanol (Pic2). De plus, des traces de diéthoxy méthane et d'acétate de méthyle dans les produits gazeux ont également été identifiées dans la suite de ce travail.

Du CO₂ est détecté avec le TCD, mais pour le H₂ et le CO un problème de saturation du TCD apparaît, la réponse du détecteur restant saturée pendant presque une trentaine de secondes.

Pour résoudre ce problème et vérifier la présence de H₂ et CO, les produits de réaction ont été dilués avec de l'argon. Cette technique permet bien d'éviter la saturation de H₂ et de CO, en revanche il est alors impossible de détecter les autres hydrocarbures sur le détecteur FID.

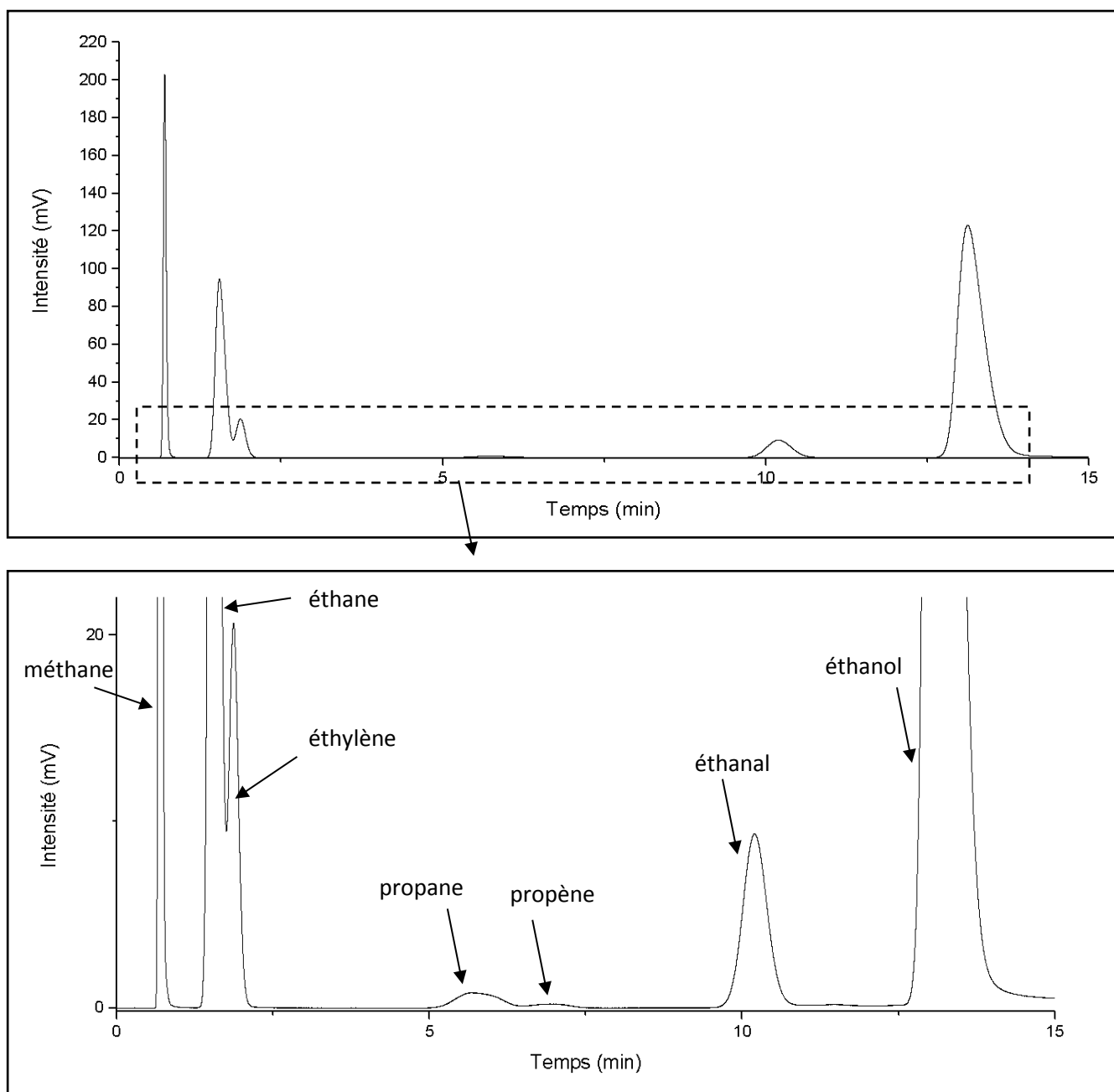


Figure 2.16 – Chromatogramme typique des produits gazeux de la réaction dans l'éthanol en utilisant un détecteur FID.

4.1.2 Quantification des produits gazeux

Les gaz purs ont été dilués à des concentrations variables dans de l'argon, afin d'injecter une quantité précise de chaque espèce. La pente de la droite donnant le nombre de moles en fonction de l'aire du pic correspondant nous permet de déterminer le coefficient de réponse absolu. La figure 2.17 illustre l'étalonnage du CO_2 et du méthane à titre d'exemple. Pour chaque nombre de moles, les aires moyennes des pics chromatographiques sont déterminées sur trois injections. Les coefficients

de réponse absolus expérimentaux, déduits de la pente de ces droites sont donnés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 – Coefficients de réponse des différents gaz purs injectés			
Gaz	Coefficient de réponse absolu	Gaz	Coefficient de réponse absolu
Méthane	$3,7 \times 10^{-3}$	Butène	$3,734 \times 10^{-4}$
Ethane	$5,391 \times 10^{-4}$	1-3-Butadiène	$3,619 \times 10^{-4}$
Ethylène	$6,26 \times 10^{-4}$	*CO ₂	$7,24 \times 10^{-2}$
Propane	$3,325 \times 10^{-4}$		
Propylène	$4,716 \times 10^{-4}$		
* tous les gaz sont détectés par le FID sauf le CO ₂ qui est détecté par le TCD			

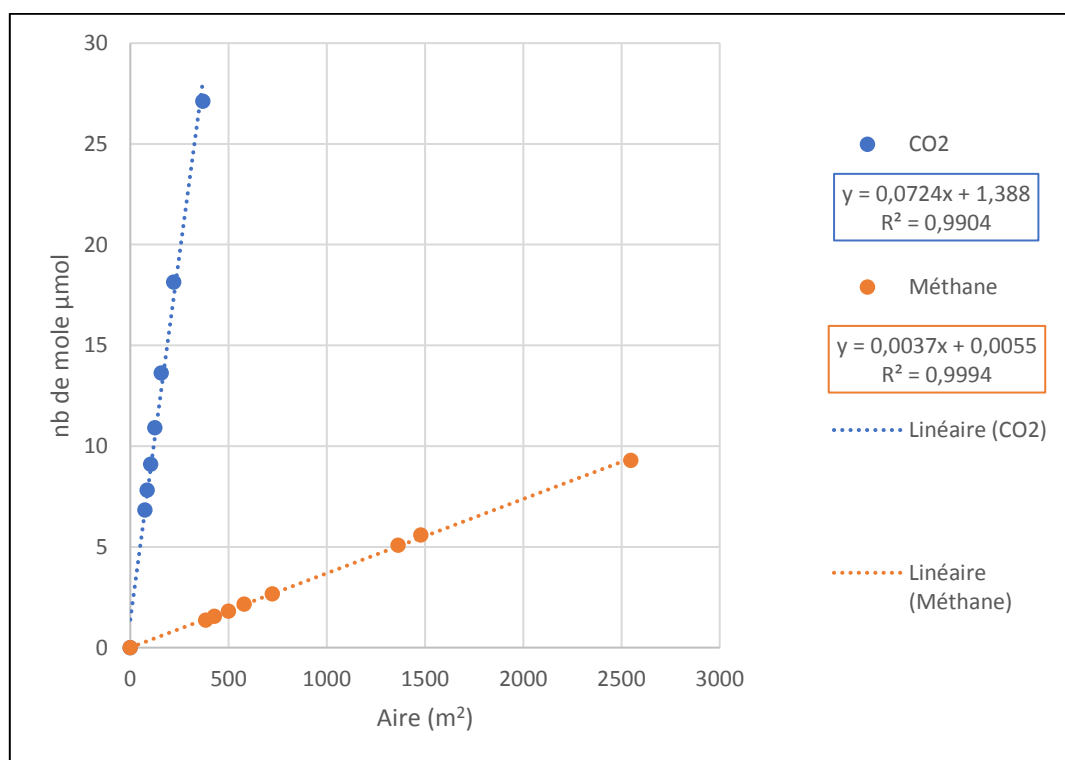


Figure 2.17 – Droite d'étalonnage du CO₂ et du méthane

Un problème de quantification du dihydrogène, de l'oxygène et du monoxyde de carbone par TCD est apparu. En effet la colonne utilisée pour la chromatographie en phase gaz est un compromis entre la détection de molécules légères et lourdes. Ce choix de colonne ne permet pas la séparation efficace du dihydrogène, du dioxygène, du diazote et du monoxyde de carbone. De plus, la grande sensibilité du détecteur TCD entraîne une saturation des pics de ces produits gazeux légers. Comme la détection par TCD est basée sur la différence de conductivité thermique entre le gaz à analyser et

un gaz vecteur, nous avons essayé de changer le gaz vecteur afin de limiter ce phénomène de saturation, mais sans succès.

Face à ce problème nous avons décidé de calculer la sélectivité des hydrocarbures produits par la réaction seulement en éliminant H₂, CO et CO₂. Le nombre de moles de ces trois derniers est calculé par la formule suivante :

$$n_{H_2,CO,CO_2} = n_{boucle} - \sum n_{hydrocarbure} \quad \text{éq. 2.9}$$

4.2 Identification et quantification des produits en phase liquide

4.2.1 Identification des produits en phase liquide

Comme pour l'identification des produits gazeux, l'identification des produits en phase liquide, consiste à injecter des composés liquides purs présumés formés au cours de la réaction. L'étude des produits en phase liquide est nécessaire. En effet les produits de la réaction pouvant se trouver soit en phase gaz en raison de leur volatilité, soit en phase liquide.

Tableau 2.5 – Temps de rétention des différents liquides purs injectés			
liquide	temps de rétention (min) (méthode gazeux)	liquide	temps de rétention (min) (méthode liquide)
méthanol	6,92	éthanol	2,24
éthanol	11,38	butanol	8,76
butanol	20,55	éthanal	1,65
méthanal	5,74	butanal	6,28
éthanal	9,17	toluène	16,31
butanal	17,96	décane	97,15
Hexane	20,89	butylbutyrate	76,61
Heptane	28,85	dodecane	Ne sort pas de la colonne
diéthylether	15,65		
Acide méthanoïque	11,61		
Acide éthanoïque	17,34		
Acide butanoïque	28,38		
diéthoxy méthane	19,24		
acétate de méthyle	15,54		

Les hydrocarbures liquides injectés dans le GC et le temps de rétention correspondant sont donnés dans le tableau 2.5. Les conditions chromatographiques sont identiques à celles précédemment utilisées et données en introduction du paragraphe 4.

Les temps de rétention des composés liquides purs injectés dans le GC sont tout d'abord comparés avec le temps de rétention des produits de la réaction détectés par le FID pour les produits gazeux (figure 2.16). Nous pouvons constater que les produits Pic1 et Pic2 observés dans la phase gaz correspondent respectivement à l'éthanal et à l'éthanol évaporés du milieu réactionnel durant la réaction.

En ce qui concerne la phase liquide, une injection de 1 μ l est effectuée dans le GC avant et après la réaction pour diminuer l'erreur attribuée à la contamination de l'éthanol pur utilisé comme réactif qui contient des traces d'impuretés comme du méthanol et de l'éthanal.

Les temps de rétention des composés purs liquides injectés dans le GC sont comparés avec le temps de rétention des produits de la réaction détectés par le FID après une injection de 1 μ L (figure 2.18). Le produit identifié par cette méthode est principalement l'éthanal.

La comparaison des aires du pic de l'éthanal avant et après la réaction (figure 2.18) montre que la quantité d'éthanal produite durant la réaction et restant en phase liquide, est négligeable par rapport au volume du milieu réactionnel. Ce qui rend la détection d'une augmentation de taux d'éthanal en phase liquide difficile à évaluer.

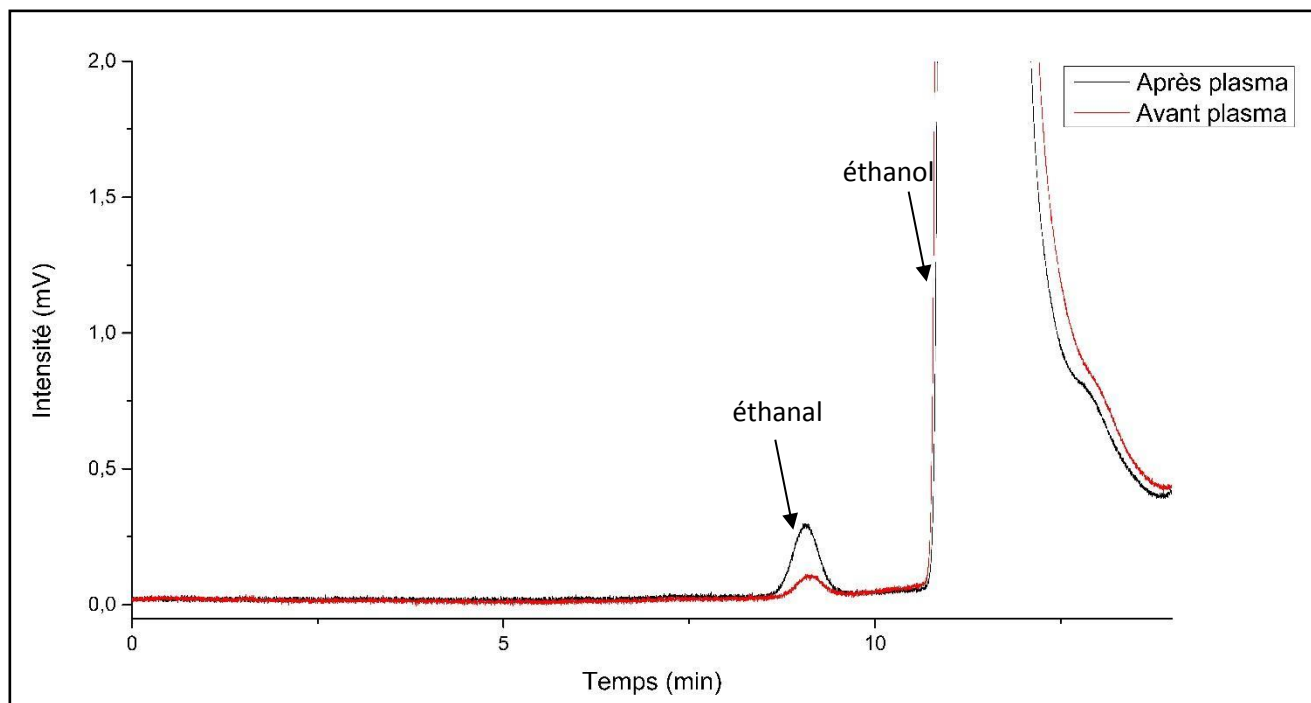


Figure 2.18 – chromatogramme typique des produits liquides de la réaction dans l'éthanol en utilisant un détecteur FID.

4.2.2 Quantifications des produits liquides

Afin de quantifier le butanol, le propanol et l'éthanol, plusieurs solutions ont été préparées dans une fiole jaugée de 50mL : 1, 2, 5, 7 et 10 ml de butanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical) ou bien de propanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical) sont dilués dans l'éthanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical). Les solutions ont été injectées de façon directe à raison d'une injection de 0,5 μL et la droite d'étalonnage a été tracée (cf. figure 2.19). Une vérification de la valeur du coefficient de réponse absolu est faite par la même méthode avec une injection de 1 μL de solution au lieu de 0,5 μL . Le coefficient de réponse absolu est la pente de la droite qui passe par l'origine. D'où le coefficient de réponse de butanol est $3,02 \cdot 10^{-4}$, du propanol est $3,91 \cdot 10^{-4}$ et de l'éthanol est $6,4 \cdot 10^{-4}$.

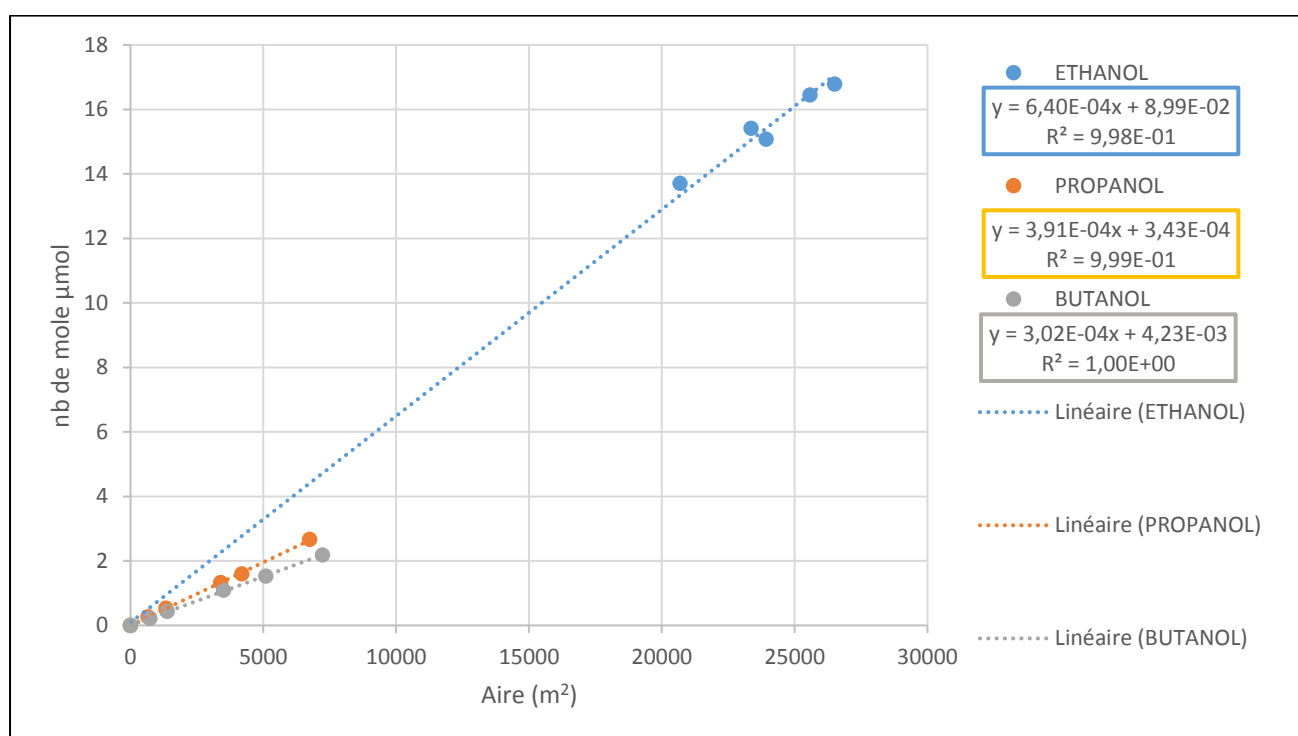


Figure 2.19 – droite d'étalonnage pour l'éthanol, le propanol et le butanol

4.3 Calcul des coefficients de réponse relatifs pour un détecteur à ionisation de flamme (FID) à l'aide du concept du nombre effectif de carbone

A partir des coefficients de réponse absolus définis plus haut, il est possible de définir le coefficient de réponse relatif de deux espèces par le rapport de leurs coefficients absolus. Ce qui permet, connaissant le coefficient absolu d'une espèce, d'étalonner toutes les autres grâce aux coefficients relatifs.

Les équations sont données par James T. Scanlon and Donald E. Willis pour relier les coefficients de réponse relatifs, pour un détecteur à ionisation de flamme, au nombre effectif de carbone (ECN) des molécules étudiées [107]. L'approche ECN peut être utilisée pour calculer les coefficients de réponse relatifs dans les cas où les produits purs ne sont pas disponibles pour l'étalonnage du détecteur. Des exemples de cette approche sont donnés par les auteurs pour les alcools ou les composés aliphatiques, oléfiniques et aromatiques. L'article fournit également les données nécessaires au calcul de l'ECN d'une espèce chimique en fonction de la nature de la fonction chimique portée par chaque carbone.

D'après James T. Scanlon and Donald E. Willis [107], le coefficient de réponse relatif est calculé, selon la formule suivante :

$$\text{Coefficient de réponse relatif} = \frac{\text{ECN référence}}{\text{ECN composé}} = \frac{\text{Coefficient de réponse absolu composé}}{\text{Coefficient de réponse absolu référence}} \quad \text{éq. 2.10}$$

Nous avons tout d'abord validé cette démarche en calculant par cette méthode les coefficients relatifs de réponse ($Fr_{\text{théorique}}$) pour plusieurs composés par rapport au butanol et à l'éthylène et en le comparant aux résultats obtenus expérimentalement ($Fr_{\text{expérimental}}$) pour les coefficients absolus. On obtient les valeurs du tableau 2.6 :

Tableau 2.6 – Coefficient de réponse							
Coefficient de réponse relatif par rapport à l'éthylène				Coefficient de réponse relatif par rapport au butanol			
Composé	Fr théorique	Fr expérimental	Erreur (%)	Composé	Fr théorique	Fr expérimental	Erreur (%)
Ethane	0,8682	0,8776	1,078	Ethanol	2,43	2,31	4,9
Propane	0,6076	0,6333	4,229	Propanol	1,3	1,37	4,99

En tenant compte des marges d'erreur (concentration en gaz dans la bouteille, erreur du débitmètre et du FID), les coefficients de réponses théoriques et expérimentaux concordent. Ainsi, si les produits de références ne sont pas disponibles, on peut évaluer leur coefficient de réponse selon leur nombre de carbone effectif et donc les quantifier. Cette méthode sera utilisée pour l'éthanal, le diéthoxy méthane, et l'acétate de méthyle.

4.4 Spectroscopie d'émission optique de la décharge dans l'éthanol

La spectrométrie d'émission optique permet de déterminer la nature des espèces excitées présentes dans le plasma grâce aux photons qu'elles émettent en se désexcitant. On peut ainsi mettre en évidence la présence d'espèces atomiques ou radicalaires très réactives dans la décharge.

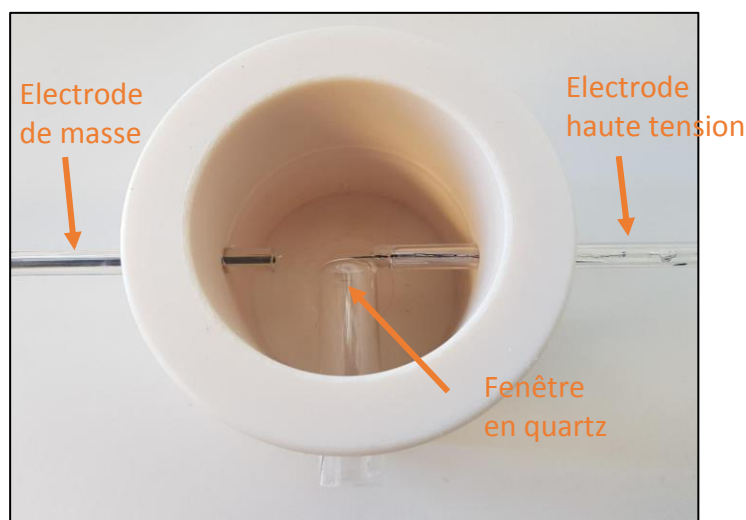


Figure 2.20 – Réacteur utilisé dans l'étude de spectroscopie d'émission optique.

Le réacteur ne possédant pas d'accès adéquat pour positionner la fibre optique au plus proche de la décharge, nous avons été obligés de réaliser les études de spectroscopie d'émission optique en plongeant les électrodes dans un bécher (cf. figure 2.20). Ainsi, les conditions opératoires ne sont pas rigoureusement identiques à celles utilisées dans le réacteur, mais ces analyses spectroscopiques apportent néanmoins des informations qualitatives complémentaires à la compréhension du système étudié.

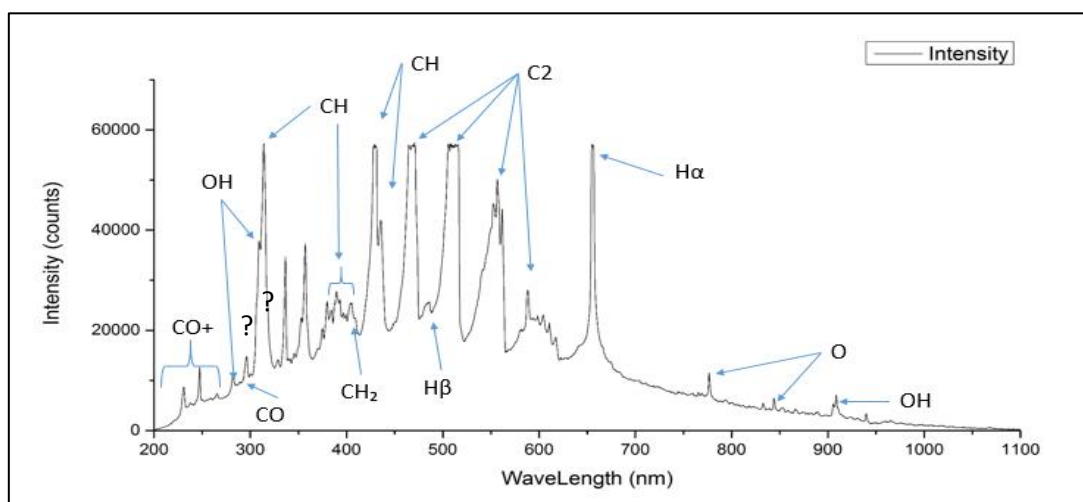


Figure 2.21 – Spectre d'émission du plasma dans l'éthanol avec l'électrode nickel-chrome (résolution : 1.1 nm ; temps d'acquisition : 3s ; nombre de moyennes éventuelles : 10)

Dans l'éthanol, où les expériences ont été réalisées sans injection de gaz (cf. figure 2.21), on observe la présence de bandes caractéristiques des décharges plasma et des combustions, de sources carbonées et/ou des hydrocarbures notamment les bandes de C₂ (bandes de Swan, 436 nm, 473 nm, 516 nm, 563 nm et 612 nm) et de CH (système A, 315 nm, 388 nm, 431 nm) qui sont très intenses et saturent le détecteur. La bande d'OH (305 nm) est également bien visible, et les bandes à 335 nm et 356 nm pourraient correspondre à CO₂. Dans l'UV, des bandes très faibles pourraient être attribuées à CO, CO⁺ ou CO₂⁺. Des raies atomiques sont également présentes sur le spectre, notamment la raie H_α très intense à 656 nm qui fait partie de la série de Balmer. On détecte plus faiblement l'oxygène atomique (777 nm).

L'analyse de ce spectre permet de conclure que l'éthanol est dissocié par impact électronique dans le plasma, ce qui explique donc la formation de molécules comme CH₄ ou CO/CO₂ après recombinaison des radicaux sous la forme de molécules plus stables. Cependant, il ne s'agit pas d'un simple spectre de bandes et de raies, car un continuum semble être superposé à l'ensemble.

Ce continuum d'émission peut être dû à plusieurs phénomènes comme la recombinaison électron-ion ou l'émission de Bremsstrahlung qui est un rayonnement continu dû au freinage des électrons.

5. Conclusion

La production de décharges plasmas en milieu liquide n'avait encore jamais été effectué au LISE avant cette thèse. En essayant différentes configurations d'électrodes plongées dans un bécher, différents liquides, différents matériaux, nous avons pu comprendre et maîtriser progressivement les conditions qui permettent d'initier des décharges plasmas stables et reproductibles au cours du temps. Les décharges plasmas restent localisées au niveau de l'électrode haute tension sous forme de *streamers*, elles génèrent beaucoup de bulles et chauffent le milieu liquide. Cette dernière observation nous conduira d'ailleurs à refroidir l'enceinte du réacteur à l'aide d'une circulation d'eau froide dans une double enveloppe.

L'étape vraiment critique dans ce procédé est la conception des électrodes et leur position dans le réacteur. En effet, nous avons observé que certains matériaux sont incompatibles avec nos conditions opératoires. Pour l'électrode haute tension, l'association Ni-Cr/verre ou Fe/verre conduit à une fracturation du verre au cours du temps. On peut supposer que cela provient de la formation d'un point chaud dans le réacteur au niveau de l'électrode et que la différence de coefficients de dilatation thermique entre les matériaux provoque un éclatement du verre. Ce problème a été corrigé en utilisant une électrode W/verre, car le tungstène se dilate autant que le verre. Pour l'électrode de masse, l'utilisation de cuivre a montré que ce matériau est fortement érodé au cours

du temps. Or au niveau de l'électrode de masse il n'y a pas de plasma, on peut donc émettre l'hypothèse de mécanismes plutôt électrochimiques. La forme et la position relative des électrodes sont aussi très importantes, car dans des conditions où les électrodes étaient trop proches, nous avons observé la formation de nanoparticules de carbone. Ainsi ces expériences préliminaires nous ont permis d'acquérir toutes les connaissances nécessaires à la conception des réacteurs utilisés au cours de cette thèse.

En parallèle de cette approche de type essais/erreur, nous avons effectué une modélisation sous COMSOL Multiphysics afin de gagner du temps dans la conception des électrodes et des réacteurs. Ce modèle très simple, car prenant en compte uniquement des calculs de champs électriques et d'énergie gagnée par des charges sans masse parcourant les lignes de champs, permet néanmoins de prédire lorsque le plasma va pouvoir s'allumer et de corroborer certaines observations expérimentales.

Deux réacteurs ont été conçus. D'abord un premier qui a permis d'obtenir un grand nombre de résultats, puis la construction d'un second s'est révélée nécessaire afin de pouvoir faire barboter un gaz additionnel au niveau de l'électrode haute tension pour moduler les propriétés des décharges plasmas. Ces réacteurs ont été reliés à une analyse GC en ligne, afin de pouvoir analyser les produits gazeux mais également les produits liquides par injection en fin d'expérience.

L'une des difficultés de cette thèse a été de mettre en place l'ensemble de la partie analytique. A l'aide d'essais préliminaires, nous avons pu identifier d'abord certains produits gazeux, mais il a été également nécessaire d'injecter différents produits possibles formés au cours des réactions dans l'appareil de GC pour connaître leur temps de rétention et savoir s'ils étaient formés ou non. Une fois l'analyse qualitative terminée, nous avons ensuite procédé à l'étalonnage du dispositif afin de pouvoir calculer des nombres de moles de produits formés et les sélectivités. Pour des raisons techniques il ne nous a été pas possible de quantifier H_2 , CO , CO_2 et H_2O car la colonne utilisée devait nous permettre de séparer à la fois les produits légers et les produits plus lourds ; ce compromis nous a conduits à ne pouvoir boucler entièrement les bilans matières. Néanmoins nous pouvons quantifier les produits carbonés plus lourds et bien évidemment les aldéhydes qui sont les produits souhaités.

Enfin, pour faire de la spectroscopie optique d'émission, il a été nécessaire de garder les électrodes plongées dans un bécher. En effet dans les réacteurs, les accès ne permettent pas de positionner la fibre optique au plus proche de la décharge et donc les spectres sont trop bruités et ne peuvent être exploités. Bien que les conditions opératoires ne soient pas rigoureusement identiques entre le bécher et les réacteurs, la spectroscopie permet néanmoins d'avoir une idée qualitative de la chimie du plasma. Les résultats montrent un craquage de l'éthanol sous forme de spectre de raie des différents fragments (OH , CH , C_2 etc...), auquel se superpose un continuum d'émission. Avec l'équipement dont nous disposons au laboratoire, il ne sera pas possible d'aller plus loin qu'une description qualitative des décharges, ce que nous verrons dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Etude des décharges dans l'éthanol et le butanol

Contenu du chapitre III

<i>Chapitre III : Etude des décharges dans l'éthanol et le butanol</i>	81
1. <i>Décharge plasma dans le réacteur sphérique</i>	86
1.1 Influence des paramètres électriques sur la décharge plasma dans l'éthanol	87
1.1.1 Variation des paramètres électriques.....	87
1.1.2 Calcul de la puissance électrique	89
1.1.3 Effet de la conductivité de la solution	90
1.2 Etude de l'effet de l'ajout d'un solide sur la décharge plasma dans l'éthanol.....	94
1.2.1 Décharge plasma dans l'éthanol avec l'électrode haute tension en nickel- chrome	95
1.2.1.1 Electrode ne présentant pas de fissures apparentes.....	95
1.2.1.2 Electrode présentant des fissures	97
1.2.1.3 Effet du solide sur la conductivité électrique du liquide	99
1.2.1.4 Conclusion sur le rôle du solide lors de la décharge plasma	100
1.2.2 Décharge plasma dans l'éthanol avec l'électrode de haute tension en tungstène	101
1.2.3 Influence de l'ajout du solide sur l'émission optique de la décharge dans l'éthanol	102
1.3 Caractérisation des solides ajoutés.....	104
1.3.1 Caractérisation de la cristallinité des solides avant et après décharges plasma	104
1.3.2 Comportement particulier de l'alumine BT0 lors de la décharge plasma	104
1.3.2.1 Effet du type d'alumine sur son comportement lors de la décharge plasma	105
1.3.2.2 Caractérisation des alumines BT0 et Puralox.....	107
1.3.2.3 Conclusion sur le comportement particulier de l'alumine BT0	110
1.4 Caractérisation de la décharge plasma dans le butanol	110
1.5 Conclusion	112
2. <i>Décharge plasma dans le réacteur cylindrique</i>	113
2.1 Etude de l'effet de l'injection de gaz sur la décharge plasma dans le butanol	117

2.2	Influence de l'injection du gaz sur la spectroscopie d'émission optique de la décharge dans le butanol.....	119
2.3	Conclusion	120

Liste des figures et tableaux du chapitre III

Figure 3.1 – Propagation de la décharge dans le milieu liquide (éthanol) sous forme de streamers (marqués par des flèches). Un panache de bulle est également visible.	86
Figure 3.2 – Profil de la tension d'entrée et sortie de l'amplificateur et du courant, en appliquant une tension d'entrée AC impulsée de 10 V, un offset de 0 V, une fréquence de 1.5 kHz et un rapport cyclique de 60%; puissance 6.25 W	88
Figure 3.3 – Profils des tensions d'entrée et de sortie de l'amplificateur et du courant, en appliquant une tension d'entrée AC impulsée entre ± 10 V, un offset de 0 V, une fréquence de 20 kHz et un duty cycle de 60%; puissance ~ 1 W.....	89
Figure 3.4 – Effet de l'ajout de fer(II) sulfate hexahydraté sur le courant de la décharge, en appliquant une tension d'entrée AC impulsée entre ± 10 V, un offset de 0 V, une fréquence de 20 kHz et un duty cycle de 60%.....	91
Figure 3.5 – Solution d'éthanol durant la décharge à gauche, l'électrode haute tension après la décharge à droite.	92
Figure 3.6 – Solution d'éthanol après centrifugation à gauche, solution d'éthanol après repos d'une semaine à droite.	92
Figure 3.7 – L'effet de l'ajout d'un sel sur la solution alcoolique où le point « A » représente le point relié à la masse.	93
Figure 3.8 – Sélectivité en produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés avec une électrode en nickel-chrome (1 mm \varnothing) sans fissures (cf. annexes I).	96
Figure 3.9 – Nombre de mole d'éthanal produit et sélectivité en fonction du solide ajouté avec une électrode en nickel-chrome (1 mm \varnothing).....	96
Figure 3.10 – Particule de nickel-chrome déposée sur la surface d'une particule de MgO due à l'érosion de l'électrode.....	101
Figure 3.11 – Sélectivité en produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés avec une électrode en tungstène (0,5 mm \varnothing) (cf. annexes II).....	102
Figure 3.12 – Spectre d'émission du plasma dans l'éthanol avec l'électrode de nickel-chrome avec ajout de MgO	103
Figure 3.13 – Spectre d'émission du plasma dans l'éthanol avec l'électrode de tungstène sans solide	103
Figure 3.14 – Formation d'une coquille d'alumine BTO autour de l'électrode haute tension.....	105
Figure 3.15 – Diffractogrammes des alumines BTO et Puralox.....	107
Figure 3.16 – Spectres DRIFT de l'alumine BTO avant et après la décharge plasma	109
Figure 3.17 – Sélectivité en produits carbonés identifiés en fonction des solides utilisés avec une électrode en tungstène (0,5 mm \varnothing) dans le butanol (cf. annexes XX).....	111

<i>Figure 3.18 – Spectre d'émission du plasma dans le butanol avec l'électrode de tungstène.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 3.19 – Ionisation de l'argon dans jet DBD (à gauche) et exposition de cette décharge au-dessus du bécher contenant de l'eau (à droite).</i>	<i>114</i>
<i>Figure 3.20 – Ionisation de l'argon dans un jet dielectric barrier discharge situé au fond du bécher (à gauche) et exposition de cette décharge à l'eau (à droite).</i>	<i>115</i>
<i>Figure 3.21 – Les deux configurations étudiées pour l'injection de gaz dans le réacteur</i>	<i>116</i>
<i>Figure 3.22 – Propagation de la décharge dans le milieu liquide lors de l'injection de l'hélium à gauche et suivie par l'explosion du gaz injecté sous forme de streamers (marqué par des flèches) à droite.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure 3.23 – Sélectivité en butanol avec l'injection de gaz 20 ou 50 sccm de CO₂ ou He, sans et avec un solide</i>	<i>118</i>
<i>Figure 3.24 – Spectre d'émission d'un plasma dans du butanol avec injection d'hélium.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure 3.25 – Spectre d'émission d'un plasma dans du butanol avec injection de CO₂.....</i>	<i>120</i>
 <i>Tableau 3.1 – Effet de la variation de la tension sur la décharge avec une fréquence fixe de 1,5 kHz.....</i>	 <i>88</i>
<i>Tableau 3.2 – Différentes expériences réalisées avec un sel ajouté à 250 ml d'éthanol.....</i>	<i>90</i>
<i>Tableau 3.3 – durée de la réaction, débit et température finale en fonction du solide ajouté avec une électrode en nickel-chrome (1 mm Ø).....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau 3.4 – Influence de la présence des fissures sur la sélectivité (%) en produits carbonés, avec ou sans solide.</i>	<i>97</i>
<i>Tableau 3.5 – Conductivité électrique de l'eau et de l'éthanol après ajout de différents solides</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 3.6 – Conditions expérimentales des tests réalisés avec différentes alumines.....</i>	<i>105</i>
<i>Tableau 3.7 – Sélectivité en éthanal et conductivité des solutions</i>	<i>106</i>
<i>Tableau 3.8 – durée de la réaction, débit et température finale en fonction du solide ajouté avec l'injection de gaz</i>	<i>119</i>

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps, étudier les produits formés par une décharge plasma dans l'éthanol ou le butanol dans deux réacteurs différents. Un réacteur sphérique dans lequel le plasma est généré sans adjonction de gaz et un réacteur cylindrique dans lequel le plasma est généré avec adjonction de gaz. Puis nous présenterons l'influence de différents paramètres physiques sur les caractéristiques de la décharge et sur les produits formés. Enfin, nous essayerons de voir l'influence de l'introduction d'un matériau solide sous forme de poudre en suspension dans le milieu réactionnel sur les transformations. Ces études nous permettent de mettre en évidence les facteurs qui influent sur la sélectivité en aldéhydes à partir de la réaction d'oxydation ménagée de l'alcool par décharge plasma.

1. Décharge plasma dans le réacteur sphérique

Les expériences ont été réalisées dans 200 mL d'éthanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical) ou de butanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical) avec une électrode disque (cf. figure 2.12) et sans adjonction de gaz dans le réacteur sphérique (cf. figure 2.13). En fonction des expériences, une quantité de solide est pesée et ajoutée dans le réacteur.



Figure 3.1 – Propagation de la décharge dans le milieu liquide (éthanol) sous forme de streamers (marqués par des flèches). Un panache de bulle est également visible.

Comme mentionné précédemment, le plasma est généré par l'application d'une haute tension pulsée de l'ordre de quelques kilovolts entre les deux électrodes. De manière générale, les plasmas produits dans l'éthanol ou le butanol sont visibles à l'œil nu, même en présence de lumière ambiante et sont de couleur blanc bleuté. La décharge du type *Corona* se propage dans le milieu liquide sur quelques millimètres sous forme de *streamers* (cf. figure 3.1). Un fort dégagement de bulle est également observé au niveau de l'électrode. Les mouvements convectifs induits par le

plasma permettront notamment de brasser les poudres introduites dans le réacteur, ainsi ces dernières ne vont pas simplement tomber par gravité et s'accumuler au fond du réacteur; le milieu est donc naturellement agité.

1.1 Influence des paramètres électriques sur la décharge plasma dans l'éthanol

1.1.1 Variation des paramètres électriques

Un amplificateur de haute tension Trek, modèle 20/20C, fournit une tension de sortie dans l'intervalle de 0 à 20 kV (DC ou AC) pulsée avec un temps de stabilisation entre 0 et 20 kV inférieur à 150 μ s. Ce dernier est piloté par un générateur de fonction programmable de la marque Instruments et Systèmes (modèle ISG500, 5 MHz) qui fournit une tension de sortie de 0 à 20 V (DC ou AC) pulsée avec la possibilité de varier la fréquence (entre 200 mHz et 5 MHz), la forme du signal, la largeur des impulsions et l'offset (entre -10 et 10 V). La tension provenant du générateur est alors amplifiée sans inversion avec un gain fixe de 2000 V/V, ainsi pour une tension d'entrée de 10 V, la tension de sortie sera de 20 kV.

L'amplificateur possède cependant une limite en fréquence qui provient du temps de montée en tension. En effet, d'après les données du constructeur, il faut un temps de montée d'environ 100 μ s pour effectuer un pulse de tension de 0 à 20 kV. Ainsi, en considérant un temps de descente équivalent et un rapport cyclique de 40% ($t_{on}/(t_{on}+t_{off})$), on obtient une fréquence maximale de l'ordre de 1.5 kHz pour effecteur des impulsions de 20 kV. Pour des fréquences plus importantes, l'amplificateur n'aura pas le temps d'atteindre 20 kV aux bornes des électrodes, et la tension réelle appliquée sera donc plus faible.

En fixant la fréquence à 1.5 kHz nous avons réalisé des séries d'expériences en faisant varier la tension d'entrée de l'amplificateur entre 1 et 10 V et en utilisant une électrode d'alliage nickel-chrome en forme de disque. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1.

D'après le tableau 3.1, la tension minimale pour allumer le plasma est de ± 20 kV (car égale à 2000 fois la tension d'entrée) pour une fréquence de 1.5 kHz. Cependant, les décharges plasmas dans ces conditions sont très violentes et la majorité des produits correspondent au craquage de l'éthanol (sélectivité en éthanal inférieure à 1%). La figure 3.2 représente le signal fourni par le générateur de fonction, la tension mesurée aux bornes de l'électrode ainsi que le courant de décharge. On constate bien que pour une tension d'entrée de 10 volts, la tension appliquée à l'électrode atteint 20 kV au bout d'environ 100 μ s.

Tableau 3.1 – Effet de la variation de la tension sur la décharge avec une fréquence fixe de 1,5 kHz		
Tension d'entrée (V)		Observation
-1 à -7	1 à 7	Pas de décharge
-8	8	Pas de décharge. Dégagement de bulles
-9	9	Pas de décharge. Dégagement de bulles plus important
-10	10	Formation de la décharge

A partir de cette valeur, la formation de *streamers* démarre, ce qui se traduit par de nombreux pics de courants pouvant atteindre jusqu'à 20 mA et une diminution de la tension. Les *streamers* sont des filaments de plasma très énergétiques caractérisés par une durée de vie extrêmement faible (~ 40 ns), une température électronique importante (1-10 eV) et une densité électronique élevée (10^{14} - 10^{15} cm⁻³) [110]. La présence importante de *streamers* dans ces conditions expérimentales pourrait expliquer pourquoi le craquage de l'éthanol est important.

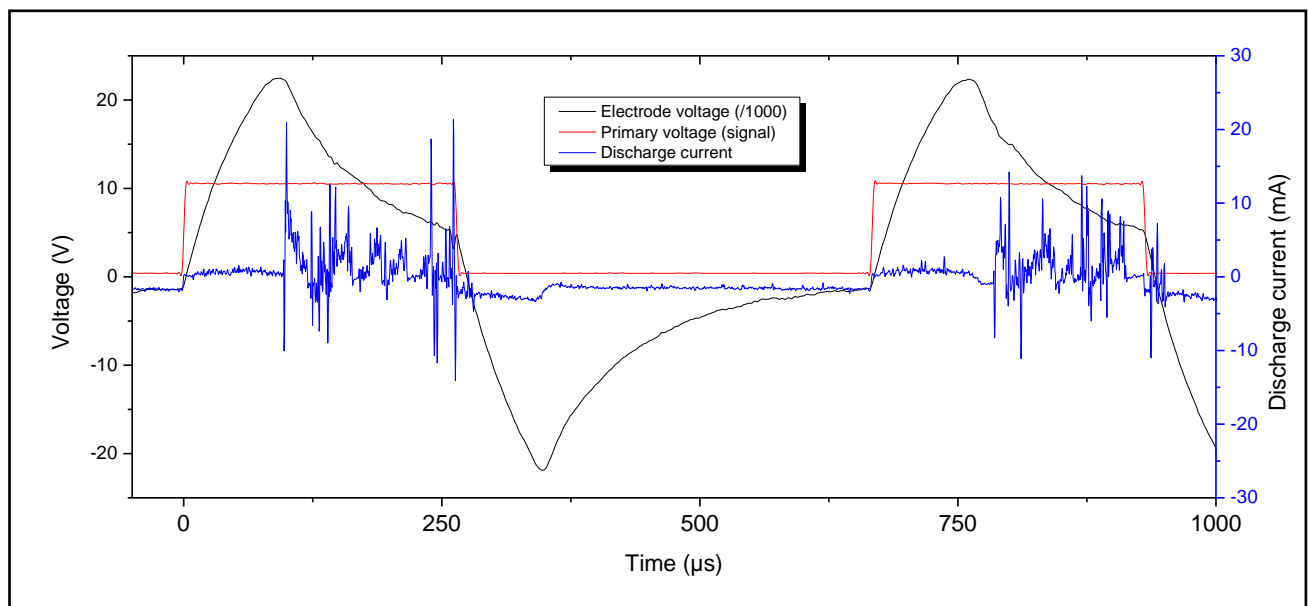


Figure 3.2 – Profil de la tension d'entrée et sortie de l'amplificateur et du courant, en appliquant une tension d'entrée AC impulsée de 10 V, un offset de 0 V, une fréquence de 1.5 kHz et un rapport cyclique de 40%; puissance 6.25 W (nous n'avons d'interprétation pour cette tension négative qui apparait et qui pourrait être lié à un problème avec le dispositif électrique)

Nous avons vu qu'en appliquant une fréquence de 1.5 kHz la décharge est trop intense et il semble plus pertinent de diminuer l'intensité du plasma. Nous avons donc augmenté la fréquence progressivement jusqu'à une valeur maximale pour laquelle le plasma ne s'allume plus (avec l'augmentation de la fréquence l'amplificateur n'a pas le temps nécessaire pour arriver à 20 kV même si la tension d'entrée est toujours de 10 V). Nous trouvons que la valeur maximale de fréquence est

22 kHz et nous avons choisi de fixer la tension un peu en dessous de cette valeur à 20 kHz. A cette fréquence, comme nous le verrons plus tard, les conditions semblent plus douces, en effet, la sélectivité en éthanal est nettement améliorée.

A partir de ces études, nous avons fait un compromis et nous avons donc fixé une tension d'entrée AC impulsée entre 10 et -10 V, avec un offset de 0 V et une fréquence de 20 kHz et un rapport cyclique de 60% dans toutes les expériences qui suivent. La figure 3.3 montre que la forme de la tension et du courant à 20 kHz sont très différentes par rapport à ce qui est obtenu à 1.5 kHz.

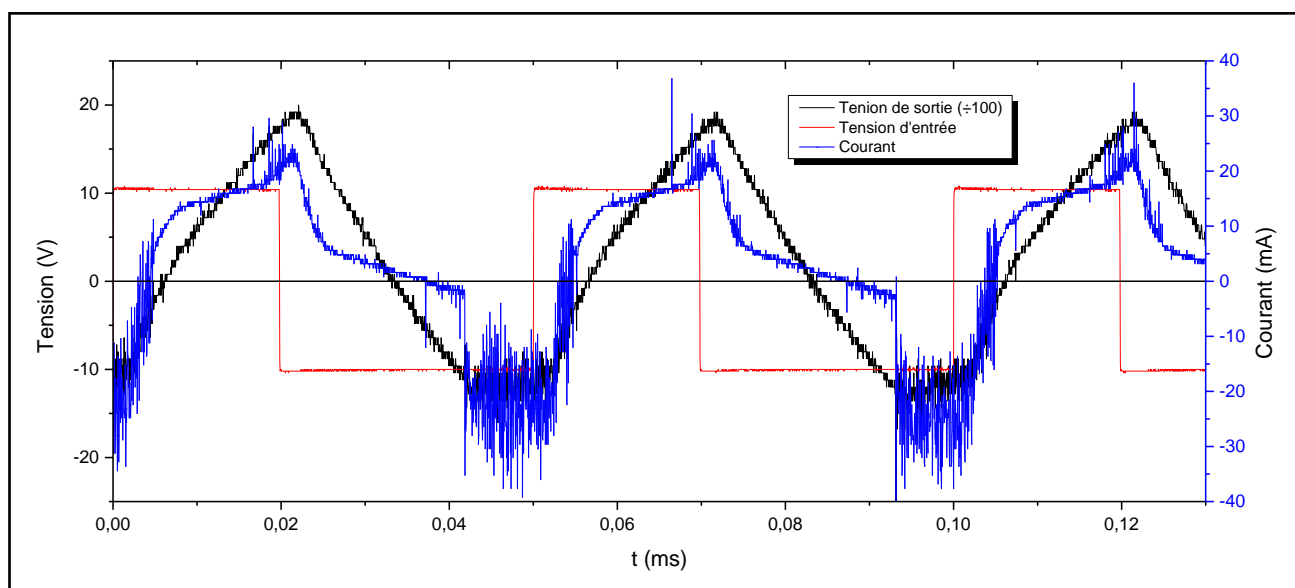


Figure 3.3 – Profils des tensions d'entrée et de sortie de l'amplificateur et du courant, en appliquant une tension d'entrée AC impulsée entre ± 10 V, un offset de 0 V, une fréquence de 20 kHz et un rapport cyclique de 40%; puissance ~ 1 W

1.1.2 Calcul de la puissance électrique

La caractérisation électrique du réacteur est une étape importante pour la détermination du bilan énergétique ainsi que dans l'étude des propriétés énergétiques du procédé plasma. L'estimation de la puissance dissipée par la décharge plasma est calculée par l'intégration du produit du courant et de la tension par rapport au temps suivant la formule suivante :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt \quad \text{éq. 3.1}$$

Où P est la puissance de la décharge pour une période (W), T est la période (s), I(t) et V(t) sont respectivement l'intensité du courant (A) et la tension (V) à l'instant t.

En appliquant l'équation 3.1 aux mesures électriques, nous obtenons des puissances comprises entre 1 et 6 W suivant les conditions opératoires.

1.1.3 Effet de la conductivité de la solution

Nous avons vu précédemment (cf. chapitre I, paragraphe I.4.3) que la conductivité du milieu a une forte influence sur la physique et les propriétés des décharges produites en milieu liquide. Une conductivité plus élevée conduit à un courant plus élevé traversant le réacteur pour la même tension appliquée et la même distance inter-électrode. On peut donc s'attendre à davantage de puissance dissipée. D'une manière générale, on peut s'attendre à ce que la conductivité ionique ait une influence sur les propriétés du plasma.

Nous avons donc effectué plusieurs séries d'expériences afin de vérifier l'effet du changement de la conductivité ionique sur la décharge et les produits de la réaction. Les conditions opératoires et les mesures de conductivité sont présentées dans le tableau 3.2. Nous avons choisi de faire varier la conductivité par l'ajout d'un sel de fer(II) sulfate hexahydrate avec différentes masses allant de 50 mg à 1 g dans une solution de 250 mL d'éthanol. En effet, nous avons observé lors de nos expériences une érosion des électrodes au cours du temps, et donc la possibilité de relarguer des ions ferreux ou ferriques dans le milieu. Nous avons également ajouté d'autres sels, à titre de comparaison, comme le nickel(II) sulfate hexahydrate, le NaCl et le borax anhydres ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) afin de vérifier s'il s'agit d'un effet uniquement de la conductivité et non pas d'un effet de la nature de l'ion ajouté à la solution alcoolique.

Tableau 3.2 – Différentes expériences réalisées avec un sel ajouté à 250 ml d'éthanol				
Exp	Sel	Masse (mg)	Conductivité ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	Puissance (W)
1	fer(II) sulfate hexahydraté	1000	198	15,4
2	fer(II) sulfate hexahydraté	750	160	15,5
5	fer(II) sulfate hexahydraté	500	137	15,5
4	fer(II) sulfate hexahydraté	250	88	13,22
5	fer(II) sulfate hexahydraté	50	33	12,2
6	nickel(II) sulfate hexahydraté	50	47,2	12,7
7	NaCl	50	161	16,2
8	borax anhydres	50	73,7	15,5
-	-	-	2,2	~ 1

Avec l'augmentation du taux de sel dissous dans la solution, la décharge se transforme d'une décharge de forme *streamer* avec de nombreuses ramifications vers une décharge plus uniforme comme le montre le profil du courant sur la figure 3.4 où les *streamers* ont presque disparu au profit d'un pic de courant plus large et intense. La décharge avec les taux élevés de sel (750 mg et 1 g) prend la forme d'une boule de couleur variant entre le rouge-orange et bleu-blanc alors que sans sel ajouté, la couleur du plasma reste bleu-blanc.

De plus, il est à souligner que le dégagement gazeux se transforme en grosses bulles entre 1 et 1,5 cm de diamètre qui montent directement de la zone plasma sans turbulence alors que, dans le cas contraire, sans sel, la décharge émet des microbulles partout dans la solution avec un mouvement turbulent.

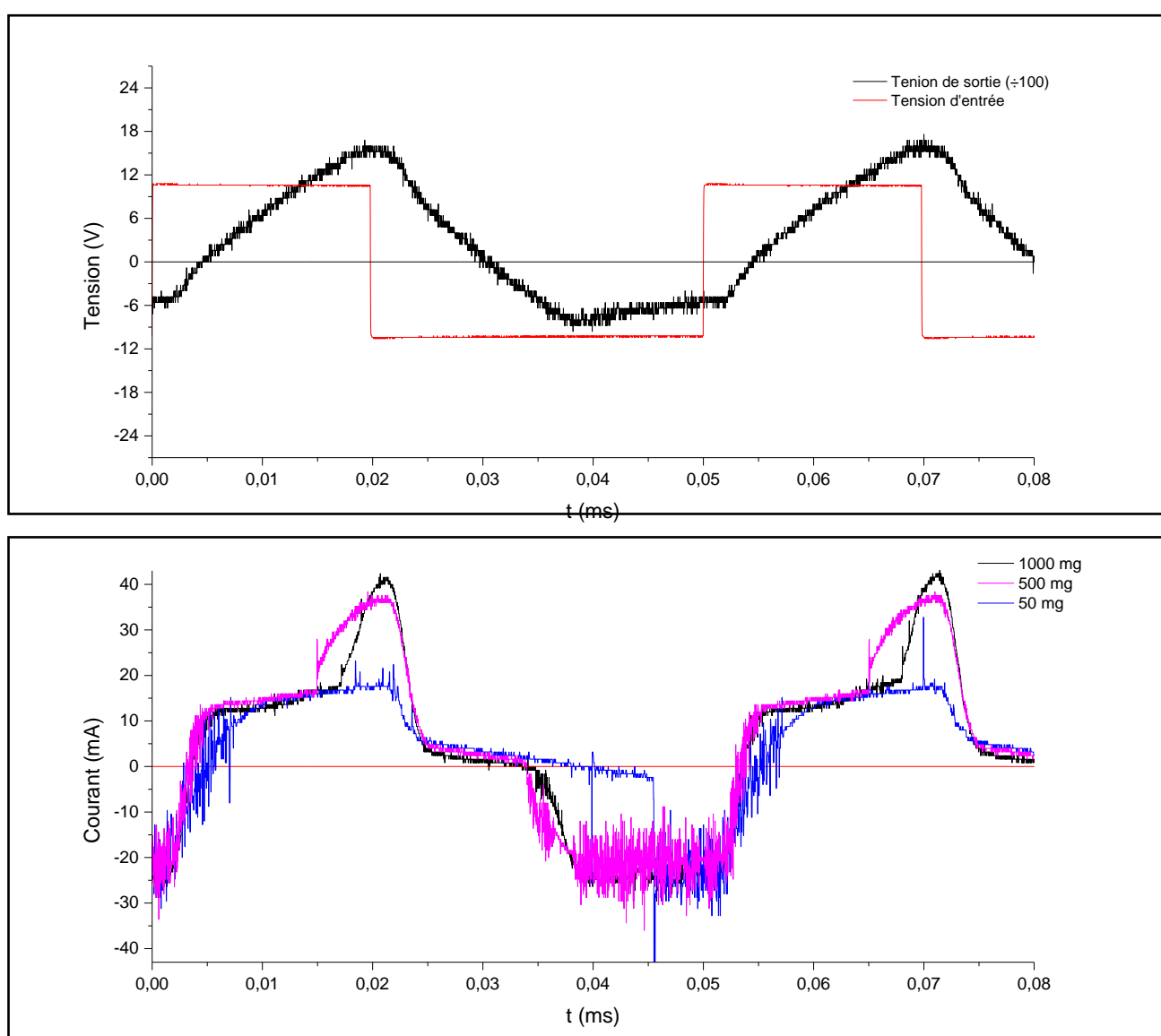


Figure 3.4 – Effet de l'ajout de fer(II) sulfate hexahydraté sur le courant de la décharge, en appliquant une tension d'entrée AC impulsée entre ± 10 V, un offset de 0 V, une fréquence de 20 kHz et un rapport cyclique de 40%

Après plusieurs minutes de réaction et quelle que soit la masse de sel ajoutée et sa nature, la couleur de la solution change vers une couleur jaunâtre, alors qu'elle reste limpide sans ajout de sel, et un dépôt noir se forme tout autour de l'électrode de haute tension (cf. figure 3.5). Pour mieux comprendre ce changement de couleur, un échantillon de la solution après la décharge est centrifugé afin de concentrer les particules. Un dépôt de particules de carbone se forme à la base du flacon (cf. figure 3.6). De même, ce dépôt est observé dans le réacteur après décharge plasma et sédimentation durant plusieurs jours.

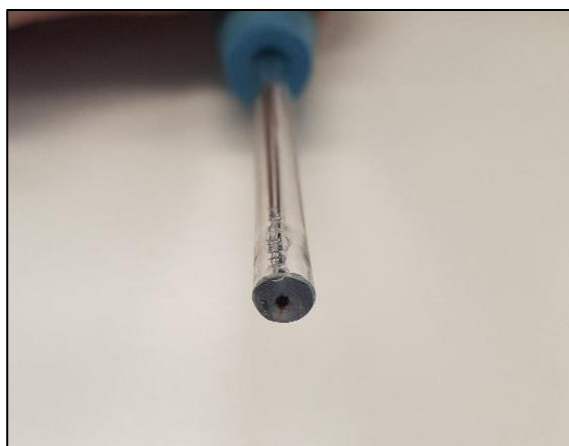


Figure 3.5 – Solution d'éthanol durant la décharge à gauche, l'électrode haute tension après la décharge à droite.

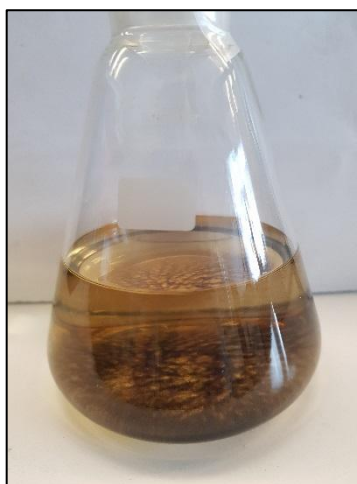


Figure 3.6 – Solution d'éthanol après centrifugation à gauche, solution d'éthanol après repos d'une semaine à droite.

Les produits gazeux de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (gas chromatography, GC, en anglais). Pour l'ensemble des expériences les produits de craquage (méthane et éthane) sont majoritaires et représentent plus de 98% des produits formés. La

quantification exacte des produits est difficile car le méthane et l'éthane saturer la colonne du fait de leur grande quantité et nous n'avons pas cherché à calculer exactement leurs quantités. Cette série d'expériences permet de montrer que l'augmentation de conductivité joue un rôle défavorable sur la réaction souhaitée.

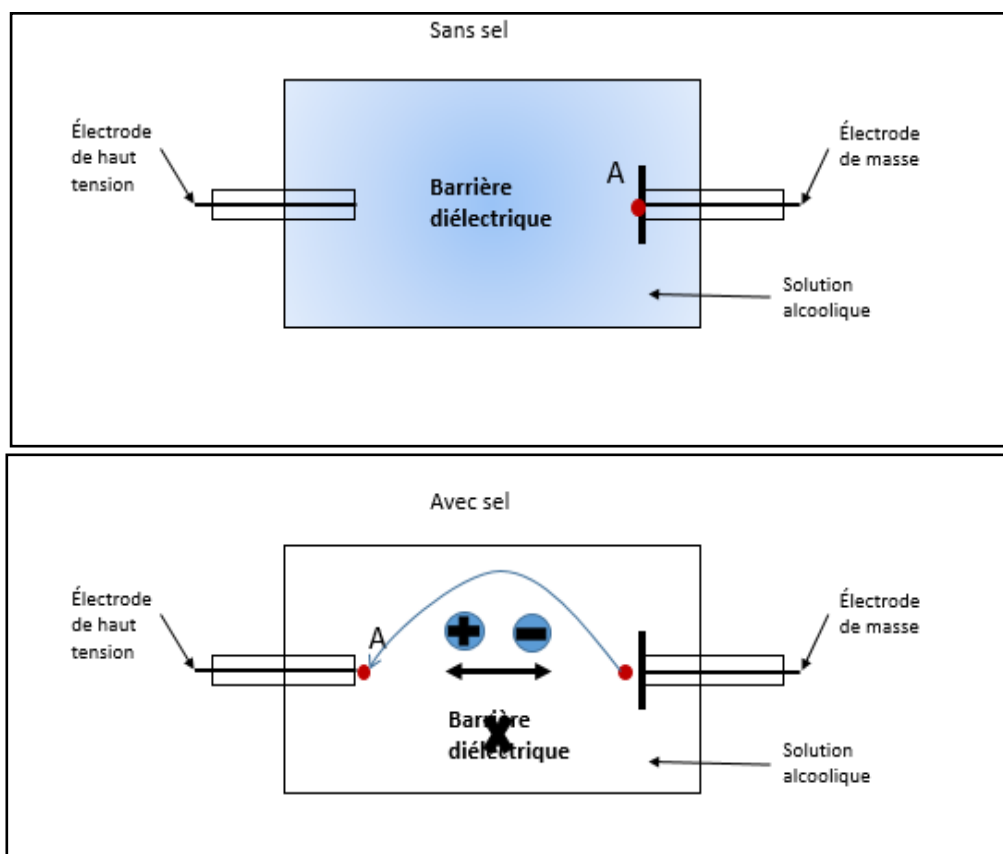


Figure 3.7 – L'effet de l'ajout d'un sel sur la solution alcoolique où le point « A » représente le point réel relié à la masse.

En effet, la solution alcoolique se comporte comme une barrière diélectrique entre les deux électrodes et l'augmentation d'un champ électrique entre ces deux électrodes provoque un claquage de la solution sous forme de *streamers* si la distance inter-électrode est suffisante, sinon un arc pourrait se former entre les deux électrodes. Avec l'augmentation de la conductivité ionique de la solution, cette dernière perd ses propriétés de diélectrique (cf. figure 3.7). Ainsi à cause de la faible distance entre l'électrode de haute tension et la solution (électrode de masse) la décharge tend à se comporter comme un arc d'où le changement de couleur de la solution et l'apparition de particules de carbone.

1.2 Etude de l'effet de l'ajout d'un solide sur la décharge plasma dans l'éthanol

Les produits issus de la décharge plasma dans l'éthanol sont variés et obtenus avec des sélectivités différentes. Dans le cas de notre étude, l'objectif est de favoriser la production d'éthanal. C'est pourquoi, nous avons cherché à améliorer la sélectivité en éthanal, notamment avec l'ajout d'un solide pouvant éventuellement jouer un rôle catalytique.

Dans cet objectif, une série d'expériences a été réalisée dans 200 mL d'éthanol absolu avec une électrode disque en introduisant des solides sous forme de poudre présentant différentes propriétés chimiques (basique, acide, etc.) Les solides suivants ont ainsi été choisis et testés :

- L'oxyde de magnésium (MgO , Fluka 98,0%) (0,1 g) pour ses propriétés basiques,
- Le dioxyde de silicium (SiO_2 , Aerosil) (0,2 g) pour ses propriétés acides,
- L'alumine (Al_2O_3 , BT0 de Baikowski) (0,1 g) pour ses propriétés amphotères,
- Le dioxyde de titane (TiO_2 , Degussa) (0,2 g) pour ses propriétés photocatalytiques

L'oxyde de magnésium et les alumines ont une surface spécifique d'environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$. La silice et l'oxyde de titane ont une surface spécifique d'environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (ces surfaces spécifiques sont mesurées dans notre laboratoire à l'aide de la technique BET). Les poudres n'ayant donc pas toutes les mêmes surfaces spécifiques, la masse introduite lors du test a été ajustée de manière à travailler à iso-surface durant toutes les expériences. Ces expériences ont été comparées également sans solide pour juger de l'activité des solides testés.

Il est à noter qu'un problème de refroidissement est rencontré à ce niveau. En effet, nous avons un système de refroidissement classique sous forme d'une double enveloppe qui permet de refroidir le réacteur avec de l'eau à température ambiante, ce qui ne permet pas de garder la température dans le réacteur constante tout au long de la décharge ; le refroidissement de notre système n'est pas suffisamment efficace et on pourrait envisager dans les perspectives de cette thèse d'y remédier via une nouvelle géométrie de réacteur en augmentant le rapport surface/volume.

Afin de palier ce problème de régulation de la température, le protocole suivant est suivi : si le milieu chauffe peu (différence de température comprise entre 5 et 10°C), le plasma est coupé après une heure de traitement qui est la durée normale d'une expérience. En revanche, si le milieu chauffe beaucoup, ce qui se produit dans certaines conditions opératoires, alors le plasma est coupé quand la température atteint une valeur fixée à 50°C quand l'électrode disque en nickel-chrome est utilisée et à 70°C lors de l'utilisation de l'électrode disque en tungstène. Dans le premier cas, travailler en dessous de 50°C permet d'éviter une fracturation du verre de l'électrode à cause des différences de dilatation Ni-Cr/verre (cf. chapitre 2) et dans le second, s'arrêter à 70°C permet d'éviter l'ébullition de l'éthanol ($T_{\text{eb}} = 78^\circ\text{C}$ à pression normale).

Ensuite, l'analyse par GC des produits gazeux est lancée et le débit gazeux produit est mesuré avec un débitmètre (MKS) à la fin du traitement.

1.2.1 Décharge plasma dans l'éthanol avec l'électrode haute tension en nickel-chrome

L'électrode utilisée dans ces tests est la première version de l'électrode disque d'un diamètre de 1 mm isolée avec du verre. L'alliage nickel-chrome est utilisé dans la fabrication de cette électrode disque. Après quelques expériences nous avons remarqué que cette électrode se fissure durant le test d'autant plus quand la température du milieu réactionnel augmente. L'importance de la présence de ces fissures va maintenant être discutée plus en détails.

1.2.1.1 Électrode ne présentant pas de fissures apparentes

Les résultats présentés sur la figure 3.8 correspondent ainsi à ceux obtenus avec une électrode qui ne présente pas de fissures, aussi bien avant qu'après la décharge. Chaque expérience a été répétée 3 fois afin de calculer l'écart-type et de vérifier la répétabilité, sauf pour les expériences en présence de SiO_2 , pour lesquelles l'écart-type a été calculé sur 2 valeurs uniquement. En effet, lors d'une des répétitions, la quantité d'éthanal obtenue était inférieure au moins d'un facteur 10 par rapport aux deux autres tests précédents (nombre de mole dans la boucle d'injection de $2,1 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$ et $2,37 \times 10^{-1} \mu\text{mol}$ contre $3,47 \times 10^{-1} \mu\text{mol}$). Par contre, les autres produits carbonés identifiés sont obtenus en quantité semblable lors des trois tests de répétition. Cette différence de valeur relativement importante peut avoir pour origine un mauvais allumage du plasma, ou un positionnement différent des électrodes l'une par rapport à l'autre. En effet, le réacteur étant démonté et nettoyé entre chaque expérience, le positionnement des électrodes d'une manière reproductible est délicat à maîtriser.

D'après la figure 3.8, le solide permettant d'obtenir la meilleure sélectivité en éthanal est TiO_2 (~40%) suivi de MgO (~38%) et Al_2O_3 (30%). Par contre, les sélectivités obtenues sans solide ou avec SiO_2 sont assez proches (~15%) ce qui suggère que la silice n'a aucun effet sur les réactions mises en jeu au cours de la décharge plasma. Les résultats permettent d'émettre l'hypothèse de l'augmentation de la production d'aldéhyde par des solides basiques ou amphotères, étant donné que les propriétés acides de la silice n'influencent pas la production. De plus, il est à noter que les sélectivités en produits carbonés sont modifiées d'une moindre mesure et différemment par la présence d'un solide. Ainsi, les sélectivités en méthane, en éthane et en diéthoxyméthane sont influencées par le solide, alors que les sélectivités en éthylène, en propane, en propène et en acétate de méthyle ne sont pas pratiquement pas impactées par la présence d'un solide.

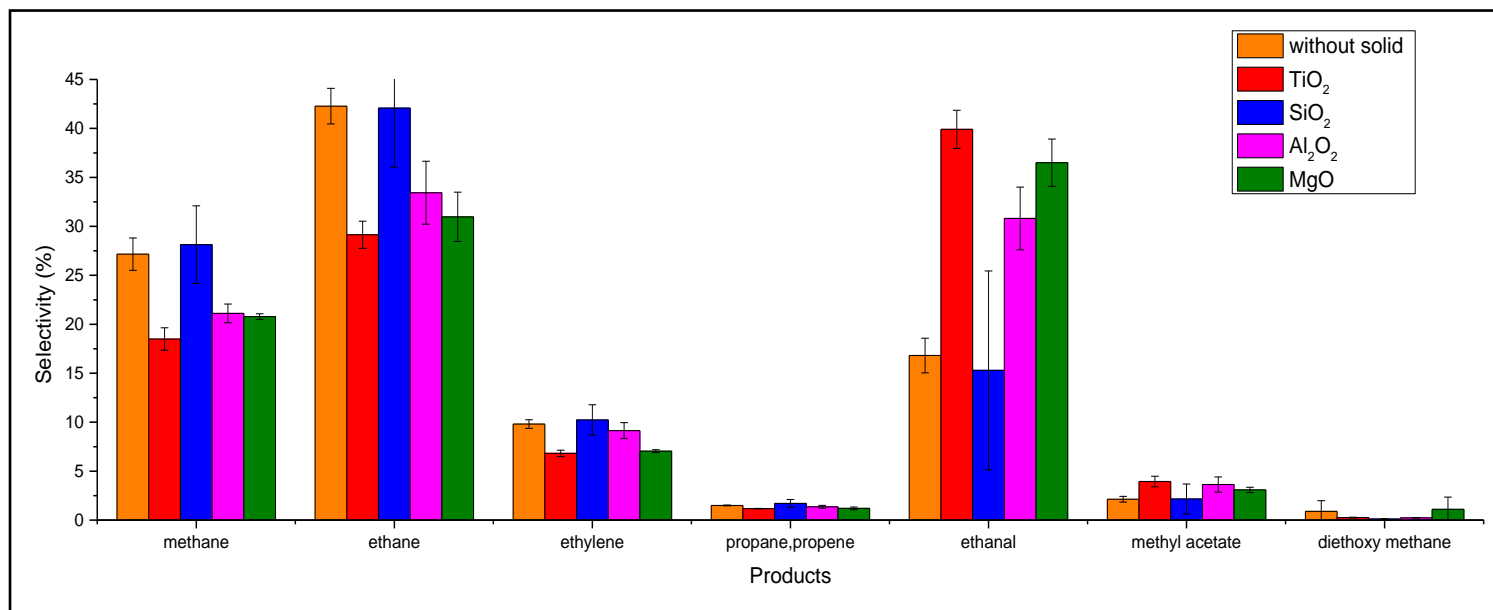


Figure 3.8 – Sélectivité en produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés avec une électrode en nickel-chrome (1 mm \varnothing) sans fissures (cf. annexes I).

Au-delà de la sélectivité qui donne une proportion relative des quantités de produits formés, le nombre de moles d'éthanal obtenu dépend également de la conversion de l'alcool estimée ici grâce au débit gazeux mesuré au cours de la transformation et à la durée de l'expérience (conduisant à une température du milieu de 50°C). En ce qui concerne le nombre de moles obtenues (cf. figure 3.9), le solide produisant le plus d'éthanal est l'alumine, par rapport aux expériences menées en absence de solide et en présence de TiO_2 , SiO_2 ou MgO . Il est à noter que le débit de produits gazeux formés dépend de la présence de solide et des conditions opératoires (tableau 3.3), ainsi il faut prendre en compte la sélectivité d'une part et le nombre de moles produites d'autre part.

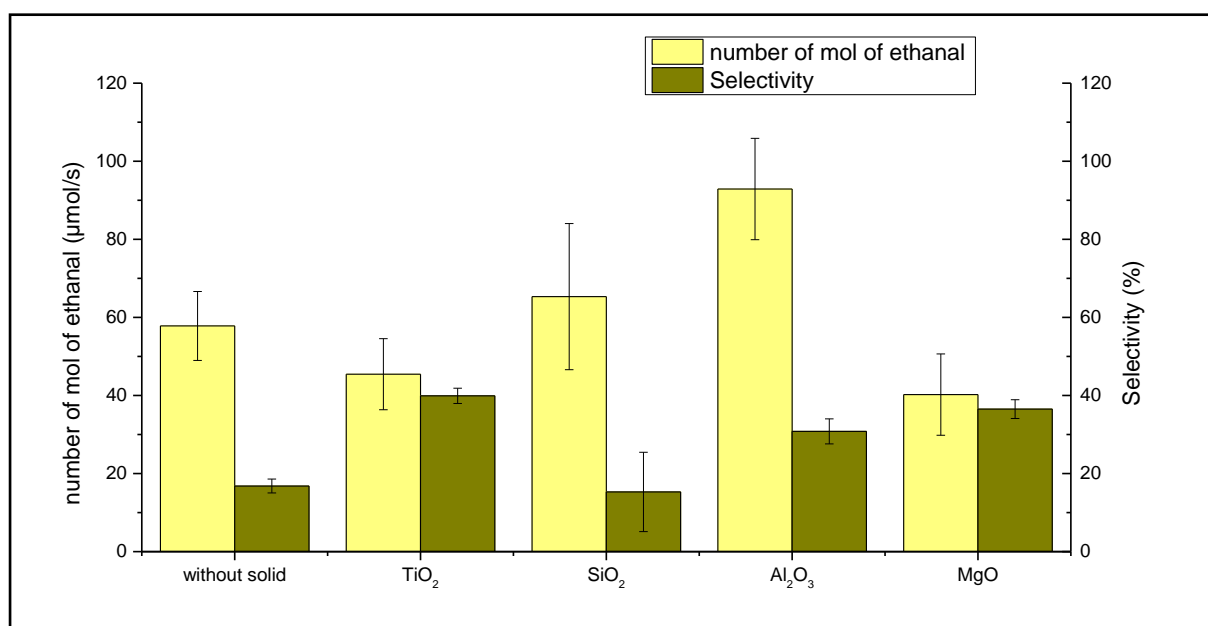


Figure 3.9 – Nombre de moles d'éthanal produites et sélectivité en fonction du solide ajouté avec une électrode en nickel-chrome (1 mm \varnothing)

Tableau 3.3 – durée de la réaction, débit et température finale en fonction du solide ajouté avec une électrode en nickel-chrome (1 mmØ)

Solides	Durée de la réaction (min)	Débit (cm ³ /min)	Température finale (°C)
-	20	15	34
MgO	1,5	100	50
Al ₂ O ₃	10	20	44
TiO ₂	3	17	50
SiO ₂	4,5	50	50

1.2.1.2 Électrode présentant des fissures

Dans certaines expériences, et pour des raisons probablement liées en partie à l'échauffement de l'électrode de haute tension, mais peut-être également à cause de la formation d'ondes choc qui peuvent se produire dans les décharges en phase liquide (cf. chapitre I), des fissures ont tendance à apparaître d'une manière assez importante. Ainsi, les résultats présentés dans le tableau 3.4 sont obtenus avec une électrode en nickel-chrome présentant des fissures visibles, entre 2 et 3 mm de long, situées autour de la surface du disque métallique. Il est à noter que cette électrode ne présente initialement pas de fissures mais ces dernières apparaissent au fur et à mesure du temps.

Tableau 3.4 – Influence de la présence des fissures sur la sélectivité (%) en produits carbonés, avec ou sans solide.

Etat de l'électrode après la réaction	TiO ₂			Sans solide		
	Sans fissure	Avec fissure expérience 1	Avec fissure expérience 2	Sans fissure	Avec fissure expérience 1	Avec fissure expérience 2
Méthane	18,50	0,95	0,82	27,16	23,8	14,44
Ethane	29,14	1,98	1,91	42,27	30	13,52
Ethylène	6,82	0,33	0,27	9,81	9,17	4,2
Propane	1,17	0,07	0,06	1,50	1,32	0,56
Propène	0,27	0	0	0,21	0,14	0,05
Ethanal	39,91	82,53	84,13	16,81	29,5	54,3
Acétate de méthyle	3,94	13,27	12,06	2,13	6,65	12,22
Diéthoxy méthane	0,25	0,8	0,13	0,11	0,3	0,63

La présence de ces fissures va engendrer une augmentation de la surface de contact entre l'électrode métallique et la décharge. Une étude de l'effet sur la sélectivité en éthanal entre une électrode fissurée et non fissurée a donc été menée. Dans cette étude nous avons choisi également de rajouter ou non du TiO_2 pour son bon compromis entre débit en aldéhyde et sélectivité.

Les résultats du tableau 3.4 montrent clairement que la présence de fissures engendre une nette augmentation de la sélectivité en éthanal, avec ou sans solide. Par exemple, dans le cas de TiO_2 la sélectivité en éthanal passe d'environ 40% avec une électrode sans fissure à plus de 80% quand l'électrode est fissurée. Une observation similaire peut être faite dans le cas d'expériences menées sans solide et lors desquelles la sélectivité en éthanal passe d'environ 17% avec une électrode sans fissure à plus de 54% lorsque l'électrode est fissurée.

Cette meilleure sélectivité en éthanal avec l'augmentation des fissures peut être expliquée soit par la présence d'impuretés de type borosilicate (provenant du verre isolant) dans la solution d'éthanol en raison de la création des fissures soit, comme énoncé précédemment, par l'augmentation de la surface de contact entre l'électrode et la solution.

Afin de tester ces deux hypothèses, nous avons tout d'abord réalisé une expérience en ajoutant 50 mg de borax anhydre ($\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7$, Sigma-Aldrich $\geq 99\%$) à la solution d'éthanol. L'étude des produits de la réaction montre que le méthane et l'éthane sont les produits majoritaires et la sélectivité en éthanal ne dépasse pas 1%. Comme discuté précédemment, le borax étant un sel, l'ajoute de ce dernier va augmenter la conductivité du milieu ce qui favorise les produits de craquage de l'éthanol au détriment de la formation d'éthanal.

Ensuite, nous avons mesuré l'augmentation de la surface de contact entre la solution et l'électrode par une méthode électrochimique. L'électrode que l'on veut tester est reliée à un potentiomètre et placée dans une solution aqueuse contenant 0,5 mol de Na_2SO_4 . La tension est choisie de telle sorte que seule la réaction suivante se déroule dans la solution : $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$. Le courant (I) qui passe à travers cette solution est ensuite mesuré. En supposant que la quantité d'oxygène dissoute dans la solution soit fixe nous pouvons supposer que :

$$\frac{I_{\text{fissurée}}}{I_{\text{non fissurée}}} = \frac{\text{Surface}_{\text{fissurée}}}{\text{Surface}_{\text{non fissurée}}} \quad \text{éq. 3.2}$$

Il en résulte donc d'après l'équation 3.2 que la surface de l'électrode fissurée est plus grande d'un facteur 1,4. Cette méthode permet finalement de mettre en évidence que la présence de ces fissures augmente bien la surface de contact entre l'électrode et la solution, d'environ 40%.

On peut donc émettre l'hypothèse qu'en gardant les mêmes paramètres électriques (fréquence, tension) et en augmentant la surface de l'électrode, on divise la puissance du plasma sur une surface de contact plus importante avec la solution, et un plasma plus "doux" serait obtenu.

Concernant l'élévation de température qui serait responsable en partie de la fissuration des électrodes, selon les solides testés, la vitesse d'élévation de température du milieu est très différente. En effet, dans le cas des expériences avec MgO et TiO₂ un échauffement plus rapide du milieu (+20°C en 1 à 3 min) est observé alors qu'avec Al₂O₃ ou SiO₂ l'échauffement est plus lent (+20°C en 7 à 10 min). Par comparaison, en absence de solide, l'augmentation de température est d'environ +10°C en 20 min. Nous constatons ainsi que la présence de solide va jouer également sur la puissance dissipée par la décharge plasma dans le milieu réactionnel.

La question est maintenant de savoir si les effets des solides pourraient être plutôt indirects, c'est-à-dire, en relarguant en solution des ions (e. g. impuretés) qui modifieraient notamment la conductivité électrique du milieu, car nous avons vu précédemment que cette propriété jouait un rôle important sur nos résultats, avec des effets très négatifs lorsque la conductivité augmente.

1.2.1.3 Effet du solide sur la conductivité électrique du liquide

Comme le montrent les résultats présentés dans le tableau 3.5, la présence d'un solide modifie la conductivité électrique des milieux aqueux ou alcooliques. En effet, le changement de conductivité est plus largement observable dans l'eau, notamment dans le cas de MgO, mais des variations non négligeables sont également observées dans l'éthanol. Par exemple dans ce milieu, la conductivité électrique augmente de 2,20 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sans solide à 4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en présence de MgO. Par contre, une importante diminution de la conductivité électrique est constatée pour Al₂O₃ (0,42 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), ce qui n'est pas simplement une fluctuation statistique des mesures mais bien effet significatif.

Tableau 3.5 – Conductivité électrique de l'eau et de l'éthanol après ajout de différents solides			
Eau		Ethanol	
Solide (100 mg)	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Solide (100 mg)	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
-	11,11	-	2,20
MgO	215	MgO	4
Al ₂ O ₃	9,02	Al ₂ O ₃	0,42
SiO ₂	10,20	SiO ₂	1,97
TiO ₂	33,7	TiO ₂	2,34

L'augmentation de conductivité pourrait être expliquée par un relargage d'ions en solution. Ces ions pourraient provenir soit de la dissolution partielle du solide en solution ou soit de la présence initiale d'impuretés à la surface du solide qui vont avoir tendance à passer en solution. Alors que la diminution de la conductivité dans l'éthanol observée en présence d'alumine pourrait être interprétée par l'adsorption éventuelle de l'eau en surface. En effet, la conductivité intrinsèque de l'eau est supérieure à celle de l'éthanol, ainsi si l'alumine absorbe l'eau présente initialement ou formée dans le milieu, alors la conductivité globale du milieu devrait diminuer.

Par comparaison avec les résultats obtenus sur l'échauffement du milieu, il est intéressant de noter que l'alumine, qui engendre une diminution de la conductivité, entraîne aussi une lente augmentation de la température du milieu. Alors que dans le cas de MgO, la conductivité du milieu augmente et l'échauffement du milieu est très rapide. Nous pouvons donc tirer quelques corrélations dans le cas de MgO et Al₂O₃. En revanche cette corrélation ne peut pas être établie dans le cas de TiO₂ et SiO₂.

En comparant le changement de la conductivité électrique du milieu avec le changement de la sélectivité en éthanal (cf. figure 3.8), lors de l'ajout de différents solides, nous pouvons conclure que le changement de la conductivité due à l'ajout de solide n'a pas une influence apparente sur la sélectivité en éthanal. En effet, MgO augmente la conductivité électrique du milieu mais augmente aussi la sélectivité en éthanal par rapport aux expériences menées sans solide. De plus, Al₂O₃ diminue la conductivité électrique du milieu mais augmente également la sélectivité en éthanal. En conclusion, bien que modifiant la conductivité électrique des milieux, le rôle des solides sur la production en éthanal semble être plutôt direct, qu'indirect.

1.2.1.4 Conclusion sur le rôle du solide lors de la décharge plasma

Les décharges plasmas en phase liquide sont donc des milieux très complexes car il n'est a priori pas possible de changer un seul facteur (type de solide) en gardant tous les autres paramètres parfaitement identiques (température du milieu, conductivité électrique, puissance dissipée etc.). De plus, cette complexité est accentuée par le phénomène d'érosion de l'électrode au fur et à mesure de l'expérience comme le suggère la figure 3.10 qui montre un cliché de microscopie électronique, d'une nanoparticule de nickel-chrome déposée sur MgO.

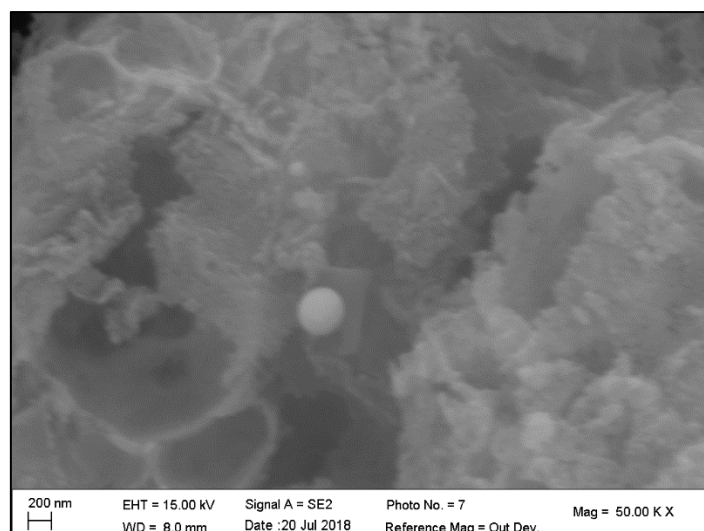


Figure 3.10 – Particule de nickel-chrome déposée sur la surface d’une particule de MgO due à l’érosion de l’électrode.

Pour conclure cette partie, il n’est à ce stade pas envisageable d’affirmer que les solides introduits dans le milieu ont un effet catalytique, même si la présence de ces derniers augmente la sélectivité en éthanal. En effet, l’existence des fissures au niveau de l’électrode de nickel-chrome, les phénomènes d’érosion liée à l’utilisation de cette électrode ainsi que le changement de conductivité électrique induit par la présence des solides ne permettent effectivement pas de conclure définitivement sur le rôle catalytique ou non des solides testés.

Pour permettre de s’affranchir des problèmes liés à l’utilisation d’une électrode en nickel-chrome, une électrode de haute tension en tungstène sera choisie car elle ne devrait pas se fissurer en raison des coefficients de dilatation thermique proches entre le tungstène et le verre.

1.2.2 Décharge plasma dans l’éthanol avec l’électrode de haute tension en tungstène

Les résultats avec l’électrode disque en tungstène de diamètre 0,5 mm sont présentés sur la figure 3.11. Nous pouvons remarquer que la sélectivité en éthanal est très faible (< 5%) et les produits majoritaires sont le méthane et l’éthane qui sont obtenus à partir de réactions de craquage.

En se basant sur les résultats obtenus avec l’électrode en nickel-chrome présentant des fissures, nous avons conclu précédemment que la surface de contact entre l’électrode et la solution jouait un rôle important sur la sélectivité en éthanal. En effet, dans nos expériences la puissance électrique fournie est constante. Une augmentation du diamètre de l’électrode (de 0,5 mm à 1 mm) sera donc envisagée afin de changer la répartition de cette puissance sur une plus large surface, ce qui devrait permettre la mise en œuvre d’un plasma plus doux et donc d’augmenter la sélectivité en éthanal.

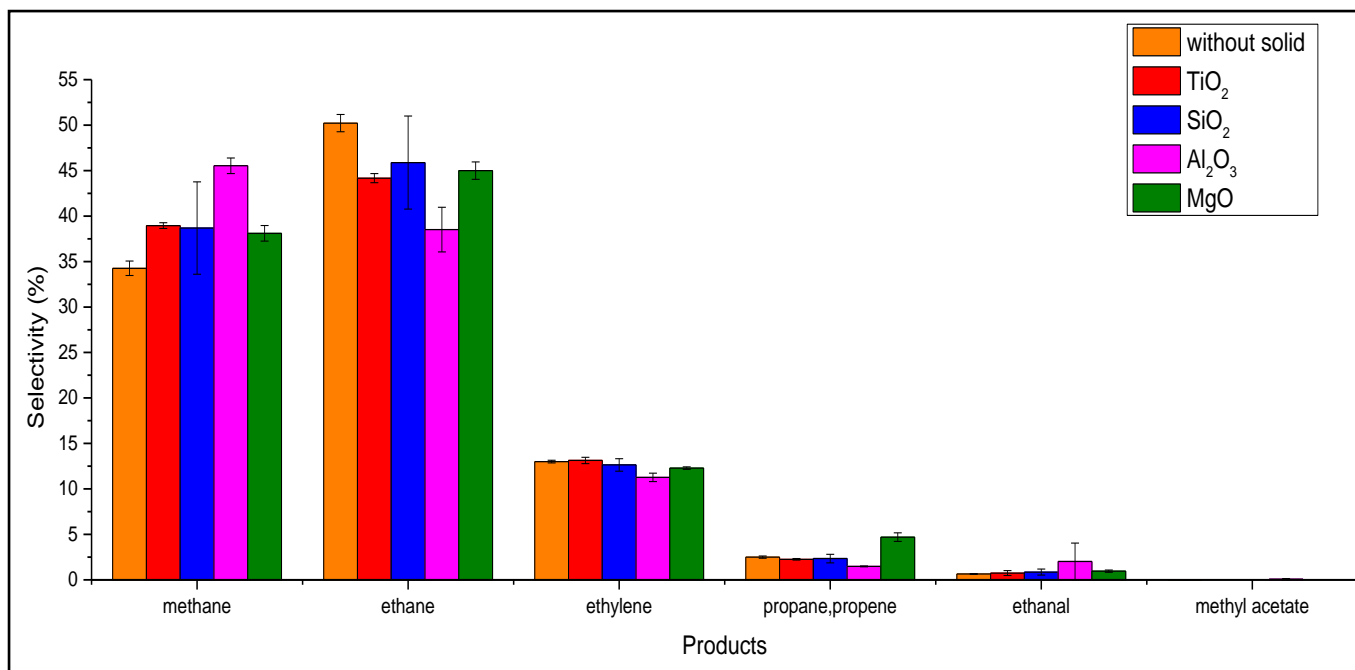


Figure 3.11 – Sélectivité en produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés avec une électrode en tungstène (0,5 mm Ø) (cf. annexes II)

Par ailleurs, l'influence du changement de la nature de l'électrode et l'ajout du solide sur la spectroscopie d'émission optique a été étudiée.

1.2.3 Influence de l'ajout du solide sur l'émission optique de la décharge dans l'éthanol

Etant donné que la position exacte de la fibre optique ne peut être la même à chaque expérience, la comparaison de l'intensité des pics entre chaque manipulation n'est pas fiable. Les figures 3.12 et 3.13 montrent que, d'une manière générale, ni le métal de l'électrode (nickel-chrome ou tungstène) ni l'ajout d'un solide, comme par exemple MgO, ne change la nature des espèces radicalaires existantes dans le plasma. En revanche leurs concentrations relatives peuvent changer, mais de par la difficulté de positionner de manière reproductible la fibre dans notre réacteur entre chaque expérience, nous ne pouvons procéder à une étude semi-quantitative.

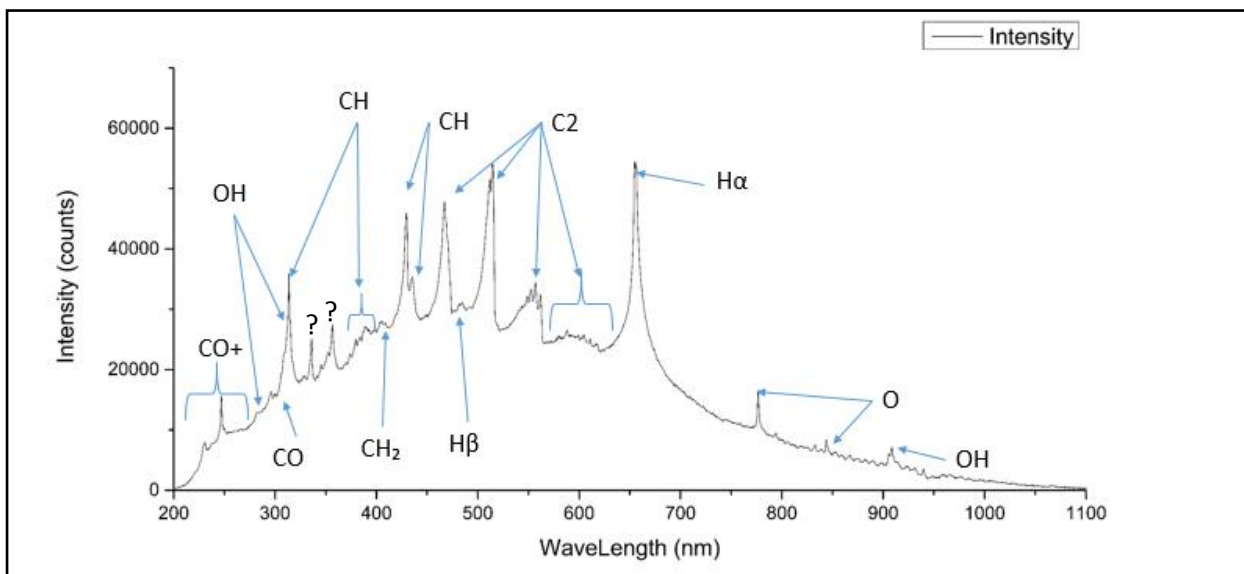


Figure 3.12 – Spectre d'émission du plasma dans l'éthanol avec l'électrode de nickel-chrome avec ajout de MgO (résolution: 1.1 nm ; temps d'acquisition: 3s ; nombre de moyennes : 10)

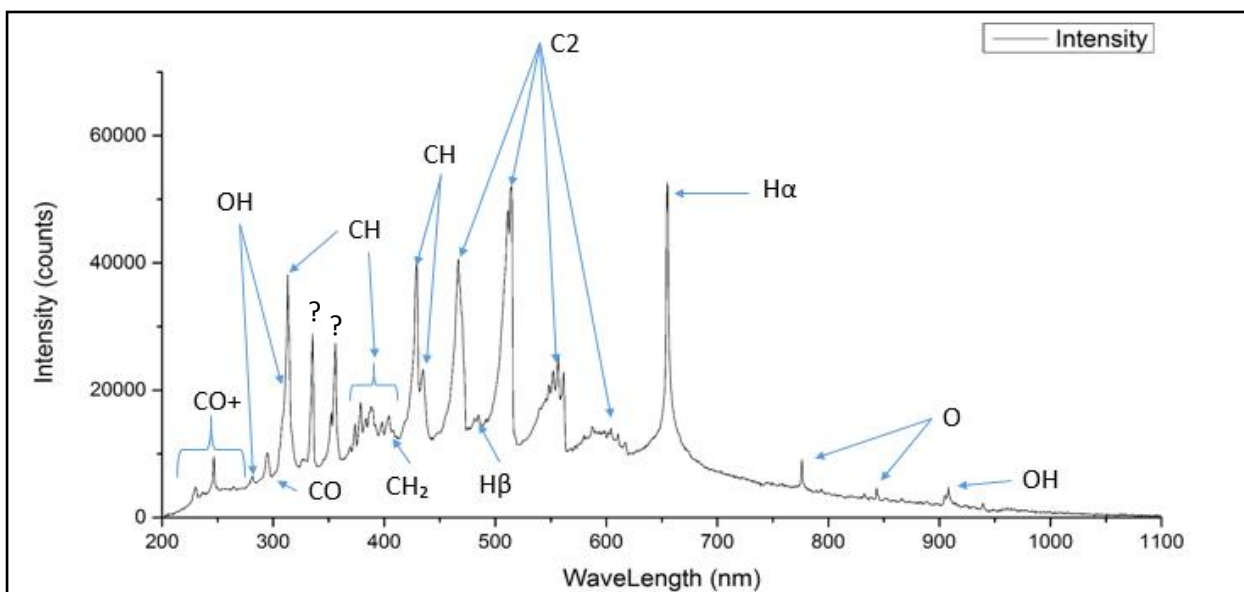


Figure 3.13 – Spectre d'émission du plasma dans l'éthanol avec l'électrode de tungstène sans solide (résolution: 1.1nm ; temps d'acquisition: 3s ; nombre de moyennes éventuelles: 10)

1.3 Caractérisation des solides ajoutés

1.3.1 Caractérisation de la cristallinité des solides avant et après décharges plasma

Au cours de cette étude, il nous a semblé nécessaire de vérifier si la structure cristalline des solides testés était modifiée au cours des traitements plasma. Les différents solides ont donc été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) avant et après traitement plasma.

Les analyses par DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un générateur de radiation au cuivre ($\text{CuK}\alpha$) de longueur d'onde caractéristique de 1,5406 Å. Les alumines ont été analysées de $2\theta = 5^\circ$ à 80° , MgO de $2\theta = 5^\circ$ à 120° , SiO_2 de $2\theta = 5^\circ$ à 110° et TiO_2 de $2\theta = 15^\circ$ à 120° . Un pas d'angle de 0.06° par seconde a été fixé pour chaque analyse.

Tous les solides, avant et après avoir subi une décharge plasma, ont été analysés après avoir été préalablement séchés à l'air. Il ressort de l'étude des diffractogrammes obtenus que les structures cristallines des solides ne sont pas modifiées par le plasma (cf. annexes V à XII).

1.3.2 Comportement particulier de l'alumine BT0 lors de la décharge plasma

Nous avons constaté au cours de cette étude que l'alumine BT0 (surface spécifique $100 \text{ m}^2/\text{g}$) provenant de la société Baikowski avait un comportement très différent des autres solides.

Pour les expériences réalisées avec de l'alumine BT0 et avec l'électrode en tungstène ou bien en nickel-chrome, les particules sont attirées par le plasma à partir d'une masse critique d'environ 1 g dans le réacteur. En effet, au bout de quelques minutes, la formation d'une coquille autour de l'électrode haute tension est observée (cf. figure 3.14).

Cette coquille apparaît dans les premières minutes des expériences et reste stable tout au long de celles-ci. Il est à souligner que la présence de cette coquille n'empêche en rien la décharge plasma qui continue à exister à l'intérieur pendant toute la durée de l'expérience. Lorsque le plasma est stoppé, la coquille se délite rapidement et l'alumine retombe de façon uniforme au fond du réacteur. Il ne reste pas d'amas ni de résidu sur l'électrode. On peut donc penser que la cohésion de cette coquille de particules provient d'interactions électrostatiques et/ou de type dipôle/dipôle (induit). Différentes expériences ont ainsi été réalisées pour essayer de mieux appréhender ce phénomène.



Figure 3.14 – Formation d’une coquille d’alumine BT0 autour de l’électrode haute tension

1.3.2.1 Effet du type d’alumine sur son comportement lors de la décharge plasma

Différentes expériences ont été menées en utilisant de l’alumine BT0 et BT0 recuite à 1000°C pendant 12 h pour éliminer les molécules adsorbées sur la surface (surface spécifique 103 m²/g). L’alumine Puralox TH 100/150 provenant de la société Sasol (surface spécifique 150 m²/g) a également été testée. Il est à noter que ces deux échantillons sont des aluminas gamma. L’alumine Puralox utilisée est recouverte ou non d’ions Na⁺ (0,1 %wt en Na, préparés par imprégnation d’une solution NaNO₃) pour étudier l’effet de la charge de surface (tableau 3.6). Les expériences ont été réalisées dans de l’éthanol absolu, avec 1 g de solide et une électrode haute tension disque plane en tungstène de diamètre 0,5 mm. Il est à noter que pour certaines expériences, les poudres ont été préalablement tamisées à l’aide d’un tamis de maille 50 µm avant d’être soumises au plasma pour voir si le phénomène dépendait ou non de la taille des particules.

Tableau 3.6 – Conditions expérimentales des tests réalisés avec différentes aluminas			
Alumine	Coquille	Temps de réaction	Température finale (°C)
Al ₂ O ₃ -BT0	Oui	1h30	41
Al ₂ O ₃ -BT0 tamisé 50µm	Oui	1h30	30
Al ₂ O ₃ -Puralox TH 100/150	Non	1h30	42,6

Al ₂ O ₃ -Puralox TH 100/150 tamisé 50µm	Non	1h30	48
Al ₂ O ₃ -Puralox-Na	Non	2 min 05	60
Al ₂ O ₃ -Puralox-Na tamisé 50µm	Non	2 min 56	60
Al ₂ O ₃ -BT0 recuite 1000°C pendant 12h	Non	20 min 19	60

D'après les résultats obtenus, seule l'alumine BT0 non recuite, tamisée ou non, permet d'observer la formation de la coquille. Lorsque l'alumine BT0 est traitée thermiquement à 1000 °C, la coquille ne se forme plus, on peut donc supposer que le comportement particulier de cette alumine dépend de molécules et/ou des fonctions chimiques en surface qui sont désorbées/décomposées d'une manière irréversible après le traitement thermique.

De plus, d'après les résultats présentés dans le tableau 3.7, l'alumine BT0 non traitée est celle permettant d'obtenir la meilleure sélectivité en éthanal (environ 11 %) alors que pour la Puralox, la sélectivité n'est que d'environ 1%. C'est également dans le cas de cette alumine BT0 que le plus grand nombre de moles d'éthanal est obtenu (595 µmol).

Tableau 3.7 – Sélectivité en éthanal et conductivité des solutions					
Alumine	Nombre de moles total d'éthanal (µmol)	Sélectivité en éthanal	Sélectivité en méthane	Conductivité	Temps d'expérience et température finale
Al ₂ O ₃ -BT0	595	10,96	15,92	0,46	1h30min – 41,4°C
Al ₂ O ₃ -BT0 chauffée	377	5,63	17,36	-	20min19s – 60°C
Al ₂ O ₃ -Puralox	120	1,22	17,73	1,03	1h30min – 30°C
Al ₂ O ₃ -Puralox avec Na ⁺	22	1,03	28,83	1,31	2min50s – 60°C

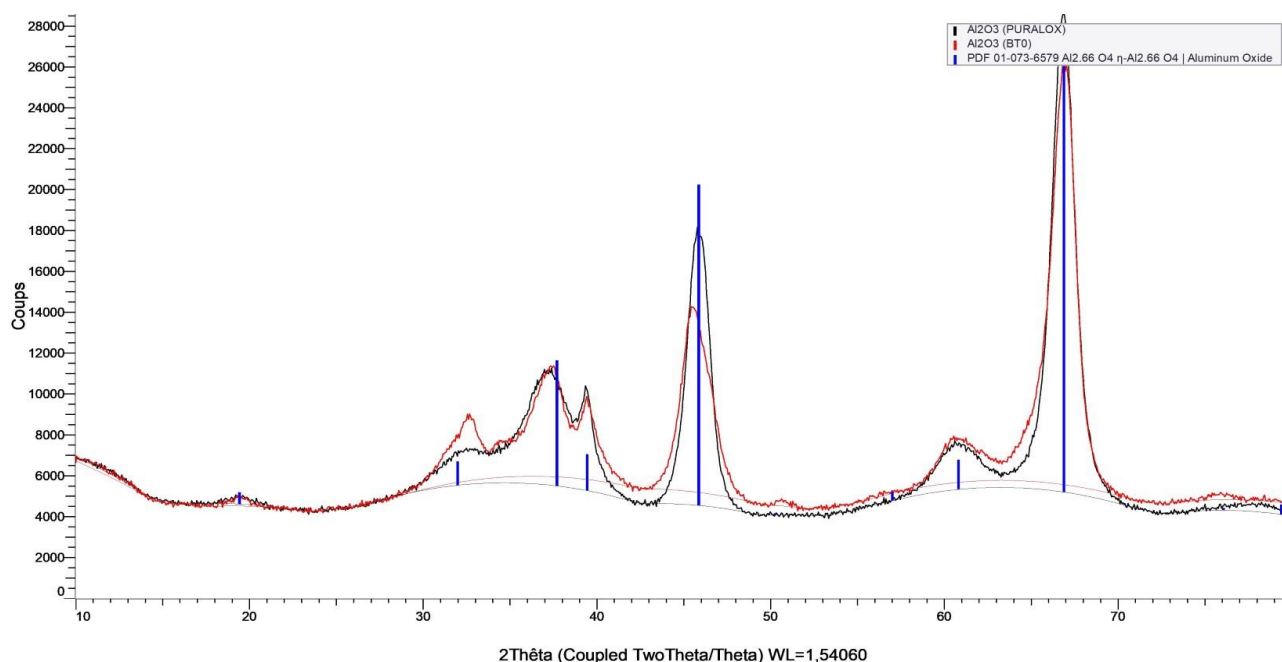
Il est à souligner, qu'après le traitement thermique, l'alumine BT0 perd environ 40% de son activité et la sélectivité en éthanal baisse également très fortement (environ 6%). Pour l'alumine Puralox, avec ou sans ajout de Na, les résultats obtenus, tant au niveau de l'activité que de la sélectivité en éthanal, sont nettement moins bons par rapport à l'alumine BT0. Par contre, l'ajout de Na en surface a bien un effet négatif car, comme discuté précédemment, une plus grande conductivité contribue au craquage de l'éthanol, ainsi qu'à un échauffement très rapide du milieu.

Par contre, la formation de la coquille (avec 1 g d'alumine) autour de l'électrode de tungstène augmente la sélectivité en éthanal (11%) par rapport à l'expérience réalisée sans coquille avec seulement 0,1 g d'alumine dans le réacteur (2%).

1.3.2.2 Caractérisation des alumines BT0 et Puralox

(1) Analyses DRX des alumines BT0 et Puralox

Les analyses DRX des échantillons BT0 et Puralox montrent que ces deux alumines γ ne présentent pas exactement la même structure cristalline (cf. figure 3.15). Deux pics sont plus visibles pour l'alumine BT0, à $2\theta = 33^\circ$ et 51° , que dans le cas de la Puralox. Cependant, comme la structure cristalline de l'alumine BT0 n'est absolument pas modifiée après traitement thermique à 1000°C pendant 12 h, la formation de la coquille ne semble donc pas dépendre de cette légère différence de cristallinité visible entre l'alumine BT0 et Puralox.



(2) Etude du point isoélectrique des alumines BT0 et Puralox

Le point isoélectrique (pH_{iep}) est la valeur du pH où les concentrations des charges de surface négatives et positives sont égales, c'est-à-dire quand la charge de surface est nulle. La charge de surface est négative à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ et positive à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ [108].

Le point isoélectrique d'une alumine γ se situe normalement autour d'un pH de 9 [109]. Le point isoélectrique des aluminés testés dans notre étude a été mesuré sur un appareil Anton Paar, particule analyser litesizer 500. Pour l'alumine BTO, il se trouve à un pH de 7 (cf. annexe XIII). Après plasma, il est déplacé à un pH de 8,3 (cf. annexe XIV). Pour l'alumine Puralox, il se trouve à un pH de 7,7 avant et après plasma.

La chimie de surface de l'alumine BTO a donc été modifiée lors de la décharge plasma. Cette différence peut être à l'origine de la formation de la coquille. Les solutions d'éthanol contenant des aluminés (BTO, Puralox et Puralox avec sodium) à une concentration de 0,005 g/L ont toutes un pH d'environ 4.

(3) Analyse thermogravimétrique – ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées grâce à un appareil SDT Q 600 équipé d'un spectromètre de masse (Pfeiffer Vacuum ThermoStar) pour connaître le type de molécules adsorbées à la surface. Les échantillons ont été chauffés à partir de la température ambiante jusqu'à 1000 °C en suivant un gradient de température de 10 °C/min sous un flux d'air fixé à 100 mL/min.

Les aluminés BTO et BTO traitée thermiquement à 1000 °C pendant 12 h ont été étudiées par ATG sans couplage en spectrométrie de masse. Elles ont été analysées en l'état, après trempage simple dans l'éthanol et après une décharge plasma. La perte de masse est d'environ 7% pour tous les échantillons (cf. annexes III et IX). Elle se situe entre 50 et 100 °C et semble être due à la désorption d'eau. Aucune perte de masse à plus haute température, liée souvent à la présence d'espèces carbonées ou azotées, n'est observable pour l'ensemble des échantillons testés.

Puis les aluminés BTO et Puralox ont été analysées par ATG avec un couplage en spectrométrie de masse avant (sans trempage dans l'éthanol) et après traitement plasma. Les aluminés n'ayant pas subi de traitement plasma ne présentent pas de molécules autres que l'eau adsorbées en surface. Par contre, pour les aluminés ayant subi une décharge plasma, on observe en spectrométrie de masse la présence de CO et de CO₂. Ces deux molécules se désorbent à la même température que l'eau. L'alumine Puralox et BTO ont été analysées avec la spectrométrie de masse plusieurs semaines après le traitement par le plasma. Une partie des molécules carbonées peut s'être désorbée au cours du temps. Ainsi, le traitement par plasma semble permettre l'adsorption en surface des aluminés de molécules carbonées.

(4) Analyses DRIFTS de l'alumine BTO avant et après décharge plasma

Les analyses par ATG montrent la présence de molécules carbonées adsorbées à la surface. Pour confirmer la présence de ces espèces carbonées et évaluer leur capacité à désorber en fonction de la température, des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance diffuse (DRIFTS) ont été menées sur de l'alumine BTO avant et après plasma, à l'aide d'un spectromètre de type Tensor II de Bruker (figure 3.16).

L'échantillon est chauffé sous flux d'argon à 30 mL/min et les spectres sont enregistrés à la fin de chaque palier de température, selon le protocole suivant :

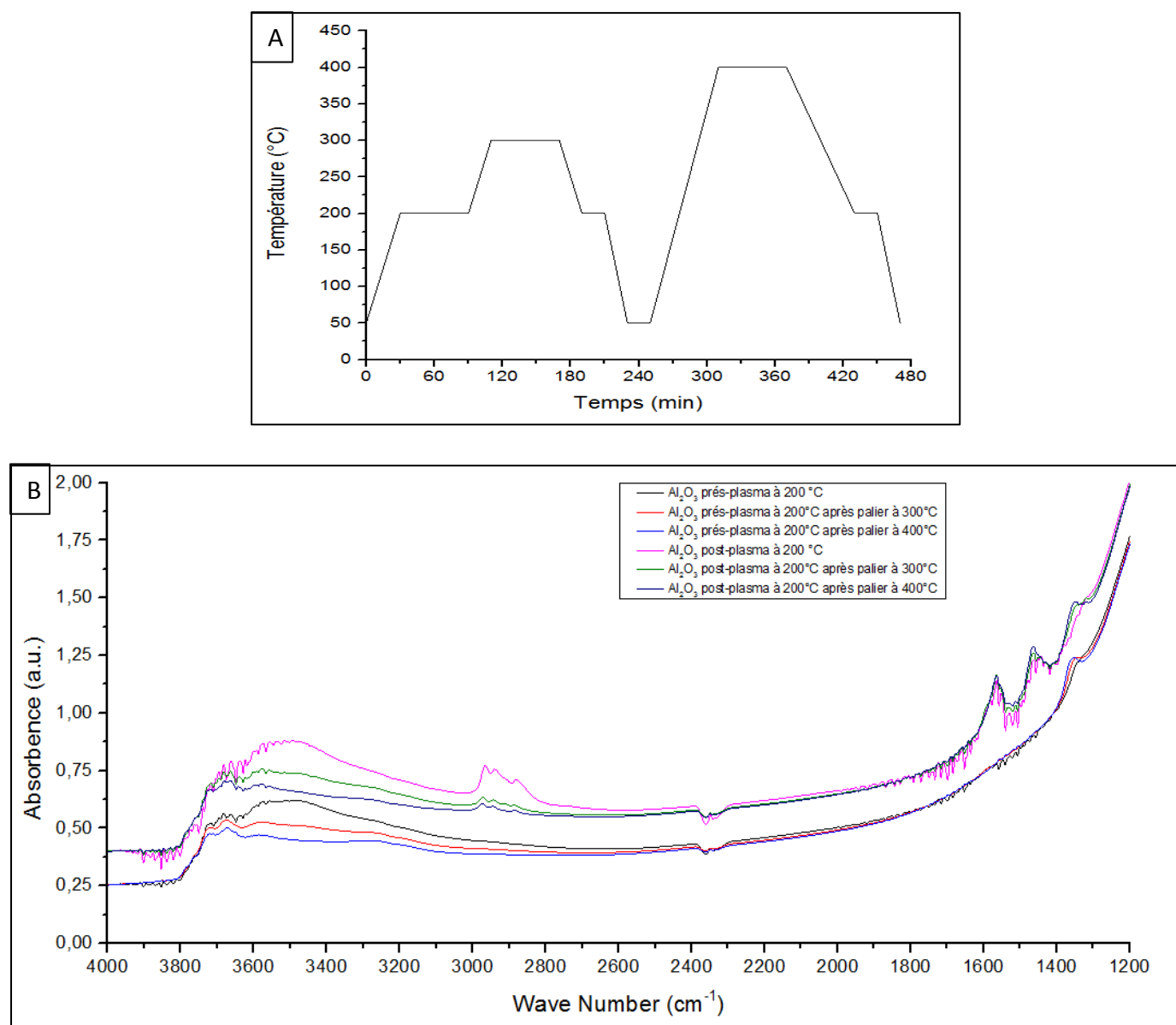


Figure 3.16 – A-protocole expérimentale de l'analyse DRIFT. B-programme de Spectres DRIFT de l'alumine BTO avant et après la décharge plasma

On observe sur les deux alumines post- et pré-décharge plasma la présence de bandes de vibration caractéristiques de groupements OH ($3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) et carbonate (1350 cm^{-1}). De plus, sur l'alumine post-plasma, des bandes caractéristiques de CH ($2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) sont présentes, et de nouvelles bandes caractéristiques de carbonate apparaissent entre (1570 cm^{-1} et 1462 cm^{-1}). Ces bandes ne sont pas présentes au niveau de l'alumine n'ayant pas encore subi de décharge plasma. Ainsi, ces résultats confirment la présence de groupements carbonés en surface de l'alumine suite au traitement par plasma, dont la décomposition conduit à la présence de CO et CO₂ observée lors des analyses ATG.

L'intensité des bandes caractéristiques des groupements CH diminue avec l'augmentation de la température donc ils se désorbent plus facilement de la surface. Par contre, il est à souligner que l'intensité des bandes caractéristiques des groupements carbonate reste relativement constante même avec une augmentation de température jusqu'à 400°C.

1.3.2.3 Conclusion sur le comportement particulier de l'alumine BT0

L'alumine BT0 de type gamma provenant de la société Baikowski a un comportement très différent des autres solides car elle a tendance à former une coquille autour de l'électrode de haute tension à partir de 1 g d'échantillon introduit dans le milieu réactionnel. Différentes caractérisations de ce matériau ont été réalisées pour déterminer l'origine de ce phénomène. Des différences de point isoélectrique est la différence la plus importante qui pourrait expliquer la formation de ce phénomène. De plus, une analogie avec un plasma poudreux peut être faite qui est un phénomène étudié dans la décharge en phase gazeuse durant lequel des particules se rassemblent sous la forme d'un cylindre et flottent entre l'électrode de haute tension et l'électrode de masse [110]– [112].

En terme de sélectivité la formation de la coquille autour de l'électrode de tungstène augmente la sélectivité en éthanal (11%) par rapport à l'expérience réalisée sans coquille (2%). Donc le confinement du plasma par le catalyseur est important et ouvre la possibilité de la réalisation d'un microréacteur afin que la décharge soit le plus proche possible du catalyseur.

1.4 Caractérisation de la décharge plasma dans le butanol

Nous avons effectué des essais en utilisant un autre alcool que l'éthanol, à savoir le butanol, pour voir si l'effet du plasma restait inchangé. Le choix du butanol est lié au fait que la découverte de nouveaux bioprocédés [113], [114] permet de produire industriellement du bio-butanol en quantité très importante. Il est à noter que ce bio-butanol présente un grand intérêt industriel car il peut entrer dans la production du butanal qui est une molécule plateforme.

Les résultats de la sélectivité en produits carbonés après la décharge plasma sont présentés sur la figure 3.17. Ces résultats ont été obtenus dans le réacteur sphérique dans 200 mL de butanol absolu avec une électrode de haute tension disque en tungstène de diamètre 0,5 mm en introduisant les mêmes solides que ceux utilisés précédemment (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO) sous forme de poudre. Les conditions opératoires sont identiques à celle mises en place dans le cas de l'étude sur l'éthanol.

Les résultats restent semblables à ceux obtenus dans le cas de l'éthanol avec l'électrode en tungstène de diamètre 0,5 mm. En effet, les produits les plus abondants sont ceux issus des réactions de craquage comme le méthane, l'éthane ou le propane. D'après la figure 3.17 le solide permettant d'obtenir la meilleure sélectivité en butanal est Al_2O_3 suivi de TiO_2 . Par contre, la sélectivité de butanal obtenue avec MgO est semblable à celle obtenue en l'absence d'un solide.

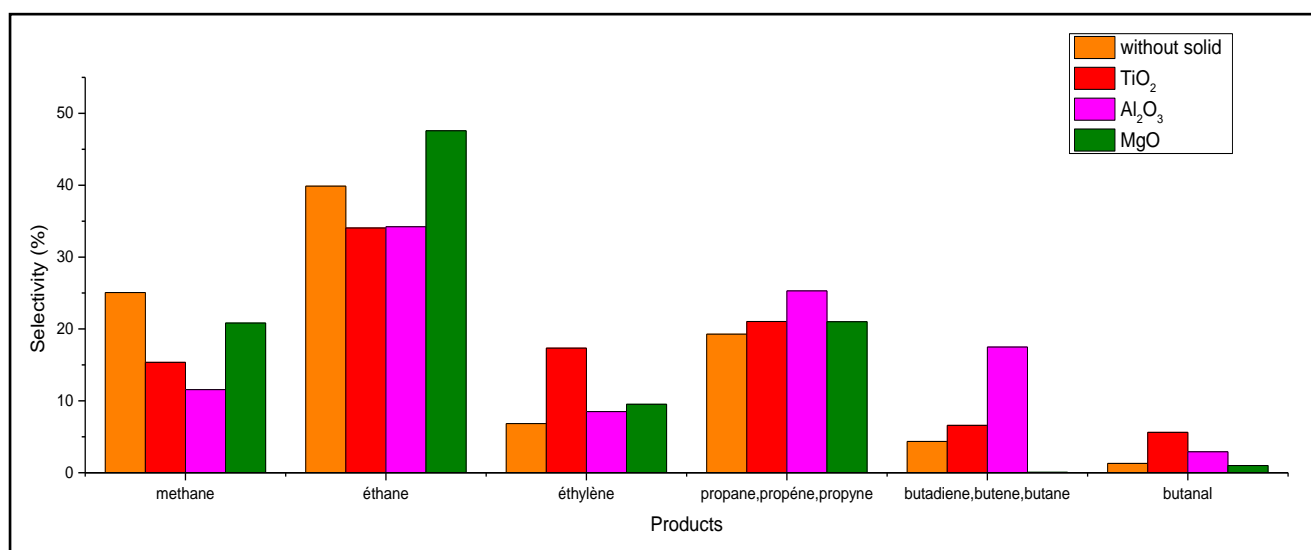


Figure 3.17 – Sélectivité en produits carbonés identifiés en fonction des solides utilisés avec une électrode en tungstène (0,5 mm \varnothing) dans le butanol (cf. annexe XV)

La spectroscopie d'émission optique du plasma dans le butanol (figure 3.18) semble confirmer l'obtention principale des produits de craquage après la décharge plasma. En effet, cette spectroscopie montre la présence du C_2 , CH , CH_2 , OH , CO et H , O atomique comme dans le cas de l'étude spectroscopique menée à la suite des expériences dans l'éthanol.

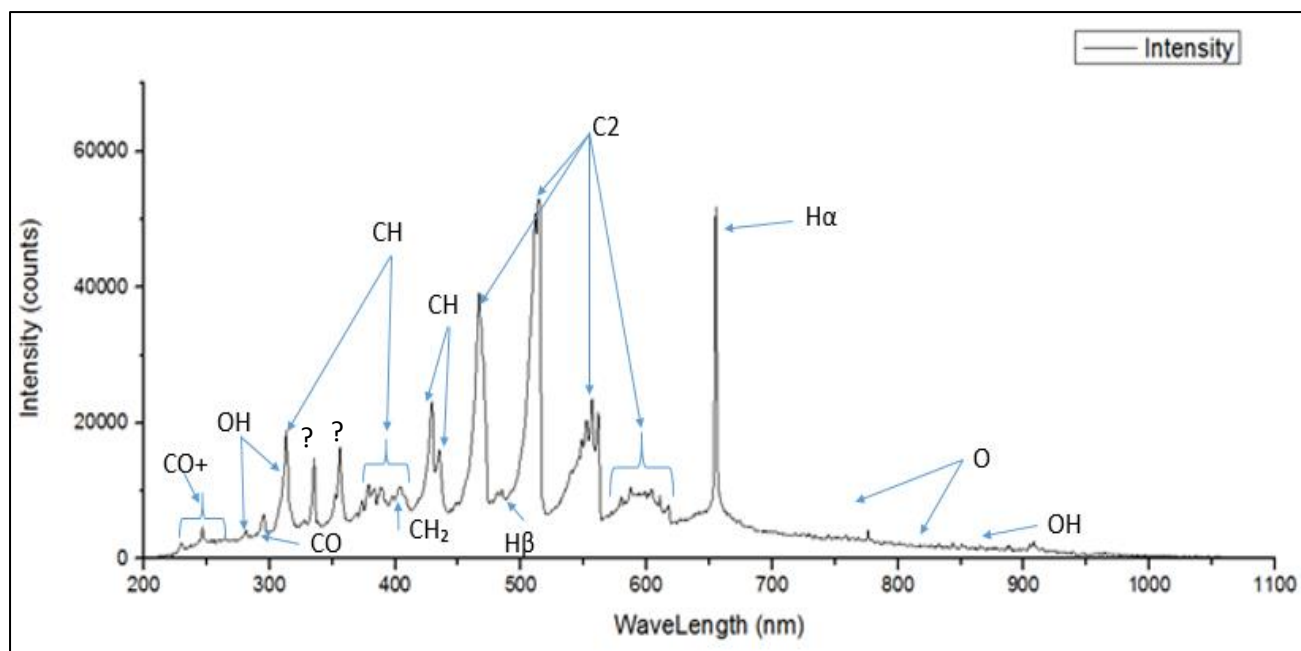


Figure 3.18 – Spectre d'émission du plasma dans le butanol avec l'électrode de tungstène (résolution: 1,1 nm ; temps d'acquisition: 3s ; le nombre de moyennes éventuelles: 10)

1.5 Conclusion

Dans un milieu organique, la décharge électrique conduit à une fragmentation des molécules en radicaux ($\text{CH}\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, C_2 , $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, etc.) comme le montre la spectroscopie d'émission optique. En raison des très courtes durées de vie de ces espèces, la diffusion des radicaux de la zone plasmagène dans le milieu organique semble très improbable. En effet, les vitesses de transport des radicaux sont relativement faibles dans la phase liquide. Par exemple, la durée de vie du radical $\text{OH}\cdot$ formé dans l'eau durant une décharge plasma est de l'ordre de $3,7 \cdot 10^{-9}$ s et sa diffusion est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-9}$ m [77]. De plus, des gradients de température importants influencent la diffusion de ces espèces entre la région du plasma et la solution, entraînant la recombinaison et l'extinction des radicaux actifs dans la zone de décharge seulement. Les radicaux se recombinaient sous forme de molécules plus stables (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , etc.) dans la zone de décharge.

Il est également à souligner que le plasma occupe un volume d'environ 0,2 à 0,3 cm³, alors que les solides ajoutés dans la solution se dispersent dans l'ensemble des 200 cm³ du réacteur, ce qui fait que la probabilité de rencontre d'une particule solide avec la zone plasmagène est très faible. Cette observation tendrait à expliquer la limitation de l'effet de l'ajout du solide sur la conversion des alcools dans notre étude, même si des différences significatives ont été observées pour la production d'aldéhyde ; le réacteur n'est pas optimisé pour ce milieu réactionnel polyphasique. Ce problème d'efficacité pourrait être résolu par la diminution du volume du milieu réactionnel ou bien par l'ajout d'une grille ou d'une nacelle qui permettrait de piéger les particules du solide au voisinage

de l'électrode de haute tension et donc de la décharge plasma. En ce qui concerne le rôle de la nature du solide, des différences sont observées. Il semblerait que des oxydes plutôt basiques ou amphotères soient favorables. Les solides modifient également la solution, en faisant varier la conduction électrique qui joue également un rôle important dans la puissance dissipée. Enfin, la chimie de surface des solides change par les traitements plasma dans cas de l'alumine BT0. Cette dernière se recouvre de carbone organique en surface et pour des raisons encore non expliquées, se retrouve piégée par la décharge plasma, un peu à l'image des plasmas poudreux.

La surface de contact entre l'électrode haute tension et le liquide joue un rôle très important sur la sélectivité en aldéhydes obtenus durant la décharge plasma. En effet, l'augmentation de la surface de l'électrode et donc de la surface de contact entre le plasma et la solution semble permettre d'obtenir un plasma moins agressif, ce qui conduit finalement à une meilleure sélectivité en éthanal.

Cependant, une augmentation trop importante de la surface de l'électrode risque de diminuer trop fortement le champ électrique ce qui rendrait l'allumage du plasma très difficile, voire impossible. Il n'est donc pas envisageable de s'appuyer seulement sur l'augmentation de la surface de l'électrode pour permettre d'augmenter la sélectivité en aldéhyde. Pour cela nous avons décidé d'étudier l'effet de l'injection d'un gaz par bullage au niveau d'une électrode pointe à l'intérieur du liquide qui devrait nous permettre d'augmenter le volume du plasma et donc la surface de contact entre la décharge et la solution.

2. Décharge plasma dans le réacteur cylindrique

Dans le réacteur cylindrique, les expériences ont été réalisées dans du butanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical) avec ou sans injection de gaz (hélium ou dioxyde de carbone). L'hélium est choisi pour sa capacité à s'ioniser facilement tandis que le CO₂ est choisi pour voir si ce dernier peut se combiner avec les produits de réaction dans un objectif de valorisation de ce dernier.

L'injection d'un gaz dans une solution pour permettre une décharge plasma peut être réalisée de plusieurs manières. Parmi les différentes méthodes décrites dans la littérature, deux sont principalement utilisées :

1. Ionisation du gaz à l'intérieur d'un jet DBD, puis injection dans le liquide,
2. Injection du gaz par bullage dans le réacteur qui va ensuite s'ioniser au niveau de l'électrode haute tension

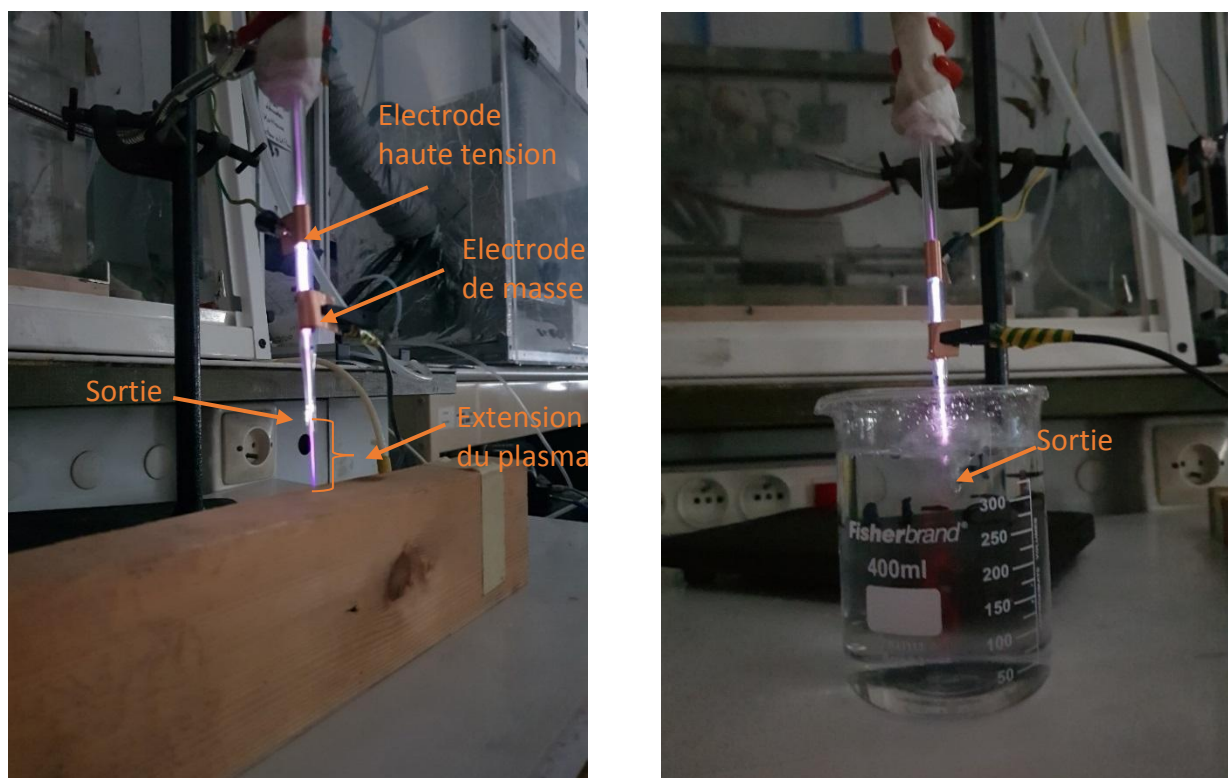


Figure 3.19 – Ionisation de l’argon dans jet DBD (à gauche) et exposition de cette décharge au-dessus du bécher contenant de l’eau (à droite).

Dans le but de déterminer la configuration la mieux adaptée à notre réacteur cylindrique et qui permet de maintenir une bonne décharge plasma, quelques essais en utilisant de l’eau pure et de l’argon ont été effectués dans un bécher. Le premier essai consiste à ioniser l’argon dans un jet d’une décharge à barrière diélectrique (DBD) situé au-dessus de la surface du liquide (figure 3.19). Dans le cas d’un jet DBD dans l’air, le plasma se propage sur une distance de 4 cm tandis que dans le cas d’un jet DBD impactant une surface d’eau, le jet ne pénètre pas le liquide même avec l’augmentation du débit du gaz.

Le deuxième essai consiste à ioniser l’argon dans un jet DBD situé au fond du réacteur, puis à faire pénétrer le jet dans le liquide (figure 3.20) avec l’ajout d’une deuxième électrode de masse située dans la solution pour aider le plasma à se propager. Dans le cas d’un DBD en contact avec l’air (réacteur vide) une extension du plasma apparaît jusqu’à la deuxième électrode de masse. Par contre, comme décrit précédemment, dans le cas d’un jet DBD en contact avec l’eau cette extension n’est pas observée et le plasma s’arrête au niveau de la sortie du jet DBD sauf dans le cas d’une augmentation importante du débit de gaz où une extension du plasma dans le liquide devient visible.

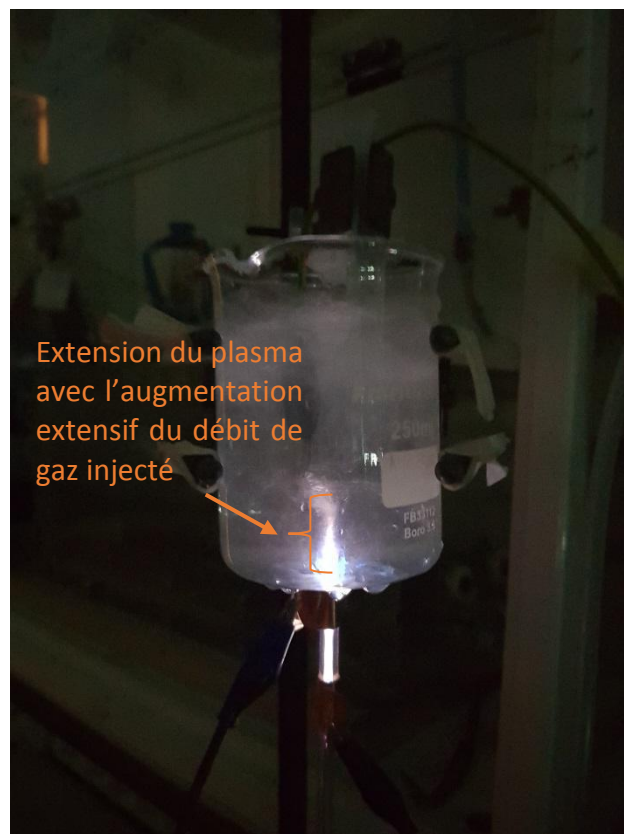
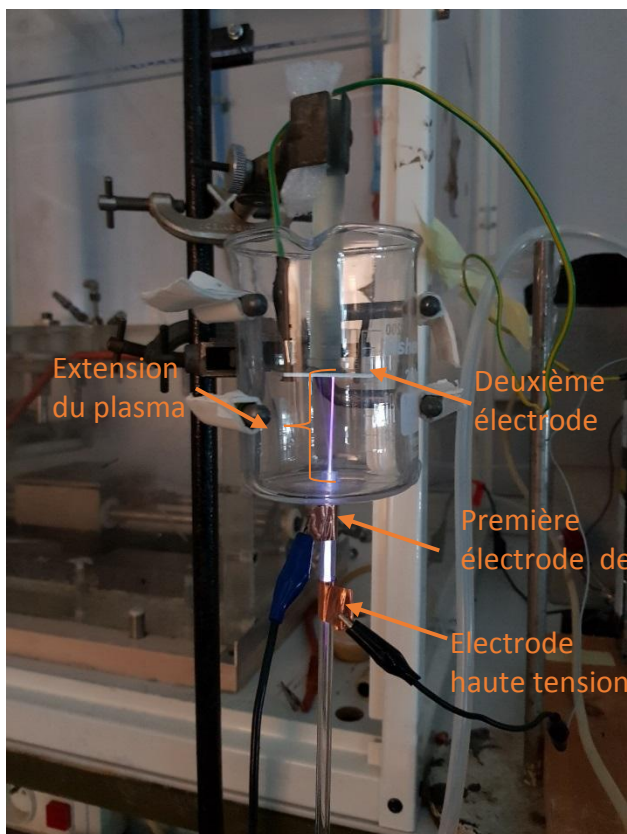


Figure 3.20 – Ionisation de l’argon dans un jet de décharge à barrière diélectrique situé au fond du b cher (  gauche) et exposition de cette décharge à l’eau (  droite).

Le troisième essai consiste en l’injection d’un gaz par bullage au niveau d’une électrode haute tension plongée dans le liquide ce qui permet l’ionisation directe du gaz injecté (figure 3.22). L’avantage de cette méthode, par rapport aux deux autres, est la grande surface de contact plasma-solution même avec un débit de gaz faible. Cette technique sera utilisée dans la suite de l’étude.

Deux configurations ont été étudiées pour l’injection de gaz dans le réacteur. Soit une arrivée de gaz par le dessus de l’électrode, soit une arrivée par le côté de l’électrode. L’arrivée de gaz par le côté de l’électrode permet de mieux contrôler la position de la buse par rapport à l’électrode puisque cette dernière est facilement observable (figure 3.21). Lorsque l’arrivée de gaz se fait par le dessus, il est plus difficile de reproduire la position de la buse or cette dernière à une forte influence sur le plasma. La position retenue pour les expériences est donc la configuration avec l’arrivée de gaz par le côté.

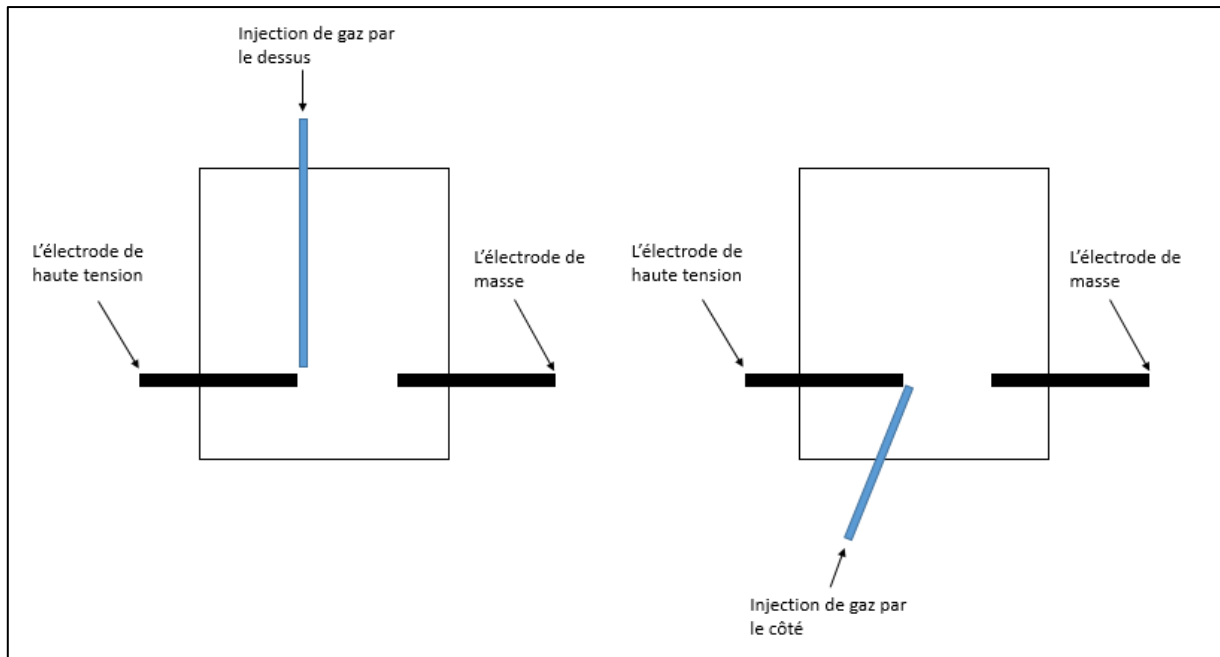


Figure 3.21 – Les deux configurations étudiées pour l’injection de gaz dans le réacteur

Avec l’hélium, le plasma est facilement visible à l’œil nu en présence de lumière ambiante. Il est de couleur violette lors de l’injection d’une bulle d’hélium ; ensuite la bulle explose en toutes petites bulles (de l’ordre du mm de diamètre) qui se dispersent dans toute la solution en émettant en même temps des *streamers* de couleur blanc bleuté dans la solution (figure 3.22). Avec le CO_2 , le plasma est peu visible à l’œil nu ce qui nécessite de l’observer dans l’obscurité ; les plasmas de CO_2 émettent majoritairement dans l’UV [115].



Figure 3.22 – Propagation de la décharge dans le milieu liquide lors de l’injection de l’hélium à gauche et suivie par l’explosion du gaz injecté sous forme de *streamers* (marqué par des flèches) à droite.

2.1 Etude de l'effet de l'injection de gaz sur la décharge plasma dans le butanol

Les expériences ont été réalisées dans 350 mL de butanol (analR NORMARPUR 99,97% de VWR chemical) avec injection de gaz (hélium et dioxyde de carbone) au niveau de l'électrode haute tension à des débits de 20 ou 50 mL/min. Des expériences ont également été menées en introduisant les solides précédemment présentés sous forme de poudre. Pour rappel, l'oxyde de magnésium et l'alumine ont une surface spécifique d'environ 100 m²/g. La silice et l'oxyde de titane ont une surface spécifique d'environ 50 m²/g. Les poudres n'ayant donc pas toutes les mêmes surfaces spécifiques, la masse introduite lors du test a été ajustée de manière à travailler à iso-surface durant toutes les expériences (0,1 g pour l'alumine et l'oxyde de magnésium et 0,2 g pour la silice et l'oxyde de titane).

L'électrode haute tension est une électrode pointe de tungstène (la partie métallique non isolé en contact avec la solution est de 1 cm) de diamètre 0,5 mm donc différente de celle utilisée dans le cas sans injection de gaz (disque de tungstène de diamètre 0,5 mm) (figure 2.12). Les expériences ont toutes été réalisées dans le réacteur cylindrique (figure 2.13). Chaque expérience a été répétée deux fois.

Le plasma est généré par l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes (haute tension et masse). Si le milieu chauffe peu (différence de température comprise entre 5 et 10 °C), le plasma est coupé après une heure de traitement. Si le milieu chauffe, ce qui se produit dans certaines conditions, alors le plasma est coupé quand le milieu atteint une température fixée à 80 °C. Ensuite l'analyse par GC des produits gazeux est lancée et le débit gazeux produit est mesuré avec un débitmètre (MKS) à la fin du traitement.

Les résultats des expériences sont représentés sur la figure 3.23. D'après ces résultats l'injection de gaz (He ou CO₂) au niveau de l'électrode permet de moduler les propriétés du plasma et d'améliorer grandement la sélectivité en butanal. On constate que sans injection de gaz (butanol seul) la sélectivité en butanal n'est que de 10% environ. On obtient dans ce cas une forte proportion de molécules légères (méthane et éthane notamment, sélectivité proche de 11% et 34%, respectivement) c'est-à-dire que le plasma induit majoritairement un craquage du butanol.

Par contre, lorsque la réaction est réalisée en présence de gaz, mais sans solide, on obtient une sélectivité en butanal proche de 80% (cas du CO₂ à 50 mL/min) et globalement supérieure à 60% avec le CO₂ ou l'hélium. L'ajout d'un solide (TiO₂ et MgO, en particulier) a tendance à diminuer la sélectivité en butanal. Seule l'alumine permet de maintenir, voire d'augmenter légèrement la sélectivité en butanal dans certaines conditions. En ce qui concerne de nombre de moles, la présence de solide n'augmente pas la quantité de butanal obtenue.

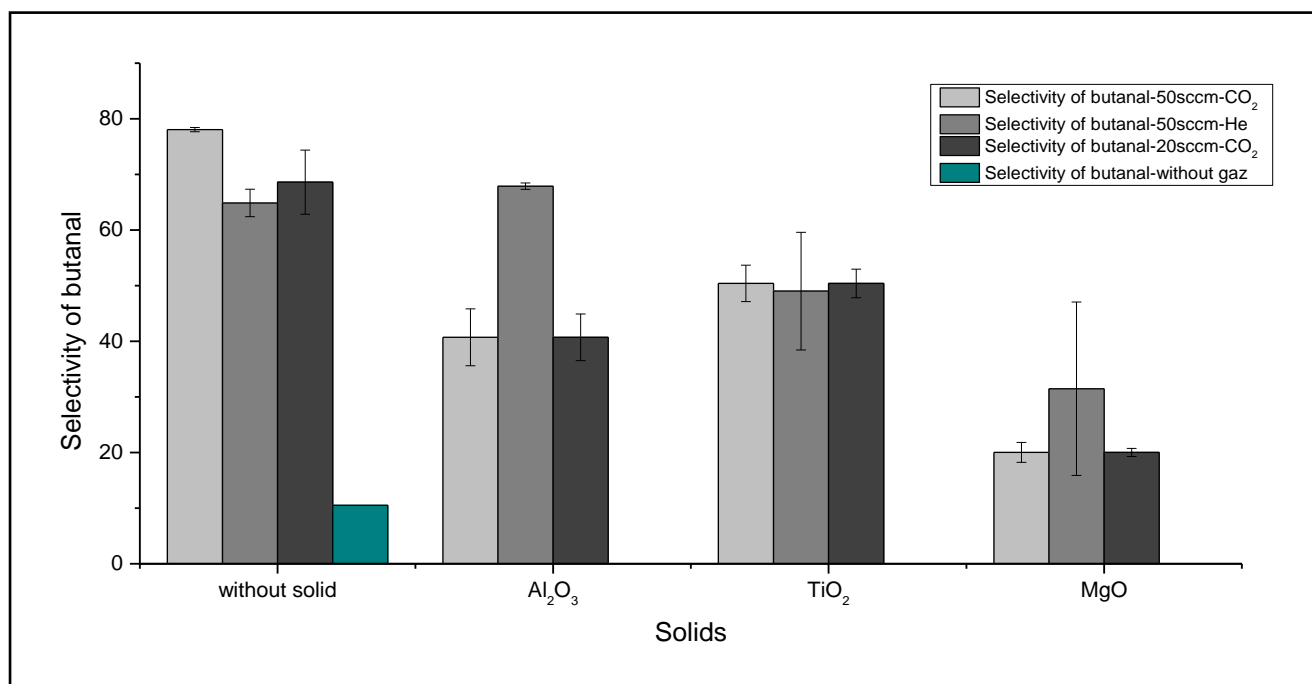


Figure 3.23 – Sélectivité en butanal avec l'injection de gaz 20 ou 50 sccm de CO₂ ou He, sans et avec un solide

De plus, il est à souligner que dans le cas de l'utilisation de TiO₂ et MgO, la solution chauffe fortement. Or le débit est mesuré en fin de réaction (tableau 3.8), quand la température du milieu avoisine les 80°C. Ainsi, le débit de produit mesuré peut être faussé car il augmente artificiellement en raison de l'évaporation du butanol. Par exemple, pour une expérience menée avec le TiO₂ et un débit de CO₂ injecté de 50 mL/min, le débit final mesuré après une heure de réaction est de 120 mL/min soit 70 mL/min assimilé aux produits de réaction et à l'évaporation du butanol. Le débit mesuré à 15 min, quand le milieu à une température de 46°C est de 77 mL/min, soit 27 mL/min assimilé aux produits de réaction du plasma. On estime donc une production totale de butanal au cours de la réaction de 90 µmol contre environ 30 µmol pour les autres réactions.

Dans les expériences réalisées dans le butanol, l'ajout d'un solide en parallèle à l'injection de CO₂ abaisse la sélectivité en butanal notamment dans le cas de TiO₂ et de MgO. Cependant, il est à souligner que pour l'alumine, la sélectivité en butanal est sensiblement meilleure pour un débit de 50 mL/min (84% avec alumine ; 78% sans solide) alors que cette amélioration de la sélectivité n'est plus observable pour un débit à 20 mL/min (41 % avec l'alumine ; 69 % sans). En présence d'hélium à 50 mL/min, les expériences sans catalyseur et avec l'alumine ont une sélectivité en butanal proche alors que dans le cas de l'utilisation de TiO₂ et de MgO la sélectivité a tendance à baisser (49% et 31% respectivement contre 64% sans solide). L'optimisation du rendement de la réaction sera donc effectuée sans solide.

Tableau 3.8 – durée de la réaction, débit et température finale en fonction du solide ajouté avec l'injection de gaz

Solides	Gaz injecté	Durée de la réaction (min)	Débit (cm ³ /min)	ΔT (°C)
-	50 sccm CO ₂	60	17	9
MgO	50 sccm CO ₂	60	36	60
Al ₂ O ₃	50 sccm CO ₂	60	10	6
TiO ₂	50 sccm CO ₂	60	70	60
-	20 sccm CO ₂	60	6	8
MgO	20 sccm CO ₂	60	42	60
Al ₂ O ₃	20 sccm CO ₂	60	5	10
TiO ₂	20 sccm CO ₂	60	8	13
-	50 sccm He	60	5	9
MgO	50 sccm He	60	26	60
Al ₂ O ₃	50 sccm He	60	7	8
TiO ₂	50 sccm He	60	6	10

2.2 Influence de l'injection du gaz sur la spectroscopie d'émission optique de la décharge dans le butanol

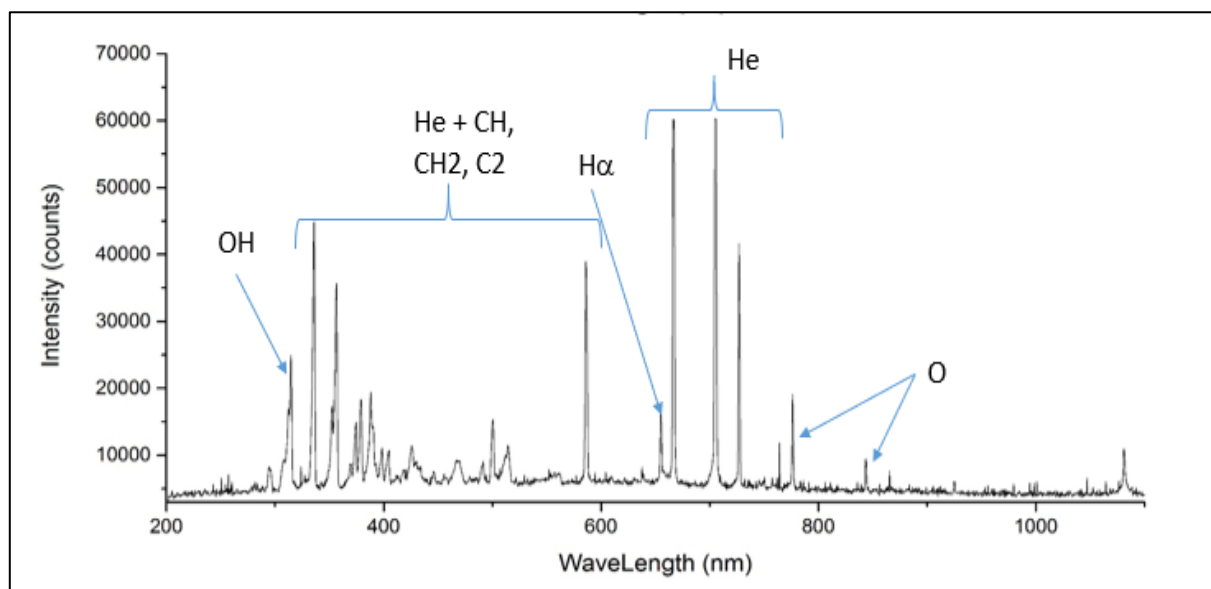


Figure 3.24 – Spectre d'émission d'un plasma dans du butanol avec injection d'hélium (résolution: 1,1 nm ; temps d'acquisition: 3s ; nombre de moyennes éventuelles: 10)

Comme les expériences ont été réalisées avec l'injection de gaz dans le butanol, on observe surtout les raies caractéristiques des gaz utilisés, c'est-à-dire les raies d'émission de l'hélium (figure

3.24) et des grands pics de C_2 et d'oxygène atomique dans le cas de l'injection de CO_2 (figure 3.25) qui témoignent de la dissociation du CO_2 . Parallèlement des raies de radicaux $OH\cdot$, $CH\cdot$, CH_2 et C_2 sont présents dans le cas de l'injection des gaz. Ces raies sont observées mais avec une intensité plus faible par rapport aux raies d'émission du gaz injecté. De plus, le décalage de la ligne de base sous forme d'un spectre continu, relié à la décélération des électrons ayant une grande énergie cinétique, qui apparaît dans le cas où il n'y a pas d'injection de gaz (figure 3.12), n'existe pas dans le cas de l'injection de gaz. L'introduction d'un gaz semble donc permettre la mise en œuvre d'un plasma plus doux

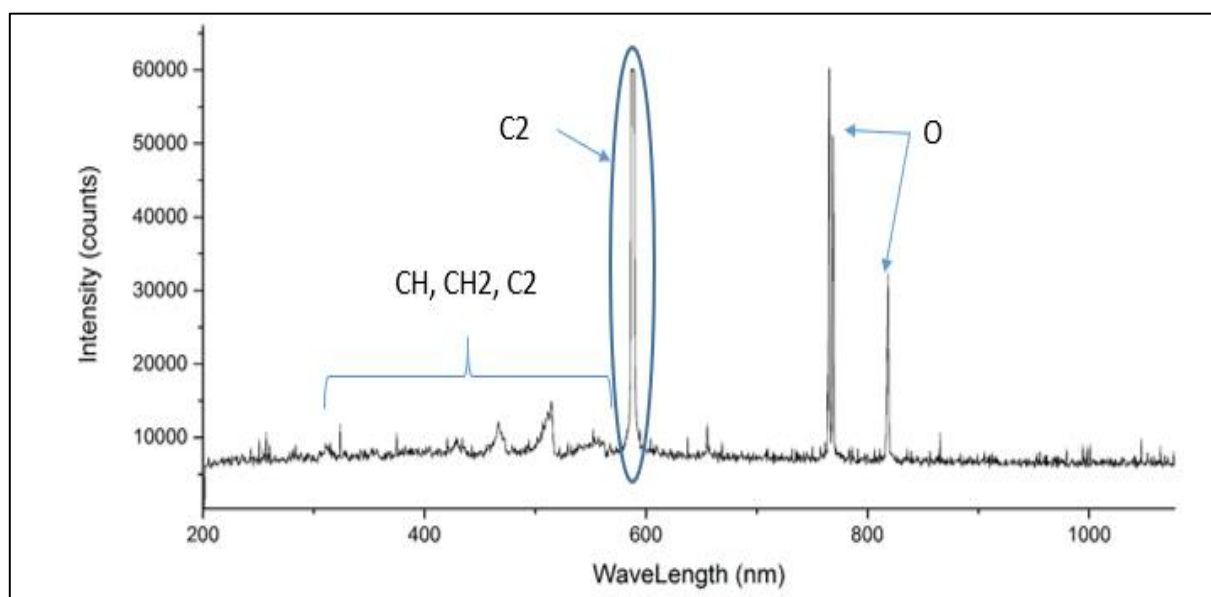


Figure 3.25 – Spectre d'émission d'un plasma dans du butanol avec injection de CO_2 (résolution: 1,1 nm ; temps d'acquisition: 3s ; nombre de moyennes éventuelles: 10)

2.3 Conclusion

Dans le cas de l'injection de gaz nous pouvons observer que le plasma se forme surtout dans les bulles de gaz injecté plutôt que dans le butanol. Le volume de décharge devient ainsi beaucoup plus important, de l'ordre de 2-3 cm^3 environ alors que dans le cas précédent il était environ 10 fois plus faible. Par la suite, après la formation du plasma dans la bulle, cette énergie est transmise au milieu liquide entourant le plasma et permet d'obtenir plus facilement la formation des molécules désirées.

La formation de butanal semble donc être favorisée par deux phénomènes :

- La surface de contact entre la bulle de gaz et le butanol est beaucoup plus importante que dans le cas où il n'y a pas d'injection de gaz.

- La diminution de la quantité d'électrons ayant une importante énergie cinétique, c'est-à-dire la diminution de la dissociation des molécules de butanol par la collision avec ces électrons).

Des études plus approfondies doivent être réalisées afin de vérifier la dissociation du CO₂ et surtout de vérifier le mécanisme d'association qui pourrait ouvrir des perspectives dans une nouvelle méthode de valorisation du CO₂ [116]. En effet, le CO₂ augmente la sélectivité en butanal, mais il serait également intéressant de voir ce qu'il advient du CO₂ dans le réacteur.

Conclusion générale et perspectives

1. Bilan du travail réalisé

1.1 Accomplissements

Par rapport à l'ambition de départ qui nous plaçait à l'interface de plusieurs disciplines, nous avons rencontré un grand nombre de succès.

Nous avons atteint des sélectivités dans la conversion des alcools (en particulier du butanol) en aldéhydes comparables à celles du 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 conversions pour le moment très faibles (Dans la configuration actuelle, un réacteur fournit de l'ordre de $1 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ de produits, qui ne sont pas encore extraits). Cependant notre objectif était de voir si l'on pouvait contrôler les réactions dans le plasma, les lois d'échelle pour passer à une installation de production étant une perspective à étudier par la suite.

Ces performances ont été globalement améliorées par rapport aux réactions similaires initiées par plasma qui ont été réalisées par d'autres groupes. En effet une décharge dans le liquide a le plus souvent pour but la dégradation des matières organiques (oxydation totale ou production d'hydrogène), ou la formation de nanoparticules et donc en quelque sorte la "polymérisation" de ce dernier. Nous avons ainsi pu mettre en œuvre un traitement direct d'une phase organique par un plasma dans l'optique d'une fonctionnalisation chimique contrôlée (oxydation partielle). Le fait d'obtenir en sortie du réacteur une phase organique une sélectivité de l'ordre de 80% est un avantage considérable à ce stade, et il est sans doute possible d'aller plus loin.

Nous avons réussi à monter le premier procédé de décharge dans un liquide dans notre laboratoire et à identifier les différents facteurs et paramètres qui influent sur la décharge dans un milieu organique liquide et à mettre en évidence la possibilité d'un couplage plasma/catalyseur dans un liquide, même si notre réacteur utilise très mal le catalyseur car le volume de plasma est très faible dans le réacteur et le catalyseur dispersé dans la totalité du milieu. De plus nous avons observés plusieurs phénomènes intéressants qui peuvent se produire dans un tel milieu, comme l'aggrégation de certains matériaux autour de l'électrode haute tension, même si nous ne sommes pas arrivés à les expliquer. Ces phénomènes restent un début de la recherche important dans ce jeune domaine. D'un point de vue plus fondamental, nous avons pu mettre au point un modèle de simulation d'une décharge dans un liquide. Ce modèle nous permet de prévoir la forme et la géométrie des électrodes pour provoquer l'allumage d'une décharge.

1.2 Freins rencontrés

Par contraste avec ces réussites, nous avons également mis en lumière un certain nombre de freins au développement du procédé plasma-liquide. Le problème de la faible conversion du plasma perdure : nous n'avons pas véritablement réussi à sortir de la dichotomie conversion vs volume du plasma. Le taux de conversion reste toujours relié au volume du plasma (1-2 mL) dans le liquide et non plus au volume total du liquide. Le milieu réactif reste seulement et uniquement localisé au niveau de l'électrode haute tension et, comme nous utilisons un grand volume liquide (200-300 mL), la conversion totale est très faible. Donc une des solutions serait de diminuer le volume du liquide en utilisant un réacteur de taille réduite et, par conséquent, de traiter le liquide qui serait en circulation à travers la zone de décharge.

Un problème de stabilité thermique dans le réacteur a été identifié dans notre système avec refroidissement à l'eau à température ambiante. La solution est probablement d'utiliser un système de refroidissement à température réglable. Enfin le problème de la quantification de H_2 , CO et CO_2 pourrait être résolu avec l'utilisation de deux colonnes en parallèle dans la chromatographie l'une reliée au détecteur TCD et l'autre au FID. Ce problème de quantification nous a empêché d'une part de boucler complètement les bilans matières, et d'autre part de savoir si une partie du CO_2 injecté au niveau de la décharge était convertie.

2. Perspectives pour la suite du projet et questions ouvertes

Avec l'étude de deux réacteurs et de deux procédés de couplage plasma-liquide, nous avons contribué à identifier les facteurs gouvernant le phénomène de décharge. Nous pouvons alors tracer le futur parcours pour poursuivre cette étude.

L'utilisation d'une électrode de haute tension disque sans injection de gaz s'est montrée peu efficace en termes de sélectivité de la transformation de l'alcool et le procédé n'est pas très reproductible à cause de l'érosion des électrodes qui est importante dans ces conditions, ainsi que de la fracture observée lorsque l'échauffement est trop important. L'ajout de gaz permet d'une part d'améliorer les sélectivités, mais aussi de protéger les électrodes par rapport à un réacteur avec injection de gaz ; la reproductibilité est donc bien meilleure. Donc le nouveau réacteur doit joindre une électrode creuse qui nous permet d'injecter facilement le gaz à l'intérieur du liquide. Le réacteur doit être réduit avec un volume maximal d'environ 15-20 mL pour permettre au plasma d'être en contact avec l'ensemble du réactif et conduire à des conversions significatives. Par ailleurs un système de recirculation est proposé avec également pour objectif d'augmenter la conversion. Le réacteur doit être muni d'un séparateur liquide-gaz juste à la sortie et d'une pompe à boucle fermée pour réinjecter le liquide refroidi dans la zone plasma comme le montre la figure 4.1.

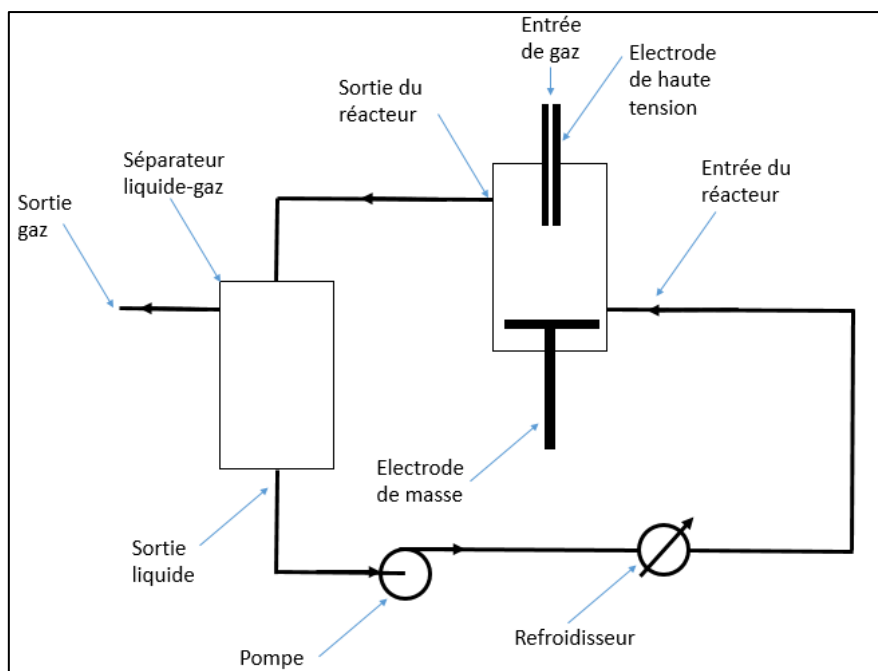


Figure 4.1 : Schéma du futur procédé de couplage plasma-liquide

L'utilisation de catalyseurs extrudés ou sous forme de billes piégés dans le réacteur pourrait également permettre un meilleur contact plasma-liquide-surface du catalyseur et rendre plus pertinente l'étude de l'influence du solide inorganique sur la transformation. En fixant le catalyseur utilisé il sera également possible de mieux contrôler les facteurs physiques les plus influents sur la décharge comme la conductivité électrique et la permittivité du milieu. Par ailleurs, en diminuant le volume du réacteur afin de mettre les particules du catalyseur en face du plasma, nous pourrions tirer dans ce cas une conclusion nette et claire sur la possibilité d'un couplage plasma/catalyseur en phase liquide et décrire ensuite un mécanisme réactionnel.

La nature du matériau pourra également être étudiée. Par exemple, l'utilisation d'un catalyseur bifonctionnel classique dans le domaine de l'oxydation ménagée des alcools pourrait être intéressante. La possibilité de coupler la formation d'un aldéhyde grâce au plasma avec l'utilisation d'un catalyseur acide permettrait également d'envisager la formation de cétons qui seraient intéressants industriellement.

De manière plus prospective, le phénomène de formation de la coquille de l'alumine BTO autour de l'électrode nécessiterait une étude approfondie de la charge de la surface de l'alumine BTO.

Références

- [1] S. Ben Said, F. Arefi-Khonsari, and J. Pulpytel, "Plasma Polymerization of 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) by Open-Air Atmospheric Arc Plasma Jet for In-Line Treatments," *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, no. 10, pp. 1025–1035, 2016.
- [2] S. Tabibian, F. Arefi-Khonsari, A. Anagri, M. Leturia, A. Moussalem, M. M. Santillan, K. Saleh, Y. Touari and J. Pulpytel, "Modeling and experimental investigation of a Wurster type fluidized bed reactor coupled with an air atmospheric pressure plasma jet for the surface treatment of polypropylene particles," *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, no. 11, pp. 1–15, 2018.
- [3] R. Benrabbah, "Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque : dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD : mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1414°C) par LIBS," Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. NNT:2015PA066110, 2015.
- [4] A. Baitukha, I. Al-Dybiat, A. Valinataj-Omran, J. Pulpytel, M. Pocard, M. Pishrahi and F. Arefi-Khonsari, "Optimization of a low pressure plasma process for fabrication of a Drug Delivery System (DDS) for cancer treatment," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 105, no. 12, p. 110089, 2019.
- [5] M. Moreau, N. Orange, and M. G. J. Feuilloy, "Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination," *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no. 6, pp. 610–617, 2008.
- [6] M. G. Sobacchi, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, L. A. Kennedy, S. Ahmed, and T. Krause, "Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 6, pp. 635–642, 2002.
- [7] E. Jwa, S. B. Lee, H. W. Lee, and Y. S. Mok, "Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni-zeolite catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 108, no. 4, pp. 89–93, 2013.
- [8] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, Y. Chao and M. B. Chang, "Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production-Interaction, integration, and prospects," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 85, no. 1–2, pp. 1–9, 2008.
- [9] M. D. Bai, X. Bai, Z. Zhang and M. Bai, "Synthesis of ammonia in a strong electric field discharge at ambient pressure," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 20, no. 4, pp. 511–520, 2000.
- [10] H. B. Ma, P. Chen, and R. Ruan, "H₂S and NH₃ removal by silent discharge plasma and ozone combo-system," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 21, no. 4, pp. 611–624, 2001.
- [11] G. Lazaroiu, E. Zissulescu, M. Sandu, and M. Roscia, "Electron beam non-thermal plasma hybrid system for reduction of NO_x and SO_x emissions from power plants," *Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 2412–2419, 2007.
- [12] P. Vanraes and A. Bogaerts, "Plasma physics of liquids — A focused review," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 3, p. 031103, 2018.
- [13] Y. Yang, A. Fridman, and Y. I. Cho, *Plasma Discharge in Water*, Book series Advances in Heat Transfer vol. 42. Elsevier Inc., ISSN-00652717, p. 179-292, 2010.

- [14] D. M. Willgerg, P. S. Lang, R. H. Hochemer, A. Kratel, and M. R. Hoffmann, "Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroaniline, and 2,4,6- trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 2526–2534, 1996.
- [15] J. Z. Gao, Y. J. Liu, W. Yang, L. M. Pu, J. Yu, and Q. F. Lu, "Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 533–538, 2003.
- [16] G. Kamgang-Youbi, J. M. Herry, T. Meylheuc, J. L. Brisset, M. N. Bellon-Fontaine, A. Doubla and M. Naitali, "Microbial inactivation using plasma-activated water obtained by gliding electric discharges," *Lett. Appl. Microbiol.*, vol. 48, no. 1, pp. 13–18, 2009.
- [17] B. Wang, B. un, X. M. Zhu, Z. Y. Yan, Y. J. Liu, H. Liu and Q. Liu, "Hydrogen production from alcohol solution by microwave discharge in liquid," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 18, pp. 7280–7291, 2016.
- [18] M. Gagol, E. Cako, K. Fedorov, R. D. C. Soltani, A. Przyjazny, and G. Boczkaj, "Hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes: Studies on specific effects of inorganic acids on the degradation effectiveness of organic pollutants," *J. Mol. Liq.*, vol. 307, no. 1, p. 113002, 2020.
- [19] J. Pulpytel, *Introduction au 4ème état de la matière, cours de Master 2 de Chimie de l'Université Pierre et Marie Curie*. 2007.
- [20] B. Averill and P. Eldredge, *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*. Saylor Academy, ISBN-13: 9781453322307, 2011.
- [21] J. C. Polanyi, "Some Concepts in Reaction Dynamics (Nobel Lecture)," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 26, no. 10, pp. 952–971, 1987.
- [22] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, vol. 1, no. 4. Cambridge University press, ISBN-13: 978-0-521-84735-3, 2008.
- [23] D-Kuru, "Crookes tube two views." [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Crookes_tube_two_views.jpg.
- [24] S. Guruvanket, G. M. Rao, M. Komath, and A. M. Raichur, "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1–4, pp. 278–284, 2004.
- [25] K. R. Kull, M. L. Steen, and E. R. Fisher, "Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic , low-fouling membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 246, no. 2, pp. 203–215, 2005.
- [26] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, A. Schutze, V. J. Tu, M. Moravej, G. S. Selwyn and R. F. Hicks, "Deposition of silicon dioxide films with a non- equilibrium atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 573–578, 2001.
- [27] M. H. Kim, J. H. Cho, S. B. Ban, R. Y. Choi, E. J. Kwon, S. J. Park and J. G. Eden, "Efficient generation of ozone in arrays of microchannel plasmas," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 30, 305201 (9 pp), 2013.
- [28] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, and M. B. Chang, "Review of Packed-Bed Plasma Reactor for Ozone Generation and Air Pollution Control," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 7, pp. 2122–

2130, 2008.

- [29] M. Bonitz, N. Horing, and P. Ludwig, *Introduction to complex plasmas*. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, ISSN-1615-5653, 2010.
- [30] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, and G. E. Vogtlin, "Environmental applications of low-temperature plasmas," *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, no. 10, pp. 1829–1835, 1999.
- [31] H.-H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi, and T. Nanba, "Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 36, no. 1, pp. 45–72, 2016.
- [32] H. H. Kim, "Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control : A Historical Review , Current Issues , and Future Prospects," *Plasma Process. Polym.*, vol. 1, no. 2, pp. 91–110, 2004.
- [33] Y. Ju and W. Sun, "Plasma assisted combustion : Dynamics and chemistry," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 21–83, 2015.
- [34] S. Ghosh, T. Q. Liu, M. Bilici, J. Cole, I. M. Huang, D. Staack, D. Mariotti and R.M. Sankaran, "Atmospheric-pressure dielectric barrier discharge with capillary injection for gas-phase nanoparticle synthesis," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 31, 314003 (8 pp), 2015.
- [35] S. Askari, M. Macias-Montero, T. Velusamy, TP. Maguire, V. Svrcek and D. Mariotti, "Silicon-based quantum dots : synthesis , surface and composition tuning with atmospheric pressure plasmas," *J. Phys. D Appl. Phys. Rev.*, vol. 48, no. 31, 314002 (18 pp), 2015.
- [36] V. Hessel, G. Cravotto, P. Fitzpatrick, B. S. Patil, J. Lang, and W. Bonrath, "Industrial applications of plasma, microwave and ultrasound techniques: Nitrogen-fixation and hydrogenation reactions," *Chem. Eng. Process.*, vol. 71, no. 9, pp. 19–30, 2013.
- [37] S. Cavadias and J. Amouroux, "Synthesis of nitrogen oxides in plasma reactors," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 2, pp. 147–58, 1986.
- [38] D. Rapakoulias, S. Cavadias, and J. Amouroux, "Processus catalytiques dans un réacteur à plasma hors d'équilibre II. Fixation de l'azote dans le système N_2-O_2 ," *Rev. Phys. Appl.*, vol. 15, no. 7, pp. 1261–65, 1980.
- [39] M. Nizio, "Plasma catalytic for CO_2 Methanation," Catalysis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. NNT: 2016PA066607, 2017.
- [40] M. Mikhail, B. Wang, R. Jalain, S. Cavadias, M. Tatouliau, S. Ognier, M. E. Galvez and P. Da Costa, "Plasma-catalytic hybrid process for CO_2 methanation: optimization of operation parameters," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 126, no. 2, pp. 629–643, 2019.
- [41] J. Amouroux and S. Cavadias, "Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide under plasma DBD process," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, 465501 (11 pp), 2017.
- [42] M. Magureanu, N. B. Mandache, and V. I. Parvulescu, "Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment," *Water Res.*, vol. 81, no. 9, pp. 124–136, 2015.
- [43] J. E. Foster, "Plasma-based water purification : Challenges and prospects for the future," *Phys. Plasmas*, vol. 24, no. 5, 055501 (16 pp), 2017.

- [44] Daniel V. Palanker, "Method and apparatus for pulsed plasma-mediated electrosurgery in liquid media," (United States Patent, P.N. 6,135,998), 2000.
- [45] Q. Shi, N. Vitchuli, J. Nowak, Z. Lin, B. K. Guo, M. McCord, M. Bourham and X. Zhang, "Atmospheric Plasma Treatment of Pre-Electrospinning Polymer Solution : A Feasible Method to Improve Electrospinnability," *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, vol. 49, no. 2, pp. 115–122, 2010.
- [46] F. Chen, X. Huang, D. Cheng, and X. Zhan, "Hydrogen production from alcohols and ethers via cold plasma : A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 17, pp. 9036–9046, 2014.
- [47] B. R. Locke and K.-Y. Shih, "Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, 034006 (15 pp), 2011.
- [48] S. Horikoshi and N. Serpone, "In-liquid plasma : a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 75, pp. 47196–47218, 2017.
- [49] Q. Chen, J. Li, and Y. Li, "A review of plasma – liquid interactions for nanomaterial synthesis," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 42, 424005 (26 pp), 2015.
- [50] N. Boussetta and E. Vorobiev, "Extraction of valuable biocompounds assisted by high voltage electrical discharges : A review," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 17, no. 3, pp. 197–203, 2014.
- [51] P. Vanraes, A. Y. Nikiforov, and C. Leys, "Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition," in *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, InTechOpen, 2016, pp. 457–506.
- [52] P. Gournay and O. Lesaint, "On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids . II : propagation , growth and collapse of gaseous filaments in pentane," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 10, pp. 2117–2127, 1994.
- [53] P. J. Bruggeman *et al.*, "Plasma – liquid interactions : a review and roadmap," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, no. 5, p. 053002 (59pp), 2017.
- [54] I. Marinov, S. Starikovskaia, and A. Rousseau, "Dynamics of plasma evolution in a nanosecond underwater discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 22, 224017 (10pp), 2014.
- [55] N. Y. Babaeva and M. J. Kushner, "Effect of inhomogeneities on streamer propagation : I . Intersection with isolated bubbles and particles," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, 035009 (15pp), 2009.
- [56] Y. Nakao, T. Yamazaki, K. Miyagi, Y. Sakai, and H. Tagashira, "The Effect of Molecular Structure on Prebreakdown Phenomena in Dielectric Liquids under a Nonuniform Field," *Electr. Eng. Japan*, vol. 121, no. 4, pp. 1–8, 2002.
- [57] W. G. Chadband, "Electrical breakdown-from liquid to amorphous solid," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 1, pp. 56–64, 1991.
- [58] A. Hamdan, K. Čerņevičs, and M. S. Cha, "The effect of electrical conductivity on nanosecond discharges in distilled water and in methanol with argon bubbles," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 18, 185207 (8pp), 2017.
- [59] S. Ingebrigtsen, L. E. Lundgaard, and P.-O. Åstrand, "Effects of additives on prebreakdown phenomena in liquid cyclohexane : II . streamer propagation," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 40,

no. 18, pp. 5624–5634, 2007.

- [60] T. Belmonte, A. Hamdan, and F. Kosior, C. Noël and G. Henrion, “Interaction of discharges with electrode surfaces in dielectric liquids : Application to nanoparticle synthesis,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 47, no. 22, 224016 (18pp), 2014.
- [61] M. Mohsen-Nia, H. Amiri, and B. Jazi, “Dielectric Constants of Water , Methanol , Ethanol , Butanol and Acetone : Measurement and Computational Study,” *J Solut. Chem*, vol. 39, no. 5, pp. 701–708, 2010.
- [62] M. S. Naidu and V. Kamaraju, *High-Voltage Engineering*, 5th ed. McGraw Hill Education, 2011.
- [63] “Material Sensing & Instrumentation.” [Online]. Available: www.msi-sensing.com/broadband_dielectrics.htm.
- [64] P. Ceccato, “Filamentary plasma discharge inside water : initiation and propagation of a plasma in a dense medium,” Engineering Sciences [physics].Ecole Polytechnique X . pastel-00005680, 2009.
- [65] D. Nordlund, H. Ogasawara, H. Bluhm, O. Takahashi, M. Odelius, M. Nagasono, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, “Probing the electron delocalization in liquid water and ice at attosecond time scales,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 21, 217406 (4 pp), 2007.
- [66] K. R. Siefertmann, Y. X. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter and B. Abel, “Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 4, pp. 274–279, 2010.
- [67] J. Zhao, B. Li, K. Onda, M. Feng, and H. Petek, “Solvated electrons on metal oxide surfaces,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 10, pp. 4402–4427, 2006.
- [68] P. Bruggeman and C. Leys, “Non-thermal plasmas in and in contact with liquids,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, 053001 (28pp), 2009.
- [69] B. R. Locke and S. Mededovic, “Analysis and Review of Chemical Reactions and Transport Processes in Pulsed Electrical Discharge Plasma Formed Directly in Liquid Water,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, no. 5, pp. 875–917, 2012.
- [70] A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, and W. C. Finney, “Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 41, no. 1, pp. 3–30, 1995.
- [71] R. P. Joshi and S. M. Thagard, “Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, no. 1, pp. 17–49, 2013.
- [72] Y. Itikawa and N. Mason, “Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, no. 1, pp. 1–22, 2005.
- [73] M. Kushner, and M. Kong, (2012). “Fundamentals of non-equilibrium plasmas,” *In M. Laroussi, M. Kong, G. Morfill, & W. Stolz (Eds.), Plasma Medicine: Applications of Low-Temperature Gas Plasmas in Medicine and Biology (pp. 7-27)*. Cambridge: Cambridge University.
- [74] P. Lukeš, “Water treatment by pulsed streamer corona discharge,” Institute of Chemical Technology, Prague and Institute of Plasma Physics, AS CR. Ph.D.Thesis, 2001.

- [75] M. A. Malik, A. Ghaffar and S. A. Malik, "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 82–91, 2001.
- [76] W. H. Glaze, "Drinking-water treatment with ozone," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 224–230, 1988.
- [77] J. Staehelin and J. Hoigné, "Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 10, pp. 676–681, 1982.
- [78] R. Roots and S. Okada, "Estimation of Life Times and Diffusion Distances of Radicals Involved in X-Ray-Induced DNA Strand Breaks or Killing of Mammalian Cells," *Radiat. Res.*, vol. 64, no. 2, pp. 306–320, 1975.
- [79] D. M. Willgerg, P. S. Lang, R. H. Hochemer, A. Kratel, and M. R. Hoffmann, "Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroaniline, and 2,4,6- trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 2526–2534, 1996.
- [80] A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, Y. B. Bark, Y. V. Zadiraka, M. Christofi, Y. N. Kozlov, I. A. Kossyi, V. A. Kop'ev, V. P. Silakov, M. I. Taktakishvili and S. M. Temchin., "Electric discharge in water as a source of UV radiation , ozone and hydrogen," *J. Phys. D Appl. Phys. Electr.*, vol. 34, no. 6, pp. 993–999, 2001.
- [81] G. R. Peyton and W. H. Glaze, "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation . 3 . Photolysis of Aqueous Ozone," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 761–767, 1988.
- [82] X. L. Hao, M.-H. Zhou, Y. Zhang, and L.-C. Lei, "Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO₂," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, no. 5, pp. 455–468, 2006.
- [83] T. H. Khalaf and A. H. Kadum, "Analysis of Initiation and Growth of Plasma Channels Within Non-Mixed Dielectric Liquids," *Iraqi J. Phys.*, vol. 8, no. 11, pp. 88–94, 2010.
- [84] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, "The 2012 plasma roadmap," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 25, 253001 (37pp), 2017.
- [85] Z. C. Yan, C. Li and W. H. Lin, "Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 48–55, 2009.
- [86] J. W. Halloran, "Carbon-neutral economy with fossil fuel-based hydrogen energy and carbon materials," *Energy Policy*, vol. 35, no. 10, pp. 4839–4846, 2007.
- [87] Z. C. Yan, L. Chen and H. L. Wang, "Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of ethanol solutions," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 15, 155205 (7pp), 2009.
- [88] D. S. Levko, A. N. Tsymbalyuk, and A. I. Shchedrin, "Plasma Kinetics of Ethanol Conversion in a Glow Discharge," *Plasma Phys. Reports*, vol. 38, no. 11, pp. 913–921, 2012.
- [89] G. Saito and T. Akiyama, "Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid," *J. Nanomater.*, vol. 2015, no. 10, 123696 (21 pp), 2015.
- [90] T. Morishita, T. Ueno, G. Panomsuwan, J. Hieda, A. Yoshida, M. A. Bratescu and N. Saito,

“Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 36880, (13 pp), 2016.

- [91] A. VALT, “Etude de deux procédés de polymérisation d’un précurseur gazeux dans un plasma radiofréquence basse pression et liquide déposé sur un substrat activé par décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique : application aux propriétés antifouling,” *Génie des Procédés et Technologies Avancées*. Université Pierre et Marie Curie. Ph.D. thesis, 2008.
- [92] J. Wengler, S. Ognier, M. Zhang, E. Levernier, C. Guyon, C. Ollivier, L. Fensterbank and M. Tatouliau, “Microfluidic chips for plasma flow chemistry: application to controlled oxidative processes,” *React. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 9, pp. 930–941, 2018.
- [93] R. Franke, D. Selent, and A. Boerner, “Applied Hydroformylation,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, p. 5675–5732, 2012.
- [94] T. Hayashi, M. Tanaka, Y. Ikeda, and I. Ogata, “Catalytic asymmetric hydroformylation by the use of rhodium-complexes of chiral bidentate phosphorus ligands bearing saturated ring skeletons,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 52, no. 9, pp. 2605–2608, 1979.
- [95] M. Tanaka, T. Hayashi, and I. Ogata, “Diphosphine-Rhodium Complex-Catalyzed Hydroformylation of α , β -Unsaturated Esters,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 50, no. 9, pp. 2351–2357, 1977.
- [96] A. R. Sanger, “Hydroformylation of 1-hexene catalysed by rhodium(I) with di- or tritertiary phosphines,” *J. Mol. Catal.*, vol. 3, pp. 221–226, 1978.
- [97] É. Kuntz, “Hydroformylation des alcènes (ou oléfines),” *Techniques de l’Ingénieur - J5750-v2* (16 pp), 2016.
- [98] T. Mallat and A. Baiker, “Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, p. 3037–3058, 2004.
- [99] Y. M. A. Yamada, T. Arakawa, H. Hocke, and Y. Uozumi, “A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water,” *Angew. Chem.*, vol. 119, no. 5, pp. 718–720, 2007 ; *Angew. Chem.-Intern. Edition*, vol. 46, no 5, 704-706.
- [100] G. Csajnyik, H. E. Alida, L. Fadini, B. Pugin and J. E. Bäckvall, “Efficient Ruthenium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols Using a Biomimetic Coupled Catalytic System,” *J. Org. Chem.*, vol. 67, no. 5, pp. 1657–1662, 2002.
- [101] M. S. Sigman and D. R. Jensen, “Ligand-Modulated Palladium-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidations,” *Accounts Chem. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 221–229, 2006.
- [102] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, “Oxidant-free alcohol dehydrogenation using a reusable hydrotalcite-supported silver nanoparticle catalyst,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, no. 1, pp. 138–141, 2008.
- [103] H. Liu, H.-R. Tan, E. S. Tok, S. Jaenicke, and G.-K. Chuah, “Dehydrogenation of Alcohols over Alumina-Supported Silver Catalysts: The Role of Oxygen in Hydrogen Formation,” *ChemCatChem*, vol. 8, no. 5, pp. 968–975, 2016.
- [104] M. Wakizaka, T. Matsumoto, R. Tanaka, and H.-C. Chang, “Dehydrogenation of anhydrous methanol at room temperature by o-aminophenol-based photocatalysts,” *Nat. Comm.*, vol. 7,

art. 12333, 2016.

- [105] G. Eriksson, "Easy Evaluation of Streamer Discharge Criteria," *Proceedings of the 2012 COMSOL Conference in Milan*. pp. 1–7, 2012.
- [106] COMSOL, *Comsol Multiphysics User's Guide*. 2012.
- [107] I. L. Marinov, O. Guaitella, A. Rousseau, and S. M. Starikovskaia, "Successive nanosecond discharges in water," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 2672–2673, 2011.
- [108] A. Denat, N. Bonifaci, and M. Nur, "Spectral analysis of the light emitted by streamers in hydrocarbon liquids," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 5, no. 3, pp. 382–387, 1998.
- [109] J. T. Scanion and D. E. Willis, "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 333–340, 1985.
- [110] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "Dielectric-Barrier Discharges . Principle and Applications," *Journal de Physique IV*, vol. 7, no. C4, pp. 47-66, 1997.
- [111] J. J. Gulicovski, L. S. Cerovic, and S. K. Milonjin, "Point of zero charge and isoelectric point of alumina," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 23, no. 6, pp. 615–619, 2008.
- [112] S. Kittaka, "Isoelectric point of Al_2O_3 , Cr_2O_3 and Fe_2O_3 . II. Binary solid solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 334–338, 1974.
- [113] T. G. Northrop, "Dusty plasmas," *Phys. Scripta.*, vol. 45, no. 5, pp. 475–490, 1992.
- [114] C. Hollenstein, "The physics and chemistry of dusty plasmas," *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 42, no. 10, pp. R93–R104, 2000.
- [115] A. Piel and A. Melzer, "Dynamical processes in complex plasmas," *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 44, no. 1, pp. R1–R26, 2002.
- [116] J. Dharmaraja, S. Shobana, S. Arvindnarayan, M. Vadivel, A. E. Atabani, A. Pugazhendhi and G. Kumar, "Biobutanol from lignocellulosic biomass: bioprocess strategies," in *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, Academic Press, 2020, pp. 169–193.
- [117] M. F. Ibrahim, S. W. Kim, and S. Abd-Aziz, "Advanced bioprocessing strategies for biobutanol production from biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, no. 8, pp. 1192–1204, 2018.
- [118] D. Vacher, P. André, M. Lino da Silva, M. Dudeck and G. Faure, "Definition Of A New Level One Test Case measurments of Equilibrium Radiation From An Inductively Coupled Plasma In The Near-UV To Near-IR Spectral Region For A Titan-Type $\text{N}_2\text{-CH}_4$ Mixture .Preliminary Results," *Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, Sep 2008, Heraklion, Greece. pp.37-vache. hal-00431651. .*
- [119] J. Li, X. Zhang, J. Shen, T. Ran, P. Chen, and Y. Yin, "Dissociation of CO_2 by thermal plasma with contracting nozzle quenching," *J. CO_2 Util.*, vol. 21, no. 10, pp. 72–76, 2017.

Annexes

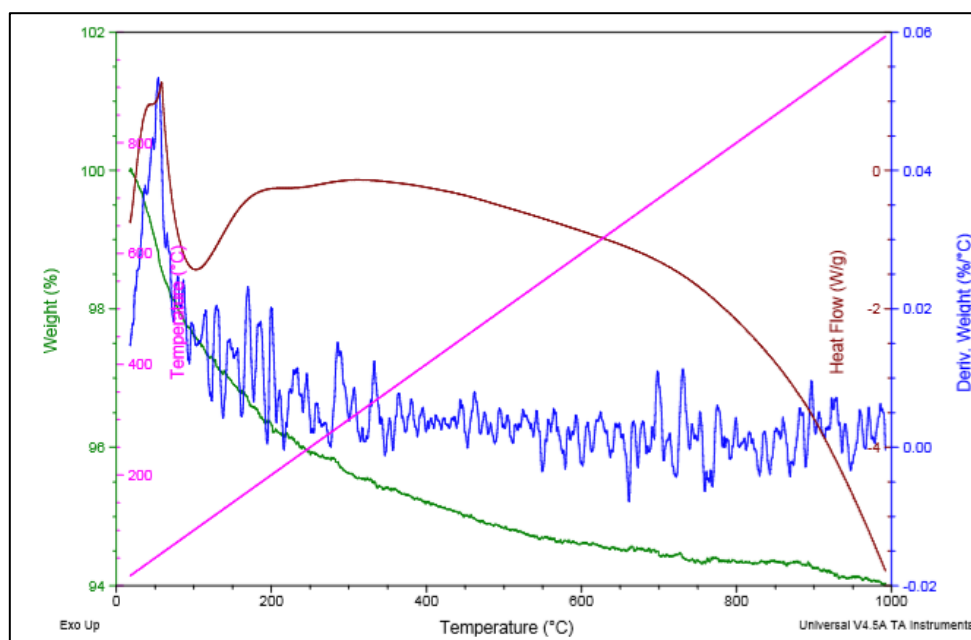
Annexe I - Sélectivité des produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés dans l'éthanol en utilisant une électrode en nickel-chrome qui présente des fissures légères (1 mm Ø)

composés	Sans solide		MgO		TiO ₂		SiO ₂		Al ₂ O ₃	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Méthane	27,16	1,65	20,76	0,29	18,50	1,14	25,35	0,59	21,11	0,96
Ethane	42,27	1,82	30,94	2,51	29,14	1,38	38,70	4,52	33,43	3,21
Ethylène	9,81	0,44	7,03	0,15	6,82	0,32	9,14	0,32	9,14	0,82
Propane	1,50	0,04	1,20	0,13	1,17	0,03	1,43	0,09	1,36	0,15
Propène	0,21	0	0,30	0,01	0,27	0,01	0,21	0,01	0,29	0,02
Ethanal	16,81	1,77	36,46	2,41	39,91	1,94	21,97	4,59	30,80	3,20
Acétate de méthyle	2,13	0,30	3,08	0,27	3,94	0,54	3,09	0,94	3,63	0,78
Diéthoxy méthane	0,11	0,02	0,21	0,02	0,25	0,04	0,13	0,01	0,24	0,01
*Moyenne des 3 expériences										

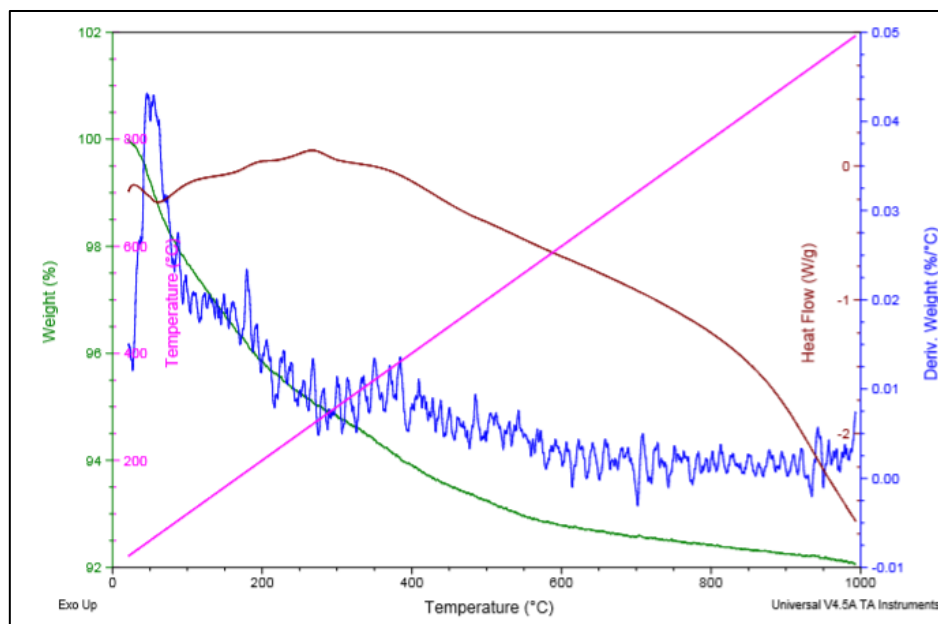
Annexe II - Sélectivité des produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés dans l'éthanol en utilisant une électrode en tungstène de (0,5 mm Ø)

composés	Sans solide		MgO		TiO ₂		SiO ₂		Al ₂ O ₃	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Méthane	34,26	0,790	38,10	0,857	38,95	0,316	38,69	5,078	45,53	0,851
Ethane	50,22	0,953	45	0,959	44,17	0,504	45,88	5,120	38,52	2,456
Ethylène	13	0,149	12,29	0,139	13,13	0,343	12,64	0,687	11,268	0,457
Propane, Propène	2,5	0,129	4,7	0,468	2,26	0,091	2,34	0,468	1,483	0,044
Ethanal	0,65	0,044	0,956	0,123	0,748	0,270	0,85	0,332	2,028	2,013
Acétate de méthyle	0,013	0,013	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,072	0,073
<u>Diéthoxy éthane</u>	0,6	0,024	1,29	0,130	1,85	0,162	0,7	0,683	1,86	0,071
*Moyenne des 2 expériences										

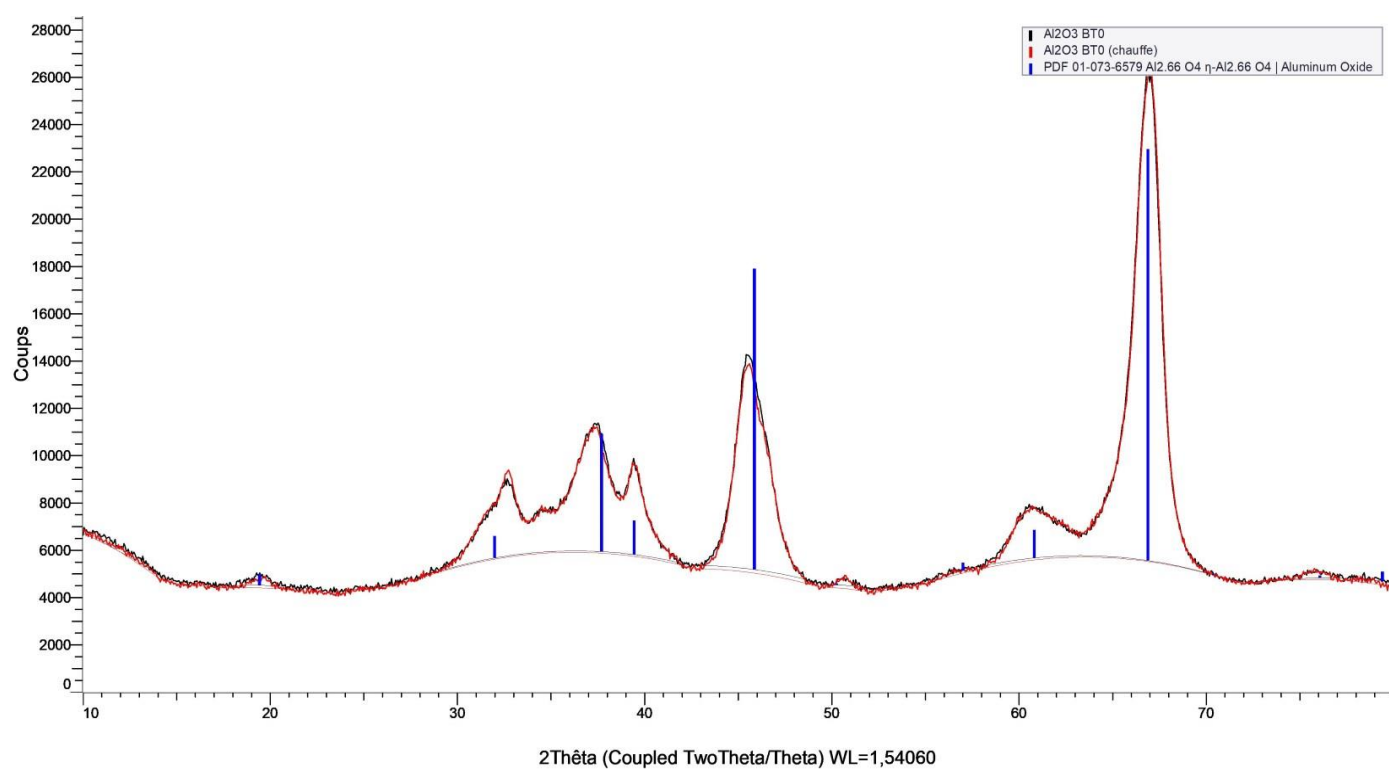
Annexe III - Courbes ATG pour l'alumine BT0 non traitée (température ambiante à 1000°C, 10°C/min, flux air 100mL/min)



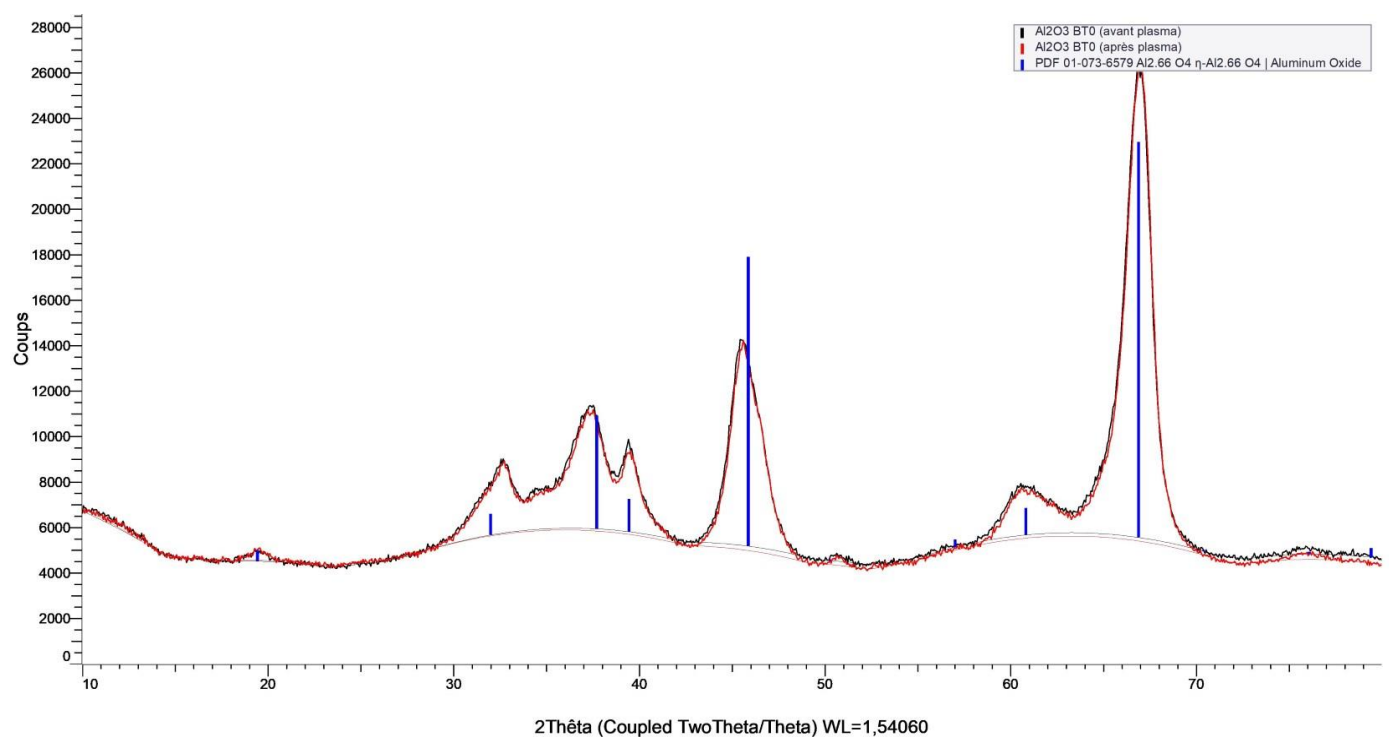
Annexe IV - Courbes ATG pour l'alumine BT0 après traitement par plasma (température ambiante à 1000°C, 10°C/min, flux air 100mL/min)



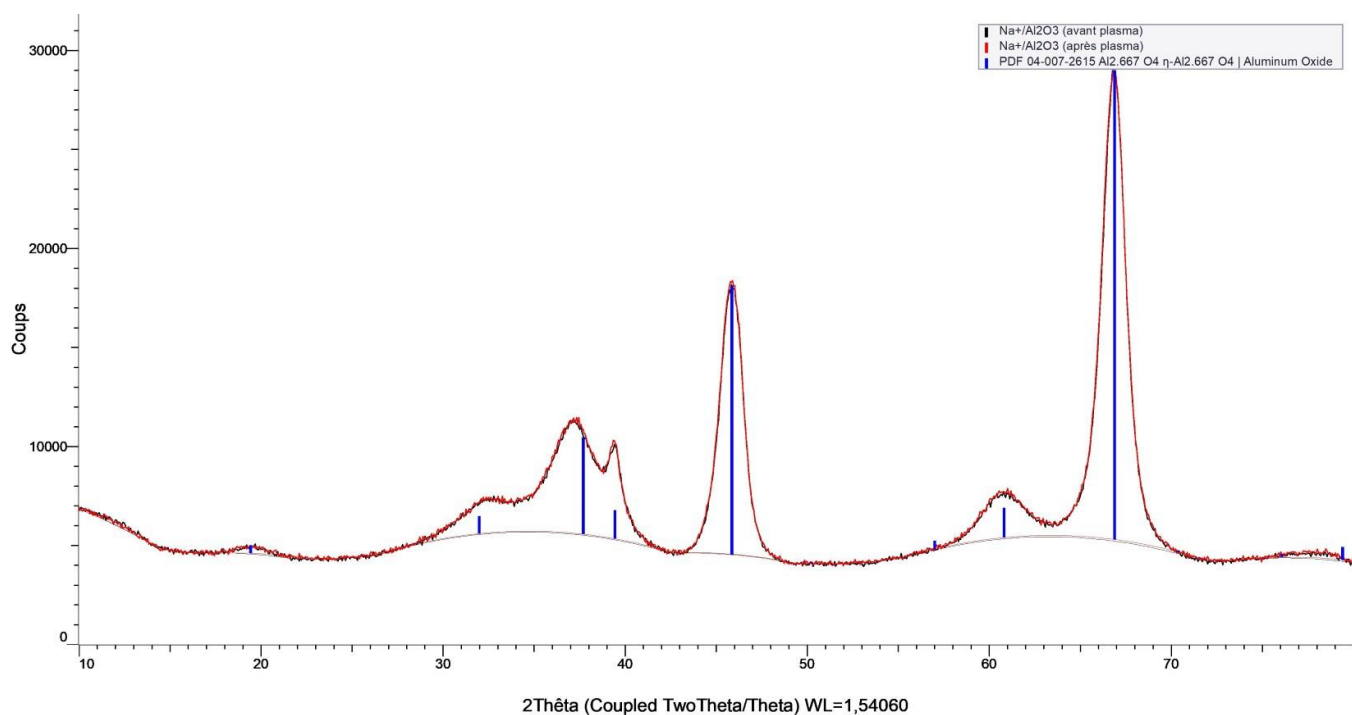
Annexe V - Diffractogramme RX de l'alumine BT0 avant et près chauffe à 100°C pendant 12h



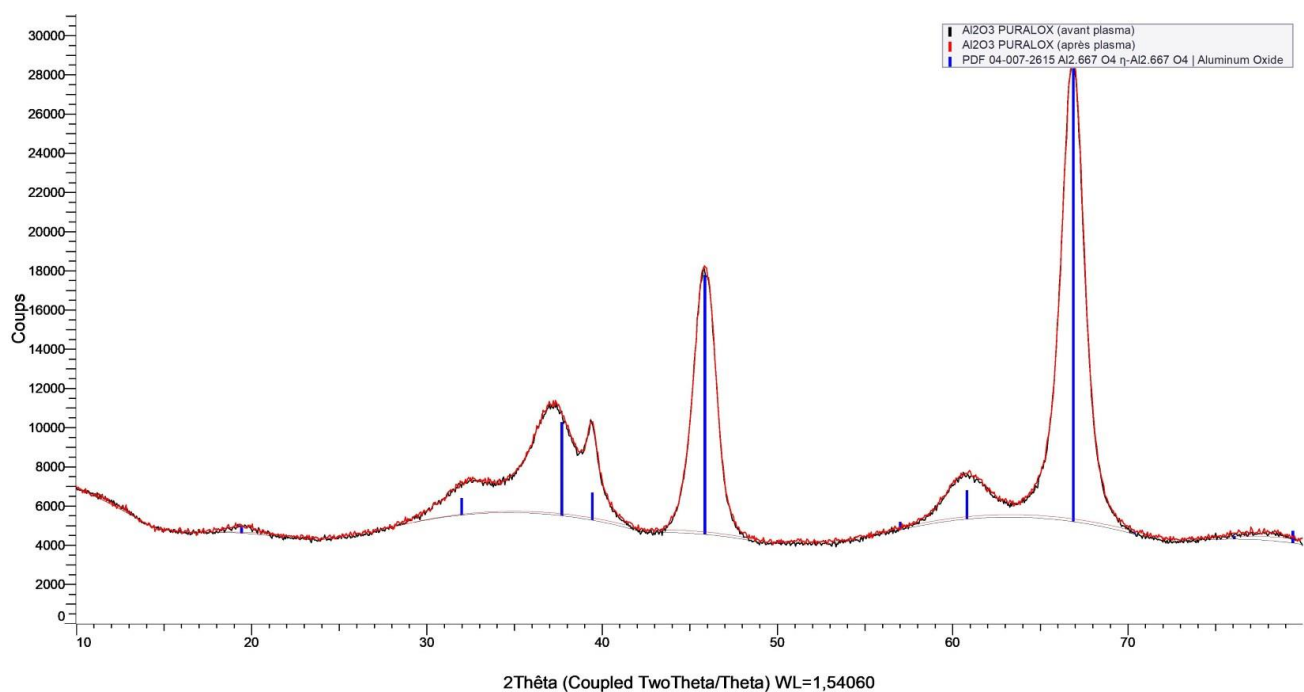
Annexe VI - Diffractogramme RX de l'alumine BT0 avant et après plasma superposés



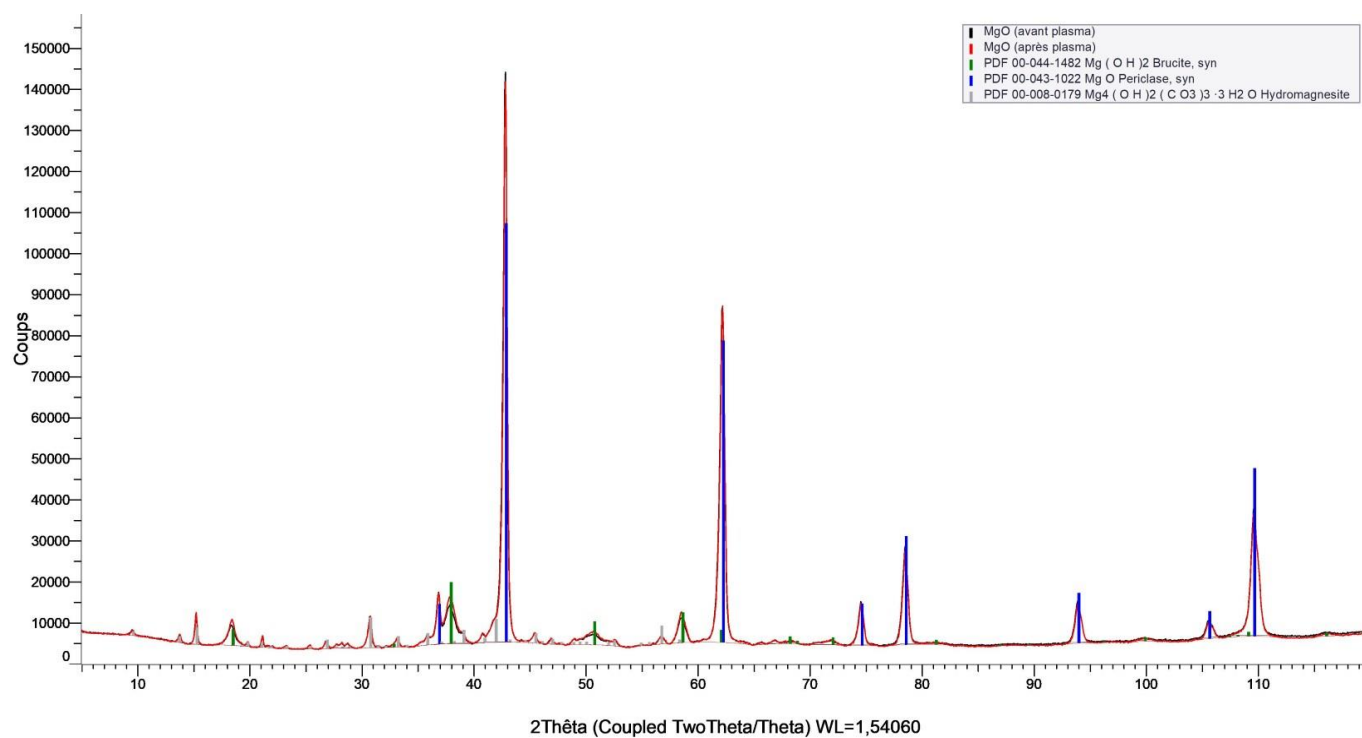
Annexe VII - Diffractogramme RX de l'alumine puralox couverte de sodium avant et après plasma superposés



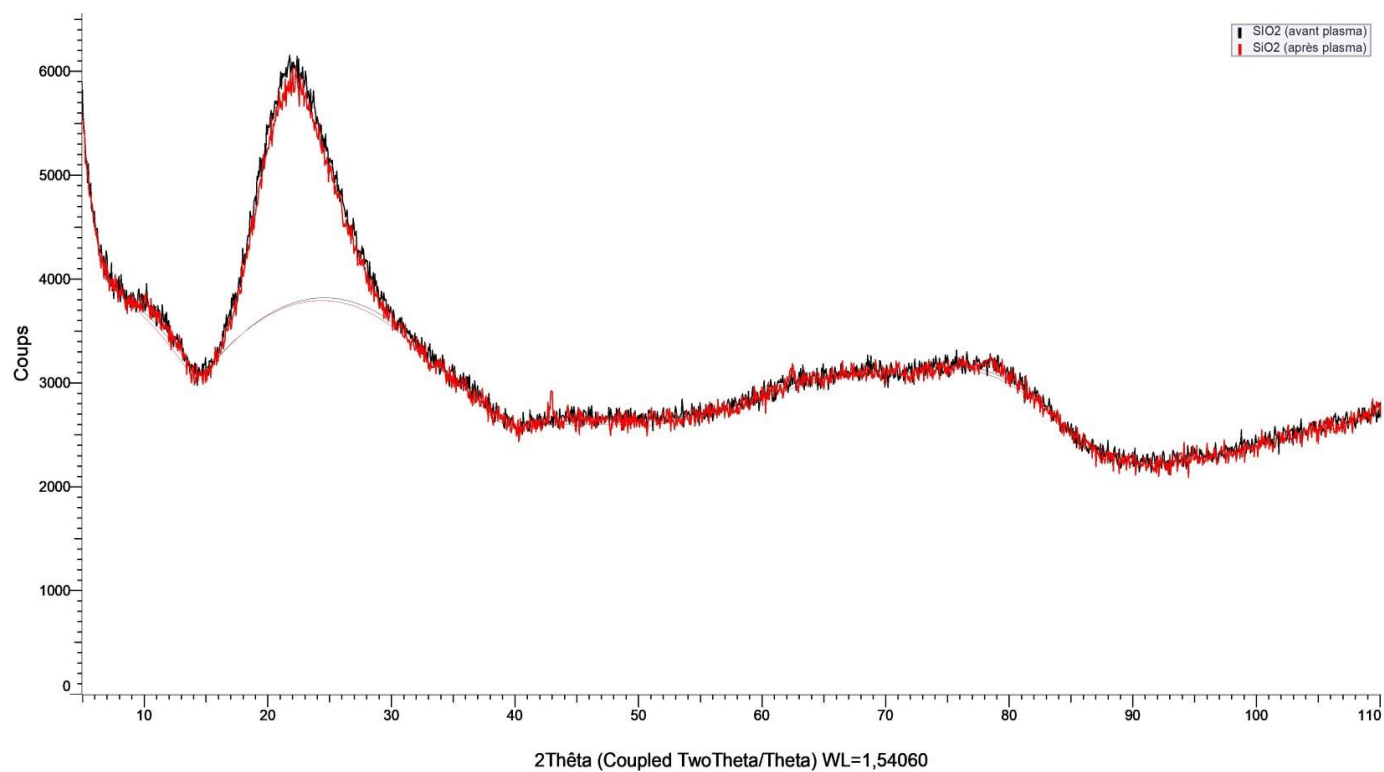
Annexe VIII - Diffractogramme RX de l'alumine puralox avant et après plasma superposés



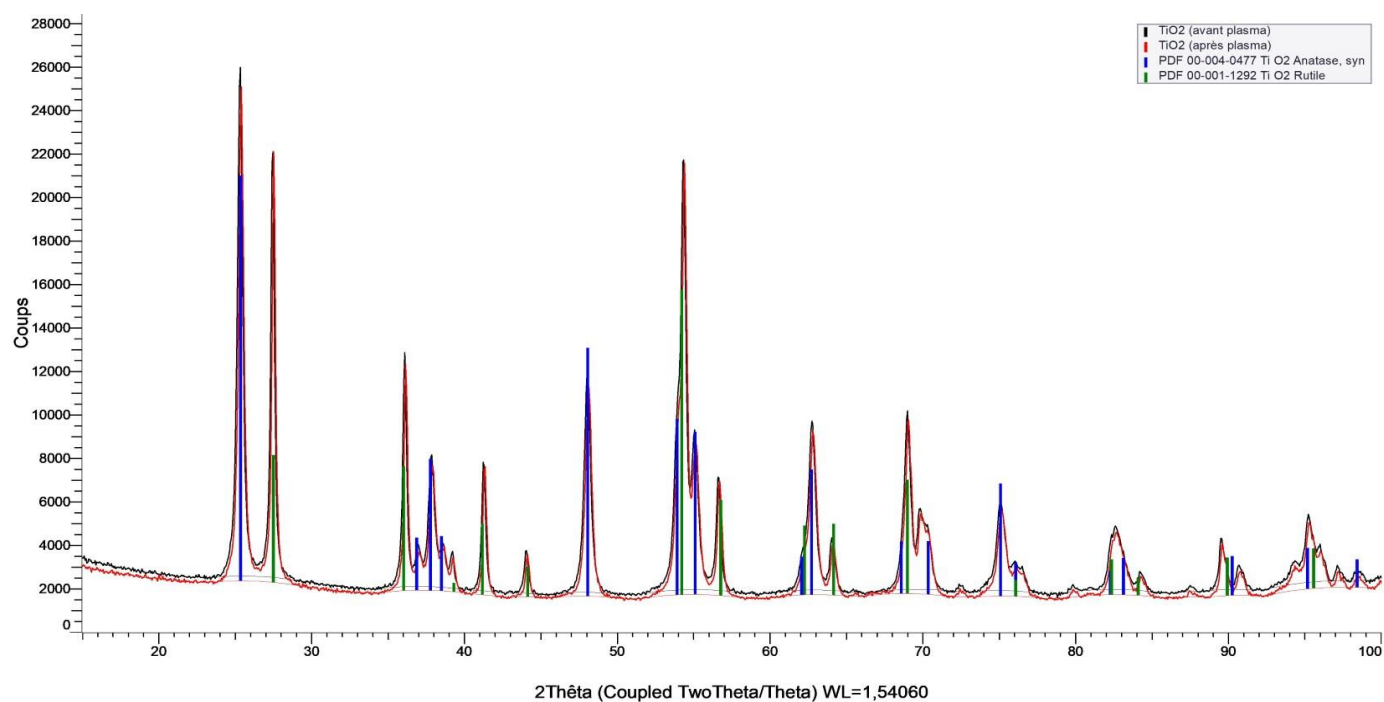
Annexe IX - Diffractogramme RX du MgO avant et après plasma superposés



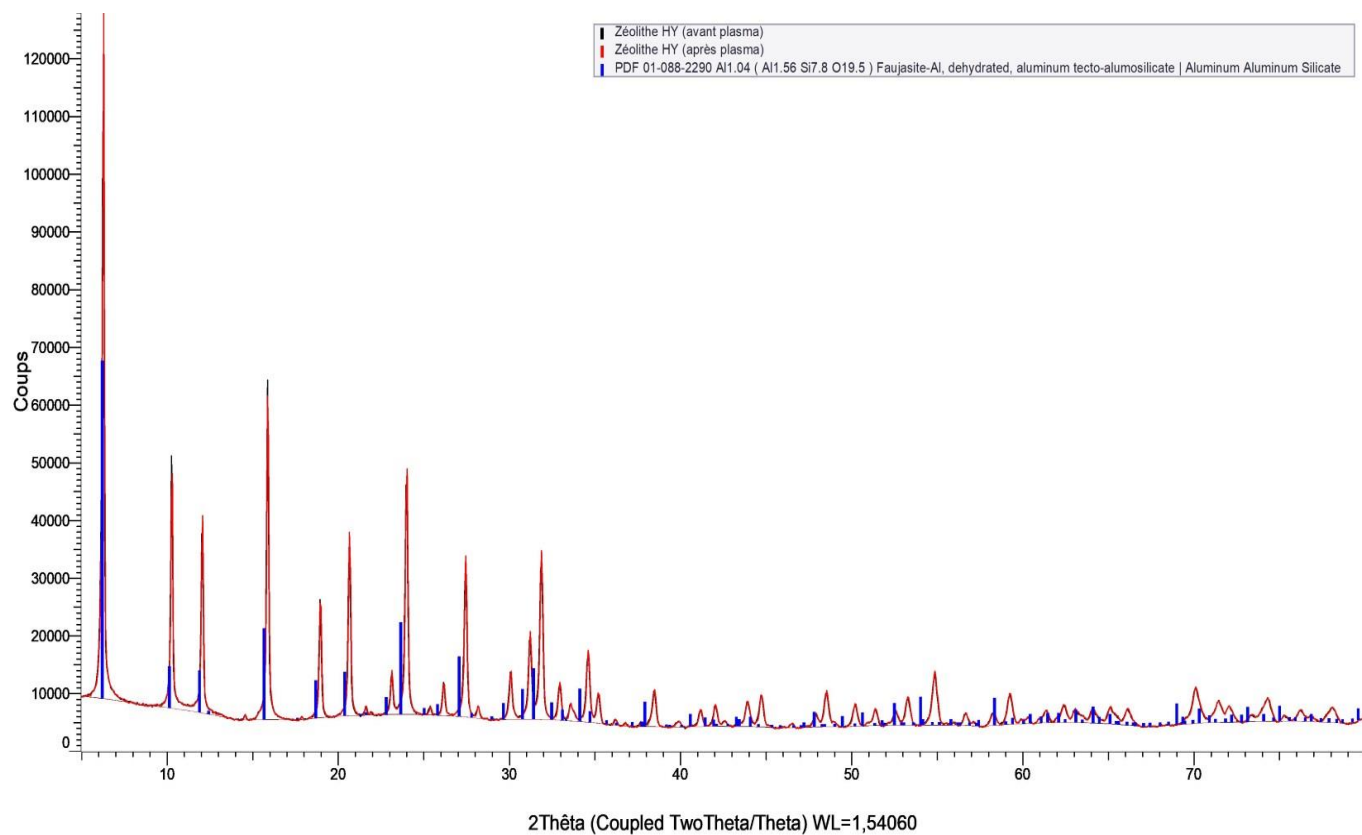
Annexe X - Diffractogramme DRX du SiO₂ avant et après plasma superposés



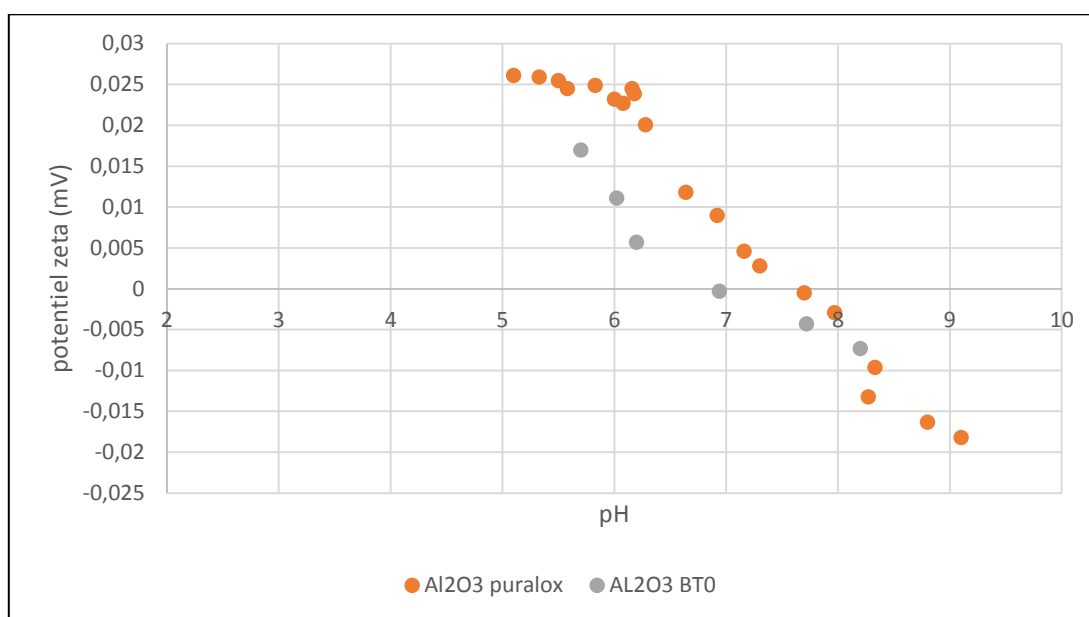
Annexe XI - Diffractogramme RX du TiO₂ avant et après plasma superposés



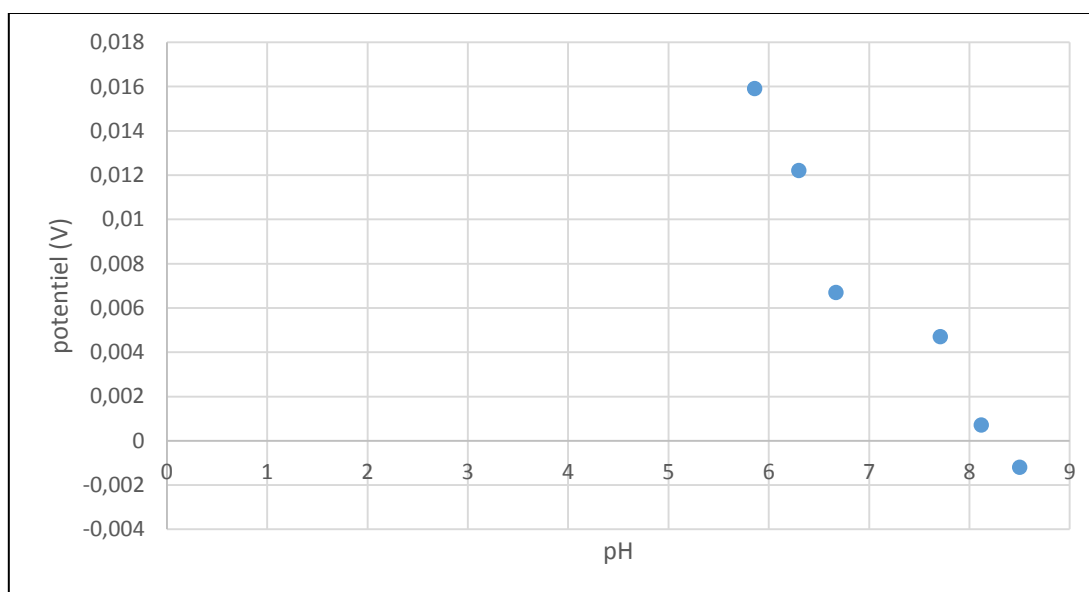
Annexe XII - Diffractogramme RX de la zéolithe avant et après plasma superposés



Annexe XIII - Courbe potentiel pH pour l'alumine BT0 et l'alumine Puralox



Annexe XIV - Courbe potentiel pH pour l'alumine BT0 post plasma



Annexe XV - Sélectivité des produits carbonés identifiés et écart-type en fonction des solides utilisés dans le butanol

composés	Sans solide	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
Méthane	25,1	20,8	15,4	11,6
Ethane	39,9	47,6	34,1	34,2
Ethylène	6,84	9,53	17,3	8,51
Propane, Propène, propyne	19,3	21,0	21,0	25,3
Ethanal	0,288	0,00218	0	0,00730
butadiène, butène, butane	4,36	0,0566	6,59	17,5
butanal	4,30	1,01	5,62	2,91
*Electrode en <u>tungstène</u> qui <u>ne présente pas des fissures</u> (0,5 mm Ø)				