



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

M. ROBBIE RADJAGOBALOU

le vendredi 29 novembre 2019

**Titre :**

Etude expérimentale et modélisation d'une réaction de photooxygénation avec sensibilisateur soluble ou supporté dans des photoréacteurs continus milli-structurés éclairés par des LED

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Énergétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique ( LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**

MME KARINE LOUBIERE

MME ODILE DECHY-CABARET

**Rapporteurs :**

M. THIBAUT ROQUES-CARMES, UNIVERSITÉ LORRAINE

M. VINCENT GOETZ, CNRS

**Membre(s) du jury :**

Mme SYLVIE LACOMBE, CNRS, Président

M. JEAN-FRANCOIS BLANCO, TOULOUSE INP, Membre

M. JEAN-FRANCOIS CORNET, UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE, Membre

Mme KARINE LOUBIERE, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme ODILE DECHY-CABARET, TOULOUSE INP, Membre

M. PATRICK JEAN, CORNING SAS, Membre



*A Monsieur Boisset, un grand professeur de mathématiques, sévère, rigoureux et juste, dont on se souvient tous du deuxième examen... qui nous a malheureusement quitté cette année.*

(Lycée René Cassin, professeur de la S1, 2007).

«

1 – Le monde est tout ce qui a lieu.

1.1 – Le monde est la totalité des faits, non des choses.

1.11 – Le monde est déterminé par les faits, et par ceci qu'ils sont *tous* les faits.

1.12 – Car la totalité des faits détermine ce qui a lieu, et aussi tout ce qui n'a pa lieu.

1.13 – Les faits dans l'espace logique sont le monde.

1.2 – Le monde se décompose en faits.

1.21 – Quelque chose peu isolément avoir lieu ou ne pas avoir lieu, et tout le reste demeurer inchangé.

»

Ludwig Wittgenstein. Extrait de *Tractacus-logico-philosophicus*.

## Expression libre & Remerciement

J'aimerais d'abord revenir sur les propos de L. Wittgenstein (page précédente). Lorsque j'ai lu pour la première fois ces propositions, *mon* monde s'est retrouvé comme suspendu, comme si mon corps était traversé par un puissant flux ; oui voilà j'avais ressenti la petitesse de mon existence.

Comment la lecture de phrases pourtant courtes et simples lorsque prononcées individuellement ont pu créer un tel ressenti ? Difficile et beau.

De cela, on pourrait penser à ce qu'avait dit A. Einstein où « toute chose [se devait] être aussi simple que possible, mais pas plus ». Voilà, le logicien L. Wittgenstein avait construit un exposé dans lequel chaque mot était *là* pour être là.

Et, tout reposerait sur la *coordination* des petites propositions pouvant donner lieu à quelque chose de majestueux ; l'émergence d'une idée ou d'une *représentation*.

De là pourrait-on dire que seule l'activité collective permettrait la construction d'idée(s) ? C'est fort probable. *Le travail en équipe est essentiel*. C'est ce que je souhaiterais retenir, ne pas oublier, de mes trois années de thèse.

J'ai étudié au cours de mon doctorat auprès d'une équipe *exceptionnelle*.

Je souhaite remercier profondément Karine pour sa générosité formidable, pour avoir accepté que je sois son doctorant, pour m'avoir fait progresser rigoureusement et justement dans la connaissance scientifique et pour m'avoir donné l'envie brûlante de poursuivre dans la recherche.

Je souhaite exprimer ma gratitude la plus sincère à Odile et à Jean-François dont l'aide et les explications ont toujours été pertinentes. La bonne humeur toujours présente.

A vous trois réunies pour les dialogues enrichissants, je ne retiendrai *véritablement* que d'émotions agréables, toutes les réunions passées n'ayant été que du bonheur. De la bonne vibe comme on dit.

Un remerciement à tous les membres du projet PICPOSS ; j'ai reçu en effet un chaleureux accueil de Maud Save & Sylvie Lacombe (IPREM) ; Norbert Hoffman (ICMR) ; Michael Oelgemöller (James Cook University), Fabrice Gros, Jérémie Dauchet & Jean-François Cornet (Institut Pascal). Je pense avoir eu la chance de cotoyer un rare consortium de grande qualité scientifique et en termes de relations humaines.

*Mes amitiés.*

J'aimerais en particulier remercier la grande équipe technique du LGC, ce sont *des architectes*, je pense à Philippe, à Alain, à Lahcen, à Jack et à Alec. Un remerciement me vient aussi au service administratif du LGC, efficace et sympathique.

Je souhaite remercier solennellement Kyle, Victoria, Tony et Erwing. Vous avez été brillant.e.s. Clément, M et Luca qui m'ont aidé à façonner les résultats présentés dans ce mémoire de thèse. Marco, Sergio, Juliano, Zhiya, Francisco, Adriana, Claire, Béatrice, Konstantina, Elsi et Katharina ayant été collègues, puis rapidement véritables ami.e.s honnêtes.

Je souhaite remercier particulièrement mes amies Béatrice et Konstantina m'ayant hébergées dans leur bureau pour la fin de rédaction. Il est clair que votre incroyable enthousiasme a contribué à sa qualité !

*Pause.*

Il y a parfois le doute qui me prend en otage, me plongeant dans un état contemplatif de tristesse. Souvent alors mon désir de prendre la fuite est ardent, on pourrait dire que le *thanatos* a pris siège. Seulement, il y a aussi ces purs compagnons de voyage qui interviennent, sans rien dire, prodigieusement pour raviver l'*eros*.

Je pense aux frères Sauve, en particulier à Clément qui essaie tant bien que mal de rester dans l'honnêteté la plus belle, malgré les aléas de la vie. Un grand ami.

Je pense à Manon qui détient *la force* incomensurable, jamais faillie et ne faillira jamais.

Je pense à Jordan, à William et à Fanfu, trois hommes de la belle pensée. J'espère continuer à partager vos chemins, cela jusqu'à la fin.

Je pense à Charles, mon plus vieil ami. On peut le dire, 12 ans, c'est beaucoup. Il est certain que tu fais l'admiration de tes élèves, comme à l'époque où nous admirions nos professeurs de la S1. La roue a tourné, la transmission s'est effectuée et c'est beau.

Enfin, à mon frère et à mes parents dont le courage, dont ils ont fait preuve, font preuve et feront preuve, me suscite la plus profonde admiration et la plus profonde reconnaissance. Je n'ai jamais manqué de rien et je sais que beaucoup de sacrifices ont été faits.

*Merci.*

*Robbie, le 10 octobre 2019.*

En vous souhaitant une belle journée et une bonne lecture.





Expression libre & Remerciement	4
Nomenclature - Table des symboles	16
Introduction générale	22
<b>1. État des connaissances</b>	<b>28</b>
<b>1.1. Généralités sur la photooxygénation</b>	<b>28</b>
1.1.1. Les réactions de photooxygénation	30
1.1.2. Photooxygénation d'étude : addition d'oxygène sur une (ou deux) liaison(s) C=C (conjuguées)	31
1.1.2.1. Possibilités de synthèse	31
1.1.2.2. Réactivité : sélectivité & paramètres opératoires	35
1.1.3. Génération de l'oxygène singulet	36
1.1.3.1. Production d'oxygène singulet par voies chimiques	39
1.1.3.2. Production d'oxygène singulet par décharge électrique	39
1.1.3.3. Production d'oxygène singulet par photosensibilisation	40
<b>1.2. Photosensibilisateurs pour la génération de l'oxygène singulet</b>	<b>43</b>
1.2.1. Propriétés fondamentales pour les photosensibilisateurs	43
1.2.2. Photosensibilisateurs solubles	44
1.2.3. Photosensibilisateurs supportés	47
1.2.3.1. Possibilités de préparation de PSS	48
1.2.3.2. PS supportés pour la photooxygénation	49
1.2.3.3. Limitations et verrous	50
1.2.4. Les sources de lumière	52
1.2.4.1. Irradiation solaire	52
1.2.4.2. Source de lumière artificielle	54
<b>1.3. Les photoréacteurs en régime continu pour la photooxygénation : exemples et démarche de modélisation</b>	<b>58</b>
1.3.1. Vers l'intensification des photoréacteurs	58
1.3.1.1. Problématiques inhérentes au photoréacteur	58

1.3.1.2. Intensification du photoréacteur	60
1.3.2. Les photoréacteurs continus microstructurés éclairés par des LED	61
1.3.3. Vers la modélisation des photoréacteurs continus	66
1.3.3.1. Cinétique de la réaction de photooxygénation	66
1.3.3.2. Conservation de l'énergie radiante – Transfert radiatif	67
1.3.3.3. Méthodologie de dimensionnement	70
1.4. Conclusions, objectifs et méthodologie	71
1.4.1. Conclusions	71
1.4.2. Objectifs	72
1.4.3. Méthodologie	73
2. Material and Methods	78
2.1. Photooxygenation of $\alpha$ -terpinene	78
2.1.1. Reaction	78
2.1.2. Analytical protocol	80
2.1.2.1. Monitoring of the photobleaching of RB	81
2.1.2.2. Monitoring of the conversion of $\alpha$ -terpinene	81
2.1.2.3. Determination of the yield of ascaridole	84
2.1.3. General procedure	85
2.2. Description of the different continuous-flow milli-structured photoreactors	87
2.2.1. E-Series UV-150 photochemical reactor of Vapourtec® [Ph <sub>Vap</sub> ]	87
2.2.2. Homemade spiral-shaped photoreactor [Ph <sub>Sp</sub> ]	89
2.2.3. G1 Photo Reactor of Corning® [Ph <sub>G1</sub> ]	98
2.2.4. Summary table	101
2.2.5. Gas-liquid flow	104
3. Mesure de la densité de flux de photon incidente par actinométrie	110
3.1. A revised experimental protocol for implementing the actinometry method	111

3.1.1. Photodissociation of the Reinecke's salt	112
3.1.2. Monitoring of the absorbance of the iron (III) thiocyanate complexes	113
3.1.3. Experimental protocol	114
3.1.4. Validation of the experimental protocol	116
3.1.4.1. Transposition into the benchmark photoreactor	116
3.1.4.2. Establishment of the model for determining the incident photon flux in the torus photoreactor	117
<b>3.2. Implementation of the revised actinometry protocol within the continuous LED-driven spiral-shaped photoreactor (<math>Ph_{sp}</math>) and tentative to approximate the photon flux density</b>	<b>120</b>
3.2.1. Influence of the operating conditions	120
3.2.1.1. Influence of the emitted radiant energy density	120
3.2.1.2. Influence of the tubing length	123
3.2.1.3. Actinometry within a gas-liquid segmented flow	125
3.2.1.4. Influence of the material of the support plate	126
3.2.2. Attempts of modelling for determining the photon flux density within the spiral-shaped photoreactor	127
3.2.2.1. Description of the light path $\delta$	129
3.2.2.2. Mass balance for a normal collimated emission (Assumption n°1)	131
3.2.2.3. Mass balance for a diffuse emission (Assumption n°2)	133
3.2.2.4. Contribution of the reflection phenomenon	136
3.2.3. Experimental data versus "improved" Cartesian 1 D modelling	138
3.2.3.1. Determination of $q_0$ for the configuration {FEP_1; $L_t = 5\text{ m}$ , $3\text{ m}$ or $1,5\text{ m}$ ; aluminum plate}	140
3.2.3.2. Comparison between the aluminum plate and the PMMA plate in terms of $q_0$ {FEP_0.5; $L_t = 6\text{ m}$ , $4\text{ m}$ or $2,4\text{ m}$ }	141
<b>3.3. Conclusion of Chapter 3</b>	<b>142</b>
<b>4. Elaboration de la loi cinétique de la photooxygénation de l'<math>\alpha</math>-terpinène avec le rose de Bengale soluble (phase liquide homogène) et études expérimentales à l'échelle du laboratoire (photoréacteur Vapourtech)</b>	<b>146</b>
4.1. Background and kinetic law	147
4.1.1. Establishment of the overall kinetic law	148

4.1.1.1. Main pathway (formation of ascaridole)	148
4.1.1.2. Pathways for the deactivation of photoexcited Bengal rose	149
4.1.1.3. Pathways for the photobleaching of Bengal rose	149
4.1.1.4. Pathways for the deactivation of singlet oxygen by photophysical processes	150
4.1.2. Theoretical discussion on the parameters driving the critical steps of the photooxygenation	152
4.2. Influence of the operating conditions	154
4.2.1. Preliminary experiments: photobleaching of RB	154
4.2.2. Effect of residence time	156
4.2.3. Effect of the medium absorbance	158
4.2.4. Effect of the mixing in the liquid slugs	162
4.2.5. Effect of the stoichiometric proportion at the reactor's inlet	164
4.2.6. Case of pure oxygen	166
4.3. Conclusion of Chapter 4	167
5. Transposition à la méso-échelle et développement d'outils de modélisation.	170
5.1. Photooxygénation à la méso-échelle	170
5.1.1. Contraintes en termes de fenêtre opératoire	170
5.1.2. Expériences dédiées à l'étude des performances de la photooxygénation	172
5.1.2.1. Large domaine de temps de séjour	173
5.1.2.2. Temps de séjour courts	174
5.1.2.3. Défaut d'oxygène	176
5.1.2.4. Influence des conditions hydrodynamiques	178
5.2. Développement d'outils de modélisation pour la montée en échelle	179
5.2.1. Définition des indicateurs de « performance » d'un photoréacteur & Démarche adoptée	180
5.2.2. Développement des calculs pour l'expression du temps de séjour et du gain cinétique	182
5.2.2.1. Détermination du temps de séjour	182
a) Définition du temps de séjour de la photooxygénation	182
b) Expression de l'irradiance moyenne dans chaque photoréacteur	184

c)	<i>Expression analytique du temps de séjour dans chaque photoréacteur</i>	188
5.2.2.2.	<i>Expression du gain cinétique</i>	190
5.3.	<b><i>Confrontation des modèles avec l'expérience</i></b>	192
5.3.1.	<i>Conditions initiales des expérimentations</i>	192
5.3.2.	<i>Résultats pour le temps de séjour</i>	195
5.3.3.	<i>Résultats pour le gain cinétique</i>	197
5.4.	<b><i>Conclusion du Chapitre 5</i></b>	199
6.	<b>Photooxygénation de l'<math>\alpha</math>-terpinène en présence de photosensibilisateur supporté (colloïdes photosensibles)</b>	202
6.1.	<b><i>Conception et synthèse des photosensibilisateurs supportés (PSS)</i></b>	202
6.1.1.	<i>Contexte</i>	202
6.1.2.	<i>Propriétés et Synthèse des PSS de type microgel</i>	204
6.1.3.	<i>Synthèse des PSS</i>	206
6.2.	<b><i>Caractérisation de PSS@MG-RB</i></b>	211
6.2.1.	<i>Caractéristiques géométriques et efficacité quantique</i>	211
6.2.2.	<i>Évaluation du phénomène de diffusion de la lumière par les PSS</i>	214
6.2.2.1.	<i>Méthode employée</i>	214
6.2.2.2.	<i>Résultats des expériences dans le Turbiscan Lab</i>	216
6.2.2.3.	<i>Perspectives pour identifier correctement l'absorbance de la solution colloïdale</i>	218
6.2.3.	<b><i>Détermination du taux de greffage <math>\mathcal{L}</math></i></b>	220
6.3.	<b><i>Photooxygénation dans les photoréacteurs milli-structurés continus en présence de PSS@MG-RB synthétisés</i></b>	223
6.3.1.	<i>Conditionnement des PSS@MG-RB avant mise en œuvre dans les photoréacteurs milli-structurés continus</i>	223
6.3.2.	<b><i>Photooxygénation dans le photoréacteur spiralé <math>Ph_{sp}</math> [échelle du laboratoire]</i></b>	225
6.3.2.1.	<i>Comparaison de cinétiques entre PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %]</i>	225
6.3.2.2.	<i>Comparaison de cinétiques entre photooxygénation avec RB soluble et PSS@MG-RB</i>	228
6.3.2.3.	<i>Comparaison des niveaux de photo-dégradation en condition de défaut d'oxygène en entrée</i>	229
6.3.2.4.	<i>Réutilisation des PSS après une photooxygénation</i>	232

6.3.3. Photooxygénation dans le Photo Réacteur G1 de Corning® (Ph <sub>G1</sub> ) [méso-échelle]	235
--------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

6.4. Conclusion du Chapitre 6	237
-------------------------------	-----

Conclusion générale & perspectives	240
------------------------------------	-----

Bibliographie	244
---------------	-----

Annexe 1 : spectre d'absorption	258
---------------------------------	-----

Annexe 2 : courbes d'étalonnage pour les analyses par GC	262
----------------------------------------------------------	-----

Annexe 3 : détermination de la densité de flux incident, $q_0$ , par actinométrie, dans le photoréacteur spiralé Ph <sub>Sp</sub> (FEP_1, support en aluminium)	265
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 4 : procédure expérimentale relative à la mise en oeuvre de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinene dans un photoréacteur milli-structuré continu	269
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 5 : estimation du film liquide à la paroi du tube en présence d'un écoulement de Taylor	273
------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 6 : estimation des temps caractéristiques de convection et de diffusion dans les bouchons liquides (slugs) en présence d'un écoulement de Taylor	274
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 7 : courbe d'étalonnage du débitmètre massique gaz utilisé dans le photoréacteur G1 Corning®	275
-----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 8 : efficacités énergétiques	276
-------------------------------------	-----

Annexe 9 : tableau des temps de séjour pour chaque EXP <sub>i</sub> conduite dans les photoréacteurs spiralé et Corning®	279
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 10 : protocoles expérimentaux relatifs à la caractérisation des photosensibilisateurs supportés MG@PSS-RB dans l'éthanol	282
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 11 : stabilité d'une solution colloïdale : théorie DLVO	285
----------------------------------------------------------------	-----

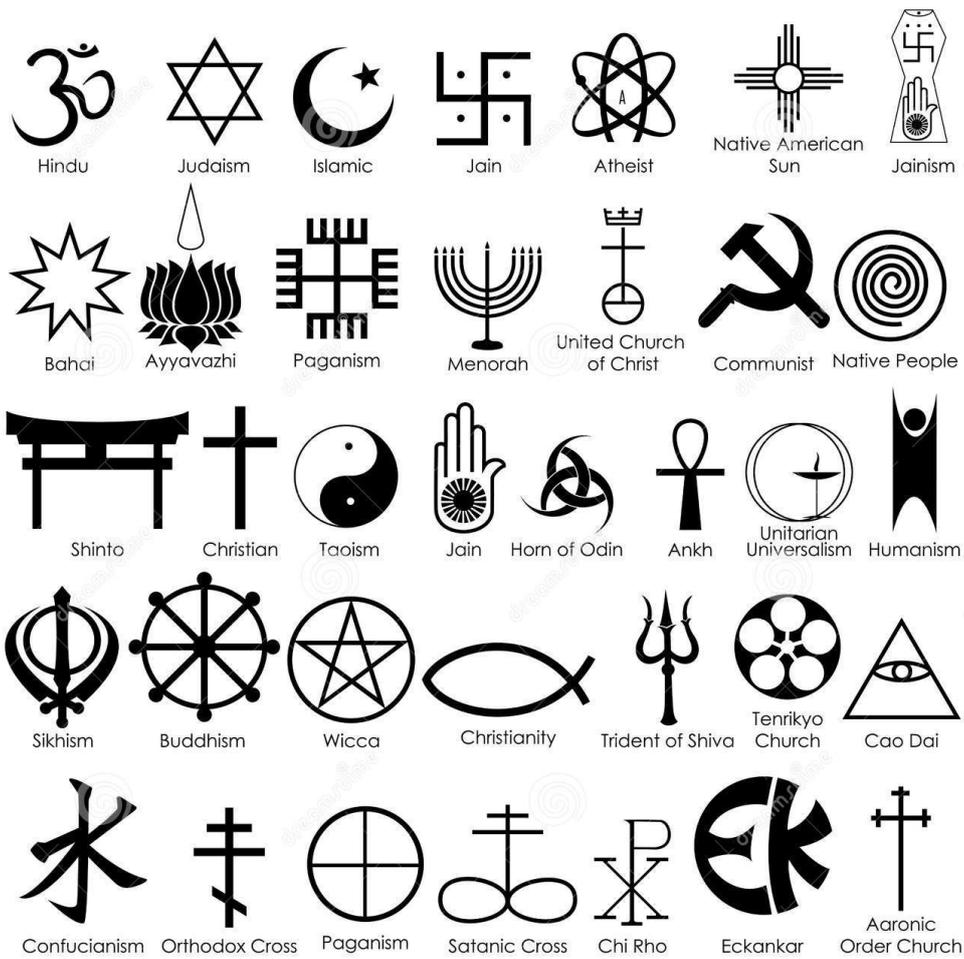
Annexe 12 : résultats du dosage d'atomes iode par ICP-MS (fournis par la Société de sous-traitance) de solution d'éthanol contenant du rose de Bengale soluble	287
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Annexe 13 : résultats obtenus de l'analyse par le Turbiscan Lab	289
-----------------------------------------------------------------	-----





*Photographie du Mont Fuji. Un symbole du Japon.*



*Quelques symboles de communautés.*

## Nomenclature - Table des symboles

<i>alphabet latin</i>	<i>signification</i>	<i>unité</i>
$A_\lambda$	Absorbance mesurée à la longueur d'onde $\lambda$	(-)
$\mathcal{A}$	Probabilité d'absorption de photon	(-)
$\mathcal{A}_C$	Probabilité d'absorption de photon en irradiation normale collimatée (1 D)	(-)
$\mathcal{A}_D$	Probabilité d'absorption de photon en irradiation diffus Lambertienne (1 D)	(-)
$\bar{A}$	Absorbance calculée à partir du coefficient d'extinction molaire $\bar{\kappa}_{molécule}$	(-)
$a_{light}$	Surface spécifique d'irradiation	$m^{-1}$
$C_{molécule}$	Concentration molaire de la <i>molécule</i>	$mol.m^{-3}$ ou $mol.L^{-1}$
$C_{molécule}^*$	Concentration massique de la <i>molécule</i>	$kg.m^{-3}$
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide	$m.s^{-1}$
$d_e$	Diamètre externe du tube	m
$d_f$	Épaisseur du film liquide en écoulement de Taylor	m
$d_i$	Diamètre interne du tube	m
$d_{pen}$	Distance caractéristique de pénétration de la lumière	m
$d_{sp}$	Distance initiale de la spirale constituant le photoréacteur spiralé	m
$d_{space}$	Distance séparant deux spires de la spirale constituant le photoréacteur spiralé	m
$d^0$	Rapport entre la distance $d_{pen}$ et la distance $\bar{\delta}$	(-)
$\mathcal{d}_{O_2}$	Masse volumique du dioxygène	$kg.m^{-3}$
$E$	Irradiance du milieu	$mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$E_R$	Irradiance du milieu dans le cas de la photodissociation du sel de Reinecke	$mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$E_{RB}$	Irradiance du milieu dans le cas de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène	$mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$E_{RB,D}$	Irradiance du milieu dans le cas de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène avec irradiation diffuse Lambertienne	$mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$e_{molécule}^a$	Vitesse locale volumétrique d'absorption de photons par la <i>molécule</i>	$mol_{photon}.m^{-3}.s^{-1}$
$F_{molécule}$	Flux molaire de la molécule à l'entrée du réacteur	$mol.s^{-1}$
$F_0$	Flux de photon incident	$J.s^{-1}$ ou $mol_{photon}.s^{-1}$
$F_{photon}$	Flux de photon émis par la source de lumière	$J.s^{-1}$ ou $mol_{photon}.s^{-1}$
$f$	Ratio du débit molaire entre $O_2$ et $\alpha T$ à l'entrée du photoréacteur	(-)
$f_d$	Fraction noire dans le volume du photoréacteur	(-)
$f_\lambda^{LED}$	Fonction de distribution spectrale de la densité de puissance radiante émise par la source de LED	(-)
$\mathcal{G}_{\tau_{\alpha T}}$	Gain cinétique (rapport de temps de séjour)	(-)
$h$	Constante de Planck	$J.s$

$I_\lambda$	Densité de puissance radiante (ou luminance)	$J.m^{-2}.s^{-1}$
$I_{P_{45}}^{\%}$	Pourcentage de l'énergie radiante incidente rétrodiffusée à 45 degrés	(-)
$I_{T_{180}}^{\%}$	Pourcentage de l'énergie radiante incidente transmise à 180 degrés (en ligne droite)	(-)
$J_\lambda$	Énergie diffusée dans le volume provenant de toutes les directions	$J.s^{-1}.m^{-3}$
$J_{ech}$	Intégrale de recouvrement des orbitales	(-)
$j_G$	Vitesse superficielle du gaz à l'entrée du photoréacteur	$m.s^{-1}$
$j_L$	Vitesse superficielle du liquide dans le photoréacteur	$m.s^{-1}$
$K_e$	Constante de l'autoprotolyse de l'eau	(-)
$K_{f,n}^{Complexe}$	Constante de formation du <i>Complexe</i> au $n^{ième}$ équilibre	(-)
$k$	Constante de vitesse	$s^{-1}$
$k_M$	Partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe du matériau M	(-)
$L_b$	Longueur de bulle dans un écoulement de Taylor	m
$L_t$	Longueur de tube pour un photoréacteur tubulaire	m
$L_s$	Longueur des poches (ou <i>slug</i> ) liquides dans un écoulement de Taylor	m
$\mathcal{L}$	Taux de greffage en RB	$mol_{RB}.g^{-1}MG_{sec}$
$P$	Pression à l'entrée du photoréacteur	Pa
$\mathcal{P}_{Asc}$	Productivité en ascaridole	$mol.s^{-1}$
$p$	Pureté en masse (ou pourcentage massique)	(-)
$Q_G$	Débit volumique de gaz à l'entrée du photoréacteur	$m^3.s^{-1}$ ou $mL.min^{-1}$
$Q_L$	Débit volumique de liquide dans le photoréacteur	$m^3.s^{-1}$ ou $mL.min^{-1}$
$p$	Fonction de distribution des directions des photons	(-)
$q$	Ratio des débits volumiques (gaz sur liquide) à l'entrée du photoréacteur	(-)
$q_0$	Densité de flux de photon incidente	$J.m^{-2}.s^{-1}$ ou $mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$q_r$	Densité de flux de photon reçue à la paroi externe du photoréacteur	$J.m^{-2}.s^{-1}$ ou $mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$q_{r,t}$	Densité de flux de photon transmis à la paroi interne du photoréacteur	$J.m^{-2}.s^{-1}$ ou $mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$q_r^{LICOR}$	Densité de flux de photon reçue à la paroi externe mesurée par le capteur LI-COR®	$J.m^{-2}.s^{-1}$ ou $mol_{photon}.m^{-2}.s^{-1}$
$M_{molécule}$	Masse molaire de la <i>molécule</i>	$g.mol^{-1}$
$m_M$	Indice de réfraction complexe du matériau M	(-)
$n_M$	Partie réelle de l'indice de réfraction complexe du matériau M	(-)
$N_A$	Nombre d'Avogadro	$mol^{-1}$
$N_{ADV,0}$	Ratio molaire de la quantité de réticulant ADV par rapport aux quantités de monomères introduites	(-)
$N_p$	Fraction volumique de particule (de PSS@MS-RB)	(-)

$N_{VB-RB,0}$	Ratio molaire de la quantité de VB-RB par rapport aux quantités de monomères introduites	(-)
$\mathcal{R}$	Constante des gaz parfaits	Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$R_B$	Rayon de Bohr	m
$R_{PS-O_2}$	Distance entre le photosensibilisateur et l'oxygène singulet	m
$R_s$	Rayon de courbure de la spirale constituant le photoréacteur spiralé	m
$\mathcal{R}_G$	Efficacité énergétique du procédé	(-)
$\mathcal{R}_P$	Efficacité énergétique du photoréacteur	(-)
$r_{\alpha T}$	Vitesse (locale) volumétrique de consommation de l' $\alpha$ -terpinène	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
$r_R$	Vitesse (locale) volumétrique de consommation du sel de Reinecke	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
$S_{light}$	Surface irradiée du photoréacteur	m <sup>2</sup>
$\mathcal{S}_{molécule}$	Aire du signal de la <i>molécule</i> obtenue par analyse GC/FiD	pA.min <sup>-1</sup>
$T$	Température à l'entrée du photoréacteur	K
$\mathcal{T}$	Probabilité de transmission de photon	(-)
$\mathcal{T}_C$	Probabilité de transmission de photon en irradiation normale collimatée (1 D)	(-)
$\mathcal{T}_D$	Probabilité de transmission de photon en irradiation diffus Lambertienne (1 D)	(-)
$V_{reaction\ medium}$	Volume du milieu réactionnel ajouté dans le pilulier pour l'analyse GC/FiD	m <sup>3</sup> ou mL
$V_f$	Volume du film liquide dans un écoulement de Taylor	m <sup>3</sup> ou mL
$V_L$	Volume occupé par le liquide dans le photoréacteur	m <sup>3</sup> ou mL
$V_{LS}$	Volume des bouches liquides dans un écoulement de Taylor	m <sup>3</sup> ou mL
$V_{IS}$	Volume de la solution d'étalon interne ajouté dans le pilulier pour l'analyse GC/FiD	m <sup>3</sup> ou mL
$V_{Ph}$	Volume du photoréacteur	m <sup>3</sup> ou mL
$Y_{Asc}$	Rendement en ascaridole	(-)

<i>ελληνικό αλφάβητο (alphabet grec)</i>	<i>σήμανση (signification)</i>	<i>μονάδα (unité)</i>
$\alpha_R$	Coefficient d'absorption linéique du sel de Reinecke	m <sup>-1</sup>
$\alpha_{RB}$	Coefficient d'absorption linéique du rose de Bengale	m <sup>-1</sup>
$\Delta$	Pour caractériser une élévation de la température du milieu réactionnel	(-)
$\delta$	Distance optique	m
$\bar{\delta}$	Distance optique caractéristique	m
$\epsilon_\lambda$	Coefficient linéique d'émission du milieu	m <sup>-1</sup>
$\epsilon_{G,V}$	Fraction volumique de gaz dans le volume du photoréacteur	(-)
$\epsilon_{\lambda,molécule}$	Coefficient d'extinction molaire décadique de la <i>molécule</i> à la longueur d'onde $\lambda$	m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> ou L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>

$\kappa_{\lambda, \text{molécule}}$	Coefficient d'extinction molaire de la <i>molécule</i> à la longueur d'onde $\lambda$	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\bar{\kappa}_{\text{molécule}}$	Coefficient d'extinction molaire de la <i>molécule</i> prenant en compte le spectre d'émission de la source de lumière	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\Lambda$	Taux de dilution	(-)
$\lambda$	Longueur d'onde	m
$\theta$	Angle polaire (en coordonnée cylindrique)	rad
$\tau$	Temps de séjour	s
$\tau_{\text{conv}}$	Temps caractéristique de convection en écoulement de Taylor	s
$\tau_{\text{diff}}$	Temps caractéristique de diffusion en écoulement de Taylor	s
$\tau_{\text{MIN}}$	Temps de séjour minimal atteignable dans le Photo Réacteur G1	s
$\tau_{\text{MAX}}$	Temps de séjour maximal atteignable dans le Photo Réacteur G1	s
$\nu$	Fréquence de la lumière	$\text{s}^{-1}$
$\vartheta_{\text{molécule}}$	Ratio apparent de facteur de réponse de la <i>molécule</i>	(-)
$\Phi_{\text{O}_2, \text{PSS}}$	Efficacité de formation de l'oxygène singulet par le photosensibilisateur (Eq. (4.43))	$\text{mol} \cdot \text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$
$\Phi_{\alpha\text{T}}$	Efficacité quantique de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène (Eq. (4.24))	$\text{mol} \cdot \text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$
$\Phi_{\text{R}}$	Efficacité quantique de la photodissociation du sel de Reinecke	$\text{mol} \cdot \text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$
$\varphi_{\text{O}_2}$	Nombre caractérisant la compétition entre la réaction de photodégradation du RB et de formation d'ascaridole	(-)
$\varphi_{\text{RB}}$	Nombre caractérisant la compétition entre la réaction de photodégradation du RB et les processus de désactivation physique du RB	(-)
$\rho_i$	Coefficient de réflexion à la <i>i</i> <sup>ème</sup> interface	(-)
$\sigma_{\lambda}$	Coefficient linéique de diffusion	$\text{m}^{-1}$
$\mu$	Cosinus directeur entre la direction de propagation et l'axe (Oz)	(-)
$\chi_{\alpha\text{T}}$	Conversion en $\alpha$ -terpinène	(-)
$\chi_{\text{R}}$	Conversion en sel de Reinecke	(-)
$\chi_{\text{RB}}$	Taux de photo-dégradation du rose de Bengale	(-)

الأبجدية العربية ( <i>alphabet arabe</i> )	المعنى ( <i>signification</i> )	وحدة القياس ( <i>unité</i> )
ل	Chemin optique en coordonnée curviligne	m

<i>Symbole</i>	
Al	Aluminium
Asc	Ascaridole
$\alpha$ T	$\alpha$ -terpinène
Eu	Eucalyptol
$O_2^-$	Anion superoxyde
$^1O_2$	Oxygène singulet
PMMA	Poly(méthyl métacrylate)
PS	Photosensibilisateur
PSS	Photosensibilisateur supporté
PSS@MG-RB	Photosensibilisateur supporté à base polymérique (synthèse réalisée par Dr. L. Petrizza sous la supervision de Dr. M. Save et Dr. S. Lacombe, IPREM)
PSS@Si-RB	Photosensibilisateur supporté à base silice (synthèse réalisée par Dr. L. Petrizza sous la supervision de Dr. M. Save et Dr. S. Lacombe, IPREM)
$^1PS^*$	État excité singulet du PS
$^3PS^*$	État excité triplet du PS
pC	p-Cymène
R	Sel de Reinecke
RB	Rose de Bengale (soluble)

<i>abréviation</i>		<i>unité</i>
Ph	Photoréacteur	
LED (en) / DEL (fr)	Diode électroluminescente	
STY <sub>AIR</sub>	<i>Space Time Yield</i> pour une réaction de photooxygénation opérant avec de l'air	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
STY <sub>O<sub>2</sub></sub>	<i>Space Time Yield</i> pour une réaction de photooxygénation opérant avec de l'oxygène pur	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>



# Introduction générale

La **photochimie préparative** est un outil puissant en synthèse organique, donnant accès à des produits de haute complexité moléculaire (*e. g.* structures polycycliques ou fortement fonctionnalisées), pas ou difficilement accessibles par les voies classiques, et cela selon des chemins réactionnels sélectifs, propres et courts [1]. Malgré cet énorme potentiel, la transposition industrielle demeure limitée, essentiellement pour des verrous scientifiques et technologiques (extrapolation des sources lumineuses et des réacteurs, conditions de similitude lors du changement d'échelle). Depuis quelques années, on assiste à une *renaissance* de la photochimie préparative, liées au contexte de la chimie verte et de l'intensification des procédés, mais également à l'émergence de nouvelles technologies de sources lumineuses et de réacteurs. Les technologies microstructurées continues offrent, outre les avantages classiques liés à la micro/milli-échelle, des avantages spécifiques tels qu'(i) une meilleure pénétration de la lumière dans le milieu réactionnel, (ii) une illumination homogène des surfaces optiques, (iii) un contrôle aisé du temps d'irradiation, (iv) une plus grande flexibilité en termes de dimensionnement. Ainsi, depuis quelques années, un intérêt croissant se manifeste pour la *flow photochemistry*, domaine essentiellement investi par la communauté des photochimistes organiciens dont l'objectif est de synthétiser quelques (milli)grammes de produits [2]–[4].

Au regard de ce contexte, les travaux de recherche qui sont développés depuis quelques années dans le Département STPI du LGC, en collaboration avec le LCC, ont pour objectifs généraux :

- d'une part, d'évaluer les bénéfices des technologies microstructurées continues pour la mise en œuvre de réactions photochimiques ;
- et d'autre part, de développer des méthodologies génériques (expériences *ad hoc* et modélisations) permettant d'aborder de manière raisonnée le changement d'échelle d'un équipement de laboratoire vers un équipement compatible avec une production industrielle (*smart scale-up*), en incluant les problématiques de passage batch-continu.

D'un point de vue scientifique, l'enjeu est de formaliser le couplage entre le transfert radiatif, les phénomènes de transfert et la cinétique photochimique.

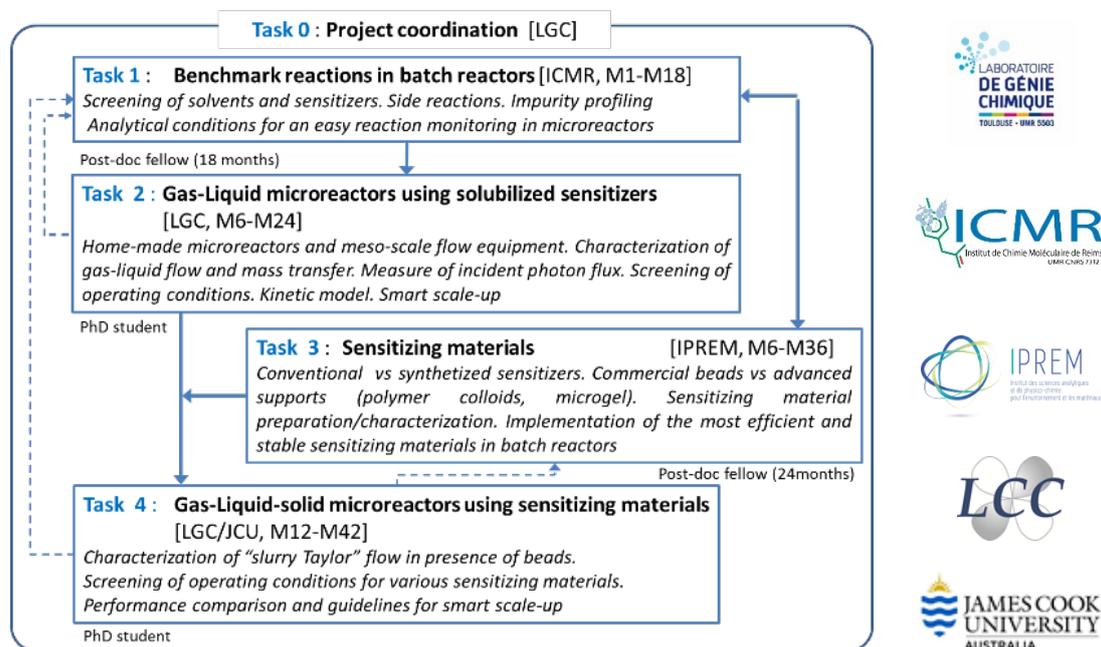
Des premières contributions ont été apportées dans le cadre de la **thèse de Tristan Aillet** (2011-2014) : conception d'un microréacteur *benchmark* de laboratoire (*spiral-shaped microreactor*) éclairé par des LED, mesure de la densité de flux de photons incidente par actinométrie (ferrioxalate de potassium), modélisation 1 D pour prédire les performances de réactions photochimiques simples (photocycloaddition [2+2], composé photochromique), modélisation 2 D pour comprendre l'influence du mélange transverse en présence d'absorption compétitive de photons par le réactif et par le produit [5]–[9].

Dans le cadre du projet ANR-15-CE07-0008 PICPOSS (2016-2019), dans lequel s'inscrit ce travail de doctorat, il s'agit d'étendre les outils et méthodes jusque-là développés aux réactions de **photooxygénations sensibilisées** dont les domaines d'applications concernent les industries du parfum, des arômes et pharmaceutiques (artémisinine). Ces réactions sont basées sur l'utilisation de l'oxygène singulet généré par photosensibilisation du dioxygène moléculaire, dans le domaine du visible et en présence d'un photosensibilisateur organique (colorant). Industriellement, des réacteurs batch (*e. g.* colonnes à bulles) sont classiquement mis en œuvre avec une boucle de recirculation, éclairés par des lampes à mercure ; les limitations physiques y sont nombreuses et les enjeux liés à la sécurité du procédé importants (systèmes de refroidissement intensifs, solvants chlorés, formation d'intermédiaires peroxydes).

L'idée phare du **projet PICPOSS** est de proposer des technologies microstructurées continues éclairées par des LED comme des technologies sûres et énergétiquement efficaces pour accroître les rendements et les sélectivités de ces réactions d'intérêt industriel. La synthèse et la mise en œuvre de photosensibilisateurs supportés, transportés par le milieu réactionnel au sein de ces technologies, constitue le second axe de recherche fort de ce projet ; sa vocation est double : d'une part mettre en place une stratégie de réduction des opérations de séparation aval, et d'autre part développer un nouveau concept de photooxygénation où seront notamment utilisés des solvants éco-compatibles. Par ce projet, il s'agit de développer un nouveau procédé qui serait capable de pallier aux problèmes de sécurité et de coût des technologies actuelles (réacteurs batch, lampes à mercure énergivores), et d'ouvrir ainsi des nouvelles opportunités pour la production industrielle de molécules d'intérêt par photooxygénation sensibilisée.

Pour atteindre ces objectifs (ambitieux !), le **consortium du projet** a réuni différents domaines d'expertise (génie des procédés et intensification des procédés, synthèse organique, photochimie mécanistique et appliquée, photosensibilisateur supporté, science des polymères, photochimie en continu). Les différents partenaires sont : LGC UMR 5503 (R. Radjabalou, K. Loubière, J-F. Blanco), ICMR UMR 7312 Reims (C. Michelin, N. Hoffmann), IPREM UMR 5254 Pau (L. Petrizza, S. Lacombe, M. Save), LCC UPR 8241 Toulouse (O. Dechy-Cabaret) et James Cook University (M. Oelgemöller) en tant que partenaire étranger.

Le programme scientifique du projet PICPOSS est schématisé à la page suivante :



Il est composé de **quatre tâches**. La tâche 1 est ciblée sur la mise en œuvre en réacteur batch de la (ou des) réaction(s) de photooxygénation choisies. Des solvants éco-compatibles sont en particulier étudiés et divers photosensibilisateurs testés. La tâche 2 concerne d'une part la caractérisation des microréacteurs (notamment en termes de flux de photons incident), et d'autre part la transposition des réactions en microréacteurs dans le cas où le photosensibilisateur est solubilisé dans le milieu réactionnel. La préparation et la caractérisation des matériaux sensibilisés font l'objet de la tâche 3. Des photosensibilisateurs commerciaux ou synthétisés à façon sont tout d'abord fixés en surface de billes de silice. Ensuite, des systèmes colloïdaux (microgel) sont synthétisés afin d'accroître l'aire d'échange et/ou de permettre une fonctionnalisation au cœur du matériau. Tous les matériaux sont caractérisés et les rendements quantiques de production en oxygène singulet déterminés. Seuls les plus performants et les plus stables sont testés en réacteurs batch en vue d'une mise en œuvre en microréacteurs. La tâche 4 a pour but d'évaluer l'influence des conditions opératoires et de définir le domaine opératoire conduisant à une maximisation des rendements/sélectivités. Finalement, à partir de la base de données collectées, il sera possible d'effectuer une comparaison des performances obtenues dans les divers réacteurs (batch, microréacteurs, équipement à méso-échelle), selon si le photosensibilisateur est solubilisé ou supporté. Ces données, couplées à des outils de modélisation, devraient permettre d'établir une stratégie générique de changement d'échelle raisonnée et de parvenir à une preuve de concept.

**Le travail de doctorat présenté dans ce mémoire se focalise essentiellement sur les tâches 2 et 4 qui sont par ailleurs en forte interaction avec les deux autres tâches.**

Le mémoire de ce travail de doctorat a été structuré en 6 Chapitres ;

**Chapitre 1.** Un état des connaissances sur la photooxygénation en général, les photosensibilisateurs et les photoréacteurs continus micro- millistructurés sera présenté. Cela permettra de positionner les travaux visés, de définir précisément les objectifs et de sélectionner la photooxygénation d'étude.

**Chapitre 2.** Dans ce Chapitre, y seront exposées les deux entités fondamentales pour l'accomplissement des objectifs de la thèse.

D'une part, le système de la photooxygénation sera décrit. La description inclura le schéma réactionnel général, les conditions opératoires et les méthodes analytiques pour le suivi de la conversion et de la dégradation du photosensibilisateur. D'autre part, différents photoréacteurs milli-structurés continus seront utilisés pour établir une large base de données expérimentales nécessaire à la validation des outils de modélisation développé ; il s'agit

- du photoréacteur de la société Vapourtec®
- du photoréacteur développé par le Laboratoire de Génie Chimique (non commercialisé)
- du Photo Réacteur G1 de la société Corning®

**Chapitre 3.** Une condition nécessaire pour aborder une modélisation de photoréacteur est d'évaluer la quantité effective de photons pénétrant dans le volume, c'est-à-dire la densité de flux de photon incidente  $q_0$  . Cette grandeur peut être déterminée par une méthode d'actinométrie. Dans ce Chapitre, un nouveau protocole expérimental d'actinométrie utilisant le sel de Reinecke sera développé, d'abord mis en place dans un photoréacteur parfaitement caractérisé (non utilisé pour la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène) pour valider la procédure, et ensuite employé dans un photoréacteur milli-structuré continu de laboratoire.

**Chapitre 4.** Une mise en œuvre expérimentale de la photooxygénation choisie, à l'échelle laboratoire, en utilisant un photosensibilisateur soluble sera effectuée. L'objectif est double : d'une part établir la loi cinétique de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène et d'autre part, étudier l'influence de différents paramètres opératoires. Cette étude contribuera à collecter des données expérimentales pour enrichir la compréhension des couplages des phénomènes et alimenter les futures modélisations.

**Chapitre 5.** Dans ce Chapitre, la photooxygénation sera transposée à plus haute échelle dans le Photo Réacteur G1 de Corning®. A la suite des expérimentations, sur la base de la littérature et des données expérimentales collectées, des premiers modèles de représentation pourront être établis ayant pour but de formaliser le couplage des phénomènes, d'estimer les performances en sortie des photoréacteurs employés et d'appréhender la montée en échelle dans des technologies intensifiées continues.

**Chapitre 6.** Le dernier axe majeur de ce travail de thèse y sera présenté : il a trait à la mise en œuvre de la photooxygénation utilisant un photosensibilisateur supporté à deux échelles, dans le photoréacteur spiralé et dans le photoréacteur de Corning®.



# 1. État des connaissances

## 1.1. Généralités sur la photooxygénation

Les réactions de photooxygénation concernent les réactions où des molécules de dioxygène sont d'abord portées à un état d'énergie supérieur par rapport à l'état fondamental par voie photochimique (absorption de photons), et réagissent ensuite avec un substrat organique ou un matériau biologique. Cette réaction est généralement diphasique, gaz-liquide, où le dioxygène est dispersé au sein du milieu réactionnel sous forme de bulles. Les ouvrages de référence traitant de ces réactions photochimiques ont pour habitude de distinguer deux types de mécanisme de photooxygénation ; d'une part la photooxygénation de type I, et d'autre part, la photooxygénation de type II [10], [11].

- La photooxygénation de type I implique **l'anion superoxyde**, noté  $O_2^-$ , formé par voie photochimique (photosensibilisation) pouvant s'impliquer dans une multitude de types de réactions (*e. g.* réaction d'oxydation, de réduction, de substitution nucléophile ou encore de complexation). Une équation de réaction généralisée est proposée à l'Eq. (1.1) [10].

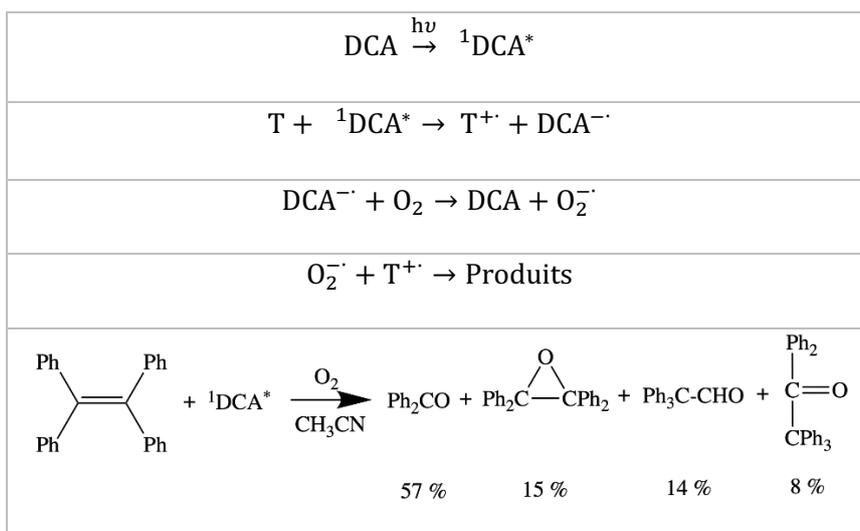


Où A est une molécule.

Le *processus de photosensibilisation* est une méthode d'activation d'une molécule par transfert d'énergie radiative. Elle implique donc un échange entre un réactif  $R_D$  dit donneur d'une énergie préalablement acquise par absorption de la lumière incidente et un réactif accepteur  $R_A$  qui absorbe l'énergie de  $R_D$  par un mécanisme de transfert d'énergie.

Un exemple de réaction de photooxygénation de type I est illustré au Tableau 1.1. Il expose la photooxygénation du tétraphényléthylène (T) dans l'acétonitrile. Le composé 9,10-dicyanoanthracène (DCA) en absorbant la lumière incidente, (rôle de photosensibilisateur), monte en énergie et permet la génération du radical  $DCA^{\cdot-}$  par transfert d'énergie avec T. Par la suite,  $DCA^{\cdot-}$  réagit avec le dioxygène pour former l'anion  $O_2^-$  où ce dernier réagit finalement avec  $T^+$ .

**Tableau 1.1.** Illustration du mécanisme réactionnel de la photooxygénation du tétraphényléthylène (A)



- Dans la voie réactionnelle de la photooxygénation de type II, la molécule de dioxygène est activée par transfert d'énergie ou absorption de la lumière incidente. L'état excité obtenu est appelée **oxygène singulet** et notée  ${}^1O_2$ , capable de réagir rapidement et sélectivement sur une molécule chimique. Une équation de réaction généralisée est alors proposée à l'Eq. (1.2).



Où M est une molécule.

Les deux types de photooxygénation sont clairement des réactions de photooxydation qui désignent des réactions où l'oxygène activé oxyde une molécule (perte d'électrons). Néanmoins précisons qu'au regard de la sémantique du mot « photooxygénation » (*i. e.* réaction au cours de laquelle une molécule de dioxygène est incorporée au sein d'une molécule au moyen d'une interaction du milieu réactionnel avec la lumière), seul le mécanisme type II devrait être rigoureusement qualifié de photooxygénation.

*Le travail de thèse s'est focalisé sur l'étude de réactions mettant en jeu un mécanisme de type II. Pour alléger l'écriture, l'appellation photooxygénation sera utilisée dans la suite du mémoire pour désigner la photooxygénation de type II.*

La multiversité des réactions de photooxygénation, illustrée dans la section 1.1.1., témoigne de l'intérêt de cette voie réactionnelle pour la synthèse organique. Ensuite, la section 1.1.2. s'attachera à présenter les différentes techniques pour générer l'oxygène singulet.

### 1.1.1. Les réactions de photooxygénation

Historiquement, la réactivité de l'oxygène singulet,  $^1\text{O}_2$ , a été observée sur des molécules ayant des doubles liaisons carbone-carbone [12], [13]. Trois types de réaction peuvent être proposés [10] : les cycloadditions [2 + 2] (Eq. (1.3)), les cycloadditions [4 + 2] (Eq. (1.4)), conduisant respectivement à la formation de 1,2- ou de 1,4-endoperoxydes, et les réactions éne lorsque l'alcène contient au moins un hydrogène allylique, conduisant à l'obtention d'un hydroperoxyde (Eq. (1.5)).



La recherche de la réactivité de l'oxygène singulet a été ensuite étendue sur d'autres classes de molécule et présentée en particulier par Clennan et Pace [14]. Quelques exemples de réaction sont présentés dans le Tableau 1.2. Par exemple, l'oxygène singulet est capable d'interagir

- avec des molécules possédant un hétéroatome telles que des composés organosulfurés (Eq. (1.6)), des composés organophosphorés (Eq. (1.7)), ou des complexes métalliques (Eq. (1.8))
- ou avec des molécules possédant un hétérocycle telles que des furanes, benzofuranes, pyrroles (Eq. (1.9)), indoles, thiophènes, oxazoles (Eq. (1.10)), imidazoles, thiazoles. Notons que dans les Eqs. (1.9) et (1.10), la première étape est une cycloaddition [4+2] de l'oxygène singulet sur l'hétérocycle comme présenté dans l'Eq. (1.4). Le 1,4-endoperoxyde ainsi généré subit ensuite des réarrangements conduisant aux produits indiqués dans le Tableau 1.2. (mécanisme non détaillé).

Ainsi, au regard des possibilités de synthèse qu'offre l'oxygène singulet, *l'étude va être désormais restreinte à la réaction d'addition de l'oxygène sur une (ou deux) double(s) liaison(s) carbone-carbone (C=C) (Eqs. (1.3), (1.4) et (1.5)). Certains produits issus de ces trois photoréactions sont des précurseurs utilisés en synthèse, comme montré à la sous-section 1.1.2.1.*

**Tableau 1.2.** Exemples de réaction de photooxygénation de type II.

	(1.6)	<i>Photooxygénation d'hydroxyde de sulfure</i> [15]
	(1.7)	<i>Photooxygénation de la tris(p- méthoxy- phényl)phosphine</i> [16]
	(1.8)	<i>Photooxygénation d'un complexe d'iridium</i> [17]
	(1.9)	<i>Photooxygénation d'un pyrrole</i> [18]
	(1.10)	<i>Photooxygénation d'un oxazole</i> [19]

## 1.1.2. Photooxygénation d'étude : addition d'oxygène sur une (ou deux) liaison(s) C=C (conjuguées)

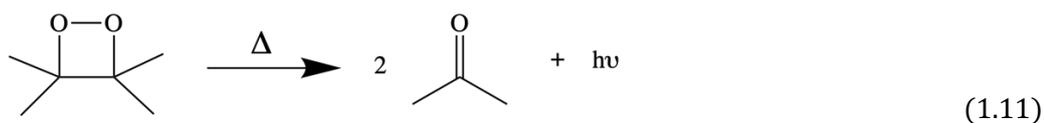
### 1.1.2.1. Possibilités de synthèse

Le Tableau 1.3 illustre différentes réactions d'addition d'O<sub>2</sub> sur des doubles liaisons C=C. Force est de constater que l'addition d'oxygène sur une liaison C=C par voie photochimique donne la possibilité d'accéder à une multitude de familles de produits ; *e. g.* endoperoxyde (Eqs. (1.12), (1.13), (1.14)), hydroperoxyde (Eq. (1.18), (1.19)), ou encore alcool après réduction (Eqs. (1.20), (1.21)) et cétone après transformation des hydroperoxydes correspondants (Eqs. (1.15) et (1.17)).

- Parmi les cycloadditions [4 + 2], l'oxygénation de dérivés de naphthalène et d'anthracène (Eqs. (1.12) et (1.13)) est classiquement utilisée pour piéger efficacement l'oxygène singulet et

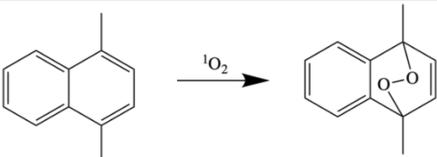
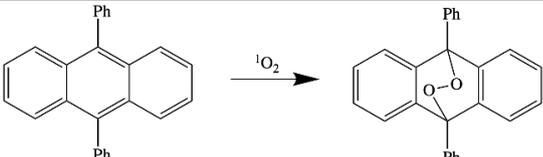
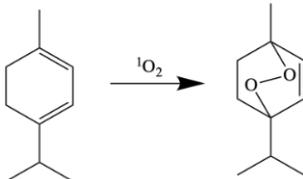
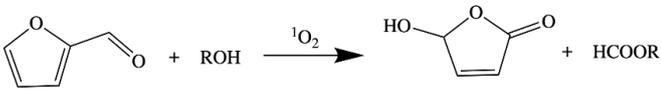
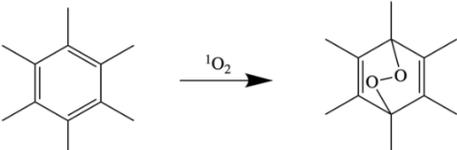
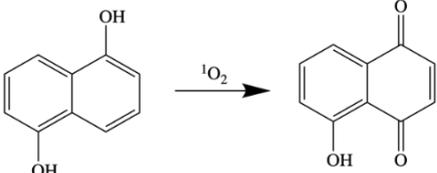
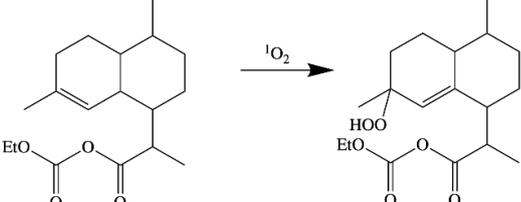
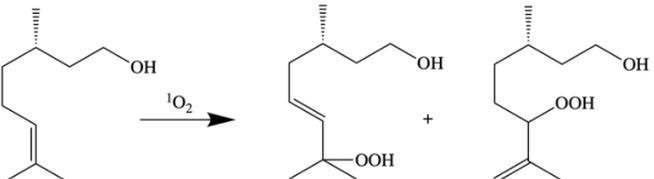
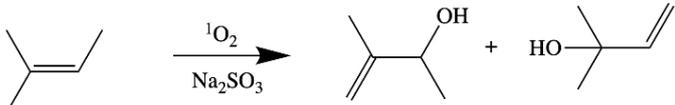
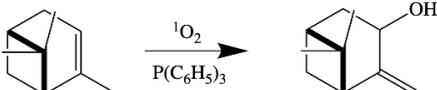
permet alors d'acquérir des données sur la cinétique d'addition d'oxygène sur les composés cycliques [20]–[22]. L'ascaridole obtenue par photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) est un endoperoxyde qui présente des propriétés vermifuges et a été identifié comme précurseur pour la synthèse de produit antipaludique [23] et pour la synthèse de 1,2,3,4-tétraols qui est une structure moléculaire présente dans des produits naturels [24]. La photooxygénation du furfural, issue de la fragmentation d'hémicellulose de déchets de l'agriculture, donne le 5-hydroxyfuranone (Eq. (1.15)) qui est aussi un important précurseur pour la synthèse organique [25].

- Parmi les réactions ène, la juglone synthétisée à partir de la 1,5-dihydroxynaphthalène (Eq. (1.17)) est un important précurseur utilisé pour plusieurs synthèses [26]–[30]. La photooxygénation de l'anhydride d'acide dihydroarthémiquique permet l'obtention d'un précurseur pour la synthèse de l'artémisinine, un puissant antipaludique (Eq. (1.18)). Les produits de réaction issus de la photooxygénation du citronellol (Eq. (1.19)) sont des précurseurs pour la synthèse de l'oxyde de rose utilisé dans le secteur de la parfumerie. La photooxygénation de l' $\alpha$ -pinène (Eq. (1.21)) permet d'obtenir la pinocarveol, un précurseur important, pour la synthèse de la diphenylphosphinite, un ligand chiral [31].
- Peu d'exemples de cycloadditions [2 + 2] sont mentionnés dans la littérature. Citons les décompositions thermiques de certains produits formés par cycloaddition [2 + 2] qui conduisent à la formation de cétone. Par exemple, la décomposition thermique du tétraméthyl-1,2-dioxétane (formation décrite à l'Eq. (1.3)) forme la propanone (Eq. (1.11)) qui permet à cette voie d'être une bonne alternative à l'ozonolyse.

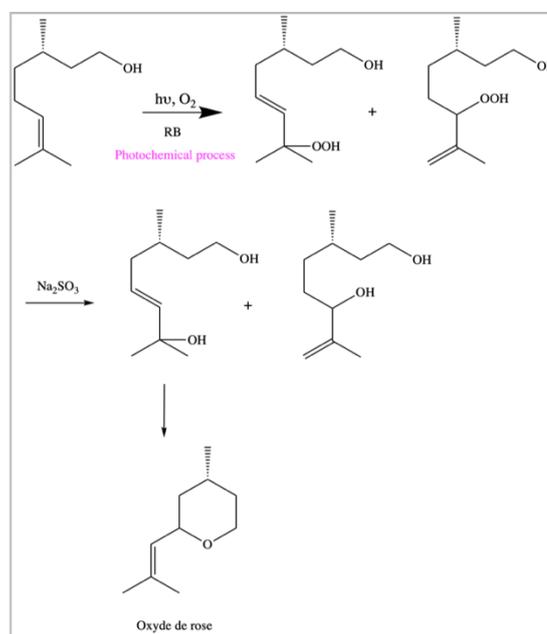
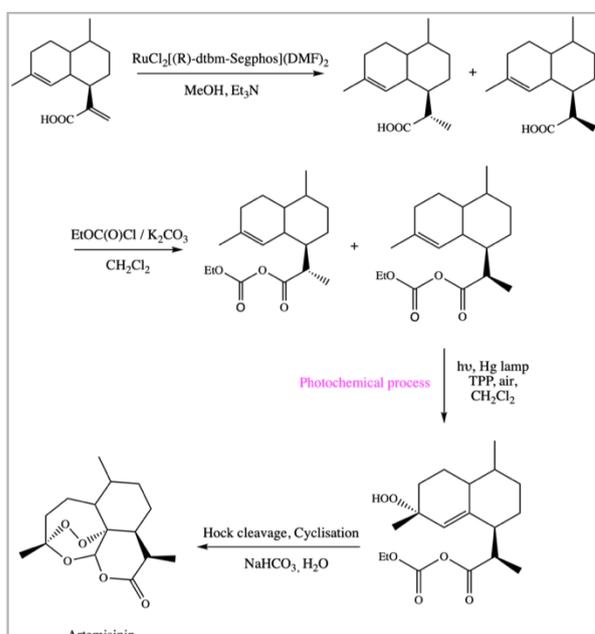


Ainsi, les produits de réaction de photooxygénation sont souvent des précurseurs mise en œuvre pour la synthèse de molécules d'intérêt, en particulier dans le domaine de la pharmacie et de la cosmétique.

**Tableau 1.3.** Exemples d'additions d'oxygène singlet sur une double liaison C=C.

	(1.12) [32]	
	(1.13) [32]	
	(1.14) [33]	<i>Cycloaddition [4 + 2]</i>
	(1.15) [34]	
	(1.16) [35]	
	(1.17) [34]	
	(1.18) [36]	
	(1.19) [33]	<i>Réaction ène</i>
	(1.20) [33]	
	(1.21) [33]	

Des procédés industriels mettant en œuvre une étape de photooxygénation sur une double liaison C=C existent [37]. On peut citer d'une part le procédé de fabrication d'oxyde de rose (procédé Dragoco, Symrise) [38]. Des réacteurs cylindriques de six mètres de haut, fonctionnant en régime discontinu où une lampe à vapeur de mercure (5000 W) est placée au centre du volume du réacteur (voir Figure 1.1), permettent la synthèse des deux précurseurs hydroperoxydes (Eq. (1.19)). La production annuelle d'oxyde de rose est supérieure à cent tonnes. D'autre part, un procédé pour la photooxygénation de l'anhydride d'acide dihydroarthémisinique (Eq. (1.18)) a été mis en place par la société Sanofi pour la synthèse à grande échelle de l'artémisinine (60 t/an). Le réacteur à bulle de l'étape de photooxygénation utilise une lampe à vapeur de mercure et est réglé à une température de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  [36].

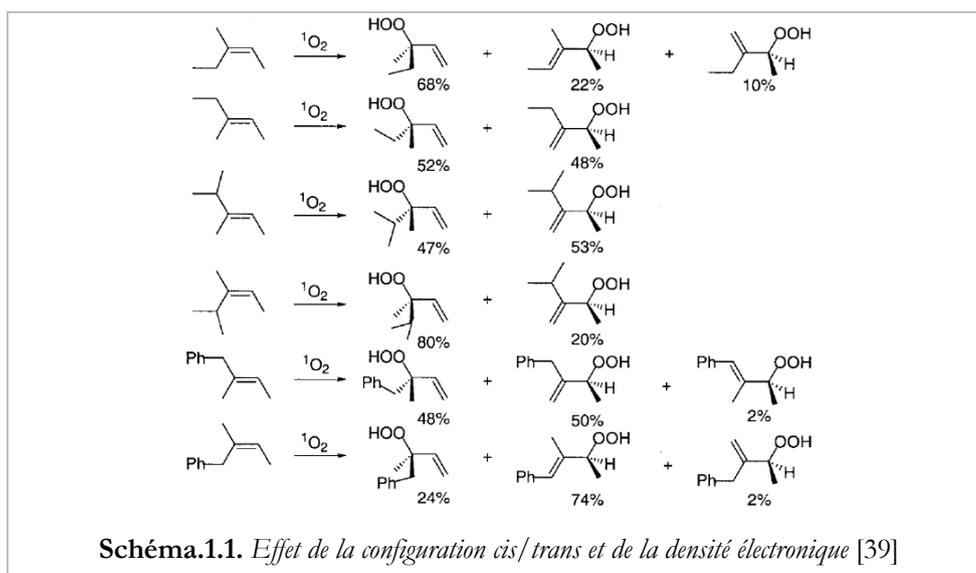


**Figure 1.1.** Procédé pour la production d'artémisinine (gauche) et d'oxyde de rose (gauche) [10], [36], [38]. L'étape photochimique est écrite en rose.

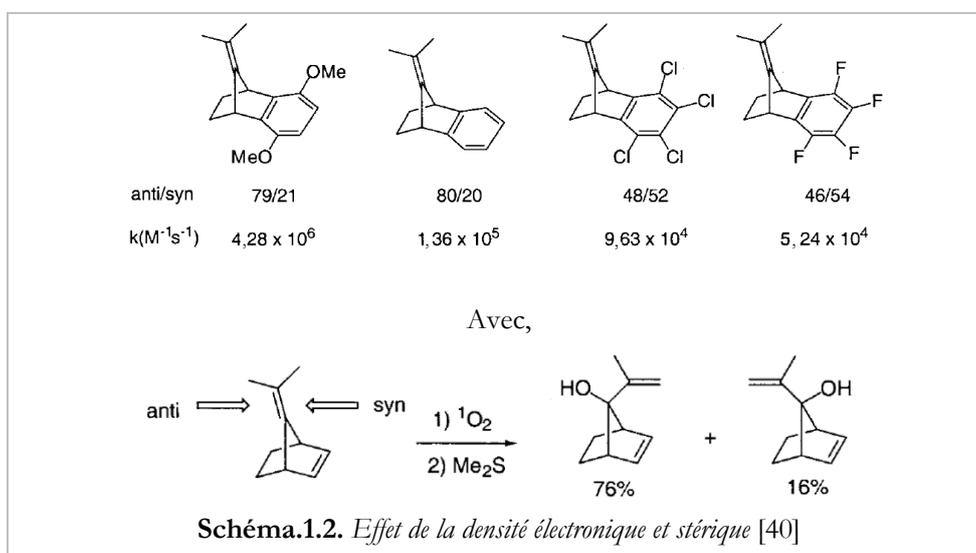
### 1.1.2.2. Réactivité : sélectivité & paramètres opératoires

La régiosélectivité et la stéréosélectivité des photooxygénations sont principalement déterminées durant la phase d'approche de l'oxygène singulet sur la double liaison C=C.

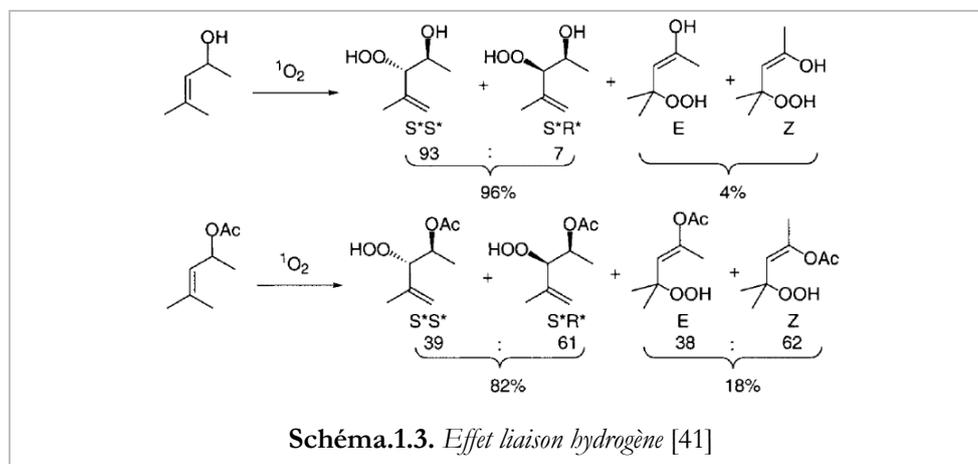
Typiquement, Frimer *et al.* ont montré que l'approche de l'oxygène singulet sur la double liaison C=C des oléfines aliphatiques (voir Schéma 1.1.) était grandement influencée par la configuration cis/trans de l'oléfine et par la nature de ses substituants, ce qui (i) montre une forte dépendance à l'hydrogène en position allylique et (ii) donne lieu à une régiosélectivité dépendante de la configuration pour la photooxygénation de l'oléfine considérée [39].



Pour démontrer la dépendance de la régiosélectivité avec la densité électronique de la molécule, Paquette *et al.* ont déterminé la constante cinétique  $k$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) de l'étape d'addition de l'oxygène sur des dérivés du 7-isopropylidènebenzonorbornène (Schéma 1.2.) [40]. Ils ont ainsi constaté que la valeur de  $k$  et la sélectivité d'addition du dioxygène (en *syn* ou en *anti*) changeaient avec la nature des substituants, et donc avec la densité électronique du cycle aryle.



Illustré sur le Schéma 1.3., l'effet possible de la liaison hydrogène sur la stéréosélectivité a clairement été montré par Adam *et al.* avec la comparaison de la photooxygénation d'un alcool allylique et de son dérivé acétate. L'alcool allylique présentait une diastéréosélectivité prononcée pour la configuration (S\*S\*) alors que le dérivé acétate suggérait une orientation préférentielle pour la configuration (S\*R\*) [41].



Ainsi, d'après ces travaux, on peut dire que l'addition de l'oxygène singulet peut être contrôlée en choisissant judicieusement le(s) substituant(s) (effet électronique, effet stérique, liaison hydrogène) [42]–[44].

Il est à noter que, dans l'approche proposée dans ce travail de thèse, nous avons souhaité nous intéresser plutôt aux effets des conditions extrinsèques (*e. g.* variation de la puissance radiante d'émission, de la géométrie du photoréacteur, du débit volumique, *etc.*) sur la conversion de photooxygénation à l'aide d'outils de modélisation car ces derniers sont peu rencontrés dans la littérature

L'enjeu à présent est de générer efficacement l'oxygène singulet au sein du milieu réactionnel.

### 1.1.3. Génération de l'oxygène singulet

Le dioxygène dans son premier état excité est l'état impliqué dans le mécanisme réactionnel de la photooxygénation de type II. Il est noté  $O_2(^1\Delta_g)$  dans le cadre de la nomenclature des états spectroscopiques et est communément appelé *oxygène singulet* et noté  $^1O_2$  [45].

L'oxygène singulet est hautement réactif vis-à-vis des doubles liaisons C=C (voir section 1.1.2.). Il est à noter qu'il est aussi un agent de désinfection ou d'oxydation de certains milieux aqueux et biologiques, respectivement [46]–[48], puisque c'est un composé cytotoxique [49]. *De facto*, il est notamment utilisé pour le traitement des tumeurs dans le cadre de la thérapie photodynamique [50],

[51]. Ces utilisations démontrant le vaste champ d'applications de l'oxygène singulet méritent d'être mentionnées, mais sortent clairement du domaine d'étude présenté dans ce travail de thèse.

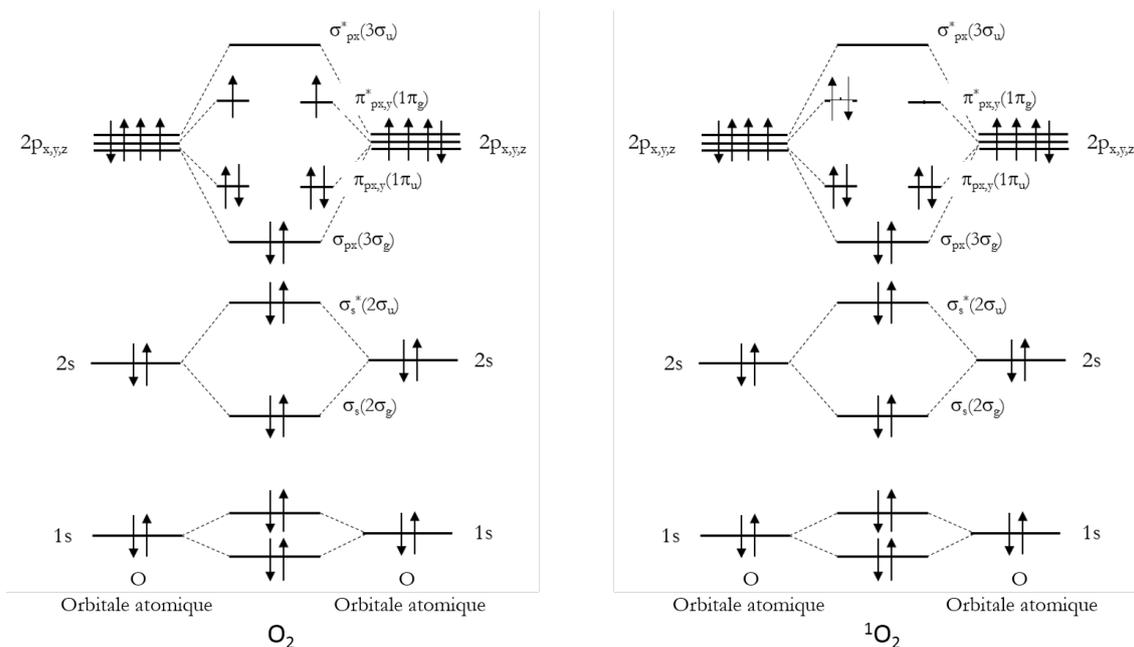
La nature du solvant a une forte influence sur la durée de vie de l'oxygène singulet [52], [53]. Des ordres de grandeur de durée de vie d'oxygène singulet dans différents solvants sont présentés dans le Tableau 1.4. On remarquera que la durée de vie est élevée dans les solvants halogénés, beaucoup plus faible dans les solvants contenant des liaisons hydrogènes et rallongée dans ces mêmes solvants lorsqu'ils sont deutérés. Notons que la durée de vie de l'oxygène singulet en phase gazeuse est considérablement plus grande, égale à 45 minutes [10].

**Tableau 1.4.** Durée de vie de l'oxygène singulet dans différents solvants [10].

<i>Solvant</i>	<i>Durée de vie de <math>^1O_2</math> (<math>\mu s</math>)</i>
Eau	3,1 – 4,2
Éthanol	9 – 15
1-Butanol	17 – 19
Benzène	14 – 33
Eau deutérée (-d <sub>2</sub> )	44 – 67
Acétonitrile	70 – 75
Méthanol deutéré (-d <sub>4</sub> )	230 – 270
Chloroforme	160 – 410
Tétrachlorométhane	26000 – 87000

L'oxygène singulet est caractérisé par une énergie de 94,2 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport à l'état fondamental (transition électronique du dioxygène à 1071 nm). L'énergie minimale à fournir par moles de dioxygène doit donc être égale à 94,2 kJ.mol<sup>-1</sup> pour qu'il atteigne l'état  $^1\Delta_g$ . Remarquablement, le passage de l'état fondamental à l'état oxygène singulet se produit par une réorganisation de l'orientation des spins dans la haute orbitale (HO)  $\pi_{p_{xy}}^*$  ( $1\pi_g$ ) (et non classiquement par transfert d'électrons de la HO à l'orbitale la plus basse vacante (BV)) (voir Figure 1.2).

Le dioxygène à l'état fondamental est un état triplet alors que l'oxygène singulet est à un état singulet (cf. Figure 1.2). Un autre état excité de l'oxygène, noté  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  dans le cadre de la nomenclature des états spectroscopiques et d'énergie égale à 156,9 kJ.mol<sup>-1</sup>, peut se former au cours de la réaction (transition électronique du dioxygène à 763 nm). Néanmoins, l'état  $^1\Sigma_g^+$  se désactive rapidement par conversion interne vers l'état  $^1\Delta_g$  car cette transition conserve le spin (transition permise) [10]. En conséquence, la durée de vie de l'état  $^1\Sigma_g^+$  est de l'ordre de la picoseconde alors que pour l'état  $^1\Delta_g$ , elle est de l'ordre de la microseconde à la milliseconde (voir Tableau 1.4). L'espèce  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  est donc peu rencontrée dans les mécanismes réactionnels de la photooxygénation.



**Figure 1.2.** Diagramme des orbitales moléculaires du dioxygène (gauche) et de l'oxygène singulet (droite) [10].

Par ailleurs, la transition électronique triplet-singlet est une transition interdite en ce qui concerne le spin (*i. e.* la règle de Wigner n'est pas respectée). Il en résulte que les probabilités de transition d'énergie sont très faibles et donc que les coefficients d'absorption du dioxygène sont très faibles. En conséquence, la génération de l'oxygène singulet à partir de la molécule de dioxygène ne peut se faire que dans des conditions opératoires très particulières.

Une liste exhaustive des méthodes pour générer l'oxygène singulet a été établie par l'équipe de Shinkarenko et Aleskovskii [54]. Les types de méthodes sont variés, citons par exemple des méthodes par voie chimique en phase liquide ou bien des méthodes mettant en œuvre une excitation directe du dioxygène par voie électrique (ou radiative) en phase gazeuse (ou liquide). Ils sont détaillés ci-après.

### 1.1.3.1. Production d'oxygène singulet par voies chimiques

Un exemple d'une méthode permettant la production de l'oxygène singulet par voie chimique en milieu aqueux est la réaction de l'eau oxygénée avec l'hypochlorite de sodium (Eq.(1.22)) [55]



Cette méthode permet de générer efficacement l'oxygène singulet dans les milieux aqueux (rendement atteignant 80 % dans certaines conditions opératoires). Néanmoins le fort pouvoir oxydant de  $\text{ClO}^-$  conduit souvent à des réactions secondaires avec les substrats du milieu réactionnel.

Une autre méthode consiste à faire réagir l'eau oxygénée avec l'anion molybdate (Eq. (1.23)) [56]. La réaction fait intervenir un intermédiaire réactionnel peroxomolybdate moins réactif que l'anion  $\text{ClO}^-$ .



Cette réaction est opérée à un pH situé entre 9 et 12 (volume égal à 60 mL) et la conversion du peroxyde d'hydrogène est quantitative. La photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène a été par exemple réalisée en utilisant cette méthode [57]. Le système chimique décrit à l'Eq. (1.23) est réalisé dans une microémulsion et l'oxygène singulet ainsi généré dans la phase aqueuse diffuse dans les gouttes de l'émulsion pour réagir avec l' $\alpha$ -terpinène s'y trouvant. La formation de ces émulsions se faisait par ajout goutte-à-goutte d'une solution de molybdate de sodium à une solution laurylsulfate de sodium (SDS)/*n*-butanol/dichlorométhane.

Néanmoins, la stabilité relative du système ternaire {SDS+BuOH/H<sub>2</sub>O+MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} et de l'émulsion, dépend en particulier de la concentration initiale de la solution en sel Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. En effet, ils ont observé qu'à partir de 0,4 mol.L<sup>-1</sup>, la force ionique du milieu déstabilisait la configuration de l'émulsion où l'apparition de micelle inverse pouvait avoir lieu. Le contrôle de ce système complexe à des concentrations plus élevées que 0,4 mol.L<sup>-1</sup> reste donc délicat à réaliser *a priori*.

### 1.1.3.2. Production d'oxygène singulet par décharge électrique

Un courant d'oxygène à une pression de quelques centaines de Pascal est envoyé dans un tube contenant une décharge électrique (5000 V, 60 mA) [58], il se forme alors un plasma d'oxygène qui conduit à un rendement de 5 % à 20 % en oxygène singulet. Une faible quantité de dioxygène dans l'état  ${}^1\Sigma_g^+$  est aussi produite mais se relaxe rapidement en oxygène singulet [59]. De plus, de l'ozone peut se former dans la décharge si la pression devient trop élevée ainsi que de l'oxygène atomique. Néanmoins, l'utilisation d'une membrane composée d'oxyde de mercure placée à la sortie du tube permet d'éviter l'accumulation d'oxygène moléculaire. Cette technique de génération d'oxygène singulet est délicate à mettre en place dans un réacteur chimique dans la mesure où l'introduction d'un courant gazeux à faible pression n'est techniquement pas aisée.

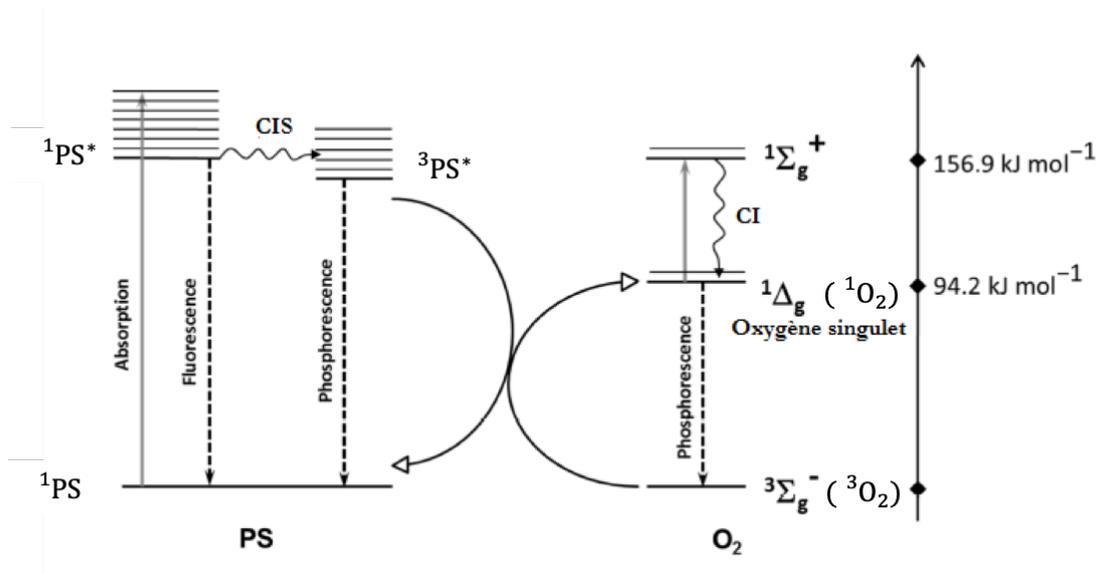
### 1.1.3.3. Production d'oxygène singulet par photosensibilisation

*La photosensibilisation est la méthode de génération de l'oxygène singulet la plus utilisée à ce jour pour une perspective de synthèse.* La chronologie des événements conduisant au développement du mécanisme réactionnel de la photooxygénation par photosensibilisation a été retranscrite par Alexander A. Krasnovsky Jr. [45].

Le mécanisme a été mis en évidence par les travaux de Kautsky publiés en 1931 [60]. Il a observé à l'issue de ses études expérimentales que l'oxygénation d'un réactif pouvait avoir lieu en présence de lumière, d'un colorant et de dioxygène. Dans ses conditions expérimentales, le dioxygène ne pouvant s'exciter directement, il en déduisit que le colorant transférait son énergie d'excitation au dioxygène qui s'activait alors en oxygène singulet et permettait finalement la réaction d'oxygénation. *Le colorant est alors appelé photosensibilisateur, noté PS.*

Pour théoriser ces résultats, les équipes de Schönberg et de Schenck ont proposé la formation d'un complexe [PS-O<sub>2</sub>] qui permettrait le transfert d'énergie et l'activation de l'oxygène singulet. Par la suite, Terenin, Lewis et Kasha ont émis l'idée d'une formation de l'état triplet du colorant qui permettrait de concevoir un transfert d'énergie autorisé par la règle de Wigner entre le colorant excité triplet et le dioxygène triplet (Eq. 1.24) [61]–[63]. La véracité de leur proposition a été soutenue suite à la détection des états triplets par la méthode de la photolyse ultra-rapide [64], [65].

Le mécanisme d'échange entre l'état triplet du photosensibilisateur (généralisé suite à l'absorption de la lumière incidente) et l'oxygène singulet à l'état fondamental se produit lorsque l'énergie de <sup>3</sup>PS\* est supérieure ou égale à l'énergie d'excitation de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (94,2 kJ.mol<sup>-1</sup>). Cet échange d'énergie est schématisé à la Figure.1.3 au moyen d'un diagramme Perrin-Jablonski.



**Figure.1.3.** Diagramme Perrin-Jablonski représentant la production de l'oxygène singulet par photosensibilisation. CIS : Conversion InterSystème. CI : Conversion Interne.

Une réaction de photooxygénation sensibilisée comprend donc un ensemble d'étapes élémentaires respectant le mécanisme réactionnel suivant



Notons qu'un mécanisme plus rare de transfert d'énergie peut être rencontré, se produisant entre l'état singulet excité  ${}^1\text{PS}^*$  et  ${}^3\text{O}_2$  (Eq. (1.28)), au lieu de l'état triplet excité  ${}^3\text{PS}^*$  (Eq. (1.26)). Ce mécanisme est restreint à des PS dont la différence d'énergie entre l'état singulet excité et l'état triplet excité est supérieure à 94,2 kJ.mol<sup>-1</sup>.



L'étape 1 représente l'absorption de la lumière par le photosensibilisateur (PS) qui conduit à la formation de l'état singulet excité du PS, noté  ${}^1\text{PS}^*$ . L'étape 2 est un processus de conversion intersystème (CIS) singulet-triplet du PS à l'état excité, conduisant à  ${}^3\text{PS}^*$ . L'étape 3 est le processus de transfert d'énergie décrit par Kautsky qui est plus spécifiquement un transfert d'énergie non radiatif triplet-triplet ( ${}^3\text{PS}^* - {}^3\text{O}_2$ ) par mécanisme de Dexter (*i. e.* par mécanisme d'échange d'électrons) [11], [66]. Enfin, l'étape 4 représente la réaction de la molécule organique, notée M, avec l'oxygène singulet.

De ces quatre étapes élémentaires, des éléments de méthodologie pour la mise en œuvre d'une expérience de photooxygénation peuvent être d'emblée énoncés.

- *L'étape 1* montre qu'une absorption de l'irradiation de la source de lumière par le PS est nécessaire pour l'activer. Dès lors, les spectres d'émission de la source de lumière et d'absorption du PS doivent être superposés. En d'autres termes, le choix de la source de lumière doit être effectué en fonction des propriétés d'absorption du PS. Une présentation des types de PS et des sources de lumière communément employés pour la photooxygénation sera faite respectivement à la section 1.2.2. et à la section 1.2.4.
- *L'étape 2* montre que la conversion intersystème (CIS) singulet-triplet du PS doit être efficace et rapide.
- *L'étape 3* indique premièrement que  $^3\text{PS}^*$  doit avoir une durée suffisamment élevée dans le milieu réactionnel pour réagir avec le dioxygène moléculaire. Deuxièmement, comme il s'agit d'un mécanisme d'échange de Dexter, la cinétique de cette étape est essentiellement contrôlée par les vitesses d'approche mutuelle entre  $^3\text{PS}^*$  et  $\text{O}_2$ , soit plus généralement par les phénomènes de transport de masse des espèces dans le milieu réactionnel (diffusion mutuelle de  $^3\text{PS}^*$  et de  $\text{O}_2$  et/ou convection) [66]. En effet, Dexter a démontré que la constante de vitesse de la réaction de transfert d'énergie, notée  $k_{\text{ech}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), s'exprime comme
 
$$k_{\text{ech}} = K \cdot e^{-2 \cdot \frac{R_{\text{PS-O}_2}}{R_{\text{B}}}} \cdot J_{\text{ech}} \quad (1.29)$$
 Où  $K$  est une constante de vitesse de réaction qui dépend des propriétés physiques du milieu et de la nature du couple  $^3\text{PS}^* - ^3\text{O}_2$ ,  $J_{\text{ech}}$  est l'intégrale de recouvrement des orbitales des électrons en échange de  $^3\text{PS}^*$  et de  $^3\text{O}_2$ ,  $R_{\text{B}}$  (m) est un rayon de Bohr moyen de  $^3\text{PS}^*$  et  $^3\text{O}_2$ , et  $R_{\text{PS-O}_2}$  (m) est la distance séparant  $^3\text{PS}^*$  et  $^3\text{O}_2$ . Or, comme  $k_{\text{ech}}$  décroît selon  $e^{-2 \cdot \frac{R_{\text{PS-O}_2}}{R_{\text{B}}}}$ , le mécanisme de Dexter décrit donc des interactions courtes distances, plus spécifiquement des collisions particulières qui permettent le recouvrement des orbitales des électrons. En conséquence, les conditions hydrodynamiques régnant au sein du milieu réactionnel peuvent être un facteur de contrôle de la cinétique de cette étape.
- *L'étape 4* est une étape dont la cinétique dépend de la température, de la pression, et des conditions hydrodynamiques.

La quantification de l'efficacité du transfert d'énergie triplet-triplet (Eq. (1.24)), autrement dit de la production de l'oxygène singulet, est donnée par *l'efficacité quantique de formation de l'oxygène singulet*, notée  $\phi_{\text{O}_2, \text{PS}}$  (-), qui désigne le rapport entre le flux de molécules  $^1\text{O}_2$  formées par transfert d'énergie et le flux de photons absorbés par le PS. Ce nombre est compris entre 0 et 1 et dépend de la nature du solvant. On considérera que la production de l'oxygène singulet est efficace lorsque  $\phi_{\text{O}_2, \text{PS}} > 0,5$ . Cette efficacité peut être mesurée expérimentalement par acquisition du spectre d'émission de

l'oxygène singulet dans le proche infrarouge (1271 nm) [67] ou bien indirectement au moyen d'une mesure relative avec un PS de référence dont son efficacité  $\phi_{O_2,PS}$  est connue [68], [69] (voir aussi Annexe 10).

## 1.2. Photosensibilisateurs pour la génération de l'oxygène singulet

### 1.2.1. Propriétés fondamentales pour les photosensibilisateurs

Le photosensibilisateur (PS) doit posséder *a minima* les propriétés suivantes [70];

- a. un coefficient d'extinction molaire élevée (*i. e.* une probabilité d'absorption) dans le domaine spectral d'émission considéré,
- b. une efficacité élevée de formation de l'état triplet, soit une efficacité de la conversion intersystème supérieure à 0,4,
- c. une énergie d'état triplet excité supérieure à 94,2 kJ.mol<sup>-1</sup> afin de permettre le transfert d'énergie au dioxygène (Eq. (1.26)), et
- d. une bonne photo-stabilité, autrement dit la cinétique de dégradation du photosensibilisateur doit être inexistante, faible ou contrôlée.

Ces propriétés physiques fondamentales sont directement corrélées à l'organisation du mécanisme réactionnel de la photooxygénation sensibilisée.

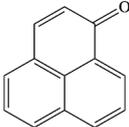
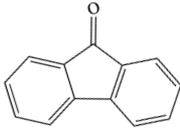
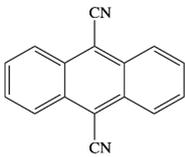
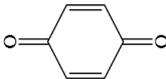
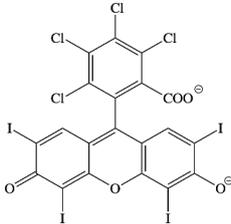
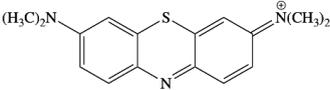
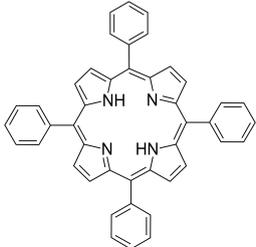
En effet, la propriété (a) concerne directement *l'étape 1* (Eq. (1.24)) du mécanisme réactionnel puisque la réaction ne peut s'initier que si et seulement si le photosensibilisateur absorbe la lumière incidente. Les propriétés (b) et (c) retranscrivent des conditions pour que le transfert d'énergie décrit à *l'étape 3* (Eq. (1.26)) ait lieu. La propriété (d), si respectée, assure une vitesse moyenne d'absorption des photons constante au cours de la réaction dans le photoréacteur en supposant que la puissance radiative d'émission de la lampe soit invariante au cours de l'expérience. Dans le cas contraire, cette (ou ces) réaction(s) secondaire(s) de dégradation du PS est (sont) un frein en vue d'une transposition industrielle. En effet, si le PS n'est pas stable, cela se traduit par une diminution de l'absorbance au cours de la réaction, et donc de la vitesse d'absorption des photons par unité de temps et de volume, et ainsi de la production d'oxygène singulet et de la conversion. L'enjeu est donc d'avoir un PS stable à l'exposition de lumière absorbée et inerte vis-à-vis des réactifs autres que le dioxygène.

Considérons maintenant l'ensemble des photosensibilisateurs pour lequel les propriétés (a), (b) et (c) sont respectées. Dans le cadre de cette étude, il semble intéressant de classer ces photosensibilisateurs en deux catégories ; les photosensibilisateurs solubles dans les solvants organiques ou aqueux, et les photosensibilisateurs supportés rendus insolubles dans ces mêmes solvants.

### 1.2.2. Photosensibilisateurs solubles

Les PS solubles possèdent de nombreuses doubles liaisons C=X (avec X équivalent à C, O, N ou S) ou triples liaisons C≡N fréquemment conjuguées, et donc de nombreux chromophores. Il en résulte que leur domaine d'absorption peut s'étendre sur une large bande spectrale du domaine ultraviolet-visible de la lumière. Le Tableau 1.5 montre les PS solubles communément utilisés pour la génération de l'oxygène singulet [10], [71].

**Tableau 1.5.** Exemples de PS solubles pour la génération d'oxygène singlet.

Famille	Molécule	Solvants requis, $\phi_{O_2}$ et coefficient d'extinction molaire $\epsilon$ (solvant, $\lambda_{max}$ ) [72], [73]
Cétone aromatique		Solvant polaire, protique et apolaire $\phi_{O_2, \text{Phenalenone}} > 0,95 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [74] $\epsilon = 10900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ( $C_6H_6$ , 358 nm) [74]
		Solvants apolaires aprotiques $\phi_{O_2, \text{Fluorenone}} \approx 1 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [75] $\epsilon = 31622 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ( $C_6H_{12}$ , 232 nm)
Anthracène		Éthanol, acétonitrile, toluène, cyclohexane. $\phi_{O_2, \text{Anthracène}} \approx 0,9 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [76] $\epsilon = 9226 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ( $C_6H_{12}$ , 357 nm)
Quinone		Solvants alcooliques, benzène, acétonitrile. $\phi_{O_2, \text{Benzoquinone}} \approx 0,5 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [77]
Dérivé fluorescéine	 <p>Rose de Bengale (RB)</p>	Solvants polaires. $\phi_{O_2, \text{RB}} \approx 0,70 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [69], [78] $\epsilon = 90361 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (EtOH, 559 nm)
Dérivé phénothiazine	 <p>Bleu de méthylène (BM)</p>	Solvants polaires $\phi_{O_2, \text{BM}} \approx 0,5 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [69], [79] $\epsilon = 73230 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ( $H_2O$ , 656 nm)
Dérivé porphyrine	 <p>Tétraphénylporphyrine (TPP)</p>	Toluène, benzène, chloroforme, dichlorométhane $\phi_{O_2, \text{TPP}} \approx 0,78 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ [69] $\epsilon = 401649 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ( $C_7H_8$ , 420 nm)

En irradiation visible, les PS solubles de référence sont la tétraphénylporphyrine (*dérivé porphyrine*) [33], [80], [81], le rose de Bengale (*dérivé fluorescéine*) [78] et le bleu de méthylène (*dérivé phénothiazine*) [32], [82], [83]. En effet, une partie ou l'intégralité du spectre d'absorption se situe dans le domaine visible de la lumière alors que les autres PS présentés absorbent uniquement la lumière ultraviolette. En outre, leur utilisation fréquente est justifiée par leur disponibilité dans le commerce et une toxicité faible pour l'utilisateur. De plus, le rose de Bengale et le bleu de méthylène sont deux PS solubles dans les solvants polaires, permettant ainsi de concevoir des procédés de photooxygénation utilisant des solvants alcooliques qui sont moins polluants et nocifs que les solvants halogénés par exemple. Des propriétés spécifiques supplémentaires de ces trois PS sont montrées dans le Tableau 1.6. L'énergie de l'état triplet de ces trois PS est bien supérieure à 94.2 kJ.mol<sup>-1</sup>, permettant ainsi le transfert d'énergie avec le dioxygène et la génération de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

**Tableau 1.6.** Quelques caractéristiques spécifiques à la tétraphénylporphyrine, au rose de Bengale et au bleu de méthylène [71].

PS	Energie d'activation de l'état triplet (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Durée de vie de <sup>3</sup> PS* (μs)	φ <sub>O<sub>2</sub>,PS</sub> (mol.mol <sub>photon</sub> <sup>-1</sup> )	Domaine d'absorption (nm)	Solvant
TPP	140	1500	0,78	300-700	Benzène
RB	164	130	0,75	490-570	Éthanol
MB	138	450	0,51	630-660	Méthanol

Les deux principaux inconvénients des PS solubles sont d'une part leur susceptibilité à se photodégrader rapidement au cours de la réaction (comme le rose de Bengale et le bleu de méthylène) et d'autre part, le fait, qu'étant solubilisés dans le milieu réactionnel, des techniques de séparation (*e. g.* colonnes de distillation ou colonne de chromatographie) sont requises pour les en séparer en aval du photoréacteur, ce qui peut engendrer des dépenses énergétiques considérables, notamment à l'échelle industrielle.

En conséquence, d'autres PS solubles peuvent être utilisés soit pour augmenter l'efficacité de formation de l'oxygène singulet, la photo-stabilité ou l'efficacité de séparation. Par exemple, le complexe de ruthénium Ru(tbpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (le dichlorure de ruthénium (II) de tris(4,4-tert-butyl-2,2-dipyridyl) a été utilisé par l'équipe de Meyer *et al.* pour la photooxygénation du citronellol afin d'avoir une meilleure photo-stabilité par rapport au rose de Bengale classiquement utilisé [84]. Néanmoins le coût de ce complexe [173 €/g ; P<sub>Ru(tbpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 99,95 % ; fournisseur : Merk] est significativement plus élevé que le RB (1,8 €/g ; P<sub>RB</sub> = 94 % ; fournisseur : TCI Chemicals). L'équipe de Hall *et al.* ont synthétisé un PS à partir de la TPFPP (5,10,15,20-tétrakis(pentafluorophényl)porphyrine) qui est un

dérivé fluoré de la TPP pour qu'il puisse être soluble dans le solvant CO<sub>2</sub>-supercritique alors que les produits de la réaction y sont insolubles [85].

Dans cette perspective de choisir des systèmes facilitant la séparation des produits en fin de réaction, en particulier le PS du milieu réactionnel, une alternative intéressante est d'employer un PS dit supporté sur une phase condensée insoluble dans la phase liquide, plus précisément sur un solide dur ou mou.

### 1.2.3. Photosensibilisateurs supportés (PSS)

Les PS supportés résultent d'une interaction entre une entité photosensible et une matière inerte condensée (solide dur ou solide mou). *On dit alors que le photosensibilisateur est supporté.* Le PS peut établir plusieurs types de liaison avec la phase condensée :

- Le rose de Bengale ou le bleu de méthylène peuvent être adsorbés sur des supports, en particulier sur de la silice [86] ou des résines échangeuses d'ions [87].
- Des liaisons covalentes peuvent s'établir entre les molécules photosensibles (*i. e.* le PS) et la matière condensée.

L'adsorption met en jeu des interactions d'énergie plus faible par rapport aux liaisons covalentes. Un décrochage du PS (ou *leaching*) peut alors se produire dans le cas où le PS est adsorbé à la phase condensée. De ce fait, les synthèses de PS supportés impliquant des liaisons covalentes sont beaucoup plus rencontrées. En ce sens, dans ce travail de doctorat, nous avons fait le choix de nous focaliser uniquement sur le développement des PS à liaisons covalentes sur un solide dur ou un solide mou.

La taille de ces objets de synthèse varie du nanomètre au micromètre [44], [71].

Les PSS peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes, soit

- *mobiles* (en suspension) dans le solvant. Typiquement, il est possible d'obtenir des PS supportés individualisés à base de silice [88] ou à base de polymère [89], [90]. En particulier, le PS peut être greffé en surface ou bien dans le volume de la matière condensée. Ces PS supportés sont donc transportés par le milieu réactionnel,
- *immobiles* (ou fixes), par exemple à base de silice, disposés sous forme de lit fixe ou greffés directement sur la paroi du réacteur [91]–[95].

Plusieurs avantages pour les photosensibilisateurs supportés par rapport aux photosensibilisateurs solubles ont été relevés : (i) une meilleure photo-stabilité, (ii) la possibilité de mettre en place des réactions sans solvant (la phase liquide est constitué du réactif seul) ou (iii) une séparation plus simple des PS du milieu réactionnel (*e. g.* filtration) [71]. Ce dernier point est illustré ci-après.

Par exemple, l'équipe de Mendoza *et al.* a récemment synthétisé un PS supporté *mobile* où les molécules de rose de Bengale étaient greffées (liens covalents) à des particules nanométriques (diamètre mesuré égal à 45 nm) méso-poreuses de silice. Il a été testé dans le cas de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène dans un mélange eau-toluène. Ces auteurs sont parvenus à séparer les PS supportés présents dans la phase aqueuse de la phase organique (toluène), en régime continu, au moyen d'une membrane placée en aval du réacteur [96]. Ils ont ainsi mis en évidence que le PS supporté ainsi synthétisé était rapidement récupérable (par rapport à la « version » soluble) et réutilisable.

De façon analogue, l'équipe de Ronzani *et al.* a réussi à recycler leur PS supporté mobile. Ils ont synthétisé un PS à base d'un dérivé du cyanoanthracène où ces molécules photosensibles étaient greffées sur de la silice (liaisons covalentes, diamètre moyen de 40  $\mu$ m) et a montré qu'il était performant pour la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène dans l'acétonitrile (Eq. (1.17)) (conversion > 80 %), après quatre cycles de centrifugation permettant la récupération [88]. La masse initiale du PS supporté était égale à 50 mg et à chaque cycle de recyclage 5 mg de PS supporté étaient perdus. Le PS supporté ainsi récupéré était réutilisable.

### 1.2.3.1. Possibilités de préparation de PSS

Les caractéristiques géométriques et physico-chimiques des PSS dépendent des conditions opératoires de la réaction de synthèse (*e. g.* température, solvant, concentration). Ainsi, d'un même couple {molécule photosensible, matière condensée}, des PS supportés ayant une surface spécifique d'absorption, un taux de greffage en molécule absorbante, une taille, un coefficient d'extinction molaire ou des interactions solvant-photosensibilisateur différents peuvent être obtenus [71]. Il est donc possible *a priori* de rechercher la masse de PS à greffer sur une surface donnée ou dans un volume donné d'une matière condensée inerte qui optimiserait par exemple la probabilité d'absorption de la lumière, pour une concentration donnée de PSS dans le milieu réactionnel.

La matière condensée peut être soit un solide dur inorganique de type silice, alumine, nanotube de carbone, *etc.* [44], soit un solide mou organique de type polymérique [71].

- Les *solides durs à base de silice* ont une bonne inertie chimique et thermique. Néanmoins, le diamètre des particules obtenues est généralement de l'ordre du micromètre voire de quelques dizaines de micromètre ; ce qui pourrait favoriser la sédimentation des objets s'ils sont mis en suspension dans le milieu réactionnel, en particulier si l'écoulement dans le réacteur est laminaire. *A fortiori* si la dimension du réacteur est millimétrique ou micrométrique, autrement dit si le réacteur est un milli-réacteur ou un micro-réacteur, la sédimentation peut rapidement causer un bouchage et/ou une élévation de la perte de charge entraînant la non-opérabilité du procédé.

- Les *solides mous à base de polymère(s)* ont la particularité d'être fonctionnalisés, rendant ainsi possible une recherche des « meilleures » propriétés physico-chimiques. Typiquement, la taille des objets peut être modifiée selon les conditions de la polymérisation, allant du nanomètre à la centaine de nanomètres. La recherche d'adaptabilité du PS supporté aux exigences des conditions opératoires comme la solubilité ou l'absorption dans le spectre d'émission de la source est réalisable. Typiquement, les polymères hydrophiles protiques ont la capacité de gonfler dans l'eau et dans les solvants alcooliques, impliquant une diminution de l'indice de réfraction moyen, d'où une atténuation du phénomène de diffusion de la lumière<sup>1</sup>.

### 1.2.3.2. PS supportés pour la photooxygénation

Les PS supportés les plus couramment rencontrés pour la photooxygénation de double liaison C=C sont ceux dérivés du rose de Bengale ou ceux dérivés des porphyrines [71].

*Cas des PS supportés à base de dérivés porphyrine.* Au moyen d'un PS supporté où la méso-tétra(N-méthyl-4-pyridyl)porphyrine a été greffée sur du verre type Vycor, Aebisher *et al* ont réalisé la photooxygénation de l'anion trans-2-méthyl-2-penténoate dans l'eau [97]. De même, des dérivés de porphyrines ont été greffés sur des supports à base polymérique, comme le polydiméthylsiloxane pour la photooxygénation du 2,3-diméthyl-2-butène et du 1-méthyl-1-cyclohexène dans plusieurs solvants organiques ou le polyéthylène glycol pour la photooxygénation de la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone dans du méthanol [98].

*Cas des PS supportés à base de rose de Bengale (RB).* Le rose de Bengale étant un PS peu onéreux, de multiples tentatives de conception de PS supportés à base de RB ont vu le jour. Le groupe carboxylate du rose de Bengale ouvre des perspectives de substitution nucléophile conduisant à l'obtention de molécules polymérisables où le RB est lié par liaison covalente (*i. e.* à l'obtention d'un monomère « contenant » des molécules de RB). Ainsi, de nombreux PS supportés à base de polymères-RB ont été synthétisés (polyamides, polyméthacrylate, polyéthylène glycol, N-isopropylacrylamide-co-vinylbenzène, polystyrène-co-vinylbenzène de chlorométhyle) [44], [71], en particulier des polymères-RB hydrophiles pour l'oxydation de l'acide furoïque [90]. En outre, les connaissances et le savoir-faire sur la conception des PS supportés à base de rose de Bengale ont conduit à un PS commercial supporté, appelé Sensitox<sup>®</sup> (37-74  $\mu\text{m}$  en diamètre, 0,1  $\text{mmol}_{\text{RB}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{polymère}}$ , 140 €/g (Sigma-Amdrich)), où le rose de Bengale est lié à la résine Merrifield [99]. Le rose de Bengale a aussi été greffé sur du gel de silice ou encore sur du polyphosphazène [44], [88]. Récemment, le rose de Bengale a été greffé sur du nylon [100] ou sur de la laine pour l'oxydation de furanes [101].

---

<sup>1</sup> L. A. Lyon, M. Zhiyong, N. Neetu, A. Sorrell, D. Courtney, A-S. John. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 865.

Le rose de Bengale apparaît donc comme un PS de référence pour l'obtention de PS supportés pour la photooxygénation de double liaison C=C.

### 1.2.3.3. Limitations et verrous

Malgré leurs avantages incontestables (voir section 1.2.3.1.), l'utilisation de PS supportés (PSS) demeure aujourd'hui assez restreinte, essentiellement car elle est confrontée à certaines limitations et/ou verrous. Les trois plus importants sont énumérés ci-après.

*En premier lieu*, il est possible que l'oxygène singulet se désactive au contact de la matière condensée constituant le PSS empêchant la réaction avec le substrat organique. Une telle inhibition de l'oxygène singulet est connue en présence de SiO<sub>2</sub> ou de liaison OH et CH [102], [103]. *A fortiori*, la productivité de l'oxygène singulet, soit la valeur de  $\varphi_{O_2}$ , peut être influencée par la composition du PS supporté. Par exemple, Neckers et son équipe ont montré que la valeur de  $\varphi_{O_2}$  du PS Sensitox<sup>®</sup> pouvait varier avec le taux de greffage ( $g_{RB}/g_{polymère}$ ). En effet, ils ont observé que  $\varphi_{O_2,PS\ Sensitox^{®}}$  augmentait avec le taux de greffage jusqu'à une valeur maximale, égale à 0,38 mol.mol<sub>photon</sub><sup>-1</sup>, à partir de laquelle cette efficacité diminuait [99]. Cela révèle que la formation de l'oxygène singulet peut être limitée par la diffusion moléculaire du dioxygène dans le polymère dont le temps caractéristique augmenterait à partir d'un certain taux de greffage, à cause d'un encombrement stérique devenant trop important, ce qui est en accord avec le mécanisme de transfert de Dexter (Eq. (1.28)). Notons que les auteurs supposent que la distribution de l'oxygène dans la solution est quasi-homogène et non limitante, ce qui n'est pas forcément le cas, en particulier lorsqu'on monte en échelle. De plus, une diminution de  $\varphi_{O_2}$  peut être causée par une éventuelle désactivation RB-RB\* au sein de la matrice solide. Une solution pour améliorer le contact entre O<sub>2</sub>-RB-supporté, et donc la valeur de  $\varphi_{O_2,PSS}$ , serait d'augmenter la teneur en oxygène dissous et/ou de modifier les propriétés du support.

En conséquence, la durée de vie et la production de l'oxygène singulet peuvent être modifiées par interaction avec l'environnement de la matière condensée. Il est important de souligner que ces problématiques demeurent aujourd'hui mal connues et peu étudiées dans la littérature, ce qui rend difficile toute comparaison raisonnée avec les PS solubles. Par exemple, la plupart des travaux ne mesurent pas l'efficacité quantique de formation de l'oxygène singulet de leur PS supporté. Le taux de greffage du PS et la répartition des sites absorbants dans les objets sont également des paramètres rarement mesurés et connus.

*En second lieu*, la mise œuvre des PS supportés dans un réacteur « bénéficie » d'un degré de complexité supplémentaire lié à l'introduction d'une matière condensée :

- Lorsqu'il est transporté dans la phase liquide, des phénomènes de ségrégation et de sédimentation peuvent apparaître au cours de la réaction chimique exacerbant les gradients de concentration et donc l'inhomogénéité de la vitesse locale de réaction.

- Lorsqu'il est agencé sous forme de lit fixe, des problématiques de perte de charge ou de mal-distribution de la phase liquide en son sein peuvent apparaître.

La probabilité d'existence de ces phénomènes va dépendre des caractéristiques physico-chimiques du PSS et du solvant, des conditions opératoires et des grandeurs thermodynamiques (température, pression, énergie de surface, *etc.*).

De plus, la mise en contact du PSS avec la phase liquide (réactif M par exemple) doit être efficace. Cela signifie que (i) la quantité greffée de PS doit être suffisante pour que les distributions du PS supporté et du réactif M soient les plus homogènes possibles dans le volume du réacteur et que (ii) la couche liquide en contact avec la couche solide soit renouvelée fréquemment. En conséquence, en plus des conditions de synthèse, les conditions hydrodynamiques, ou plus largement de mise en œuvre, doivent être considérées avec attention. Rappelons que la conséquence directe d'un mauvais mélange, bien connue dans le domaine du génie des réacteurs chimiques, est une inhomogénéité de la vitesse locale de la réaction, perturbant ainsi la productivité (conversion et sélectivité).

*En troisième lieu*, la mesure de l'absorbance du milieu ne donne plus accès directement à la concentration en espèce absorbante pour une solution contenant des PS supportés transportés par la phase liquide. En effet des phénomènes de diffusion de la lumière par ces particules photosensibles apparaissent (le milieu n'est plus uniquement absorbant), dont il faudra prendre en compte dans une perspective de modélisation du photoréacteur, mais aussi de mesure de l'efficacité quantique de formation de l'oxygène singulet.

#### 1.2.4. Les sources de lumière

Les trois PS couramment employés pour la photooxygénation (voir Tableau 1.6.) permettent de couvrir quasiment tout le spectre de la lumière UV-Visible, c'est-à-dire que ces photosensibilisateurs sont capables d'absorber la lumière ultraviolette, la lumière visible ou les deux. En supposant que les conditions opératoires favorisent la photo-stabilité du photosensibilisateur, l'absorption est possible avec tout type de sources ayant un spectre d'émission qui couvrent le spectre d'absorption de ces PS. Par la suite, nous présenterons les caractéristiques de quelques sources de lumière utilisées pour la photooxygénation dans la littérature.

##### 1.2.4.1. Irradiation solaire

De nombreux exemples figurent dans la littérature où la lumière absorbée par le photosensibilisateur provient du Soleil [12], [104], [105]. Le spectre de la lumière du Soleil est constitué de 3 à 5 % de lumière ultraviolette, de 42 à 43 % de lumière visible et de 52 à 55 % de lumière infrarouge. En général, les PS ayant une probabilité d'absorption élevée dans le spectre visible sont alors à privilégier comme le rose de Bengale ou le bleu de méthylène. Néanmoins, les inconvénients majeurs de l'énergie solaire sont la dépendance des propriétés du rayonnement reçu (longueurs d'onde, puissance, direction du chemin optique, *etc.*) avec les conditions météorologiques qui peuvent évoluer au cours d'une journée, voir sur quelques heures, et son caractère intrinsèquement intermittent (cycle jour/nuit). Ces inconvénients induisent une possible variabilité de la conversion de réaction au cours de la durée d'expérimentation. En conséquence, la localisation d'une installation de photochimie solaire est choisie de telle sorte que l'ensoleillement soit abondant (*e. g.* Plataforma Solar de Almeria, Espagne [37,1°N, 500 m au-dessus du niveau de la mer] ; Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Allemagne [50,51°N, 70 m au-dessus du niveau de la mer]). L'énergie radiante reçue directement de l'atmosphère n'est souvent pas suffisante pour activer le photosensibilisateur, obligeant les installations à se munir de réflecteur et de collecteur afin d'amplifier le rayonnement incident (Figure 1.4). En outre, des moyens techniques de contrôle sont mis en place pour optimiser le rayonnement reçu ; le capteur d'énergie solaire peut être monté sur une plate-forme tournante dont la position angulaire est contrôlée à distance, permettant d'orienter efficacement par rapport à la direction d'incidence du rayonnement solaire. Le spectre du rayonnement solaire étant composé de moitié de lumière infrarouge et le spectre d'absorbance des PS employé étant situé dans le visible, les parois de tubes constituant le réacteur sont munies de filtres pour sélectionner le domaine spectral souhaité.



**Figure 1.4.** Photoréacteurs munis de réflecteurs paraboliques de la Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (extrait de [104]).

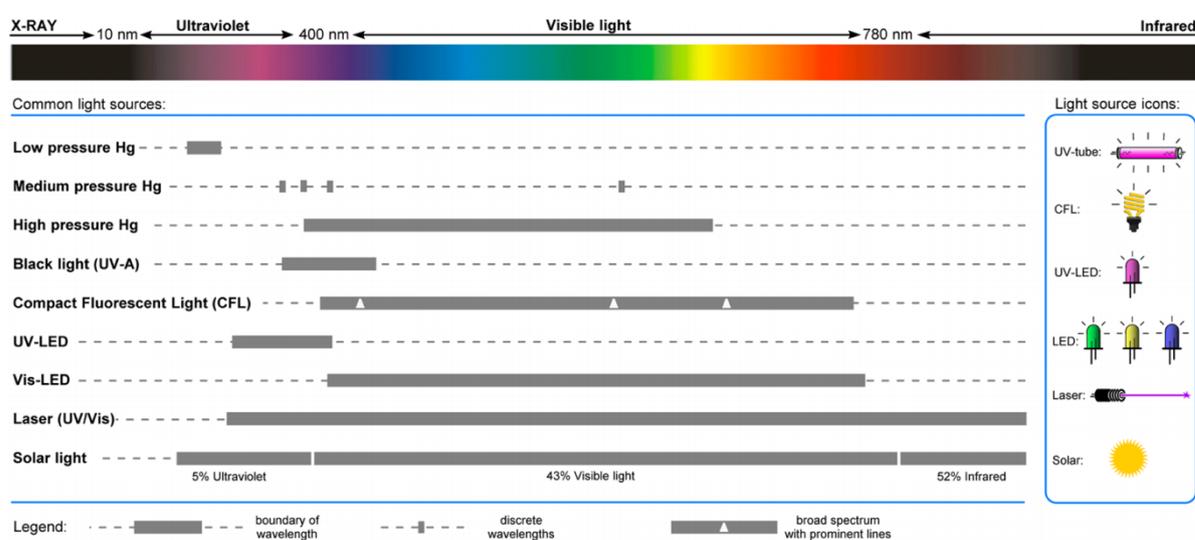
Des exemples de photooxygénation ayant des applications intéressantes (voir section 1.1.2.1.) ont été conduites et sont détaillées dans la revue de M. Oelgemöller [104]. La photooxygénation du furfural opérant avec le rose de Bengale ou le bleu de méthylène sous irradiation solaire avec une variation de nombreux paramètres opératoires (débits, concentrations) a été réalisée dans l'ancienne l'installation SOLARIS (Espagne). On note une conversion de 96 % après 15 h d'irradiation pour une masse initiale de 3,6 kg de furfural. L'équipe de M. Oelgemöller a préparé la juglone dans l'isopropanol (Eq. (1.17)) et effectué la réaction dans un réacteur solaire parabolique utilisant le rose de Bengale comme PS. Une conversion de 75 % après 4 h d'irradiation pour une masse initiale en 1,5-dihydroxynaphtalène de 2 g. Aujourd'hui, des productions à l'échelle du kilogramme par heure existent ; par exemple le citronellol (Eq. (1.19)) peut être produit à un débit de 2,7 kg/h au Zentrum für Luft- und Raumfahrt utilisant le rose de Bengale comme PS et l'isopropanol comme solvant [106]. Ravelli *et al.* ont comparé, au moyen d'une analyse de cycle de vie, des procédés différents pour la photooxygénation du citronellol, en incluant notamment (i) le procédé industriel Dragoco qui utilise un photoréacteur équipé d'une lampe à vapeur de mercure (voir Figure 1.1) et (ii) un photoréacteur solaire muni de concentrateur [107]. Ils ont montré que le procédé solaire semble être le moins impactant sur l'environnement. Notons que dans le procédé Dragoco, 87,9 % du nombre caractérisant l'impact sur l'environnement était dû à la consommation énergétique alors que la part de l'énergie représentait 12,9 % pour le photoréacteur solaire, les deux plus forts facteurs d'impact étant le solvant (35,5 %) et le traitement des déchets (25,0 %).

La photooxygénation solaire est donc très prometteuse à l'heure actuelle où le coût de l'énergie d'origine fossile ne cesse d'augmenter [108] et mérite alors d'être développée. Néanmoins, la complexité des systèmes de contrôle pour pallier la variation de l'énergie radiante avec les conditions

météorologiques et le caractère polychrome du spectre d'émission solaire rend l'utilisation de l'irradiation solaire inadaptée pour une étude de la réactivité de la photooxygénation.

#### 1.2.4.2. Source de lumière artificielle

Le spectre d'émission de certaines lampes artificielles comme les lampes à mercure haute pression, les lampes fluorescentes et les diodes électroluminescentes (LED) recouvrent les domaines de la lumière UV et visible (voir Figure 1.5), ce qui correspond aux domaines d'absorption de la majorité des PS utilisés pour la synthèse organique.



Ainsi, en amont des années 2000, de nombreux groupes ont opéré avec des lampes à vapeur de mercure moyenne (raie dominante à 366 nm) ou haute pression (raie dominante à 436 nm ou 546 nm) [10]. Le spectre d'absorption de ces types de lampes présente des raies d'émission, de l'UV-C au visible. Elles offrent donc la possibilité d'irradier un grand champ de molécules entraînant l'émergence de nombreux design de réacteur utilisant des lampes à mercure [10]. Les réacteurs utilisant ce type de lampes ont donné lieu aux procédés industriels pour la production d'oxyde de rose et d'artémisinine (voir section 1.1.2.1.). Mentionnons que ces lampes sont très énergivores, car elles souffrent d'un rendement énergétique relativement faible d'environ 12 % et requièrent en conséquence des systèmes de refroidissement intensifs.

D'autres types de lampe sont aussi employés ; certains groupes ont utilisé une lampe fluorescente [34], [110], ou encore une lampe au tungstène [111] pour l'irradiation du rose de Bengale. En particulier, depuis les années 2000, les travaux portant sur la photooxygénation utilisent une source de lumière composée de diodes électroluminescentes (LED) (voir Tableau 1.7.).

La LED est un dispositif électronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. Elle donne l'avantage de

- pouvoir concevoir des sources de lumière compactes ayant une direction d'émission bien définie,
- d'avoir une émission quasi-monochromatique, soit un domaine spectral d'émission ciblé (largeur de mi-hauteur souvent comprise entre 20 et 40 nm, voire autour de 10 nm)
- d'offrir une puissance radiante d'émission modulable directement par variation de l'intensité du courant électrique.

Un ouvrage de référence sur la technologie LED a été rédigé par L. Massol [112].

Des avantages cités, les LED

- s'insèrent aisément dans tous types de configurations géométriques de photoréacteur, facilitant leur conception, en particulier dans le cas des réacteurs milli- micro-structurés,
- permettent d'exciter *sélectivement* un chromophore donné d'un PS. Autrement dit le spectre d'émission de la LED peut être quasiment superposable au maximum d'absorption du PS, évitant l'emploi de filtre et ouvrant des perspectives de synthèse très intéressantes pour la sélectivité de photoréactions en général [113] et,
- la dose de photons reçue est contrôlée améliorant ainsi l'efficacité énergétique du procédé.

Par ailleurs, les progrès dans l'électronique et la science des matériaux permettent maintenant d'avoir des LED éclairant dans le domaine de l'UV-A ( $\lambda \in [315 ; 380]$  nm) jusqu'à l'UV-C ( $\lambda \in [200 ; 280]$  nm) et des LED sont capables d'émettre entre 530 nm et 590 nm grâce à l'emploi de luminophores (intervalle qui correspondait au *green gap*). Il devient possible de reconstituer un spectre dit blanc plat, permettant au spectre d'émission de la LED d'être superposable sur la totalité de la bande d'absorption des différents PS. Il en résulte qu'une large gamme de PS peuvent être excités par les LED (voir Tableau 1.7) et, plus généralement, que la combinaison des LED avec les réacteurs ouvrent de nouvelles perspectives d'applications et d'optimisation dans le domaine de la synthèse photochimique [114].

**Tableau 1.7.** Exemples de photooxygénation opérant sous une irradiation de LED.

Type de LED	Photosensibilisateur	Référence
LED à 468 nm, $q_e = 6,15$ mW.cm <sup>-2</sup>	Ru(bpy)Cl <sub>2</sub>	Meyer <i>et al.</i> (2007) [84]
LED blanche 50 W [440 ; 630] nm (modèle : ML50W13H-BED)	C[60]fullerène	Carofiglio <i>et al.</i> (2008) [115]
LED à 540 nm, 1 W	Tétraphénylporphyrine	Lévesque <i>et al.</i> (2011) [33]
3 × 120 mW à 525 nm ou à 627 nm	Tétraphénylporphyrine, rose de Bengale, bleu de méthylène	Carney <i>et al.</i> (2011) [32]
LED blanche à 16 W (modèle : FAWOO-Tech, Korea, LH16-AFE395 - white)	Bleu de méthylène	Maurya <i>et al.</i> (2011) [83]
5 × LED blanche, 13 W (modèle : Citizen Electronics Co. Ltd, CL- L233-C13-N)	Dérivé de la TPFPP (5,10,15,20- tétrakis(pentafluorophényl)porphyrine)	Hall <i>et al.</i> (2012) [85]
LED blanche, 2700 K, 3 W (modèle : Jensjö, Ikea)	Rose de Bengale	Elvira <i>et al.</i> (2013) [116]
60 × LED à 420 nm, 12 W	2-acétonaphtone	Kopetzki <i>et al.</i> (2013) [117]
5 × 9 × LED à 524 nm, 3,1 W	Tétraphénylporphyrine	Loponov <i>et al.</i> (2014) [118]

Ainsi, grâce à ses bonnes propriétés, la LED est une alternative à la lampe à vapeur de mercure, cette dernière étant vouée à disparaître a priori suite à la convention de Minamata en 2013 [119]. Malgré un coût somme toute conséquent, la construction d'un panneau de LED est économiquement viable lorsque son efficacité énergétique est intégrée dans le calcul de l'efficacité énergétique du procédé, et d'autant plus que leur durée de vie est bien plus élevée que celle des lampes à mercure [107].

Notons que la qualité de fonctionnement de la LED va dépendre fortement de la température de jonction. Le taux de conversion de l'énergie électrique reçue en intensité spécifique d'énergie radiante est compris entre 10 % et 40 % (dépendamment du spectre d'émission), le reste étant convertie en énergie thermique. Dès lors, une évacuation de l'énergie thermique est primordiale pour conserver une durée de vie correcte qui correspond à une durée pour atteindre 70 % de la valeur du flux de

photon initiale (en  $J.s^{-1}$ ), généralement environ égale à 50000 h. Le seuil de température critique est généralement égal à 100 °C. Des systèmes de refroidissement *ad hoc* sont donc à prévoir.

L'efficacité énergétique va aussi dépendre du type de courant et de l'humidité qui peut dégrader le nuage de phosphore contenu parfois dans l'atmosphère de la LED et les composants électroniques. En particulier, il est fortement déconseillé d'exposer sans protection les LED à la vapeur de produits aromatiques carbonés, à des composés cyanoacrylates, à du formaldéhyde ou à certaines graisses thermiques à base de silicone. Enfin, comme sa construction nécessite en particulier l'emploi de gallium sous forme de semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium-aluminium (émission de couleur rouge), le phospho-arséniure de gallium (émission de couleur jaune) ou le nitrure de gallium (émission de couleur verte) ; son déploiement en masse reste toutefois à peser au regard de l'épuisement des ressources de minerais [108], ou du moins la conception des filières de recyclage est à réfléchir sérieusement.

*En synthèse, la LED est donc une source de lumière de choix pour une étude de réactivité de photooxygénation.* Néanmoins, à l'avenir pour des productions durables, un effort devra être porté sur les développements et améliorations des procédés utilisant le rayonnement solaire qui sont nettement plus efficaces énergétiquement.

### 1.3. Les photoréacteurs en régime continu pour la photooxygénation : exemples et démarche de modélisation

#### 1.3.1. Vers l'intensification des photoréacteurs

La technologie employée pour mettre en œuvre une réaction photochimique doit mettre en contact efficacement la matière absorbante avec les photons émis par la source de lumière. *De tels équipements sont appelés photoréacteurs.* C'est donc systématiquement un assemblage entre un réacteur et une source de lumière, séparés par un matériau transparent au rayonnement incident.

##### 1.3.1.1. Problématiques inhérentes au photoréacteur

La notion de photoréacteur « idéal » pourrait être définie lorsque les champs de concentration des réactifs (PS, molécule M, oxygène) et des photons sont homogènes dans le volume (ou sur une tranche élémentaire en réacteur piston). Or, divers phénomènes de transfert sont présents dans le volume du photoréacteur qui mettent à mal l'idéalité de fonctionnement. D'une part il y a le mélange des réactifs, bien connu dans le domaine du génie chimique et d'autre part, il y a la distribution des photons qui soulève un degré de complexité supplémentaire. En effet, lorsque le milieu contient des espèces absorbantes (*e. g.* des PS), la lumière est inéluctablement atténuée le long du trajet optique de manière exponentielle. Pour illustrer ce phénomène, prenons le cas simple d'une irradiation normale collimatée. La transmissivité de la lumière, notée  $\mathcal{T}$  (-), est décrite par une loi exponentielle [120];

$$\mathcal{T} = e^{-C_{PS,0} \cdot \bar{\kappa}_{PS,Ph} \cdot \delta} \quad (1.30)$$

Où,  $\delta$  (m) est le trajet optique,  $C_{PS,0}$  (mol.m<sup>-3</sup>) la concentration initiale du PS et  $\bar{\kappa}_{PS,Ph}$  (m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> ou L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) le coefficient d'extinction molaire népérien moyen du PS pour un photoréacteur *Ph* calculé à partir de l'Eq. (1.31), qui permet de prendre en compte le spectre d'émission de la source de lumière.

$$\bar{\kappa}_{PS,Ph} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \kappa_{PS,\lambda} \cdot f_{\lambda}^{LED,Ph} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} f_{\lambda}^{LED,Ph} d\lambda} \quad (1.31)$$

Où,  $f_{\lambda}^{LED,Ph}$  (-) est la distribution de densité de flux de photon émise de la source de lumière du photoréacteur (qui est en général une donnée du constructeur),

Et,

$$\kappa_{PS,\lambda} = \ln 10 \times \varepsilon_{PS,\lambda} \quad (1.32)$$

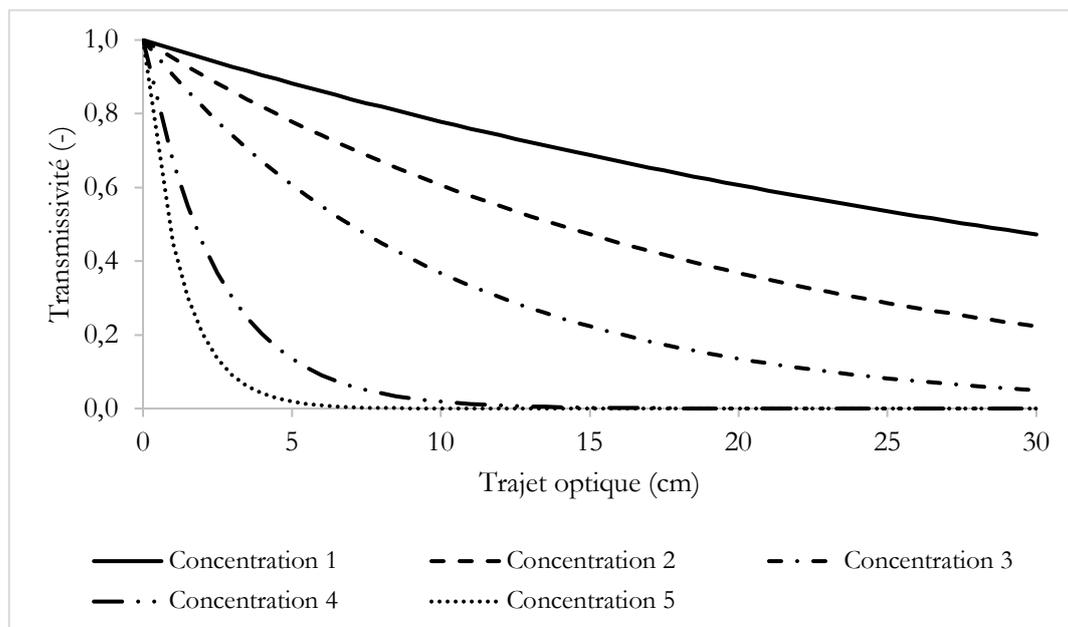
Avec,  $\varepsilon_{PS,\lambda}$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) le coefficient d'extinction molaire décadique du PS qui est habituellement déterminé au moyen d'un étalonnage par spectrophotométrie.

La transmissivité représente la proportion de photons n'ayant pas été absorbée sur une distance  $\delta$  donnée, c'est-à-dire ayant été transmise sur la surface optique. C'est une grandeur comprise entre 0 et 1.

- Lorsque la valeur de  $\mathcal{T}$  est égale à 1 alors la totalité des photons incidents parcourt la distance  $\delta$  sans être absorbée, on dit que le milieu est transparent.
- Lorsque la valeur de  $\mathcal{T}$  est proche de zéro, alors le milieu absorbe la quasi-totalité des photons. On dit que le milieu est totalement absorbant. En notant  $\delta_{\text{ext}}$  (m) la distance optique à partir de laquelle  $\mathcal{T} \approx 0$ , alors pour  $\delta > \delta_{\text{ext}}$ , plus aucun photon n'est transmis.

La Figure 1.6 montre un exemple de variation de la transmissivité de la lumière en fonction du trajet optique pour différentes concentrations initiales  $C_{\text{PS},0}$  ( $\bar{\kappa}_{\text{PS},ph} = 10000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Lorsque  $C_{\text{PS},0}$  est égale à  $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ou égale à  $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , la totalité des photons est absorbée sur une distance proche de 15 cm ou de 8 cm, respectivement. Donc un photoréacteur ayant un trajet optique supérieur à 15 cm ou à 8 cm, respectivement pour ces concentrations, possède une fraction volumique non-irradiée, et alors une inhomogénéité de la distribution volumique des photons. Une agitation correcte dans le milieu réactionnel permettrait de renouveler les zones irradiées en molécule à irradier.

Les photoréacteurs de laboratoire, comme les réacteurs à immersion ont typiquement des trajets optiques centimétriques. De plus, dès lors qu'on souhaite augmenter la concentration molaire  $C_{\text{PS},0}$ , par un facteur 10 par exemple, les valeurs de  $\delta_{\text{ext}}$  sont divisés par dix, approchant ainsi les dimensions des trajets optiques optimales pour l'absorption au millimètre.



**Figure 1.6.** Transmissivité en fonction du trajet optique pour des valeurs de concentration initiale de PS. Concentration 1 :  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ; 2 :  $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , 3 :  $10 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ; 4 :  $40 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et 5 :  $80 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $\bar{\kappa}_{\text{PS},ph} = 10000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3.1.2. Intensification du photoréacteur

Le dimensionnement d'un photoréacteur doit donc prendre en compte l'efficacité de pénétration de la lumière dans le volume réactionnel. Premièrement, on sait que pour atteindre une haute productivité en photooxygénation, il est nécessaire d'accroître la probabilité de formation du PS à l'état excité, soit de maximiser l'absorption de photons (*i. e.* lorsque  $\mathcal{J}$  tend vers 0) *a priori*. Or, d'après la Figure 1.6, une absorption totale des photons se fait sur une courte distance  $\delta_{\text{ext}}$ , de l'ordre du centimètre ou du millimètre selon la concentration initiale  $C_{\text{PS},0}$  pour  $\bar{\kappa}_{\text{PS},Ph} = 10000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Deuxièmement, on sait que la réduction de cette dimension caractéristique intensifie aussi les phénomènes de transfert, et notamment le temps caractéristique de mélange. En raison de ces propriétés, les réacteurs de dimension caractéristique milli/micrométrique sont particulièrement intéressants [121]. *De facto*, des technologies de réacteurs à film tombant/ruisselant ont été conçus, à l'échelle laboratoire mais aussi industrielle [122], [123]. Même si des succès ont été atteints, elles restent confrontées à des problématiques de contrôle de l'épaisseur du film ruisselant, en particulier lors de la montée en échelle.

Ces dernières années, *l'émergence des technologies micro- milli-structurées continues* est apparue comme une nouvelle alternative pour intensifier les photoréacteurs [124]. Elle consiste pour l'essentiel à mettre en œuvre des réactions photochimiques dans des tubes ou canaux de dimension micro- millimétrique. Elle sous-entend donc de passer d'un mode de fonctionnement batch, tel que classiquement utilisé dans des réacteurs à immersion par exemple, à un mode continu. Dans ces tubes ou canaux, l'objectif est de tendre vers un écoulement de type piston, afin de contrôler rigoureusement le temps de séjour, et ainsi d'amoindrir la durée de « stagnation » des produits dans le volume du réacteur (zone morte), ce qui limite la surexposition des réactifs et des produits à la lumière et donc la formation de produits secondaires. La sélectivité de la photooxygénation et la sécurité du procédé seront donc améliorées en particulier lorsque le milieu contient des peroxydes.

Ainsi, la conception et l'étude de photoréacteurs micro- millistrués fonctionnant en régime continu ont généré depuis une décennie *le développement d'un domaine en plein essor : la photochimie en continu (ou de la flow photochemistry)*.

### 1.3.2. Les photoréacteurs continus microstructurés éclairés par des LED

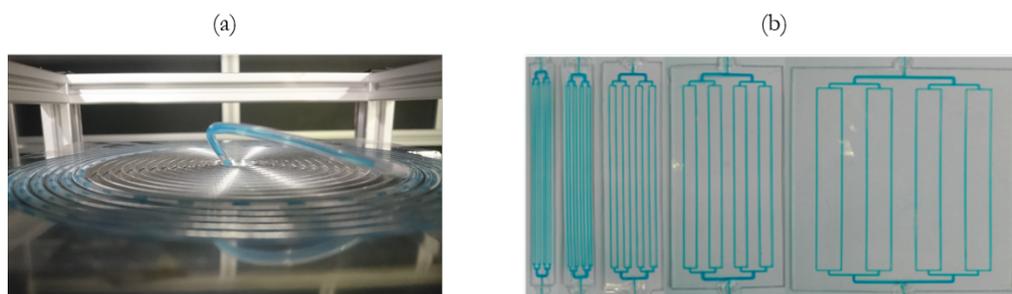
L'utilisation de réacteurs microstructurés continus combinés aux sources LED ouvre de nouvelles perspectives de synthèse ; les conditions opératoires liées, d'une part à la source de lumière, comme la puissance radiante d'émission et le spectre d'émission, et d'autre part au temps de séjour, comme les débits volumiques et massiques, sont mieux contrôlés par rapport aux photoréacteurs batch conventionnels (voir Figure 1.1.) [8], [109], [124].

Deux designs classiques de photoréacteur microstructuré continu sont montrés dans le Tableau 1.8. Le réacteur est constitué d'un tube soit à section carrée ou à section rectangulaire (a), soit à section circulaire (b). Le matériau constituant la paroi du tube doit être nécessairement transparent à la lumière émise. Il peut être fabriqué en quartz, en verre, en saphir, en éthylène de propylène fluorés (FEP) ou en polydiméthylsiloxane (PDMS). Quant à la position de la source de lumière, elle peut être soit placée à l'extérieur du volume réactionnel, soit disposée à l'intérieur du volume réactionnel.

**Tableau 1.8.** Exemples de design classique de photoréacteur intensifié.

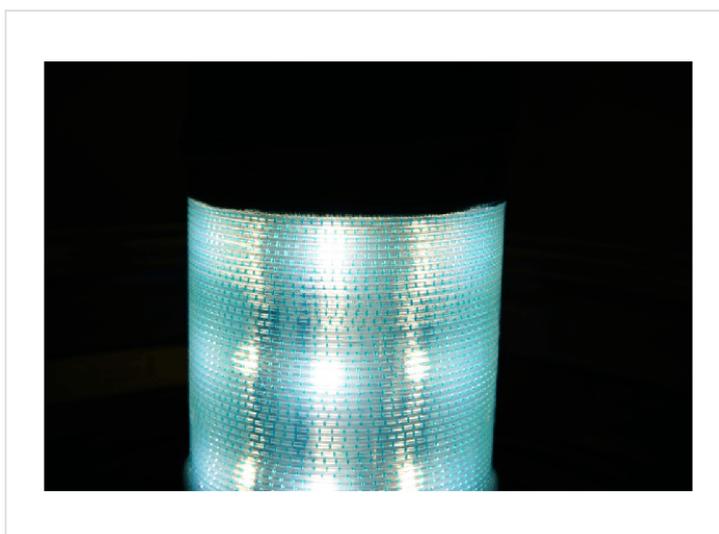
Type	Schéma	Dimension caractéristique à l'échelle du laboratoire
Photoréacteurs continus tubulaires avec un éclairage extérieur		Volume : de 50 $\mu\text{L}$ à 10 mL Épaisseur du tube : de 100 $\mu\text{m}$ à 2 mm
Photoréacteur continu tubulaire avec un éclairage intérieur		

- Dans le cas du « *photoréacteur continu tubulaire avec un éclairage extérieur* », le tube/canal peut être fixé sur une plaque (Figure 1.7.a) ou bien être gravé directement dans une plaque, selon le principe des puces microfluidiques (Figure 1.7.b). Quant à la source, elle est placée au-dessus ou de part et d'autre du support ou de la plaque.



**Figure 1.7.** Photographies de photoréacteurs tubulaires (a) type « fixé sur un support » [125] et (b) type « gravé » [105].

- Dans le cas du « *photoréacteur continu tubulaire avec un éclairage intérieur* », le tube est fixé directement autour d'une cartouche transparente enveloppant la source de lumière ; on parle alors de photoréacteur type « *capillary tower* » (voir Figure 1.8). Le réacteur de Vapourtec® est construit sur ce principe.



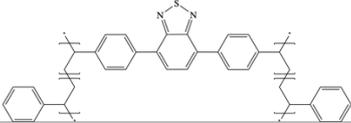
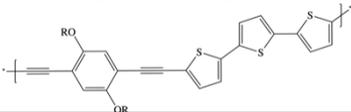
**Figure 1.8.** Photographie d'un photoréacteur tubulaire type « capillary tower » [126].

Depuis ce début de siècle, de nombreuses études ont été réalisées dans des photoréacteurs tubulaires pour la conduite de photooxygénation en régime continu. Quelques exemples de photooxygénation pour la synthèse de produits d'intérêt, présenté à la section 1.1.2.1., sont montrés dans le Tableau 1.9. Les premières photooxygénations ont été opérées dans ces types de photoréacteurs au début des années 2000 ; Wooton *et al.* ont utilisé un photoréacteur continu type « plaque » éclairé par une lampe au tungstène puisque la technologie LED n'était pas encore répandue pour initier les réactions photochimiques. On assiste après ces premiers travaux à une volonté de combiner les photoréacteurs micro- millistructurés avec les LED afin d'optimiser le procédé de photooxygénation, en termes de performances (conversion, sélectivité) *via* une meilleure gestion énergétique et une émission sélective. Les valeurs de conversion observées sont très bonnes, souvent supérieures à 90 %, démontrant ainsi

l'adéquation de la technologie des photoréacteurs continus tubulaires éclairés par des LED avec les conditions opératoires employées à l'échelle du laboratoire.

En outre, des procédés de photooxygénation en régime continu mettant en œuvre des PS supportés mobiles dans la phase liquide ont été récemment développés afin de simplifier l'étape de séparation du PS du milieu réactionnel. Dans ces travaux, la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène est souvent choisie comme système réactionnel de référence pour la mise en œuvre de ces nouveaux PS supportés synthétiques [95], [96], [127].

**Tableau 1.9.** Exemples de photooxygénation dans un photoréacteur tubulaire intensifié continu. \*Conversion maximale mesurée.

<i>Auteur.e.s</i>	<i>Réactifs</i> (Concentration de $10^{-2}$ à $10^{-1}$ mol.L $^{-1}$ ) et PS employé	<i>Solvant</i>	<i>Type de photoréacteur</i>	<i>Source de lumière</i>	<i>Conversion(s) obtenue(s)*</i>
Wooton <i>et al.</i> [111].	$\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) PS soluble : RB	Méthanol	Gravé (en verre) $V_R = 375 \mu\text{L}$	Lampe en tungstène	85 %
Kopetzki <i>et al.</i> [117]	Acide dihydroartémisinique PS soluble : TPP	Dichlorométhane	Fixé sur un support (en verre) $V_R = 7,5 \text{ mL}$	60 LED (420 nm, 12 W)	98 %
Park <i>et al.</i> [128]	Citronellol (Eq. (1.19)) $\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) $\beta$ -pinène $\alpha$ -pinène (Eq. (1.21)) $\delta$ -limonène PS soluble : BM	Méthanol	Fixé sur un support $V_R$ : N.C.	LED blanche (16 W)	99 % 90 % 99 % 99 % 46 %
Loponov <i>et al.</i> [118]	$\alpha$ -pinène PS soluble : TPP	Dichlorométhane	Gravé (en silicone), $V_R = 240 \mu\text{L}$	5 $\times$ 9 LED (524 nm, 3,1 W)	75%
Maurya <i>et al.</i> [83]	Citronellol (Eq. (1.19)) $\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) Alcool allylique PS : BM	Acétonitrile	Gravé (en PDMS) $V_R = 3,3 \mu\text{L}$	LED blanche (16 W)	99 % 99 % 98 %
Meyer <i>et al.</i> [84]	Citronellol (Eq. (1.19)) PS soluble : Ru(tpy)Cl $_2$	Éthanol	Gravé (en verre borosilicate), $V_R = 270 \mu\text{L}$	4 $\times$ 10 LED bleues (468 nm)	95 %
Bourne <i>et al.</i> [81]	$\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) PS soluble : TPFPP	CO $_2$ supercritique	Fixé sur un support (en acier), $V_R = 5,7 \text{ mL}$	2 $\times$ LED (1000 Lumens)	99 %
Tobin <i>et al.</i> [95]	$\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) PS supporté : base polymère 	Chloroforme	Capillary tower (en PFA), $V_R = 10 \text{ mL}$	LED à 420 nm	99 %
Li <i>et al.</i> [127]	$\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) PS supporté : base polymère 	Acétonitrile	Gravé (en verre ou PDMS), $V_R$ : N.C.	LED blanche (120 W)	94 %
Mendoza <i>et al.</i> [96]	$\alpha$ -terpinène (Eq. (1.14)) Citronellol (Eq. (1.19)) PS supporté : base silice RB-silice	Méthanol Toluène-eau	Fixé sur un support $V_R$ : N.C.	12 $\times$ LED à 540 nm (75 W.m $^{-2}$ à 4 cm de la source)	90 % 26 %

Mentionnons un autre design de photoréacteur microstructuré continu, appelé microphotoréacteur à film tombant évoqué précédemment (voir Figure 1.9). Il est commercialisé par IMM® (Allemagne) et a été spécialement conçu pour des réactions gaz-liquide ou de fluoration. Il permet de générer des films liquides très minces ( $< 100 \mu\text{m}$ ) (un ou deux ordres de grandeur en dessous des photoréacteurs à film tombant conventionnels), qui sont stabilisés par des micro-rainures gravées en longueur sur la surface du module réacteur. Les micro-canaux ont une largeur de  $300 \mu\text{m}$ , une profondeur de  $100 \mu\text{m}$  et un espacement de  $100 \mu\text{m}$  et sont recouverts d'une plaque en quartz. Le flux de gaz circule en co-courant par rapport au flux liquide. De plus, le réacteur est équipé d'un échangeur de chaleur, placé derrière la plaque de réaction permettant le contrôle de la température du milieu réactionnel.



**Figure 1.9.** Photographie du photoréacteur à film tombant de IMM®.

Shvydkiv *et al.* [129] ont synthétisé dans ce type microréacteur la juglone (Eq. (1.15)) avec un taux de conversion de 31 % après 160 s de temps de séjour, le PS étant le rose de Bengale et le solvant l'isopropanol-eau (9 : 1). Le réacteur a été éclairé par une lampe fluorescente de 18 W.

A partir des bons résultats obtenus à l'échelle du laboratoire (voir Tableau 1.9), des photoréacteurs continus microstructurés commerciaux ont été conçus pour des débits de production de l'ordre du  $\text{g.h}^{-1}$  au  $\text{kg.h}^{-1}$ , compatibles avec une échelle industrielle. On pourra citer les sociétés Corning® et Vapourtec® qui développent respectivement des photoréacteurs microstructurés éclairés par des LED type « gravé » et type « *capillary tower* ». La photooxygénation du citronellol dans le chloroforme et utilisant la TPP comme photosensibilisateur a été réalisée dans le photoréacteur de Vapourtec® ; une conversion supérieure à 95 % a été observée dans les meilleures conditions opératoires [130]. Ces deux photoréacteurs ayant été utilisés durant la thèse, leur description détaillée est disponible au Chapitre 2 de ce mémoire.

### 1.3.3. Vers la modélisation des photoréacteurs continus

#### 1.3.3.1. Cinétique de la réaction de photooxygénation

Le terme de cinétique (ou de vitesse) de la réaction de photooxygénation est la grandeur centrale pour le dimensionnement du photoréacteur. Dans le cas d'étude, on établira la vitesse locale de réaction de consommation du réactif M, notée  $r_M$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

On sait que, *d'une part*, d'après la première loi fondamentale de la photochimie (loi de Grotthuss et Draper, 1842), seule une absorption effective d'un photon peut produire une réaction chimique et que *d'autre part*, il peut exister des processus de désactivation au sein du milieu réactionnel en compétition avec l'acte d'absorption des photons. En conséquence, la vitesse de réaction  $r_M$  peut s'exprimer comme le produit de *deux* termes ;

$$-r_M = \Phi_\lambda (e_{PS,\lambda}^a) \times e_{PS,\lambda}^a \quad (1.33)$$

Où,  $\Phi_\lambda$  ( $\text{mol}\cdot\text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$ ) est l'efficacité quantique de la réaction de photooxygénation et  $e_{PS,\lambda}^a$  ( $\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est la vitesse d'absorption du nombre de moles de photons par le PS dans le volume du réacteur pendant la durée de l'expérience.

- L'expression de  $\Phi_\lambda$  résulte de l'écriture des mécanismes élémentaires de la réaction de photooxygénation [10] et qualifie donc « la probabilité d'occurrence de la photooxygénation ». Elle peut être raisonnablement définie comme le rapport entre le flux molaire de produit formé et le flux de photons absorbés par le milieu. Pour une réaction de photooxygénation, elle est comprise entre 0 et 1. Plus cette grandeur est proche de 1, plus le chemin réactionnel du mécanisme de la photooxygénation est probable et les mécanismes de désactivation peu probables. C'est une grandeur spectrale (*i. e.* qui dépend de la longueur d'onde).
- L'expression de  $e_{PS,\lambda}^a$  a été établie par Irazoqui *et al.* [131] (Eq. (1.34)). C'est une grandeur locale et spectrale qui qualifie la vitesse d'absorption des photons incidents par le PS.

$$e_{PS,\lambda}^a = \alpha_{PS,\lambda} \cdot E_\lambda \quad (1.34)$$

Où,  $E_\lambda$  ( $\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est l'irradiance (ou la densité d'énergie radiante) et  $\alpha_{PS,\lambda}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) le coefficient d'absorption linéique du PS défini à l'Eq. (1.35).

$$\alpha_{PS,\lambda} = C_{PS} \cdot \kappa_{PS,\lambda} \quad (1.35)$$

Où  $C_{PS}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est la concentration molaire en PS et  $\kappa_{PS,\lambda}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire Népérien du PS.

Il est à noter que la grandeur  $\Phi_\lambda$  peut dépendre de la grandeur  $e_{PS,\lambda}^a$  (cela peut être le cas en photocatalyse par exemple), on parle alors d'un couplage thermocinétique non-linéaire. Dans le cas contraire, on parlera d'un couplage thermocinétique linéaire [132].

Donc, d'après les Eqs. (1.34) et (1.35), la vitesse  $r_M$  s'écrit comme

$$-r_M = \Phi_\lambda(e_{PS,\lambda}^a) \cdot C_{PS} \cdot \kappa_{PS,\lambda} \cdot E_\lambda \quad (1.36)$$

La valeur moyenne de la vitesse  $r_M$ , notée  $\langle r_M \rangle$  (mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>), est obtenue en intégrant l'Eq. (1.36),

$$\langle r_M \rangle = -\frac{1}{V_{light}} \cdot \iiint \Phi_\lambda(e_{PS,\lambda}^a) \cdot C_{PS} \cdot \kappa_{PS,\lambda} \cdot E_\lambda \cdot dV_{light} \quad (1.37)$$

Où,  $V_{light}$  (m<sup>3</sup>) est le volume irradié. Il est égal (i) soit au volume du réacteur  $V_{Ph}$  (m<sup>3</sup>) lorsque le milieu réactionnel irradié occupe l'espace entier du réacteur (la fraction non irradiée, dite noire, est alors nulle), (ii) soit au volume du liquide irradié,  $V_L$  (m<sup>3</sup>), lorsque la phase liquide occupe seulement une fraction de l'espace entier du réacteur (présence de gaz par exemple).

La résolution de l'Eq. (1.37) requiert la connaissance de  $E_\lambda$  qui est obtenue *via* la résolution du bilan de transfert radiatif (voir section 1.3.3.2.), connaissant les propriétés radiatives du PS et le mécanisme réactionnel. L'Eq. (1.37) montre aussi clairement le couplage entre le champ scalaire de concentration (*via* la grandeur  $C_{PS}$ ) et le champ scalaire de l'énergie radiante (*via* la grandeur  $E_\lambda$ ), augmentant ainsi la complexité de la résolution du problème général (voir section 1.3.3.3.).

### 1.3.3.2. Conservation de l'énergie radiante – Transfert radiatif

La lumière émise par la source atteint le milieu réactionnel avec une certaine énergie. Ensuite, cette énergie est soit absorbée (par le PS), soit réfléchi, soit diffusée lorsque le PS est supporté par exemple. De plus, après absorption, la lumière peut être réémise par différents processus radiatifs (fluorescence ou phosphorescence) ou non-radiatifs. La formulation de la conservation de cette énergie de la lumière dépendante de la longueur d'onde  $\lambda$  (m) est donc complexe et requiert de positionner avant tout l'état physique du milieu contenu dans le volume de réaction et la nature de la propagation de la lumière.

Premièrement, le milieu réactionnel est considéré diélectrique, c'est-à-dire qu'il n'est pas conducteur. Alors le problème de la propagation de la lumière peut s'aborder comme un problème de propagation d'énergie radiante. *On parle alors d'un problème de transfert radiatif.* Le formalisme de transfert radiatif est le plus rigoureux pour traiter des problèmes de diffusion de la lumière dans les photoréacteurs [133]. Deuxièmement, la nature de la diffusion de la lumière doit être discutée. Lorsque l'énergie radiante est conservée après diffusion et que les interactions avec les molécules sont négligées, on dit que la diffusion est élastique et indépendante, respectivement. Dans ces conditions, l'établissement du transfert radiatif est clairement simplifié, mais reste toutefois délicat à poser. Par la suite, seront considérées ces dernières propriétés.

La conservation de l'énergie radiante s'écrit littéralement ainsi :

$$\{Vitesse\ d'accumulation\ de\ l'énergie\ radiante\} = \{Débit\ entrant\ de\ l'énergie\ radiante\ dans\ le\ volume\} - \{Débit\ sortant\ de\ l'énergie\ radiante\ du\ volume\} - \{Absorption\} - \{Perte\ par\ diffusion\ dans\ la\ direction\ du\ bilan\} + \{Emission\ propre\} + \{Gain\ par\ diffusion\ du\ milieu\} \quad (1.38)$$

Il convient d'abord de définir un repère où sont inscrits les vecteurs caractérisant la propagation de la lumière. La Figure 1.10 illustre cette propagation : la lumière se propage dans la direction  $u'$  avec un angle solide  $d\omega$  (rad). Le bilan d'énergie radiante est exprimé dans la direction  $u$ , représentée par le vecteur  $\vec{u}$  qui est normal à la surface élémentaire  $dS$  et dans l'intervalle spectral  $d\lambda$ .

Le bilan proposé à l'Eq. (1.38) est fait sur la grandeur  $I_\lambda$  ( $J.s^{-1}.m^{-2}$ ) qui est la densité de puissance radiante ou bien appelée l'intensité spécifique d'énergie radiante ou encore *luminance*, pour un chemin optique  ${}^2\mathcal{U}(\vec{r}, \vec{u})$ .

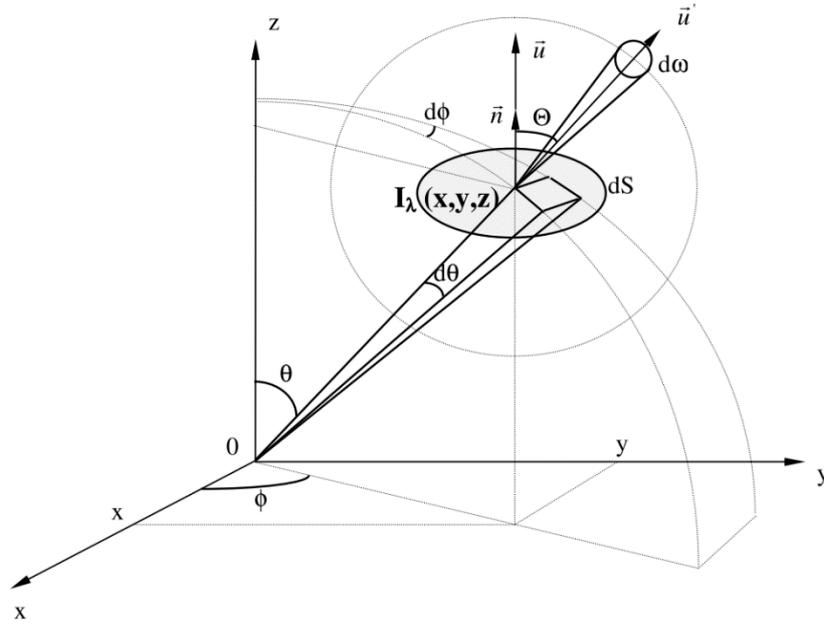


Figure 1.10. Repère spatial définissant la directivité de la lumière [134].

Les termes de l'Eq. (1.38) s'expriment successivement ainsi :

$$\{\text{Vitesse d'accumulation de l'énergie radiante}\} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial I_\lambda}{\partial t} \cdot dS \cdot d\mathcal{U} \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.39)$$

$$\{\text{Débit entrant de l'énergie radiante dans le volume}\} = I_\lambda(\mathcal{U}) \cdot dS \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.40)$$

$$\{\text{Débit sortant de l'énergie radiante du volume}\} = I_\lambda(\mathcal{U} + d\mathcal{U}) \cdot dS \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.41)$$

$$\{\text{Absorption}\} = \alpha_\lambda \cdot I_\lambda \cdot dS \cdot d\mathcal{U} \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.42)$$

$$\{\text{Perte par diffusion dans la direction } u\} = \sigma_\lambda \cdot I_\lambda \cdot dS \cdot d\mathcal{U} \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.43)$$

$$\{\text{Emission propre}\} = \epsilon_\lambda \cdot I_\lambda^e \cdot dS \cdot d\mathcal{U} \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.44)$$

$$\{\text{Gain par diffusion du milieu}\} = J_\lambda \cdot dS \cdot d\mathcal{U} \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.45)$$

Où,  $c$  ( $m.s^{-1}$ ) représente la vitesse de la lumière dans le vide,  $\alpha_\lambda$  ( $m^{-1}$ ) le coefficient linéique d'absorption de l'objet absorbant,  $\sigma_\lambda$  ( $m^{-1}$ ) le coefficient linéique de diffusion de l'objet absorbant,

<sup>2</sup> 23<sup>ème</sup> lettre de l'alphabet arabe, se prononce « lam »

$\epsilon_\lambda$  ( $\text{m}^{-1}$ ) le coefficient linéique d'émission du milieu et  $J_\lambda$  ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ) l'énergie diffusée dans le volume provenant de toutes les directions  $d\omega$  pour l'ensemble du domaine spectral du rayonnement  $d\lambda$ .

Donc en divisant les Eqs. (1.39)-(1.45) par  $dS$ ,  $d\Omega$ ,  $d\omega$ ,  $d\lambda$ , l'Eq. (1.38) devient en écriture symbolique

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial I_\lambda}{\partial t} = -\frac{\partial I_\lambda}{\partial \Omega} - \alpha_\lambda \cdot I_\lambda - \sigma_\lambda \cdot I_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot I_\lambda^\epsilon + J_\lambda \quad (1.46)$$

L'Eq. (1.46) est l'équation de conservation de l'énergie radiante ou appelée aussi *équation de transfert radiatif* sous sa forme directionnelle.

Finalement, en usant l'opérateur de transport, l'équation de transfert radiatif est [9], [134]

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial I_\lambda}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \cdot I_\lambda - \alpha_\lambda \cdot I_\lambda - \sigma_\lambda \cdot I_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot I_\lambda^\epsilon + J_\lambda \quad (1.47)$$

La résolution de l'Eq. (1.47) permet d'avoir une expression de la luminance  $I_\lambda$  et alors de la valeur de l'irradiance  $E_\lambda$  selon

$$E_\lambda = \iiint I_\lambda \cdot d\omega \cdot d\lambda \quad (1.48)$$

Dans les cas de photooxygénation avec photosensibilisateur *soluble*, la diffusion de la lumière est inexistante et l'émission de lumière est établie et quasiment homogène sur la surface du module réacteur. Le milieu est alors dit en régime purement absorbant. Dans ces conditions opératoires spécifiques, l'Eq. (1.47) se réécrit alors ;

$$\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \cdot I_\lambda = -\alpha_\lambda \cdot I_\lambda \quad (1.49)$$

Avec, en coordonnée cartésienne,

$$S_{1.1} \Leftrightarrow \begin{cases} I_\lambda(\vec{r}, \vec{u}, t) = I_\lambda(x, y, z, \theta, \phi, t) \\ \mu = \cos\theta = \vec{u} \cdot \vec{e}_z \end{cases}$$

Où  $\mu$  (-) est appelé cosinus directeur, le cosinus entre la direction de propagation et l'axe (Oz) dirigé par le vecteur unitaire  $\vec{e}_z$ .

Si l'émission est normale collimatée, alors une intégration analytique, en 1 D et dans l'angle solide  $d\omega$ , de l'Eq. (1.49) existe et donne

$$E_\lambda = q_0 \cdot e^{-\alpha_\lambda \cdot z} \quad (1.50)$$

Avec  $z$  (m) la position sur l'axe (Oz) définissant l'axe le long duquel la lumière se propage et  $q_0$  ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) la densité de flux de photon incidente qui est la condition à la limite en termes de flux de flux de photon.

### 1.3.3.3. Méthodologie de dimensionnement

Pour prédire les performances d'une réaction photochimique en sortie de réacteur, la méthodologie rigoureuse consiste à résoudre le bilan de transfert radiatif précédemment écrit, en le couplant, *via* le terme de cinétique, aux équations de transport (notamment de masse et de quantité de mouvement). En pratique, la résolution d'un tel système d'équations est complexe, et reste encore bien souvent extrêmement ardue, notamment sans hypothèses simplificatrices.

Dans le domaine des photoréacteurs appliqués à la photochimie, les démarches de modélisation sont rares. On peut citer les travaux pionniers conduits à Nancy dans les années 1980-1990 [135]–[137] et à Santa Fe [133], [138] qui étaient dédiés à des réacteurs batch pour l'essentiel.

En photochimie en régime continu, à notre connaissance, seule l'équipe de Loponov *et al.* a développé une modélisation quasi-complète de leur photoréacteur pour une réaction de photooxygénation sensibilisée (photooxygénation de l' $\alpha$ -pinène avec TPP). En effet ont été effectués : les établissements des équations bilans avec des hypothèses posées, la détermination de la condition à la limite du flux de photon par méthode d'actinométrie (ferrioxalate de potassium), un criblage des conditions opératoires pour évaluer leurs influences sur la conversion et pour constituer une base de données, et un modèle de coût [118]. Le diamètre de leur réacteur a été identifié comme la variable la plus judicieuse à optimiser pour obtenir un coût en investissement minimal. Ils ont ainsi démontré, par l'intermédiaire de leur outil de modélisation, comment l'utilisation d'un photoréacteur microstructuré, était bénéfique. Seulement, la conduite de photooxygénation(s) en photoréacteur continu à plusieurs échelles de productivité n'a pas été réalisée, ni l'établissement de critère/de modèle permettant de comparer plusieurs photoréacteurs en termes de cinétique ou d'énergétique.

Pour d'autres réactions photochimiques, des travaux de modélisation rigoureuse existent.

Pour des photoréactions homogènes type  $A \rightarrow B$ , les travaux d'Aillet *et al.* ont développé une stratégie de modélisation basée sur l'analyse dimensionnelle permettant de (i) prédire les performances en sortie de photoréacteur continu pour une photocycloaddition  $[2 + 2]$  intramoléculaire [139], (ii) révéler les impacts de la diffusion axiale sur la conversion et des méthodes de contrôle de cette diffusion [5], (iii) d'acquérir des données cinétiques [7] et (iv) de poser des premiers éléments de changement d'échelle [5], [8].

Pour des photoréactions hétérogènes, les travaux du groupe d'Alfano *et al.* ont permis une avancée dans la modélisation des réactions photocatalytiques utilisant le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). Des profils de conversion ont été finement calculés, prenant en compte les paramètres régissant les phénomènes de transport de matière et de lumière dans la phase liquide et dans la particule  $TiO_2$  [140], [141]. Le modèle de leur photoréacteur ainsi développé fut confronté aux résultats expérimentaux et validé [142].

Le groupe de Cornet *et al.*, dans la même approche de modélisation, développe des stratégies de conception de photoréacteurs pour la croissance de microorganismes [134], [143]–[145] ou pour la production d'hydrogène en phase hétérogène [132].

*Les approches de modélisation proposées par ces deux groupes de recherche dans d'autres domaines d'application constituent des bases de modélisation solides en vue d'une transposition dans des photoréacteurs dédiés à des photooxygénations sensibilisées, avec photosensibilisateur soluble ou supporté.*

## 1.4. Conclusions, objectifs et méthodologie

### 1.4.1. Conclusions

Ce premier Chapitre a présenté, sous ses différentes facettes, les réactions de photooxygénation de type II sensibilisées, et leur mise en œuvre dans des photoréacteurs conventionnels et microstructurés continus éclairés par des LED. D'abord, la première partie a montré la diversité des molécules pouvant être obtenue par ce type de réactions, et notamment pour l'addition d'oxygène sur les doubles liaisons C=C qui sera l'unique type de photooxygénation abordée dans ce travail de thèse. Ensuite, des différentes voies de production de l'oxygène singulet ont été présentées : la plus communément employée est la photosensibilisation qui met en œuvre une molécule capable d'absorber efficacement la lumière émise, appelée photosensibilisateur (PS), et de transférer l'énergie radiative acquise au dioxygène. Ces PS peuvent être utilisés sous forme soluble (donc transporté dans le milieu réactionnel) ou supporté sur une matière condensée, solide dur ou solide mou. L'utilisation d'un PS supporté est particulièrement intéressante car elle permet de simplifier les étapes de séparation en aval du photoréacteur, et alors d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé.

Ensuite, une présentation des différentes sources de lumière pouvant être utilisées pour l'irradiation d'un système de photooxygénation (Soleil, lampe Hg moyenne pression, LED) a montré les avantages et les inconvénients de ces types de source de lumière. Les LED, de par leur caractère hautement sélectif en émission et contrôlable en température, sont clairement aptes pour l'étude de la réactivité d'une photooxygénation donnée. Cela a conduit, dans une démarche d'intensification des réacteurs, à la conception de photoréacteurs continus micro- millistructurés éclairés par des LED. Ces derniers sont particulièrement bien adaptés à la conduite de la photooxygénation, car outre les avantages classiques liés à la micro/milli-échelle, ils offrent des avantages spécifiques tels qu'(i) une meilleure pénétration de la lumière dans le milieu réactionnel, (ii) une illumination homogène des surfaces optiques, (iii) un contrôle aisé du temps d'irradiation, (iv) une plus grande flexibilité en termes de dimensionnement, et (v) des performances de transfert de matière gaz-liquide élevées. Or, à ce jour, peu de travaux portant sur l'étude de la photooxygénation d'un point de vue génie de la photoréaction existent.

## 1.4.2. Objectifs

Pour contribuer à l'état des connaissances de la mise en œuvre de photooxygénations des doubles liaisons C=C dans des photoréacteurs microstructurés continus, ce travail de thèse a pour objectifs globaux

- *De quantifier et de comprendre l'action des paramètres opératoires sur la conversion et la sélectivité de la photooxygénation dans des photoréacteurs milli-structurés continus éclairés par des LED, dans le cas de PS soluble et supporté, et d'identifier des fenêtres opératoires de marche optimale.*

Afin d'identifier les éventuelles limitations photochimiques et physiques de la réaction de photooxygénation choisie (voir plus bas) et ainsi de trouver des solutions pour les minimiser, plusieurs technologies milli-structurées seront utilisées et un large spectre de conditions opératoires testé. Les principaux défis de cet axe de recherche, à la fois techniques et scientifiques, ont trait aux développements spécifiques requis, incluant (i) le dimensionnement des photoréacteurs (flexibilité géométrique, temps de séjour suffisant, efficacité du mélange transverse, *etc.*), (ii) le contrôle des conditions opératoires (flux de photons et spectre électromagnétique incident, stabilité des écoulements gaz-liquide et gaz-liquide-solide) et (iii) la synthèse, préparation et caractérisation des PS supportés (taux de greffage, taille, stabilité, blanchiment, efficacité quantique de formation d'oxygène singulet). Une méthodologie par étape sera suivie, consistant à mettre en œuvre des expériences à plusieurs échelles, de la milli-échelle à la méso-échelle.

- *De développer des premiers outils de modélisation et d'aide au changement d'échelle.*

Des outils de modélisation dédiés (modèles de représentation) devront être ici développés pour amener des éléments de compréhension sur le couplage entre les différents phénomènes en présence et tenter de prédire les performances obtenues. Les difficultés majeures identifiées seront d'une part d'intégrer dans ces outils la complexité de la cinétique de la réaction de photooxygénation et d'autre part de déterminer les conditions aux limites du système, et notamment la densité de flux de photon incidente  $q_0$ . En conséquence, des expériences spécifiques seront requises pour valider ces outils. Cet ensemble devra *in fine* rendre possible la définition de stratégies de changement d'échelle.

En fait, on perçoit que les deux objectifs sont complémentaires ; le premier objectif est une volonté de comprendre par l'expérience le système de photooxygénation et le second objectif engage à choisir un modèle de représentation (*i. e.* une modélisation) capable de décrire le plus fidèlement possible le système de photooxygénation sur la base des moyens disponibles (connaissance théorique, puissance de calcul numérique) et sur la base des données expérimentales. Ainsi, il en résulte que les deux objectifs sont en synergie et c'est pourquoi pendant la reconstitution de ce travail de doctorat, soit

dans le contenu d'un même Chapitre, une série d'expérimentation sera typiquement couplée à une modélisation (ou inversement) pour tenter d'interpréter ou de déduire un résultat (ou de mener méthodologiquement les expériences). Cela pourra notamment être constaté dans le Chapitre 3, le Chapitre 4 et le Chapitre 5.

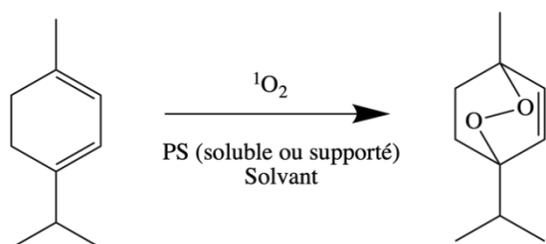
### 1.4.3. Méthodologie

Au regard de ces objectifs, l'étude a été centrée sur le développement de modèles pour tenter de décrire et de comprendre les phénomènes physiques et chimiques se déroulant au cours d'une photooxygénation mise en œuvre à plusieurs échelles de production (*e. g.* échelle laboratoire, méso-échelle). Alors par l'étude ainsi proposée qui se veut clairement être dans une démarche de génie chimique, il est d'usage et efficace de démarrer la méthodologie de modélisation par l'étude d'un système photochimique contrôlé, c'est-à-dire d'étudier, dans notre cas, une réaction de photooxygénation présentant une sélectivité bien connue *a priori* afin

- de se focaliser particulièrement sur les effets des conditions opératoires extrinsèques sur la réactivité,
- de minimiser la formation de produits secondaires qui permet d'alléger les protocoles analytiques de mesure et d'établir des modèles mathématiques requérant des puissances de calculs raisonnables pour leurs résolutions.

On parle alors d'une photooxygénation de référence (ou *benchmark*).

La photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène est bien considérée comme une réaction modèle pour évaluer la performance de nouveau design de photoréacteur ou/et conditions opératoires particulières. On rappelle son équation de réaction (Eq. (1.14)) :



*La photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène a donc été choisie comme réaction d'étude au cours de ce travail de doctorat.*

Pour rappel, ce mémoire a été structuré en une succession de *Chapitres* ;

- **Chapitre 2** : Présentation du système de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène et des photoréacteurs.
- **Chapitre 3** : Présentation du nouveau protocole d'actinométrie utilisant le sel de Reinecke et premiers résultats de caractérisation du photoréacteur spiralé en terme de densité de flux de photon incidente.
- **Chapitre 4** : Élaboration de la loi cinétique et mise en œuvre expérimentale de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène dans le photoréacteur de Vapourtec®.
- **Chapitre 5** : Mise en œuvre expérimentale de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène dans le photoréacteur de Corning® et le photoréacteur spiralé et développement d'un modèle cinétique pour la prédiction du temps de séjour et pour la comparaison de performance entre photoréacteurs.
- **Chapitre 6** : Photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène utilisant un photosensibilisateur supporté dans le photoréacteurs spiralé et dans le photoréacteur de Corning®.

La Figure 1.11 expose les relations en termes de transmission d'information entre les cinq *Chapitres* suivants de ce mémoire.

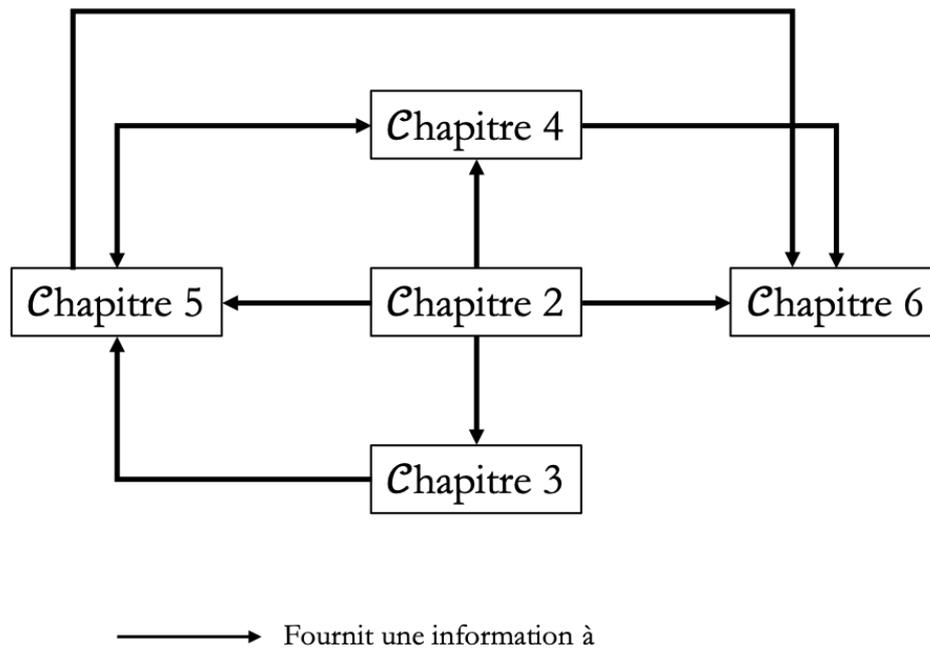


Figure 1.11. Organigramme relationnel des *Chapitres*.



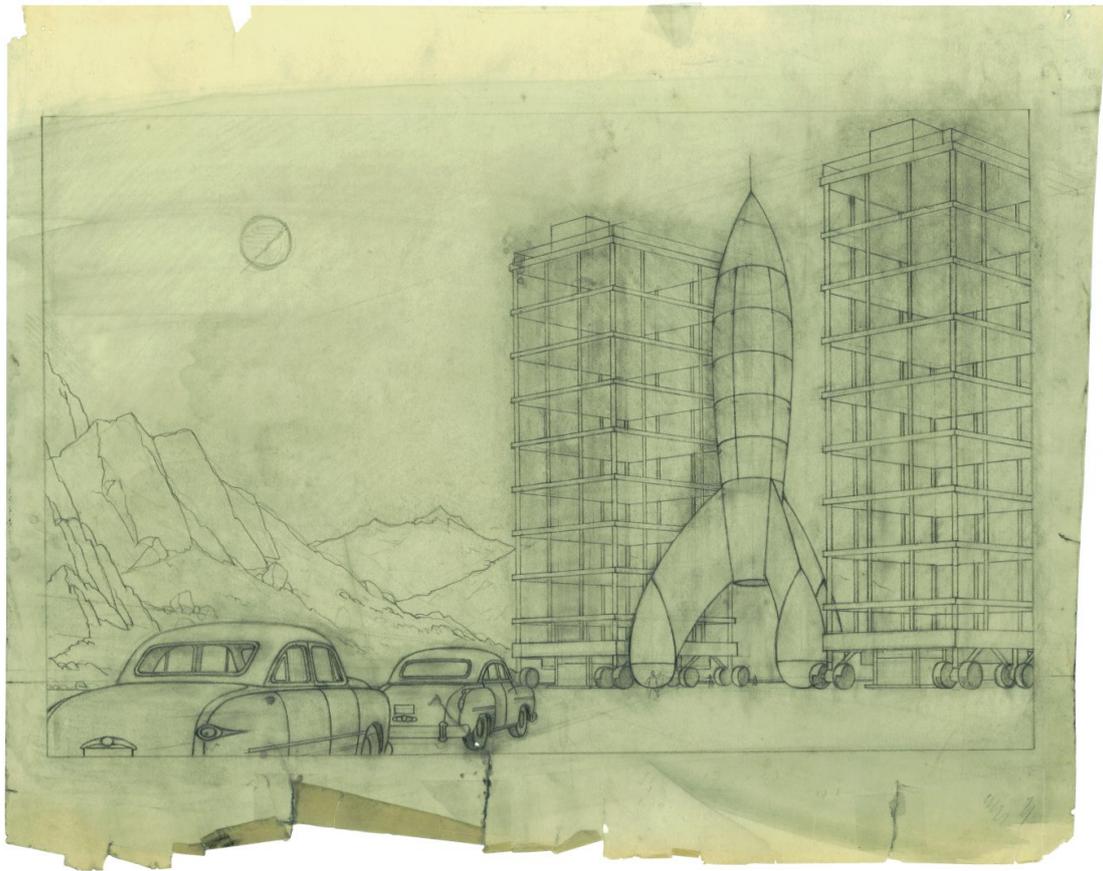


Planche originale de Hergé. Les aventures de TINTIN, Objectif Lune (Musée de Lausanne).

*Une feuille de papier, un crayon finement taillé et l'imagination.*

Le positionnement et les objectifs de ce travail de thèse ayant été définis, nous allons maintenant présenter les deux entités qui serviront à les accomplir ; (1) le système de la réaction de photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène (réaction, conditions opératoires et méthodes analytiques employées) et (2) les photoréacteurs intensifiés qui sont au nombre de trois ainsi que l'écoulement gaz-liquide dédié pour la réaction.

On rappelle succinctement le plan du Chapitre suivant

<b><u>2.</u></b>	<b><u>Material and Methods</u></b>	<b>78</b>
<b><u>2.1.</u></b>	<b><u>Photooxygenation of <math>\alpha</math>-terpinene</u></b>	<b>78</b>
<b><u>2.1.1.</u></b>	<b><u>Reaction</u></b>	<b>78</b>
<b><u>2.1.2.</u></b>	<b><u>Analytical protocol</u></b>	<b>80</b>
<b><u>2.1.2.1.</u></b>	<b><u>Monitoring of the photobleaching of RB</u></b>	<b>81</b>
<b><u>2.1.2.2.</u></b>	<b><u>Monitoring of the conversion of <math>\alpha</math>-terpinene</u></b>	<b>81</b>
<b><u>2.1.2.3.</u></b>	<b><u>Determination of the yield of ascaridole</u></b>	<b>84</b>
<b><u>2.1.3.</u></b>	<b><u>General procedure</u></b>	<b>85</b>
<b><u>2.2.</u></b>	<b><u>Description of the different continuous-flow milli-structured photoreactors</u></b>	<b>87</b>
<b><u>2.2.1.</u></b>	<b><u>E-Series UV-150 photochemical reactor of Vapourtec® [<math>Ph_{vap}</math>]</u></b>	<b>87</b>
<b><u>2.2.2.</u></b>	<b><u>Homemade spiral-shaped photoreactor [<math>Ph_{sp}</math>]</u></b>	<b>89</b>
<b><u>2.2.3.</u></b>	<b><u>G1 Photo Reactor of Corning® [<math>Ph_{G1}</math>]</u></b>	<b>98</b>
<b><u>2.2.4.</u></b>	<b><u>Summary table</u></b>	<b>101</b>
<b><u>2.2.5.</u></b>	<b><u>Gas-liquid flow</u></b>	<b>104</b>

## 2. Material and Methods

L'écriture du Chapitre a été réalisée en anglais. En effet, des parties de la description de la réaction de photooxygénation et du photoréacteur de Vapourtec® ont été extraites de l'article "Radjabobalou R., Blanco J-F, Dechy-Cabaret O., Oelgemöller M., Loubière K. (2018), Photooxygenation in an advanced LED-driven flow reactor module: experimental investigations and modelling, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 130 214-228 (DOI 10.1016/j.cep.2018.05.015)". *A fortiori*, la reprise de la méthodologie par un collègue international pourra être facilitée par une rédaction en anglais.

### 2.1. Photooxygenation of $\alpha$ -terpinene

#### 2.1.1. Reaction

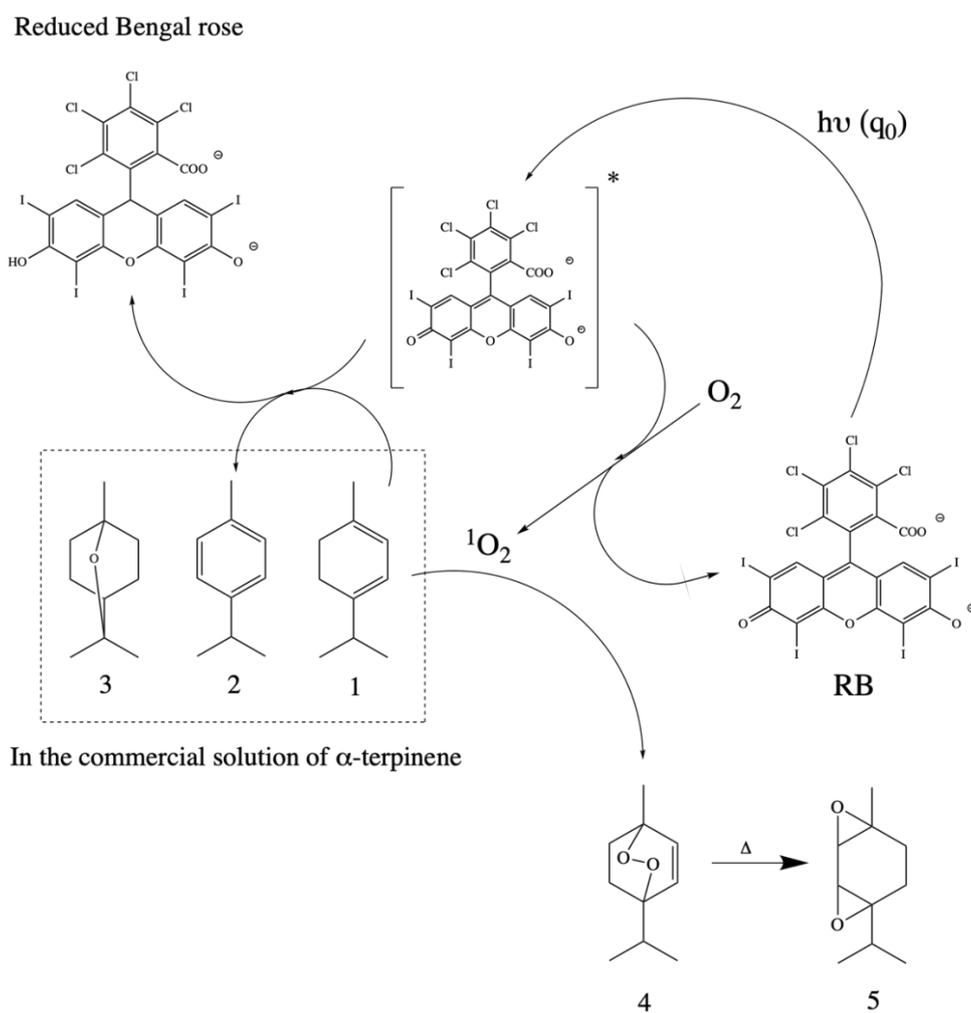
The chosen reactional system is the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene performed in ethanol. The mechanism of this reaction goes through a [4 + 2] cycloaddition, one of the three basic photooxygénations described in section 1.1.1. The reactant  $\alpha$ -terpinene is provided as commercial solution which contains two main impurities; p-cymene and eucalyptol (see section 2.1.2.3.).

This photoreaction has been widely studied in batch reactors, and some examples have been realized under continuous flow in milli-reactors [85], [111], [115], [116], [128], [146]. The reaction is frequently chosen as a benchmark photoreaction, in particular to evaluate the performances of new photosensitizers (soluble or solid-supported) or new operating conditions [88], [95]. The general scheme of the photooxygenation is illustrated in Figure 2.1. It results from the literature and from several experimentations conducted at the laboratory scale, presented in the Chapter 4, which enable to establish the kinetic model.

At the beginning of the PICPOSS proposal, all the partners have chosen to use

- *ethanol as a green solvent*, even though the lifetime of singlet oxygen is significantly lower in this solvent than in chlorinated solvents (160 - 265  $\mu$ s in chloroform *versus* 13.5  $\mu$ s in ethanol [147]). Thanks to the small dimension of continuous microstructured photoreactor and to the well-established gas-liquid flow, it is expected that the reactivity of RB towards singlet oxygen (*i. e.* the frequency of contact) will be favoured.
- *air or pure oxygen* flow to supply in molecular dioxygen.
- *Bengal rose (RB) as a photosensitizer*. The latter offers several advantages such as to be a transition metal-free, non-toxic, cheap, of industrial importance [106], soluble in polar-protic

solvents and absorbent in the visible range, especially in the region between 450 nm and 600 nm. Furthermore, it generates singlet oxygen with a high quantum yield  $\Phi_{O_2, RB}$  equal to 0.75 in ethanol [69]. The main drawback of RB is its strong ability to degrade. Indeed, it is well-known that RB involved in a photochemical system is sensitive to light exposure and/or subject to (side) reactions, thus causing a discoloration of the reaction mixture, commonly referred to the reaction of photobleaching [78], [148]. For this reason, using RB in ethanol as photosensitizer has been sometimes considered as non-efficient, in particular in batch reactors. In practice, a rigorous monitoring of the stability of RB must be implemented to avoid or to minimize the photobleaching.



**Figure 2.1.** Photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene with Bengal rose as photosensitizer and ethanol as solvent.

When Bengal rose is used as photosensitizer, the molecule of  $\alpha$ -terpinene reacts with the singlet oxygen to mainly form a molecule of ascaridole, which is a stable endoperoxide at 25 °C and 1 atm, historically used as an anthelmintic. Furthermore, when ascaridole is heated, a product named iso-

ascaridole can be formed. Nevertheless, this latter product is not encountered if the photooxygenation is performed at room temperature (25 °C).

A secondary reaction can occur where  $\alpha$ -terpinene would react with a molecule of Bengal rose at an excited state to form p-cymene and a *reduced form of Bengal rose* (see also section 4.1.). This side-reaction is responsible for the photobleaching of Bengal rose during the irradiation time. Note that in the case of using a photosensitizer based on anthraquinone, other side-reactions can occur in the reaction media [88].

### 2.1.2. Analytical protocol

The photooxygenation has been performed in two different laboratories, on the one hand in the department of Chemistry of James Cook University (JCU) [Australia] and, on the other hand, in the Laboratoire de Génie Chimique (LGC) of ENSIACET [France].

As a consequence, several analytical protocols have been applied to measure (i) the photobleaching rate of Bengal rose, (ii) the conversion rate of  $\alpha$ -terpinene and to evaluate (iii) the purity of ascidole formed.

*For the two laboratories.* Ultraviolet-Visible (UV-Vis) absorption spectra of the reaction media are measured at 25 °C on a Shimadzu UV-1800 instrument in a quartz cell of 10 mm or 1 mm (for absorbance's values above 2.5) in the dark (software UVProbe, step of 1 nm, range of 200 – 700 nm).

*Exclusively at JCU.* Gas Chromatographic (GC) analysis is performed on an Agilent 7890 gas chromatograph using the Agilent OpenLAB Control Panel and 7683B auto-injector with a controlled method (carrier gas: He, 24 psi; injector: T = 150 °C; split ratio = 25:1; oven program: 50 °C (1 min) – 230 °C (1 min) at 25 °C.min<sup>-1</sup>; FID detector (300 °C, gas makeup N<sub>2</sub> at 25 mL.min<sup>-1</sup>); injection volume = 1  $\mu$ L). The column used is a Phenomenex Zebron™ ZB-5 low polarity (0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu$ m film thickness  $\times$  25 m length).

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra are recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer (<sup>1</sup>H, 400.15 MHz; zg30 pulse program; NS = 16; D<sub>1</sub> = 1 s) in CDCl<sub>3</sub> at 25 °C

*Exclusively at LGC.* GC analysis is performed on a TRACE™ 1310 of Thermo Fisher Scientific equipped with an auto-injector AI3000 using the Chromeleon 7 framework with a controlled method (carrier gas: He, injector: T = 200 °C; split ratio = 50:1; oven program: 50 °C (1 min) – 250 °C (1 min) at 15.4 °C.min<sup>-1</sup>; FID detector (280 °C, no gas makeup); injection volume = 1  $\mu$ L). The column used is a Phenomenex Zebron™ ZB-5 low polarity (0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu$ m film thickness  $\times$  30 m length).

It has been chosen to express the mass of a specie in unit of gram as commonly used in chemistry area instead of kilogram.

### 2.1.2.1. Monitoring of the photobleaching of RB

The photobleaching level, noted  $\chi_{RB}$  (-), is measured by UV-Vis spectrophotometry for each experiment. It represents the percentage of RB photo-bleached with respect to the initial amount and was defined as

$$\chi_{RB} = 1 - \frac{C_{RB}}{C_{RB,0}} \quad (2.1)$$

UV-Vis spectra are recorded immediately after collection. Indeed, it has been observed that a prolonged exposure to air allows a partial regeneration of RB, which can be detected from a colour intensification. The variation of the absorbance of the reaction medium is monitored at the maximal absorption of RB (at 557 nm for the soluble RB and at 569 nm for the supported RB) since the other species,  $\alpha T$ , pC and Asc, do not absorb in the visible range (see Annexe 1). Subsequently, the absorbance at  $\lambda_{max}$ , noted  $A_{\lambda_{max}}$  (-), is proportional to the concentration of RB;

$$A_{\lambda_{max}} = \delta \cdot \varepsilon_{\lambda_{max},RB} \cdot C_{RB} \quad (2.2)$$

Where  $\delta$  (m) is the optical distance of light penetration in the cell of the spectrophotometer and  $\varepsilon_{\lambda_{max},RB}$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) the molar absorption coefficient of RB at  $\lambda_{max}$  that is determined from a calibration and equal to  $1.09 \times 10^5 \pm 11500 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  at 25 °C for the soluble RB (at 557 nm).

### 2.1.2.2. Monitoring of the conversion of $\alpha$ -terpinene

The conversion of  $\alpha T$  is defined according to

$$\chi_{\alpha T} = 1 - \frac{C_{\alpha T}}{C_{\alpha T,0}} \quad (2.3)$$

The concentration in  $\alpha$ -terpinene at the reactor's outlet is monitored according to the procedure described by Ronzani *et al.* [88], either by UV-Vis spectrophotometry or by GC analysis.

a) *UV-Vis* measurements

The conversion in  $\alpha T$  is determined by monitoring the medium absorbance at 265 nm (see Annexe 1), taking into account the contribution of each species;

$$\chi_{\alpha T} = \frac{1}{(\varepsilon_{265,Asc} - \varepsilon_{265,\alpha T}) \cdot C_{\alpha T,0}} \cdot \left( \frac{\Lambda}{\delta} \cdot A_{265} - \varepsilon_{265,pC} \cdot \left( \frac{p_{pC}}{p_{\alpha T}} \right) \left( \frac{M_{\alpha T}}{M_{pC}} \right) \cdot C_{\alpha T,0} - \varepsilon_{265,RB} \cdot (1 - \chi_{RB}) \cdot C_{RB,0} - \varepsilon_{265,RB} \cdot C_{\alpha T,0} \right) \quad (2.4)$$

Where  $\Lambda$  (-) is the dilution level applied to the solution to determine  $A_{265}$ ,  $M_{pC}$  (g.mol<sup>-1</sup>) and  $M_{\alpha T}$  (g.mol<sup>-1</sup>) are the molar mass of  $\alpha T$  and of pC, respectively,  $p_{\alpha T}$  (-) and  $p_{pC}$  (-) the percentage in mass of  $\alpha T$  and of pC, respectively equal to 0.89 and to 0.20. Note that eucalyptol (Eu) does not absorb at 265 nm.

This method to evaluate the conversion has been exclusively performed at JCU.

The values of  $\varepsilon_{265,i}$  determined from calibration curves for each chemical compound  $i$  can be found in Table 2.1.

**Table 2.1.** Values of  $\varepsilon_{265,i}$  for the chemical compounds  $i$  involved in the UV-Vis measurement.

<i>Chemical compounds i</i>	$\varepsilon_{265,i}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Bengal rose (RB)	$2.7 \times 10^4 \pm 3500$
$\alpha$ -terpinene ( $\alpha T$ )	$7.9 \times 10^3 \pm 420$
p-cymene (pC)	$450 \pm 14$
Ascaridole (Asc)	$47 \pm 1$

The calibration curves to determine  $\varepsilon_{265}$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) are reported in Annexe 1.

b) *GC* measurements

The calibration curves of  $\alpha T$ , pC, Asc and Eu are prepared in the range of concentrations used in the study (see section 2.1.3.). All the prepared solutions for the calibrations are stored in the fridge and covered with aluminium foil.

The mass of species is determined according to the fundamental relation of gas chromatography

$$\frac{\mathcal{S}_i}{\mathcal{S}_{IS}} = \vartheta_i \cdot \frac{m_i}{m_{IS}} \quad (2.5)$$

Where  $\mathcal{S}_i$  (A.s<sup>-1</sup>) is the surface area of the species  $i$  in the chromatogram,  $\mathcal{S}_{IS}$  (A.s<sup>-1</sup>) the surface area of the internal standard,  $m_i$  (g) the injected mass of the specie  $i$  and  $\vartheta_i$  (-) the ratio between the factor of response of the internal standard and the factor of response of the specie  $i$ .

- *At JCU.* 1-Octene (CAS: 111-66-0; analytical standard (99.9 %); 112.21 g.mol<sup>-1</sup>; Sigma-Aldrich) is used as internal standard in all the GC measurements. The mass concentration of

the 1-octene solution is equal to 10 g.L<sup>-1</sup>. The retention time of 1-octene,  $\alpha T$ , pC and Asc are equal to 2.49 min, 4.35 min, 4.41 min and 5.99 min, respectively. The masses of  $\alpha T$ , pC and Asc are determined with 3.0 %, 3.5 %, and 1.5 % of residual standard deviation, respectively, using (Eq. (2.15)). Note that eucalyptol was not available at JCU.

- *At LGC.* Nonane (CAS: 111-84-2; analytical standard (99.9 %); 128,26 g.mol<sup>-1</sup>; Sigma-Aldrich) is used as internal standard in all GC measurements. The mass concentration of the nonane solution is equal to 10 g.L<sup>-1</sup>. The retention time of nonane,  $\alpha T$ , pC, Eu and Asc are equal to 5.09 min, 6.44 min, 6.51 min, 6.62 min and 8.73 min, respectively. The mass of  $\alpha T$ , pC, Eu and Asc is determined with 3.5 %, 1.7 %, 1.9 % and 4.0 % of residual standard deviation, respectively, using (Eq. (2.15)).

The values of  $\vartheta_i$  are given in Table 2.2. The calibrations curves are shown in Annex 2.

**Table 2.2.** Values of  $\vartheta_i$  and range of C for the calibration, for the chemical compounds involved in the GC measurement.

<i>Chemicals i</i>	$\vartheta_i$ (-) at JCU	$\vartheta_i$ (-) at LGC	Range of $C_i$ (mol.L <sup>-1</sup> )
$\alpha T$	0.98 ± 0.03	0.94 ± 0.03	[7.5 × 10 <sup>-4</sup> ; 1.7 × 10 <sup>-1</sup> ]
pC	1.05 ± 0.04	0.52 ± 0.01	[2.6 × 10 <sup>-4</sup> ; 1.5 × 10 <sup>-1</sup> ]
Eu	Not available	0.40 ± 0.01	[1.9 × 10 <sup>-4</sup> ; 2.2 × 10 <sup>-1</sup> ]
Asc	0.38 ± 0.01	0.53 ± 0.02	[8.5 × 10 <sup>-4</sup> ; 1.8 × 10 <sup>-1</sup> ]

The conversion in  $\alpha T$  is determined by Eq. (2.6).

$$\chi_{\alpha T} = 1 - \frac{1}{C_{\alpha T,0} \cdot V_{reaction\ medium}} \cdot \left( \frac{1}{M_{\alpha T}} \cdot \frac{S_{\alpha T} \cdot m_{IS}}{S_{IS} \cdot \vartheta_{\alpha T}} \right) \quad (2.6)$$

Where  $V_{reaction\ medium}$  (m<sup>3</sup>) is the added volume to the vial (for the analysis) of the reaction medium equal to 1 mL,  $S_{\alpha T}$  (A.s<sup>-1</sup>) the area of  $\alpha T$  peak from the chromatogram, and  $\vartheta_{\alpha T}$  (-) the ratio factor of response of  $\alpha T$  from the calibration curve.

With,

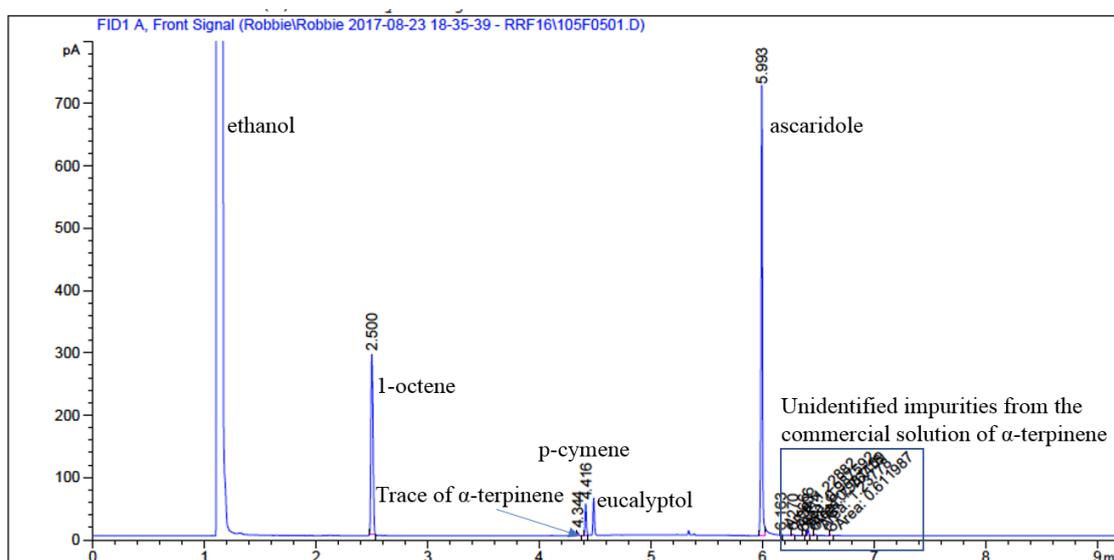
$$m_{IS} = C_{IS,0}^* \cdot V_{IS} \quad (2.7)$$

$C_{IS,0}^*$  (g.m<sup>-3</sup>) the mass concentration of the internal standard solution and  $V_{IS}$  (m<sup>3</sup>) the added volume to the vial of the standard solution equal to 0.16 mL.

### 2.1.2.3. Determination of the yield of ascaridole

The methodology implemented consists in determining the conversion in  $\alpha$ T and then the percentage of by-products formed by GC. This enables to evaluate if the conversion level  $\chi_{\alpha T}$  is equal or not to the yield in ascaridole, noted  $Y_{Asc}$  (-), defined as the ratio between the formed moles of Asc and the initial moles of  $\alpha$ T.

For all the experiments, it has been observed that the reaction medium contains ascaridole, p-cymene, eucalyptol,  $\alpha$ -terpinene (if  $\chi_{\alpha T} < 99\%$ ) and other non-identified components ( $> 6$  min), as illustrated in Figure 2.2.



**Figure 2.2.** Standard chromatogram at the outlet of the reactor obtained at JCU. Conversion  $> 99\%$  and selectivity in ascaridole  $> 98\%$ ,  $\{q = 5, f = 1.5, C_{\alpha T,0} = 0.037 \text{ mol.L}^{-1}\}$ .

Eucalyptol originates from the initial solution of  $\alpha$ T and does not react with light (subsequently its peak area does not change during the reaction). Therefore, eucalyptol is considered as an unreactive species (and could be used as an internal standard to monitor the conversion rate). The formation of iso-ascaridole is avoided by adjusting the injection temperature below  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [88]. Besides, p-cymene can be formed by reacting with Bengal rose (see Figure 2.1), but this remains in negligible molar quantities as  $C_{\alpha T,0} \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \gg C_{RB,0} \approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . In addition, the other non-identified components are the initial impurities of the commercial  $\alpha$ T solution according to their retention time. Thus, for all the photooxygenation experiments, it has been shown that the conversion rate of  $\alpha$ -terpinene,  $\chi_{\alpha T}$ , corresponds reasonably well to  $Y_{Asc}$ .

### 2.1.3. General procedure

Bengal rose sodium salt (CAS: 11121-48-5; purity  $\geq 94\%$ ; 1017 g.mol<sup>-1</sup>; Sigma-Aldrich),  $\alpha$ -terpinene (CAS: 99-86-6; purity  $\geq 89\%$ ; 136.17 g.mol<sup>-1</sup>; Sigma-Aldrich), p-cymene (CAS: 99-87-6; purity  $\geq 97\%$ ; 134.22 g.mol<sup>-1</sup>; Sigma-Aldrich) are used in solution with ethanol (CAS: 64-17-5; purity = 96 %; 46.07 g.mol<sup>-1</sup>; Merck). Ascaridole (CAS: 512-85-6; purity  $\approx 93\%$ ; 168.23 g.mol<sup>-1</sup>) is previously isolated by vacuum distillation in the group of M. Oelgemöller. The commercial  $\alpha$ -terpinene from Sigma-Aldrich contains two main impurities: p-cymene (2 % in mass) and eucalyptol (CAS: 470-82-6; 154.25 g.mol<sup>-1</sup>, 8 % in mass), as well as other minor unidentified species (1 % in mass).

Whatever the structure of the gas-liquid flow, the proportion of gas and liquid phases inside the reactor is mainly driven by the volumetric ratio, noted  $q$  (-), between the volumetric air flowrate  $Q_G$  (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) and the volumetric liquid flowrate  $Q_L$  (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) (Eq. (2.8)).

$$q = \frac{Q_G}{Q_L} \quad (2.8)$$

Note that, in practice, this ratio varies along the photoreactor length due to the pressure drop (no back pressure is used, whatever the photoreactor) and the gas-liquid mass transfer. In the study, this ratio will be always calculated *at the entrance of the photoreactor*.

The average residence time  $\tau$  (s) in the reactor is defined by

$$\tau = \frac{V_{Ph}}{Q_G + Q_L} \quad (2.9)$$

From the desired residence time  $\tau$  and  $q$ , the values of  $Q_G$  and of  $Q_L$  can be deduced. For example, if the volume of the reactor  $V_{Ph}$  (m<sup>3</sup>) is equal to 5 mL, the volumetric ratio  $q$  equal to 5 and the residence time  $\tau$  fixed to 1 min, then, using Eqs (2.7) and (2.8), one can deduce  $Q_G = 4.17$  mL.min<sup>-1</sup> and  $Q_L = 0.83$  mL.min<sup>-1</sup>.

Note that such a calculation of the residence time  $\tau$  presented in Eq. (2.9)

- assumes that only the part of the tubing wound in the spiral-shaped reactor is irradiated. For that, the entrance and outlet section of the tube are covered by aluminium foils.
- and, in a tubing-based photoreactors, in which Taylor flows are generated, a thin liquid film surrounding each bubble exists at the walls ( $\sim 50$  -100  $\mu\text{m}$ ), and so the bubbles move faster than the sum of both gas and liquid superficial velocities (slipping phenomenon). Thus, to determine the exact residence time (and eventually its distribution), specific experimental methods would be required (image acquisition and analysis [149] or by solving numerically the mass and momentum conservations for the heterogeneous gas-liquid system [150]–[154]). From them, the exact value of  $\tau$  (and eventually its distribution) could be deduced.

In this work, the definition of  $\tau$  given in Eq. (2.9) will be considered to describe the kinetic of the photooxygenation, more specifically the variations of the concentration in  $\alpha$ -terpinene and in Bengal rose with the residence time.

The stoichiometric ratio between  $\alpha$ -terpinene and oxygen at the entrance of the reactor, noted  $f(-)$ , needs to be monitored in order to achieve a given conversion level. When  $f > 1$ , it corresponds to an excess of oxygen (at the entrance) and  $f < 1$  to a default of oxygen, while the stoichiometric condition is reached for  $f = 1$  (note that, like the ratio  $q$ ,  $f$  varies along the reactor length). Therefore, the initial concentration of  $\alpha$ -terpinene, noted  $C_{\alpha T,0}$  (mol.L<sup>-1</sup>), should be determined according to the chosen value of  $f$ . The value of  $f$  could be calculated according to

$$f = \frac{F_{O_2}}{F_{\alpha T}} \quad (2.10)$$

Where,  $F_{O_2}$  (mol.s<sup>-1</sup>) is the maximal molar flow rate of O<sub>2</sub>, that could be delivered by each bubble and estimated from  $Q_G$  (Eq. (2.11)), and  $F_{\alpha T}$  (mol.s<sup>-1</sup>) is the molar flow rate of  $\alpha$ -terpinene.

$$F_{O_2} = \left( \frac{p_{O_2} \cdot d_G}{M_G} \right) \cdot Q_G = \left( \frac{p_{O_2} \cdot P}{\mathcal{R} \cdot T} \right) \cdot Q_G \quad (2.11)$$

With  $d_G$  (kg.m<sup>-3</sup>) the density of the gas at the operating pressure/temperature,  $M_G$  (g.mol<sup>-1</sup>) the molar mass of the gas,  $p_{O_2}$  (-) the purity of oxygen in the gas,  $T$  (K) the operating temperature,  $P$  (Pa) the operating pressure and  $\mathcal{R}$  (Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) the perfect gas constant.

Finally, the initial concentration of  $\alpha$ -terpinene is deduced from the values of  $q$  and  $f$ ;

$$C_{\alpha T,0} = \frac{F_{\alpha T}}{Q_L} = \frac{F_{O_2}}{f \cdot Q_L} = \left( \frac{p_{O_2} \cdot P}{\mathcal{R} \cdot T} \right) \cdot \frac{q}{f} \quad (2.12)$$

Therefore, the reaction medium is prepared by dissolving a mass of RB in a 50 mL, 100 mL or 1000 mL volumetric flask wrapped in aluminium foil containing ethanol ( $8 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> <  $C_{RB,0}$  <  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>). Then, a mass of  $\alpha$ -terpinene is added to the solution ( $0.03$  mol.L<sup>-1</sup> <  $C_{\alpha T,0}$  <  $0.15$  mol.L<sup>-1</sup>) in a way that the specification of the targeted value of  $f$  (lack of O<sub>2</sub>, stoichiometric proportion or excess of O<sub>2</sub>) is respected.

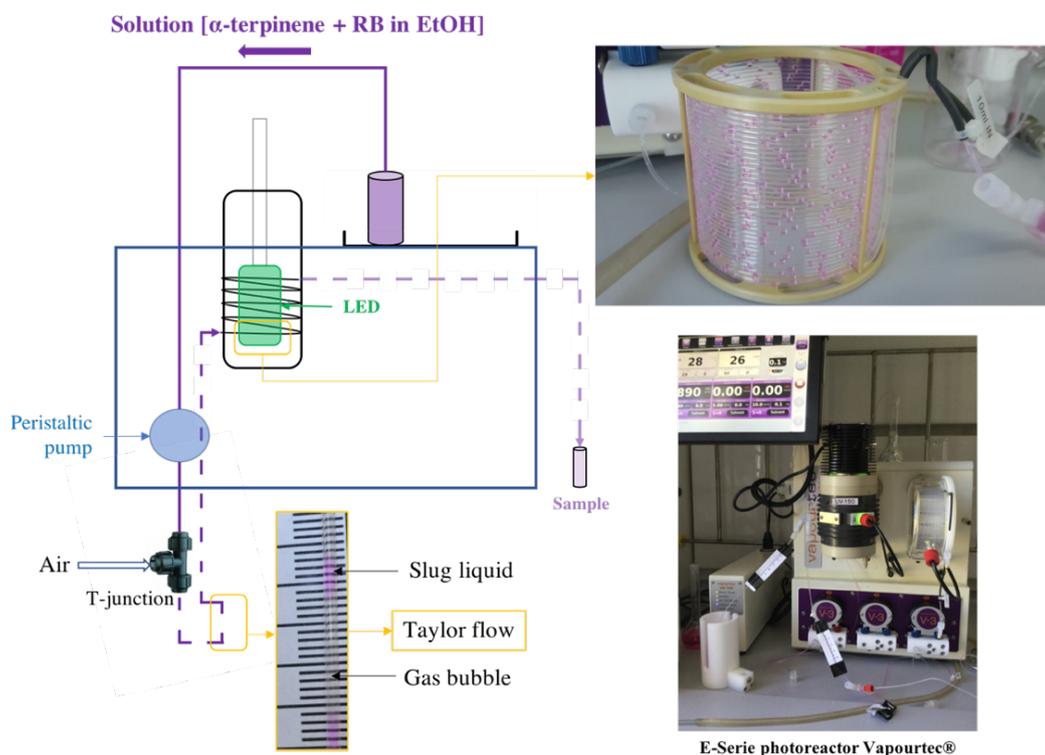
All product solutions are analysed on the same day. Note that it has been verified that the photooxygenation is not affected by the ambient light of the room. More details are given in Annex 4.

## 2.2. Description of the different continuous-flow millistructured photoreactors

### 2.2.1. E-Series UV-150 photochemical reactor of Vapourtec® [ $Ph_{vap}$ ]

The E-Series UV-150 photochemical reactor designed and constructed by Vapourtec® has been chosen as a convenient continuous-flow device to implement for the first time in this study the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene. It was possible to carry out experiments in this reactor thanks to the collaboration with M. Oelgemöller, Ass. Prof. at James Cooks University (Townsville, Australia) and external partner of the PICPOSS ANR proposal. Experiments have been carried out during a stay of 3 months (June-September 2017).

Due to its design and the way of operating the device, a broad and rapid screening of the operating parameters is made possible. The reactor's capillary itself is a tube made of FEP with an inner diameter equal to 1.3 mm and a wall thickness of 0.15 mm. Different lengths are available, enabling thus different reactor volumes of 2 mL, 5 mL or 10 mL, respectively. As shown in Figure 2.3, the reactor has a coiled capillary design where the tube is fixed to a solid cartridge, with the lamp inserted at its center.



**Figure 2.3.** Image and schematic representation of the E-Series Photoreactor by Vapourtec® and the experimental protocol. Extrated from Radjagobalou *et al.* [155].

As the photooxygenation requires radiation between 450 nm and 600 nm (according to the spectral absorption domain of RB, see Annex 1), the chosen light source is a LED array composed of two

types of LED (4 LED emitting at 530 nm and 2 LED emitting at 580 nm). The emitted radiant power, noted  $F_{\text{photon}}$  ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ ), is equal to  $3.8 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$  (technical data).

Note that the radiant energy flux density is often measured and given by the manufacturer in the radiometric dimension, *i. e.* in  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$  (or  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) whereas the radiative parameters, such as the volumetric absorption of light by the reactional medium (Eq. (1.34)), are expressed in the photonic dimension, *i. e.* in  $\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{s}^{-1}$  (or  $\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Hence, the transposition between these two units is a prime of importance to evaluate and to compare correctly the performances of photoreactors.

The conversion from a radiometric quantity to a photonic quantity is [134]

$$\frac{F_{\text{photon,radio}}}{F_{\text{photon,photo}}} = \frac{1}{N_A \cdot h \cdot c} \cdot \frac{\int_{\min}^{\max} F_{\text{photon,radio},\lambda} \cdot d\lambda}{\int_{\min}^{\max} \lambda \cdot F_{\text{photon,radio},\lambda} \cdot d\lambda} \quad (2.13)$$

Where,  $h$  ( $\text{J}\cdot\text{s}$ ) is the Planck's constant,  $c$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) the speed of light and  $N_A$  ( $\text{mol}^{-1}$ ) the Avogadro's number,  $F_{\text{photon,radio}}$  the radiant energy flux measured in  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$  (*i.e.* in W),  $F_{\text{photon,photo}}$  the radiant energy density measured in  $\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $F_{\text{photon,radio},\lambda}$  ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) the radiant energy flux measured at each wavelength  $\lambda$ .

Therefore according to (Eq. (2.13)), the photon flux emitted by the LED-array corresponds to  $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{photon}}\cdot\text{s}^{-1}$ . The emission spectrum of the LED is not allowed to be shown by the company. No measurements with the LI-COR<sup>®</sup> sensor or actinometry has been made for this photoreactor.

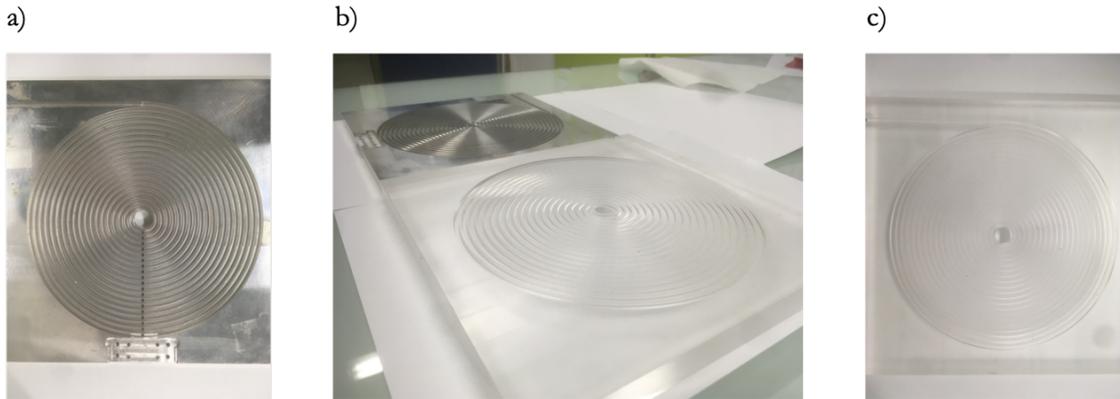
The temperature of the reactive medium is measured at the outer surface of the tube using a sensor and is equal to  $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for all experiments. The E-Series platform is equipped with three high performance V-3 peristaltic pumps with a maximum flow rate of  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  each. Air or pure oxygen is used; their flow rates are controlled using an ALICAT Scientific MC-10 SCCM (DISM, SIN, GAS Air) mass flow controller. Air is supplied from a Charles Austen pump Dymax 30. A T-junction with an internal diameter of 1 mm is used to supply gas bubbles to the liquid flow.

The reaction mixture is collected at the outlet *via* the waste/collection switching valve in an amber glass vial.

Note that, in the Vapourtec<sup>®</sup> reactor module, the reaction medium enters the coiled reactor from the bottom as illustrated in Figure 2.3. In this configuration, the effect of gravitational acceleration is decreased leading to a higher stability of the gas-liquid flow in the range of flow rates tested. The reaction medium is pumped by a V-3 peristaltic pump and exposed to light for a duration equal to three times the residence time so as to ensure a steady state.

## 2.2.2. Homemade spiral-shaped photoreactor [ $Ph_{sp}$ ]

The reactor consists of a cylindrical Fluorinated Ethylene Propylene tube (FEP tube) which is fixed in a channel carved in a flat support (plate) manufactured either in aluminum or in poly(methyl metacrylate) (PMMA) (see Figure 2.4) and wound into an Archimedean spiral geometry, as shown in Figure 2.4.



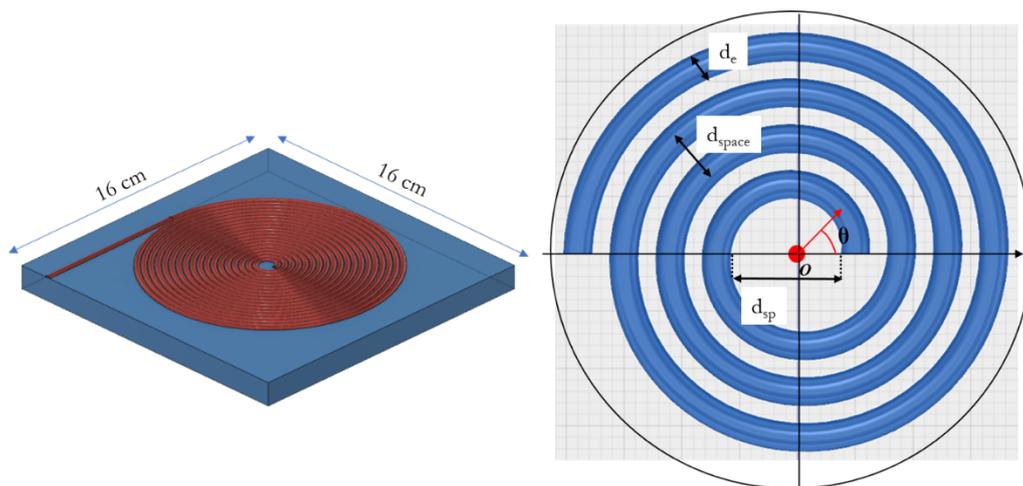
**Figure 2.4.** Images of the different types of support for the spiral-shaped reactor. a) aluminum plate, b) aluminum plate in contrast with the PMMA plate and c) PMMA plate.

The characteristics of the spiral are illustrated in Figure 2.5.; it is characterized by an initial spiral diameter, noted  $d_{sp}$  (m), equal to 10 mm and a constant separation step, noted  $d_{space}$  (m), equal to 4 mm.

The equation of the associated Archimedean spiral is given in the polar coordinate system by the following equation [156];

$$R_s = 5 + \frac{2}{\pi} \cdot \theta \quad (2.14)$$

Where  $R_s$  (m) is the radius of curvature of the spiral and  $\theta$  (rad) the reference angle in the polar coordinate system defined at a given location in the tube.



**Figure 2.5.** Schematic representations of the spiral-shaped reactor. (*Left*) The red part corresponds to the FEP tube and the blue one to the support (made in aluminum or in PMMA). (*Right*) Drawn in Autodesk fusion 360® from the equation of the Archimedean spiral (Eq. (2.14)).

Thanks to this spiral geometry, the device is compact ( $160 \times 160 \text{ mm}^2$ ) (see Figure 2.6), allowing a homogeneous irradiation over the whole tubing surface when using the LED light source, while offering the possibility to work with long residence times.



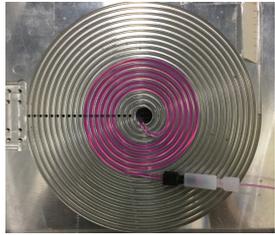
**Figure 2.6.** Images of the spiral-shaped reactor [Jean-Claude Moschetti, LGC, CNRS Photothèque].

Like in the photoreactor  $Ph_{vap}$ , FEP tubing is used. Such material remains a reference material in (milli-)photoreactor design (at lab-scale) since it allows to be transparent from UV (above 365 nm) to visible light – its refractive index being equal to 1.344 at 25 °C [157] – and it has a great mechanical and chemical resistance. In addition, the use of such tubing-based milli-reactors offers the advantage to be easily replaceable (‘disposable’ milli-reactor), controlled in the residence time and flexible in volume.

Two tubes {inner diameter  $d_i$ ; external diameter  $d_e$ } from Cluzeau Info Labo are used: {0.5 mm; 1.58 mm} noted FEP\_0.5 and {1 mm; 3.2 mm} noted FEP\_1.

Three lengths of tube, noted  $L_t$  (m), are used for each tube to cover a large range of residence time at a given flow velocity; 1.2 m, 3 m and 5 m for FEP\_1 and 2.4 m, 4 m or 6 m for FEP\_0.5. Therefore, it leads to three configurations for each type of tube. For example, in the case of FEP\_1, they are characterized by a number of spirals of 19 ( $L_t = 5$  m), 12 ( $L_t = 3$  m) and 6 ( $L_t = 1,2$  m), respectively named the milli-reactor n°3, n°2 and n°1. Table 2.3 shows these latter different configurations of tubes screened and the associated geometric characteristics.

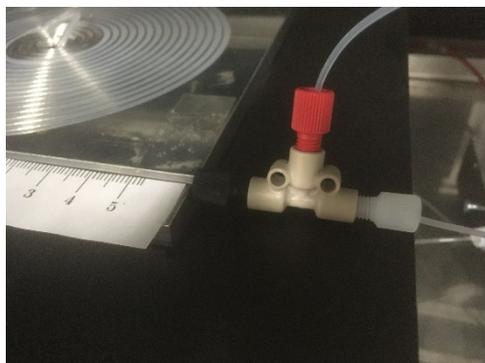
**Table 2.3.** Geometrical characteristics of the different spiral-shaped reactors under test. In the images, the FEP tubes have diameters equal to  $\{d_i = 1$  mm;  $d_e = 3.2$  mm $\}$  and are filled with a pink dye.

<i>Milli-reactor design</i>	FEP_0.5	FEP_1	Typical images for FEP_1 within the aluminum plate
	$V_{Ph}$ (mL)		
$n^{\circ}1$	0.5	0.9	
$n^{\circ}2$	0.8	2.4	
$n^{\circ}3$	1.2	3.9	

The pumping system is constituted of a high-pressure syringe pump (neMESYS High-Pressure Module, Cetoni®; volume of syringe: 100 mL) in stainless steel. This technology overcomes large pressure drops (20 bars) which enables to set residence times in the range of few seconds, and also to pump the suspension of photosensitized colloids (see Chapter 6). The tubing sections located out of the spiral are, here also, covered by aluminum foils. The samples are collected in an amber glass and are immediately analyzed, thus preventing any change of the reactional medium between the collection and analysis times (no quenching protocol is then used).

Air or pure oxygen is used; their flow rates are controlled using a HORIBA STEC (model: SEC-Z512MGX) mass flow controller. The range of flowrates are from 1 mL.min<sup>-1</sup> to 20 mL.min<sup>-1</sup>. Air is

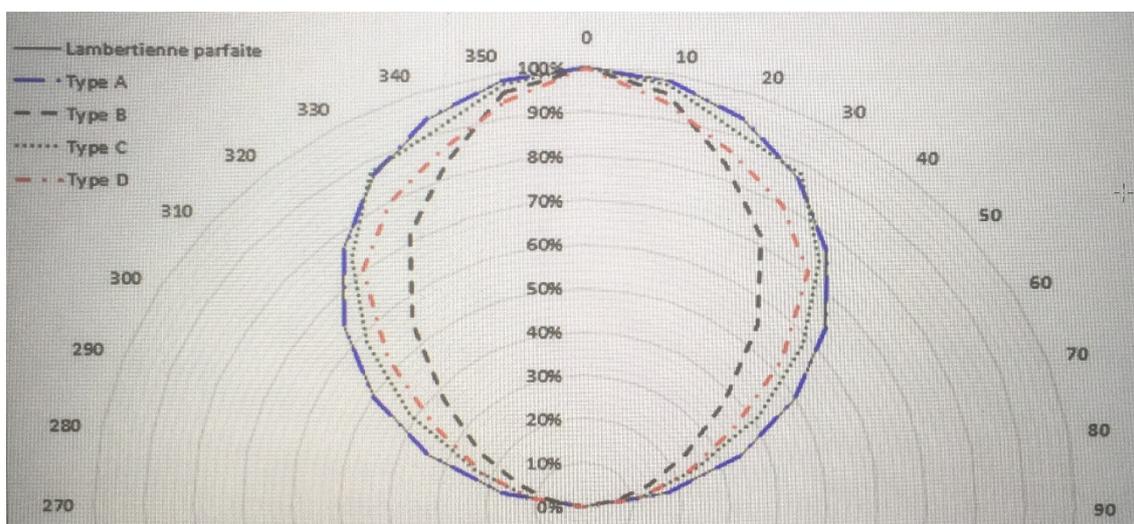
supplied from the high-pressure air network of the laboratory and a pressure gauge enables to set the pressure at 2 bars. A T-junction made in perfluoroalkoxy (PFA) and with an internal diameter of 1 mm (Figure 2.7) is used to supply gas bubbles into the liquid flow so as to generate regular bubbles (Taylor flow, see section 2.2.5.).



**Figure 2.7.** Photography of the T-junction used to generate Taylor flows in the photoreactor  $Ph_{Sp}$ . White entrance for the liquid and red entrance for the gas.

This reactor is illuminated by a purpose-built visible-LED array manufactured by the company Led Engineering Development (<http://www.led-development.fr/>, Montauban, France).

The electronic circuit containing the LED is placed under a glass diffuser. In addition, it has been verified that the irradiance profile was close to a Lambertian emission (Figure 2.8).

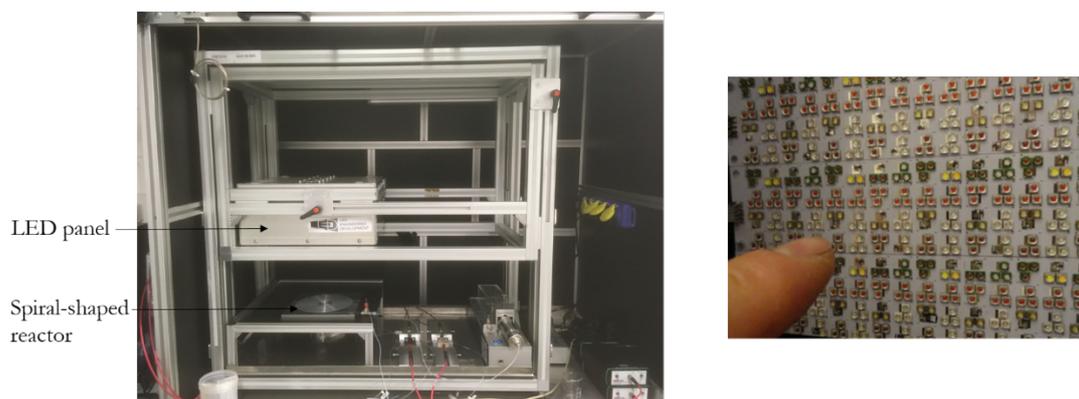


**Figure 2.8.** Measurement of the directivity of the emitted light. Performed with a CAS 120 Spectrophotometer by Led Engineering Development. Type A (white spectrum), Type B (505 nm), Type C (425 nm), Type D (others LED ; 450 nm ; 470 nm ; 530 nm ; 590 nm ; 630 nm ; 660 nm).

Compared to standard white LED, this advanced array consists of almost 1800 individual LED of ten different types (see Figure 2.9, right), thus enabling (i) to reach a spectrum in the entire visible

domain flatter than the usual one obtained from visible light LED (characterized by a narrow peak around 450 nm –blue- and a wide peak around 620 nm), (ii) to choose a specific spectral domain in the visible one and (iii) to modulate the emitted radiant power.

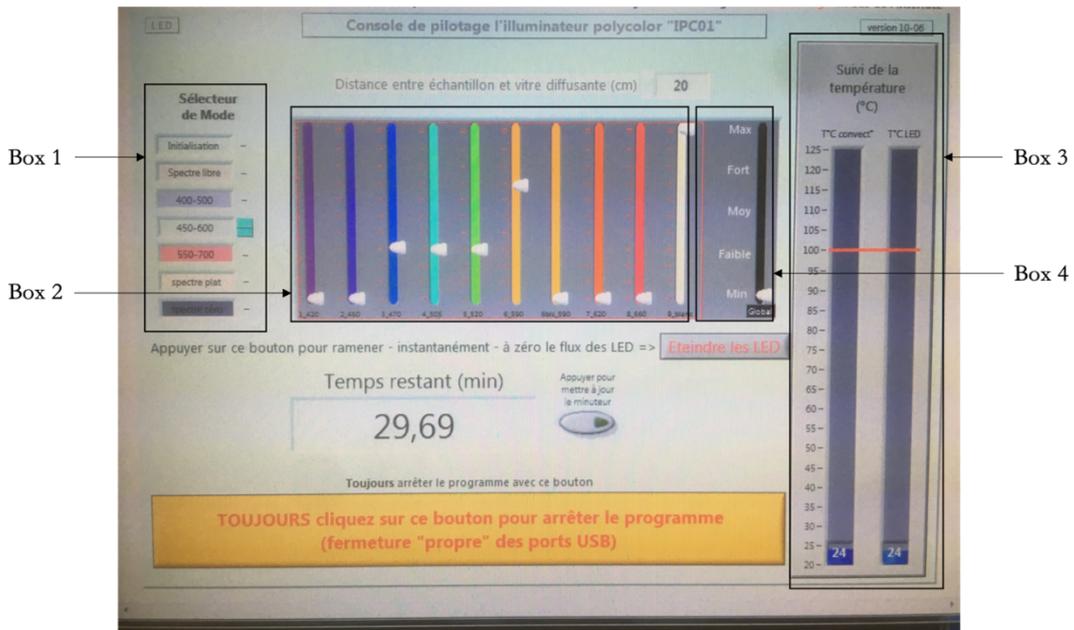
The LED panel is placed at 20 cm from the surface of the spiral-shaped reactor and fixed on an aluminum base frame allowing to be shifted vertically and horizontally by means of hydraulic cylinders.



**Figure 2.9.** Images of the aluminum base frame supporting the spiral-shaped photoreactor (left) and of the LED card containing in the LED panel (right).

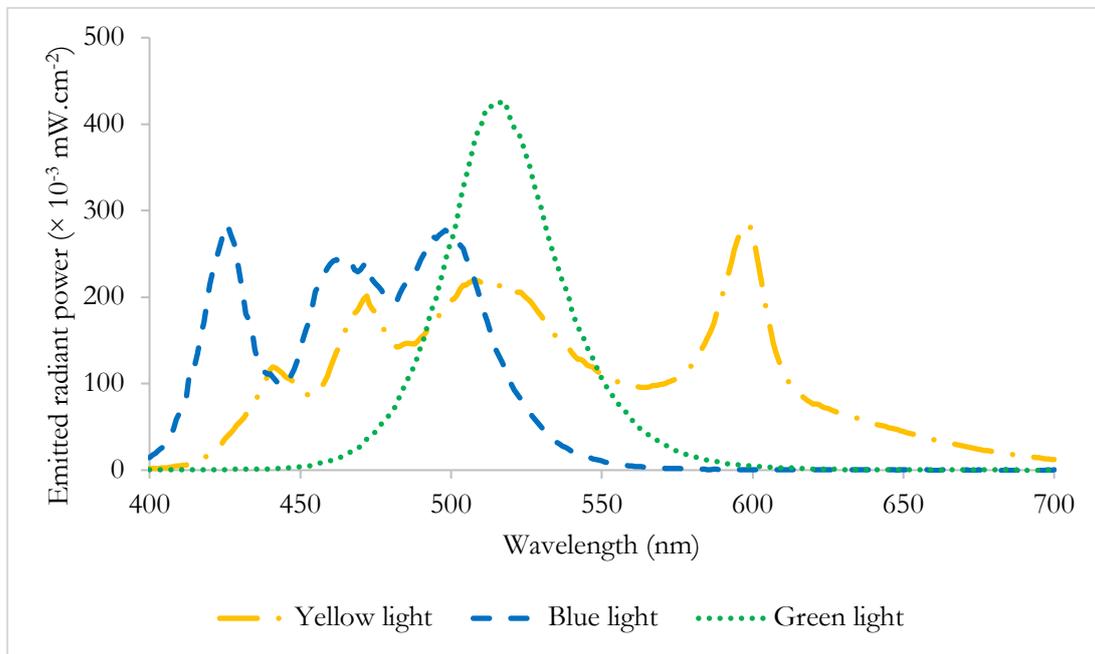
The spectral domain of interest is selected by means of an equalizer displayed at an interface of Labview® software. Figure 2.10 illustrates the framework of this interface where information on the selected spectral mode or temperature of the LED can be found.

- From Figure 2.10 (box 1), five modes of light emission can be selected according to the wanted application; (1) a general mode called “free spectrum” which enables to activate independently all the LED to constitute a desired emitted spectrum, (2) four pre-configured emitted spectra: [400 ; 500] nm, [450 ; 600] nm, [550 ; 700] nm and white light mode. These latter emission modes are programmed by the manufacturer from a superposition of multiple types of LED which allows to cover a large spectral area through the “free spectrum” mode. The configurations are designed so that at least 70 % of the emitted photons are in the range of the specified wavelength domain.
- Also, from Figure 2.10 (box 4) the level of the emitted radiant energy density can be selected for a given emission mode.
- Figure 2.10 (box 3) displays the temperature in the LED-array. The temperature inside the illumination device, noted  $T_p$  (°C), is controlled carefully by two temperature sensors (one placed on the electronic circuit, the other one on the glass diffuser) in order to maintain a stable emitted photon flux during the experiment and to avoid any material damage. Indeed, the LED automatically turns off when  $T_p$  reaches 100 °C.



**Figure 2.10.** Labview interface to control the LED panel irradiating the spiral-shaped photoreactor.

In the present study, only the [400 ; 500] nm, [450 ; 600] nm emission modes and the LED at 530 nm (which can be selected in the “free spectrum” mode) have been used, respectively the blue light, the yellow light and the green light (see Figure 2.11).



**Figure 2.11.** Spectral distributions of the radiant energy densities measured at 20 cm according to different spectral modes available with the LED panel [yellow light at  $q_r = 32 \text{ mW.cm}^{-2}$ ; blue light at  $q_r = 39 \text{ mW.cm}^{-2}$ ; green light at  $q_r = 21 \text{ mW.cm}^{-2}$ ].

The spectral distributions of the radiant energy flux density over the spectral domain 400 nm – 700 nm has been measured, by the company Led Engineering Development, using a spherical

photometric sensor for each emission mode at a distance of 20 cm from the glass diffuser. They are reported in Table 2.4. The total radiant energy flux density will be thereafter noted  $q_r$  ( $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ), and calculated from

$$q_r = \frac{\int_{400}^{700} q_{r,\lambda} \cdot f_{\lambda}^{LED} \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} f_{\lambda}^{LED} \cdot d\lambda} \quad (2.15)$$

Where  $f_{\lambda}^{LED}$  (-) was the emission density function of the LED array at each wavelength  $\lambda$  (m) and  $q_{r,\lambda}$  ( $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ) the radiant energy density measured at each wavelength  $\lambda$  (m).

In Eq. (2.15), whatever the emission mode chosen, the upper and lower boundaries are voluntarily chosen equal to 700 nm and 400 nm (and not the ones related to the domain where at least 70 % of the emitted photons are emitted). This choice was motivated by the fact that the values of  $q_r$  measured will be compared with those obtained with a LI-COR sensor (see Table 2.4.) in the PAR domain (400 - 700 nm) and noted  $q_r^{LICOR}$  ( $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ). Therefore,

- For the yellow light, 75 % of  $q_r$  is contained in the spectral domain 450 – 600 nm,
- For the blue light, 80 % of  $q_r$  is contained in the spectral domain 400 – 500 nm,
- For the green light, 98 % of  $q_r$  is contained in the spectral domain 530 ( $\pm 10$  %) nm.

The objective of these measurements with the LI-COR® sensor is to visualize the spatial distribution of light over the plate surface according to the design of milli-reactors (n°1, n°2 and n°3, see Table 2.3), for the different configurations of emitted radiant energy density and modes. For that, a grid map of the milli-reactor plate has been made; the plate sizing  $160 \times 160$  mm<sup>2</sup> is fractioned into  $23 \times 23$  mm<sup>2</sup> surfaces according to the diameter of the light sensor which measures 23 mm.

According to the spatial distributions reported in Figure 2.12 (see pp. 97), it can be first observed that, at a given emission mode and whatever the milli-reactor design, the photon flux densities are generally higher at the center of the milli-reactor. Indeed, the values of  $q_r^{LICOR}$  at the center of the plate are in average 17 % higher than those measured at the borders.

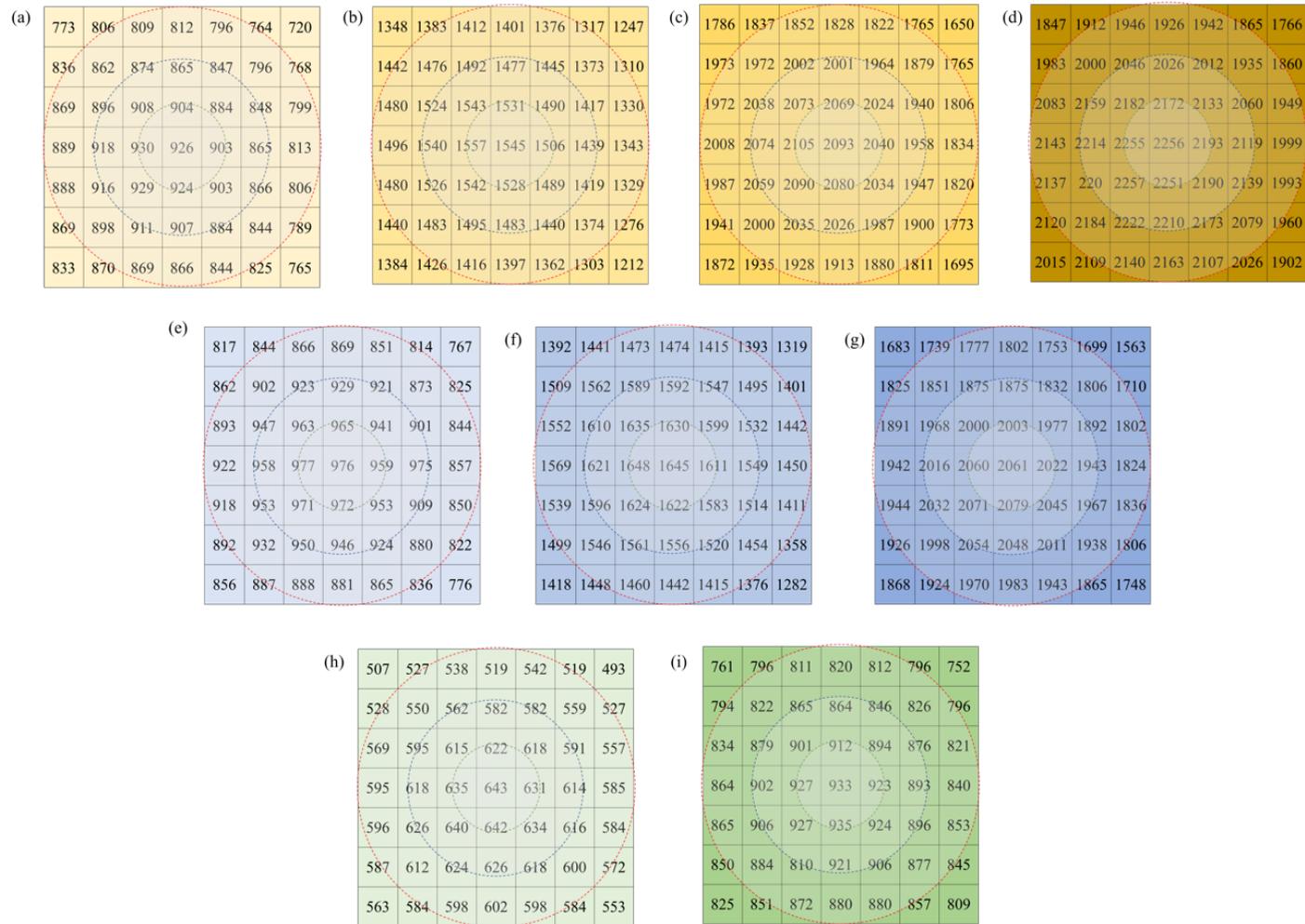
In addition, the milli-reactor n°3 would receive the highest received photon flux density, when compared to the two other ones (see Table 2.4, column C *versus* columns A and B). This can be explained by the fact that, according to the manufacturer's data, the distribution of the emitted radiant power over the surface presented a Gaussian shape. And the center of this Gaussian distribution does not fit with the center of the spiral. As a consequence, the more the milli-reactor is small the less pronounced the effect of this Gaussian distribution is. In other words, for the milli-reactor n°1, the smallest, the received radiant energy density is in average slightly higher than for the other designs (where all the other parameters being identical).

At last, whatever the milli-reactor configuration and the emitted spectral mode and power, the standard deviation between the values of  $q_r$  measured by the manufacturer and those measured on

each milli-reactor with the LI-COR® sensor are in accordance as they do not exceed 8 %. Hence, we can reasonably assume that the LED panel provides almost homogeneous illumination over the whole surface of milli-reactors.

**Table 2.4.** Radiant energy density  $q_r$  measured at 20 cm from the glass diffuser by the manufacturer over a surface of  $25 \times 25 \text{ cm}^2$  and averaged photon flux densities  $q_r^{LICOR}$  measured at the surface of the milli-reactor by the LI-COR quantum sensor, for each selected emission mode and for each type of photoreactor used.

						
				A	B	C
Light source	Level	$q_r$ ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) <i>From the manufacturer</i>	$q_r$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) <i>From the manufacturer</i>	$q_r^{LICOR}$ milli-reactor n°3 ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) <i>From the LI-COR sensor</i> [Min – Max]	$q_r^{LICOR}$ milli-reactor n°2 ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) <i>From the LI-COR sensor</i> [Min – Max]	$q_r^{LICOR}$ milli-reactor n°1 ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) <i>From the LI-COR sensor</i> [Min – Max]
Yellow light	Min	19	842	855 [773 – 930]	888 [796 – 930]	912 [884 – 930]
	Low	32	1440	1429 [1212 – 1557]	1485 [1373 – 1557]	1526 [1489 – 1557]
	Med	41	1833	1936 [1650 – 2105]	2016 [1879 – 2105]	2068 [2024 – 2105]
	High	49	2184	2073 [1766 – 2256]	2147 [1935 – 2256]	2210 [2133 – 2256]
Blue light	Min	23	917	898 [776 – 977]	940 [873 – 977]	964 [941 – 977]
	Low	39	1553	1509 [1282 – 1648]	1578 [1454 – 1648]	1622 [1583 – 1648]
	High	52	2046	1903 [1563 – 2079]	1977 [1806 – 2079]	2035 [1977 – 2079]
Green Light	Low	14	606	585 [493 – 643]	610 [550 – 643]	631 [618 – 643]
	High	21	880	860 [752 – 935]	890 [822 – 935]	919 [894 – 935]

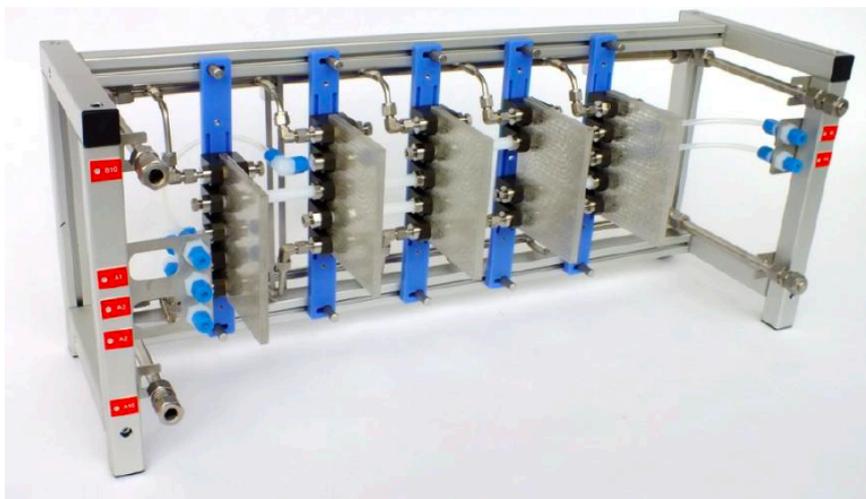


**Figure 2.12.** Cartography of the photon flux density (in  $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) measured with the LI-COR sensor at the surface of the support at 20 cm from the glass diffuser for the *yellow light*. (a) minimum power, (b) low power, (c) medium power and (d) high power; for the *blue light*. (e) minimum power, (f) low power and (g) high power; for the *green light*. (h) low power and (i) high power. In this order, from the center to the border, the disk represents the whole surface of the milli-reactor  $Ph_{Sp}$   $n^{\circ}3$ ,  $n^{\circ}2$  and  $n^{\circ}1$ .

### 2.2.3. G1 Photo Reactor of Corning® [*Ph<sub>G1</sub>*]

The G1 Photo Reactor designed and constructed by Corning® has been chosen as a convenient continuous-flow device to implement the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene *at meso-scale* [158]. In particular, one of the objectives is to establish the industrial proof-of-concept with solid-supported photosensitizer.

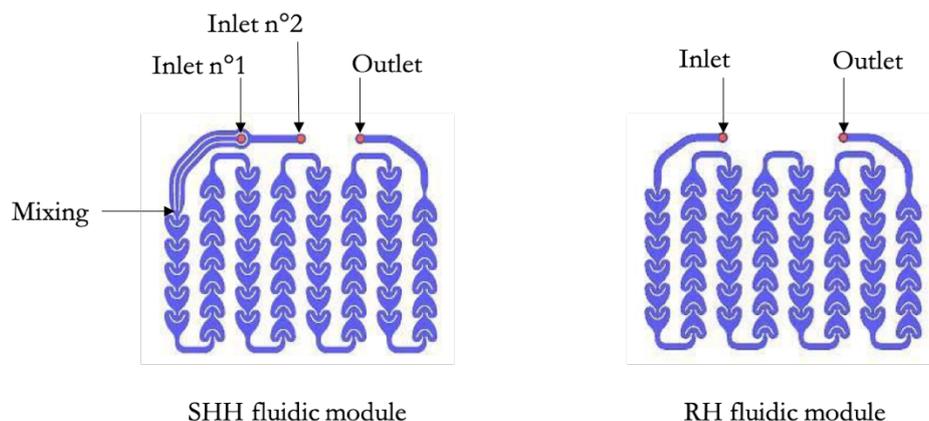
This reactor module can bear a pressure of 18 bars at 25 °C enabling to work with high flowrates, and thus, to reach a productivity much higher than those that can be obtained in the spiral-shaped photoreactor or in the Vapourtec® photoreactor. Indeed, the range of liquid flowrates is from 10 mL.min<sup>-1</sup> to 200 mL.min<sup>-1</sup> for a fluid having a viscosity close to 10<sup>-3</sup> Pa.s. The liquid flow is provided by a pump of Armen Instrument and the gas flow is monitored by a mass flow controller (Brook instrument serie 5850). The reactor module, shown in Figure 2.13, is composed of 5 plates, called the fluidic modules and placed in series. Each fluidic module is made in glass and composed of 3 layers; the flow related to the reaction circulates into the middle layer and the two external layers are for the heat exchange fluid in order to regulate the temperature in the reaction medium.



**Figure 2.13.** Photography of the five fluidic modules of the G1 Photo Reactor (extracted from the manual instruction of G1 Photo Reactor with the authorization of Corning®)

The first and the last fluidic modules are the type of “SHH” (see Figure 2.14). They enable the entrance of two fluids and, therefore, the generation of a mixing or of a biphasic flow in the case of a gas-liquid system. The three fluidic modules left are the type of “RH” which enables to “prolonged” the residence time of the reaction (see Figure 2.14). Note the last fluidic module (*i. e.* the fifth one) receives only one flow, from the fourth one. Besides, the heart-shaped of the channel of fluidic modules permits to generate local vortices in the flow, increasing the frequency of contact between the gas phase and the liquid phase, therefore enabling to intensify theoretically the kinetic of the gas-liquid mass transfer [159]. The width of the channel path is 1.2 mm and the volume of each fluidic

module is 8.2 mL. Taking into account the volume of the PFA connectors between each fluidic module, the total volume of the reactor is about 45 mL. Nevertheless, only the volume of the fluidic modules is irradiated, then the volume of reaction corresponds to 41 mL.



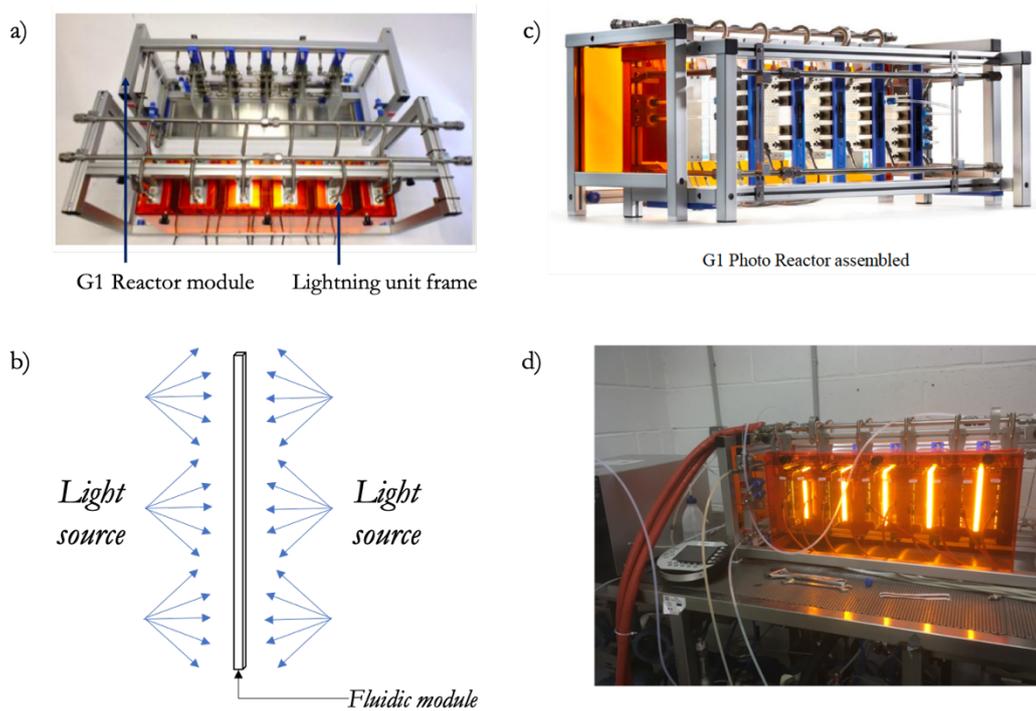
**Figure 2.14.** Schematic representation of the fluidic modules (extracted from the manual instruction of G1 Photo Reactor with the authorization of Corning®).

Each fluidic module is illuminated by either one or two LED panels (see Figure 2.15.b). Therefore, the G1 Photo Reactor is composed of ten LED panels mounted in series and controllable separately, constituting the lightning unit frame (or the light source module). The lightning unit frame is built in a purpose to fit exactly the external dimensions of the reactor module (see Figure 2.15.a). The combination of the reactor module and the lightning unit frame gives birth to the G1 Photo Reactor (see Figure 2.15.c and d). Besides, the LED panels are surrounded by an aluminum frame in order to contain the emitted light into the fluidic module. The temperature of the LED panel is kept constant at 18 °C by mean of a thermostat Lauda Integral XT 150.

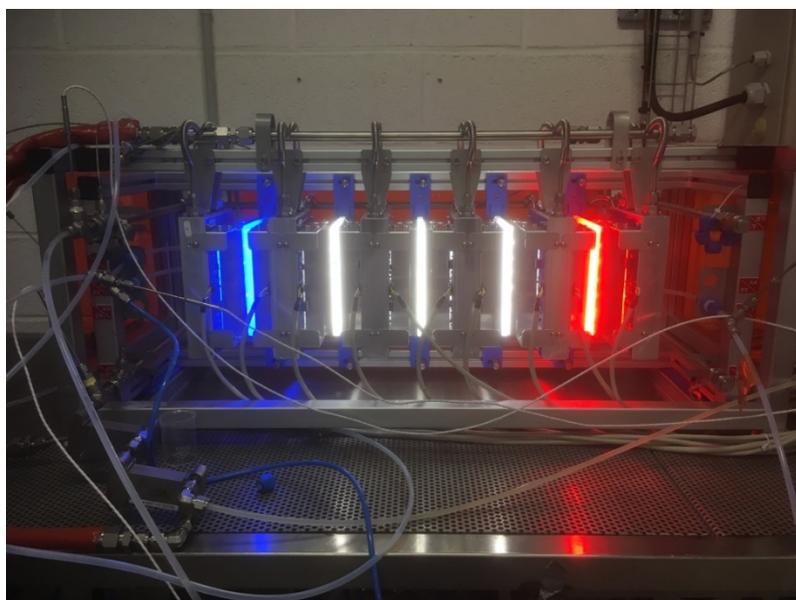
One LED panel is composed of different types of LED, enabling the choice of a variety of emission spectra; five emission spectra centered at 365 nm, 385 nm, 405 nm, 470 nm and 610 nm and one spectrum comprised between 400 nm and 750 nm (4000 K). For a purpose of confidentiality with Corning®, the emission spectra cannot be shown. The emitted radiant energy  $q_e$  can be also modulated but was not given by the manufacturer.

The selection of the type of the spectrum and of the emitted radiant power is made possible with a framework developed by Corning. The level of the emitted radiant power (in %) for a given emission mode (*i. e.* the percentage of the maximum value of  $q_e$ ) can be specified.

A secondary control interface enables to choose individually the property of each LED panel. For instance, it is possible to switch on the two first LED panels (LED 1 and 2) at 614 nm with a level of 25 % and set the others at 4000 K at 10 %, excepted the two last ones (LED 9 and 10) which are set at 470 nm with a level of 10 %, as shown in Figure 2.16 (leading to a G1 Photo Reactor “specially designed for 14 juillet”...).



**Figure 2.15.** (a, b, c) Photography of the G1 Photo Reactor a) (from the manual instruction of G1 Photo Reactor with the authorization of Corning®) and (b) schematic representation of the emission of light on a single fluidic module.



**Figure 2.16.** Image illustrating the possibility of modulating the emission spectrum at each LED panel.

Some measures of the photon flux density received at the surface of the fluidic module  $q_r$  have been measured with the LI-190R Quantum Sensor, for the white light (4000 K) at different levels of emitted radiant powers (%), that will be used for the photooxygenation. The sensor is placed at about

3 cm from the LED panel, and at different positions over the LED panel (mapping). The results are reported in Table 2.5. The calculated relative standard deviation is approximately equal to 10 %. An assumption of a quasi-homogeneous irradiated surface can be thus envisaged for the modelling of the G1 Photo Reactor (Chapter 5). One can observe that the value of  $q_r$  measured at 50 % is not exactly equal to  $2 \times q_r$  measured at 25 %, which is quite surprising as a linear variation is expected. Anyways, this mapping enables to know the values of  $q_r$ , these data being not provided by the manufacturer.

**Table 2.5.** Measured photon flux densities  $q_r^{LICOR}$  at different levels of emitted radiant powers for the 4000 K (white) emission mode.

Level of emitted radiant powers (%)	Received radiant energy $q_r^{LICOR}$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
5	$293 \pm 40$
15	$798 \pm 50$
25	$1247 \pm 130$
35	$1659 \pm 140$
50	$2139 \pm 280$

Note that a larger scale of the Corning® photoreactor exists, named G3 Photo Reactor, which is designated for *industrial applications* requiring flowrates from 400 to 2000 mL.min<sup>-1</sup> (volume of a fluidic module equal to 60 mL) (see Figure 2.17). The particular design of these photoreactors enables to transpose directly a working point identified in the G1 Photo Reactor into the G3 Photo Reactor. Therefore, the scale-up (from meso-scale to industrial scale) can be achieved in very short time.



**Figure 2.17.** Photography of the G3 Photo Reactor a), b) (from [www.corning.com](http://www.corning.com)) and of a fluidic module of the G3 Photo Reactor c) (from [www.corning.com](http://www.corning.com)).

#### 2.2.4. Summary table

The main characteristics of the three photoreactors used are summarized in Table 2.6 (pp. 103).

- The materials used to design the reactor's tubing are transparent to visible light and have good chemical resistivity.
- The geometrical features are quite similar regarding the width of the tube and the volume capacity, except for the Corning® photoreactor. The characteristic dimension is millimetric which can point out these devices as intensified photoreactors.
- The specific area of illumination, noted  $a_{\text{light}}$  ( $\text{m}^{-1}$ ), is defined as the ratio between the irradiated surface of the photoreactor, noted  $S_{\text{light}}$  ( $\text{m}^2$ ), and the volume of the photoreactor, noted  $V_{Ph}$  ( $\text{m}^3$ ). As the modelling of photoreactors will be developed in 1 D (see Chapter 3 and Chapter 5), it has been chosen to express  $a_{\text{light}}$  as the inverse of the characteristic distance of light penetration in the tube, noted  $\bar{\delta}$  (m) :

$$a_{\text{light}} = \frac{S_{\text{light}}}{V_{Ph}} = \frac{1}{\bar{\delta}} \quad (2.18)$$

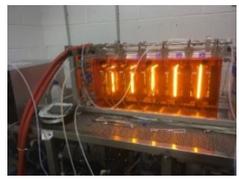
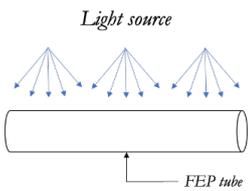
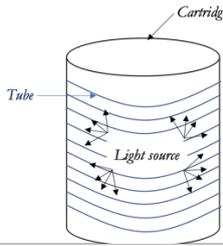
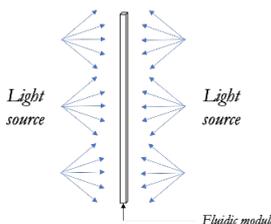
In the case of tubing-based photoreactors ( $Ph_{Sp}$  and  $Ph_{Vap}$ ) where a Taylor flow is set (see section 2.3.),  $\bar{\delta}$  can reasonably be equal to  $d_i$ . For the photoreactor  $Ph_{G1}$ , the volume of the liquid phase (*i. e.* the absorbant phase) is confined into the entire space of the channel illuminated by two LED panels which allows also to set  $\bar{\delta}$  as  $\frac{d_i}{2}$ .

- In terms of received radiant power  $q_r$ , the values in both  $Ph_{Sp}$  and  $Ph_{G1}$  are in the same range.

The photon flux,  $F_{\text{photon}}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{s}^{-1}$ ), could be *estimated* as

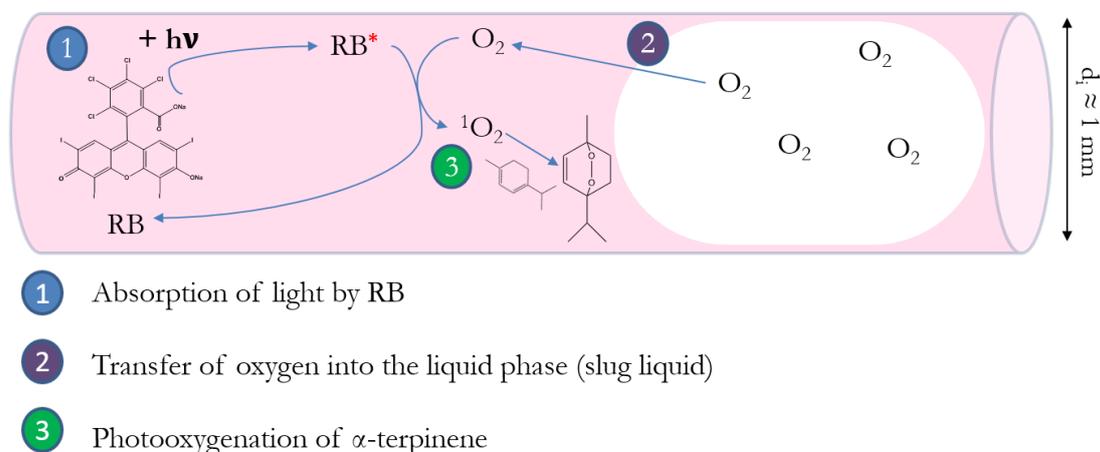
$$F_{\text{photon}} = a_{\text{light}} \cdot q_r \cdot V_{Ph} \quad (2.19)$$

**Table 2.6.** Characteristics of the different milli-photoreactors used in the study and summary of the dedicated studies.

Photoreactor	Spiral-Shaped [ $Ph_{Sp}$ ]	Vapourtec® [ $Ph_{vap}$ ]	G1 Photo Reactor [ $Ph_{G1}$ ]
			
Material	FEP	FEP	Glass
Light source	LED	LED	LED
Direction of emission			
$\bar{\delta}^b$ (mm)	1	1.3	1.2
$V_{Ph}$ (mL)	3.98 ( $L_t = 5$ m)	2, 5 or 10	9, 18, 27, 36 or 45 (1, 2, 3, 4 or 5 fluidic module)
$a_{light}$ ( $m^{-1}$ )	1000	769	$2 \times 833$
Distance between source and photoreactor	20	$\sim 5$	$\sim 3$
$F_{photon}$ ( $\mu mol_{photon} \cdot s^{-1}$ )	Not communicated	17	Not communicated
$q_r$ ( $= q_r^{LICOR}$ ) ( $\mu mol_{photon} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	842 – 2184 (Yellow, [450 ; 600] nm) 917 – 2146 (Blue, [400 ; 500] nm) 606 – 880 (Green, 530 nm)	Not communicated	293 – 2139 (White, 4000 K)
Main limitations	(i) Maximal pressure drop 5 bars ; (ii) stability of Taylor flow	(i) Maximal pressure drop 5 bars ; (ii) stability of Taylor flow ; (iii) single light source and photon flux	Pressure drop limited by the mass flow controller
Actinometry	Yes [Chapter 3]	No	No
Photooxygenation with soluble RB	Yes [Chapter 5]	Yes [Chapter 4]	Yes [Chapter 5]
Photooxygenation with supported RB	Yes [Chapter 6]	No	Yes [Chapter 6]

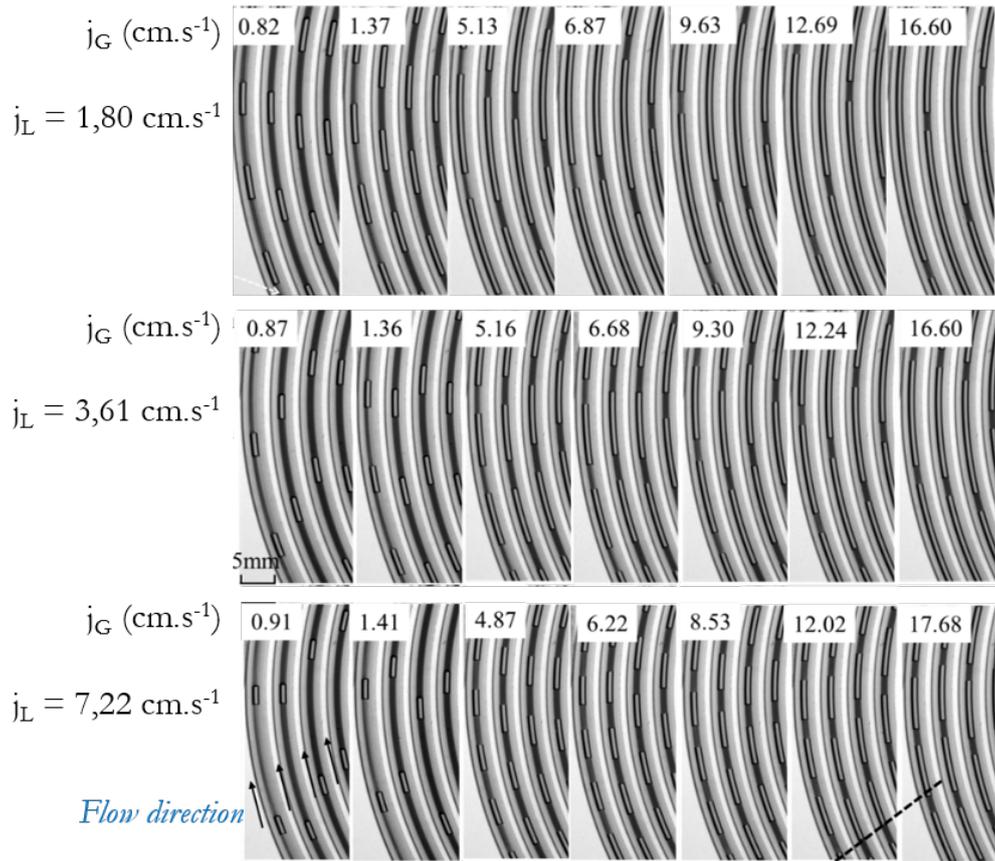
### 2.2.5. Gas-liquid flow

In the spiral-shaped photoreactor and in the Vapourtec<sup>®</sup> photoreactor, all the experiments are performed in a Taylor flow regime, which consists of a series of reproducible and regular liquid slugs and bubbles (see Figure 2.18, Figure 2.19 and Figure 2.20). In this regime, the bubbles generally adopt a characteristic semi-hemispheric shape and nearly completely fill the channel cross-sectional area where a thin liquid film separated them from the channel wall. Such gas-liquid flows offer the advantages of being perfectly structured, easily tuneable (*i. e.* by simply changing both liquid and gas flow rates and/or their ratios) and stable [160]–[164].



**Figure 2.18.** Schematic representation of the reactional system into a Taylor flow.

Mei *et al.* have investigated the gas-liquid hydrodynamics in the spiral-shaped reactor within an aqueous solution [156]. They have shown that (i) very long Taylor bubbles can be generated and have a flat nose and tail, probably due to the poorly wetting with FEP material, (ii) the axial bubble length and velocity increase linearly with axial position and the rates of increase are closely related to the pressure drop and centrifugal force, and (iii) along the axial position, there is no variation of the liquid slug lengths. In Figure 2.19, some pictures of the gas-liquid flows obtained in the spiral-shaped photoreactors are shown.



**Figure 2.19.** Cartography of gas-liquid Taylor flows obtained for three liquid superficial velocities  $j_L$  and various gas superficial velocities  $j_G$  (extracted from [156]).

The volume occupied by the liquid phase (in the slugs and in the lubrication films)  $V_L$  depend on the spatial distribution of the gas phase (bubbles) along the reactor length, characterized by the volumetric gas fraction, noted  $\epsilon_G$  (-), defined in Eq. (2.20).

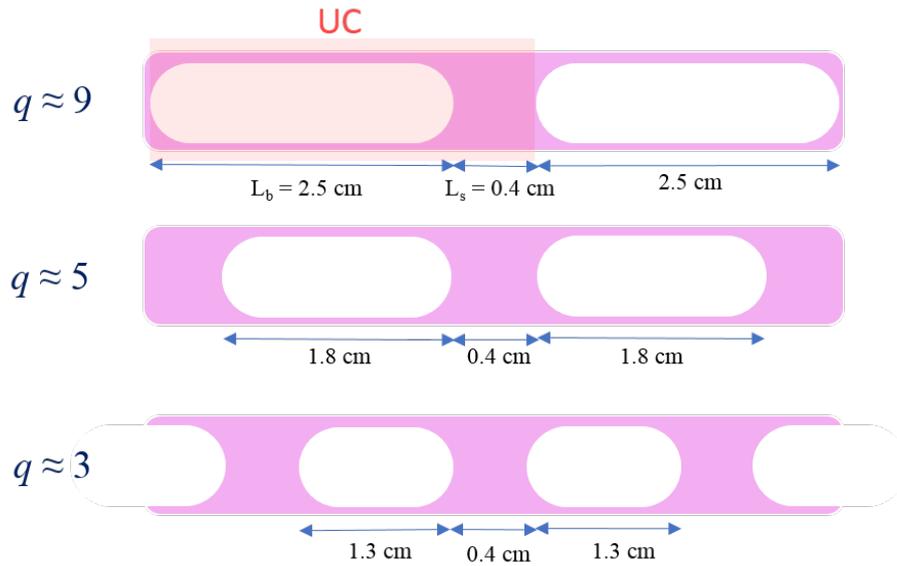
$$V_L = (1 - \epsilon_G) \cdot V_{Ph} \quad (2.20)$$

Study using advanced acquisition and post-processing techniques (as the one developed by Mei *et al.*) are required to capture accurately the characteristics of Taylor flow under different hydrodynamic conditions in the photoreactors  $Ph_{Sp}$  and  $Ph_{vap}$ , and thus to get a correct value of  $\epsilon_G$ . As such study was not carried out, one will assume in the present work that the volumetric gas fraction can be approximate as

$$\epsilon_{G,Ph} = \frac{Q_G}{Q_G + Q_L} \approx \frac{L_b}{L_b + L_s} \quad (2.21)$$

With  $\epsilon_{G,Ph}(-)$  the volumetric gas fraction defined in the volume of the photoreactor  $Ph$ ,  $L_b$  (m) the length of the bubble and  $L_s$  (m) the length of the liquid slug.

The different configurations of Taylor flow studied in this work are schematically reported in Figure 2.20.



**Figure 2.20.** Geometric characteristic of Taylor flows adopted during the PhD.

The values of lengths reported in the Figure 2.20 are given with a standard deviation of 5 %. One should note that, in the G1 Photo Reactor of Corning<sup>®</sup>, the gas-liquid flow is no more a Taylor flow due to the strong dispersion of the bubbles in the heart-shaped structuration of the channel [159].



« Que d'hommes se pressent vers la lumière non pas  
pour voir mieux, mais pour mieux briller »

Friedrich Nietzsche, Le Voyageur et son Ombre (*Der Wanderer und sein Schatten*)

Avant de présenter les résultats sur la réaction de photooxygénation, une méthode expérimentale, l'actinométrie, sera proposée dans le Chapitre suivant pour déterminer la densité de flux de photon incident  $q_0$ . La connaissance de cette grandeur exposée dans l'Eq. (1.50) est en effet essentielle pour caractériser un photoréacteur dans la mesure où elle informe sur la valeur du flux d'énergie radiante (ou du nombre de moles de photons par unité de temps) arrivant à la surface interne du photoréacteur. A travers la mise en œuvre de l'actinométrie, des premiers éléments de modélisation vont être développés qui seront par la suite transposés au cas de la photooxygénation (Chapitre 5).

On rappelle succinctement le plan du Chapitre suivant

<b><u>3. Mesure de la densité de flux de photon incidente par actinométrie</u></b>	<b>110</b>
<b><u>3.1. A revised experimental protocol for implementing the actinometry method</u></b>	<b>111</b>
<b><u>3.1.1. Photodissociation of the Reinecke's salt</u></b>	<b>112</b>
<b><u>3.1.2. Monitoring of the absorbance of the iron (III) thiocyanate complexes</u></b>	<b>113</b>
<b><u>3.1.3. Experimental protocol</u></b>	<b>114</b>
<b><u>3.1.4. Validation of the experimental protocol</u></b>	<b>116</b>
<b><u>3.2. Implementation of the revised actinometry protocol within the continuous LED-driven spiral-shaped photoreactor (<math>Ph_{Sp}</math>) and tentative to approximate the photon flux density</u></b>	<b>120</b>
<b><u>3.2.1. Influence of the operating conditions</u></b>	<b>120</b>
<b><u>3.2.2. Attempts of modelling for determining the photon flux density within the spiral-shaped photoreactor</u></b>	<b>127</b>
<b><u>3.2.3. Experimental data versus "improved" Cartesian 1 D modelling</u></b>	<b>138</b>
<b><u>3.3. Conclusion of Chapter 3</u></b>	<b>142</b>

### 3. Mesure de la densité de flux de photon incidente par actinométrie

Ce Chapitre a pour objectif de présenter la méthode expérimentale mise au point pour déterminer la densité de flux de photons incident dans le milli-photoréacteur continu spiralé ( $Ph_{sp}$ ) éclairé par des LED, décrit dans la section 2.2.2.). Elle sera utilisée dans le Chapitre 5 (utilisation d'un photosensibilisateur soluble) et dans le Chapitre 6 (utilisation d'un photosensibilisateur supporté). Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un actinomètre, *le sel de Reinecke*.

La première partie (section 3.1.) s'attache à présenter une révision du protocole expérimental classiquement utilisé. Cette dernière a été jugée nécessaire au regard de la toxicité et de la potentielle dégradation en produit dangereux d'un réactif utilisé (acide perchlorique) dans la mise en œuvre de cette méthode actinométrique. Une validation rigoureuse a été réalisée dans le photoréacteur batch pseudo-torique plan mis au point à l'Institut Pascal (UMR CNRS 6602) de Clermont-Ferrand, en collaboration avec J-F Cornet, F. Gros, J. Dauchet et C. Supplis.

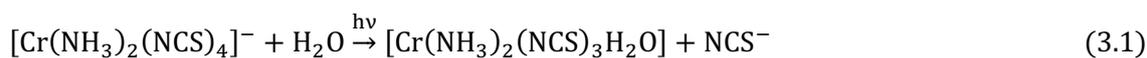
La seconde partie (section 3.2.) expose la transposition et l'application de ce nouveau protocole expérimental dans le milli-photoréacteur continu spiralé afin d'estimer la densité de flux de photons incidente dans diverses conditions d'illumination (spectre, puissance). L'objectif est double : (i) décrire plus précisément ce milli-photoréacteur d'un point de vue radiatif, (ii) enrichir les modèles développés, actuels et futurs, par la connaissance de la condition à la paroi afin de renforcer la méthodologie de comparaison proposée dans le Chapitre 5.

Il a été fait le choix de présenter la section 3.1 sous la forme d'un extrait de l'article « Radjagobalou R., Blanco J-F., Dias Da Silva Freitas V., Supplis C., Gros F., Dechy-Cabaret O., & Loubière K. (2019). A Revised Experimental Protocol for Implementing the Actinometry Method with the Reinecke's Salt. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.jpotochem.2019.111934> ». En conséquence, pour garder une cohérence stylistique, le Chapitre entier a été rédigé en anglais.

Notons que le temps grammatical est différent entre les deux parties. L'article ayant été initialement écrit au passé, la section 3.1 restera dans ce mémoire au passé. Quant à la section 3.2, le choix d'un temps au présent pour la présentation des résultats a été fait.

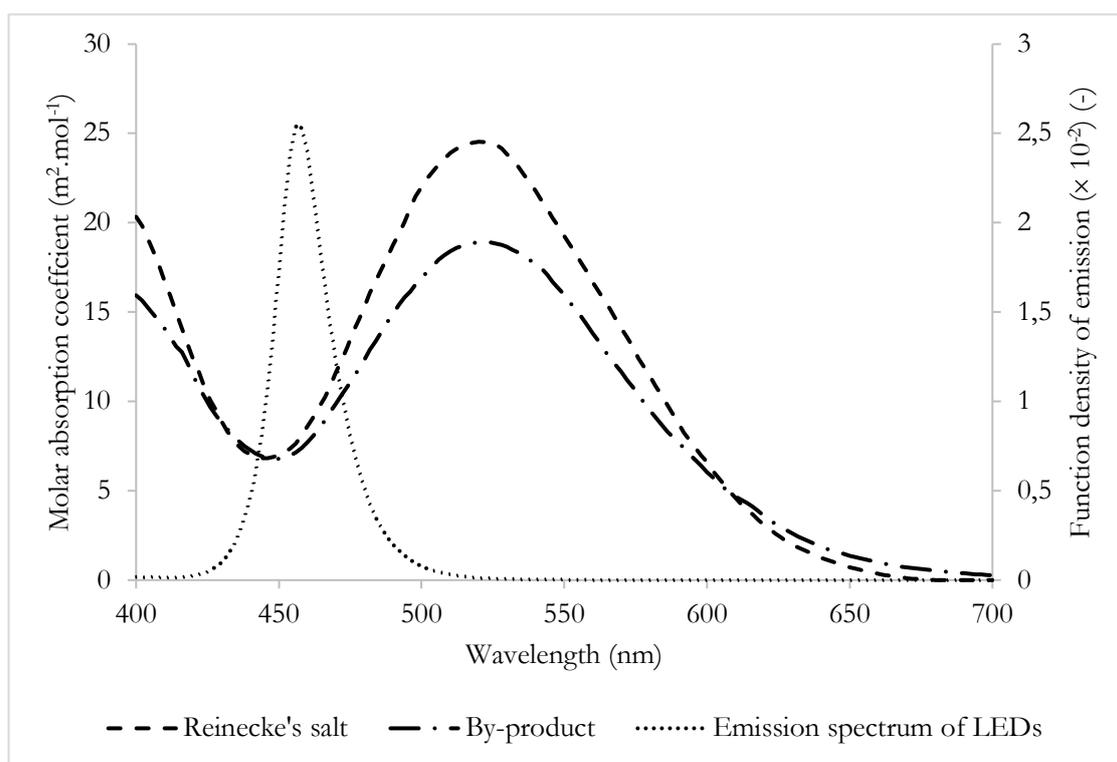
### 3.1. A revised experimental protocol for implementing the actinometry method

Chemical actinometers are widely used in different application fields to determine the photon flux entering a reactive medium; the knowledge of this latter being of prime importance to study any photochemical reactor [10], [165]. They involve a wavelength-dependent photoreaction characterized by a known quantum yield in a given spectral range [165]. For the visible domain, the Reinecke's salt is the popular actinometer, involving the following chemical equation:



The product formed  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_3\text{H}_2\text{O}]$  is named “by-product” in the following.

Figure 3.1 highlights the absorption spectra of the Reinecke's salt and of the by-product. One can then observe that the by-product absorbs also in the same spectral domain as the Reinecke's salt.



**Figure 3.1.** Molar absorption coefficient of the Reinecke's salt and the by-product against the wavelength and emission function density of LEDs used for irradiated the torus reactor (extracted from Rochatte *et al.*, 2017).

The use of the Reinecke's salt presents however some drawbacks: (i) the reaction medium is sensitive to the temperature and (ii) a toxic reactant is used (perchloric acid). Consequently, alternative actinometers for the visible light have been proposed to determine the incident photon flux in the visible spectrum, mostly with irradiated volumes in the range of milliliter [166]–[170]. Unfortunately, these latter actinometers are either not commercially available (*i. e.* synthetically obtained), or

expensive. Therefore, the Reinecke's salt remains an affordable actinometer, in particular for an implementation at pilot- or industrial -scale photoreactors.

The associated quantum yield is relatively stable ( $\phi = 0.29 \pm 0.02$ ) in the range of 400 - 700 nm when the pH of the solution is between 3 and 5 [165]. Wegner and Adamson pioneered the experimental protocol of the Reinecke's salt as an actinometer [171], which was later revised by Cornet *et al.* [172]. This lab protocol is based on the use of the perchloric acid at a concentration moderately high (0.5 mol.L<sup>-1</sup>). Nevertheless, this acid is nowadays classified as a highly toxic chemical product [173] as various studies have pointed out the impact of perchlorate ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> on animal and human metabolisms and on the environment [174], [175]. Moreover, during the aging of the perchloric acid, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> decomposes into Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (dichlorine heptoxide) which is a precursor of an explosive mixture { ClO<sub>2</sub> (chlorine dioxide) ; O<sub>2</sub> } [176], [177].

Therefore, the aim of this present section 3.1. is to present an experimental protocol for implementing the Reinecke's salt as an actinometer using a less hazardous acid. For that, an analysis of the reaction medium in term of chemical equilibria is firstly required in order to select correctly the alternative acid of perchloric acid.

### 3.1.1. Photodissociation of the Reinecke's salt

According to Eq. (3.1), the rate of this photodissociation is equal to the rate of the production of the thiocyanate anion, NCS<sup>-</sup>. Therefore, *the dosing of the NCS<sup>-</sup> ions, which are produced during a given irradiation time  $\tau$ , enables to monitor the kinetic of the photoreaction.* The absorption of the actinometer covers a wide range in the visible spectrum of light, with a maximum at 525 nm. It is important to note that the absorption of the by-product, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)], is of the same order of magnitude than the one of the actinometer, thus implying that its absorption should be taken account in the modelling [120] (Figure 3.1). Furthermore, as described by Szychlinski *et al.* [178], under acidic condition, the by-product could react with water according to Eq. (3.2);



Therefore, in some conditions more than one NCS<sup>-</sup> ion ligand could be substituted by molecules of water, and thus inducing a bias in the determination of the consumed molar quantity of the Reinecke's salt during a given irradiation time and therefore an overestimation of the amount of NCS<sup>-</sup> produced. To limit this second reaction, Rochatte *et al.* [120] recommended to work at low conversions  $\chi_R$ , namely below a maximal value, noted  $\chi_{R,\text{max}}$  (-), equal to 30 %.

The molar quantity of thiocyanate ions produced during the photoreaction (Eq. (3.1)) is classically evaluated by spectrophotometry. Iron (III) thiocyanate complexes can be formed when the NCS<sup>-</sup>

ions are in the presence of Fe<sup>3+</sup> ions [179]. These complexes are known to absorb in the visible spectral domain of light [180].

### 3.1.2. Monitoring of the absorbance of the iron (III) thiocyanate complexes

All the values of formation constants for the iron complexes for the *j*<sup>th</sup> equilibrium are given at 25°C and noted K<sub>fj</sub><sup>i</sup> (-), where i referred to the ligand.

In the aqueous medium for the spectrophotometric analysis, Fe<sup>3+</sup> ions should be in excess against NCS<sup>-</sup> ions.

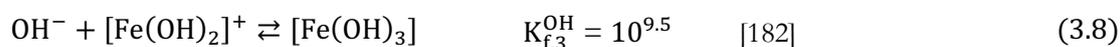
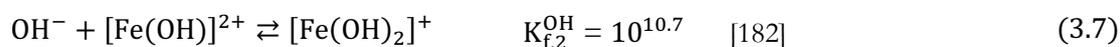
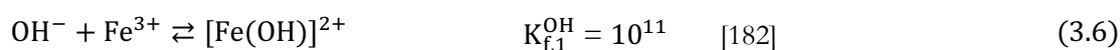


When C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub> ≥ 10 × C<sub>NCS<sup>-</sup></sub>, the equilibrium exposed in Eq. (3.3) is preponderant when compared to the one in Eq. (3.4). *In this case*, the reaction of interest during the spectrophotometric analysis is the one described by Eq. (3.3). The maximum of absorbance of the solution is observed at 450 nm when C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub> ≥ 10 × C<sub>NCS<sup>-</sup></sub> (the sample for the reference solution being always a non-irradiated Reinecke's salt solution). The concentration of the thiocyanate ions is determined according to

$$C_{\text{NCS}^-} = \frac{\Lambda \cdot A_{450}}{\delta \cdot \epsilon_{450,C}} \quad (3.5)$$

Where, δ (m) was the width of the glass cell for the spectrophotometry, A<sub>450</sub> (-) the absorbance of the solution measured at 450 nm, Λ (-) the dilution factor applied for the sample and ε<sub>450,C</sub> (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) the decadic molar absorption coefficient of [Fe(NCS)]<sup>2+</sup> measured at 450 nm, 25 °C and at the dilution rate Λ.

Various iron (III) hydroxide complexes (Eqs. (3.6) – (3.8)) could be formed depending on the value of the pH:



Especially, in an acidic medium, the most likely iron (III) hydroxide complex to be formed was [Fe(OH)]<sup>2+</sup>. Therefore, from the expression of the constant of formation of [Fe(OH)]<sup>2+</sup>;

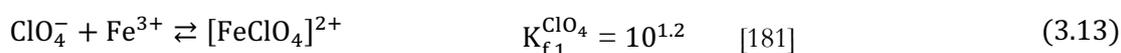
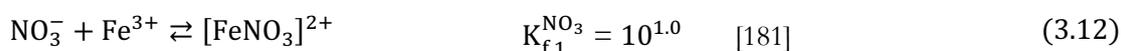
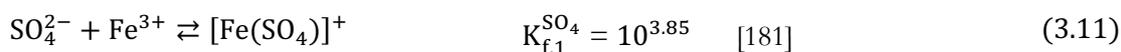
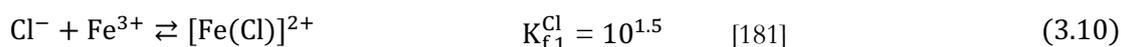
$$\left( C_{[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}} \right)_{\text{eq}} = \frac{K_{f,1}^{\text{OH}} \cdot K_e \cdot (C_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{eq}}}{10^{-\text{pH}}} \quad (3.9)$$

Where, K<sub>e</sub> (-) was the equilibrium constant of the autoprotolysis of water and equal to 10<sup>-14</sup> and (C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub>)<sub>eq</sub> and (C<sub>[Fe(OH)]<sup>2+</sup></sub>)<sub>eq</sub> the concentrations of Fe<sup>3+</sup> and of [Fe(OH)]<sup>2+</sup> in the medium at the equilibrium.

As a consequence, the monitoring of the acidity became essential in order to avoid the formation of hydroxide complexes [183]. In order to limit the formation of the first hydroxide complex,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ , a mineral acid must be added to the ferric solution, which consists in dissolving the iron (III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in water.

Several options of mineral acids could be proposed in analytical chemistry such as hydrochloric acid, sulfuric acid or nitric acid, knowing that the original protocol of Wegner and Adamson used perchloric acid [3].

Using independently the four acids previously mentioned, the following complexation reactions are involved:



According to Eq. (3.3) and Eq. (3.11), the  $\text{SO}_4^{2-}$  ions formed a complex with  $\text{Fe}^{3+}$  more stable than  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  since  $K_{f,1}^{\text{SO}_4} > K_{f,1}^{\text{NCS}} = 10^{2.1}$ . Thus, the sulfuric acid should be excluded.

The occurrence of  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  is predominant when using the perchloric ( $\text{HClO}_4$ ), the nitric ( $\text{HNO}_3$ ) and the hydrochloric ( $\text{HCl}$ ) acids as  $K_{f,1}^{\text{NO}_3}$ ,  $K_{f,1}^{\text{ClO}_4}$  and  $K_{f,1}^{\text{Cl}}$  are inferior to  $K_{f,1}^{\text{NCS}}$ . Consequently,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  favor the formation of  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  complex.

Note that the assay of  $\text{NCS}^-$  by  $\text{Fe}^{3+}$  was not affected by redox reactions when comparing the redox potentials of the present ionic species.

In addition, when the condition of a large excess of  $\text{Fe}^{3+}$  is not fulfilled, the use of  $\text{HCl}$  should be avoided since  $K_{f,1}^{\text{Cl}} > K_{f,2}^{\text{NCS}}$ . And taking into account the toxicity of perchloric acid and perchlorate ion, the nitric acid is therefore the most suitable acid that could be selected to prepare the ferric solution.

### 3.1.3. Experimental protocol

In the following experiments, the Reinecke's salt was purchased from Sigma Aldrich (CAS: 13573-17-6; lot: MKB54395V (100 g); purity:  $\geq 93.0\%$ ;  $336.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). The procedure proposed by Cornet *et al.* [172] was carried out in this study. The first step consisted in permuting  $\text{NH}_4^+$  by  $\text{K}^+$  ions. Hence, the Reinecke's salt was solubilized at  $20^\circ\text{C}$  in a solution of potassium hydroxide such as the initial concentration of the potassium hydroxide and of the Reinecke's salt were fixed respectively at  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and at  $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  for all the experiments. The obtained pH after mixing was approximately equal to 13 which made possible the ammoniac stripping by mechanical agitation

( $pK_a[\text{NH}_3/\text{NH}_4^+] = 9.2$ ). Then, a solution of concentrated sulfuric acid (98 %) was added gently in order to reduce the pH between 4 and 5. Note that the whole procedure was carried out in a dark room.

The spectrophotometric measurements were also inspired from Cornet *et al.* [172]. Absorption spectra were measured by a Shimadzu UV-160A and the samples were analyzed in plastic cells of 10 mm at room temperature of 25 °C in the dark. By means of the revised procedure, the ferric solution was composed of 0.1 mol.L<sup>-1</sup> of iron (III) nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and 0.5 mol.L<sup>-1</sup> of nitric acid  $\text{HNO}_3$  (63 % weight fraction). At last, the solution from the reaction medium (or the reference solution) for the spectrometric analysis was prepared as following: to 0.5 mL of an irradiated solution (or 0.5 mL of a non-irradiated solution), was added successively, in this order, 1.5 mL of the ferric solution and 10 mL of deionized water.

Note that the reference solution should be kept during all the experiment time in the dark so as to prepare the blank at each measurement, as the Reinecke's salt could react slowly with water according to a thermal pathway [178]. The applied dilution factor  $\Lambda$  and the final pH were then equal to 24 and 1.2 for all the samples, respectively. Under this dilution, at 450 nm,  $\epsilon_C$  was determined and found equal to 3400 ( $\pm 100$ ) L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, which is the same value as already reported in [4]. Finally, the concentration of  $\text{NCS}^-$  was determined by using Eq. (3.5). The absorption spectrum of the complex is shown in Annex 1.

The dilution factor fixed at 24 was chosen so as to allow measuring absorbances with cells having an optical path of 10 mm in the detection range of the Shimadzu apparatus. Finally, as  $\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{NCS}^-}} > 10$  with  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.0125$  mol.L<sup>-1</sup>, the maximal concentration of  $\text{NCS}^-$  to be analyzed was equal to  $1.88 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (for  $\chi_{\text{R,max}} = 30$  %) in the solution.

Two precautions were taken:

- (i) It was verified that the absorbance of the Reinecke's salt and the by-product  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  were negligible at 450 nm. According to [120], the molar absorption coefficient at 450 nm of the Reinecke's salt and of the by-product were equal to 30.4 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> and to 29.5 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, respectively. Then, considering (a) the maximal conversion ( $\chi_{\text{R}} = \chi_{\text{R,max}} = 30$  %), (b) an initial concentration of the Reinecke's salt equal to 0.015 mol.L<sup>-1</sup> and (c) a dilution factor  $\Lambda$  of 24, the absorbance of iron (III) complexes, of the Reinecke's salt and of the by-product were respectively equal to 0.638, 0.013 and 0.006 at 450 nm (for an optical length of 10 mm).
- (ii) The determination of  $\text{NCS}^-$  *via* the protocol was feasible only if  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  was predominant. Let's assume  $\chi_{\text{R}} = \chi_{\text{R,max}}$ , *i. e.* a maximal conversion in  $\text{NCS}^-$ ; as  $C_{\text{Fe}^{3+}} \gg C_{\text{OH}^-}$  and  $C_{\text{Fe}^{3+}} \gg C_{\text{NCS}^-}$ , the final concentrations of  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  and of  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  were equal to the initial concentration of  $\text{NCS}^-$  ( $= 1.88 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) and of  $\text{OH}^-$  ( $= 1.58 \times 10^{-13}$  mol.L<sup>-1</sup>), respectively. Thus  $(C_{[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}})_{\text{final}} \gg$

$(C_{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}]})_{\text{final}}$ , *i. e.* the conditions to form predominantly the iron (III) thiocyanate complex were fulfilled.

### 3.1.4. Validation of the experimental protocol

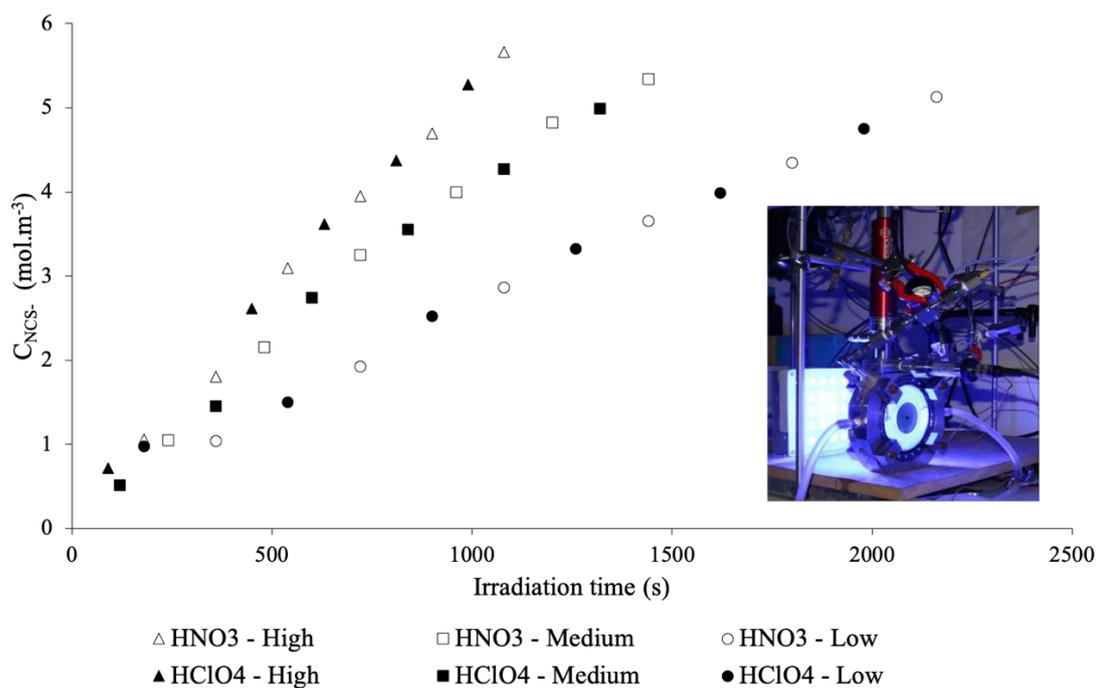
#### 3.1.4.1. Transposition into the benchmark photoreactor

Firstly, to validate this revised protocol, specific experiments were carried out in a benchmark batch flat torus photoreactor which offered the advantage to be perfectly characterized [120], [132]. This photoreactor was irradiated by a quasi-collimated blue light LED panel ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ ) of a  $12.5 \times 12.5 \text{ cm}^2$  surface (Figure 3.1).

Furthermore, due to its specific design, the photoreactor could be described according to a one-dimensional Cartesian geometry enabling thus to define rigorously the specific surface of illumination as the inverse of the optical path  $\delta$  ( $a_{\text{light}} = 40 \text{ m}^{-1}$  with  $\delta = 0.025 \text{ m}$ ). The dark volume fraction was also determined and equal to 0.103 (which corresponds to the part of the volume not directly irradiated at the boundary, enabling then to easily correct the actual specific illuminated surface in case of conserved geometry). In addition, the reactor could be assumed as perfectly stirred [10].

The experimental concentration of  $\text{NCS}^-$  obtained using the perchloric acid for the preparation of the ferric solution was compared with those where perchloric acid was replaced by nitric acid. The spectrophotometric analysis was conducted by regularly taking samples (at every 180 s for low photon flux density, 120 or 90 s for higher densities).

Figure 3.2 illustrates this comparison for different conditions of emitted photon fluxes. A good agreement was obtained whatever the acid used for each emission light. It showed that the use of the nitric acid permitted to calculate similar conversions in  $\text{NCS}^-$  when the perchloric acid was used and for all the light emission modes.



**Figure 3.2.** Photography of the flat torus photoreactor and variation of the concentration in  $\text{NCS}^-$  as a function of the irradiation time, depending whether perchloric acid or nitric acid was used (see [120] for more details about the design of the flat torus reactor with the blue LED).

### 3.1.4.2. Establishment of the model for determining the incident photon flux in the torus photoreactor

A basic model based on the coupling of the mass balance and the photochemical kinetic was elaborated in order to identify the photon flux density from the experimental data (see Figure 3.2). By definition, the local kinetic of the photodissociation of the Reinecke's salt, noted  $r_R$  ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ), can be expressed as following;

$$r_R = \phi_R \cdot e_R^a \quad (3.14)$$

Where  $\phi_R$  ( $\text{mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ ) was the quantum yield of the photodissociation of the Reinecke's salt and  $e_R^a$  ( $\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) the absorption rate of photon per unit of time and per unit of volume during the photodissociation. This spectral quantity depends on the naperian linear absorption of the Reinecke's salt, noted  $\alpha_R$  ( $\text{m}^{-1}$ ), and on the irradiance  $E_R$  ( $\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) related to the reaction medium, according to

$$e_R^a = \alpha_R \cdot E_R = \kappa_R \cdot C_R \cdot E_R \quad (3.15)$$

Where  $\kappa_R$  ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) was the Naperian molar absorption coefficient of the Reinecke's salt and  $C_R$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) the concentration of the Reinecke's salt.

The expression of  $E_R$  could be determined by solving the radiative transfer equation in steady state and in the space delimited by the volume of reactor. Let's assume that the light was monochromatic,

emitted perpendicularly to the flow direction as a mono-directional and collimated light source (*i. e.* normal collimated), uniformly distributed along the reactor walls, and that the optical surface of the reactor was flat and non-reflective. In this case, the analytical expression of the irradiance exists [172],[6],[120];

$$E_R(z) = (1 - f_d) \cdot q_0 \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot z} \quad (3.16)$$

Where  $z$  (m) was the position at the axis (Oz) (direction of emission),  $q_0$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) the incident photon flux density,  $\kappa_P$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) the Napierian molar absorption coefficient of the by-product,  $C_P$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) the concentration of the by-product, and  $f_d$  (-) the dark fraction in the volume which represented the fraction of the non-irradiated volume.

The mean value of  $E_R$ , noted  $\langle E_R \rangle$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), could be calculated by integrating Eq. (3.16) over the volume of the reactor, noted  $V_{Ph}$  ( $\text{m}^3$ ).

$$\langle E_R \rangle = (1 - f_d) \cdot \frac{S_{\text{light}}}{V_{Ph}} \cdot \left( \int_0^{\bar{\delta}} q_0 \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot z} \cdot dz \right) \quad (3.17)$$

Where  $\bar{\delta}$  (m) was the characteristic optical length of light,  $S_{\text{light}}$  ( $\text{m}^2$ ) the irradiated surface of the reactor and  $V_{Ph}$  ( $\text{m}^3$ ) the volume of the photoreactor.

Then, according to Eq. (2.18)

$$\langle E_R \rangle = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P} \cdot (1 - e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \quad (3.18)$$

Where  $a_{\text{light}}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) was the irradiated specific surface.

Therefore, from Eq. (3.15) and Eq. (3.18), the mean value of the volumetric rate of absorbed photon was

$$\langle e_R^a \rangle = \kappa_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P} \cdot (1 - e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \quad (3.19)$$

For a perfectly mixed photoreactor, the following mass balance on the liquid phase could then be written at a given irradiation time;

$$\langle r_R \rangle = -\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_{\text{NCS}^-}}{dt} \quad (3.20)$$

Where  $C_R$  and  $C_{\text{NCS}^-}$  were averaged values in volume of the reactor.

The combination of Eqs. (3.14), (3.19) and (3.20) gave the expression of the production of  $\text{NCS}^-$  during  $t$  at a given wavelength  $\lambda$ ;

$$\frac{dC_{\text{NCS}^-}}{dt} = \phi_R \cdot \kappa_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P} \cdot (1 - e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \quad (3.21)$$

To take into account the spectral distribution of the LED array (*cf.* Figure 3.1), an average Napierian molar absorption coefficient of a specie  $i$ , noted  $\bar{\kappa}_i$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), was calculated as

$$\bar{\kappa}_i = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \kappa_{i,\lambda} \cdot f_{\lambda}^{\text{LED}} \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{\lambda}^{\text{LED}} \cdot d\lambda} \quad (3.22)$$

Where  $f_{\lambda}^{\text{LED}}$  (-) was the density function of the light source at each wavelength  $\lambda$  (m) (see Figure 3.1),  $\lambda_{\text{max}} = 700$  nm and  $\lambda_{\text{min}} = 400$  nm.

Thus, Eq. (3.21) was written again as following;

$$\frac{dC_{\text{NCS}^-}}{dt} = \phi_{\text{R}} \cdot \bar{\kappa}_{\text{R}} \cdot C_{\text{R}} \cdot (1 - f_{\text{d}}) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\bar{\kappa}_{\text{R}} \cdot C_{\text{R}} + \bar{\kappa}_{\text{P}} \cdot C_{\text{P}}} \cdot (1 - e^{-(\kappa_{\text{R}} \cdot C_{\text{R}} + \kappa_{\text{P}} \cdot C_{\text{P}}) \cdot \bar{\delta}}) \quad (3.23)$$

The resolution of Eq. (3.23) was done using the software Matlab<sup>®</sup>. The identification of the incident photon flux density  $q_0$  was made by minimizing the square difference between the variation of the concentration of  $\text{NCS}^-$  with the irradiation time predicted by Eq. (3.23) and the experimental one.

The calculated incident photon flux density  $q_0$  was reported in Table 3.1. for each experimental protocol. It required the knowledge of various inlet parameters; (i)  $C_{\text{R},0}$  equal to 15 mol.m<sup>-3</sup>, (ii)  $\bar{\delta}$  and  $a_{\text{light}}$  equal to the internal diameter (= 0.025 m) and to the inverse of the internal diameter (= 40 m<sup>-1</sup>), respectively, according to assumptions of a plane surface of the reactor's wall and of a one-dimensional Cartesian geometry, (iii)  $f_{\text{d}}$  equal to 0.103.

Both experimental protocols then led to almost similar incident photon flux densities where the maximal relative standard deviation was equal to 5 % (see Table 3.1.). This latter result could afford the validation of the new experimental protocol.

Furthermore, the incident photon flux density was also measured *via* a physical method using a LI-COR<sup>®</sup> quantum sensor (LI-190Sa) connected to a LI-189 display (see Table 3.1.). The latter measured the flux densities in the photosynthetically active radiation domain ([400 ; 700] nm) directly in  $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  and was calibrated at the factory with an uncertainty of 5 %. The region of interest (*i. e.* the area where the liquid circulated into the reactor) was fractioned into 16 surfaces of measurement (which represented 15 % of the total illuminated surface). Taking into account the deviation between these measurement points, and the latter uncertainty, the relative standard deviation on the values of  $q_0$  from LI-COR<sup>®</sup> was estimated to 15%. Table 3.1. showed that these values were consistent with those obtained with the actinometry methods.

In conclusion, the new protocol using the nitric acid was rigorously validated in a benchmark batch photoreactor.

**Table 3.1.** Incident photon flux densities  $q_0$  related each experimental protocol resulting from the modelling (Eq. (3.23)), with a relative standard deviation estimated to 5 %, and measured by a LI-COR<sup>®</sup> quantum sensor (a relative standard deviation estimated to 15 %).

Level of light power	$q_0$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )		$q_r^{\text{LICOR}}$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
	Actinometry method using $\text{HNO}_3$	Actinometry method using $\text{HClO}_4$	LI-COR <sup>®</sup>
Low	$260 \pm 10$	$270 \pm 10$	$262 \pm 40$
Medium	$460 \pm 20$	$450 \pm 20$	$469 \pm 70$
High	$610 \pm 30$	$650 \pm 30$	$675 \pm 100$

### 3.2. Implementation of the revised actinometry protocol within the continuous LED-driven spiral-shaped photoreactor ( $Ph_{sp}$ ) and tentative to estimate the photon flux density

Firstly, the actinometry method is carried out under continuous-flow conditions within the LED-driven spiral-shaped microreactor ( $Ph_{sp}$ ). The detailed description of the continuous LED-driven spiral-shaped photoreactor can be found in the section 2.1.1. Different operating conditions of emitting spectral mode and power are firstly investigated as well as the influence of the tubing length, of the occurrence of bubbles and of the material of the reaction plate. Secondly, from the experimental results, an attempt to estimate the incident photon flux is proposed based on an extension of the model previously presented (Eq. (3.23)), and the limitations of such model will be discussed.

For all the experiment, the initial concentration in Reinecke's salt is set at  $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $15 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

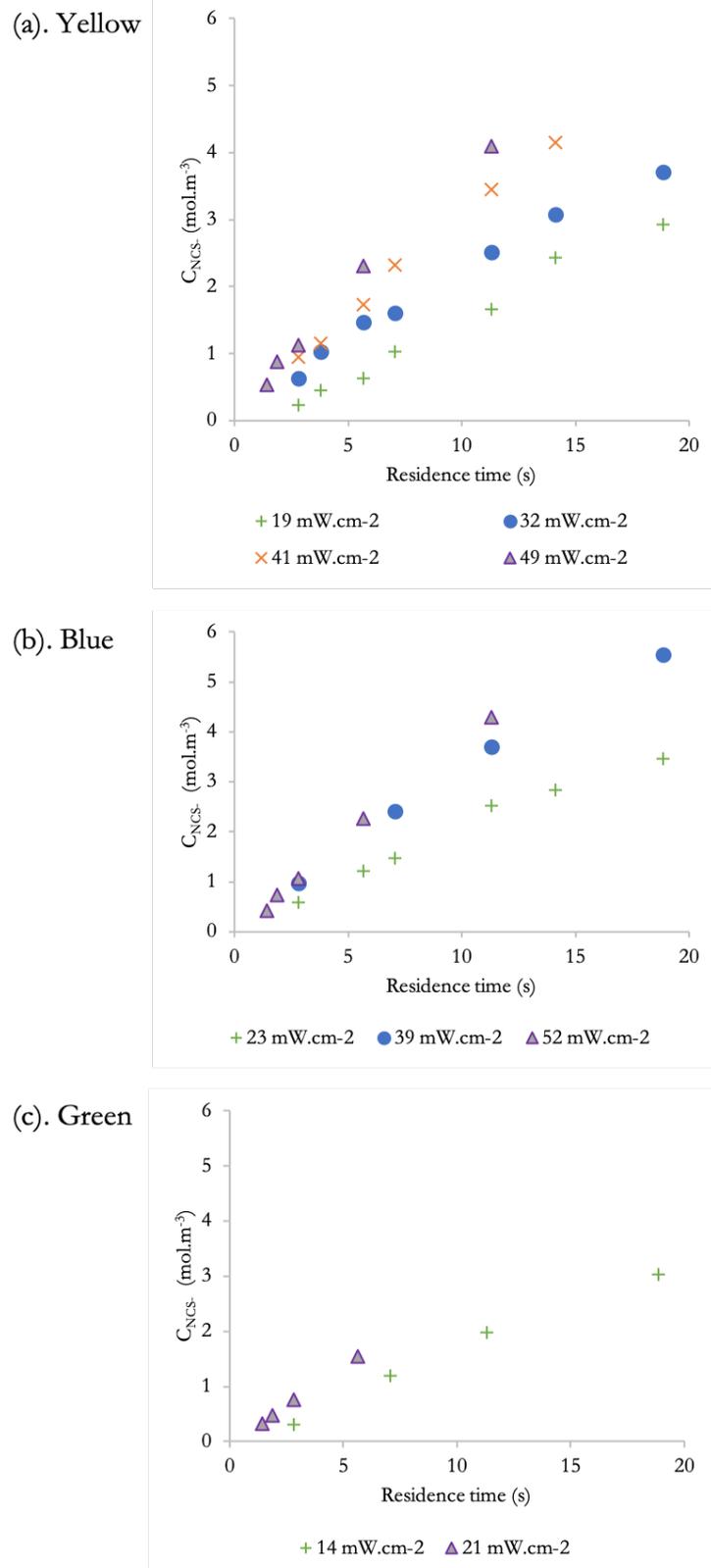
#### 3.2.1. Influence of the operating conditions

##### 3.2.1.1. Influence of the emitted radiant energy density

Figure 3.3a, Figure 3.3b and Figure 3.3c illustrate the experimental data obtained respectively for the yellow light ([450 ; 600] nm), the blue light ([400 ; 500] nm and the green light (530 nm) (see Figure 2.11), at different radiant energy densities received at the reactor walls when using the milliphotoreactor n°3 (see Table 2.4). Remind that the spectral domain reported into brackets for each

mode corresponds to the one where at least 70 % of the emitted photons are located. One can first observe that the irradiation times (*i. e.* equal to the residence times) required to maintain a conversion below 30 % (*i. e.* a concentration of  $C_{\text{NCS}^-}$  below  $4.5 \text{ mol.m}^{-3}$ ) are small ( $< 20 \text{ s}$ ). In addition, at a given light emission mode, the variation of the concentration in  $\text{NCS}^-$  with this time is quasi-linear as classically observed in batch mode.

These findings would suggest that the transposition of the revised actinometry protocol (depicted in section 3.1.) towards the milli-reactor operating under continuous mode can be considered as a success. Therefore, the determination of the incident photon flux density  $q_0$  will be possible *a priori*.

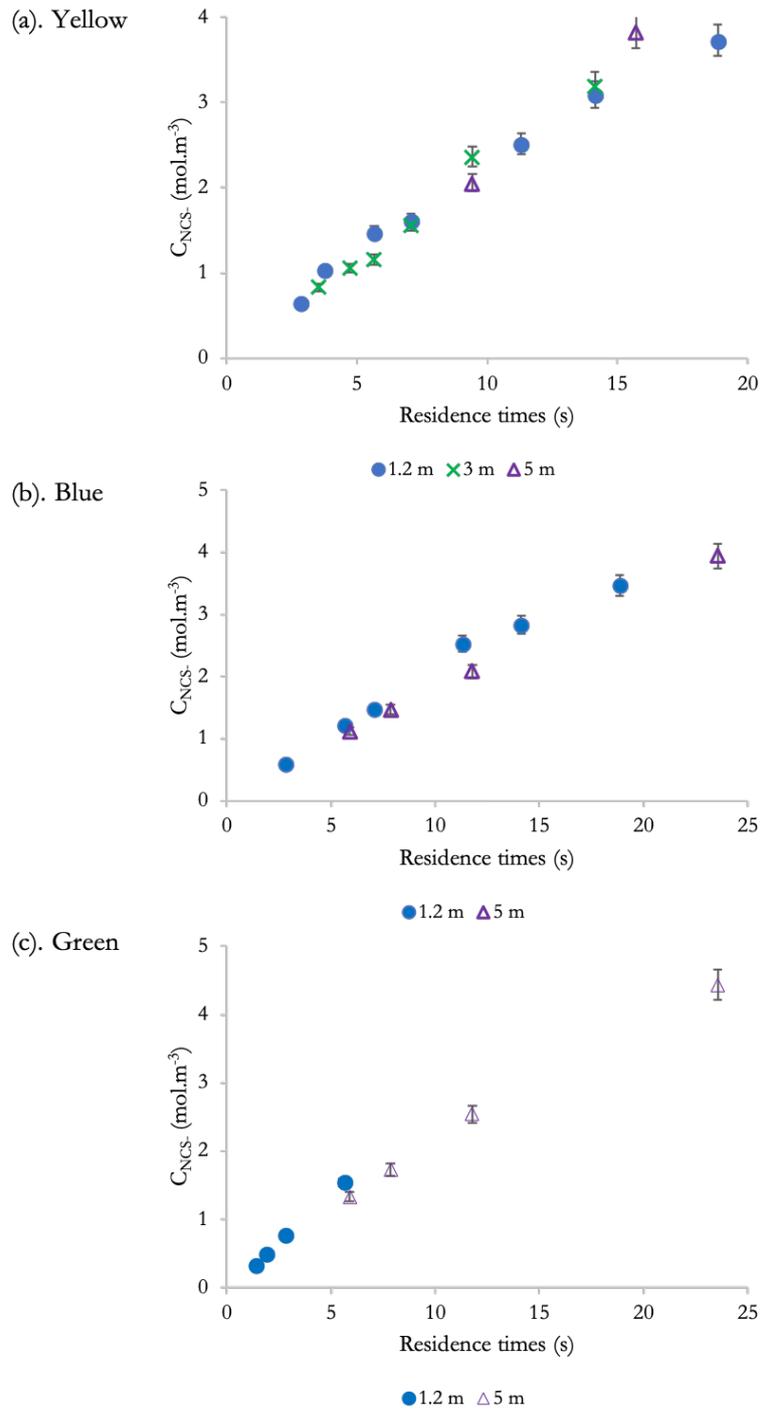


**Figure 3.3.** Variation of the concentration of  $\text{NCS}^-$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) with the residence time (s) for (a) the yellow light ([450 ; 600]nm), (b) the blue light ([400 ; 500]nm) and (c) the green light (530 nm) at different radiant energy densities received at the reactor walls  $q_r$  ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) (within the aluminum support and for the milli-reactor  $n^{\circ}3$ ).

### 3.2.1.2. Influence of the tubing length

As previously shown (see Figure 2.12), the spatial distribution of the photon flux density  $q_r$  received at the reactor walls is not perfectly homogeneous. Therefore, the incident photon flux density  $q_0$  could vary depending on the milli-reactor design (see Table 2.4), that is to say on the length of the wounded tubing. This point should be carefully checked, especially in the perspective of implementing photochemical reactions under controlled irradiation conditions. Indeed, a variation of incident photon flux densities could lead to different reaction rates along the tube (all other parameters being considered constant) which is not acceptable for a rigorous investigation. In addition, working with short tube lengths while keeping constant the value of  $q_0$  is interesting so as to be able to reach small residence times ( $\approx 5$  s) with an acceptable pressure drop.

Thus, in order to investigate this issue, specific experiments are carried out by varying the tubing length of the milli-reactor (while keeping constant the emission mode and the emitted radiant energy density). As reported in Table 2.3, the lengths of the milli-reactors n°1, n°2 and n°3 are respectively 1.2 m, 3 m and 5 m. Figure 3.4a, Figure 3.4b and Figure 3.4c represent, respectively, the associated results for the yellow light at  $q_r = 32 \text{ mW.cm}^{-2}$ , the blue light at  $q_r = 23 \text{ mW.cm}^{-2}$  and the green light mode at  $q_r = 21 \text{ mW.cm}^{-2}$ . One can observe that, for a given emission mode, the slopes related to the straight line linking  $\text{NCS}^-$  to  $\tau$  remain quasi-similar for all the tubing lengths, when taking into account the experimental uncertainties. Therefore, even if a slight heterogeneity in the distribution of the photon flux density over the reaction plate can exist, the reaction kinetic is not affected significantly. It means that the number of absorbed photons during the residence time per unit of irradiated surface is quasi-independent to the length of the reactor. Furthermore, these findings demonstrate that the designed LED panel permits to supply a homogeneous photon flux density over the whole milli-reactor surface and that it is possible to work with short or long tubes by setting the same  $q_0$ .



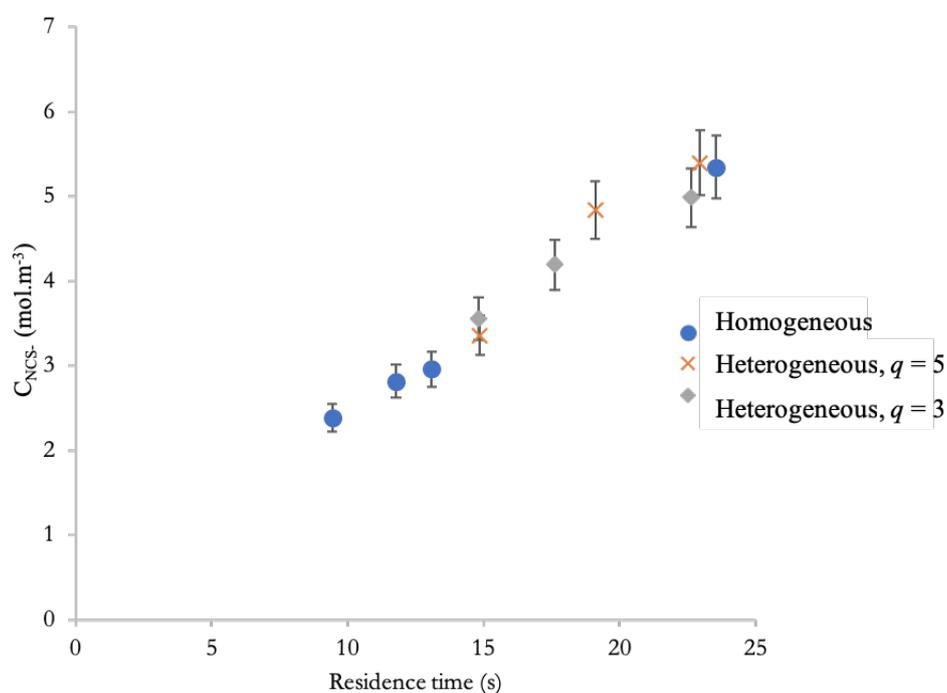
**Figure 3.4.** Variation of the concentration of NCS<sup>-</sup> (mol.m<sup>-3</sup>) with the residence time (s) for (a) the yellow light ([450 ; 600]nm) at  $q_r = 32 \text{ mW.cm}^{-2}$ , (b) the blue light ([400 ; 500]nm) at  $q_r = 23 \text{ mW.cm}^{-2}$  and (c) the green light (530 nm) at  $q_r = 21 \text{ mW.cm}^{-2}$  for different tubing lengths (within the aluminum support and for  $d_i = 1 \text{ mm}$ ).

### 3.2.1.3. Actinometry within a gas-liquid segmented flow

When performing a gas-liquid photochemical reaction under continuous-flow and more specifically within a Taylor flow (see Figure 2.20), the gas-liquid flow structure affects the mixing efficiency in the liquid slugs, the gas-liquid mass transfer and thus the reaction performances (see Chapter 4).

Nakano *et al.* [184] have shown that implementing a liquid-liquid Taylor flow with an unreactive dispersed phase enables to conduct selectively a benchmark Paterno-Büchi photoreaction. According to these authors, the difference of refractive indexes between both liquid phases, the path of light and the light confinement would favour light scattering, which could modify the number of photons absorbed during  $\tau$ , and thus the reaction rate (see Eq. (3.23)).

As a consequence, the aim of this present sub-section is to study the influence of a segmented flow on the variation of the concentration in  $\text{NCS}^-$  with time and, therefore, to determine a possible increase of the reaction rate, caused by a confinement of light such as proposed by Nakano *et al.* [184]. For that, nitrogen bubbles are generated inside the tubing microreactor, such as producing a gas-liquid Taylor flow in which the liquid slugs consist of the Reinecke's salt solution. The spatial distribution of gas and liquid phases inside the tube is mainly controlled by the volumetric ratio  $q$  (see section 2.1.3.).



**Figure 3.5.** Variation of the concentration of  $\text{NCS}^-$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) with the residence time (s) for the yellow light emission mode ([450 ; 600]nm) at  $q_r = 32 \text{ mW.cm}^{-2}$ , for different flow regimes; homogeneous (no bubbles) and heterogenous (Taylor flow with  $q = 3$  and  $q = 5$ ) (within the aluminum support and the larger tubing  $d_i = 1 \text{ mm}$  and  $L_t = 5 \text{ m}$ ).

Figure 3.5 compares the experimental data for a homogeneous flow (no bubbles) with two regimes of gas-liquid Taylor flows ( $q = 5$  and  $q = 3$ ). On the one hand, implementing Taylor flows with short or longer bubbles allows the same photoreaction rate to be achieved (*i. e.* the slope remains almost identical). It can be deduced that a change in the bubble's length from 1.8 cm ( $q = 5$ ) to 1.3 cm ( $q = 3$ ) does not affect the reaction kinetic. On the other hand, the reaction rates related to the homogeneous and the heterogeneous phases are comparable. Therefore, the number of photons absorbed by the reaction medium during  $\tau$  would be similar. This would suggest that the presumed phenomenon of light confinement does not occur in the present conditions, or if it does, has a negligible effect on the conversion rate.

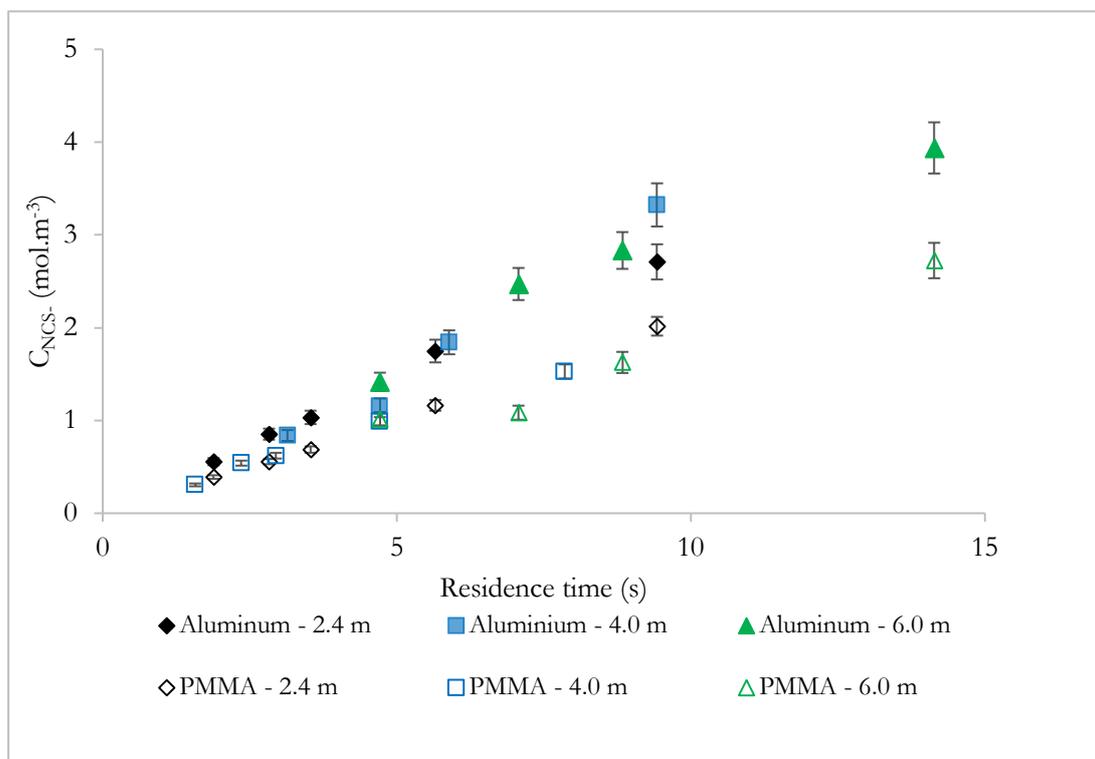
#### 3.2.1.4. Influence of the material of the support plate

In this section, the nature of the support plate in which the tubing is inserted is specifically investigated. Indeed, the emitted light is absorbed in the reactional medium, and if this absorption is not complete (transparent medium), the light transmitted over the back optical will encounter the material of the plate, and thus be eventually reflected and re-absorbed in the reaction medium. As the reflection coefficient of the aluminum plate differs from the one of the PMMA plate, one could wonder if this phenomenon will affect (or not) the variation of the concentration in  $\text{NCS}^-$  with this time.

For this purpose, experiments have been carried out by using both types of support plate (aluminum *versus* PMMA); three lengths ( $L_r = 2.4, 4$  and  $6$  m) of the smaller diameter tubing ( $d_i = 0.5$  mm) are irradiated by the yellow light mode ( $[450 ; 600]$  nm) at  $q_r = 32 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

Figure 3.6 represents, for these operating conditions, the concentration of  $\text{NCS}^-$  as a function of the residence time for the two different plates. Firstly, as observed for the aluminum plate in section 3.4.2.2., a change in the tubing's length does not affect the reaction rate. Secondly, using an aluminum

plate allows to achieve a higher concentration at a given irradiation time when compared to the PMMA plate.



**Figure 3.6.** Variation of the concentration of  $\text{NCS}^-$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) with the residence time (s) depending whether the aluminum plate or the PMMA plate is used, and for different tubing lengths (yellow light mode ([450;600 nm])), at  $q_r = 32 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $d_i = 0.5 \text{ mm}$ .

### 3.2.2. Modelling for determining the photon flux density within the spiral-shaped photoreactor

The geometric features of the spiral-shaped photoreactor and the nature of the light emitted by the LED array are much more complex than the pseudo-torus batch photoreactor used to validate the experimental protocol of actinometry (section 3.1.4.). Indeed, (i) the surface of the reactor is not rigorously plane (cylindrical tube), (ii) the plate of the reactor can reflect light (aluminum or PMMA material), (iii) the light emission profile is Lambertian (see Figure 2.8, diffuse emission instead of collimated emission) and (iv) the flow is laminar (and so not perfectly mixed). As consequences, while the mass balance in the pseudo-torus photoreactor could be well described by Eq. (3.23), the modelling of the spiral-shaped photoreactor obviously requires more advanced mathematical tools in order to identify accurately the incident photon flux density ( $q_0$ ). In particular, these tools should involve a modelling in two (or three) dimensions and be based on a Monte-Carlo framework for a correct resolution of the radiative transfer equation [120], [145].

Knowing this need to upgrade significantly the modelling compared to Eq. (3.23) (which would require another thesis!), the aim of this section is to carry out a first step towards this direction. For that, the one-dimensional Cartesian modelling previously established in the torus photoreactor (see Eq. (3.23)) will be modified so as to include more physically relevant elements. This will enable to better analyze the experimental results obtained (section 3.2.1), to evaluate the strong sensitivity of the model to the radiation field, and to get a first estimation of the incident photon flux density within the spiral-shaped photoreactor. The improvements proposed in the following sections will consist in taking into account the continuous mode, another light emission directivity (diffuse) and the contribution of the reflection by the plate. The results of this “improved” modelling will be discussed in section 3.2.3.

In the spiral-shaped photoreactor, a plug flow will be here assumed. Therefore, for an element of volume in the tube, noted  $dV_{Ph}$  ( $m^3$ ), defined at a given axial position  $x$ , the mass balance in the liquid phase (equal to the volume of the reactor) can be written as

$$\langle r_R \rangle = -Q_L \cdot \frac{dC_R}{dV_{Ph}} = \frac{Q_L}{\Sigma_{Ph}} \cdot \frac{dC_{NCS^-}}{dx} = j_L \cdot \frac{dC_{NCS^-}}{dx} \quad (3.24)$$

Where  $Q_L$  is the liquid volumetric flow rate,  $\Sigma_{Ph}$  ( $m^2$ ) the cross-sectional area of the tube and  $j_L$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) the liquid superficial velocity.

Knowing that

$$dx = j_L \cdot d\tau \quad (3.25)$$

Where  $\tau$  (s) is the residence time, equal to the irradiation time.

Therefore,

$$\langle r_R \rangle = \frac{dC_{NCS^-}}{d\tau} \quad (3.26)$$

Furthermore, by definition (Eq. (3.14)),  $\langle r_R \rangle$  is expressed as

$$\langle r_R \rangle = \Phi_R \cdot \langle e_R^a \rangle \quad (3.27)$$

To solve this mass balance, a characteristic optical path length, noted  $\bar{\delta}$ , has to be first considered to describe the average distance of light penetration in the cylindrical tube. As a 1 D Cartesian modelling is considered, to be consistent,  $\bar{\delta}$  should be assumed equal to the inner diameter of the tube  $d_i$ .

Secondly, one should keep in mind that, in the spiral-shaped photoreactor, the light path is complex, in particular due to the fact that light is crossing several interfaces, as described in the sub-section 3.2.2.1. The mass balance in the liquid phase (Eq. (3.24)) can be solved if and only if  $\langle e_R^a \rangle$  is determined: for that, one should (third step) make an assumption on the nature of the light emission (normal collimated *versus* diffuse), which will lead to different expressions of  $\langle e_R^a \rangle$  (see sections 3.2.2.2 and 3.2.2.3). Based on this, in a last step, the contribution of the reflection (plate material) will be evaluated (section 3.2.2.4).

### 3.2.2.1. Description of the light path $\delta$

The path of light is partly driven by the optical properties of the material. The complex refraction index, noted  $m$  (-), of a material M is defined as;

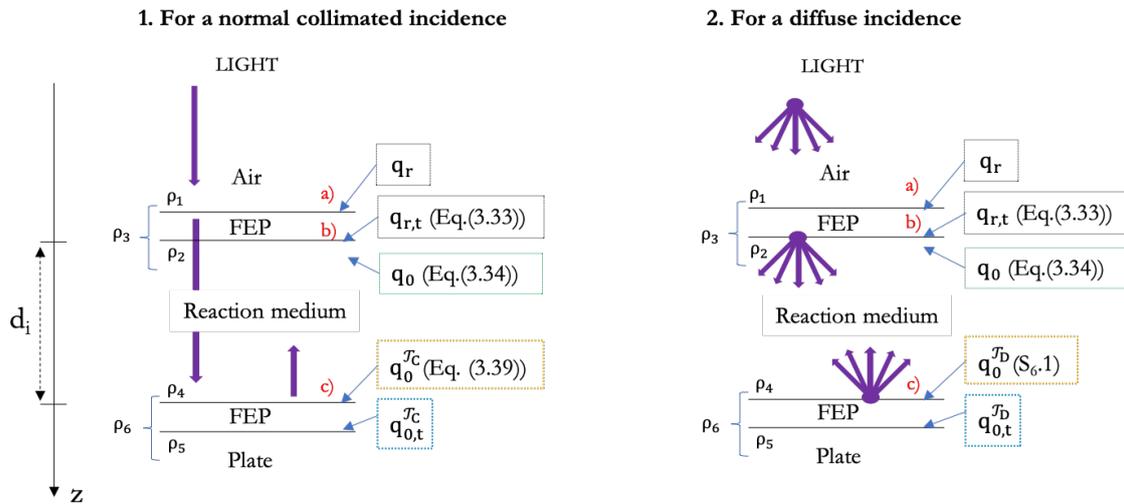
$$m_M = n_M - i \cdot k_M \quad (3.28)$$

Where,  $n_M$  (-) is the real part of  $m_M$  and  $k_M$  (-) the imaginary part of  $m_M$ . When the material does not absorb the received light,  $k_M = 0$ .

Figure 3.7 presents schematic representations of the boundary conditions related to the photon flux densities at the different interfaces that are encountered inside the spiral-shaped photoreactor. The light goes through successively four interfaces from air to the plate: Air/FEP (interface n°1), FEP/reaction medium (interface n°2), reaction medium/FEP (interface n°3) and FEP/Plate (interface n°4). Some properties related to each interface are recapitulated in Table 3.2 and illustrated in Figure 3.7.

**Table 3.2.** Interfaces encountered by light within the spiral-shaped photoreactor.

Interface's name	Interface's number	Reflection coefficient
Air/FEP	n°1	$\rho_1$
FEP/Reaction medium	n°2	$\rho_2$
“Air/Reaction medium”	n°3	$\rho_3$
Reaction medium/FEP	n°4	$\rho_4$
FEP/Plate	n°5	$\rho_5$
“Reaction medium/Plate”	n°6	$\rho_6$



**Figure 3.7.** Schematic representation of the different interfaces and the light path encountered in the LED-driven spiral-shaped milli-reactor, for (1) a normal collimated incidence and (2) for a diffuse incidence. The optical distance  $\delta$  was assumed to be equal to  $d_i$ .

- a) The light penetrates the interface  $n^{\circ 1}$ . Subsequently, a fraction of the photon flux density arriving at the surface of the tube  $q_r$  is reflected. The reflection coefficient at this interface is noted  $\rho_1 (-)$  and can be calculated according to Eq. (3.29) [185].

$$\rho_1 = 2 \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho_1(\theta) \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta) \cdot d\theta \quad (3.29)$$

With,

$$\rho_1(\theta) = \frac{\rho_1'(\theta) + \rho_1''(\theta)}{2} \quad (3.30)$$

And,

$$\rho_1'(\theta) = \left( \frac{\eta^2 \cdot \cos\theta - \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta}}{\eta^2 \cdot \cos\theta + \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 \quad (3.31)$$

$$\rho_1''(\theta) = \left( \frac{-\cos\theta + \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta}}{\cos\theta + \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta}} \right)^2 \quad (3.32)$$

Where  $\eta = m_{\text{FEP}}/m_{\text{AIR}}$  with  $m_{\text{FEP}} = 1.341$  and  $m_{\text{AIR}} = 1$  at 25 °C for a white light [157].

Therefore, the transmitted photon flux density at the interface  $n^{\circ 1}$ , noted  $q_{r,t}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), is

$$q_{r,t} = (1 - \rho_1) \cdot q_r \quad (3.33)$$

From the latter equations, one can deduce that, for a diffuse emission (*i. e.* when  $\theta \in [0; \pi]$ ),  $\rho_1$  is equal to 0.068 whereas, for a collimated emission arriving perpendicularly to the surface (*i. e.* when  $\theta = 0$ ),  $\rho_1$  is equal to 0.021. These two results show that the FEP material enables to limit the loss of photons by reflection at the entrance of the reactor since  $\rho_1 < 0.1$ .

- b) As the FEP tube is transparent to the visible light, the photon flux density arriving at the interface  $n^{\circ 2}$  is directly equal to  $q_{r,t}$ . The calculation of the reflection coefficient at this interface, noted  $\rho_2 (-)$ , is not immediate, as the imaginary part of the refractive index of the aqueous reaction medium is non-zero, the Reinecke's salt absorbing the emitted light.

Then, to simplify the configuration, it has been chosen to describe the interfaces  $n^{\circ 1}$  and  $n^{\circ 2}$  by a single interface, noted interface  $n^{\circ 3}$  and characterized by a reflection coefficient  $\rho_3 (-)$ , varying between 0 and 1. Thus, the photon flux density arriving in the reaction medium is

$$q_0 = (1 - \rho_3) \cdot q_r \quad (3.34)$$

Where,

$$(1 - \rho_3) = (1 - \rho_1) \cdot (1 - \rho_2) \quad (3.35)$$

- c) Depending on the material of the plate and on the optical properties of the reaction medium, the photon flux density arriving at the back optical interfaces n°4 and n°5 can be reflected (See Eq. (3.40) and Figure 3.7). Like for the sub-section **b**), in order to simplify the configuration, the superposition of interfaces n°4 and n°5 is reduced to one interface, namely the interface n°6 and characterized by a reflection coefficient  $\rho_6$  (-), varying between 0 and 1.

Thus, a flux of photons is absorbed by the reaction medium then reflected at the interface n°6.

Consequently, the calculation of  $\langle E_R \rangle$  which requires to calculate  $\langle e_R^a \rangle$  can be decomposed of two parts; from air to the plate and from the plate to the optical surface of the reactor, such as.

$$\langle E_R \rangle = \langle E_R \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} + \langle E_R \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface}'s \text{ tube}} \quad (3.36)$$

In the next two sections, the expression of  $\langle E_R \rangle$  will be established considering either a normal collimated emission or a diffuse emission.

### 3.2.2.2. Mass balance for a normal collimated emission (assumption n°1)

For normal collimated incident rays, the probability of transmission of photons, noted  $\mathcal{T}_C$  (-), equivalent to the probability that an amount of incident photons reaches the plate without being absorbed, can be expressed according to the Bouguer's law:

$$\mathcal{T}_C = e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}} \quad (3.37)$$

Also, the probability of absorption of photons, noted  $\mathcal{A}_C$  (-), equivalent to the probability that an amount of incident photons can be absorbed by the medium, is defined as

$$\mathcal{A}_C = 1 - \mathcal{T}_C = 1 - e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}} \quad (3.38)$$

Therefore, the photon flux density arriving at the interface n°6, noted  $q_0^{\mathcal{T}_C}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), is

$$q_0^{\mathcal{T}_C} = \mathcal{T}_C \cdot q_0 \quad (3.39)$$

Thus, the remained photons after the absorption by the reaction medium, plus those reflected at the interface n°6, noted  $q_0^{\mathcal{T}_C, \rho}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), can be expressed as

$$q_0^{\mathcal{T}_C, \rho} = \rho_6 \cdot q_0 \cdot \mathcal{T}_C = \rho_6 \cdot q_0 \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}} \quad (3.40)$$

The quantity  $q_0^{\mathcal{T}_C, \rho}$  is the boundary condition (photon flux density) at the interface n°6.

Then from Eqs. (3.17) and (3.40), one can deduce that

$$\langle E_R \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} = (1 - f_d) \cdot \frac{S_{\text{light}}}{V_{Ph}} \cdot \int_0^{\bar{\delta}} q_0 \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot z} \cdot dz \quad (3.41)$$

And,

$$\langle E_R \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface's tube}} = (1 - f_d) \cdot \frac{S_{\text{light}}}{V_{Ph}} \cdot \int_0^{\bar{\delta}} q_0^{\mathcal{T}_C, \rho} \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot z} \cdot dz \quad (3.42)$$

From the combination of Eqs. (3.36), (3.40), (3.41) and (3.42) ;

$$\langle E_R \rangle = (1 - f_d) \cdot \frac{S_{\text{light}}}{V_{Ph}} \cdot \left( \int_0^{\bar{\delta}} q_0 \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot z} \cdot dz + \int_0^{\bar{\delta}} \{\rho_6 \cdot q_0 \cdot \mathcal{T}_C\} \cdot e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot z} \cdot dz \right) \quad (3.43)$$

Then, the analytical integration leads to

$$\langle E_R \rangle = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P} \cdot (1 - e^{-(\kappa_R \cdot C_R + \kappa_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \cdot (1 + \rho_6 \cdot \mathcal{T}_C) \quad (3.44)$$

Note that when  $\rho_6 = 0$  the expression of  $\langle E_R \rangle$  for a normal collimated emission in the case where no reflection occurs is found again (Eq. (3.18)).

From Eqs. (3.15), (3.37) and (3.44), the mean value of the volumetric rate of absorbed photon for a normal collimated polychromatic emission becomes

$$\langle e_R^a \rangle_{\rho_6} = \bar{\kappa}_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P} \cdot (1 - e^{-(\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \cdot (1 + \rho_6 \cdot e^{-(\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \quad (3.45)$$

Where  $\langle e_R^a \rangle_{\rho_6}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) is the mean absorption rate of photon per unit of time and per unit of volume during the photodissociation when a reflection phenomenon occurs.

Note that Eq. (3.45) can be written in terms of probability according to Eqs (3.37) and (3.38);

$$\langle e_R^a \rangle_{\rho_6} = \kappa_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P} \cdot \mathcal{A}_C \cdot (1 + \rho_6 \cdot \mathcal{T}_C) \quad (3.46)$$

The combination of Eqs. (3.14), (3.20) and (3.46) gives the expression of the production of  $\text{NCS}^-$  during  $\tau$  ;

$$\frac{dC_{\text{NCS}^-}}{d\tau} = \phi_R \cdot \kappa_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P} \cdot (1 - e^{-(\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \cdot (1 + \rho_6 \cdot e^{-(\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}) \quad (3.47)$$

Which is equivalent to

$$\frac{dC_{\text{NCS}^-}}{d\tau} = \phi_R \cdot \kappa_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{q_0}{\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P} \cdot \mathcal{A}_C \cdot (1 + \rho_6 \cdot \mathcal{T}_C) \quad (3.48)$$

### 3.2.2.3. Mass balance for a diffuse emission (assumption n°2)

The mean spherical irradiance for a diffuse emission of light when a reflection phenomenon occurs, noted  $\langle E_{R,D} \rangle$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), depends on the distribution of light directions. There are two type of distribution; the distribution of incident directions  $\vec{u}_0$  at a position  $x$  at the surface of the reactor  $S_{ph}$ , noted  $p_0(u_0, x)$  (-), and the distribution of reflection directions  $\vec{u}_\rho$  at a position  $x$ , noted  $p_\rho(u_\rho, x)$  (-). Each distribution is delimited by the surface of an inner hemisphere from 0 to  $2\pi^+$ . Considering one single reflection located at the interface n°6 as presented in section 3.2.2.2.

$$\langle E_{R,D} \rangle = \langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} + \langle E_{R,D} \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface's tube}} \quad (3.49)$$

According to the diffuse emission described in 1 D; the light path is then characterized by

- A characteristic optical length  $\bar{\delta}$  along the axis (Oz)
- A direction of emission;  $\vec{u}_0$  or  $\vec{u}_\rho$
- A position  $x$  at the surface that emits the photon (*i. e.* the surface of the reactor or the surface of the interface n°6, that are almost the same)

The integration in the volume of the reactor of the irradiances (Eq. (3.49)), for a polychromatic light source, can be determined with the help of [120] (see Appendix B of the paper);

$$\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} = \int_0^{2\pi^+} p_0(u_0, x) \cdot \left[ (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot q_0 \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu_0}} \right) \right] \cdot du_0 \quad (3.50)$$

And,

$$\begin{aligned} \langle E_{R,D} \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface's tube}} \\ = \int_0^{2\pi^+} p_\rho(u_\rho, x) \cdot \left[ (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot \rho_6 \cdot \mathcal{T}_D \cdot q_0 \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu_\rho}} \right) \right] \cdot du_\rho \end{aligned} \quad (3.51)$$

With  $\mu_0$  (-) the cosine between the incident direction  $\vec{u}_0$  and the unit vector  $\vec{e}_z$ ,  $\mu_\rho$  (-) the cosine between the reflection direction  $\vec{u}_\rho$  and the unit vector  $\vec{e}_z$  and  $\mathcal{T}_D$  (-) the probability of transmission of photons for a diffused emission defined in the system (S<sub>3</sub>, 1).

$$(S_3. 1) \Leftrightarrow \begin{cases} \bar{\kappa}_{\text{tot}} = \bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P \\ q_0^{\mathcal{T}_D} = \mathcal{T}_D \cdot q_0 \\ \mathcal{T}_D = e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu_\rho}} \\ \mathcal{A}_D = 1 - \mathcal{T}_D \end{cases}$$

To simplify the problem, at first sight, let's assume reasonably that the distribution of incident directions and of reflected directions at the interface n°6 are equal. Therefore,

$$(S_3. 2) \Leftrightarrow \begin{cases} p_0(u_0, x) = p_\rho(u_\rho, x) = p(u, x) \\ \mu_0 = \mu_\rho = \mu \\ \mu = \cos\theta = \vec{u} \cdot \vec{e}_z \end{cases}$$

Note that  $\mu$  varies between 0 and 1, knowing that when  $\mu = 1$  (*i. e.*  $\theta = 0$ ), the incidence of light is normal collimated.

Therefore, the combination of Eqs. (3.50) and (3.51) with the system (S<sub>3</sub>, 2) leads respectively to

$$\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot q_0 \cdot \int_0^{2\pi^+} p(u, z) \cdot \left(1 - e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}}\right) \cdot du \quad (3.52)$$

And,

$$\begin{aligned} \langle E_{R,D} \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface}'s \text{ tube}} \\ = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot \rho_6 \cdot q_0 \cdot \int_0^{2\pi^+} p(u, z) \cdot \mathcal{T}_D \cdot \left(1 - e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}}\right) \cdot du \end{aligned} \quad (3.53)$$

Furthermore, as the emission spectrum is a type of a Lambertian light source (see Figure 2.8), then

$$p(u, z) = \frac{\mu}{\pi} \quad (3.54)$$

The analytical integration in Eqs. (3.52) and (3.53) is made easier by introducing an exponential integral noted  $E_i$  (Eq. (3.55)) as shown by Rochatte *et al.* [120].

$$E_i(X) = \int_{-X}^{+\infty} \frac{e^{-Y}}{Y} \cdot dY \quad (3.55)$$

With,  $\lim_{X \rightarrow +\infty} E_i(-X) = 0$ .

Thus, firstly, the calculation of  $\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}}$  using Eqs. (3.54) and (3.55) is

$$\begin{aligned} \frac{\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}}}{1 - f_d} \\ = a_{\text{light}} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot q_0 \cdot \left[ e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}} \cdot \left( (\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta})^2 \cdot e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}} \cdot E_i\left(\frac{-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}\right) \right. \right. \\ \left. \left. + \mu \cdot \left( \mu \cdot \left( e^{-\frac{\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}} - 1 \right) + \bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta} \right) \right) \right]_0^1 \end{aligned} \quad (3.56)$$

Therefore,

$$\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot q_0 \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot F(\bar{\kappa}_{\text{tot}}) \quad (3.57)$$

With,

$$F(\bar{\kappa}_{\text{tot}}) = 1 + (\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta} - 1) \cdot e^{-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}} + (\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta})^2 \cdot E_i(-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}) \quad (3.58)$$

By analogy with Eq. (3.46), let's write Eq. (3.57), in terms of absorption probability  $\mathcal{A}_D$  (-) and transmission probability  $\mathcal{T}_D$  (-);

$$\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot q_0 \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot \mathcal{A}_D \quad (3.59)$$

With,

$$\mathcal{A}_D = 1 - \mathcal{T}_D = F(\bar{\kappa}_{\text{tot}}) \quad (3.60)$$

Immediately, an expression of  $\mathcal{T}_D$  can be deduced from Eq. (3.60);

$$\mathcal{T}_D = (1 - \bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}) \cdot e^{-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}} - (\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta})^2 \cdot E_i(-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}) \quad (3.61)$$

The expression of  $\mathcal{T}_D$  resulting from the integration is then independent of  $\mu$  (Eq. (3.61)), therefore Eq. (3.53) is rewritten as

$$\begin{aligned} \langle E_{R,D} \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface's tube}} \\ = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot \rho_6 \cdot \mathcal{T}_D \cdot q_0 \cdot \int_0^{2\pi^+} p(u, z) \cdot \left(1 - e^{-\frac{-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}}{\mu}}\right) \cdot du \end{aligned} \quad (3.62)$$

And regarding Eq. (3.52), one can clearly deduce that

$$\langle E_{R,D} \rangle_{\text{Plate} \rightarrow \text{Surface's tube}} = \rho_6 \cdot \mathcal{T}_D \cdot \langle E_{R,D} \rangle_{\text{Air} \rightarrow \text{Plate}} \quad (3.63)$$

Finally, by combining Eqs. (3.49), (3.59) and (3.63), the expression of  $\langle E_{R,D} \rangle$  is

$$\langle E_{R,D} \rangle = (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot q_0 \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot F(\bar{\kappa}_{\text{tot}}) \cdot (1 + \rho_6 \cdot \mathcal{T}_D) \quad (3.64)$$

Therefore,

$$\langle e_{R,D}^a \rangle_{\rho_6} = \bar{\kappa}_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot q_0 \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot F(\bar{\kappa}_{\text{tot}}) \cdot (1 + \rho_6 \cdot \mathcal{T}_D) \quad (3.65)$$

Where  $\langle e_{R,D}^a \rangle_{\rho_6}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) is the mean absorption rate of photon per unit of time and per unit of volume during the photodissociation, for a Lambertian polychromatic emission of light when a reflection phenomenon occurs.

The production rate of  $\text{NCS}^-$  is then

$$\frac{dC_{\text{NCS}^-}}{d\tau} = \phi_R \cdot \bar{\kappa}_R \cdot C_R \cdot (1 - f_d) \cdot a_{\text{light}} \cdot q_0 \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{tot}}} \cdot F(\bar{\kappa}_{\text{tot}}) \cdot (1 + \rho_6 \cdot \mathcal{T}_D) \quad (3.66)$$

When comparing Eq. (3.66) with Eq. (3.48) (normal collimated emission), one can observe that the factor  $\mathcal{A}_C$  is here replaced by  $F(\bar{\kappa}_{\text{tot}})$  ( $= \mathcal{A}_D$ ).

As a consequence, one can obtain two different expressions of the production rate of  $\text{NCS}^-$ , depending if a normal collimated emission (Eq. (3.48)) or a Lambertian emission (Eq. (3.66)) is considered. Then, for a given transmitted density photon flux  $q_{r,t}$  (Eq. (3.33)), they will lead to identify two different values of  $q_0$  from the experimental variations of conversion with time.

Before solving the Eqs. (3.48) and (3.66), the reflection phenomenon will be discussed regarding a given value of  $\bar{\delta}$ .

### 3.2.2.4. Contribution of the reflection phenomenon

To evaluate the contribution of the photon flux density reflected at the plate surface on the production rate of  $\text{NCS}^-$ , it is interesting to introduce the ratio, noted  $\zeta (-)$ , of the mean absorption rate of photon without reflection (*i. e.* when  $\rho_6 = 0$ ) and with reflection (*i. e.* when  $\rho_6 \neq 0$ ), *that is to say* when the aluminum plate is used. This ratio is expressed as

$$\zeta = \frac{\langle e_{R(D)}^a \rangle_{\rho_6 = 0}}{\langle e_{R(D)}^a \rangle_{\rho_6 \neq 0}} \quad (3.67)$$

If  $\zeta \rightarrow 1$ , then the reflection of light can be considered negligible. Using the equations previously established, one can demonstrate that

- For a normal collimated emission (from Eq. (3.46));

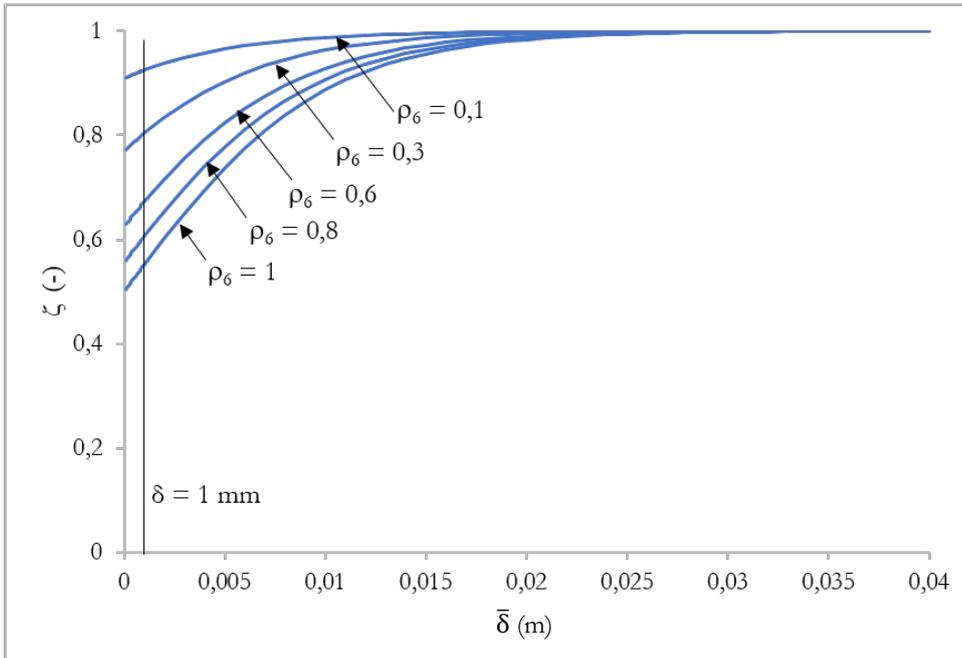
$$\zeta = \frac{1}{1 + \rho_6 \cdot e^{-(\bar{\kappa}_R \cdot C_R + \bar{\kappa}_P \cdot C_P) \cdot \bar{\delta}}} \quad (3.68)$$

- For a diffuse emission (from Eq. (3.65));

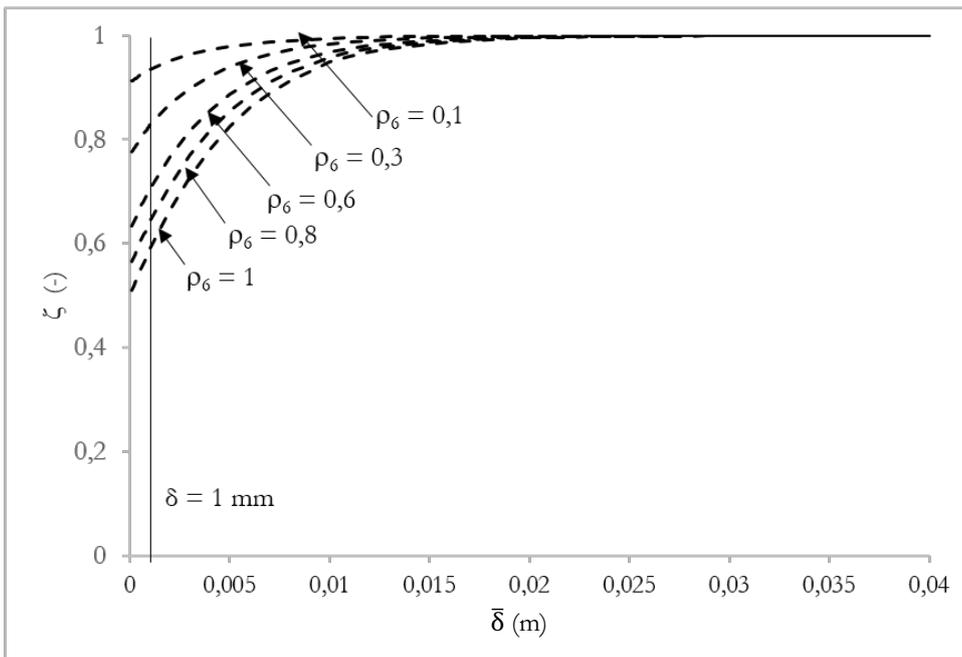
$$\zeta = \frac{1}{1 + \rho_6 \cdot \left[ (1 - \bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}) \cdot e^{-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}} - (\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta})^2 \cdot \text{Ei}(-\bar{\kappa}_{\text{tot}} \cdot \bar{\delta}) \right]} \quad (3.69)$$

Figure 3.8 represents the ratio  $\zeta$  as a function of the characteristic optical distance  $\bar{\delta}$  and the reflection coefficient  $\rho_6$  for the initial operating condition  $C_{R,0} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$  ( $C_{P,0} = 0$ ).

a) Normal collimated emission



b) Diffuse emission



**Figure 3.8.** Variation of the ratio  $\zeta$  (-) as a function of  $\bar{\delta}$  (m) and  $\rho_6$  (-) for the initial condition chosen to implement the actinometry protocol in the spiral-shaped photoreactor ( $C_{R,0} = 15 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_{P,0} = 0$ ;  $\bar{\kappa}_R \approx 14 \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , leading to  $\bar{\kappa}_{tot} = \bar{\kappa}_R \cdot C_{R,0} = 210 \text{ m}^{-1}$ ).

Firstly, by comparing these two figures, the reflection contribution can be considered almost equivalent for the two type of emission;

It is observed that, for  $\bar{\delta} = 0.025$  m (typically the optical distance in the torus reactor),  $\zeta$  is almost equal to the unity, whatever the type of emissions. It means that when the reactor has an optical distance superior or equal to 0.025 m, the reflection is negligible.

For  $\bar{\delta} < 0.025$  m, the effect of the reflectivity becomes no more negligible and increases with  $\rho_6$ . Therefore, in such case, the number of absorbed photons, and then the kinetic of the photoreaction, are increased by increasing the value of  $\rho_6$ .

The optical distance in the spiral-shaped reactor, considered equal to the internal diameter of the tube, is represented in Figure 3.8. Thus, when  $\bar{\delta} = d_i = 1$  mm and when the aluminum plate is used ( $\rho_6 > 0.6$ ), the reflection at the surface of the plate is no more negligible since  $\zeta \leq 0.7$ . This means that, in the spiral-shaped photoreactor, more photons are absorbed by the Reinecke's salt per units of volume and time with the aluminum plate

Finally, these findings demonstrate that the experimental results presented in Figure 3.6, for which higher conversions have been obtained with the aluminum plate than with the PMMA plate, are physically consistent since Eq. (3.48) and Eq. (3.66) predict the same trend.

They also show the need to consider the nature of the plate material in the modelling, due to the short optical distances involved in the spiral-shaped microreactor.

### 3.2.3. Experimental data *versus* “improved” Cartesian 1 D modelling

The final step of the actinometry method consists in identifying  $q_0$  through the model like for the first section 3.1. applied in the pseudo-torus batch photoreactor.

Remind that, to be consistent, the incident photon flux density identified should be inferior or equal to the transmitted photon flux density at the interface  $n^{\circ 2}$ ,  $q_{r,t}$ , which is the maximum value that  $q_0$  can take if  $\rho_2 = 0$ .

$q_{r,t}$  can be calculated according to Eq. (3.70) for each emission mode of light (reported in Table 2.4, considering  $\rho_1$  equal to 0.021 and to 0,068 for a normal collimated and a diffuse emission, respectively (see section 3.2.2.1.a)).

$$q_{r,t} = (1 - \rho_1) \cdot q_r^{\text{LICOR}} \quad (3.70)$$

The identification of the incident photon flux density  $q_0$  in the spiral-shaped microreactor is made by minimizing the square difference between the variation of the concentration of  $\text{NCS}^-$  calculated from the kinetic model (either by Eq. (3.48) or by Eq. (3.66)) and obtained by the experiments.

It requires the knowledge of various inlet parameters:

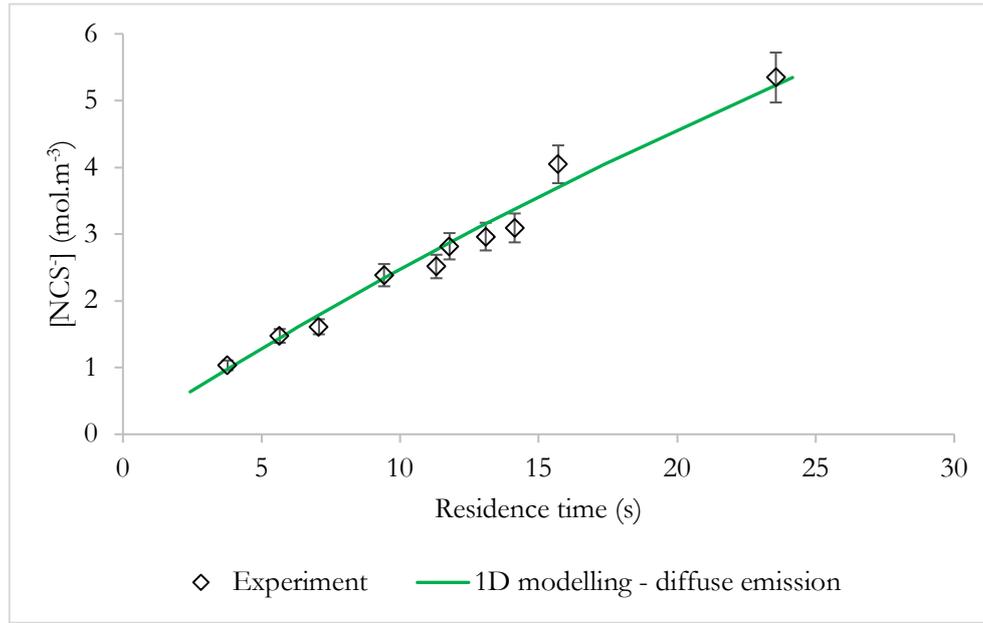
- $C_{R,0} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$ ,
- $\bar{\delta}$  equal to the internal diameter (0.001 m or 0.0005 m, to test the sensitivity of this parameter);
- $a_{\text{light}}$  equal to the inverse of the internal diameter (1000  $\text{m}^{-1}$  or 2000  $\text{m}^{-1}$ ),
- $f_d = 0$
- $\rho_6$  is either equal to the reflection coefficient of aluminum  $\rho_{\text{Al}}$  ( $= 0.9$ ) or equal to the reflection coefficient of PMMA  $\rho_{\text{PMMA}}$  ( $= 0.039$ ) [157]

Therefore, all the values of the parameters constituting the Eqs. (3.48) (normal collimated) and (3.66) (Lambertian) are known, at the exception of  $q_0$ .

In the following, two experimental configurations, corresponding to the two tubing diameters, will be considered to test the model.

### 3.2.3.1. Determination of $q_0$ for the configuration {FEP\_1; $L_t = 5$ m, 3 m or 1,5 m; aluminum plate}

Figure 3.9 illustrates the results of the 1 D modelling for the yellow light at low level, which is the emission used in the case of the photooxygenation (see section 5.2.). For the other emission, the results are provided in Annex 3.



**Figure 3.9.** Results of the modelling for a diffuse yellow light emission at low level of emitted radiant power.  $q_0 = 1431$  ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

The results are reported in Table 3.3. One can observe that the values of  $q_{r,t}$  are always significantly inferior to  $q_0$ , whatever the emission mode for a *normal collimated emission of light*. The ratio  $q_0/q_{r,t}$  is indeed approximately equal to 2.4. The modelling with a normal collimated emission thus widely overestimates  $q_0$ .

Then, 1 D modelling with a diffuse emission enables to achieve some values of  $q_0$  having a more relevant physical sense ( $\frac{q_0}{q_{r,t}} \sim 1.15$ ) keeping in mind that the relative standard deviation on  $q_r^{\text{LICOR}}$  is almost 15 %.

Thus, when a *diffuse emission of light* for the LED panel is considered, which is in accordance with the cartography made by the manufacturer (Figure 2.8), the values of  $q_0$  obtained from the actinometry method are more in agreement with the LI-COR measurement.

**Table 3.3.** Values of  $q_0$  predicted by the “improved” 1 D model for a normal collimated and diffuse emission,  $\{d_i = 1 \text{ mm}; d_c = 3.2 \text{ mm}\}$ . Aluminum plate ( $\rho_6 = 0.9$ ).  $q_{r,t} = (1 - \rho_1) \cdot q_r = (1 - \rho_1) \cdot q_r^{LICOR}$ .

Light	Level	$q_{r,t}$ (Eq. 3.33) ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) Normal collimated emission	$q_0$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) Normal collimated emission	$q_{r,t}$ (Eq. 3.33) ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) Lambertian emission	$q_0$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) Lambertian emission
Yellow	Min	837 ± 130	1854 ± 90	797 ± 120	875 ± 50
	Low	1410 ± 210	2931 ± 150	1340 ± 200	1431 ± 70
	Medium	1890 ± 280	3692 ± 180	1810 ± 270	1797 ± 130
	High	2030 ± 300	4669 ± 230	1930 ± 290	2264 ± 90
Blue	Min	944 ± 140	1853 ± 50	899 ± 140	1088 ± 50
	Low	1590 ± 240	3569 ± 180	1510 ± 230	1803 ± 90
	High	1990 ± 300	4253 ± 210	1900 ± 280	2163 ± 130
Green	Low	573 ± 90	1333 ± 70	545 ± 80	716 ± 110
	High	842 ± 130	2117 ± 110	802 ± 120	908 ± 50

The strong assumptions made for elaborating the calculations (1 D, flat surface, a single reflection, distribution of the incident light equal to the distribution of the reflected light, *etc.*) can explain the non-sense value of  $q_0$  for certain light emission. The development of a more accurate modelling is then required to establish a fully predictive model.

As consequence, this “improved” 1 D modelling with a diffuse emission will enable to get a first acceptable value of the boundary condition,  $q_0$ , for the modelling of the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene operating into the spiral-shaped photoreactor and under the yellow light at low level of emitted radiant power (see Chapter 5).

### 3.2.3.2. Comparison between the aluminum plate and the PMMA plate in terms of $q_0$ {FEP\_0.5; $L_t = 6 \text{ m}$ , $4 \text{ m}$ or $2,4 \text{ m}$ }

The 1 D modelling for a normal collimated light is not reported in this section, since it was clearly shown that this latter representation is not consistent with the experimental data (see Table 3.3).

The chosen light emission is the one used for the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene (see Chapter 5). According to Table 3.4, the “improved” 1 D modelling enables to calculate almost identical values of  $q_0$  for both types of plate, the relative standard deviation between these values ( $1574$  and  $1650 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) being 4.6 %.

**Table 3.4.** Values of  $q_0$  predicted by the “improved” 1 D model for a diffuse emission. FEP\_0.5, aluminum plate ( $\rho_6 = 0.9$ ) or PMMA plate ( $\rho_6 = 0.039$ ).

Light	Plate	$q_0$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) Diffuse emission	$q_{r,t}$ (Eq. 3.) ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) Diffuse emission
Yellow at low level	Aluminum	$1574 \pm 80$	$1340 \pm 200$
	PMMA	$1650 \pm 80$	

Such result (same  $q_0$ ) could be expected since (i) the two plates are irradiated under an identical emission of light and (ii) the geometrical characteristics of the reactor are also identical. Nevertheless, contrary to the first configuration {FEP\_1; yellow light low level} where a consistent value was found, both values of  $q_0$  are here superior to  $q_{r,t}$ , which is not physically acceptable.

*De facto*, from the result of Table 3.4, it can be deduced at least that the “improved” 1 D modelling can well represent the reflectivity at the interface  $n^{\circ}6$  (*i. e.* at the interface Solution/Plate), whether the material is transparent to light (PMMA) or not (aluminum), for the yellow light at low level.

### 3.3. Conclusion of Chapter 3

In the first part (section 3.1.), the historical experimental protocol to determine the incident photon flux density by actinometry with the Reinecke’s salt has been revised. As the use of the acid perchloric can cause serious damages to the environment and injuries to the experimenters, the proposed method consists in switching the perchloric acid with a less hazardous acid. The choice of the acid results from a study of the chemical equilibria and at last, the acid nitric has been selected. Finally, the new protocol has been rigorously validated in a benchmark batch photoreactor.

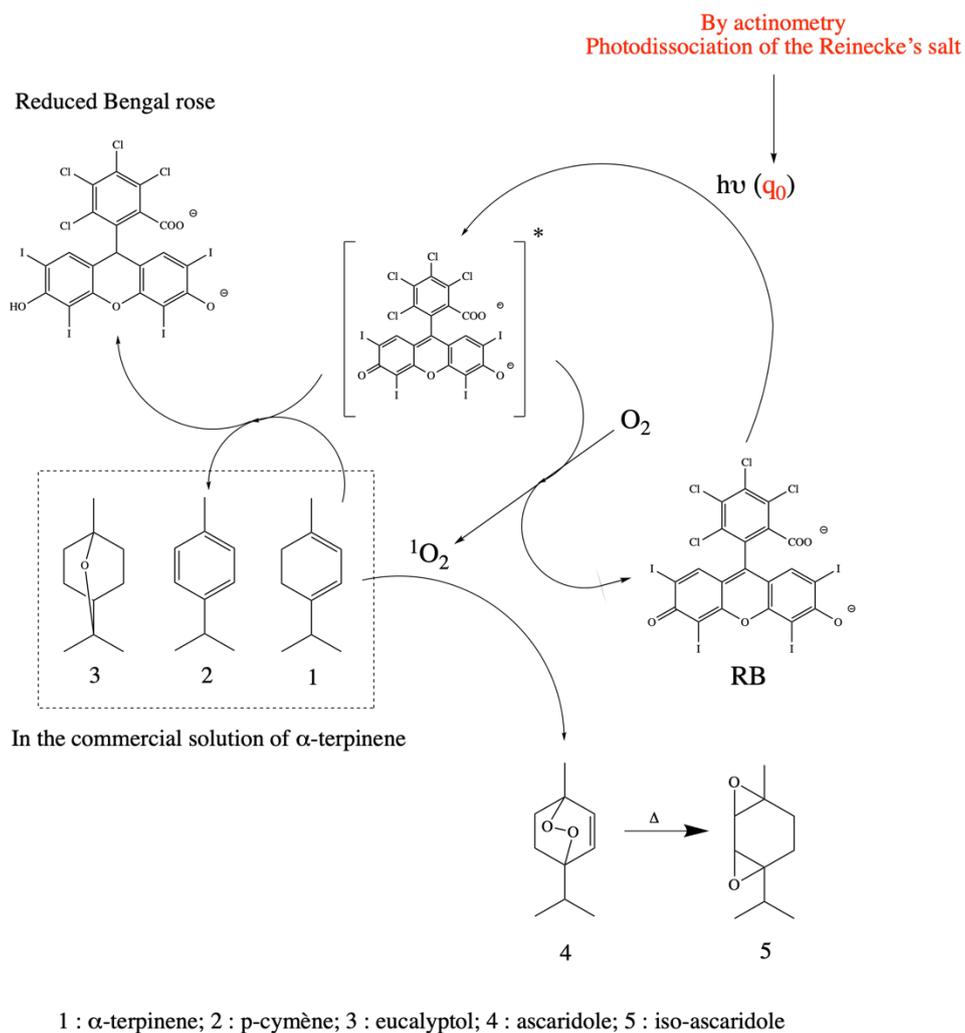
In the second part (section 3.2.), this revised protocol has been successfully transposed into the spiral-shaped photoreactor  $Ph_{Sp}$  under various spectral emission conditions. Some parameters have been varied, such as the emitted radiant power, the tubing length and the type of flow (homogeneous or Taylor flow). It has been found that the tubing length and the gas-liquid flow regime do not have influence on the kinetic of the photodissociation of the Reinecke’s salt under the tested operating conditions. Then the 1 D model used in the torus reactor has been extended to take into account the diffuse nature of the incident light and the reflection from the plate. This “improved” model has enabled to estimate some values of  $q_0$  that have a physical consistency, especially for the emission used for the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene in  $Ph_{Sp}$ , whereas the model using a normal collimated emission has systematically failed.

Therefore, these latter findings:

- have demonstrated the strong influence of the emission’s directivity of the incident light (diffuse *versus* normal collimated) on the determined incident photon flux  $q_0$  and,

- have allowed to achieve an approximate value of the boundary condition, that will initiate the modelling of more complex reactional system; the photooxygenation (gas-liquid reaction) (see Chapter 5).

Figure 3.10. illustrates the actinometry step in the monitoring of the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene.



**Figure 3.10.** Schematic representation of the reactional system including the step using the actinometry protocol.



Le protocole révisé d'actinométrie précédemment développé donne accès à une valeur estimée de la densité de flux de photon incident qui sera utilisée dans le Chapitre 5. Dans le présent Chapitre, nous nous pencherons sur la mise en œuvre expérimentale de la photooxygénation, à l'échelle laboratoire, en utilisant un photosensibilisateur soluble. L'objectif est double : d'une part établir la loi cinétique de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinene et d'autre part, étudier l'influence de différents paramètres opératoires. Cette étude expérimentale a été initiée à James Cooks University (Townsville, Australie) où une expertise particulière dans cette photoréaction était présente (Pr. M. Oelgemöller). Le réacteur disponible dans ce laboratoire était le photoréacteur de Vapourtec®  $Ph_{vap}$ . Cette étude contribuera à collecter des données expérimentales pour enrichir la compréhension des couplages des phénomènes et alimenter les futures modélisations (ces dernières seront développées dans le Chapitre 5). Il est à noter que cette base de données sera aussi enrichie par des expériences de photooxygénation dans le photoréacteur spiralé (présentées dans le Chapitre 5 et dans le Chapitre 6) et dans le photoréacteur Corning (présentés dans le Chapitre 5).

<b><u>4. Elaboration de la loi cinétique de la photooxygénation de l'<math>\alpha</math>-terpinene avec le rose de Bengale soluble (phase liquide homogène) et études expérimentales à l'échelle du laboratoire (phtoréacteur Vapourtech)</u></b>	<b>146</b>
<b><u>4.1. Background and kinetic law</u></b>	<b>147</b>
<b><u>4.1.1. Establishment of the overall kinetic law</u></b>	<b>148</b>
<b><u>4.1.2. Theoretical discussion on the parameters driving the critical steps of the photooxygénation</u></b>	<b>152</b>
<b><u>4.2. Influence of the operating conditions</u></b>	<b>154</b>
<b><u>4.2.1. Preliminary experiments: photobleaching of RB</u></b>	<b>154</b>
<b><u>4.2.2. Effect of residence time</u></b>	<b>156</b>
<b><u>4.2.3. Effect of the medium absorbance</u></b>	<b>158</b>
<b><u>4.2.4. Effect of the mixing in the liquid slugs</u></b>	<b>162</b>
<b><u>4.2.5. Effect of the stoichiometric proportion at the reactor's inlet</u></b>	<b>164</b>
<b><u>4.2.6. Case of pure oxygen</u></b>	<b>166</b>
<b><u>4.3. Conclusion of Chapter 4</u></b>	<b>167</b>

## 4. Elaboration de la loi cinétique de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène avec le rose de Bengale soluble (phase liquide homogène) et études expérimentales à l'échelle du laboratoire (photoréacteur Vapourtech<sup>®</sup>)

### Préambule

Ce Chapitre est dédié à l'étude de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène dans un photoréacteur continu milli-structuré commercial, le photoréacteur de Vapourtec<sup>®</sup> ( $Ph_{vap}$ ). Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un séjour de 3 mois à James Cooks University (Townsville, Australie) en collaboration avec Pr. Michael Oelgemöller.

Ce Chapitre correspond dans l'essentiel à l'article "Radjagobalou R., Blanco J-F, Dechy-Cabaret O., Oelgemöller M., Loubière K. (2018), Photooxygenation in an advanced LED-driven flow reactor module: experimental investigations and modelling, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 130 214-228 (DOI 10.1016/j.cep.2018.05.015)". C'est pourquoi la rédaction de ce Chapitre a été conservée en anglais.

Pour faciliter la lecture du Chapitre, la partie de cet article correspondant aux « matériel et méthodes » a été basculée dans le Chapitre 2, et certaines phrases ont été rajoutées, écrites en *couleur bleu*.

Pour garder une cohérence dans la notation dans tout le mémoire, certaines notations initialement introduites dans l'article ont été substituées :

<i>Notation de l'article</i>	<i>Notation du mémoire</i>
$d_c$	$d_i$
$q_e$	$F_{\text{photon}}$
$q_p$	$q_0$
$MM_{\text{molecule}}$	$M_{\text{molecule}}$
$V_{\text{film}}$	$V_f$
$V_R$	$V_{Ph}$
$\varphi^{O_2}$	$\Phi_{O_2, RB}$
$\theta$	$\Lambda$
$\rho_G$	$d_G$

## Introduction

The photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene using soluble Bengal rose is investigated in an advanced LED-driven flow reactor module, both from an experimental and modelling point of view. Firstly, the kinetic law based on all mechanistic steps is established for the chosen photooxygenation. The analysis of the kinetic law expression is then used as a mean to provide an experimental strategy to identify the key operating parameters. From this, the set of operating parameters potentially influencing the photoreaction rate are identified.

Subsequently, experiments are carried out under continuous-flow conditions to screen these operating parameters, namely concentration of  $\alpha$ -terpinene, concentration of photosensitizer, residence time, structure of the segmented gas-liquid flow and nature of the reagent gas phase (air *versus* pure oxygen). Finally, the conditions enabling minimization of sensitizer bleaching are established. It is also shown that the hydrodynamic characteristics of the gas-liquid flow could have an effect on the conversion levels.

### 4.1. Background and kinetic law

This section will establish the kinetic law based on mechanistic considerations. From this, the steps potentially critical will be discussed, enabling to choose the relevant experiments to be carried out in order to study how and why the operating conditions (hydrodynamics conditions, initial concentration of reagents etc.) could affect the performances of the sensitized photooxygenation.

As a reminder, a simplified scheme of the photooxygenation is represented in Figure 4.1.

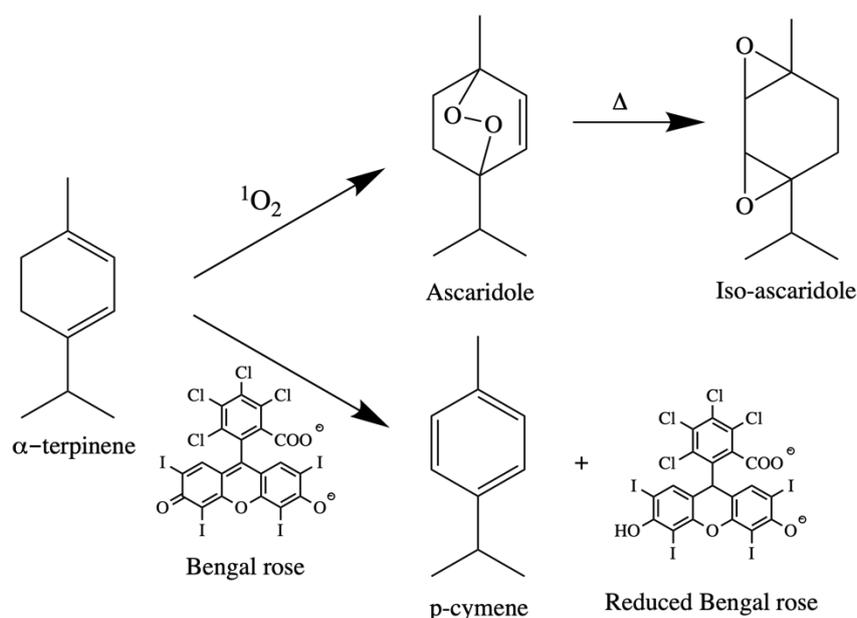


Figure 4.1. Photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene with Bengal rose as photosensitizer and ethanol as solvent.

#### 4.1.1. Establishment of the overall kinetic law

The pathways associated with the formation of the photo-excited species and with their deactivation (fluorescence, phosphorescence, intersystem crossing and internal conversion) will be assumed as elementary steps [68], [69], [186]; the kinetic rate associated to excited species will then follow a first-order law.

##### 4.1.1.1. Main pathway (formation of ascaridole)

First, Bengal rose (RB) is photo-excited by absorption of photons in the visible range (480 – 600 nm) (Eq. (4.1)), [*first step*].

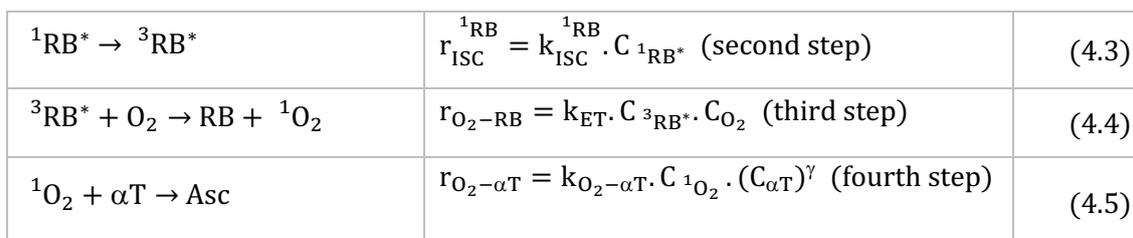


It is important to note that this is the sole photochemical step in the entire mechanism of the photooxygenation. Its reaction rate is directly proportional to the volumetric rate of photon absorption of Bengal rose,  $e_{\text{RB}}^a$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), that is the number of photons absorbed by RB per unit of time and per unit of liquid volume. This spectral and local quantity depends on the naperian linear absorption coefficient of the species RB, noted  $\alpha_{\text{RB}}$  ( $\text{m}^{-1}$ ), and on the irradiance  $E_{\text{RB}}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), according to

$$e_{\text{RB}}^a = \alpha_{\text{RB}} \cdot E_{\text{RB}} = \kappa_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot E_{\text{RB}} \quad (4.2)$$

Where  $\kappa_{\text{RB}}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) is the Naperian molar absorption coefficient of RB and  $C_{\text{RB}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) the concentration of RB.

The *second step* corresponds to the formation of the triplet excited Bengal rose  ${}^3\text{RB}^*$  from the singlet state  ${}^1\text{RB}^*$  through intersystem crossing (ISC) (Eq. (4.3)). Subsequently, energy transfer (ET) between the triplet  ${}^3\text{RB}^*$  and the ground state of oxygen  $\text{O}_2$  [*third step*] leads to the formation of the singlet oxygen  ${}^1\text{O}_2$  (Eq. (4.4)). Finally, singlet oxygen reacts with  $\alpha$ -terpinene ( $\alpha\text{T}$ ) to form ascaridole (Asc) (Eq. (4.5)) [*fourth step*]. For the purpose of standardization, an order  $\gamma$  ( $> 0$ ) for  $\alpha\text{T}$  is chosen for the last step as, at present, no publication has dealt with a rigorous determination of this order.



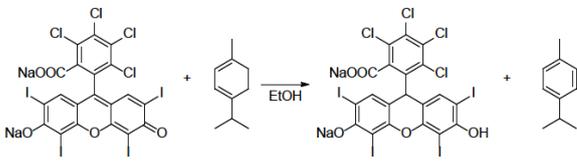
#### 4.1.1.2. Pathways for the deactivation of photoexcited Bengal rose

Once generated,  $^1\text{RB}^*$  can be either deactivated by fluorescence (Eq. (4.6)) or by internal conversion (IC) (Eq. (4.7)) and  $^3\text{RB}^*$  either by phosphorescence (Eq. (4.8)) or by internal conversion (Eq. (4.9)).

$^1\text{RB}^* \rightarrow \text{RB} + h\nu$	$r_{\text{flu}}^{1\text{RB}} = k_{\text{flu}}^{1\text{RB}} \cdot C_{1\text{RB}^*}$	(4.6)
$^1\text{RB}^* \rightarrow \text{RB}$	$r_{\text{IC}}^{1\text{RB}} = k_{\text{IC}}^{1\text{RB}} \cdot C_{1\text{RB}^*}$	(4.7)
$^3\text{RB}^* \rightarrow \text{RB} + h\nu$	$r_{\text{ph}}^{3\text{RB}} = k_{\text{ph}}^{3\text{RB}} \cdot C_{3\text{RB}^*}$	(4.8)
$^3\text{RB}^* \rightarrow \text{RB}$	$r_{\text{IC}}^{3\text{RB}} = k_{\text{IC}}^{3\text{RB}} \cdot C_{3\text{RB}^*}$	(4.9)

#### 4.1.1.3. Pathways for the photobleaching of Bengal rose

Two types of mechanisms can lead to an irreversible transformation of RB from its triplet state, thus changing its light absorption properties and subsequently reducing its efficiency as a photosensitizer. This process corresponds to the bleaching of Bengal rose *via* a photochemical process (interaction of the excited state of RB with molecules), named the photobleaching of RB. An electron transfer from  $^3\text{RB}^*$  to the ground state of oxygen  $\text{O}_2$  (Eq. (4.10)) can produce the corresponding radical ion  $\text{RB}^{\bullet-}$ , superoxide  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , or various other radical species [187]. This reaction is thermodynamically favorable. Alternatively, a reaction between  $^3\text{RB}^*$  and  $\alpha$ -terpinene by hydrogen transfer can occur leading to the formation of p-cymene and a polycyclic molecule, schematically noted  $\text{RB}_{\text{H}_2}$  (Eq. (4.11)) [78], [148], [187]. In both pathways, the structure of RB changes and the resulting molecules ( $\text{O}_2^{\bullet-}$  and  $\text{RB}_{\text{H}_2}$ ) have different chemical properties and subsequently fates in the reaction medium.

$^3\text{RB}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{RB}^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$r_{\text{O}_2}^{3\text{RB}} = k_{\text{O}_2}^{3\text{RB}} \cdot C_{3\text{RB}^*} \cdot C_{\text{O}_2}$	(4.10)
 <p style="text-align: center;"> <math>\text{RB} \quad \alpha\text{-terpinene} \quad \text{RB}_{\text{H}_2} \quad \text{p-cymene}</math> </p>	$r_{\text{p}} = k_{\text{p}} \cdot C_{3\text{RB}^*} \cdot (C_{\alpha\text{T}})^{\beta}$	(4.11)

Here also, an order  $\beta > 0$  for  $\alpha$ -terpinene has been inserted by default.

#### 4.1.1.4. Pathways for the deactivation of singlet oxygen by photophysical processes

Singlet oxygen,  $^1\text{O}_2$ , can be deactivated by internal conversion (Eq. (4.12)) or fluorescence (Eq. (4.13)).

$^1\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$	$r_{\text{IC}}^{\text{O}_2} = k_{\text{IC}}^{\text{O}_2} \cdot C_{^1\text{O}_2}$	(4.12)
$^1\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + h\nu$	$r_{\text{flu}}^{\text{O}_2} = k_{\text{flu}}^{\text{O}_2} \cdot C_{^1\text{O}_2}$	(4.13)

From the elementary steps previously described, the overall kinetic rate associated with the sensitized photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene, namely the overall consumption rate of  $\alpha$ -terpinene by the reactions, noted  $r_{\alpha\text{T}}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ), can be established. It is expressed as

$$r_{\alpha\text{T}} = r_{\text{O}_2-\alpha\text{T}} + r_{\text{P}} = k_{\text{O}_2-\alpha\text{T}} \cdot C_{^1\text{O}_2} \cdot (C_{\alpha\text{T}})^\gamma + k_{\text{P}} \cdot C_{^3\text{RB}^*} \cdot (C_{\alpha\text{T}})^\beta \quad (4.14)$$

Where  $r_{\text{O}_2-\alpha\text{T}}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) is the consumption rate of  $\alpha$ -terpinene by the main pathway (i. e. the one leading to the formation of ascaridole, see sub-section 4.1.1.1) and  $r_{\text{P}}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) is the consumption rate of  $\alpha$ -terpinene resulting from its interaction with the photo-excited  $^3\text{RB}^*$  (photobleaching reaction).

It is important to consider that the lifetimes of intermediate photo-excited species are in the order of nano- to milliseconds. Therefore, the steady state assumption can be reasonably applied to  $^1\text{RB}^*$ ,  $^3\text{RB}^*$  and  $^1\text{O}_2$  (Eq. (4.15)), leading to

$$\frac{dC_{^1\text{RB}^*}}{dt} \approx \frac{dC_{^3\text{RB}^*}}{dt} \approx \frac{dC_{^1\text{O}_2}}{dt} \approx 0 \quad (4.15)$$

Consequently, the concentrations of  $^1\text{RB}^*$ ,  $^3\text{RB}^*$  and  $^1\text{O}_2$ , respectively, can be expressed as

$$C_{^1\text{RB}^*} = \frac{e_{\text{RB}}^{\text{a}}}{k_{\text{flu}}^{^1\text{RB}} + k_{\text{IC}}^{^1\text{RB}} + k_{\text{ISC}}^{^1\text{RB}}} \quad (4.16)$$

$$C_{^3\text{RB}^*} = \frac{k_{\text{ISC}}^{^1\text{RB}} \cdot C_{^1\text{RB}^*}}{k_{\text{Ph}}^{^3\text{RB}} + k_{\text{IC}}^{^3\text{RB}} + k_{\text{P}} \cdot (C_{\alpha\text{T}})^\beta + k_{\text{O}_2}^{^3\text{RB}} \cdot C_{\text{O}_2} + k_{\text{ET}} \cdot C_{\text{O}_2}} \quad (4.17)$$

$$C_{^1\text{O}_2} = \frac{k_{\text{ET}} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{^1\text{RB}^*}}{k_{\text{flu}}^{\text{O}_2} + k_{\text{IC}}^{\text{O}_2} + k_{\text{O}_2-\alpha\text{T}} \cdot (C_{\alpha\text{T}})^\gamma} \quad (4.18)$$

The overall kinetic constant  $k_{\text{Q}}^{^3\text{RB}}$  related to the photobleaching of RB can be defined as

$$k_{\text{Q}}^{^3\text{RB}} = k_{\text{P}} \cdot (C_{\alpha\text{T}})^\beta + k_{\text{O}_2}^{^3\text{RB}} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (4.19)$$

By combining Eqs. (4.16), (4.17), (4.18) and (4.19) with Eq. (4.14), one can obtain that

$$\begin{aligned}
r_{\alpha T} &= k_{O_2-\alpha T} \cdot [\alpha T]^\gamma \cdot \left[ \frac{k_{ET} \cdot C_{O_2}}{k_{flu}^{O_2} + k_{IC}^{O_2} + k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T})^\gamma} \right] \left[ \frac{k_{ISC}^{1RB}}{k_{Ph}^{3RB} + k_{IC}^{3RB} + k_Q^{3RB} + k_{ET} \cdot C_{O_2}} \right] \left[ \frac{e_{RB}^a}{k_{flu}^{1RB} + k_{IC}^{1RB} + k_{ISC}^{1RB}} \right] \\
&+ k_P \cdot (C_{\alpha T})^\beta \cdot \left[ \frac{k_{ISC}^{1RB}}{k_{Ph}^{3RB} + k_{IC}^{3RB} + k_Q^{3RB} + k_{ET} \cdot C_{O_2}} \right] \left[ \frac{e_{RB}^a}{k_{flu}^{1RB} + k_{IC}^{1RB} + k_{ISC}^{1RB}} \right] \quad (4.20)
\end{aligned}$$

Which can be written as

$$r_{\alpha T} = e_{RB}^a \cdot \phi_{\alpha T} \quad (4.21)$$

Where,  $\phi_{\alpha T}$  (-) is the overall quantum efficiency of the photooxygenation defined by

$$\phi_{\alpha T} = \left( \phi_{1RB^* \rightarrow 3RB^*} \right) \cdot \left( \phi_{3RB^* \rightarrow 1O_2} \right) \cdot \left( \phi_{1O_2 \rightarrow Asc} + \varphi_C \right) \quad (4.22)$$

With,

$\phi_{1RB^* \rightarrow 3RB^*}$  (-) is the efficiency of the formation of triplet  $3RB^*$  from the singlet state  $1RB^*$ , and is defined by Eq. (4.25). This dimensionless number evaluates the efficiency of the second step. If the intersystem crossing process is predominant with respect to the different deactivation processes of the singlet state  $1RB^*$ , then  $\phi_{1RB^* \rightarrow 3RB^*} \approx 1$ .

$$\phi_{1RB^* \rightarrow 3RB^*} = \frac{k_{ISC}^{1RB}}{k_{flu}^{1RB} + k_{IC}^{1RB} + k_{ISC}^{1RB}} \quad (4.23)$$

$\phi_{3RB^* \rightarrow 1O_2}$  (-) is the efficiency for the formation of  $1O_2$  from the triplet state  $3RB^*$ , defined by Eq. (4.26). This dimensionless number evaluates the efficiency of the third step. If the transfer of energy between  $3RB^*$  and  $O_2$  is the predominant pathway with respect to the different processes responsible for the deactivation and/or quenching of the triplet state  $3RB^*$ , then  $\phi_{3RB^* \rightarrow 1O_2} \approx 1$ .

$$\phi_{3RB^* \rightarrow 1O_2} = \frac{k_{ET} \cdot C_{O_2}}{k_{Ph}^{3RB} + k_{IC}^{3RB} + k_Q^{3RB} + k_{ET} \cdot C_{O_2}} \quad (4.24)$$

$\phi_{1O_2 \rightarrow Asc}$  (-) is the efficiency for the formation of ascaridole from  $1O_2$  addition, defined by Eq. (4.27). This dimensionless number evaluates the efficiency of the fourth step. If the chemical reaction of  $\alpha$ -terpinene with singlet oxygen is faster than the deactivation of singlet oxygen, then  $\phi_{1O_2 \rightarrow Asc} \approx 1$ .

$$\phi_{1O_2 \rightarrow Asc} = \frac{k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T})^\gamma}{k_{flu}^{O_2} + k_{IC}^{O_2} + k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T})^\gamma} \quad (4.25)$$

The ratio  $\varphi_C$  (-) represents the competition between the photobleaching of RB by  $\alpha$ -terpinene and the formation of singlet oxygen from the triplet state  $3RB^*$ , according to

$$\varphi_C = \frac{k_P \cdot (C_{\alpha T})^\beta}{k_{ET} \cdot C_{O_2}} \quad (4.26)$$

Therefore, it is clearly linked to the third step.

Thus, by using dimensionless numbers, the expression of the overall kinetic law (Eq. (4.21)) enables to describe and formalize the different routes involved in the photooxygenation.

#### 4.1.2. Theoretical discussion on the parameters driving the critical steps of the photooxygenation

Based on Eqs. (4.21-4.22), it is interesting to discuss the contribution of each parameter to the overall kinetic law of the photooxygenation reaction in order to identify the possible critical step(s) of the global reaction and thus to define which specific experiments are required to validate these assumptions.

Firstly, it is commonly assumed that the triplet state  $^3\text{RB}^*$  is more stable than the singlet state  $^1\text{RB}^*$  since the triplet state has a much longer lifetime [188]. Thus, the intersystem crossing, *i. e.* the second step Eq. (4.3), occurs spontaneously and quickly in the reaction medium. Besides, the reactivity of  $^1\text{O}_2$  is known to be very high in the presence of a diene component like  $\alpha$ -terpinene since  $^1\text{O}_2$  is electrophilic [fourth step]. As a result, the kinetic constant of the reaction between singlet oxygen and  $\alpha$ -terpinene, noted  $k_{\text{O}_2-\alpha\text{T}}$  ( $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})^\gamma\cdot\text{s}^{-1}$ ), is assumed to be significantly higher than the overall kinetic constant, noted  $k_{\text{d}}^{\text{O}_2}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), associated with the deactivation of singlet oxygen (Eq. (4.27)). This leads to

$$k_{\text{O}_2-\alpha\text{T}} \cdot (\text{C}_{\alpha\text{T}})^\gamma > k_{\text{d}}^{\text{O}_2} = k_{\text{Flu}}^{\text{O}_2} + k_{\text{IC}}^{\text{O}_2} \quad (4.27)$$

The values of  $k_{\text{O}_2-\alpha\text{T}}$  and  $k_{\text{d}}^{\text{O}_2}$  are experimentally determined by assuming  $\gamma = 1$  and are approximately equal to  $5 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [189] and  $10^5 \text{ s}^{-1}$  [68], respectively. From these, one can deduce the minimal initial concentration of  $\alpha$ -terpinene, noted  $\text{C}_{\alpha\text{T},0,\text{MIN}}$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), to fulfill the condition of Eq. (4.27).

Therefore Eq. (4.27) is valid if, and only if,  $\text{C}_{\alpha\text{T},0} \geq 10 \times \frac{k_{\text{d}}^{\text{O}_2}}{k_{\text{O}_2-\alpha\text{T}}} = 0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in the case of  $\gamma = 1$ .

As a consequence, the efficiencies characterizing the second step and the fourth step,  $\phi_{^3\text{RB}^* \rightarrow ^1\text{O}_2}$  and  $\phi_{^1\text{O}_2 \rightarrow \text{Asc}}$  are very likely high ( $> 0.7 \text{ mol}\cdot\text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$ ). Then, the two remaining critical steps are the absorption of a photon by RB (first step) and the formation of  $^1\text{O}_2$  (third step), which mainly control the overall reaction rate. Subsequently, a deeper analysis of the expression of the volumetric rate of photon absorption,  $e_{\text{RB}}^{\text{a}}$ , and of the yield of singlet oxygen formation,  $\phi_{^3\text{RB}^* \rightarrow ^1\text{O}_2}$ , is required to identify the experimental key parameters for a selective ascaridole formation.

As shown in Eq. (4.2),  $e_{\text{RB}}^{\text{a}}$  depends on the concentration fields of species (which could be affected by the hydrodynamic conditions, namely the mixing in the liquid phase and the gas-liquid mass transfer), but also on the absorption properties of the medium and on the irradiance field. In the studied photochemical system, no scattering of light by the reaction medium exists (absence of particles which will not be the case in the Chapter 6 with the use of supported photosensitizer) and

the only absorbing specie in the visible range of radiation is the photosensitizer, RB, implying thus that the absorbance of the reaction medium remains constant (*i. e.* be independent from the conversion level) if no photobleaching exists.

Another important issue is that due to the exponential attenuation of light, some gradients of concentration inevitably exist inside the reactional medium and that they can be accentuated by the hydrodynamics conditions (for example a poor mixing). These physical limitations can significantly slow down the photochemical reaction rate and decrease the performances of the process (productivity, photonic efficiency) [139]. To identify these limitations, and thus to elaborate a strategy to overcome or to minimize them, specific experiments should be carried out as well as modelling. When carrying out sensitized photooxygenations in continuous-flow microreactors, in particular under Taylor flow conditions, the contact between the various reactive species (*i. e.* the frequencies of reactive collisions) can be mainly controlled by the mixing in the liquid slugs between two consecutives bubbles and in the liquid film close to the walls. As consequences, one can expect that the structure of the gas-liquid flow (for example the occurrence of short or long bubbles) can influence the performances at the outlet of the microreactor. Until now, little attention has been paid to this question in the literature, although several studies related to the implementation of sensitized photooxygenations in microreactors have been performed.

The other critical step is the generation of singlet oxygen  $^1\text{O}_2$  (third step). Its efficiency is expressed by Eq. (4.24) which can be written again so as to highlight new relevant dimensionless numbers;

$$\phi_{^3\text{RB}^* \rightarrow ^1\text{O}_2} = \frac{\varphi_{\text{O}_2}}{1 + \varphi_{\text{O}_2} + \varphi_{\text{RB}}} \quad (4.28)$$

With

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{k_{\text{ET}} \cdot C_{\text{O}_2}}{k_{\text{Q}}^{^3\text{RB}}} \quad (4.29)$$

$$\varphi_{\text{RB}} = \frac{k_{\text{Ph}}^{^3\text{RB}} + k_{\text{IC}}^{^3\text{RB}}}{k_{\text{Q}}^{^3\text{RB}}} \quad (4.30)$$

The ratio  $\varphi_{\text{O}_2}$  (-) represents the competition between the formation of  $^1\text{O}_2$  and the photobleaching of RB. If  $\varphi_{\text{O}_2} \gg 1$ , then  $^1\text{O}_2$  is predominantly formed while the case where  $\varphi_{\text{O}_2} \ll 1$  the photobleaching of RB (*i. e.* a discoloration of the solution) occurs. From Eq. (4.29), one can observe that high concentration of dissolved oxygen tends to favour the formation of  $^1\text{O}_2$ .

The ratio  $\varphi_{\text{RB}}$  (-) represents the competition between the physical deactivation processes and the photobleaching of the triplet state  $^3\text{RB}^*$ . In other words,  $\varphi_{\text{O}_2}$  measures the fastest pathway to produce unreactive photoexcited Bengal rose molecules. If  $\varphi_{\text{RB}} \gg 1$ , then RB is physically deactivated to its ground state and thus potentially reusable as a photosensitizer. In contrast, if  $\varphi_{\text{RB}} \ll 1$ , then the molecular structure of RB changes into  $\text{RB}_{\text{H}_2}$  (see Eq. (4.11)) and the moles of RB in

the medium decrease leading to a discoloration. Following the variation of the solution's absorbance is a simple method to identify the predominant processes (voir section 2.1.2.1.).

The introduction of these two dimensionless numbers enables to indicate that the limiting pathway in the third step should be the photobleaching of RB. This implies that one should find operating conditions leading to  $\varphi_{O_2} > \varphi_{RB} \gg 1$ , that are the ones limiting or avoiding the photobleaching pathway.

## 4.2. Influence of the operating conditions

### 4.2.1. Preliminary experiments: photobleaching of RB

As a preliminary step, four experiments are carried out under continuous-flow conditions in visible light using the *LED-driven Vapourtec® reactor* (section 2.2.1.) to better understand the photobleaching ability of Bengal rose. The results are shown in Table 4.1. The temperature recorded at the surface of the tube is equal to 28 °C when the LED light source is switched on. The total input volume flow rate delivered at the entrance of the reactor  $Q_T$  is equal to 2.38 mL.min<sup>-1</sup>, the ratio between the gas and liquid volumetric flow rates,  $q$ , is 5, the ratio of O<sub>2</sub> and  $\alpha$ T molar flow rates,  $f$ , is 1.7 and the reactor volume,  $V_{Ph}$ , is 5 mL.

**Table 4.1.** Experiments conducted in the Vapourtec® reactor to evaluate the photobleaching pathway.  $q \approx 5$ ,  $V_{Ph} = 5$  mL.

<i>Entry</i>	$\tau$ (s)	$C_{\alpha T,0}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$C_{RB,0}$ ( $\times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> )	$C_{Asc,0}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$f$ (-)	$\chi_{RB}$ (%)	$\chi_{\alpha T}$ (%)
<i>a</i>	126	0.036	4.20	0	1.7	73	99
<i>b</i>	126	0	4.34	0.030	2.1	7	-
<i>c</i>	126	0	4.06	0	-	3	-
<i>d</i>	126	0.037	5.08	0	-	82	-

In *Entry a*, a typical set of initial conditions leading to a quantitative conversion with a high level of photobleaching ( $\chi_{RB} > 50$  %) is presented. In *Entry b*, a solution of RB dissolved in ethanol containing Asc (and without  $\alpha$ T) is prepared to evaluate the effect of quenching by Asc. In *Entry c*, a solution of RB dissolved in ethanol (without  $\alpha$ T) is prepared to investigate the effect of quenching by O<sub>2</sub>. In *Entry d*, a Taylor flow structure is established with a solution of RB dissolved in ethanol containing  $\alpha$ T and argon gas, in order to study exclusively the effect of quenching by  $\alpha$ T.

*Entry c* shows that O<sub>2</sub> do not participate significantly in the photobleaching of RB. Comparing *Entry b* with *Entry c*, it can be concluded that, even if the presence of ascaridole increases slightly  $\chi_{RB}$  from 3 % to 7 %, ascaridole is not responsible for the substantial photobleaching previously observed. In addition, according to *Entry a* (corresponding to the photooxygenation conditions), the conversion level is nearly quantitative. This mean that at least at the outlet of the milli-reactor, the concentration in ascaridole is equal to 0.036 mol.L<sup>-1</sup> and yet, the photobleaching rate of RB is high (73 %) while in *Entry b*, the photobleaching rate is low (7 %) for an equivalent concentration of 0.030 mol.L<sup>-1</sup> of ascaridole. Thus, the quenching by ascaridole and O<sub>2</sub> are not the dominant pathways. Finally, *Entry d* confirms the dominant role of  $\alpha T$  in the mechanism of photobleaching of RB. The photobleaching rate is equal to 82 % in the absence of O<sub>2</sub> and is thus in the same order as the one observed under the photooxygenation conditions (*Entry a*).

Table 4.2 shows an additional experiment (*Entry e*) where the reaction media is prepared in a 100 mL volumetric flask and hidden from light with agitation for almost 2 h. The result obtained allows to conclude that RB is stable in a solution containing EtOH,  $\alpha T$  and pre-dissolved O<sub>2</sub> in the dark. Consequently, the photobleaching of RB occurs exclusively in the presence of visible light, namely when photoexcited species are generated.

**Table 4.2.** Experiment under dark condition.

<i>Entry</i>	V (mL)	C <sub><math>\alpha T,0</math></sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>RB,0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	<i>f</i>	$\chi_{RB}$ (%)
<i>e</i>	100	0.099	4.40 × 10 <sup>-5</sup>	2.2	0.73

Based on these preliminary experiments, the expression of the overall kinetic constant of the photobleaching of RB,  $k_Q^{3RB}$ , defined in Eq. (4.19), can be simplified to

$$k_Q^{3RB} \approx k_P \cdot (C_{\alpha T})^\beta \quad (4.31)$$

The dimensionless number  $\varphi_{O_2}$  defined in Eq. (4.29), is then simplified too;

$$\varphi_{O_2} \approx \frac{k_{ET} \cdot C_{O_2}}{k_P \cdot (C_{\alpha T})^\beta} \quad (4.32)$$

By combining Eqs. (4.21), (4.22), (4.28), (4.31) and (4.32), the kinetic law can be rewritten in the form of a basic product between a quantum yield and a volumetric rate of photon absorption, as encountered for elementary photochemical reactions.

$$r_{\alpha T} \approx e_{RB}^a \cdot \phi_{1RB^* \rightarrow 3RB^{**}} \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{\varphi_{O_2}} + \frac{\varphi_{RB}}{\varphi_{O_2}}} \right) \cdot \left( \phi_{1O_2 \rightarrow Asc} + \frac{1}{\varphi_{O_2}} \right) \quad (4.33)$$

Eq. (4.33) clearly shows that the increase of the photochemical reaction rate required to look for the operating conditions which lead to a rise of  $\varphi_{O_2}$ , that is to favour the formation of singlet oxygen rather than the photobleaching reaction. This requirement can be achieved, on the one hand, by increasing the concentration of dissolved oxygen (for example by increasing the pressure or by using pure oxygen) or/and by decreasing the concentration of  $\alpha T$  in the liquid phase. As the latter option is not advisable for productivity purposes, maximizing the dissolved oxygen concentration remains the best solution to favour selectivity towards ascaridole. On the other hand, the ratio  $\varphi_{O_2}$  can be increased by increasing the collision frequency between  ${}^3RB^*$  and  $O_2$ , since the kinetic constant is dependent on the energy state and size of molecules, and thus on the physical properties of the reaction medium and on the Brownian motion of molecules. As a result, experimental operating conditions combining efficient mixing, fast gas-liquid mass transfer and excess of oxygen should be implemented to favour the production of ascaridole.

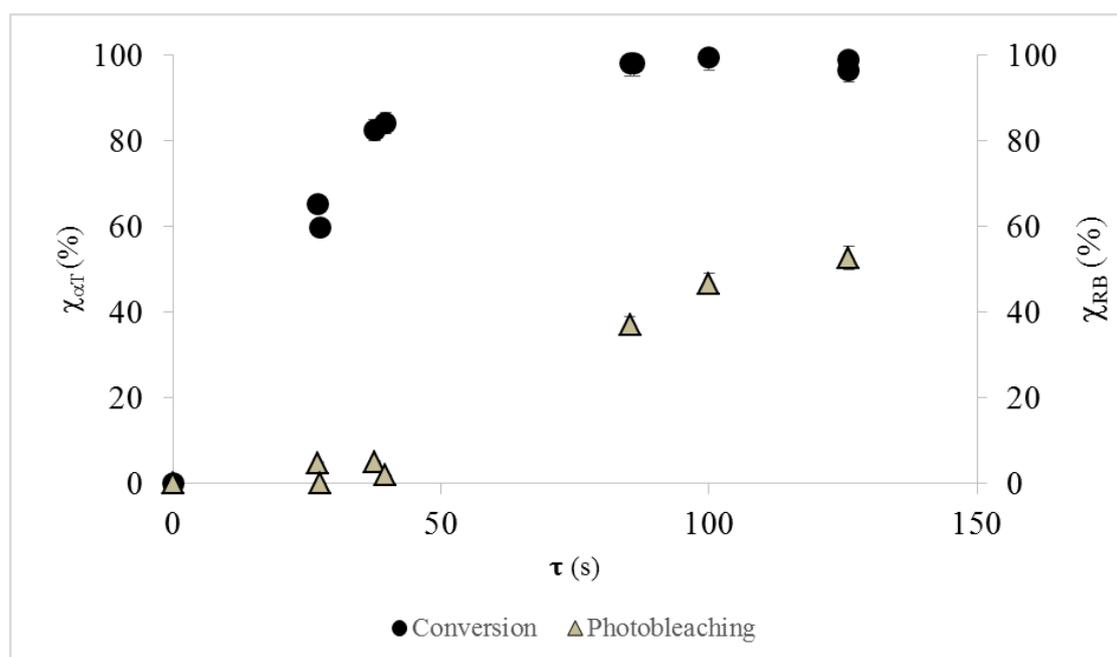
This preliminary study enables to simplify the expression of the overall kinetic law according to (Eq. 4.33). The objectives of the next experiments are to rigorously investigate the influence of each parameter - residence time, concentration of reactants, hydrodynamic conditions - and their coupled influence on the production of ascaridole.

#### 4.2.2. Effect of residence time

Figure 4.2 presents the variation of the conversion of  $\alpha T$  and the photobleaching level with residence time (the experiments are conducted with a reactor volume,  $V_{Ph}$ , equal to 5 mL). In order to study separately the effect of the residence time, the volumetric flow rate ratio  $q$  and the stoichiometric parameter  $f$  are kept constant for all the experiments ( $q \approx 5$  and  $f \approx 1.7$ ); for that, both liquid and gas flow rates are increased in the same proportion. It is firstly observed that quantitative conversion is obtained within 100 s and that  $\alpha T$  is selectively converted into ascaridole (no impurities are detected by GC, except the ones initially present in the starting material). Whatever the residence time, the photobleaching level is maintained below 50 %. Therefore, ascaridole is obtained with excellent selectivity in about one minute without significant degradation of the photosensitizer. The Space Time Yield, noted STY ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ), can be introduced to estimate the productivity of ascaridole per unit of volume.

$$STY_{\chi_{\alpha T}} = \frac{C_{\alpha T,0} \cdot \chi_{\alpha T}}{V_{Ph}} \quad (4.34)$$

For the best operating condition  $\{\tau = 85 \text{ s}; \chi_{\alpha T} = 99 \%\}$ , the corresponding Space Time Yield, noted  $STY_{0,99,AIR}$ , is equal to  $4.3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$  (or  $5.9 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ). It is found in the same order of those obtained in previous studies [128],  $STY_1 = 9.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [33],  $STY_2 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ; [110],  $STY_3 = 6.9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figure 4.2.** *Photoréacteur Vapourtec.* Variation of the conversion of  $\alpha T$   $\chi_{\alpha T}$  (%) and the photobleaching level  $\chi_{RB}$  (%) with the residence time for  $V_{Ph} = 5$  mL, a volumetric flow rate ratio  $q \approx 5$  and an excess of oxygen  $f \approx 1.7$ .  $C_{\alpha T,0} = 0.037$  mol.L<sup>-1</sup> and  $C_{RB,0} = 4.0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Another important *observation* deduced from Figure 4.2 is that photobleaching and photooxygenation *can* coexist in the reaction media, *as expected*. *A fortiori*, this demonstrates that an operating domain (concentration, flow rate) can be identified that allows a quantitative and selective conversion to ascaridole although the photobleaching is operating. This shows that under these specific operating conditions, the number of absorbed photons, the initial concentration of RB, the mixing and gas-liquid mass transfer characteristics favour the photooxygenation pathway. This constituted an important and promising result, in particular from an industrial perspective that aim at implementing, in meso-scale continuous-flow microstructured equipment, sensitized photooxygenations under green conditions (ethanol) and with a low-cost photosensitizer (RB) (see section 5.1.). The photobleaching of RB becomes less problematic if operating conditions enabling its control can be identified.

The increase of the photobleaching level with the residence time observed in Figure 4.2 can be explained by the combination of two phenomena:

1. The frequency of collisions between RB and  $\alpha T$  increases by increasing the residence time; hence the interaction probability between these two compounds increases, therefore the kinetic constant  $k_P$  associated with the quenching reaction by  $\alpha T$  increased.
2. The total volumetric flow rate  $Q_T$  controls the residence time. The decrease of the residence time implies an increase of  $Q_T$ , and as the reactor volume remained identical

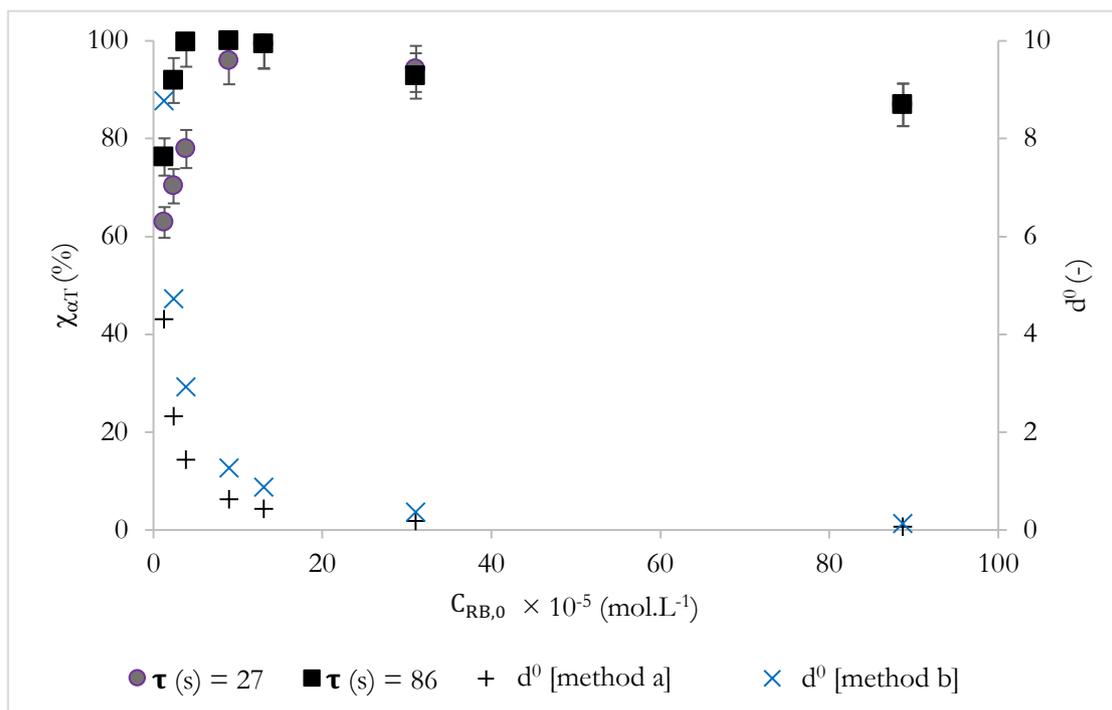
as well as  $q$  and  $f$ , the averaged velocity of both phases, and consequently the local velocity, increases too. Therefore, the mixing efficiency in the liquid phase (in particular in the liquid slugs characterized by the occurrence of two recirculation loops), the contact time between gas and liquid phases, and subsequently, the overall liquid-side mass transfer coefficient  $K_L$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) are enhanced. For experiments with small residence times, the amount of dissolved oxygen in the liquid phase is thus probably higher, favouring the photooxygenation pathway with respect to the photobleaching one, which is in accordance with the established model (see Eq. (4.33)).

### 4.2.3. Effect of the medium absorbance

According to the expression of the kinetic law (Eq. (4.33)), a variation of the concentration in RB should impact on the conversion rate since the volumetric rate of photon absorption  $e_{\text{RB}}^a$  depends on this parameter. Indeed, the higher the concentration of RB in the medium would be, the stronger the medium absorbance would be. Consequently, for a given incident photon flux density, the amount of absorbed photons in the medium would increase when the medium becomes more and more opaque (the amount of transmitted photons being reduced); however, caution should be taken with such assessment as in the latter case, the mixing conditions can play a key role, all the more when other species are absorbing [8].

Figure 4.3 illustrates the variation of the conversion of  $\alpha\text{T}$  with  $C_{\text{RB},0}$ . The experiments are conducted for two residence times while keeping constant the other operating conditions ( $V_{\text{Ph}} = 5$  mL,  $f \approx 1.7$ ,  $q \approx 5$ ,  $C_{\alpha\text{T},0} = 0.040$  mol.L<sup>-1</sup>).

For each residence time  $\tau$ , an optimal concentration of RB, noted  $C_{\text{RB},0,\text{MAX}}$  (mol.L<sup>-1</sup>), is reached, corresponding to a maximal conversion in  $\alpha\text{T}$ . According to Figure 4.3,  $C_{\text{RB},0,\text{MAX}}$  is approximately equal to  $9 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.



**Figure 4.3.** *Photoréacteur Vapourtec.* Variation of the conversion of  $\alpha T$  (%) and of the dimensionless light distance penetration  $d^0 = d_{pen}/d_i$  (-) with the initial concentration of RB (mol.L<sup>-1</sup>) for two residence times  $\tau$  { $C_{\alpha T,0} = 0.040 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V_{Ph} = 5 \text{ mL}$ ,  $f \approx 1.7$ ,  $q \approx 5$ }.  $d_i$  is the inner diameter of the tube (= 1.3 mm).

From Figure 4.3, two *scenari* can be described depending on the initial concentration of RB. Firstly, an increase of  $C_{RB,0}$  until reaching  $C_{RB,0,MAX}$  contributed to a strong increase of the conversion of  $\alpha T$ . Secondly, for concentrations higher than  $C_{RB,0,MAX}$ , the conversion rate decreased slightly with  $C_{RB,0}$ . From this, two regimes could be defined.

- First regime:  $C_{RB,0} < C_{RB,0,MAX}$

The local volumetric rate of photon absorption is directly proportional to  $C_{RB,0}$  (Eq. (4.2)) and, therefore, the overall kinetic rate too (see Eq. (4.33)). Furthermore, the energy transfer from  $^3RB^*$  to  $O_2$  is a non-radiative transfer (see (Eq. (4.4)), also called Dexter mechanism (see Eq. (1.29)).

Consequently, the energy transfer requires collisions between  $^3RB^*$  and  $O_2$  to able the overlapping of orbitals. If  $C_{RB,0}$  increases, then the frequency of such events (*i. e.* the energy transfer between  $^3RB^*$  and  $O_2$ ) will increase as well, and thus the production of  $^1O_2$ , leading to a rise of the conversion rate.

- Second regime:  $C_{RB,0} > C_{RB,0,MAX}$

The conversion of  $\alpha T$  decreases slightly with  $C_{RB,0}$ . Notably, the initial concentrations of RB used in these experiments are lower than the solubility of RB in EtOH, which is equal to  $5.9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  [Gurr, 1971]. This should prevent any aggregation of RB in the reaction medium, which can

probably induce light scattering phenomena. Moreover, the emitted photon flux ( $F_{\text{photon}} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$ ) is 500 times higher than the maximum molar flow rate of RB ( $F_{\text{RB,MAX}} = 3.0 \times 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}$ ). Therefore, if considering that only 1 % of  $F_{\text{photon}}$  is received in the reaction medium in the extreme case, then photons are still available in excess. As a consequence, the decrease of  $\chi_{\alpha T}$  is not linked to “chemical limitations”. This can be explained according to the light regime in the reactor. For that, the characteristic light penetration distance, noted  $d_{\text{pen}}$  (m), is calculated in order to get an estimation of the light penetration into the reaction volume [8]. Assuming a cartesian geometry and normal collimated rays (which enabled to reduce the geometrical complexity of the present photochemical technology *a priori as previously assumed in the Chapter 3 for the modelling of the actinometry*), it could be equal to

$$d_{\text{pen}} = \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB},0}} \quad (4.35)$$

Eq. (4.35) involves the naperian molar absorption coefficient of RB, noted  $\bar{\kappa}_{\text{RB}}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). In the case of a polychromatic light source, several methods can be used to approximate this parameter. One method describes the polychromatic light source as a monochromatic light source. Here, the employed light source being an assembly of four LED of 530 nm and two LED of 580 nm (see section 2.2.1.), one can assume it is considered as a monochromatic LED emitting at 547 nm (weighted average of both wavelengths). Considering that all the LED have the same photonic yield, it gives a first definition of  $\bar{\kappa}_{\text{RB}} = \bar{\kappa}_a$  (Eq. (4.36)) [method a].

$$\bar{\kappa}_a = \kappa_{\text{RB},547} = 1.3 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.36)$$

The second method, which is clearly the more relevant way of calculation, consists of calculating an average naperian molar absorption coefficient over the spectral domain of the light sources by taking into account the light emission spectrum [120]. This gave a second definition of  $\bar{\kappa}_{\text{RB}} = \bar{\kappa}_b$  (Eq. (4.37)) [method b] where  $f_{\lambda}^{\text{LED}}$  is the density function of the light source at each wavelength  $\lambda$  (m).

$$\bar{\kappa}_b = \frac{\int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} \kappa_{\text{RB},\lambda} \cdot f_{\lambda}^{\text{LED}} d\lambda}{\int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} f_{\lambda}^{\text{LED}} d\lambda} = 6.8 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.37)$$

Where,  $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{min}} = 450 \text{ nm}$ .

*Furthermore*, once this naperian molar absorption coefficient, the dimensionless number  $d^0$  (-) can be defined as

$$d^0 = \frac{d_{\text{pen}}}{\bar{\delta}} \quad (4.38)$$

Where  $\bar{\delta}$  is the average optical distance assumed equal to the internal diameter of the tube  $d_i$ . Thus,  $d^0 \geq 1$  corresponds to a reaction medium that is optically transparent (small optical thickness), a part of the light is lost by transmission through the back optical walls if the latter is transparent (no reflector) or opaque.

As shown in Figure 4.3, for the residence time  $\tau_{27}$ ,  $C_{RB,0,MAX,27} = 13 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  corresponds to a dimensionless penetration distance  $d_{27}^0$  equal to 0.7 (average value between the two methods). This value can be considered as close to unity when taking into account the approximations made to calculate  $\bar{\kappa}$ . Thus, under these operating conditions, all the reaction media is almost entirely irradiated, no light-limitation occurs, explaining the high conversion level. When  $C_{RB,0}$  increases,  $d_{pen}$  decreases (Eq. (4.35)): the medium becomes then more and more opaque, leading to a decrease of the fraction of irradiated volume where the photochemical reaction can take place in. As a consequence, dark zones appear in the reaction media ( $d^0 \ll 1$ , see Figure 4.3). Then, the molecules located inside these dark zones do not interact efficiently with photons and the conversion decreases. Note that, for this residence time, the conversion rate is not affected by the photobleaching of RB since its rate is below 5 % for these operating conditions (see Figure 4.2).

In the extreme case, when a stronger absorbing medium is present, the irradiated volume is located in a narrow zone close to the optical wall, leading to a “surface reaction” or “film reaction” regime. In such a light-limited configuration (*i. e.*  $C_{RB,0} \gg C_{RB,0,MAX}$ ),  $d_{pen} \approx d_f$ , with  $d_f$  being the film thickness, commonly in the order of 50  $\mu\text{m}$  [190]. Therefore, the role of the mixing along the light penetration length is crucial to efficiently renew the optical surface [8]. According to Figure 4.2, the last point ( $C_{RB,0} = 8.9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) would be close to such “film reaction” regime as  $d^0 \approx 0.06$ . Remarkably, the conversion is still high (87 %). Two explanations could be proposed: (1) the mixing and the gas-liquid mass transfer is so intense in Taylor flows that the medium contained in the liquid slugs can be efficiently transported in the irradiated film zone located close to the optical wall, and/or (2) most of the reaction occurs in the liquid films between the bubbles and the walls. By describing the reaction system as a unit cell (see Figure 2.20), for  $q \approx 5$  and a cylindrical shape for bubbles and liquid slugs, one can show that the volume of the liquid film  $V_f$  ( $\text{m}^3$ ) and the volume of the liquid slug  $V_{LS}$  ( $\text{m}^3$ ) are approximately the same (see Annex 5). This would confirm the first assumption.

The experiments are repeated with a longer residence time  $\tau_{86}$  (see Figure 4.3). The same trend is noticed, which confirmed the reproducibility of the results obtained at a lower residence time. Besides, it is found that  $C_{RB,0,MAX}$  is almost identical for both residence times. With all other parameters being constant (in particular,  $q, f$  and  $V_{Ph}$ ), increasing the residence time induces smaller total flow rates, and thus velocities of both phases. The fact that the value of  $C_{RB,0,MAX}$  is not sensitive to this change in hydrodynamic conditions seemed to confirm that the process is “light-limited”.

This section shows that the obtained conversions in  $\alpha T$ , when varying  $C_{RB,0}$ , are the result of interactions between the irradiance field inside the reaction medium, the concentration field and the mixing profile. This latter result is clearly supported by Eq. (4.33); the reaction rate  $r_{\alpha T}$  depends on  $e_{RB}^a$  (expressed as a function of  $C_{RB}$  and  $E_{RB}$ ) and on the hydrodynamic behaviour (axial diffusion, radial diffusion and convection).

#### 4.2.4. Effect of the mixing in the liquid slugs

To better investigate the coupling between the hydrodynamic conditions and the reaction rate, specific experiments are carried out using different reactor volumes. Following this approach, it is possible to obtain the same residence time under different hydrodynamic conditions as shown in Figure 4.4. For example, to set  $\tau$  equal to 0.66 min in a reactor volume of  $V_{Ph_1} = 5$  mL, the total volumetric flow rate  $Q_{T_1}$  is set at 7.6 mL.min<sup>-1</sup>, whereas for a reactor volume  $V_{Ph_2} = 2$  mL,  $Q_{T_2}$  is set at 3.3 mL.min<sup>-1</sup>. As  $Q_{T_1} > Q_{T_2}$ , the velocities of both phases, in particular the intensity of recirculation loops in the liquid slugs will be higher when using  $V_{Ph_1}$  than  $V_{Ph_2}$ , and will also enhance the gas-liquid mass transfer (by increasing the rate of renewal of the bubble interface by the liquid). In all these experiments, the volume ratio  $q$  is kept constant to decouple the effect of the variation of bubble/liquid slug lengths from the conversion rate. The initial concentrations of RB and  $\alpha T$  are equal to  $4.0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> and to 0.037 mol.L<sup>-1</sup>, respectively.

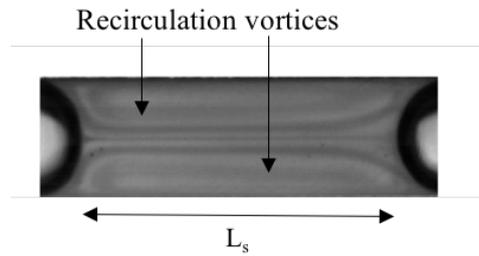


**Figure 4.4.** Photoreactor *Vapourtec*. Variation of the conversion in  $\alpha T$  (%) and of the photobleaching rate  $\chi_{RB}$  (%) with the residence time  $\tau$  (s) for two different reactor volumes ( $V_{Ph_1} = 5$  mL and  $V_{Ph_2} = 2$  mL) and for fixed  $q \approx 5$  and  $f \approx 1.5$ .  $C_{\alpha T,0} = 0.037$  mol.L<sup>-1</sup> and  $C_{RB,0} = 4.0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Figure 4.4 clearly demonstrates that, whatever the residence times, the conversion levels are always higher when using the largest reactor volume ( $V_{Ph_1} = 5$  mL), that is to say when improving the

hydrodynamics conditions. *A fortiori*, the photobleaching levels are lower in  $V_{ph_1}$  as shown in Figure 4.4. These two results highlight (a) the beneficial correlation between the increase of the input volume flow rate and the mass transport properties and (b) the dependence of the photooxygenation performances on the hydrodynamic conditions.

Abiev [160] has demonstrated for such reactors how the hydrodynamic regime mainly depends on the dimensionless Capillary's number  $\left( Ca = \frac{\mu U_b}{\sigma} \right)$ , where  $\mu$  (Pa.s) is the viscosity of the liquid phase (here ethanol),  $\sigma$  (N.m<sup>-1</sup>) the surface tension and  $U_b$  (m.s<sup>-1</sup>) the velocity of the bubble. Below a critical value of  $Ca$ , noted  $Ca^*$  ( $\approx 0.7$ ), for a horizontal tube, the flow is characterised by two symmetric recirculation vortices as illustrated in Figure 4.5, named circulation mode. Under the present operating conditions, the values of  $Ca$  are lower than 0.009, and the flows are then in a circulation mode.



**Figure 4.5.** Illustration of the two symmetric recirculation vortices in the liquid slug. Extracted from [58].

Yang *et al.* [163] have also shown that the mass transport in the liquid slug could be divided into two phenomena within the circulation mode; the convection along the axial length of the tube and the diffusion along the radial length of the tube. Therefore, the rate of mass transport in the liquid slug  $k_{LS}$  (s<sup>-1</sup>) can be approximated as following;

$$k_{LS} = \frac{1}{\tau_{diff}} + \frac{1}{\tau_{conv}} \quad (4.39)$$

The characteristic time of convection  $\tau_{conv}$  (s) and of radial diffusion  $\tau_{diff}$  (s) can be estimated as following;

$$(S_4. 1) \Leftrightarrow \begin{cases} \tau_{conv} = \frac{2 \cdot L_S}{U_L} \approx \frac{2 \cdot L_S \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_i}{2}\right)^2}{Q_L} \\ \tau_{diff} = \frac{\left(\frac{d_i}{4}\right)^2}{D} \end{cases}$$

Where  $L_S$  (m) is the length of the liquid slug,  $U_L$  (m.s<sup>-1</sup>) the superficial velocity of the liquid slug and  $D$  (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) the diffusion coefficient of the transport species.

The operating conditions screened clearly favour the mixing by convection ( $k_{LS} \approx 1/\tau_{conv}$ ) since  $\tau_{diff} > 100 \times \tau_{conv}$  for all experiments (see Annexe 6).

In addition, from (S<sub>4</sub>.1), it can be seen that  $Q_L$  is a critical parameter to favour the mixing by convection. Its increase led to a rise of the mixing intensity within the liquid slug. Therefore, it is evident that  $k_{LS,Ph_1} > k_{LS,Ph_2}$  which means a more intense circulation of liquid when using the reactor volume  $V_{Ph_1}$  compared to  $V_{Ph_2}$ . Such intensification in the mixing had several consequences when conducting the photooxygenation. In particular, if the frequency of contact by circulation between the gas and liquid increases, it enables to enhance the *third* and *fourth steps* describing the formation of  $^1O_2$  and the formation of ascaridole, respectively; then the amount of dissolved  $O_2$  and the value of  $\varphi_{O_2}$  (Eq. (4.31)) increase. Hence, the photoexcited species  $^3RB^*$  have more probabilities to react with  $O_2$  to generate  $^1O_2$  than to be deactivated. The results illustrated in Figure 4.4. are clearly in accordance with the model expressed by Eq. (4.33); the photobleaching level is indeed less pronounced for  $V_{Ph_1}$ , *i. e.*  $\chi_{RB}(V_{Ph_1}) < \chi_{RB}(V_{Ph_2})$ . Therefore,  $\varphi_{O_2}(V_{Ph_1}) > \varphi_{O_2}(V_{Ph_2})$ , which implies that  $r_{\alpha T}(V_{Ph_1}) > r_{\alpha T}(V_{Ph_2})$ : the production of Asc is favoured in the case of higher volume flow rates (see the Figure 4.4.).

#### 4.2.5. Effect of the stoichiometric proportion at the reactor's inlet

It is worth to highlight that a quantitative conversion ( $\approx 99\%$ ), within a residence time close to a minute, is obtained in the case of an excess of  $O_2$  ( $f \approx 1.5$ ) (see Figure 4.4).

In this section, the effect of the stoichiometric proportions at the reactor's inlet is studied; the variation of  $f$  is made experimentally possible by varying *the value of the ratio  $q$  ( $= \frac{Q_G}{Q_L}$ ) by keeping the same reactor volume. Indeed*, decreasing the ratio  $q$  allows to reduce the bubble length, *that is to say the molar flux of  $O_2$  in the gas phase at the inlet (decrease about 10 % of  $Q_G$ )*. Note that it has been observed that the liquid slug length remains almost unchanged;  $L_s = 1.8$  cm for  $q = 3$  and  $q = 5$  (see Figure 2.20). *Furthermore, the increase of  $q$  from 3 to 5 leads to a decrease of approximately 30 % of the liquid flowrate  $Q_L$ .*

*It can be deduced for a given  $\tau$  and  $V_{Ph}$  that the velocity field in the liquid slug should be more intense in the case of  $q = 3$ .*

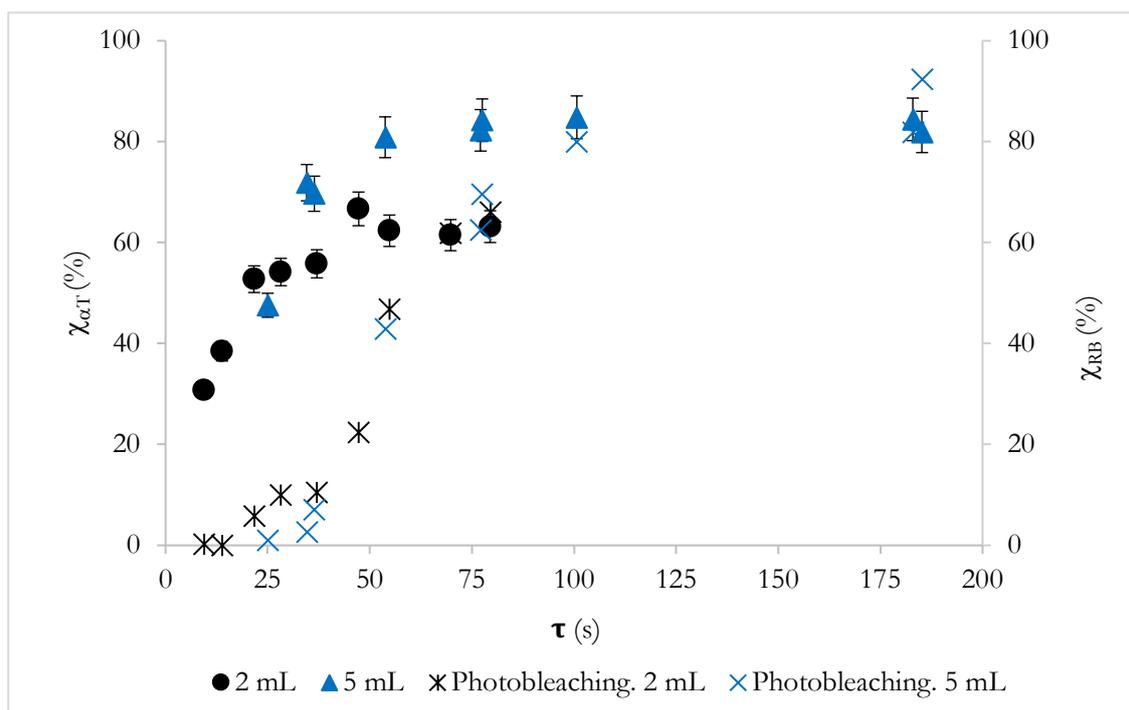
*Therefore*, by setting the concentration of  $\alpha T$  equal to  $0.037$  mol.L<sup>-1</sup>, the value of  $f$  is approximately equal to 1 and to 1.5, when  $q$  is equal to 3 and to 5, respectively. Therefore, one can expect a lower conversion in the case of  $q = 3$ , since the value of the stoichiometric ratio  $f$  is lower [118].

Thus, it provides a study of the influence of the mixing on the “chemical condition” when comparing the results of conversion where  $f \approx 1$  ( $q \approx 3$ ) with those where  $f \approx 1.5$  ( $q \approx 5$ ).

When the stoichiometric proportion is established ( $f \approx 1$ ) at the inlet of the reactor (see Figure 4.6), the maximal conversion for  $V_{Ph_1}$  and  $V_{Ph_2}$  are 85 % and 67 %, respectively, whereas with  $f = 1.5$ ,

they are 99 % and 75 % (Figure 4.6). In addition, the photobleaching phenomenon is more pronounced when  $f \approx 1$ , which can prevent the photoreaction from completing (Figure 4.6 *versus* Figure 4.4). Indeed,  $\chi_{RB}(f > 1)$  never exceeds the conversion level for a given  $\tau$ . Therefore, the conversion rates are higher and the photobleaching pathway limited with an excess of  $O_2$ , *even whether slower velocities of the liquid recirculation exist*.

*Besides*, these results agreed with the expression of the kinetic law. Indeed, according to the model (Eq. (4.35)), for a given reaction volume,  $\phi_{O_2}(f > 1) > \phi_{O_2}(f = 1)$  leads to the following inequality;  $r_{\alpha T}(f > 1) > r_{\alpha T}(f = 1)$ .

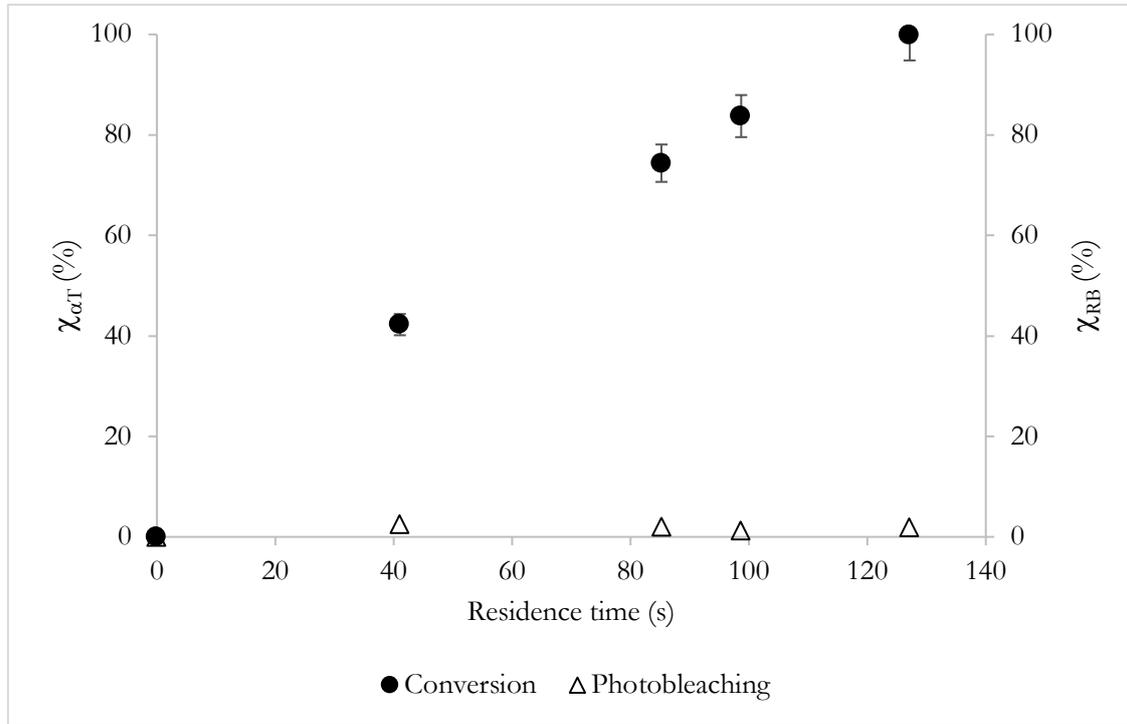


**Figure 4.6.** *Photoreactor Vapourtec.* Variation of the conversion rate in  $\alpha T$  (%) and of the photobleaching rate  $\chi_{RB}$  (%) with the residence time  $\tau$  (s) for two different reaction volumes ( $V_{Pr_1} = 5$  mL and  $V_{Pr_2} = 2$  mL) and for fixed  $q \approx 5$  and  $f \approx 1$  (stoichiometric condition).  $C_{\alpha T,0} = 0.037$  mol.L<sup>-1</sup> and  $C_{RB,0} = 4.0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

These two experiments ( $f > 1$  and  $f \approx 1$ ) demonstrate the need to monitor the gas-liquid hydrodynamics (section 4.2.4.) and to work with an excess of  $O_2$  at the inlet of the reactor (section 4.2.5.) in order to efficiently achieve complete conversion to ascaridole [118].

#### 4.2.6. Case of pure oxygen

As shown by Eq. (4.29), the dimensionless number  $\phi_{O_2}$  increases with the concentration of dissolved oxygen. Therefore, final experiments are conducted using pure  $O_2$  to enhance the kinetic of the photooxygenation, and thus to limit the photobleaching pathway. It is depicted in Figure 4.7.



**Figure 4.7.** *Photoreactor Vapourtec.* Variation of the conversion of  $\alpha$ -terpinene (%) with the residence time  $\tau$  (s) with the use of pure  $O_2$ .  $q \approx 5$  and  $f \approx 1.4$ .  $C_{\alpha T,0} = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$  and  $C_{RB,0} = 6.3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $V_{Ph_1} = 5 \text{ mL}$ .

The stoichiometric parameter  $f$  is set to 1.4 (excess of  $O_2$ ) and the parameter  $q$  to 5; it results in an initial concentration of  $\alpha$ -terpinene equal to  $0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ . The initial concentration of RB is set at  $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . The STY corresponding to  $\{\tau = 127 \text{ s}; \chi_{\alpha T} = 99 \%\}$ , noted  $STY_{0.99,O_2}$ , is equal to  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$  (or  $165 \text{ mg.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$ ). This latter is 2.8 times higher than  $STY_{0.99,AIR}$  ( $= 4.3 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$ ). In addition, as shown in Figure 4.7, the photobleaching pathway is considerably limited ( $\chi_{RB} < 3 \%$ ) when using pure  $O_2$ . As a consequence, it is clear that  $\phi_{O_2} \gg 1$ , which leads to simplify the expression of the kinetic law;

$$r_{\alpha T} = e_{RB}^a \cdot \phi_{O_2, RB} \cdot (\phi_{1O_2 \rightarrow Asc}) \quad (4.40)$$

With,

$$\begin{aligned}\phi_{O_2, RB} &= \left(\phi_{^1RB^* \rightarrow ^3RB^*}\right) \cdot \left(\phi_{^3RB^* \rightarrow ^1O_2}^0\right) \\ &= \left(\phi_{^1RB^* \rightarrow ^3RB^*}\right) \cdot \left(\frac{k_{ET} \cdot C_{O_2}}{k_{Ph}^{^3RB} + k_{IC}^{^3RB} + k_{ET} \cdot C_{O_2}}\right)\end{aligned}\quad (4.41)$$

Where,  $\phi_{^3RB^* \rightarrow ^1O_2}^0$  (-) is the efficiency of  $^1O_2$  formation from  $^3RB^*$  without the quenching by  $\alpha$ -terpinene ( $k_Q^{^3RB} = 0$ ) and  $\phi_{O_2, RB}$  (-) the quantum yield introduced in Tableau 1.6 equal to 0.75.

The development of Eq. (4.40) which is required for modelling the photoreactor is pursued in the Chapter 5. Indeed, this latter Chapter 5 is specifically dedicated to design strategy for comparing performances between the photoreactors used during this study.

### 4.3. Conclusion of Chapter 4

This chapter has been devoted to investigating the photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene in an advanced LED-driven flow reactor module (Vapourtec® easy-photochem E-series), with soluble Bengal rose. For the first time, a specific effort has been made to rigorously establish the kinetic law based on all reaction pathways, the latter being then used as a mean to provide an experimental strategy to identify the key operating parameters. Subsequently, the experiments carried out under continuous-flow conditions have demonstrated that an operating domain (concentrations, flow rates) can be identified that allows a quantitative and selective conversion into ascaridole while the photobleaching is operating moderately. More precisely two operating domains have been depicted:

- (a) When *air* is used as a source of  $O_2$ , the operating conditions should be first chosen so as to limit the photobleaching pathway: they correspond to an excess of  $O_2$  and to a fast mixing [ $g = 5$ ;  $f = 1.5$  and  $Q_T = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ]. Then, the production of ascaridole should be conducted with  $C_{RB,0} \approx C_{RB,0,MAX}$  corresponding to  $d^0 \approx 1$  to maximize the conversion. With these specifications  $\{\tau = 27 \text{ s}$ ; time of run = 4 h;  $C_{\alpha T,0} = 0.037 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\}$ , a production of ascaridole equal to  $3.3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  has been obtained.
- (b) The use of *pure*  $O_2$  clearly avoids the photobleaching of RB and thus, allows to simplify the expression of the kinetic law (Eq. (4.33) *versus* Eq. (4.40)). It enables also to increase the STY by a factor of 2.8.

This chapter thus provides an important and promising result from an industrial perspective: one can implement efficiently sensitized photooxygenations in a green solvent (ethanol) and with a low-cost photosensitizer (RB) in a lab-scale continuous-flow millistructured photoreactor. Indeed, the photobleaching of RB is not an issue anymore as operating conditions enabling its control can be identified. By conducting other specific experiments to separate the effects of the different

interconnected parameters, this chapter has also shown that the hydrodynamic characteristics of the gas-liquid flow can have an effect on the conversion.

La photooxygénation ayant été réalisée avec succès dans le photoréacteur de Vapourtec®, à l'échelle laboratoire (Chapitre 4), nous nous proposons dans ce Chapitre de transposer la réaction à plus haute échelle dans le photoréacteur de Corning®,  $Ph_{G1}$ , (section 5.1.). A la suite des expérimentations, sur la base de la littérature et des données expérimentales collectées, des premiers modèles de représentation pourront être établis (section 5.2.) ayant pour but de formaliser le couplage des phénomènes, d'estimer les performances en sortie des photoréacteurs employés et d'appréhender la montée en échelle dans des technologies intensifiées continues.

On rappelle succinctement le plan du Chapitre suivant

<b><u>5. Transposition à la méso-échelle et développement d'outils de modélisation.</u></b>	<b>170</b>
<b><u>5.1. Photooxygénation à la méso-échelle</u></b>	<b>170</b>
<b><u>5.1.1. Contraintes en termes de fenêtre opératoire</u></b>	<b>170</b>
<b><u>5.1.2. Expériences dédiées à l'étude des performances de la photooxygénation</u></b>	<b>172</b>
<b><u>5.2. Développement d'outils de modélisation pour la montée en échelle</u></b>	<b>179</b>
<b><u>5.2.1. Définition des indicateurs de « performance » d'un photoréacteur &amp; Démarche adoptée</u></b>	<b>180</b>
<b><u>5.2.2. Développement des calculs pour l'expression du temps de séjour et du gain cinétique</u></b>	<b>182</b>
<b><u>5.3. Confrontation des modèles avec l'expérience</u></b>	<b>192</b>
<b><u>5.3.1. Conditions initiales des expérimentations</u></b>	<b>192</b>
<b><u>5.3.2. Résultats pour le temps de séjour</u></b>	<b>195</b>
<b><u>5.3.3. Résultats pour le gain cinétique</u></b>	<b>197</b>
<b><u>5.4. Conclusion du Chapitre 5</u></b>	<b>199</b>

# 5. Transposition à la méso-échelle et développement d'outils de modélisation

## 5.1. Photooxygénation à la méso-échelle

Dans cette première section, il s'agit d'étudier les performances de la photooxygénation dans le photoréacteur de Corning®,  $Ph_{G1}$ . Pour cela, l'influence de plusieurs paramètres opératoires (*e. g.* concentrations initiales en  $\alpha T$  et en RB, débit volumique total, densité de flux de photon émis) sera évaluée, afin d'identifier le domaine opératoire permettant de maximiser la production sélective en ascaridole.

### 5.1.1. Contraintes en termes de fenêtre opératoire

La mise en œuvre de la photooxygénation dans le  $Ph_{G1}$  doit intégrer deux contraintes.

Tout d'abord, le débit volumique total minimal à instaurer en entrée doit être égal à 30 mL.min<sup>-1</sup>. Cette valeur correspond à une spécification donnée par le constructeur, résultant d'études internes sur le comportement d'écoulement gaz-liquide dans les canaux des modules fluidiques type *HEART* (voir Figure 2.14). A partir de cette valeur, la dispersion des bulles de gaz dans un liquide newtonien est jugée effective et suffisamment homogène. Elle impose donc le temps de séjour maximal, noté  $\tau_{MAX}$  (s), pouvant être atteint pour un volume de réacteur donné. Le Tableau 5.1 montre les différentes valeurs de  $\tau_{MAX}$  pour différents volumes de réacteur possibles.

D'après le Tableau 5.1, le fonctionnement normal du Photo Réacteur G1 (par exemple avec les 5 plaques) impose de travailler à des temps de séjour de l'ordre ou en-dessous de la minute. Ainsi, à ces temps de séjour courts, un choix judicieux des conditions opératoires initiales, comme l'absorbance et la puissance radiante d'émission, sera nécessaire pour obtenir une conversion quantitative de l' $\alpha$ -terpinène.

**Tableau 5.1.** Valeurs du temps de séjour maximal  $\tau_{MAX}$  (correspondant à  $Q_{TOT} = 30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour les différents volumes possibles du Photo Réacteur G1 utilisé.

Nombre de modules fluidiques (-)	Volume du réacteur (mL)	$\tau_{MAX}$ (s)
1	9	18
2	18	36
3	27	54
4	36	72
5	45	90

La seconde contrainte a trait à la valeur du ratio de débit volumique  $q$ , qui impose des valeurs de débit volumique gaz et liquide à l'entrée du réacteur.

Les valeurs employées sont récapitulées dans le Tableau 5.2, pour un volume de réacteur égal à 45 mL (5 plaques) et un ratio  $q = Q_G/Q_L = 5$ , qui a été identifié comme optimal, ou du moins particulièrement adapté (voir l'application dans le photoréacteur  $Ph_{vap}$  au Chapitre 4). Notons que, en raison de problèmes techniques, au degré zéro d'ouverture de la vanne qui régule le débit de gaz, une valeur non nulle est (anormalement) mesurée, ce qui impose un débit volumique de gaz minimum égal à  $52 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (voir courbe de calibration en Annexe 7) et *de facto* une valeur de  $\tau_{MAX}$  égale à 41 s, inférieure à celle montrée dans le Tableau 5.2 (égale à 90 s).

Les pertes de charge en entrée de réacteur associées aux différents débits volumiques sont également reportées dans le Tableau 5.2. Comme le débitmètre régulant le débit de gaz ne peut supporter qu'un maximum 5 bars, le temps de séjour minimal  $\tau_{MIN}$  est environ égal à 6 s pour un ratio  $q = 5$ .

**Tableau 5.2.** Pour le Photo Réacteur G1, débits volumiques liquide et gaz et perte de charge  $\Delta P$  pour  $q = 5$  et pour  $V_{ph} = 45 \text{ mL}$ .

$\tau$ (s)	$Q_L$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$Q_G$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$Q_{TOT}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$\Delta P$ en entrée (bar)
6 ( $\tau_{MIN}$ )	75	375	450	4
18	25	125	150	2
30	15	75	90	1
41 ( $\tau_{MAX}$ )	11	54	65	< 1

Les résultats et conclusions obtenus dans le Chapitre 4 constituent la base d'élaboration des conditions opératoires initiales des expériences qui vont suivre. Ainsi, dans le même esprit que le Chapitre 4,

- En premier lieu, la variation des conditions opératoires comme l'absorbance et la densité de flux de photon émis permettra d'identifier une fenêtre opératoire où une conversion quantitative de l' $\alpha$ -terpinène est possible en moins d'une minute (voir section 5.1.1.1.) ;

- En deuxième lieu, une tentative d'opérer la photooxygénation à de très courts temps de séjour (2,4 s et 1,2 s) sera montrée (section 5.1.1.2) ;
- En troisième lieu, le comportement de la photo-dégradation du rose de Bengale sera étudié à la section 5.1.1.3.
- En dernier lieu, des expériences ayant pour but d'appréhender l'influence de l'écoulement gaz-liquide sur la conversion au sein de l'appareil seront effectuées.

### 5.1.2. Expériences dédiées à l'étude des performances de la photooxygénation

Tout d'abord, deux types de calcul d'absorbance vont être considérés ;

- une absorbance calculée à la longueur d'onde d'absorption maximale (557 nm), notée  $A_{557}$  (-) et calculée à partir de l'Eq. (5.1),

$$A_{557} = \varepsilon_{557, RB} \cdot C_{RB,0} \cdot \bar{\delta} \quad (5.1)$$

- et une absorbance moyenne prenant en compte la fonction de distribution spectrale du panneau de LED, notée  $\bar{A}$  (-) et calculée à partir de l'Eq. (5.2). Cette dernière grandeur permet d'introduire la distance de pénétration de la lumière  $d_{pen}$  dans le photoréacteur initialement définie à l'Eq. (4.35) (voir plus loin).

$$\bar{A} = \bar{\kappa}_{RB, PhG1} \cdot C_{RB,0} \cdot \bar{\delta} \quad (5.2)$$

Avec,

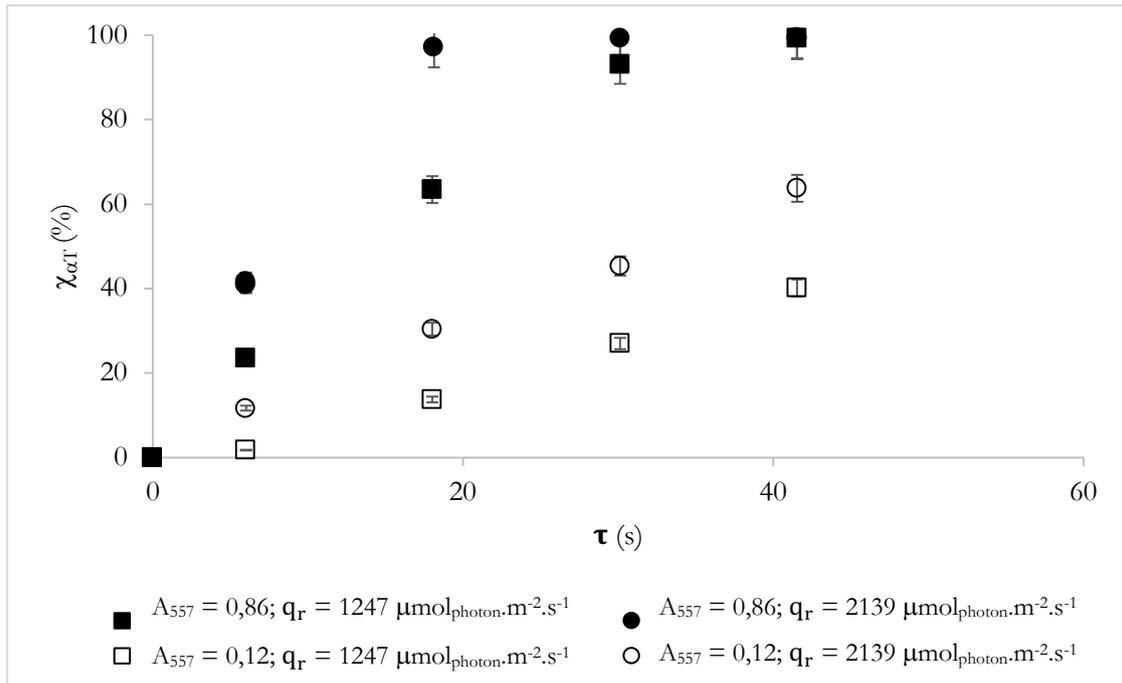
$$\bar{\kappa}_{RB, PhG1} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \kappa_{RB, \lambda} \cdot f_{\lambda}^{LED, PhG1} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} f_{\lambda}^{LED, PhG1} d\lambda} = 3.8 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.3)$$

Où,  $f_{\lambda}^{LED, PhG1}$  (-) est la fonction de distribution de densité de flux de photon du panneau de DEL du Photo Réacteur G1 (qui est une donnée du constructeur),  $\lambda_{max} = 700$  nm et  $\lambda_{min} = 400$  nm.

Pour rappel, la distance optique caractéristique  $\bar{\delta}$  dans les modules fluidiques du photoréacteur Corning® est égale à 1,2 mm (voir Table 2.6).

### 5.1.2.1. Large domaine de temps de séjour

La Figure 5.1 montre la conversion en  $\alpha T$  en fonction du temps de séjour. Le volume du réacteur vaut 45 mL (5 modules fluidiques). Comme la concentration initiale en  $\alpha T$  a été choisie égale à 0,035 mol.L<sup>-1</sup>, cela implique une valeur du ratio stœchiométrique  $f$  égale à 1,8 (excès d'oxygène en entrée) pour  $q = 5$ , ce qui favorise *a priori* le mécanisme réactionnel de la photooxygénation au détriment de la voie de la photo-dégradation du RB (voir section 4.2.5.).



**Figure 5.1.** Photo Réacteur G1. Variation de la conversion en  $\alpha T$  (%) en fonction du temps de séjour (s) pour deux absorbances mesurées à 557 nm (0,86 et 0,12) et pour deux densités de flux de photon (1247  $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  et 2139  $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).  $q \approx 5$ ;  $f \approx 1,8$ ;  $V_{Ph} = 45$  mL et  $C_{\alpha T,0} = 0,035$  mol.L<sup>-1</sup>.

Deux absorbances distinctes  $A_{557}$  ont été choisies : une « faible » absorbance (milieu transparent ou optiquement épais) égale à 0,12 ( $C_{RB,0} = 9,2 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) et une « forte » absorbance (milieu opaque ou optiquement mince) égale à 0,86 ( $C_{RB,0} = 6,6 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) où, respectivement, 24 % et 86 % de la densité de flux de photon incidente  $q_0$  à 557 nm est absorbée *a priori*.

Les résultats de la Figure 5.1 sont cohérents par rapport à ceux présentés dans la Figure 4.3, à savoir qu'une augmentation de l'absorbance, soit de  $C_{RB,0}$ , permet d'atteindre une meilleure conversion  $\chi_{\alpha T}$  à  $\tau$  fixé, en accord avec la loi cinétique énoncée à l'Eq. (4.33). De même, la vitesse de la photooxygénation,  $r_{\alpha T}$  (mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>), étant proportionnelle à la densité de flux incident  $q_0$ , une meilleure conversion  $\chi_{\alpha T}$  est obtenue lorsque la densité de flux de photon mesurée à la paroi avec le capteur  $q_r$  est augmentée de 1247 à 2139  $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Rappelons que  $q_0$  s'exprime comme le

produit de la densité de flux de photons arrivant à la surface de la plaque  $q_r$  et du coefficient de transmission à la paroi du canal  $(1 - \rho_3)$  (Eq. (3.34)).

De plus, une conversion quantitative et sélective a été obtenue en 18 s, montrant ainsi un choix de conditions opératoires adapté vis-à-vis de la technologie photochimique employée.

Enfin, il a été observé (résultats non présentés) que le taux de photo-dégradation  $\chi_{RB}$  reste limité dans toutes ces expériences, à l'exception des points expérimentaux obtenus à  $\{\tau = 41 \text{ s} ; A = 0,86\}$  [*Condition A*] où  $\chi_{RB}$  est supérieur à 70 % pour les deux densités  $q_r$ , les conversions étant égales et élevées ( $\chi_{\alpha T} = 99 \%$ ). Une explication de cette singulière photo-dégradation pour le *Condition A* est délicate à proposer. Néanmoins, une piste peut être suivie. Il a été montré au Chapitre 4 que la photo-dégradation du RB est *a priori* due à une réaction entre  $\alpha T$  et  ${}^3RB^*$  (voir section 4.2.1.). La vitesse de cette réaction secondaire est prépondérante lorsque la fréquence de collision entre  $\alpha T$  et  ${}^3RB^*$  est plus importante que celle entre  $\alpha T$  et  ${}^1O_2$ . Cela pourrait se produire lorsque la vitesse de transfert de matière gaz-liquide est moindre, tout en restant suffisante pour assurer une conversion totale. Or, pour la *Condition A*, le temps de séjour étant le plus grand (= 41 s), à même volume de réacteur, la valeur du débit volumique total est la plus faible, impliquant une quantité d'oxygène transférée, et donc dissoute, plus faible *a priori*. Des mesures de transfert de matière gaz-liquide seraient nécessaires pour valider ou non cette hypothèse.

Les résultats reportés sur la Figure 5.1 montrent ainsi qu'une production d'ascaridole en quelques dizaines de seconde sans photo-dégradation du PS est effectivement réalisable dans le Photo Réacteur G1. Un nombre couramment employé dans la littérature pour chiffrer une productivité est le *Space Time Yield*, noté  $STY_{\chi_{\alpha T}}$ , (Eq. (4.37)). Typiquement, à la *Condition A*,  $STY_{0,99}$  est égal à  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (soit  $19,2 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), ce qui est 1,6 fois plus grand que celui calculé pour l'échelle du laboratoire (voir section 4.2.6.) pour un ratio  $f$  supérieur à 1 et une concentration  $C_{RB,0}$  équivalente égale à  $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 5.1.2.2. Temps de séjour courts

Dans un deuxième temps, les performances de la réaction ont été évaluées pour des temps de séjour plus faibles ( $< 5 \text{ s}$ ). En effet, pour les conditions suivantes  $\{\tau = 18 \text{ s} ; A_{557} = 0,86 ; q_r = 2139 \mu\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (50 % de la puissance nominale d'émission)} [*Condition B*], nous avons observé une conversion quasiment quantitative égale à 97 % (voir Figure 5.1). L'idée est ici d'identifier une fenêtre de conditions opératoires permettant d'obtenir une conversion similaire avec un temps de séjour

beaucoup plus court, soit  $\tau < 5$  s. Pour cela, d'une part l'absorbance et la densité de flux de photon doivent être augmentées et d'autre part, le volume de réacteur réduit.

Les densités de flux de photon (mesurées à la surface),  $q_r$ , ont donc été choisies supérieures à celle de la *Condition B*, afin d'augmenter la vitesse de réaction, soit égales à  $2578 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (70 % de la puissance nominale d'émission) et à  $2779 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (90 % de la puissance nominale d'émission). Des niveaux d'absorbance plus élevés ont été choisis telles que  $A_{557} = 1,1$  et  $A_{557} = 2,9$  ( $d^0 \approx 1$ ).

En effet, à la section 4.2.3., pour  $C_{\alpha T}$ ,  $q$  et  $\tau$  fixés, la notion de distance de pénétration de la lumière  $d_{\text{pen}}$  a été définie en prenant en compte la distribution spectrale de la lumière émise et la distribution spectrale d'absorption du RB. Il a été discuté que la conversion  $\chi_{\alpha T}$  est maximale lorsque la distance caractéristique de pénétration de la lumière est sensiblement égale au trajet optique moyen, soit  $d_{\text{pen}} \approx \bar{\delta}$ , ou encore  $d^0 \approx 1$  (voir Figure 4.3 et Eq. (5.4)). A ce point de fonctionnement peut être associée une concentration en RB dite optimale, notée  $C_{\text{RB},0,\text{MAX}}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (ou une absorbance moyenne optimale, notée  $\bar{A}_{\text{MAX}}$  (-)). En effet, à cette concentration optimale, l'absorbance moyenne du milieu, calculée à partir du coefficient d'extinction molaire moyen  $\bar{\kappa}_{\text{RB},\text{Ph}_{G1}}$ , est égale à l'unité. Dès lors, la concentration  $C_{\text{RB},0,\text{MAX}}$  a été déterminée et est environ égale à  $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Eq. (5.5)) ; ce qui correspond à une absorbance  $A_{557}$  égale à 2,9.

$$d^0 \approx 1 \Leftrightarrow d_{\text{pen}} \approx \bar{\delta} \Leftrightarrow \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{RB},\text{Ph}_{G1}} \cdot C_{\text{RB},0,\text{MAX}}} \approx \bar{\delta} \quad (5.4)$$

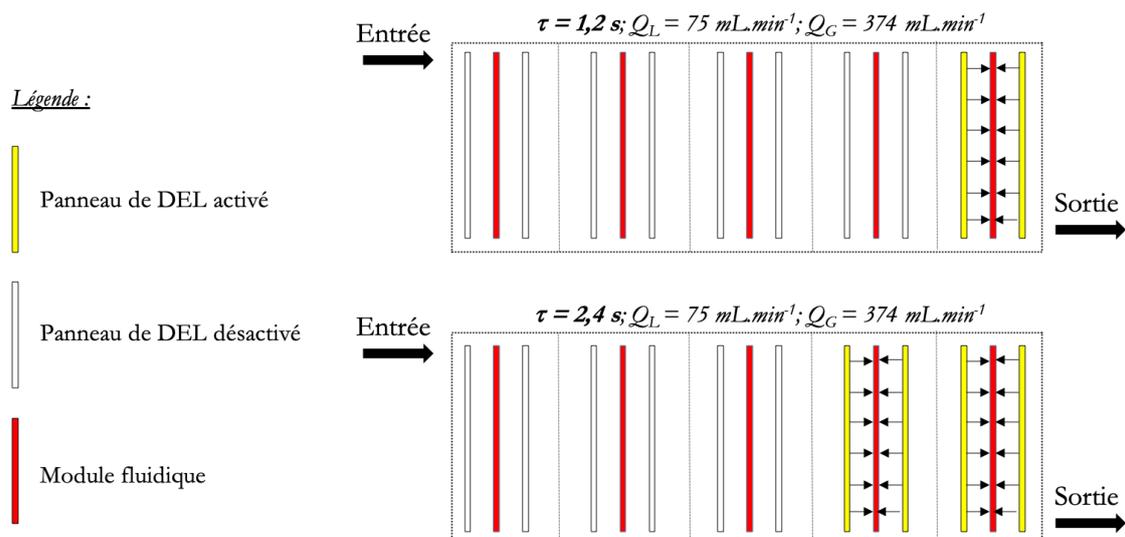
D'où

$$C_{\text{RB},0,\text{MAX}} = \frac{1}{\bar{\kappa}_{\text{RB},\text{Ph}_{G1}} \cdot \bar{\delta}} \quad (5.5)$$

Le Tableau 5.3 montre les résultats de conversion à deux temps de séjour très courts, 2,4 s et 1,2 s, soit respectivement dans un volume de réacteur de 18 mL (*i. e.* dans deux modules fluidiques) et de 9 mL (*i. e.* dans un module fluidique). Les débits volumiques sont égaux à  $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et à  $374 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement pour  $Q_L$  et pour  $Q_G$ , à chaque expérience ( $g = 5$ ). La Figure 5.2 illustre les configurations du photoréacteur pour les deux expériences.

**Tableau 5.3.** Photo Réacteur G1. Résultats de conversion en  $\alpha T$  (%) en fonction de deux densités de flux de photon ( $2578 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $2779 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), à deux temps de séjour fixés (2,4 s et 1,2 s).  $g = 5$ ,  $f \approx 1,8$  et  $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$\chi_{\alpha T} \pm 5$ (%)	$A_{557} = 1,1$		$A_{557} = 2,9$ ( $d^0 \approx 1$ )	
	$q_r = 2578$ $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$q_r = 2779$ $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$q_r = 2578$ $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$q_r = 2779$ $\mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$\tau = 2,4$ s	22	28	27	51
$\tau = 1,2$ s	11	12	27	45



**Figure 5.2.** Représentation schématique de la configuration du Photo Réacteur G1 pour un temps de séjour égal à 1,2 s et 2,4 s.

Les résultats reportés au Tableau 5.3 montrent de nouveau que l'augmentation de l'absorbance permet d'atteindre des conversions plus élevées. Les valeurs de conversion obtenues sont plutôt encourageantes pour de tels temps de séjour dans un photoréacteur de type méso-échelle. En particulier, pour la condition  $\{\tau = 2,4 \text{ s}; A = 2,9 (C_{RB,0,MAX})\}$ , la conversion est environ égale à 50 %, conduisant à une valeur de  $STY_{0,51}$  égale à  $7,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ( $68 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ); ce qui est 2,9 fois supérieure à la valeur maximale de STY identifiée à la section 5.1.2.1. La définition de la concentration  $C_{RB,0,MAX}$  ainsi posé à l'Eq. (5.5) est pertinente.

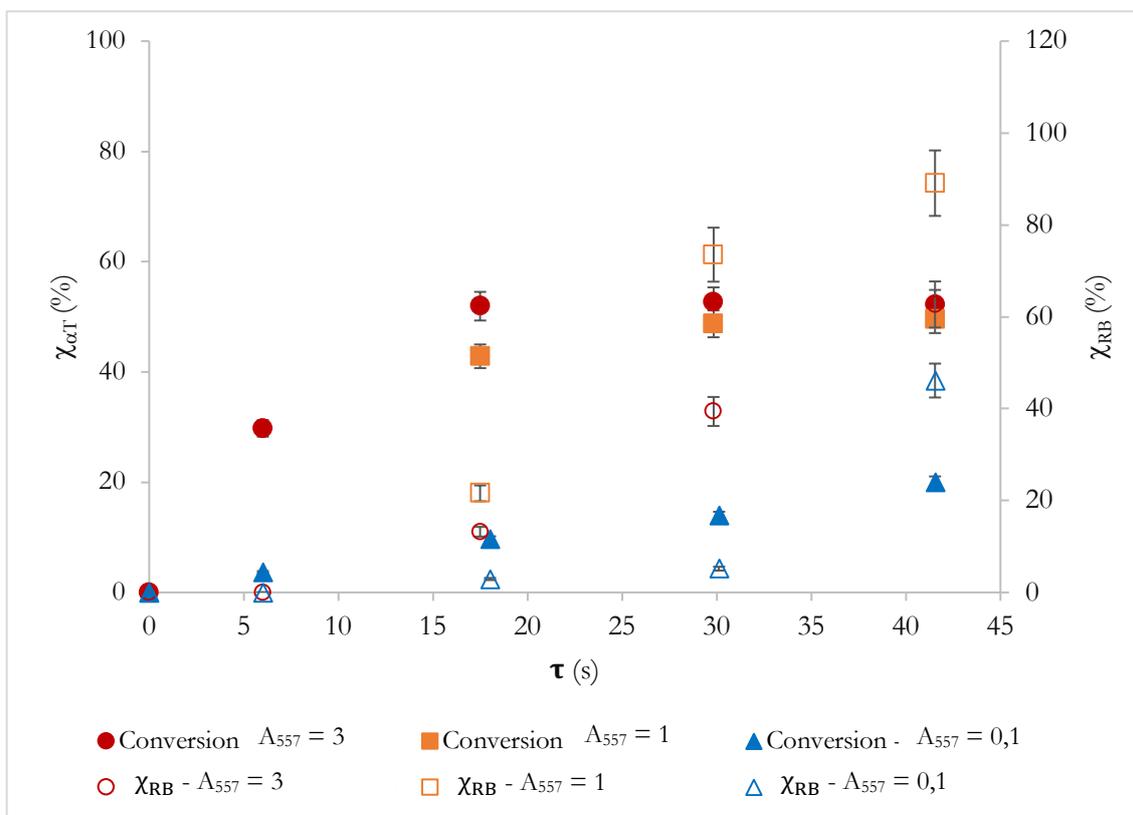
Notons que les niveaux de photo-dégradation sont nuls, résultat attendu étant donné l'excès en dioxygène en entrée du réacteur et les temps de séjour courts.

### 5.1.2.3. Défaut d'oxygène

Comme montré dans la section 4.2.1., une augmentation de la concentration initiale en  $\alpha T$  peut induire un défaut en oxygène, et donc peut favoriser *a priori* le mécanisme de la photo-dégradation du RB (Eq. (4.32)). En conséquence, dans cette nouvelle expérience, le ratio stœchiométrique  $f_a$  été fixé à 0,6 imposant une valeur de  $C_{\alpha T,0}$  égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (la phase gazeuse étant toujours constituée d'air). Trois concentrations initiales en RB ont été choisies :  $C_{RB,0} = 8,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $A_{557} = 0,1$ ) ;  $C_{RB,0} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $A_{557} = 1$ ) et  $C_{RB,0} = C_{RB,0,MAX} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $A_{557} = 2,9$  équivalent à  $\bar{A}_{MAX}$ ).

Cette série d'expérience est mise en place afin d'essayer de voir une influence de la concentration en RB sur la cinétique de photo-dégradation (Eq. (4.11)).

La Figure 5.3 montre les résultats de conversion et de niveau de photo-dégradation du RB en fonction du temps de séjour.



**Figure 5.3.** Photo Réacteur G1. Variation de la conversion en  $\alpha T$  (%) et du niveau de photo-dégradation (%) en fonction du temps de séjour (s) pour trois absorbances mesurées à 557 nm (0,1, 1 et 3) (ou concentrations  $C_{RB,0}$ ).  $q_r = 2139 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $q \approx 5$ ;  $f \approx 0,6$  et  $C_{\alpha T,0} \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Comme attendu, d'une part la plus grande conversion ( $\approx 53\%$ ) est obtenue pour  $A_{557}$  égale à 2,9. Par ailleurs, on observe que pour  $A_{557} = 1$  et 3, un plateau est atteint à une conversion proche de 50 % ; ce qui est principalement due à la valeur du ratio stoechiométrique  $f$  environ égale à 0,6, donnant une conversion théorique maximale environ égale à 60 %.

D'autre part, des niveaux de photo-dégradation du RB significatifs ( $> 10\%$ ) sont bien constatés pour des temps de séjour supérieur à 15 s environ. Néanmoins les valeurs de  $\chi_{RB}$  croient avec les valeurs d'absorbance dans cet ordre ;  $A_{557} = 0,1$ ;  $A_{557} = 3$  et  $A_{557} = 1$ . Et, d'après l'Eq. (4.11), la photo-dégradation aurait dû être la plus importante pour  $A_{557} = 3$ , en particulier lorsque  $f < 1$ . *De facto*, l'évolution du niveau de photo-dégradation dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$  ne peut être décrite uniquement par la loi cinétique montrée à l'Eq. (4.11); la prise en compte de l'hydrodynamique de l'écoulement pourrait donner plus de renseignements sur le comportement de la photo-dégradation du RB.

#### 5.1.2.4. Influence des conditions hydrodynamiques

Dans la section 4.2.4. (Figure 4.4. et Figure 4.6.), il a été montré qu'en écoulement de Taylor, à même temps de séjour, toutes conditions égales par ailleurs, une augmentation du débit volumique total, et donc des vitesses dans la phase liquide, pouvait accroître la vitesse de photooxygénation et donc la conversion  $\chi_{\alpha T}$ . Dans cette logique, nous avons cherché à évaluer, dans le photoréacteur de Corning®, l'impact du débit volumique total sur  $\chi_{\alpha T}$ , pour des valeurs de  $f$  et de  $q_T$  fixées. Pour cela, les expériences ont été réalisées avec 5, 4 et 3 modules fluidiques, respectivement dans un volume de 45 mL, de 36 mL et de 27 mL, en conservant le même temps de séjour (18 s) et en faisant varier le débit volumique total  $Q_{TOT}$ . Les résultats des expériences sont présentés dans le Tableau 5.4.

**Tableau 5.4.** Variation de la conversion en  $\alpha T$  et du niveau de photo-dégradation en RB pour les différents volumes du Photo Réacteur et différents débits.  $\tau = 18$  s ;  $q = 5$  ;  $f \approx 1,7$  ;  $C_{\alpha T,0} = 0,037$  mol.L<sup>-1</sup> et  $C_{RB,0} = 1,9 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> ( $A_{557} = 0,24$ ).

$V_{Ph}$ (mL)	45	36	27
$Q_L$ (mL.min <sup>-1</sup> )	25	20	15
$Q_G$ (mL.min <sup>-1</sup> )	125	100	75
$Q_{TOT}$ (mL.min <sup>-1</sup> )	150	120	90
$\chi_{\alpha T} \pm 5$ % (%)	53	59	58
$\chi_{RB} \pm 8$ % (%)	37	66	73

Le Tableau 5.4. montre que les conversions restent très proches ( $\approx 55$  %) quel que soit le volume du réacteur (*i. e.* du nombre de plaques). Les conditions hydrodynamiques n'ont donc pas d'influence sur  $\chi_{\alpha T}$ , à ce temps de séjour de 18 s. En effet, les vitesses de recirculation dans les bouchons liquides élevées à plus fort débit dans la phase liquide, typiquement lorsque  $V_{Ph}$  est égal à 45 mL, ne permettent pas d'augmenter significativement la conversion. Il n'y aurait donc pas, dans ces conditions opératoires, de limitations par les phénomènes de transfert, notamment par le transfert de matière gaz-liquide. Ceci pourrait s'expliquer par les très bonnes propriétés de mélange et de dispersion diphasique du photoréacteur Corning (grâce aux motifs *HEART* des canaux) [159], probablement supérieures à celles rencontrées dans un écoulement de Taylor en tube cylindrique. En revanche, les niveaux de photo-dégradation à  $V_{Ph}$  égaux à 36 mL et à 27 mL, sont plus élevés que ceux observés pour  $V_{Ph}$  égal à 45 mL, ce qui est contraire aux observations jusqu'ici réalisées, et est difficile à expliquer. Ces tendances seraient à confirmer à d'autres temps de séjour et/ou d'autres concentrations en RB.

## 5.2. Développement d'outils de modélisation pour la montée en échelle

Dans le cadre de cette thèse, la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène a été mise en place à deux échelles différentes :

- d'une part dans le photoréacteur de Vapourtec® au laboratoire de l'université JCU (Townsville, Australie) (voir Chapitre 4) qui est une technologie destinée préférentiellement pour des études à l'échelle du laboratoire,
- et d'autre part dans le Photo Réacteur G1 de Corning® qui est une technologie destinée préférentiellement à la méso-échelle compatible avec des productions industrielles (voir section 5.1).
- En complément, des expériences ont été réalisées dans un autre photoréacteur de laboratoire, le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$ , qui offre des conditions opératoires plus flexibles et mieux contrôlées notamment en termes de flux de photon émis (voir section 2.2.2.). Comme nous le verrons tout le long de cette section, des photooxygénations sélectives et quantitatives ont pu être atteintes ici aussi dans plusieurs fenêtres opératoires.

En conséquence, une base solide de données expérimentales sur la cinétique de la photooxygénation a été construite au cours de ce travail de doctorat, dans trois photoréacteurs distincts en taille, en géométrie et en configuration d'éclairage (voir Table 2.6), à deux échelles distinctes de productivité, et où les paramètres observables majeurs ont été faits varier (*e. g.* les concentrations initiales des réactifs, la densité de flux de photon d'émission, le temps de séjour, les débits volumiques et le volume de réacteur).

A partir de cette base de données, un certain nombre de questions peut être formulé. Typiquement

- [Question 1] est-il possible d'établir un modèle de représentation permettant de prédire, ou du moins d'accéder aux ordres de grandeur des performances de réaction dans une technologie photochimique millistructurée continue donnée ? *Elle réfère à la possibilité de définir un ensemble de conditions opératoires initiales pour atteindre un point de fonctionnement préalablement fixé.*
- [Question 2] est-il possible de développer un outil de modélisation capable de comparer les performances de plusieurs photoréacteurs millistructurés continus [pHORéacteur A *versus* photORéacteur B], ou du moins de comprendre les différences de performances obtenues ? *Elle évoque la possibilité d'identifier rapidement le (ou les) paramètre(s) initial(aux) à fixer pour établir un point de fonctionnement sur un photORéacteur A (e. g. pour un photORéacteur pour la méso-échelle) connaissant les performances du photORéacteur B (e. g. du photORéacteur à l'échelle du laboratoire).*

Il est clair qu'un calcul du (ou des) grandeur(s) qualifiant la performance du photoréacteur est requis pour répondre convenablement aux deux questions ci-dessus, qui sont importantes pour le développement d'une méthodologie générique de dimensionnement (génie des réacteurs photochimiques).

**Ainsi, la suite de ce Chapitre s'attachera à développer des modèles de représentation pour tenter d'évaluer les performances des photoréacteurs, dont les prédictions seront confrontées à un ensemble de points expérimentaux collectés durant ce travail de thèse.**

Dans un souci de clarté d'exposition des modèles, il conviendra d'abord de définir la notion de performance d'un photoréacteur (section 5.2.1.). Ensuite, l'expression des grandeurs qualifiant la performance pour les trois photoréacteurs utilisés durant ce travail de thèse sera détaillée (section 5.2.2.). Enfin, une confrontation avec les données expérimentales sera effectuée afin de vérifier la pertinence des modèles développés (section 5.2.3.).

### 5.2.1. Définition des indicateurs de « performance » d'un photoréacteur & démarche adoptée

De nombreux travaux ont eu pour vocation d'élaborer des calculs pour évaluer la performance du photoréacteur qui constituent la preuve de faisabilité de cette dernière technologie photochimique. Les développements proposés par la suite s'inspirent largement des travaux menés par l'équipe du Pr. J-F. Cornet [120], [132], [134], des auteurs Loponov *et al.* [118], Aillet *et al.* [5], [8], Ziegenbalg *et al.* [191] ou encore Leblebici *et al.* [192].

Plusieurs critères d'efficacité existent selon le système ayant été choisi pour décrire le fonctionnement du photoréacteur. Trois échelles caractéristiques de système peuvent être énoncées ;

- {Échelle 1} Une échelle dite mésoscopique caractérisant le volume du photoréacteur. La performance est qualifiée, dans le cas de réacteurs continus, par le *temps de séjour* (ou la cinétique), noté  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$  (s).
- {Échelle 2} Une échelle dite macroscopique qui considère l'énergie engagée et transmise de la source de LED au milieu réactionnel se situant dans le volume du réacteur. La performance est ici qualifiée par *l'efficacité énergétique du photoréacteur*, notée  $R_P$  (-),
- {Échelle 3} Une échelle dite systémique qui considère les échanges énergétiques entre les différentes unités (*e. g.* photoréacteur, pompe, unité(s) de séparation). La performance est qualifiée par *l'efficacité énergétique globale*, notée  $R_G$  (-).

*En premier lieu, il a été choisi dans ce travail de thèse de se focaliser sur l'échelle mésoscopique, caractérisée par le temps de séjour. Les calculs explicitant les deux autres échelles, et les efficacités associées,  $R_P$  et de  $R_G$ , ont*

donc été volontairement exclus de ce travail. Cependant, au regard de leur importance, leur définition est donnée à l'Annexe 8 et leur calcul respectif constituera très probablement des perspectives pour ce travail de doctorat.

D'autre part, comme énoncé dans les objectifs de ce travail de doctorat, un effort important a été porté pour comprendre le couplage entre phénomènes de transport et cinétique photochimique. Le choix des conditions opératoires a donc été guidé par la volonté de tester le comportement de la cinétique de photooxygénation dans une large plage de conditions opératoires, et donc d'identifier des comportements appréciables pour la validation des modèles. Il en résulte que les *optima* de fonctionnement dans les photoréacteurs, en termes d'énergie ou de productivité, en particulier dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$ , n'ont pas été forcément recherchés.

Au regard du choix de l'indicateur de performance à l'échelle mésoscopique (temps de séjour), il convient à présent de revenir sur les *Question 1* et *Question 2*.

- [*Question 1*]. La performance du photoréacteur sera évaluée à partir d'un bilan de matière intégrant la loi cinétique permettant la détermination du temps de séjour  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$  ; ce dernier constituant la base de tout travail de modélisation d'un réacteur [8]. En effet, à une valeur de  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$  est associée un point de fonctionnement, et en particulier un volume caractérisant la dimension du photoréacteur.
- [*Question 2*]. Les comparaisons de performance entre deux photoréacteurs, A ( $Ph_A$ ) et B ( $Ph_B$ ), seront faites au moyen de l'établissement d'un rapport entre temps de séjour  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$ . On pourra ainsi évaluer le facteur de gain dit cinétique,  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}}$  (-) (défini à l'Eq. (5.6))

$$\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}} = \frac{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_A}}{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_B}} \quad (5.6)$$

Les modèles écrits pour calculer les grandeurs  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}$  et  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}}$  constitueront *des outils de pré-dimensionnement*, dans la mesure où, au regard des fortes hypothèses appliquées, on ne peut s'attendre à des prédictions fines.

Comme montré dans le cas de la modélisation de l'actinométrie (Chapitre 3), l'accès à l'expression analytique du temps de séjour fait appel à la connaissance de l'irradiance moyenne  $\langle E \rangle$ . *De facto*, on s'intéressera à déterminer d'abord l'expression de cette dernière grandeur dans le cas de la photooxygénation (section 5.2.2.1.) puis celle du temps de séjour (section 5.2.2.2.). Une fois l'expression de  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$  déterminée, le développement de  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}}$  pourra être effectué (section 5.2.2.3.).

## 5.2.2. Développement des calculs pour l'expression du temps de séjour et du gain cinétique

### 5.2.2.1. Détermination du temps de séjour

#### a) Définition du temps de séjour de la photooxygénation

L'établissement de l'expression du temps de séjour  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$  requiert de coupler la loi cinétique de la réaction (*i. e.* la vitesse locale de consommation en  $\alpha$ -terpinène), déjà explicitée *via* l'Eq. (4.40), au bilan de matière, et à intégrer ensuite ce bilan dans le volume absorbant la lumière incidente, soit dans le volume liquide  $V_L$  contenant le rose de Bengale.

Il a été supposé, comme posé dans le cas de l'actinométrie à la section 3.2.2., que l'écoulement est de type piston dans les trois photoréacteurs continus étudiés. En outre, la concentration en RB sera supposée constante et uniforme dans tout le volume liquide (*i. e.* quelle que soit la position axiale dans le réacteur, ce qui sous-entend que toute réaction de dégradation du RB sera négligée). Le flux de photons incident sera considéré homogène sur toute la surface du réacteur. Le bilan de masse appliqué à la phase liquide peut alors être écrit à un temps de séjour donné  $\tau$  (*i. e.* à une position axiale  $x$  donnée).

La vitesse locale de photooxygénation  $r_{\alpha T}$  est égale à la variation locale de la concentration en  $\alpha$ -terpinène par rapport au temps, autrement dit à la vitesse locale de consommation en  $\alpha$ -terpinène, soit ;

$$-\frac{dC_{\alpha T}}{d\tau} = C_{\alpha T,0} \cdot \frac{d\chi_{\alpha T}}{d\tau} = -r_{\alpha T} = \phi_{\alpha T}(\chi_{\alpha T}) \cdot e_{RB}^a \quad (5.7)$$

L'équation 5.7 considère que le rose de Bengale est la seule espèce absorbante dans le domaine visible (voir Annexe 1), et que l'efficacité quantique de la photooxygénation,  $\phi_{\alpha T}$ , est dépendante de la concentration en  $\alpha$ -terpinène (voir Eq. (4.25)).

L'intégration de l'Eq. (5.7) dans le volume de la phase absorbante  $V_L$  (*i. e.* la phase liquide) conduit à l'Eq. (5.8), donnant lieu à une expression de la vitesse moyenne de consommation en  $\alpha$ -terpinène.

$$\frac{1}{V_L} \cdot \iiint \frac{d\chi_{\alpha T}}{d\tau} \cdot dV_L = \frac{1}{V_L} \cdot \iiint \left[ \frac{1}{C_{\alpha T,0}} \cdot \phi_{\alpha T}(\chi_{\alpha T}) \cdot e_{RB}^a \right] \cdot dV_L \quad (5.8)$$

Comme le champ de concentration en  $\alpha T$  est supposé homogène dans chaque élément de volume  $dV_L$ , on a

$$\frac{d\chi_{\alpha T}}{d\tau} = \frac{1}{C_{\alpha T,0}} \cdot \phi_{\alpha T}(\chi_{\alpha T}) \cdot \frac{1}{V_L} \cdot \iiint e_{RB}^a \cdot dV_L \quad (5.9)$$

Où,  $e_{\text{RB}}^{\text{a}}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est la vitesse volumique d'absorption de photon par RB, moyennée sur un élément de volume  $dV_{\text{L}}$ .

Par définition (Eq. (1.34)) et en considérant une émission polychromatique (Eq. (5.3)),

$$e_{\text{RB}}^{\text{a}} = \bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot E_{\text{RB}} \quad (5.10)$$

Où  $\bar{\kappa}_{\text{RB}}$  est le coefficient d'absorption molaire Néperien moyen (*i. e.* prenant en compte la distribution spectrale de la source) et  $E_{\text{RB}}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) l'irradiance du milieu contenant le rose de Bengale.

Donc,

$$\langle e_{\text{RB}}^{\text{a}} \rangle = \frac{1}{V_{\text{L}}} \cdot \iiint [\bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot E_{\text{RB}}] \cdot dV_{\text{L}} \quad (5.11)$$

Où,  $\langle e_{\text{RB}}^{\text{a}} \rangle$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est la vitesse moyenne volumique d'absorption de photons par RB.

Comme  $\bar{\kappa}_{\text{RB}}$  et  $C_{\text{RB}}$  sont supposés indépendants de la position dans le volume  $V_{\text{L}}$ ,

$$\langle e_{\text{RB}}^{\text{a}} \rangle = \bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot \langle E_{\text{RB}} \rangle \quad (5.12)$$

Avec,

$$\langle E_{\text{RB}} \rangle = \frac{1}{V_{\text{L}}} \cdot \iiint E_{\text{RB}} \cdot dV_{\text{L}} \quad (5.13)$$

Ainsi, en combinant les Eqs. (5.8)-(5.11), la vitesse moyenne de consommation en  $\alpha$ -terpinène s'exprime selon

$$\frac{d\chi_{\alpha\text{T}}}{d\tau} = \frac{1}{C_{\alpha\text{T},0}} \cdot \phi_{\alpha\text{T}}(\chi_{\alpha\text{T}}) \cdot \bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot \langle E_{\text{RB}} \rangle \quad (5.14)$$

En appliquant une méthode de séparation des variables et une intégration entre l'état initial et l'état final, on obtient

$$\int_0^{\chi_{\alpha\text{T}}} \frac{C_{\alpha\text{T},0}}{\bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot \langle E_{\text{RB}} \rangle} \cdot \frac{1}{\phi_{\alpha\text{T}}(\chi_{\alpha\text{T}})} \cdot d\chi_{\alpha\text{T}} = \int_0^{\tau_{\chi_{\alpha\text{T}}}} d\tau \quad (5.15)$$

Donc,

$$\tau_{\chi_{\alpha\text{T}}} = \int_0^{\chi_{\alpha\text{T}}} \frac{C_{\alpha\text{T},0}}{\bar{\kappa}_{\text{RB}} \cdot C_{\text{RB}} \cdot \langle E_{\text{RB}} \rangle} \cdot \frac{1}{\phi_{\alpha\text{T}}(\chi_{\alpha\text{T}})} \cdot d\chi_{\alpha\text{T}} \quad (5.16)$$

L'Eq. (5.16) est l'expression générale du temps de séjour. Pour continuer dans le développement du modèle, l'expression de  $E_{\text{RB}}$  est requise. Un prérequis est la définition du mode d'émission de la source de DEL (*e. g.* normal collimaté, diffus). Le calcul sera explicité pour chaque photoréacteur à la section suivante.

Par ailleurs, mentionnons que la productivité du photoréacteur en  $\alpha$ -terpinène, notée  $\mathcal{P}_{\chi_{\alpha\text{T}}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ), est définie selon

$$\mathcal{P}_{\chi_{\alpha T}} = \frac{\chi_{\alpha T} \cdot C_{\alpha T,0} \cdot (1 - \varepsilon_{G,V}) \cdot V_{Ph}}{\tau_{\chi_{\alpha T}}} \quad (5.17)$$

Cette grandeur peut être employée pour positionner rapidement le débit molaire obtenu par rapport à l'objectif de production fixée initialement. Et d'après l'Eq. (4.34), notons que  $\mathcal{P}_{\chi_{\alpha T}}$  est exprimable en fonction de  $STY_{\chi_{\alpha T}}$  comme

$$\mathcal{P}_{\chi_{\alpha T}} = STY_{\chi_{\alpha T}} \cdot (1 - \varepsilon_{G,V}) \cdot V_{Ph} \quad (5.18)$$

## b) Expression de l'irradiance moyenne dans chaque photoréacteur

Le Chapitre 3, et en particulier la section 3.2.2., abordait déjà cette question de modèle de prédiction du temps de séjour, dans le cas de la mise en œuvre de la réaction de photodissociation du sel de Reinecke (actinométrie) (Eq. (3.66)) au sein du photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$ . Il a été montré qu'en considérant un mode d'émission de type Lambertienne (*i. e.* ayant une symétrie dans la directivité du rayonnement émis) pour la source de LED, le couplage entre l'ETR, le modèle cinétique et le bilan massique (en 1 D) permettait de décrire de manière globale les résultats expérimentaux de conversion du sel de Reinecke en fonction du temps de séjour. *En conséquence, pour décrire la cinétique de photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène, il a été choisi de développer un modèle de représentation similaire.*

Soulignons que la directivité de l'émission des panneaux de DEL dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$  n'a pas été caractérisée. Nous avons donc choisi par défaut une modélisation type diffuse Lambertienne pour la représenter.

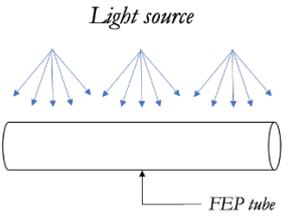
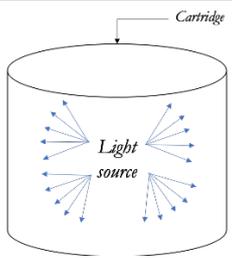
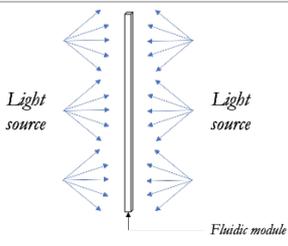
Les calculs sont développés dans un repère fixe en coordonnées Cartésiennes. On notera  $E_{RB,D,Ph}(z)$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) l'irradiance déterminée à une position  $z$  le long de la longueur de pénétration de la lumière (*i. e.* dans la direction d'émission) dans le photoréacteur  $Ph$  en supposant une émission diffuse Lambertienne. A partir des développements théoriques du Chapitre 3, les expressions de  $E_{RB,D,Ph}(z)$  ont pu être établies pour les différents photoréacteurs utilisés [9], [120] : elles sont présentées dans le Tableau 5.5. Pour cela, il a été en particulier supposé que :

- les distributions des directions incidentes et réfléchies, respectivement  $p_0(\omega_0, z)$  et  $p_p(\omega_p, z)$ , sont égales (voir section 3.2.2.3).
- les cosinus directeurs incidents et réfléchis, respectivement  $\mu_0$  et  $\mu_p$ , sont égaux (voir section 3.2.2.3).
- la réflectivité à la paroi, notée  $\rho$ , pour chaque photoréacteur peut être évaluée ;
  - Photoréacteur spiralé  $[Ph_{Sp}]$ . Les expériences de photooxygénation ont été conduites dans le réacteur spiralé mettant en œuvre la plaque en aluminium (et non en PMMA) capable de

réfléchir une partie de la lumière transmise par le milieu réactionnel (section 3.2.2.1). Donc, il a été considéré que  $\rho = \rho_{Al} = 0,9$  [157].

- Photoréacteur Vapourtec [ $Ph_{vap}$ ]: Le réacteur consiste en un tube polymérique enroulé sur une structure au milieu de laquelle la source lumineuse est placée. Ce réacteur est inséré dans une enceinte dont les parois sont peintes en noir. Ainsi, on peut considérer raisonnablement une réflexion nulle à la paroi. Donc,  $\rho = 0$ .
  - Photoréacteur Corning [ $Ph_{G1}$ ]. Chaque module fluide du Photo Réacteur G1 est monté dans un compartiment en aluminium. De ce fait, une réflectivité à la paroi peut donc être supposée telle que  $\rho = \rho_{Al} = 0,9$  [157].
- La fraction de zone noire  $f_d$  a été prise égale à 0 pour tous les photoréacteurs, dans la mesure où les absorbances utilisées ne permettent pas d'atteindre des régimes de « réaction film », soit  $d^0 \ll 1$ .

**Tableau 5.5.** Expression de la grandeur  $E_{RB,D,Ph}$  pour les différents photoréacteurs utilisés. On rappelle que  $\mu$  est le cosinus directeur,  $\pi$  le nombre de pi,  $\rho_{Al}$  le coefficient de réflexion de l'aluminium,  $\mathcal{T}_D$  la probabilité de transmission et  $z$  la position le long de la longueur de pénétration de la lumière dans le photoréacteur.

Photoreacteur	Direction d'émission	Réflectivité à la paroi $\rho$	$E_{RB,D,Ph}(z)$
Spiralé [ $Ph_{sp}$ ]		Oui	$q_0 \cdot \frac{\mu}{\pi} \cdot (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D) \cdot e^{\frac{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot z}{\mu}}$
Photoreacteur de Vapourtec® [ $Ph_{vap}$ ]		Non	$q_0 \cdot \frac{\mu}{\pi} \cdot e^{\frac{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot z}{\mu}}$
Photo Réacteur G1 de Corning® [ $Ph_{G1}$ ]		Oui	$q_0 \cdot \frac{\mu}{\pi} \cdot (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D) \cdot \left( e^{\frac{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot z}{\mu}} + e^{\frac{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot (z - \delta)}{\mu}} \right)$

L'Eq. (5.12) permet de déterminer l'expression de l'irradiance moyenne pour chaque photoréacteur.

Pour alléger l'écriture des expressions intégrées de  $E_{RB,D,Ph}(z)$  par rapport au volume  $dV_L$ , nous avons posé pour chaque photoréacteur  $Ph$  où  $Ph \in \{Ph_{Sp}; Ph_{Vap}; Ph_{G1}\}$ , la grandeur  ${}^3\mathfrak{J}_{Ph}(z)$  (-) telle que

$$E_{RB,D,Ph}(z) = q_0 \cdot {}^3\mathfrak{J}_{Ph}(z) \quad (5.19)$$

Avec,

$$(S_5.2) \Leftrightarrow \begin{cases} \mathfrak{J}_{Ph_{Sp}}(z) = (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D) \cdot \frac{\mu}{\pi} \cdot e^{\frac{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot z}{\mu}} \\ \mathfrak{J}_{Ph_{Vap}}(z) = \frac{\mu}{\pi} \cdot e^{\frac{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot z}{\mu}} \\ \mathfrak{J}_{Ph_{G1}}(z) = (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D) \cdot \frac{\mu}{\pi} \cdot \left( e^{\frac{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot z}{\mu}} + e^{\frac{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot (z-\bar{\delta})}{\mu}} \right) \end{cases}$$

Il est à noter que, dans le cas du Photo Réacteur G1, l'expression de la grandeur  $\mathfrak{J}_{Ph}$  est un peu plus complexe (deux termes exponentielles) dans la mesure où l'illumination du module fluidique se fait par les deux côtés.

Quel que soit le photoréacteur, la combinaison des Eqs. (5.13) et (5.19) conduit à

$$\langle E_{RB,D,Ph} \rangle = \frac{1}{V_L} \cdot \iiint q_0 \cdot {}^3\mathfrak{J}_{Ph}(z) \cdot dV_L \quad (5.20)$$

Pour rappel, on considèrera une densité de flux de photon incidente  $q_0$  moyenne, conduisant à supposer que (i) toute variation spatiale sur la surface éclairée du photoréacteur est négligeable (ceci a été expérimentalement validé pour le photoréacteur  $Ph_{Sp}$  et  $Ph_{G1}$ , voir respectivement Table 2.4 et Table 2.5), et (ii) elle est homogène sur la surface du photoréacteur  $Ph_{Vap}$ . En outre quel que soit le photoréacteur, l'atténuation de la lumière est supposée unidirectionnelle (selon  $z$ ), D'où,

$$\langle E_{RB,D,Ph} \rangle = q_0 \cdot \frac{S_L}{V_L} \cdot \int_0^{\bar{\delta}} \mathfrak{J}_{Ph}(z) \cdot dz \quad (5.21)$$

Sachant que (i)  $S_L$  est égale à  $S_{light}$  qui représente la surface irradiée, (ii)  $a_{light} = \frac{S_{light}}{V_{Ph}}$  (Eq. (2.18)) et

(iii)  $V_L = V_{Ph} \cdot (1 - \varepsilon_{G,V})$  (Eq. (2.20)).

$$\langle E_{RB,D,Ph} \rangle = q_0 \cdot \frac{a_{light}}{(1 - \varepsilon_{G,V})} \cdot \int_0^{\bar{\delta}} \mathfrak{J}_{Ph}(z) \cdot dz \quad (5.22)$$

L'Eq. (5.22) peut aussi être exprimée en fonction du flux de photon incident  $F_0$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{s}^{-1}$ ) selon

$$\langle E_{RB,D,Ph} \rangle = \frac{F_0}{V_L} \cdot \int_0^{\bar{\delta}} \mathfrak{J}_{Ph}(z) \cdot dz \quad (5.23)$$

<sup>3</sup> Deuxième lettre de l'alphabet hébreux, se prononce « bet »

Rappelons que (i) des densités de flux de photons incidents,  $q_0$ , ont été estimées dans le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$  via l'actinométrie (voir Table 3.3), (ii) des densités de flux de photons reçus à la paroi,  $q_r$ , ont été mesurées pour le photoréacteur Corning®  $Ph_{G1}$  via le capteur LI-COR (voir Table 2.5), et (iii) seule une valeur de flux de photon émis  $F_{\text{photon}}$  a été donnée par le constructeur Vapourtec®. En conséquence, la formulation de  $\langle E_{RB,D,Ph} \rangle$  donnée à l'Eq. (5.22) sera préférée pour  $Ph_{Sp}$  et  $Ph_{G1}$  et celle donnée à l'Eq. (5.23) pour  $Ph_{Vap}$ .

En s'inspirant du développement mathématique effectué à la section 3.2.2.3. (Eqs. (3.49) – (3.64)), l'expression de  $\langle E_{RB,D,Ph} \rangle$  peut être déduite pour chaque photoréacteur selon les expressions respectives de  $\mathfrak{I}_{Ph}$  ;

- $Ph_{Sp}$  :  

$$\langle E_{RB,Ph_{Sp}} \rangle = q_0 \cdot \frac{a_{\text{light}}}{(1 - \varepsilon_{G,V})} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}} \cdot F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}) \cdot (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D) \quad (5.24)$$
- $Ph_{Vap}$  :  

$$\langle E_{RB,Ph_{Vap}} \rangle = q_0 \cdot \frac{a_{\text{light}}}{(1 - \varepsilon_{G,V})} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}} \cdot F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}) \quad (5.25)$$
- $Ph_{G1}$  :  

$$\langle E_{RB,Ph_{G1}} \rangle = q_0 \cdot \frac{a_{\text{light}}}{(1 - \varepsilon_{G,V})} \cdot \frac{1}{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}} \cdot F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}) \cdot (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D) \quad (5.26)$$

Où  $F$  et  $\mathcal{T}_D$  sont deux fonctions définies selon

$$F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}) = \mathcal{A}_D$$

$$= 1 + (\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta} - 1) \cdot e^{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta}} + (\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta})^2 \cdot E_i(-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta}) \quad (5.27)$$

Et,

$$\mathcal{T}_D = 1 - F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB})$$

$$= (1 - \bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta}) \cdot e^{-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta}} - (\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta})^2 \cdot E_i(-\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB} \cdot \bar{\delta}) \quad (5.28)$$

Avec,  $E_i(x)$  une fonction exponentielle intégrale définie par

$$E_i(x) = \int_{-x}^{+\infty} \frac{e^{-Y}}{Y} \cdot dY \quad (5.29)$$

Il est à noter que  $a_{\text{light}}$  s'exprime comme  $2/\bar{\delta}$  dans l'Eq. (5.26) (voir Tableau 2.6).

L'intégrale présentée à l'Eq. (5.16) donnant accès au temps de séjour peut désormais être calculée connaissant les expressions des irradiances moyennes (Eqs. (5.24)-(5.26)). On expose ainsi la suite du calcul dans la section suivante qui clôturera le développement de l'expression du temps de séjour.

### c) Expression analytique du temps de séjour dans chaque photoréacteur

Pour rappel, nous considérerons un niveau de photo-dégradation négligeable, *i. e.*  $\chi_{RB} < 5\%$ , dans cette approche de modélisation. Cette hypothèse est raisonnable car (i) pour une production durable en ascaridole, la photo-dégradation doit être évitée, et (ii) il a été montré que des conditions opératoires permettant une valeur quasiment nulle de  $\chi_{RB}$  pouvaient être identifiées (voir Chapitre 4 pour l'échelle du laboratoire et la section 5.1. pour la méso-échelle).

De ce fait,

- Quel que soit la conversion  $\chi_{\alpha T}$  atteinte, la concentration en RB est égale à la concentration initiale, soit  $C_{RB} = C_{RB,0}$ .
- L'efficacité quantique globale s'exprime selon

$$\phi_{\alpha T}(\chi_{\alpha T}) = \phi_{O_2, RB} \cdot \phi_{^1O_2 \rightarrow Asc}(\chi_{\alpha T}) \quad (5.30)$$

Avec (*rappel cf.* section 4.2.3.),

$$\phi_{^1O_2 \rightarrow Asc}(\chi_{\alpha T}) = \frac{k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T,0})^\gamma \cdot (1 - \chi_{\alpha T})^\gamma}{k_D^{O_2} + k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T,0})^\gamma \cdot (1 - \chi_{\alpha T})^\gamma} \quad (5.31)$$

Avec, rappelons-le,  $\phi_{O_2, RB}$  l'efficacité quantique de production d'oxygène singulet introduite à l'Eq. (4.41) et égale à  $0,75 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$  (voir Tableau 1.6),  $k_{O_2-\alpha T}$  la constante cinétique de réaction entre  $^1O_2$  et  $\alpha T$  (Eq. (4.5)), et  $k_D^{O_2}$  la constante de désactivation globale de  $^1O_2$  (Eq. (5.32)).

$$k_D^{O_2} = k_{flu}^{O_2} + k_{IC}^{O_2} \quad (5.32)$$

On déduit directement en combinant les Eqs. (5.16), (5.30) et (5.31) que

$$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph} = \frac{C_{\alpha T,0}}{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB,0} \cdot \langle E_{RB,D,Ph} \rangle} \cdot \frac{1}{\phi_{O_2, RB}} \cdot \int_0^{\chi_{\alpha T}} \left[ 1 + \frac{K(\gamma)}{(1 - \chi_{\alpha T})^\gamma} \right] \cdot d\chi_{\alpha T} \quad (5.33)$$

Où,

$$K(\gamma) = \frac{k_D^{O_2}}{k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T,0})^\gamma} \quad (5.34)$$

Les valeurs des constantes  $k_D^{O_2}$  et  $k_{O_2-\alpha T}$  n'ont pas été déterminées et ne sont pas disponibles dans la littérature dans nos conditions opératoires. En conséquence, on considérera au regard de la réactivité de l'oxygène singulet sur les diènes [68] que la constante de vitesse apparente

$k_{O_2-\alpha T} \cdot (C_{\alpha T,0})^\gamma$  de réaction de l'oxygène singulet avec l' $\alpha$ -terpinène est 1000 fois plus élevée que la constante de vitesse de désactivation de l'oxygène singulet  $k_D^{O_2}$ . Donc le ratio  $K(\gamma)$  est égal à 0,001, quel que soit  $\gamma \geq 1$ .

Selon les valeurs de l'ordre apparent  $\gamma$  (non connu), différentes expressions analytiques de  $\tau_{\chi_{\alpha T}}$  peuvent être déterminées. On prendra dans ce développement *un ordre apparent  $\gamma$  égal à 1* comme couramment rencontré dans les cinétiques de photooxygénation [68].

$$\tau_{\chi_{\alpha T},Ph}(\gamma = 1) = \frac{C_{\alpha T,0}}{\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB,0} \cdot \langle E_{RB,D,Ph} \rangle} \cdot \frac{1}{\phi_{O_2,RB}} \cdot \left( \chi_{\alpha T} + K(1) \cdot \ln \left( \frac{1}{1 - \chi_{\alpha T}} \right) \right) \quad (5.35)$$

**L'Eq. (5.35) permet ainsi de calculer un temps de séjour pour atteindre une conversion fixée  $\chi_{\alpha T}$  dans un photoréacteur donné.**

Le Tableau 5.6. récapitule les combinaisons d'équations à utiliser pour obtenir l'expression de  $\tau_{\chi_{\alpha T},Ph}(\gamma = 1)$  pour les différents photoréacteurs utilisés durant ce travail de thèse.

**Tableau 5.6.** Combinaisons d'équations à utiliser pour obtenir l'expression de  $\tau_{\chi_{\alpha T},Ph}(\gamma = 1)$  pour les différents photoréacteurs.  $C_{RB} = C_{RB,0}$ .

Photoréacteur	Expression de $\tau_{\chi_{\alpha T},Ph}(\gamma = 1)$
$Ph_{Sp}$	Eqs (5.24) et (5.35)
$Ph_{Vap}$	Eqs (5.25) et (5.35)
$Ph_{G1}$	Eqs (5.26) et (5.35)

D'où,

- $Ph_{Sp}$  :
 
$$\tau_{\chi_{\alpha T},Ph_{Sp}} = \frac{(1 - \varepsilon_{G,V}) \cdot C_{\alpha T,0}}{q_0 \cdot a_{light} \cdot F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}) \cdot (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D)} \cdot \frac{1}{\phi_{O_2,RB}} \cdot \left( \chi_{\alpha T} + K(\gamma) \cdot \ln \left( \frac{1}{1 - \chi_{\alpha T}} \right) \right) \quad (5.36)$$
- $Ph_{Vap}$  :
 
$$\tau_{\chi_{\alpha T},Ph_{Vap}} = \frac{(1 - \varepsilon_{G,V}) \cdot C_{\alpha T,0}}{q_0 \cdot a_{light} \cdot F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB})} \cdot \frac{1}{\phi_{O_2,RB}} \cdot \left( \chi_{\alpha T} + K(\gamma) \cdot \ln \left( \frac{1}{1 - \chi_{\alpha T}} \right) \right) \quad (5.37)$$
- $Ph_{G1}$  :
 
$$\tau_{\chi_{\alpha T},Ph_{G1}} = \frac{(1 - \varepsilon_{G,V}) \cdot C_{\alpha T,0}}{q_0 \cdot a_{light} \cdot F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB}) \cdot (1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{T}_D)} \cdot \frac{1}{\phi_{O_2,RB}} \cdot \left( \chi_{\alpha T} + K(\gamma) \cdot \ln \left( \frac{1}{1 - \chi_{\alpha T}} \right) \right) \quad (5.38)$$

### 5.2.2.2. Expression du gain cinétique

Par définition (Eq. (5.6)), le gain cinétique  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}}$  entre les photoréacteurs  $Ph_{Sp}$  et  $Ph_{G1}$  s'exprime selon

$$\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}} = \frac{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{Sp}}(\gamma = 1)}{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{G1}}(\gamma = 1)} \quad (5.39)$$

En conséquence,  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}} > 1$  signifie que la cinétique de photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène dans le photoréacteur Corning  $Ph_{G1}$  est plus rapide que dans le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$ .

Pour une conversion  $\chi_{\alpha T}$  fixée, d'après l'Eq. (5.35),  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}}$  s'écrit de manière plus explicite comme

$$\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}} = \frac{C_{\alpha T, 0, Ph_{Sp}} \cdot \bar{\kappa}_{RB, Ph_{G1}} \cdot C_{RB, 0, Ph_{G1}} \cdot \langle E_{RB, D, Ph_{G1}} \rangle}{C_{\alpha T, 0, Ph_{G1}} \cdot \bar{\kappa}_{RB, Ph_{Sp}} \cdot C_{RB, 0, Ph_{Sp}} \cdot \langle E_{RB, D, Ph_{Sp}} \rangle} \quad (5.40)$$

Et, avec les expressions respectives de  $\langle E_{RB, D, Ph_{Sp}} \rangle$  (Eq. (5.22)) et de  $\langle E_{RB, D, Ph_{G1}} \rangle$  (Eq. (5.24)), on obtient immédiatement

$$\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}} = \frac{q_{0, Ph_{G1}}}{q_{0, Ph_{Sp}}} \cdot \left[ \frac{a_{light, Ph_{G1}}}{(1 - \varepsilon_{G, V, Ph_{G1}})} \right] \cdot \frac{C_{\alpha T, 0, Ph_{Sp}}}{C_{\alpha T, 0, Ph_{G1}}} \cdot \frac{F(\bar{\kappa}_{RB, Ph_{G1}} \cdot C_{RB, 0, Ph_{G1}})}{F(\bar{\kappa}_{RB, Ph_{Sp}} \cdot C_{RB, 0, Ph_{Sp}})} \cdot \frac{(1 + \rho_{AI} \cdot \mathcal{J}_{D, Ph_{G1}})}{(1 + \rho_{AI} \cdot \mathcal{J}_{D, Ph_{Sp}})} \quad (5.41)$$

Le gain  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}}$  ainsi exprimé dans l'Eq. (5.41) peut être décrit comme le produit de trois facteurs « gain » représentant chacun une ou (un ensemble de) variable(s) influençant la cinétique de la photooxygénation. Cette écriture est

$$\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}}} = G_{light} \cdot G_{geometry} \cdot G_{absorbance} \quad (5.42)$$

Où,

- Le facteur gain  $G_{light}$  (-) représente le gain provenant de la différence de densité de flux de photons incident entre les deux photoréacteurs et du positionnement de l'éclairage (soit éclairé d'un (ou soit de deux) côté(s)). Il s'exprime comme

$$G_{light} = \frac{q_{0, Ph_{G1}}}{q_{0, Ph_{Sp}}} \quad (5.43)$$

Suivant la technologie employée, la valeur de  $G_{light}$  peut être modifiée en ajustant la puissance radiante d'émission, ce qui est notamment possible lorsque la source de lumière est composée de LED.

- Le facteur gain  $G_{géométrie}$  (-) s'exprime comme

$$G_{géométrie} = \frac{\frac{a_{light,Ph_{G1}}}{(1 - \varepsilon_{G,V,Ph_{G1}})}}{\frac{a_{light,Ph_{Sp}}}{(1 - \varepsilon_{G,V,Ph_{Sp}})}} \quad (5.44)$$

Ce facteur est fixé par les dimensions géométriques des deux photoréacteurs, par la configuration géométrique choisie pour éclairer le réacteur (positionnement source/réacteur) et par le taux de gaz au sein du volume du réacteur. Alors pour intensifier ce facteur lors de la transposition du photoréacteur  $Ph_{Sp}$  au photoréacteur  $Ph_{G1}$ , (i) la grandeur  $a_{light,Ph_{G1}}$  doit être augmentée, soit le ratio surface irradiée/volume réacteur, démarche typique de l'intensification du photoréacteur (voir section 1.3.), et (ii) le volume liquide qui est la phase absorbante, *i. e.* la phase en interaction avec la lumière, doit être maximisée par rapport au volume de la phase gaz (source d'oxygène). Cette dernière spécification revient indirectement à intensifier le transfert de matière entre les phases gaz et liquide.

- Le facteur gain  $G_{absorbance}$  (-) s'exprime comme

$$G_{absorbance} = \frac{C_{\alpha T,0,Ph_{Sp}}}{C_{\alpha T,0,Ph_{G1}}} \cdot \frac{F(\bar{\kappa}_{RB,Ph_{G1}} \cdot C_{RB,0,Ph_{G1}})}{F(\bar{\kappa}_{RB,Ph_{Sp}} \cdot C_{RB,0,Ph_{Sp}})} \cdot \frac{(1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{J}_{D,Ph_{G1}})}{(1 + \rho_{Al} \cdot \mathcal{J}_{D,Ph_{Sp}})} \quad (5.45)$$

L'Eq. (5.40) peut également s'écrire en termes de probabilité d'absorption relatif à un photoréacteur  $\mathcal{A}_{D,Ph}$  (-) à l'aide des Eqs. (5.27) et (5.28) ;

$$G_{absorbance} = \frac{C_{\alpha T,0,Ph_{Sp}}}{C_{\alpha T,0,Ph_{G1}}} \cdot \frac{\mathcal{A}_{D,Ph_{G1}}}{\mathcal{A}_{D,Ph_{Sp}}} \cdot \frac{(1 + \rho_{Al} \cdot (1 - \mathcal{A}_{D,Ph_{G1}}))}{(1 + \rho_{Al} \cdot (1 - \mathcal{A}_{D,Ph_{Sp}}))} \quad (5.46)$$

Ainsi, lors du passage du photoréacteur  $Ph_{Sp}$  au photoréacteur  $Ph_{G1}$ , en gardant constante la concentration initiale  $C_{\alpha T,0}$ , et en gardant le même matériau constituant la surface de réflexion (aluminium), ou en prenant un matériau plus réfléchissant que l'aluminium, une augmentation de  $G_{Absorbance}$  peut facilement être réalisée en augmentant la concentration initiale  $C_{RB,0,Ph_{G1}}$ , soit la probabilité d'absorption  $\mathcal{A}_{D,Ph_{G1}}$  des photons par la phase liquide (la fonction F étant croissante sur le domaine de définition  $[\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB,0}; \bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB,0,MAX}]$  (Eq. (5.27)).

Nous allons maintenant présenter les résultats de comparaison entre le modèle et les points expérimentaux, dans le but de quantifier la capacité prédictive des modèles proposés de

représentation en termes de temps de séjour (Eq. (5.35)) et de gain cinétique entre le photoréacteur  $Ph_{G1}$  et le photoréacteur  $Ph_{Sp}$  (Eq. (5.42)).

### 5.3. Confrontation des modèles avec l'expérience

D'abord comme indiqué dans le Tableau 2.6., pour le photoréacteur  $Ph_{vap}$ , la valeur de  $q_0$  (ou de  $F_0$ ) n'a pas pu être déterminée ; *en outre*, une seule réaction de photooxygénation dans lesquelles les valeurs de  $\chi_{RB}$  sont inférieures à 5 % a été réalisée (oxygène pur) (voir section 4.2.6.). En conséquence, il a été décidé que les calculs de  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}$  seraient uniquement faits dans les photoréacteurs  $Ph_{Sp}$  et  $Ph_{G1}$ .

Les conditions opératoires utilisées seront d'abord présentées à la section 5.3.1. Ensuite, nous exposerons dans cet ordre, les résultats de confrontation du modèle avec l'expérience pour le critère « temps de séjour » (section 5.3.2.) et pour le critère « gain cinétique » (section 5.3.3.).

#### 5.3.1. Conditions initiales des expérimentations

Le Tableau 5.7 et le Tableau 5.8 récapitulent les conditions opératoires choisies, respectivement, dans les photoréacteurs  $Ph_{Sp}$  et  $Ph_{G1}$ .

- Notons que dans le  $Ph_{Sp}$  lorsque  $C_{\alpha T,0} = 0,031 \text{ mol.L}^{-1}$ , le ratio stœchiométrique  $f$  est égal à 6 (pour  $q \approx 5$ ), puisque le gaz injecté est de l'oxygène pur, en comparaison avec les photooxygénations réalisées dans le  $Ph_{G1}$  où pour  $C_{\alpha T,0} \approx 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $f$  est égal à 1,5 (pour  $q \approx 5$ ) car le gaz injecté était de l'air (aucune expérience avec de l'oxygène pur n'ayant été réalisée à cette échelle-là pour des raisons de sécurité propres au laboratoire).
- Dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$ , deux niveaux d'absorbance ont été sélectionnés, ainsi que deux ratio stœchiométriques  $f$  pour  $q \approx 5$ , égaux à 1,8 ( $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et à 0,6 ( $C_{\alpha T,0} = 0,101 \text{ mol.L}^{-1}$ ) permettant ainsi de tester le modèle sur deux conditions opératoires initiales bien différentes.

Ensuite, les calculs de  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}$  et de  $\mathcal{G}_{\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}}$  requièrent la connaissance de paramètres d'entrée qui sont résumés dans le Tableau 5.9.

**Tableau 5.7.** Paramètres opératoires pour les trois réactions de photooxygénation menées dans le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$ .  $\bar{\delta} = 1$  mm,  $\bar{\kappa}_{RB,Ph_{Sp}} = 3899$  m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>,  $a_{light} = 1000$  m<sup>-1</sup>,  $K(\gamma) = 0,001$ ,  $q \approx 5$ ,  $f > 1$ , Gaz: O<sub>2</sub>. Lumière jaune, puissance faible.

Paramètre	EXP <sub>1</sub>	EXP <sub>2</sub>	EXP <sub>3</sub>
$C_{RB,0}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$7,3 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$
$A_{557}$ (-)	0,75	0,60	0,10
$C_{\alpha T,0}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,086	0,129	0,031
$f$ (-)	2,3	1,5	6
$F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB})$ (-)	0,54	0,56	0,09
$\mathcal{T}_D$ (-)	0,46	0,44	0,91
$q_0$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [Actinométrie]	1431		

**Tableau 5.8.** Paramètres opératoires pour les trois réactions de photooxygénation menées dans le photoréacteur Corning  $Ph_{G1}$ .  $\bar{\delta} = 1,2$  mm,  $\bar{\kappa}_{RB,Ph_{G1}} = 3831$  m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>,  $a_{light} = 833$  m<sup>-1</sup>,  $K(\gamma) = 0,001$ ,  $q \approx 5$ . Gaz : air. Lumière blanche (4000 K).

Paramètre	EXP <sub>4</sub>	EXP <sub>5</sub>	EXP <sub>6</sub>
$C_{RB,0}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$6,9 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-6}$
$A_{557}$ (-)	0,71	0,099	0,089
$C_{\alpha T,0}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,035	0,035	0,101
$f$ (-)	1,8	1,8	0,6
$F(\bar{\kappa}_{RB} \cdot C_{RB})$ (-)	0,59	0,09	0,08
$\mathcal{T}_D$ (-)	0,41	0,91	0,92
$q_0$ ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\pm 15\%$ [ $q_0 = q_r$ ]	1247	2139	2139

**Tableau 5.9.** Méthode de détermination des paramètres figurant dans l'expression de  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}$ .

Paramètre	Méthode & Obtention	
$C_{RB,0}$ et $C_{\alpha T,0}$	Pesée des réactifs à introduire	<i>Calcul.</i> Connaissant la masse molaire et le volume de la solution initiale, on calculait une concentration molaire initiale pour chaque réactif
$\bar{\kappa}_{RB}$	Eq. (5.3)	<i>Calcul.</i> Connaissant la distribution $f_{\lambda}^{LED}$ (donnée constructeur) et la valeur $\kappa_{RB,\lambda}$ (calibration et loi de Beer-Lambert).
$K(1) = \frac{k_D^{O_2}}{k_{O_2-\alpha T} \cdot C_{\alpha T,0}}$	Données disponibles dans certaines conditions (voir section 4.1.2.)	<i>Hypothèse.</i> La constante de vitesse apparente $k_{O_2-\alpha T} \cdot C_{\alpha T,0}$ de réaction de l'oxygène singulet avec l' $\alpha$ -terpinène est 1000 fois plus élevée que la constante de vitesse de désactivation de l'oxygène singulet $k_D^{O_2}$ . Soit le ratio $K(1)$ est égal à 0,001.
$\phi_{O_2,RB}$	Donnée [69]	Elle est égale dans l'éthanol à 0,75 mol.mol <sub>photon</sub> <sup>-1</sup> (voir Tableau 1.6)
$\bar{\delta}$	Modélisation 1 D surface plane	<i>Hypothèse.</i> Surface plane des canaux. $\bar{\delta} = d_i$ (diamètre intérieur du tube ou hauteur du canal).
$a_{light}$	Modélisation 1 D surface plane	<i>Hypothèse :</i> $a_{light} = \frac{1}{d_i}$ ou $\frac{2}{d_i} (Ph_{G1})$
$q_0$	Dépend du photoréacteur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Ph_{Sp}</math>. Valeurs estimées par l'actinométrie (voir Table 3.3)</li> <li>• <math>Ph_{vap}</math>. Actinométrie non réalisée, mesure LI-COR non réalisées</li> <li>• <math>Ph_{G1}</math>. Actinométrie non réalisée. Valeurs approximées par la mesure de <math>q_r</math> via LI-COR, soit <math>q_r \approx q_0</math>.</li> </ul>

### 5.3.2. Résultats pour le temps de séjour

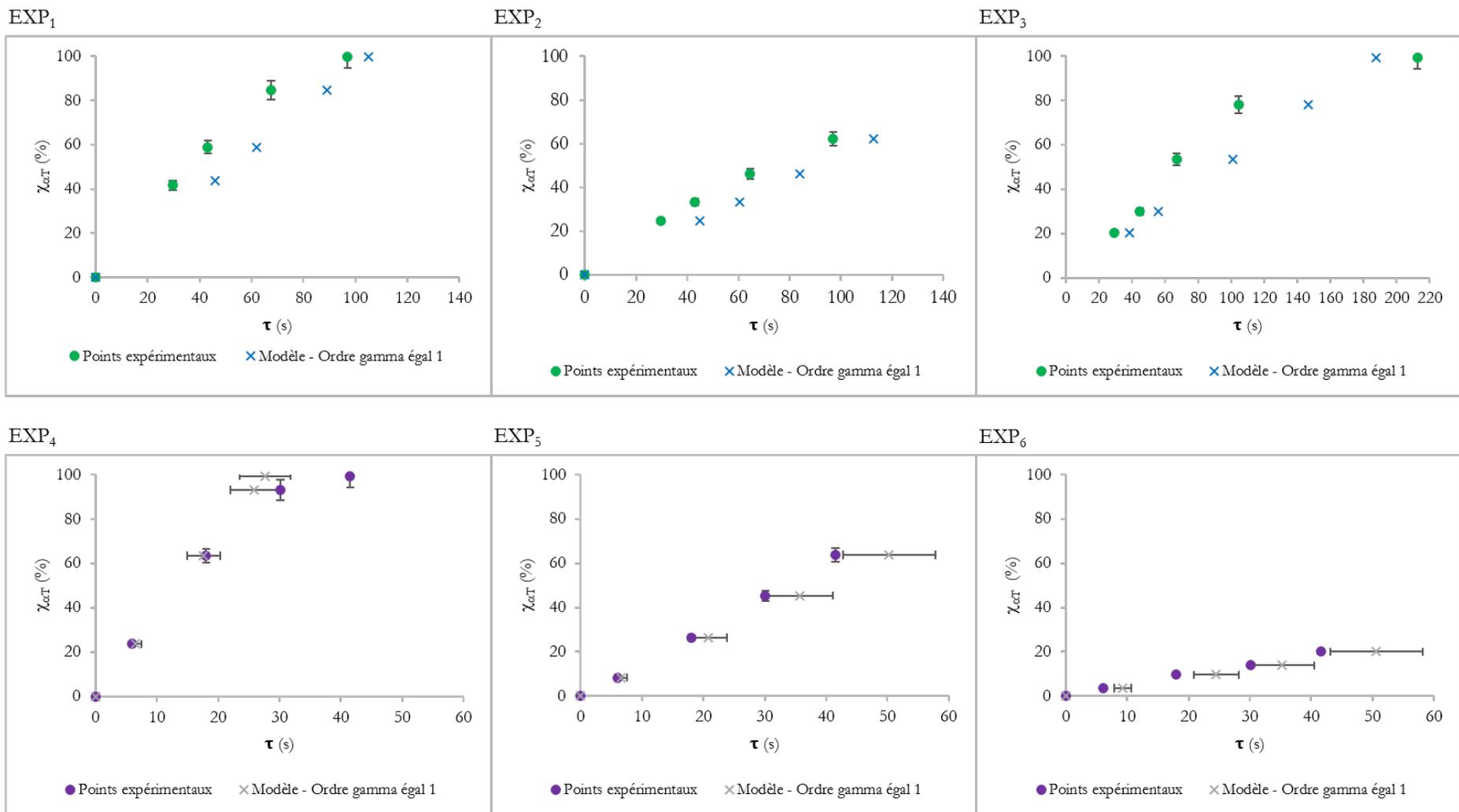
Dans les tableaux de résultats (voir Annexe 9), représentés graphiquement dans la Figure 5.4, la grandeur  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$  (s) représente le temps de séjour nécessaire durant l'expérience pour atteindre une conversion donnée  $\chi_{\alpha T}$  et l'écart relatif est calculé entre le temps déterminé par le modèle (*i. e.* de  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph}$ ) et le temps déterminé expérimentalement (*i. e.*  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ ).

Il a été observé que

- Pour le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$ , les écarts relatifs observés entre le modèle et l'expérience sont en moyenne de 25 %. Ils fluctuent approximativement entre 10 % et 30 % à l'EXP<sub>1</sub>, entre 10 % et 30 % à l'EXP<sub>2</sub> et entre 5 % et 30 % à l'EXP<sub>3</sub>.
- Pour le photoréacteur Corning®  $Ph_{G1}$ , les écarts relatifs observés entre le modèle et l'expérience sont en moyenne de 15 %. Ils fluctuent approximativement entre 5 % et 30 % à l'EXP<sub>4</sub>, entre 10 % et 20 % à l'EXP<sub>5</sub> et entre 15 % et 35 % à l'EXP<sub>6</sub>. Il est important de mentionner que les valeurs calculées de  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{G1}} (\gamma = 1)$  ont une incertitude de 15 %, provenant essentiellement de l'incertitude de mesure sur  $q_0$ .

En conséquence, les modèles  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{Sp}}$  et  $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{G1}}$  conduisent à estimer le temps de séjour à environ 20 % près, dans les conditions opératoires testées, ce qui est acceptable dans une démarche de pré-dimensionnement.

Rappelons qu'au regard des hypothèses de modélisation choisies pour représenter le système, l'objectif initial n'était clairement pas de produire un modèle pleinement prédictif, ce qui aurait nécessité des efforts beaucoup plus importants (par exemple de considérer un parcours aléatoire des photons, un couplage du bilan de masse de l'oxygène avec celui de l' $\alpha$ -terpinène, un modèle pour l'hydrodynamique plus complet prenant en compte le caractère irrotationnel de l'écoulement (*i. e.* la présence de vortex), *etc.*). Le modèle de représentation ainsi développé constitue une aide pour estimer simplement la cinétique de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène, puisqu'il permet de calculer des temps de séjour avec des ordres de grandeur cohérents par rapport aux données expérimentales.



**Figure 5.4.** Variation de  $\chi_{\alpha T}$  (%) avec le temps de séjour (s) pour les différentes expériences EXP et avec les temps de séjour calculés par les modèles développés. Les trois figures du haut sont relatives au photoréacteur spiralé, et les 3 figures du bas au photoréacteur de Corning®. Les valeurs de  $R_B$  étaient inférieures à 5 % pour tous les temps de séjour.

### 5.3.3. Résultats pour le gain cinétique

Le Tableau 5.10 récapitule les valeurs, expérimentales et prédites, de  $\mathcal{G}_{\tau_{\alpha T}}$  obtenues pour trois comparaisons de résultats de conversion.

Les trois comparaisons choisies mettent en jeu des valeurs de  $\mathcal{G}_{\tau_{\alpha T}}$  décrivant trois régimes :

- A la Figure 5.5.a),  $\mathcal{G}_{\tau_{\alpha T}} \gg 1$  (= 6,8). Le modèle confirme les résultats expérimentaux, à savoir que la cinétique dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$  est significativement plus rapide que dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$ . Ceci s'explique par le fait que la densité de flux de photon et la concentration initiale en RB ont été choisies dans le photoréacteur de Corning® de façon à avoir, respectivement, un facteur  $G_{light}$  et  $G_{absorbance}$  supérieurs à 1 ( $G_{light} = 1,9$  et  $G_{absorbance} = 4,4$ ).
- A la Figure 5.5.b),  $\mathcal{G}_{\tau_{\alpha T}} > 1$  (= 1,4). Par le modèle, la cinétique dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$  est légèrement plus rapide que dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$ , alors qu'expérimentalement, elles étaient sensiblement identiques. Les conditions de mises en œuvre conduisent à un facteur  $G_{light}$  égal à 3,2 et à un facteur  $G_{absorbance}$  à 0,5 en établissant une absorbance bien plus faible dans le  $Ph_{G1}$  ( $A_{557,Ph_{G1}} (= 0,099) < A_{557,Ph_{Sp}} (= 0,75)$ ).
- A la Figure 5.5.c),  $\mathcal{G}_{\tau_{\alpha T}} < 1$  (= 0,75). Par le modèle, la cinétique dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$  est plus lente que dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$ , en accord avec les expériences. Le facteur  $G_{light}$  est ici égal à 3,2 et le facteur  $G_{absorbance}$  à 0,3.

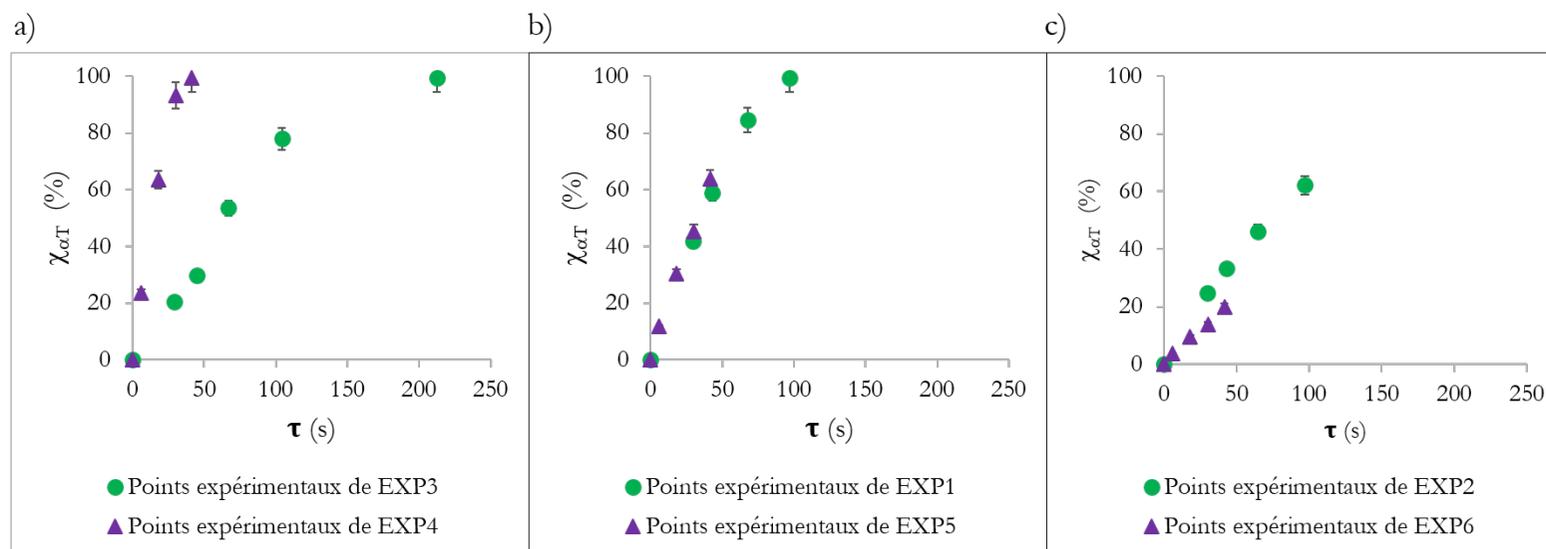
L'écart relatif observé entre le modèle et l'expérience s'élève en moyenne à 23 % ; ce qui était attendu au regard des écarts relatifs entre  $\tau_{\alpha T,Ph}(\gamma = 1)$  et  $\tau_{\alpha T,Ph,EXP}(\gamma = 1)$  (voir section 5.2.2.2).

Ainsi, pour  $0,030 \text{ mol.L}^{-1} \leq C_{\alpha T,0,Ph} < 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$  et pour  $0,08 \leq A_{557,Ph} < 1$ , il est possible, *via* le modèle de représentation développé, d'estimer raisonnablement le gain cinétique (écart relatif moyen de 23 %), que l'on peut espérer atteindre dans le Photo Réacteur G1 par rapport au photoréacteur spiralé, soit lors du passage de l'échelle du laboratoire à la méso-échelle.

Ainsi, le positionnement d'une production dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$  peut se faire avec une incertitude de 20 % environ sur la base d'un modèle simplifié et connaissant les conditions opératoires et la cinétique dans le photoréacteur d'étude (*i. e.* de l'échelle du laboratoire) qui, rappelons-le, diffère significativement en taille et en directivité d'émission.

**Tableau 5.10.** Valeur des gains  $\mathcal{G}_{\tau\chi_{\alpha T}}$  calculés par le modèle et des gains  $\mathcal{G}_{\tau\chi_{\alpha T},EXP}$  déterminés par l'expérience. <sup>A</sup>Moyenne des temps de séjour obtenus pour 4 conversions ;  $\chi_{\alpha T} = 20\%$ ,  $40\%$ ,  $60\%$  et  $80\%$ . <sup>B</sup>Moyenne des temps de séjour obtenus sur 4 conversions ;  $\chi_{\alpha T} = 5\%$ ,  $10\%$ ,  $15\%$  et  $20\%$ .

Comparaison des EXP	$\mathcal{G}_{\tau\chi_{\alpha T}}$ (-)	$\mathcal{G}_{\tau\chi_{\alpha T},EXP}$ (-)	Écart relatif (%)
EXP <sub>3</sub> versus EXP <sub>4</sub>	6,8	5,6 <sup>A</sup>	16,7
Conditions opératoires : voir Tableau 5.7 et Tableau 5.8			
EXP <sub>1</sub> versus EXP <sub>5</sub>	1,4	~ 1	29,4
Conditions opératoires : voir Tableau 5.7 et Tableau 5.8			
EXP <sub>2</sub> versus EXP <sub>6</sub>	0,75	0,58 <sup>B</sup>	23,7
Conditions opératoires : voir Tableau 5.7 et Tableau 5.8			



**Figure 5.5.** Variation de  $\chi_{\alpha T}$  (%) avec le temps de séjour (s) pour les différentes EXP, impliquées dans les comparaisons de cinétique. EXP<sub>1</sub>, EXP<sub>2</sub> et EXP<sub>3</sub> pour le photoréacteur  $Ph_{SP}$  (symbole : rond vert) et EXP<sub>4</sub>, EXP<sub>5</sub> et EXP<sub>6</sub> pour le photoréacteur  $Ph_{G1}$  (symbole : triangle violet) .

#### 5.4. Conclusion du Chapitre 5

L'identification de fenêtres opératoires permettant de bons résultats de conversion en ascaridole dans les photoréacteurs  $Ph_{vap}$  (Chapitre 4) et  $Ph_{sp}$  a autorisé le transfert de la photooxygénation à plus grande échelle, dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$ . En effet, la base de données ainsi constituée à l'échelle du laboratoire a permis une transposition efficace, soit d'atteindre rapidement une conversion quantitative en ascaridole. Par ailleurs, la variation du taux de conversion avec celle de la densité de flux de photon et de l'absorbance suit la loi cinétique développée à l'Eq. (4.33). Ces résultats permettent ainsi de renforcer la base de données expérimentales.

La modélisation du photoréacteur a été centrée sur le développement de l'expression du temps de séjour. L'expression du champ d'irradiance devait elle aussi être déterminée. *De facto*, une considération particulière sur la directivité d'émission du (ou des) panneau(x) de LED a dû être portée ; un choix d'une émission type Lambertienne en 1 D a été fait sur la base du travail de modélisation mené au Chapitre 3. L'expression du temps de séjour pour chaque photoréacteur a donc été déterminée par la suite et constitue un modèle de représentation qualifiant la performance du photoréacteur à la méso-échelle. Le ratio de temps de séjour de deux photoréacteurs distincts, appelé gain cinétique, a révélé les évolutions à garantir pour certains paramètres opératoires afin d'assurer une meilleure performance en termes de cinétique de réaction de photooxygénation lors du passage d'un photoréacteur à un autre.

La confrontation avec les données expérimentales a montré que le modèle était capable de prédire avec une incertitude avoisinant les 20 % les résultats de conversion. Cet écart peut être expliqué par les fortes hypothèses de fonctionnement pour l'établissement du modèle. La modélisation ainsi établie, bien que n'étant pas rigoureusement prédictive, est capable de renseigner acceptablement sur l'ordre de grandeur des temps de séjour que l'on peut espérer obtenir pour des jeux de conditions opératoires donnés, typiquement lors du passage du photoréacteur  $Ph_{sp}$  au photoréacteur  $Ph_{G1}$  au moyen de la grandeur gain cinétique.



La transposition à la méso-échelle et les modèles de représentation présentés au précédent Chapitre closent les études concernant la photooxygénation opérant avec le rose de Bengale soluble. Nous nous intéressons à présent au dernier axe majeur de ce travail de thèse qui a trait à la mise en œuvre de la photooxygénation utilisant un photosensibilisateur supporté dans les photoréacteurs milli-structurés continus.

On rappelle succinctement le plan du prochain et dernier Chapitre

<b><u>6. Photooxygénation de l'<math>\alpha</math>-terpinène en présence de photosensibilisateur supporté (colloïdes photosensibles)</u></b>	<b>202</b>
<b><u>6.1. Conception et synthèse des photosensibilisateurs supportés (PSS)</u></b>	<b>202</b>
<b><u>6.1.1. Contexte</u></b>	<b>202</b>
<b><u>6.1.2. Propriétés et Synthèse des PSS de type microgel</u></b>	<b>204</b>
<b><u>6.1.3. Synthèse des PSS</u></b>	<b>206</b>
<b><u>6.2. Caractérisation de PSS@MG-RB</u></b>	<b>211</b>
<b><u>6.2.1. Caractéristiques géométriques et efficacité quantique</u></b>	<b>211</b>
<b><u>6.2.2. Évaluation du phénomène de diffusion de la lumière par les PSS</u></b>	<b>214</b>
<b><u>6.2.3. Détermination du taux de greffage <math>\mathcal{L}</math></u></b>	<b>220</b>
<b><u>6.3. Photooxygénation dans les photoréacteurs milli-structurés continus en présence de PSS@MG-RB synthétisés</u></b>	<b>223</b>
<b><u>6.3.1. Conditionnement des PSS@MG-RB avant mise en œuvre dans les photoréacteurs milli-structurés continus</u></b>	<b>223</b>
<b><u>6.3.2. Photooxygénation dans le photoréacteur spiralé Ph<sub>sp</sub> [échelle du laboratoire]</u></b>	<b>225</b>
<b><u>6.3.3. Photooxygénation dans le Photo Réacteur G1 de Corning® (Ph<sub>G1</sub>) [méso-échelle]</u></b>	<b>235</b>
<b><u>6.4. Conclusion du Chapitre 6</u></b>	<b>237</b>

## 6. Photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène en présence de photosensibilisateur supporté (colloïdes photosensibles)

Ce Chapitre sera structuré en trois parties. Dans un premier temps, seront décrits les photosensibilisateurs supportés qui ont été conçus, synthétisés et utilisés dans le projet PICPOSS. Dans un deuxième temps, leurs caractéristiques géométriques et leur efficacité quantique seront présentés. Une attention particulière sera portée par la suite à l'évaluation d'une part des phénomènes de diffusion de la lumière qu'ils induisent, et d'autre part au taux de greffage en RB. Enfin, les expériences de photooxygénation en présence de PSS@MG-RB synthétisés seront reportées, dans deux photoréacteurs milli-structurés continus, à l'échelle laboratoire et à la méso-échelle. Les résultats seront discutés en termes de conditionnement préalable qu'ils requièrent, de comparaison avec le RB soluble et de réutilisation possible après une photooxygénation.

### 6.1. Conception et synthèse des photosensibilisateurs supportés (PSS)

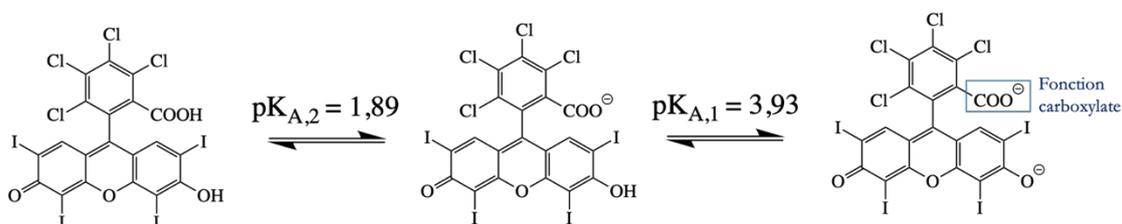
La synthèse des photosensibilisateurs supportés (noté PSS), ainsi que tous les développements associés et leur caractérisation (propriétés physico-chimiques et photochimiques) ont été exclusivement réalisés au laboratoire IPREM durant le post-doctorat de Luca Petrizza (juillet 2016 – février 2018), sous la direction de Dr. S. Lacombe & Dr. M. Save). Seules les mesures pour caractériser en taille et en composition les PSS synthétisés ont été réalisées dans les deux laboratoires.

#### 6.1.1. Contexte

Au démarrage du projet PICPOSS, il a été choisi de s'orienter sur des PSS *mobiles* qui offrent la possibilité de pouvoir être transportés dans la phase liquide, selon des écoulements de type *gaz-liquide-solide* [193]–[195], par opposition aux PSS fixes (greffé sur la paroi du réacteur ou déposé en lit fixe, voir section 1.2.3). Ce type d'incorporation du PSS dans le milieu réactionnel facilite clairement la montée en échelle. De ce fait, les propriétés des PSS (*e. g.* taille, masse volumique, charge ionique) doivent permettre de limiter tout phénomène d'agrégation et de sédimentation au sein des photoréacteurs microstructurés continus, notamment pour approcher un champ de concentration en PSS uniforme et éviter tout colmatage des canaux ou tubes. De plus, il a été mentionné à la section 1.2.3 que l'utilisation d'un PSS pouvait apporter plusieurs avantages sur le procédé comme une photo-

dégradation moins élevée et une récupération de ces PSS en aval du photoréacteur plus aisée. Notons que la taille de l'objet de synthèse joue un rôle critique dans l'étape de séparation. En effet, typiquement dans un procédé de centrifugation, plus la taille de l'objet est élevée, plus la séparation est aisée. Ainsi, un intervalle de diamètre moyen de particule permettant à la fois un transport efficace dans les tubes/canaux millimétriques et une séparation aisée devra être identifié.

La photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène a été réalisée dans un solvant vert, l'éthanol. De ce fait, un prérequis pour ces PSS est que leur solvation doit être suffisamment élevée dans l'éthanol pour qu'ils puissent interagir efficacement avec l'oxygène dissous, ce qui implique une valeur haute de l'efficacité  $\Phi_{O_2,PSS}$ . Un photosensibilisateur de choix dans l'éthanol est le rose de Bengale (RB) qui a un rendement  $\Phi_{O_2,RB}$  de 0,75 mol.mol<sub>photon</sub><sup>-1</sup> (cf. Tableau 1.6). Sa structure moléculaire possède en outre une fonction carboxylate, soit une fonction à caractère nucléophile (voir Figure 6.1), permettant d'envisager la synthèse d'un précurseur potentiellement polymérisable.

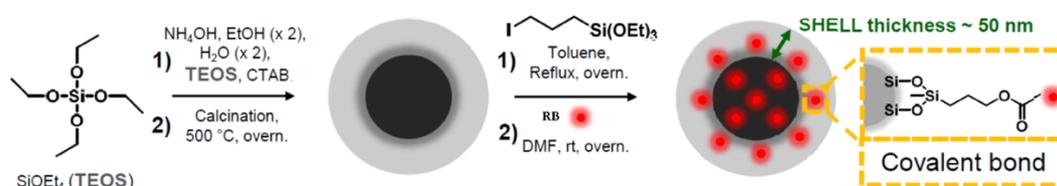


**Figure 6.1.** Représentation des deux principaux équilibres acido-basiques du RB. De Batista *et al.* [196]

Le PSS commercial à base de rose de Bengale (Sensitox<sup>®</sup>) possède un diamètre moyen compris entre 37 et 74  $\mu\text{m}$  et un taux de greffage en RB égal à 100  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  (Bengal rose bound to polystyrene crosslinked with 1 % DVB, 11955-1G, Sigma Aldrich). Donc, pour atteindre une absorbance de l'ordre de l'unité pour des distances optiques  $\delta$  voisine de 1 mm, la concentration massique de ces objets est environ égale à 1 g.L<sup>-1</sup> (en supposant que le coefficient d'extinction molaire soit égal à celui de la molécule de RB et en négligeant tout phénomène de diffusion). Le transport de particules micrométriques, dans un tube/canal ayant un diamètre interne inférieur ou égal à 1 mm et à de telles concentrations, sera très probablement confronté à des problèmes de colmatage et/ou nécessitera des systèmes de pompes spécifiques. De plus, avec un prix d'achat relativement élevé (146 €/g (2016)), la transposition de l'étude de la photooxygénation à la méso-échelle devient vite onéreuse dans ces conditions. Dès lors, il a été choisi de ne pas comparer les PSS de synthèse et les PSS commerciaux dans ce travail de thèse. L'effort s'est donc focalisé dans la conception de synthèse d'un PSS nanométrique en vue d'une mise en œuvre aisée dans les photoréacteurs millistructurés continus.

Une première synthèse de PSS mobiles à base de molécules de RB greffées *sur des sphères en silice* préalablement synthétisées, notés PSS@Si-RB, avait été réalisée par Dr. Luca Petrizza (IPREM, post-doctorant de l'équipe de l'IPREM). Les étapes associées sont schématisées à la Figure 6.2. Ces objets

PSS@Si-RB avaient un diamètre hydraulique de  $527 \pm 14$  nm dans l'eau et de  $592 \pm 26$  nm dans l'éthanol. Ils présentaient, certes, un bon comportement (dispersion) lors de la mise en solution dans l'eau, mais (a) une solubilisation difficile dans l'éthanol, (b) un taux de greffage limité en molécule de RB ( $\sim 3 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) et (c) un rendement  $\Phi_{\text{O}_2, \text{PSS@Si-RB}}$  faible (0,08 dans l'eau et 0,11 dans l'éthanol).



**Figure 6.2.** Schéma des étapes de synthèse du PSS@Si-RB. (Extrait de la présentation donnée par L. Petrizza à la conférence ICP 2017 Strasbourg).

En conséquence, le consortium du projet PICPOSS a très vite abandonné ce type de particules en silice et s'est orienté, au regard de l'expertise existante à l'IPREM, vers le développement de PSS polymériques de dimension sous-micrométrique, possédant un degré de fonctionnalisation plus élevé que les PSS@Si-RB. Dans cette nouvelle configuration de PSS, les molécules de RB vont établir des liaisons covalentes avec un réseau polymérique inerte par rapport à la photooxygénation et offrant des propriétés de gonflement. De tels « objets » sont appelés microgels. De taille variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres, ils vont former une solution dite colloïdale lorsqu'ils sont mis en suspension dans un solvant.

### 6.1.2. Propriétés et Synthèse des PSS de type microgel

Avant de présenter la synthèse des PSS, nous allons rappeler quelques propriétés intrinsèques aux solutions de type colloïdale ; typiquement

- A.** La stabilité de la suspension dans le solvant peut évoluer. On dira que la qualité de stabilité est correcte lorsque la taille initiale de l'objet est conservée et la concentration massique est quasi-uniforme dans le volume considéré. Des phénomènes tels que l'agrégation et la sédimentation peuvent perturber la stabilité.

On rappelle que le terme agrégation se réfère aux mécanismes conduisant à l'union de particules en suspension pour en former de plus grosses. Deux types de mécanisme existent ; la coagulation et la floculation [197]–[199]. La coagulation correspond à une agrégation irréversible due aux forces attractives de type Van der Waals et la floculation désigne le mécanisme d'agrégation généralement réversible provoqué par l'ajout d'un polymère de haut poids moléculaire où des ponts s'établissent entre les particules et le polymère.

- B.** La connaissance de l'absorbance du milieu est plus difficile à interpréter à cause d'une possible diffusion de la lumière par ces PSS. Cela implique typiquement des difficultés pour la détermination de la quantité molaire de RB initialement introduite dans le milieu réactionnel par spectrophotométrie.

Le point A (stabilité de la suspension) est pris en compte dès la conception de la voie de synthèse des PSS (choix des réactifs et du procédé de polymérisation) afin d'obtenir *in fine* un PSS stable et efficace lors de la mise en œuvre de la photooxygénation dans l'éthanol dans des photoréacteurs micro- ou millistructurés continus. Le lecteur pourra trouver plus de détails à l'Annexe 11 sur les facteurs de stabilité d'une solution colloïdale. Le protocole expérimental de synthèse de colloïdes photosensibles (PSS) qui a été choisi et élaboré à cet effet par l'IPREM sera présenté à la section 6.1.3.

Le point B va être explicité un peu plus en détail à la section 6.1.2.1, car il est essentiel de l'intégrer, notamment en vue de mettre en place une méthodologie de comparaison entre photosensibilisateurs solubles et supportés, au sein de photoréacteurs millistructurés continus.

Le nombre de moles de RB lié par liaison covalente à la matrice polymère pour une masse donnée de microgels est une information essentielle en vue de caractériser l'état initial du milieu réactionnel (*i. e.* la concentration initiale en rose de Bengale  $C_{RB,0}$ ), avant toute mise en œuvre de photooxygénation en milliréacteurs. On appelle *taux de greffage* (ou *loading*), noté  $\mathcal{L}$  ( $\text{mol}_{RB} \cdot \text{g}^{-1} \text{MG sec}$ ), la grandeur caractérisant le nombre de moles de RB, soit de sites RB, greffés à la matrice polymère par unité de masse sèche du PSS.

A cet effet, par mimétisme avec les solutions contenant du RB soluble, une méthode *a priori* directe est de mesurer, *via* un spectrophotomètre, l'absorbance du milieu contenu dans une cuve type prisme carré droit irradié par une lumière normale collimatée. En appliquant la loi de Beer-Lambert, la concentration de RB et donc le taux de greffage pourraient être déduits, en supposant que le coefficient d'extinction molaire du microgel soit le même que la molécule de rose de Bengale. Cependant, cette méthode se heurte au fait que la loi de Beer-Lambert n'est strictement valide que dans le cas d'un milieu purement absorbant, autrement dit si les phénomènes de diffusion de la lumière et d'émission propre sont absents ou négligeables dans le volume d'analyse. Malheureusement, en présence de microgels dont le diamètre est du même ordre de grandeur ( $\sim 225$  nm) que les longueurs d'onde de la lumière visible ([400 ; 700] nm), une diffusion de type de Mie est attendue.

La question qui se pose d'emblée est donc de savoir si, lorsqu'on mesure l'absorbance par analyse spectrophotométrique d'une solution d'un milieu réactionnel contenant des microgels, cette mesure est biaisée ou non par ces phénomènes de diffusion, et si oui, dans quelle proportion. Pour tenter de répondre à cette question, des mesures expérimentales et des calculs théoriques ont été mis en œuvre (voir sections 6.2.2.2. et 6.2.2.3.).

### 6.1.3. Synthèse des PSS

*Synthèse du monomère-VB-RB.* Tout d'abord, le monomère comprenant la molécule de rose de Bengale devait être synthétisé. La chaîne du monomère doit comprendre une fonction polymérisable telle qu'une fonction vinylique. En ce sens, il a été choisi de faire réagir le rose de Bengale par substitution nucléophile sur le chlorure de 4-vinylbenzyle (CVB) dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) pour former une molécule « rose de Bengale vinylbenzyle », notée VB-RB. Cette dernière molécule est en effet potentiellement polymérisable par la présence de la fonction vinylique. La réaction est effectuée dans un ballon.

L'équation de réaction est présentée à la Figure 6.3. Une procédure expérimentale détaillée est disponible dans la section 'Information complémentaire' de l'article de Petrizza *et al.* [200]. On pourra relever un rendement de 97 % et le stockage du monomère VB-RB se fait au réfrigérateur à 4 °C.

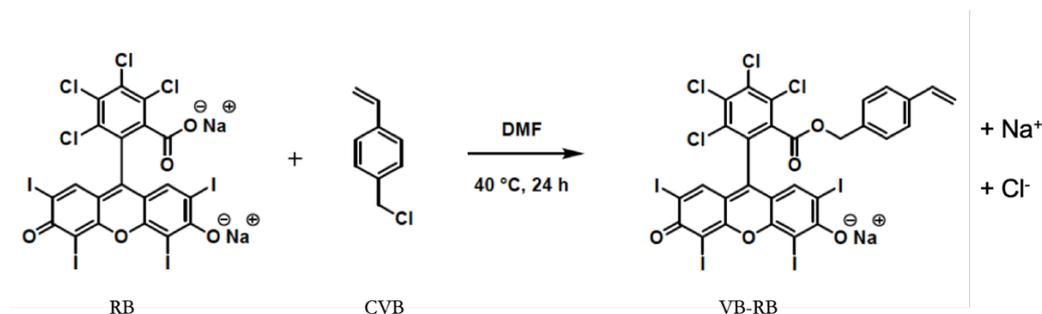
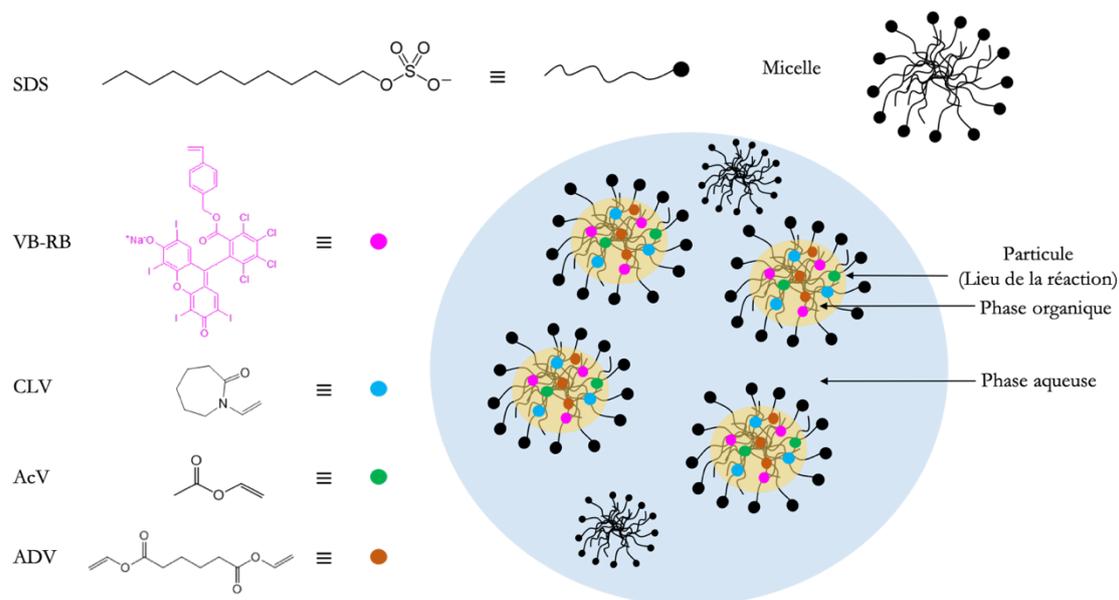


Figure 6.3. Équation de formation de VB-RB. Extrait de [200].

*Synthèse du polymère.* La seconde étape est l'étape de polymérisation du monomère VB-RB. La méthode employée a été la copolymérisation du monomère VB-RB en mini-émulsion (voir Figure 6.4), cette technique permettant efficacement la polymérisation de monomère(s) hydrophobe(s) dans une phase continue aqueuse comme le monomère VB-RB.

La réaction de polymérisation se déroule dans des volumes dits de particule qui constituent la phase organique, où chaque particule est contenue dans une structure micellaire. Le tensioactif pour la génération de micelles est le dodécyle sulfate de sodium (SDS). L'ensemble des systèmes réactionnels {particule + micelle} est dispersé dans la phase aqueuse qui constitue la phase continue. Une représentation schématique simplifiée de ces deux phases est proposée à la Figure 6.4.

L'adipate de divinyle (ADV) a été choisi comme monomère de réticulation pour établir la structure du réseau du polymère. Pour solubiliser correctement les deux entités organiques, ADV et VB-RB, un système de copolymérisation a été conçu. ADV et VB-RB sont mélangés à l'acétate de vinyle (AcV) et au N-caprolactame de vinyle (CLV) qui sont liquides à température ambiante. Le milieu formé par ajouts successifs des réactifs (voir Tableau 6.1) est agité au moyen d'une sonde à ultrason permettant la formation du système réactionnel émulsionné (voir Figure 6.4).



**Figure 6.4.** Représentation schématique simplifiée du système réactionnel de la copolymérisation en mini émulsion.

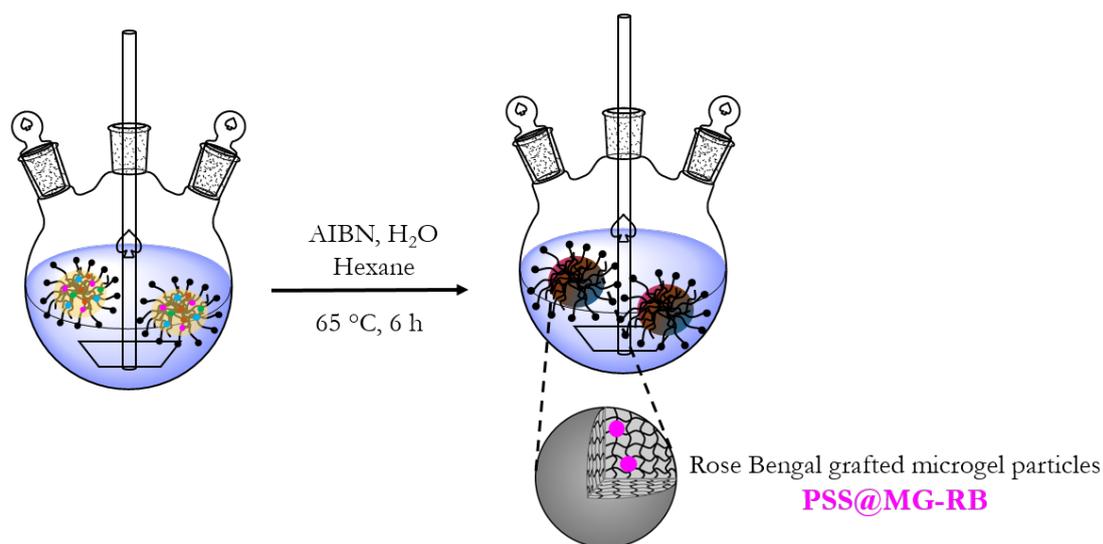
**Tableau 6.1.** Récapitulatif des composés chimiques du système de polymérisation.

<i>Phase</i>	<i>Composé chimique</i>	<i>Rôle</i>
Organique (dispersée)	AIBN	Amorceur radicalaire
	VB-RB, CLV et AcV	Co-monomères
	ADV	Monomère de réticulation
	Hexane	Solvant s'opposant à la déstabilisation (ouverture) des micelles par mûrissement d'Ostwald
	1,3,5-trioxane	Étalon interne pour le suivi analytique RMN
Aqueuse (continue)	SDS	Tensioactif
	NaHCO <sub>3</sub>	pH ≈ 5 Limitation de $\text{CLV} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cyclohexanone} + \text{Acétaldéhyde}$

La copolymérisation est effectuée dans un ballon (réacteur batch). De plus, le milieu réactionnel est (i) préalablement purgé en oxygène qui est un inhibiteur de radicaux, (ii) les ajouts d'hexane et de bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) permettent, respectivement, de stabiliser l'émulsion (prévention

du mûrissement d'Ostwald [201], [202]) et de limiter l'hydrolyse du CLV (voir Tableau 6.1). Le milieu est porté à 65 °C pour permettre l'activation de l'amorceur azobis(isobutyronitrile) (AIBN). Un schéma de la réaction de copolymérisation est proposé à la Figure 6.5.

Les objets polymériques ainsi formés peuvent être qualifiés de microgel (MG) dans la mesure où ils possèdent des réseaux de dimension microscopique et ont la propriété de gonfler en changeant de solvant. Ils seront notés par la suite PSS@MG-RB.



**Figure 6.5.** Schéma de réaction de la copolymérisation. Adaptée d'une présentation orale (via visio-conférence) donnée au LGC par Dr. S. Lacombe (Juin 2018).

Une proposition de la structure et de longueur de chaîne du polymère est difficile à énoncer dans la mesure où les réactivités des radicaux pouvant se former à partir des monomères n'ont pas été déterminées dans notre système de copolymérisation. Seulement, nous pouvons considérer le polymère formé comme un polyélectrolyte puisque le monomère RB était chargé négativement. PSS@MG-RB est donc un microgel à charge globale négative.

La conversion en monomères CLV et AcV est calculée par spectroscopie RMN du proton  $^1\text{H}$  (étalon interne 1,3,5-trioxane introduit préalablement), et a été estimée voisine de 35 %. La valeur du signal correspondant au monomère VB-RB n'était pas significative (incluse dans le bruit de fond) au regard de la quantité molaire introduite (voir Eq. (6.3)). La faible valeur de conversion est due à l'existence de phénomènes d'inhibition induits par VB-RB, encore mal expliqués. Il sera supposé par la suite que le nombre initial de moles de VB-RB, noté  $n_{\text{VB-RB},0}$  (mol), est complètement consommé au cours de la polymérisation, c'est-à-dire que la conversion est quantitative en monomère VB-RB, étant donné que le ratio molaire du monomère VB-RB par rapport aux autres monomères, notée  $N_{\text{VB-RB},0}$  (-), était au maximum égal à 0,70 %. Ceci sous-entend aussi que la réactivité du radical issu du monomère VB-RB serait plus importante que celle des autres radicaux susceptibles de se former au cours de la copolymérisation.

En fin de réaction, les monomères n'ayant pas réagi ont été systématiquement séparés du milieu réactionnel par dialyse (membrane de la société Spectrum Laboratories, Inc. avec un seuil de coupure à 3,5 kDa). Le milieu réactionnel est considéré séparé des monomères résiduels lorsque l'odeur de la phase aqueuse ne correspond plus à l'odeur caractéristique du vinyle. Le polymère PSS@MG-RB ainsi dialysé est conservé au réfrigérateur à 4 °C, dans l'eau.

Les conditions opératoires de la polymérisation ont été variées permettant d'obtenir plusieurs types de PSS@MG-RB. Deux paramètres ont été en particulier modifiés :

- Le ratio molaire de la quantité de réticulant ADV par rapport aux quantités de monomères introduites, noté  $N_{ADV,0}$  (%), définit comme

$$N_{ADV,0} = \frac{n_{ADV,0}}{n_{ADV,0} + n_{CLV,0} + n_{AcV,0} + n_{VB-RB,0}} \quad (6.2)$$

Où,  $n_{ADV,0}$  (mol),  $n_{CLV,0}$  (mol),  $n_{AcV,0}$  (mol) et  $n_{VB-RB,0}$  (mol) étaient, respectivement, les quantités de matière introduites de ADV, CLV, AcV et VB-RB.

En sachant que la molécule ADV est un monomère bifonctionnel, comptant ainsi pour deux fonctions, et les autres monomères comptant pour une fonction, plus la valeur de  $N_{ADV,0}$  augmente, plus le polymère est réticulé.

Deux valeurs de  $N_{ADV,0}$  ont été choisies : 8 % et 14 %.

- Le ratio molaire de la quantité de VB-RB par rapport aux quantités de monomères introduites, noté  $N_{VB-RB,0}$  (%), définit comme

$$N_{VB-RB,0} = \frac{n_{VB-RB,0}}{n_{ADV,0} + n_{CLV,0} + n_{AcV,0} + n_{VB-RB,0}} \quad (6.3)$$

L'augmentation du ratio  $N_{VB-RB,0}$  doit potentiellement conduire à augmenter le taux de greffage de molécules RB sur la matrice polymère. Trois valeurs de  $N_{VB-RB,0}$  ont été choisies : 0,70 %, 0,35 % et 0,13 %.

La nomenclature choisie pour introduire les paramètres  $N_{ADV,0}$  et  $N_{VB-RB,0}$ , selon cet ordre, dans la composition du microgel est PSS@MG-RB[ $N_{ADV,0}$ ,  $N_{VB-RB,0}$ ].

Le Tableau 6.2 montre les quatre photosensibilisateurs de type PSS@MG-RB[ $N_{ADV,0}$ ,  $N_{VB-RB,0}$ ] synthétisés et testés au cours de ces trois années de thèse.

**Tableau 6.2.** Récapitulatif des microgels synthétisés et nomenclature associée.

	0,14 %	0,35 %	0,70 %
8 %	Non synthétisé	Non synthétisé	PSS@MG-RB [8 % ; 0,70 %]
14 %	PSS@MG-RB [14 % ; 0,14 %]	PSS@MG-RB [14 % ; 0,35 %]	PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %]

Notons que la couleur du milieu réactionnel en fin de synthèse du PSS@MG-RB[14 % ; 0,14 %] est étonnamment orange alors que les autres types de microgel présentent une couleur rouge-rose, bien caractéristique de la couleur du monomère VB-RB (voir Figure 6.6).



**Figure 6.6.** Images illustrant le milieu réactionnel en fin de réaction de polymérisation de (à gauche), PSS@MG-RB[14 % ; 0,14 %], (au centre) de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] et (à droite) une solution aqueuse contenant un polymère synthétisé à partir du système {ADV + AcV + CLV} selon la méthode montrée à la Figure 6.4.

Petrizza *et al.* ont déterminé certaines propriétés - dans l'eau et dans l'éthanol - des différents photosensibilisateurs synthétisés [200]. Nous nous focaliserons dans ce mémoire sur celles des PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] qui ont été les PSS utilisés pour la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène en milliréacteurs.

Ainsi la différence majeure existant entre les deux photosensibilisateurs est le ratio  $N_{ADV,0}$  qui impliquerait une taille caractéristique différente, égale au diamètre si le PSS@MG-RB a une forme sphérique.

## 6.2. Caractérisation de PSS@MG-RB

La caractérisation des propriétés des PSS synthétisés est importante pour assurer une mise en œuvre correcte dans les photoréacteurs millistructurés continus et pour comprendre les résultats de conversion.

On s'attachera à la caractérisation des deux photosensibilisateurs supportés utilisés pour la photooxygénation, à savoir PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %]

On commencera par présenter les propriétés géométriques et les valeurs d'efficacité quantique de formation de l'oxygène singulet dans la section 6.2.1. La section 6.2.2. s'attachera à évaluer la contribution de la diffusion de la lumière dans des solutions contenant les PSS. Enfin, au regard des résultats de la section 6.2.2., une méthode de détermination du taux de greffage  $\mathcal{L}$  des PSS synthétisés sera montrée à la section 6.2.3.

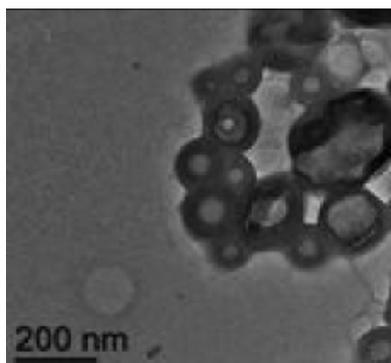
### 6.2.1. Caractéristiques géométriques et efficacité quantique

Une fois la polymérisation achevée, le milieu réactionnel est dialysé. En fin de dialyse, l'eau du milieu réactionnel est évaporée conduisant à la formation d'un film sec de microgel, qui est ensuite, dispersé dans une solution d'éthanol. Les solutions de microgels dans l'éthanol sont conservées dans le réfrigérateur à une température de 4 °C.

Nous disposons ainsi de différents lots d'environ 3 mg de PSS dans 60 mL d'éthanol.

Les propriétés présentées dans le Tableau 6.3 ont été obtenues dans l'éthanol.

D'abord, la microscopie électronique en transmission (TEM) (*réf* JEOL JEM 1400, voir Figure 6.7) a permis d'identifier une surface équivalente quasi-sphérique pour les deux PSS. Le protocole expérimental est présenté à l'Annexe 10. Il en résulte que la géométrie de ces deux PSS peut être raisonnablement assimilée à une sphère.



**Figure 6.7.** Cliché TEM de PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] après dialyse. Extrait de [200].

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), aussi appelée spectroscopie par corrélation de photon, qui utilise en particulier la relation de Stocke-Einstein permet de déduire un diamètre moyen hydrodynamique de la suspension en solution [26], [198], [203], [204]. Avec cette technique, le milieu doit être suffisamment dilué pour permettre une diffusion *simple* de la lumière. La procédure expérimentale associée est présentée à l'Annexe 10.

Le diamètre hydrodynamique moyen, noté  $D_{h, MG, EtOH}$  (m), correspondant à deux fois la distance moyenne (rayon) entre le centre de la particule et la surface de la double couche ionique est compris entre 200 nm et 300 nm. Le diamètre  $D_{h, MG, EtOH}$  de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] est d'environ 10 % inférieur à celui de PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %]. De plus, de par leur taille nanométrique, il est attendu que ces objets ne sédimentent pas ni ne colmateront lorsqu'ils seront transportés par la phase liquide dans les milliréacteurs, en particulier pendant un temps de séjour de l'ordre de la minute. En outre, un système de pompage type HPLC ou pousse-seringue devrait être adapté pour pomper la solution contenant les PSS, ce qui simplifie techniquement le montage expérimental.

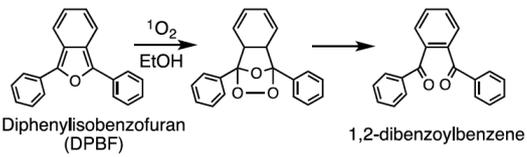
En mettant en suspension les PSS dans l'éthanol, un gain de volume par rapport à l'eau (appelé aussi *swelling ratio*), noté  $SR$  (-), de 1,3 a été mesuré. Ceci met en évidence que le polymère « gonfle » davantage dans l'éthanol, permettant ainsi de favoriser la diffusion des espèces et donc *a priori* statistiquement le nombre de molécules d'oxygène en contact avec les sites de rose de Bengale. De ce gonflement, est aussi attendue une diminution de l'indice de réfraction moyen des microgels, ce qui pourrait être un moyen d'améliorer l'absorption de la lumière en diminuant les phénomènes de diffusion<sup>4</sup>.

Enfin, les efficacités quantiques de production d'oxygène singulet  $\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  ont été déterminées au moyen d'un banc optique dédié. La procédure expérimentale détaillée est disponible à l'Annexe 10. Notons que comme la procédure expérimentale présentée à l'Annexe 10 ne prend pas en compte la diffusion de la lumière au sein de la solution, les valeurs déterminées de  $\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  possède probablement une incertitude (non renseignée). Ainsi, il a été montré dans l'éthanol que

<sup>4</sup> L. A. Lyon, M. Zhiyong, N. Neetu, A. Sorrell, D. Courtney, A-S. John. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 865.

$\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  est égale à 0,27 pour le PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et à 0,35 pour le PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %]. Même s'ils sont inférieurs à ceux de la molécule de rose de Bengale ( $\sim 0,75 \text{ mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$  dans l'éthanol), ces valeurs restent conséquentes [205]. Le polymère PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] possède une efficacité  $\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  environ 20 % plus grande.

**Tableau 6.3.** Propriétés physico-chimiques et photophysiques des deux PSS@MG-RB dans l'éthanol. De plus amples détails sont fournis dans la référence [200]. <sup>A</sup>valeur vérifiée quasiment constante sur un an.

<i>Analyse dans l'éthanol</i>	PSS@MG-RB [8 % ; 0,70 %]	PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %]	Référence de l'appareil/équation
$D_{h, MG, EtOH}$ (nm)	247	205	Diffusion dynamique de la lumière (DLS). Réf. Malvern Nano ZS instrument. $C_{MG,0}^* = 0,05 \text{ g.L}^{-1}$
Taux de gonflement SR (-)	1,3	1,3	$SR = \frac{(R_{h, MG, EtOH})^3}{(R_{h, MG, H_2O})^3}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>R_{h, MG, H_2O}</math> (m), rayon hydrodynamique du MG mesuré dans l'eau par DLS.</li> <li>- <math>R_{h, MG, EtOH}</math> (m), rayon hydrodynamique du MG mesuré dans l'éthanol par DLS.</li> </ul>
$^A\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$ ( $\text{mol.mol}_{\text{photon}}^{-1}$ )	0,27	0,35	Réactions utilisées pour déterminer l'efficacité de production de l'oxygène singulet (voir Annexe 10)  <p style="text-align: center;">Diphenylisobenzofuran (DPBF) <span style="margin-left: 150px;"></span> 1,2-dibenzoylbenzene</p>

## 6.2.2. Évaluation du phénomène de diffusion de la lumière par les PSS

### 6.2.2.1. Méthode employée

Afin d'estimer la contribution du phénomène de diffusion de la lumière dans la solution de microgels qui est probablement de type Mie, il est nécessaire de connaître le pourcentage de l'intensité radiante qui est rétrodiffusée.

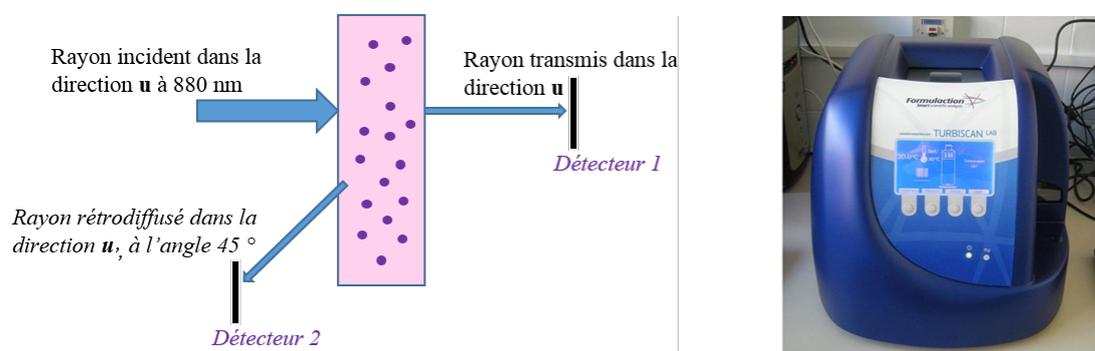
Une validation quant à l'existence du phénomène de diffusion est possible expérimentalement. Une méthode est d'acquérir le pourcentage de lumière rétrodiffusée dans une direction et un angle donné.e.s qui est noté  $I_p^{\%}$  (-). En effet, si le phénomène de diffusion est absent (ou largement négligeable) alors la valeur de  $I_p^{\%}$  est nulle (ou inférieure à 5 %).

L'appareil Turbiscan Lab de la société Formulaction® (dont nous avons pu disposer durant une semaine grâce à la fédération de recherche FERMaT (CNRS FR3089) et l'UMS TWB (UMS3582), permet de caractériser optiquement des solutions concentrées de colloïdes.

Il est possible de réaliser deux types de mesures, comme illustré à la Figure 6.8 ;

- i. la mesure du *pourcentage* de l'intensité radiante transmise à un angle de  $180^\circ$ , noté  $I_{T180}^{\%}$  (-), dans la direction d'incidence  $\vec{u}$  et,
- ii. la mesure du *pourcentage* de l'intensité radiante rétrodiffusée à un angle de  $45^\circ$  par rapport à la direction d'incidence  $\vec{u}$ , noté  $I_{p45}^{\%}$  (-), dans la direction  $\vec{u}'$ .

Le principe du Turbiscan Lab est le suivant : un rayon incident à 880 nm (DEL infrarouge à émission de type Lambertienne) balaie la hauteur de la cuve, notée  $H_c$  (m), de 0 à 40 mm. Des balayages sont effectués toutes les 5 min pendant 24 h, permettant d'acquérir les profils temporels de  $I_{T180}^{\%}$  et de  $I_{p45}^{\%}$  à différentes hauteurs  $H_c$ . Grâce à ces profils, il est possible de vérifier si le milieu est stable.



**Figure 6.8.** (à gauche) Schéma des positions des détecteurs dans l'appareil afin de mesurer l'intensité transmise et rétrodiffusée et (à droite) photographie de l'appareil Turbiscan Lab.

*Étalonnage de l'appareil* [199]. Les niveaux de transmission  $I_{J_{180}}^{\%}$  et de rétrodiffusion  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  mesurés sont définis par rapport au flux lumineux transmis à travers une cuve remplie d'eau distillée ou au flux lumineux rétrodiffusé par une suspension aqueuse non absorbante de sphères de latex Estapor monodisperses (diamètre moyen non renseigné). Ces étalons externes ont été choisis respectivement pour leur caractère transparent ou fortement diffusif et correspondent ainsi à un niveau de transmittance ou de rétrodiffusion de 100 %. Par ailleurs, en amont, la mesure du flux transmis ou rétrodiffusé par un barreau de téflon noir purement absorbant permet de définir le niveau zéro.

*Expériences.* Deux types d'expérience ont été effectués. Les solutions ont été préparées à partir d'une dissolution d'une masse de microgels présent sous forme d'un film, pesée au moyen d'une balance de précision au dixième de milligramme, dans 25 mL d'éthanol. Les solutions sont confectionnées dans une fiole jaugée de 25 mL de classe A. Avant introduction dans l'appareil, les solutions sont préalablement agitées dans un bain à ultrasons pendant 30 min.

### ***Expérience 1.***

- Une solution est préparée à  $C_{MG,0}^* = 0,474 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] [*solution A*]. L'absorbance mesurée à 569 nm dans le spectrophotomètre à double faisceau, Shimadzu UV-1800 instrument, dans une cuve d'épaisseur 1 cm, est d'environ 10.
- Une solution à  $C_{MG,0}^* = 0,0474 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] [*solution B*] qui est une dilution au dixième de la *solution A*. Ce taux de dilution permet d'obtenir une absorbance égale à 1,3 à 569 nm dans le spectrophotomètre, typiquement l'ordre de grandeur des absorbances utilisées en milliréacteur lors de la mise en œuvre des réactions de photooxygénation avec les microgels (voir les sections 6.2. et 6.3.).

En supposant une masse volumique comprise entre  $1,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et  $1,4 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (valeur de masse volumique de LATEX présente dans la base de donnée de Malvern Nano ZS Instrument), la fraction volumique de particules, notée  $N_p$  (-), définie comme le ratio du volume équivalent en polymère sur le volume de la solution, des solutions A et B est comprise entre 0,022 % et 0,017 % et entre 0,0022 % et 0,0017 %, respectivement.

***Expérience 2.*** Ces analyses ont été répétées à  $C_{MG,0}^* = 0,08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour différents microgels PSS@MG-RB[14 % ; 0,14 %], PSS@MG-RB[14 % ; 0,35 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], durant 5 h (voir Tableau 6.3 pour les références des microgels). Ces PSS se différencient par la quantité de VB-RB initialement introduite pour la synthèse par rapport aux quantités de monomères introduites (ratio  $N_{VB-RB,0}$  (Eq. (6.3))).

En supposant le même intervalle de masse volumique, les fractions volumiques  $N_p$  sont comprises entre 0,0030 % et 0,0039 %.

### 6.2.2.2. Résultats des expériences dans le Turbiscan Lab

Résultats de l'expérience 1 (PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %]). Plusieurs observations majeures peuvent être effectuées (voir Annexe 13 pour les courbes) :

- *Observation 1.* La valeur de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  n'est pas nulle pour les deux solutions ; elle est en moyenne égale à 14 % pour la *solution A* et égale à 17 % pour la *solution B*. La valeur de  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  est en moyenne égale à 40 % et 85 %, respectivement pour la *solution A* et pour la *solution B* (10 fois moins concentrée).
- *Observation 2.* Les valeurs de  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  et de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  peuvent être considérées constantes sur toute la hauteur de la cuve  $H_c$  pour un temps d'acquisition donné, en ne prenant pas en compte les effets de bord (entre 0 et 2 mm pour la borne inférieure - bas de la cuve - et entre 38 mm et 40 mm pour la borne supérieure - haut de la cuve -).
- *Observation 3.* Les valeurs de  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  et de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  augmentent au cours du temps d'échantillonnage. La valeur de  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  augmente respectivement pour la *solution A* et la *solution B*, de 40 % et de 10 %, entre l'instant initial et final ( $t + 24$  h). Et, la valeur de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  augmente respectivement pour la *solution A* et la *solution B*, de 7 % et de 2,5 %, entre l'instant initial et final. Les quantités  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  et  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  augmentent donc lorsque la fraction volumique en particule augmente (*i. e.* lorsque la concentration massique augmente).

L'*observation 1* montre clairement que la quantité  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  est supérieure à la quantité  $I_{\rho_{45}}^{\%}$ . Et comme ces deux dernières quantités augmentent avec la fraction volumique d'après l'*observation 3*, la grandeur prépondérante pour les analyses est  $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$  ; on dit alors que le milieu est transparent [199]. *De facto*, une interprétation des évolutions de la grandeur  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  dans le but d'identifier un phénomène physico-chimique (sédimentation, agrégation) au sein des deux solutions A et B n'est pas faisable. Cependant, la valeur de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  étant supérieure à 10 % met en évidence un phénomène de diffusion de la lumière non négligeable à 45 ° dans les deux solutions. Toutefois, ce résultat reste à prendre avec précaution pour la *solution B*. En effet, la fraction volumique de particule étant faible (inférieure à 0,01 %) et le milieu relativement transparent ( $I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%} > 80$  %), il est probable qu'une partie des photons détectés à l'arrière de la cuve proviennent de la réflexion aux parois du tube, l'étalonnage de l'appareil ne contribuant pas à éliminer ces effets de réflexion aux parois *a priori*.

L'*observation 2* suggère une absence de phénomène de sédimentation (ou de crémage) pour les deux solutions qui, dans le cas contraire, aurait été mis en évidence par une augmentation (ou une diminution) significative de  $I_{\mathcal{T}180}^{\%}$  au voisinage du haut de cuve (ou du bas de cuve) durant la durée d'expérience. Le haut de cuve est considéré entre 35 mm et 38 mm et le bas de cuve entre 2 mm et 5 mm.

Les interprétations de l'*observation 3* n'ont pu être établies qu'à partir de l'évolution de  $I_{\mathcal{T}180}^{\%}$  d'après l'*observation 1*. L'augmentation de  $I_{\mathcal{T}180}^{\%}$  montre que le milieu des deux solutions s'éclaircit. Après discussion avec des spécialistes des milieux colloïdaux (Dr. M. Tourbin et Dr. C. Frances, LGC UMR 5503), cette évolution croissante de la transmission serait la conséquence d'un grossissement de la taille des particules durant la durée d'expérience [199] ; ce qui semblerait indiquer la présence d'un phénomène d'agrégation dans les solutions. Notons que sur une période de 24 h, la vitesse d'agrégation n'est pas suffisante pour atteindre la taille critique de particule pour la sédimentation. Cette information est positive dans la mesure où les temps de séjour dans les photoréacteurs millistructurés continus sont de l'ordre de la minute ou de la seconde. Par ailleurs, en augmentant la concentration massique en PSS@MG-RB, il est possible que la taille critique de sédimentation puisse être atteinte plus rapidement, ce qui permettrait de récupérer plus aisément ces PSS@MG-RB en sortie de photoréacteurs milli-structurés continus. Des études plus poussées devront être conduites dans ce sens à l'avenir.

Résultats de l'expérience 2. La valeur de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  est systématiquement supérieure à 14 % (voir Tableau 6.4). La diffusion de la lumière était donc présente dans les trois solutions ayant une concentration massique de 0,08 g.L<sup>-1</sup>. Et comme précédemment, au regard de la valeur de la transmittance à 180 ° ( $\approx 80\%$ ) et de  $N_p$  ( $\approx 0,0035\%$ ), il est probable qu'une partie des photons détectés à l'arrière de la cuve proviennent de la réflexion aux parois du tube.

En conclusion, le pourcentage de la lumière rétrodiffusée détecté par l'appareil est environ égal à 15-20 % pour les solutions colloïdales testées où une fraction de ce pourcentage pouvait représentée une proportion de photons réfléchis. Les mesures ont aussi indiqué la présence d'un phénomène naissant d'agrégation qui pourrait perturber la stabilité des solutions colloïdales (voir section 6.3.1.).

**Tableau 6.4.** Expérience dans l'appareil Turbiscan Lab. Valeurs de  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  (%) à l'état initial et final à 20 mm de hauteur les trois types de microgel.

PSS	Masse de PSS (mg)	$C_{MG,0}^*$ (g.L <sup>-1</sup> )	$I_{\rho_{45}}^{\%}$ (%) à t = 0 et à $H_c = 20$ mm	$I_{\rho_{45}}^{\%}$ (%) à t = 5 h et à $H_c = 20$ mm	$I_{\mathcal{T}_{180}}^{\%}$ (%) à t = 5 h et à $H_c = 20$ mm
PSS@MG-RB [14 % ; 0,13 %]	2,12	0,084	20	20	90
PSS@MG-RB [14 % ; 0,35 %]	2,36	0,094	15	18	85
PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %]	2,18	0,087	18	18	85

### 6.2.2.3. Perspectives pour identifier correctement l'absorbance de la solution colloïdale

On déduit de ce qui précède qu'il n'est probablement pas possible de négliger la diffusion de la lumière dans les solutions de microgels et donc qu'elle devrait être considérée dans l'équation de transfert radiatif (Eq. (1.46)). Une mesure de l'absorbance au moyen d'une sphère d'intégration, permettant l'acquisition d'une mesure d'absorbance à 360 °, pourrait venir renforcer le propos [206], [207].

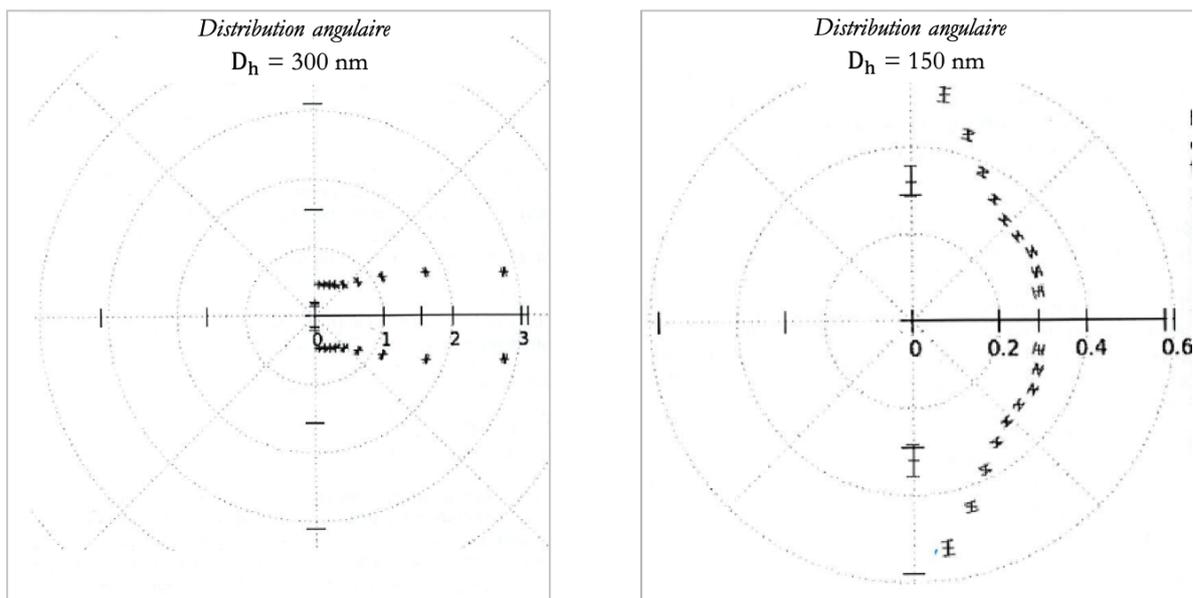
Après discussion avec des spécialistes de transfert radiatif (*cf.* Pr. J-F. Cornet et Dr. J. Dauchet, Institut Pascal UMR6602, Clermont-Ferrand), la méthode rigoureuse pour arriver à quantifier l'absorbance doit être basée sur l'utilisation des dernières avancées en modélisation des transferts radiatifs, qui inclut différentes étapes :

- Détermination d'un modèle décrivant les propriétés optiques du microgel (*e. g.* indice de réfraction) ;
- Détermination de leurs propriétés radiatives (*e. g.* coefficient d'extinction molaire) par la résolution des équations de Maxwell en supposant une forme sphérique de microgel et connaissant la distribution en taille des microgels
- Mesure expérimentale de  $I_{\lambda,\rho}$  et  $I_{\lambda,\mathcal{T}}$  à 360 ° au moyen d'une sphère d'intégration pour accéder au profil de la fonction de phase  $P_\lambda$  composant la fonction  $J_\lambda$  (Eq. (1.45)).
- Résolution de l'équation de transfert radiatif (Eq. (1.46)) en posant et en déterminant proprement les conditions aux limites pour avoir la fonction  $I_\lambda$  (définition des limites géométriques du système, actinométrie, *etc.*)

Par la modélisation, il sera possible de dissocier les contributions de l'absorbance et de la diffusion. La méthodologie [ $a \rightarrow d$ ] présentée ci-dessus constitue un axe de recherche important au sein de l'Institut Pascal. Mettre en place une telle méthodologie dans le cadre de ce doctorat était inenvisageable (du développement du système d'équations à celui de la simulation numérique). Néanmoins, il serait possible à l'avenir de poser rigoureusement les bases théoriques (système d'équations et conditions aux limites) en s'inspirant de travaux réalisés avec une suspension de  $\text{TiO}_2$  [140], [141] et de modèles physiques et formalismes mathématiques déjà rigoureusement posés [134], [145].

Néanmoins, une première résolution des équations de Maxwell usant l'approche de Lorenz-Mie a été réalisée à l'Institut Pascal par Dr. J. Dauchet, en considérant une solution de colloïdes non absorbants (ce qui n'est réellement pas le cas) et sphériques pour une valeur de  $N_p$  égale à 0,0045 %, irradiée par une lumière à 550 nm sur une distance de 1 cm. Deux diamètres de particule dans le même ordre de grandeur que ceux des PSS synthétisés (voir Tableau 6.3) ont été considérés ; 150 nm et 300 nm. Les résultats présentés à la Figure 6.9. regroupent

- La valeur (en %) de la transmittivité à  $180^\circ$ , c'est-à-dire de la proportion des photons détectée dans la direction d'incidence ;
- La valeur (en %) de la transmittivité hémisphérique, c'est-à-dire de la proportion des photons diffusés vers l'avant à tous angles ;
- La valeur (en %) de la réflectivité hémisphérique, c'est-à-dire de la proportion des photons diffusés vers l'arrière ;
- La distribution angulaire des directions des photons diffusés vers l'avant, à l'exception des photons transmis à  $180^\circ$ .



$D_h$ (nm)	300	150
Transmittivité à $180^\circ$	42 %	74 %
Transmittivité hémisphérique	91 %	90 %
Réflectivité hémisphérique	9 %	10 %

**Figure 6.9.** Quelques propriétés optiques de solutions colloïdales issues de la résolution des équations de Maxwell par l'approche de Lorenz-Mie (calculs réalisés par Dr. J. Dauchet, Institut Pascal).

On constate une diffusion vers l'avant aux faibles angles pour des particules de 300 nm alors que les particules diffusent dans tout le plan pour des particules de 150 nm. Ainsi, la directivité des photons diffusés vers l'avant varie significativement avec le diamètre de la particule, montrant ainsi une forte dépendance de diffusion de la lumière à la géométrie de la particule. De plus, pour les deux cas, les calculs montrent que 10 % de la lumière incidente est rétrodiffusée. Cette valeur est environ deux fois moins élevée que celle déduite des mesures dans le Turbiscan Lab.

Ce premier travail de modélisation des propriétés optiques des colloïdes, qui devra être approfondi, permet de constater, une fois de plus, que la diffusion de la lumière ne peut pas être négligée.

### 6.2.3. Détermination du taux de greffage $\mathcal{L}$

Des valeurs du taux de greffage dit théorique ont été proposées par les collègues de l'IPREM de Pau. Les calculs sont basés sur les hypothèses suivantes ; (i) la totalité du monomère VB-RB est greffée sur la matrice polymère au cours de la copolymérisation, (ii) la liaison entre le monomère VB-RB et la chaîne polymérique est irréversible, c'est-à-dire qu'aucun site RB n'est perdu au cours des manipulations de caractérisation. Selon le lot de PSS formé (c'est-à-dire selon la valeur de la conversion finale en CLV et AcV), la valeur théorique de  $\mathcal{L}$  est comprise entre 130 et 200  $\mu\text{mol}_{\text{RB}}\cdot\text{g}$

$^{1}\text{MG}_{\text{sec}}$  pour PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %] et comprise entre 180 et 240  $\mu\text{mol}_{\text{RB}}\cdot\text{g}^{-1}\text{MG}_{\text{sec}}$  pour PSS@MG-RB [8 % ; 0,70 %], ce qui est du même ordre de grandeur, voire supérieure, aux particules commerciales de Sensitox®.

Les calculs précédents étant basés sur des approximations qui restent pleinement à vérifier, des mesures expérimentales du taux de greffage ont été mises en œuvre.

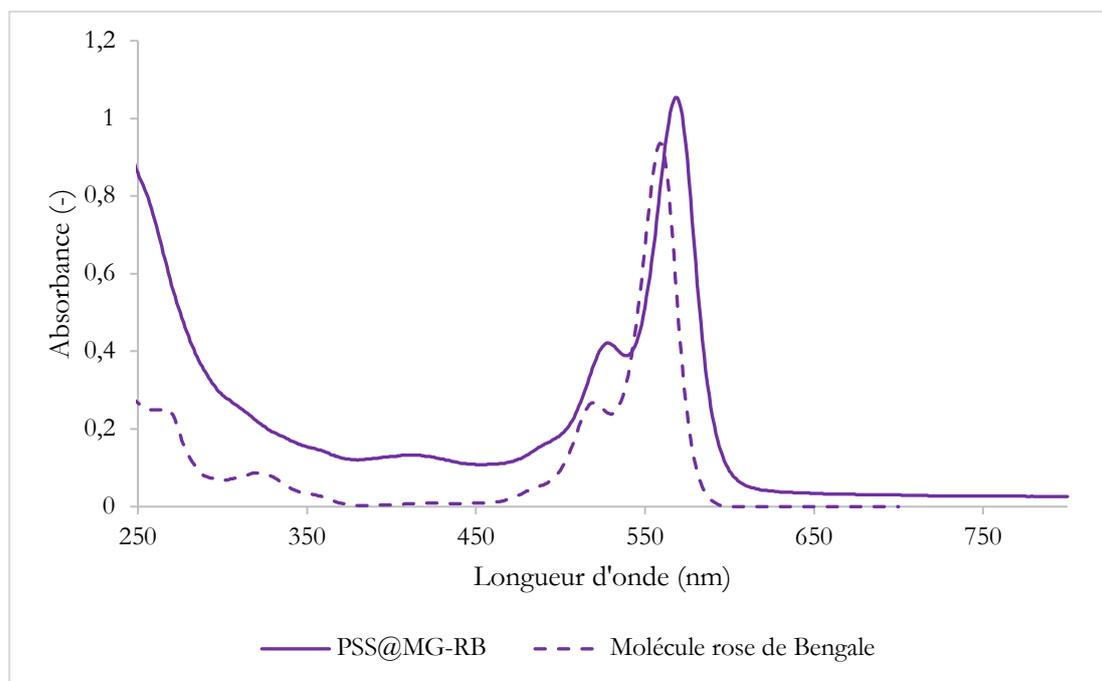
La méthode classiquement utilisée consiste à déterminer l'absorbance puis à en déduire la concentration en RB (en supposant inchangé le coefficient d'absorption). Or, d'après les conclusions de la section 6.2.2.3. (existence de phénomènes de diffusion significatifs), la loi de Beer-Lambert ne peut plus être appliquée dans la solution colloïdale. Il en résulte qu'il ne va pas être possible de déduire de l'absorbance mesurée la concentration en rose de Bengale, soit la valeur de  $\mathcal{L}$ , ni dans la solution initiale ni au cours de la réaction de photooxygénation.

Ceci a été un véritable frein (voire un coup dur !) en vue de la mise en œuvre de ces PSS en milliréacteurs. Les mesures préliminaires de contribution du phénomène de diffusion (section 6.2.2.) ont donc été une invitation à revisiter la stratégie d'obtention expérimentale du taux de greffage.

Dans le présent travail, en guise d'alternative, une méthode « chimique » a été tentée, pour doser les atomes d'iode des molécules de rose de Bengale contenue dans les suspensions de colloïde, et d'en déduire la concentration en RB dans le polymère. A cet effet, la technique de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) a été identifiée pertinente car elle permet de détecter des concentrations très faibles, allant jusqu'à une partie par mille milliard ( $10^{-12}$ ). Ces analyses ont été sous-traitées à un laboratoire privé d'analyse Toulousain. Une méthode pour le dosage d'iode dans des microalgues ayant déjà été développée par ce laboratoire, elle a servi de base pour définir le protocole de préparation des échantillons. Les résultats de dosage sont reportés à l'Annexe 12. Malheureusement, au regard des résultats obtenus pour le dosage de l'iode dans la molécule de RB, les analyses proposées se sont avérées inexploitable. En effet, le nombre de moles déterminé par la méthode ICP-MS était significativement différent (plus de 50 % d'écart) du nombre de moles calculé connaissant la masse initialement mesurée de RB lors de la préparation de l'échantillon (solution de RB soluble). Un développement spécifique de la préparation d'échantillon (*i. e.* minéralisation) et de la méthode analytique d'ICP-MS (*i. e.* paramètres instrumentaux) semble incontournable pour poursuivre dans cet axe. C'est une démarche coûteuse (sous-traitance) et peu adaptée à la masse de nos lots de MG. Face à cet échec, nous avons dû nous contenter *d'une estimation de l'absorbance qui représentera une grandeur moyenne caractéristique de notre milieu en condition de photooxygénation.*

Enfin, un spectre d'absorption d'une solution de PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %] à 0,05  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  est représenté à la Figure 6.10. On observera d'une part que le maximum d'absorption est légèrement décalé par rapport à celui de la molécule RB soluble, à 569 nm au lieu de 557 nm (effet bathochrome).

Cela montre que l'entité PSS@MG-RB a des niveaux énergétiques différents de celui de l'espèce rose de Bengale soluble. D'autre part il existe une absorbance non nulle pour les longueurs d'onde supérieures à 650 nm et pour les longueurs d'ondes comprises entre 375 nm et 450 nm. Ces différences sont probablement liées à la présence de la matrice de polymère et/ou aux phénomènes de diffusion de la lumière.



**Figure 6.10.** Spectre d'absorbance d'une solution de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] à  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$  et d'une solution de rose de Bengale soluble à  $9,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $\delta = 1 \text{ cm}$  (cuve en quartz) et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les caractérisations ainsi réalisées ont permis de qualifier les PSS@MG-RB en termes de forme, de taille et d'efficacité quantique de formation d'oxygène singulet. La caractérisation en termes de taux de greffage a été impossible, à l'exception d'ordre de grandeur théorique. Force est donc d'admettre que la quantité molaire initiale (ou flux molaire en entrée) exacte en RB lorsque des PSS@MG-RB sont introduits dans les photoréacteurs millistructurés continus n'est alors pas accessible pour le moment. Il sera donc important de garder à l'esprit que les valeurs d'absorbances dans le cas des suspensions de PSS@MG-RB sont faussées par des effets de diffusion : autrement dit, une absorbance identique dans les cas solubles et supportés n'implique pas une concentration en rose de bengale identique. Ceci n'est pas une configuration confortable pour comparer de manière rigoureuse les cas solubles et supportés. Malheureusement, nous n'avons pas eu d'autre choix que de composer qu'avec cette inconnue, et de considérer qu'à défaut d'être similaires, les concentrations en RB étaient du même ordre de grandeur à même absorbance.

Ainsi, dans la suite, l'absorbance des solutions contenant les PSS@MG-RB sera déduite d'une mesure à 569 nm par spectrophotométrie, notée  $A_{569}$  (-). On supposera que PSS@MG-RB est suffisamment

bien solvaté par l'éthanol pour considérer son indice de réfraction égal à celui de l'éthanol ; ce qui conduit à

$$\varepsilon_{569,\text{PSS@MG-RB}} = \varepsilon_{557,\text{RB}} = 1.09 \times 10^5 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (6.4)$$

L'égalité posée à l'Eq. (6.4) permet de comparer une concentration initiale en RB (solution homogène) à une concentration initiale en RB d'une solution colloïdale.

On va ainsi dans la suite du Chapitre présenter les résultats de photooxygénation utilisant comme PS les PSS@MG-RB synthétisés.

### 6.3. Photooxygénation dans les photoréacteurs milli-structurés continus en présence de PSS@MG-RB synthétisés

Tout d'abord, un lent phénomène d'agrégation a été observé sur une durée de 24 h (voir *Expérience 1*, section 6.2.2.2.), qui pourrait induire des légères instabilités de la solution colloïdale après la solubilisation du PSS dans l'éthanol, et traduirait une inhomogénéité de la distribution des particules dans la solution initiale. *De facto*, une procédure expérimentale a été conçue pour approcher au mieux une distribution monodisperse homogène dans les solutions initiales pour la photooxygénation. Cela sera montré à la section 6.3.1.

Ensuite, les résultats de photooxygénation réalisée dans le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$  (échelle laboratoire) et le photoréacteur  $Ph_{G1}$  (mésos-échelle) seront montrés respectivement à la section 6.3.2. et à la section 6.3.3.

#### 6.3.1. Conditionnement des PSS@MG-RB avant mise en œuvre dans les photoréacteurs milli-structurés continus

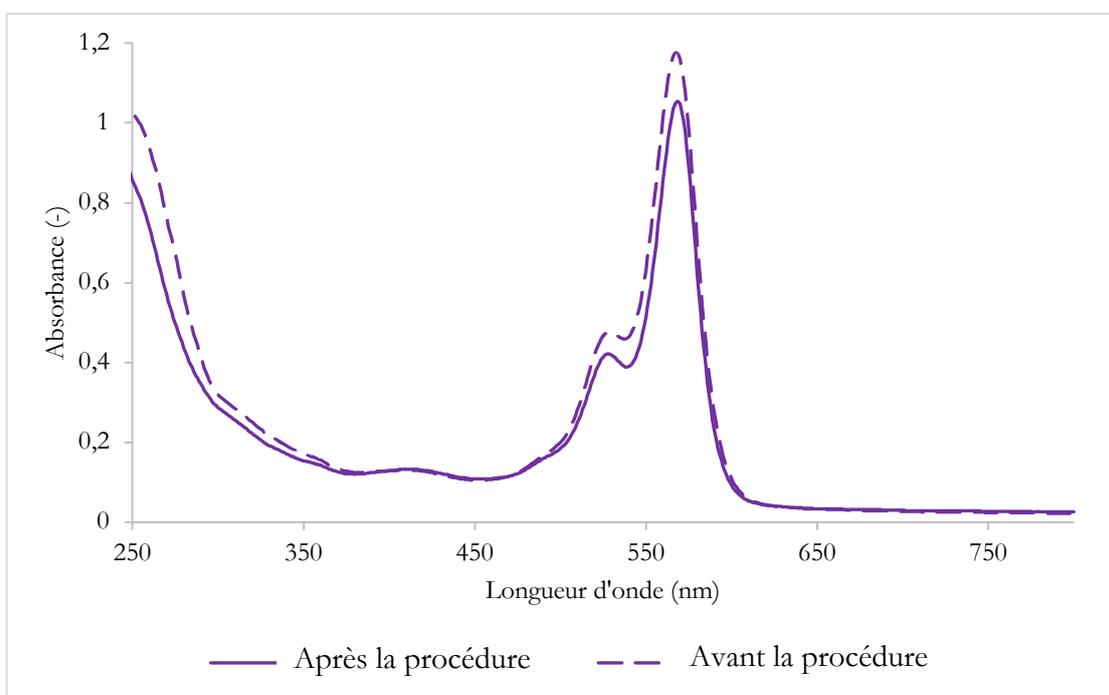
Il a été choisi d'appliquer systématiquement une procédure de « conditionnement », des suspensions colloïdales avant toute mise en œuvre en milli-réacteurs.

Cette procédure de conditionnement » est composée de trois étapes :

- déposer la solution dans un bain à ultrason pendant 30 min (référence : Branson 92, moitié de puissance)
- puis, de faire circuler la solution dans le milli-réacteur spiralé  $Ph_{Sp}$  en présence d'un écoulement de type Taylor. Par cette étape, il est attendu que les contraintes hydrodynamiques régnant au sein de la phase liquide apportent suffisamment d'énergie pour rompre les interactions établies au sein des agrégats naissants.

- enfin de mesurer l'absorbance dans le spectrophotomètre Shimadzu dans une cuve de 1 cm (irradiation en simple faisceau).

L'idée sous-jacente est de garantir le plus possible des états initiaux de dispersion sensiblement identiques entre expériences, étant donné que les propriétés radiatives et optiques des agrégats de PSS peuvent être clairement différentes de celles des PSS isolés. Pour s'en convaincre, une comparaison de spectres d'absorption des solutions avant/après la procédure de « conditionnement » a été faite. La Figure 6.11 présente deux spectres ; le spectre d'absorption d'une solution colloïdale après un séjour de 2 mois dans le réfrigérateur et celui de la même solution où la procédure de « conditionnement » a été appliquée. On observe clairement que le spectre d'absorption après la procédure est différent de la solution initiale ; typiquement l'absorbance à 569 nm diminue, et dans l'exemple (Figure 6.11) passe de 1,18 à 1,03.



**Figure 6.11.** Spectre d'absorbance d'une solution de de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] à 0,05 g.L<sup>-1</sup> mesurée avant et après la procédure de « conditionnement ».  $\delta = 1$  cm (cuve en quartz) et T = 25 °C.

### 6.3.2. Photooxygénation dans le photoréacteur spiralé $Ph_{Sp}$ [échelle du laboratoire]

Une fois appliqué le protocole de conditionnement, plusieurs expériences de photooxygénation ont été menées dans le photoréacteur spiralé afin d'établir

- Une comparaison des cinétiques de photooxygénation dans les cas où le même PSS@MG-RB est utilisé, mais à des âges différents par rapport au moment où ils ont été synthétisés, c'est-à-dire pour différents temps de stockage (voir section 6.3.2.1).
- Une comparaison des cinétiques de photooxygénation avec le rose de Bengale solubilisé dans le milieu réactionnel : réaction en phase liquide homogène *versus* réaction en phase liquide hétérogène (voir section 6.3.2.2).
- Une comparaison des niveaux de photo-dégradation, en conditions réactives, entre le rose de Bengale solubilisé dans le milieu réactionnel et les PSS@MG-RB (voir section 6.3.2.3).
- Une vérification de la réutilisation des PSS@MG-RB après plusieurs cycles de photooxygénations (voir section 6.3.2.4).

Dans ces expériences, le gaz utilisé est l'air. La concentration initiale en  $\alpha T$  est égale à  $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$  ou à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le ratio  $q$  est égal à 5 et le ratio  $f$  égal à 0,5 ou 1,5. Deux densités de flux de photon  $q_r$  ont été choisies (lumière jaune),  $1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $2134 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les absorbances à 569 nm des milieux réactionnels dans le microréacteur ont été choisies plutôt faibles car seules quelques centaines de milligrammes de microgel ont été synthétisés : elles ont varié de 0,05 à 0,5.

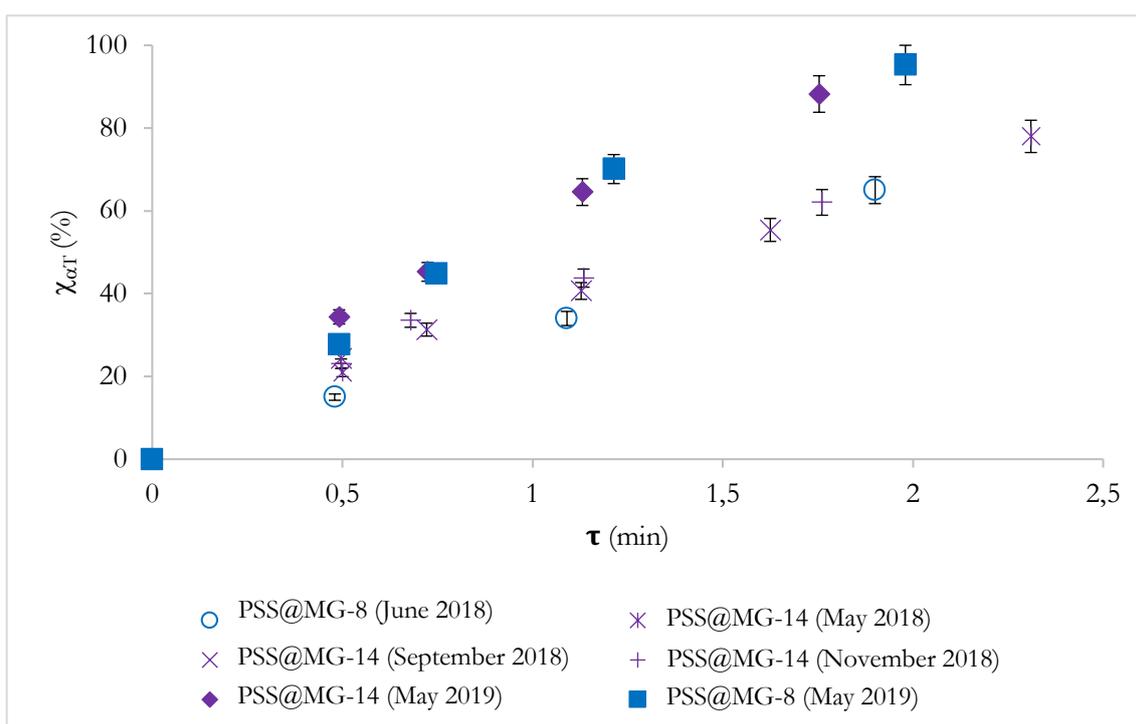
Pour rappel, le trajet optique caractéristique  $\bar{\delta}$  du tube du photoréacteur  $Ph_{Sp}$  est considéré égal à 1 mm (voir Table 2.6).

#### 6.3.2.1. Comparaison de cinétiques entre PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %]

Des réactions de photooxygénation employant les microgels PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] ayant différents âges (*i. e.* différents temps de stockage depuis leur synthèse) ont été effectuées dans l'objectif de détecter une possible variation de réactivité qui mettrait en exergue des évolutions de propriétés dans le temps. Ainsi, des expériences ont été réalisées durant les mois de mars, juin, septembre et novembre en 2018 et en mai 2019. Les Figure 6.12 et Figure 6.13 regroupent les résultats obtenus de conversion en  $\alpha T$  pour les deux microgels pour respectivement une absorbance de  $A_{569}$  égale à 0,1 et à 0,05

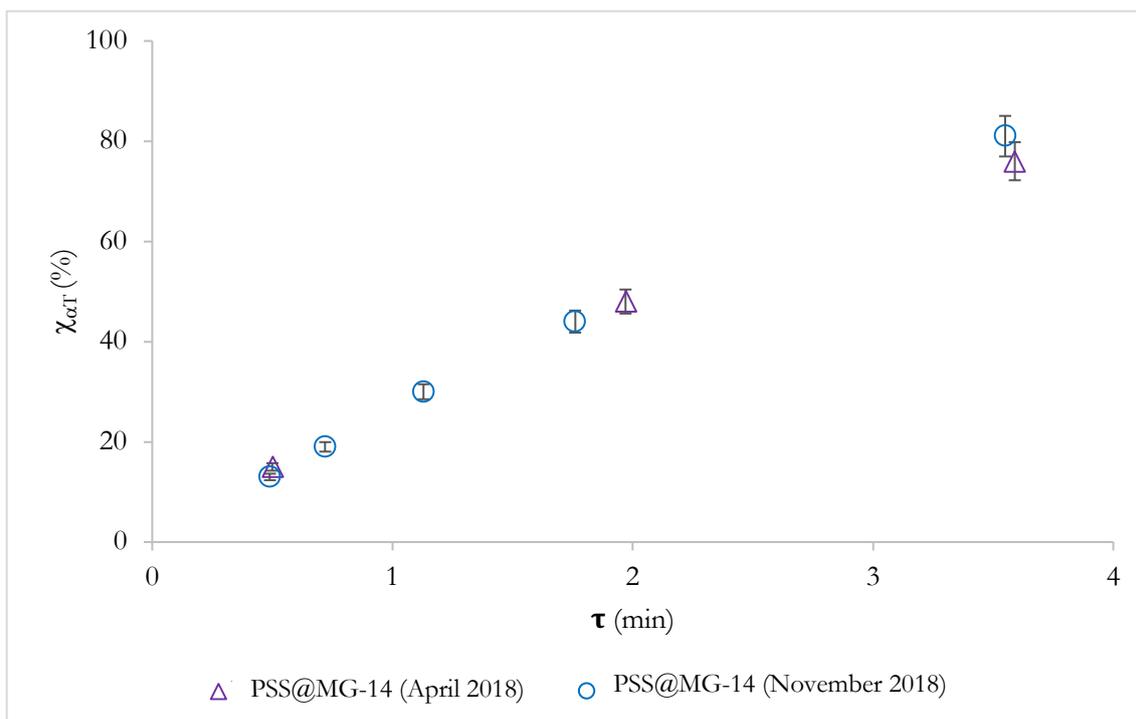
La concentration initiale en  $\alpha$ -terpinène  $C_{\alpha T,0}$  est égale à  $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$ , le ratio  $q$  environ à 5 et la densité de flux de photon reçu  $q_r$  égale à  $1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (lumière jaune [450 ;600] nm).

Premièrement, sur l'année 2018 (de mai à novembre), pour une absorbance fixée ( $A_{569} = 0.1$ ), la Figure 6.12 montre que les microgels PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] ont des cinétiques de réaction similaires. Ce résultat est quelque peu surprenant dans la mesure où les valeurs de rendements quantiques de production de l'oxygène singulet  $\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  sont différentes. En effet, d'après le Tableau 6.3, la valeur de  $\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  est 1,3 fois plus grande pour PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], une différence d'efficacité de production d'ascaridole aurait été alors attendue entre les deux PSS pour une même concentration massique.



**Figure 6.12.** Variation de  $\chi_{\alpha T}$  (%) en fonction de  $\tau$  (min) pour PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-14, et pour PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-8, à différentes périodes temporelles et pour  $A_{569} \approx 0,1$ .  $q_r = 1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (mode jaune);  $f \approx 1,5$  ( $q \approx 5$ ) et  $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Deuxièmement, au mois de mai 2019, soit six mois après la dernière expérience de photooxygénation avec le microgel PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], il est observé que la cinétique de photooxygénation est d'environ 30 % plus rapide que l'année précédente (voir Figure 6.12). Cette dernière observation pourrait être due à une réorganisation, lente et favorable, des colloïdes dans l'éthanol qui conduirait à accroître en moyenne la fréquence de contact avec l'oxygène singulet. Dans ce cas, la valeur du rendement  $\Phi_{O_2, PSS@MG-RB}$  devrait être augmentée et donc être remesurée. A ce stade-là, il est difficile d'avancer plus d'explications sur la nature de cette réorganisation.



**Figure 6.13.** Variation de  $\chi_{\alpha T}$  en fonction de  $\tau$  pour PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-14, différentes périodes temporelles et pour  $A_{569} \approx 0,05$ .  $q_r = 1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $f \approx 1,5$  ( $g \approx 5$ ) et  $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

De plus, sur l'année 2018 (d'avril à novembre), la comparaison des Figure 6.12 et Figure 6.13 met en évidence que, lorsque l'absorbance est augmentée (de 0,05 à 0,1), (*i. e.* lorsque la concentration massique en PSS@MG-RB est augmentée), la cinétique de réaction est plus rapide. En effet, par exemple pour atteindre une conversion de 80 %, le temps nécessaire est égal à 2,3 min (soit à 138 s) pour  $A_{569} = 0,1$  et à 3,5 min (soit à 210 s) pour  $A_{569} = 0,05$ . Ces résultats sont cohérents par rapport (1) à la loi cinétique de photooxygénation développée à l'Eq. (4.33) et (2) aux résultats expérimentaux des photooxygénations avec une phase liquide homogène, présentés à la Figure 4.3 et à la Figure 5.1

Enfin, les niveaux de photo-dégradation  $\chi_{RB}$  (non reportés) sont restés en moyenne inférieurs à 5 % et la sélectivité de conversion en ascaridole en moyenne égal à 98 %, pour les temps de séjour atteints.

En conclusion, les deux PSS@MG-RB étudiés mis en œuvre dans le photoréacteur spiralé se distinguaient en termes de ratio de réticulant ADV (8 % *versus* 14%), de diamètre hydraulique (247 nm *versus* 205 nm) et d'efficacité quantique de production de l'oxygène singulet ( $0,27 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$  *versus*  $0,35 \text{ mol} \cdot \text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$ ). Dans les conditions opératoires testées, ces différences n'ont pas eu d'influence sur la cinétique de photooxygénation. De plus, leur réactivité a été stable au fil des mois, même si une meilleure réactivité a été observée après une période de stockage de presque un an.

### 6.3.2.2. Comparaison de cinétiques entre photooxygénation avec RB soluble et PSS@MG-RB

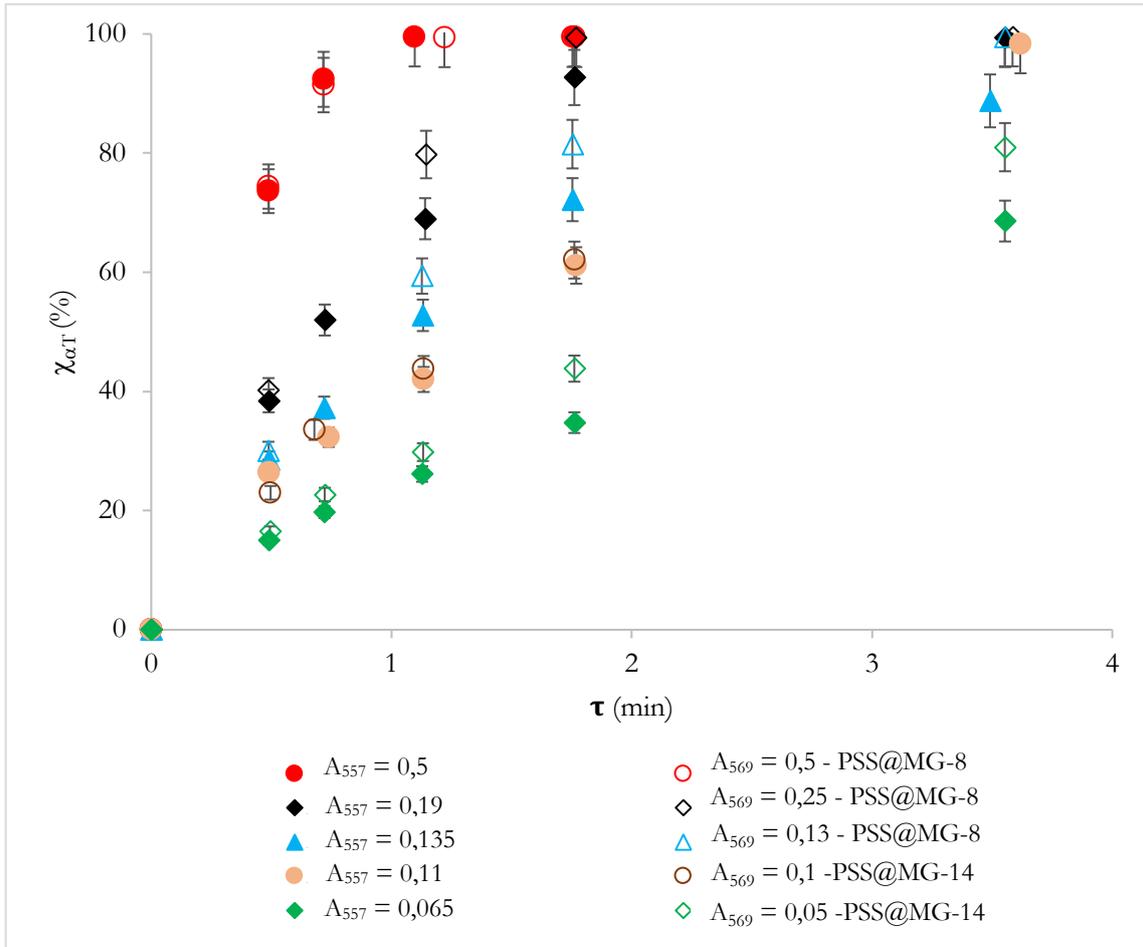
Une comparaison des cinétiques de photooxygénation opérant avec le rose de Bengale solubilisé (phase homogène) et avec les microgels (phase hétérogène) est montrée à la Figure 6.14.

Pour chaque expérience, la concentration initiale  $C_{\alpha T,0}$  est égale à  $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$ , le ratio  $q$  à environ 5, le ratio  $f$  à environ 1,5 et la densité de flux de photon reçue  $q_r$  à  $1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (lumière jaune). Les niveaux d'absorbance dans le photoréacteur spiralé varient entre 0,05 et 0,5.

Il est à noter que, quel que soient les temps de séjour atteints, les niveaux de photo-dégradation  $\chi_{\text{RB}}$  (non représentés) sont en moyenne inférieurs à 5 % pour les microgels et le rose de Bengale solubilisé. Ceci démontre que la résistance à la photo-dégradation est similaire à ces absorbances, à ces temps de séjour et lorsque l'oxygène est en excès ( $f > 1$ ).

Ensuite, la Figure 6.14. montre que les cinétiques de photooxygénation sont quasiment similaires, à absorbance sensiblement égale, entre les expériences avec le rose de Bengale soluble et les PSS@MG-RB. Certes, aux absorbances  $A \approx 0,05$  (*versus* 0,065) et  $\approx 0,13$  (*versus* 0,135), on peut relever une meilleure cinétique de conversion (1,2 fois plus élevée) avec l'emploi de microgels. Cependant, cette différence n'est pas significative pour conclure à une meilleure efficacité de conversion des microgels, notamment au regard des incertitudes sur la valeur de la concentration en rose de Bengale au sein des microgels.

Comme évoqué précédemment, ces cinétiques quasi-similaires constituent un résultat surprenant de prime abord car le rendement quantique de production d'oxygène singulet du RB soluble ( $0,75 \text{ mol}\cdot\text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$ ) est deux fois plus grand que celui des PSS ( $0,3 \text{ mol}\cdot\text{mol}_{\text{photon}}^{-1}$ ). Elles sont difficiles à interpréter à cause d'un manque de connaissance d'une part sur le taux de greffage réel du RB dans les microgels, et d'autre part sur les phénomènes physico-chimiques locaux ayant lieu aux interfaces des microgels pouvant agir sur la cinétique de réaction (*e. g.* vitesse de diffusion des espèces dans ces nano-objets polymériques, possible phénomène d'agrégation, surface d'échange réellement disponible, diffusion de la lumière dans les objets, adsorption des produits, durée de vie de l'oxygène singulet). Une modification du comportement hydrodynamique de l'écoulement gaz-liquide par la présence de ces colloïdes n'est pas non plus à exclure, notamment par une éventuelle adsorption des microgels à l'interface des bulles, ce qui affecterait également le transfert de matière gaz-liquide. Il est clair que dans le futur des efforts de recherche seront à conduire pour éclaircir tous ces questionnements.



**Figure 6.14.** Variation de  $\chi_{\alpha T}$  (%) en fonction de  $\tau$  (min) pour PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-8, pour PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-14, et pour rose de Bengale soluble, à différentes absorbances initiales.  $q_r = 1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $f \approx 1,5$  ( $q \approx 5$ ) et  $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 6.3.2.3. Comparaison des niveaux de photo-dégradation en condition de défaut d'oxygène en entrée

Afin d'évaluer la résistance à la dégradation des microgels, des conditions opératoires favorisant la photo-dégradation ont été mises en place. D'après la section 4.2.1., un défaut d'oxygène en entrée, soit un excès d' $\alpha$ -terpinène, augmente la probabilité de réaction entre l' $\alpha$ -terpinène et le  ${}^3\text{RB}^*$  (Eq. (4.29)). De ce fait, une concentration initiale  $C_{\alpha T,0}$  égale à  $0,105 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec un ratio  $q$  égal à 5 a été choisie, conduisant à un ratio stœchiométrique  $f$  égal à 0,5. La densité de flux de photon a été aussi augmentée de  $1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $2184 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (lumière jaune) afin d'augmenter le nombre de photons par unité de temps, soit le nombre d'espèces photo-excitées par unité de temps. Les valeurs des distances adimensionnelles de pénétration de la lumière pouvant être un indicateur de l'atténuation de la lumière sont résumées dans le Tableau 6.5. Pour mémoire, cette dernière

grandeur est calculée en considérant une distance optique dans le milli-photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$  supposée égale au diamètre interne du tube  $d_i$  (1 mm), et un coefficient d'absorption défini selon

$$\bar{\kappa}_{RB,Ph_{Sp}} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \kappa_{RB,\lambda} \cdot f_{\lambda}^{LED,Ph_{Sp}} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{\lambda}^{LED,Ph_{G1}} d\lambda} = 3.9 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6.5)$$

Où,  $f_{\lambda}^{LED,Ph_{Sp}}$  (-) est la fonction de distribution de densité de flux de photon du panneau de DEL en mode jaune du photoréacteur spiralé (qui est une donnée du constructeur),  $\lambda_{\max} = 700 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\min} = 400 \text{ nm}$ .

Le Tableau 6.5 montre que

- d'une part, lorsque  $A_{569}$  vaut 0,15, le milieu réactionnel peut être considéré comme transparent malgré la présence probable de diffusion de la lumière puisque  $d^0 \gg 1$ .
- d'autre part, lorsque  $A_{569}$  vaut 0,7,  $d^0$  est beaucoup plus proche de l'unité.

Ainsi, en sélectionnant ces deux niveaux d'absorbance, deux régimes « d'éclairement » du milieu ont été testés ; (1) un milieu transparent (optiquement épais) avec  $A_{569} = 0,15$  dans lequel la conversion est attendue incomplète (typiquement, d'après la Figure 6.14., lorsque  $\tau \approx 42 \text{ s}$ ,  $\chi_{\alpha T} \approx 34 \%$  pour  $A = 0,13$ ) et (2) un milieu opaque (optiquement fin) où  $A_{569} = 0,7$  dans lequel la conversion est attendue plus haute.

**Tableau 6.5.** Valeurs des distances adimensionnelles de pénétration de la lumière.

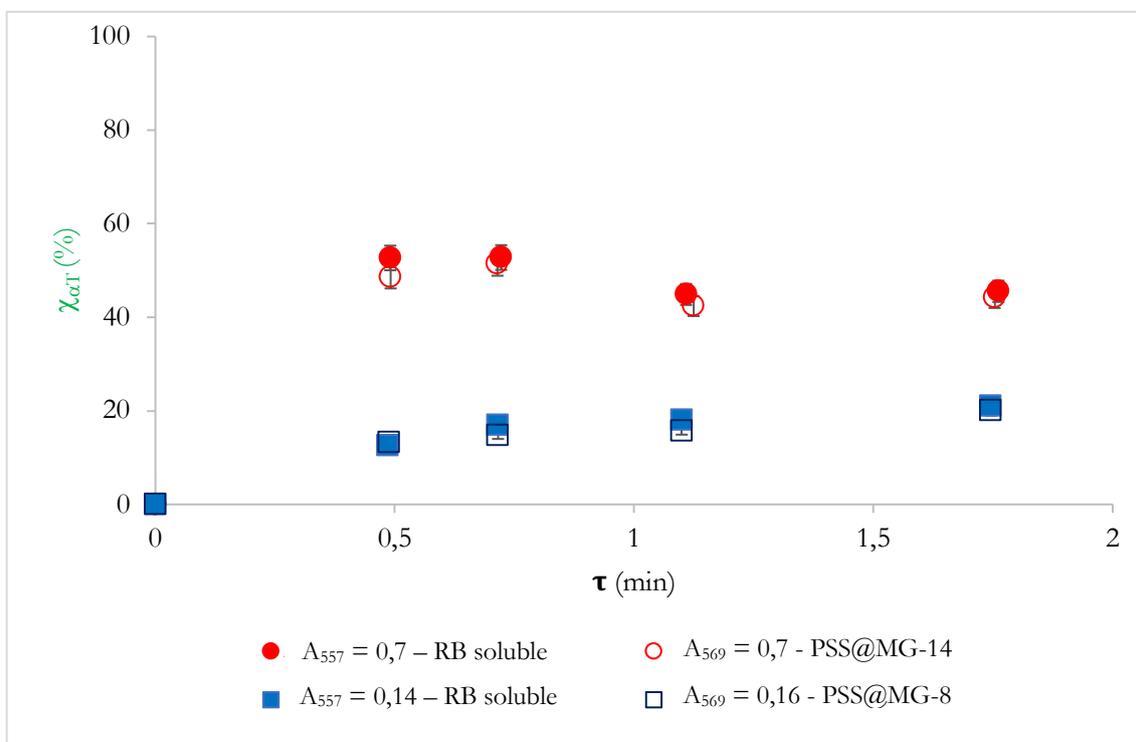
	$A_{569} = 0,15$	$A_{569} = 0,7$
$d^0$ (-) (Eq. (4.42))	$\sim 19$	$\sim 4$

La Figure 6.15 et la Figure 6.16 présentent respectivement les résultats de conversion et de niveau de photo-dégradation en fonction du temps de séjour pour les PSS@MG-RB et le rose de Bengale soluble, à absorbances sensiblement similaires et en conditions de défaut d'oxygène.

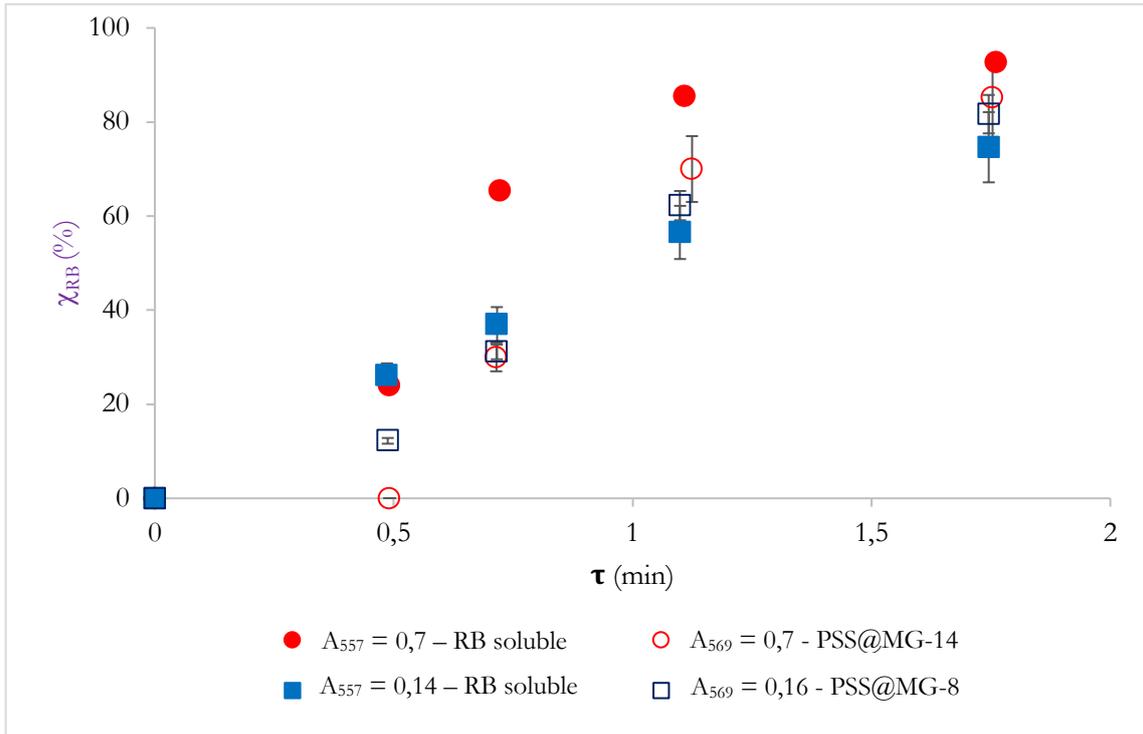
En premier lieu, on observe que la cinétique de photo-dégradation augmente avec l'absorbance (voir Figure 6.16). En effet, en augmentant le nombre de sites de RB, la probabilité de former l'espèce  ${}^3\text{RB}^*$  en plus grand nombre en solution s'élève, d'où une augmentation probable de la constante cinétique  $k_p$  de la réaction de photo-dégradation de RB par l' $\alpha$ -terpinène.

En second lieu, à absorbance égale à 0,15, la cinétique de photo-dégradation de la molécule de rose de Bengale est similaire à celle du microgel. Néanmoins, pour une absorbance plus élevée, c'est-à-dire lorsque  $A_{569}$  vaut 0,7, le niveau de photo-dégradation du PSS@MG-RB est moins important ; un écart de 24 % est observé entre 0,5 min et 1 min et un écart de 10 % est observé entre 1 min et 1,8 min. En conséquence, pour un milieu considéré comme opaque, le PSS@MG-RB se dégrade moins vite que la molécule de rose de Bengale solubilisé, ce qui était en cohérence avec les

observations relevées par Petrizza *et al.* [200]. Ce résultat est particulièrement intéressant dans la mesure où les conditions « optimales » de fonctionnement correspondent à des absorbances moyennes proches de 1.



**Figure 6.15.** Variation de  $\chi_{\alpha T}$  (%) en fonction de  $\tau$  (min) pour PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-8, pour PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %], noté PSS@MG-14 et pour rose de Bengale soluble, à deux absorbances moyennes initiales, et en conditions de défaut d'oxygène.  $q_r = 2184 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $q \approx 5$ ,  $f \approx 0,5$  et  $C_{\alpha T,0} = 0,105 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figure 6.16.** Variation de  $\chi_{RB}$  (%) en fonction de  $\tau$  (min) pour PSS@MG-8, pour PSS@MG-14 et rose de Bengale soluble, à deux absorbances moyennes initiales, et en conditions de défaut d'oxygène.  $q_r = 2184 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $q \approx 5$ ,  $f \approx 0,5$ , et  $C_{\alpha T,0} = 0,105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 6.3.2.4. Réutilisation des PSS après une photooxygénation

Des séries d'expérience de photooxygénation dans le photoréacteur spiralé ont été conduites dans le but d'analyser la réutilisation éventuelle du PSS après plusieurs cycles de photooxygénation. Deux couples  $\{C_{\alpha T,0}; q_r\}$  ont été choisis afin d'avoir possiblement deux types de régime de fonctionnement du PSS durant la photooxygénation. Le *régime 1*  $\{0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; q_r = 1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\}$  permettait de limiter la photo-dégradation du PSS d'après la section 6.3.2.2. et le *régime 2*  $\{0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; q_r = 2184 \mu\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\}$  favorisait une photo-dégradation élevée du photosensibilisateur d'après les résultats de la Figure 6.16.

Par souci de simplification, il a été choisi de ne pas séparer les PSS@MG-RB en sortie de photoréacteur du milieu réactionnel. En conséquence, la procédure mise en place pour ces essais de réutilisation a consisté :

- à fixer un temps de séjour dans le photoréacteur,
- à choisir une valeur de concentration en  $\alpha$ -terpinène  $C_{\alpha T,0}$  en entrée du photoréacteur spiralé,
- à collecter un volume, noté  $V_{\text{col}}$  ( $\text{m}^3$ ), en sortie de réacteur environ égal au volume de solution contenue dans la pompe seringue,
- à mesurer la concentration en  $\alpha T$  dans cet échantillon collecté par analyse GC,

- à ajuster dans cet échantillon la concentration en  $\alpha$ -terpinène  $C_{\alpha T}$  de telle sorte à ce qu'elle soit égale à la valeur initialement choisie  $C_{\alpha T,0}$ , par un ajout de quantité molaire d' $\alpha T$ , notée  $n_{\alpha T,aj}$  (mol). Ainsi, la concentration initiale en  $\alpha T$  à chaque passage  $i$ , notée  $C_{\alpha T,0,i}$  (mol.L<sup>-1</sup>), est égale à la concentration fixée  $C_{\alpha T,0}$ . L'absorbance du milieu quant à elle n'est pas réajustée.

Donc en résumé pour ces expériences, nous avons (pour un numéro de passage  $i$  dans le photoréacteur spiralé)

$$S_{6,1} \Leftrightarrow \begin{cases} C_{\alpha T,0} = C_{\alpha T,0,i} = C_{\alpha T,0,i+1} \\ C_{\alpha T,0,i+1} \cdot V_{col,i} = \left( C_{\alpha T,0,i} \cdot \chi_{\alpha T,i} \cdot V_{col,i} \right) + n_{\alpha T,aj,i+1} \\ A_{0,i+1} = \chi_{RB,i} \cdot A_{0,i} \end{cases}$$

Ainsi, chaque série d'expérience de photooxygénation contient une concentration initiale en  $\alpha T$  identique, aux incertitudes de pesée et de mesure de conversion par GC près, mais aussi des molécules d'ascaridole, de p-cymène et autres impuretés formées au cours des précédentes photooxygénations, à l'exception de la première photooxygénation. La durée entre chaque série de photooxygénation était de 1 h 30 (préparation de l'échantillon, analyse GC, ajustement de la concentration, préchauffe du panneau de LED). La durée totale de la série d'expériences est de 7 h environ.

Les résultats obtenus sont montrés dans le Tableau 6.6 et le Tableau 6.7, respectivement pour le *régime 1* et le *régime 2* de conditions opératoires.

Pour un *régime* donné, les résultats de conversion sont quasiment similaires quel que soit le nombre du passage (de 1 à 4), ainsi que les niveaux de photo-dégradation. Ces premiers résultats montrent que le PSS@MG-RB se conserve bien, le taux de photodégradation étant relativement constant à chaque passage pour les deux *régimes*, et est réutilisable dans une solution d'éthanol contenant (i) une concentration en  $\alpha T$  égale à 0,035 mol.L<sup>-1</sup> (Tableau 6.6) ou à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (Tableau 6.7) et (ii) une concentration en Asc au plus environ égale à 0,048 mol.L<sup>-1</sup> (Tableau 6.6) ou à 0,077 mol.L<sup>-1</sup> (Tableau 6.7). L'ascaridole n'est pas séparé du milieu réactionnel et s'accumule avec l'avancement de la série.

Pour confirmer ces tendances, l'étape suivante serait dans le futur de conduire les mêmes séries d'expériences mais en séparant les PSS du milieu réactionnel après chaque série.

**Tableau 6.6.** Résultats de conversion  $\chi_{\alpha T}$  (%) et de niveau de photo-dégradation  $\chi_{RB}$  (%) à chaque passage dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$ , pour le régime 1 de conditions opératoires ( $A_{569} = 1,46$  ;  $f = 1,6$  ;  $\tau = 0,50$  min et  $q_r = 1440 \mu\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

Passage <i>i</i>	$C_{\alpha T,0,i}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\chi_{\alpha T,i}$ (%)	$\chi_{RB,i}$ (%)
1	0,033	35	0,12
2	0,037	29	0,11
3	0,035	35	0,074
4	0,040	34	0,11

**Tableau 6.7.** Résultats de conversion  $\chi_{\alpha T}$  (%) et de niveau de photo-dégradation  $\chi_{RB}$  (%) à chaque passage dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$ , pour le régime 2 de conditions opératoires ( $A_{569} = 1,8$  et  $f = 0,5$ ,  $\tau = 0,72$  min et  $q_r = 2184 \mu\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

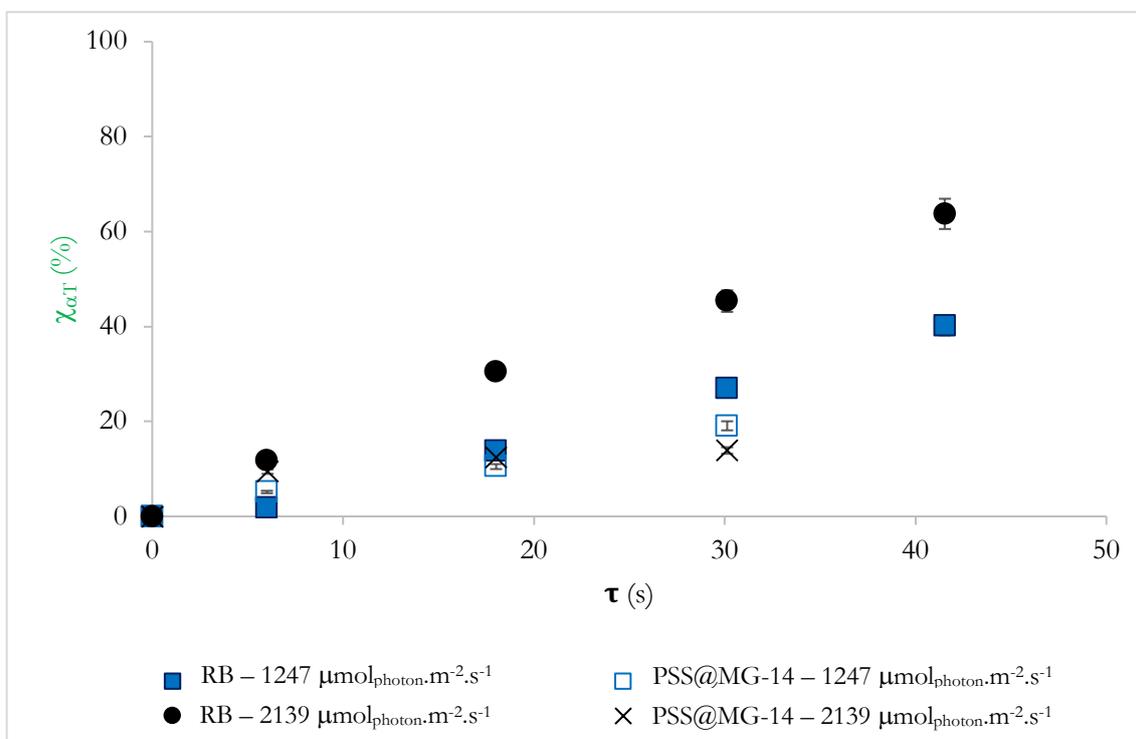
Passage <i>i</i>	$C_{\alpha T,0,i}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\chi_{\alpha T,i}$ (%)	$\chi_{RB,i}$ (%)
1	0,11	21	28
2	0,11	16	27
3	0,12	15	25
4	0,12	15	29

En conclusion de cette sous-section 6.3.2 dédiée aux expériences de photooxygénation dans le photoréacteur spiralé, les résultats obtenus ont montré tout d'abord que les PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] étaient capables de générer de l'oxygène singulet en quantité suffisante pour permettre une conversion quantitative de l' $\alpha$ -terpinène en ascaridole sous certaines conditions opératoires (voir Figure 6.14). Ensuite, les performances en termes de réactivité entre les deux types de PSS@MG-RB et le rose de Bengale soluble étaient équivalentes. Une meilleure résistance à la photo-dégradation a été relevée également pour une absorbance égale à 0,7 pour le photosensibilisateur supporté. Enfin, il a été démontré que le PSS@MG-RB était réutilisable après une photooxygénation (sur un total de quatre photooxygénations consécutives).

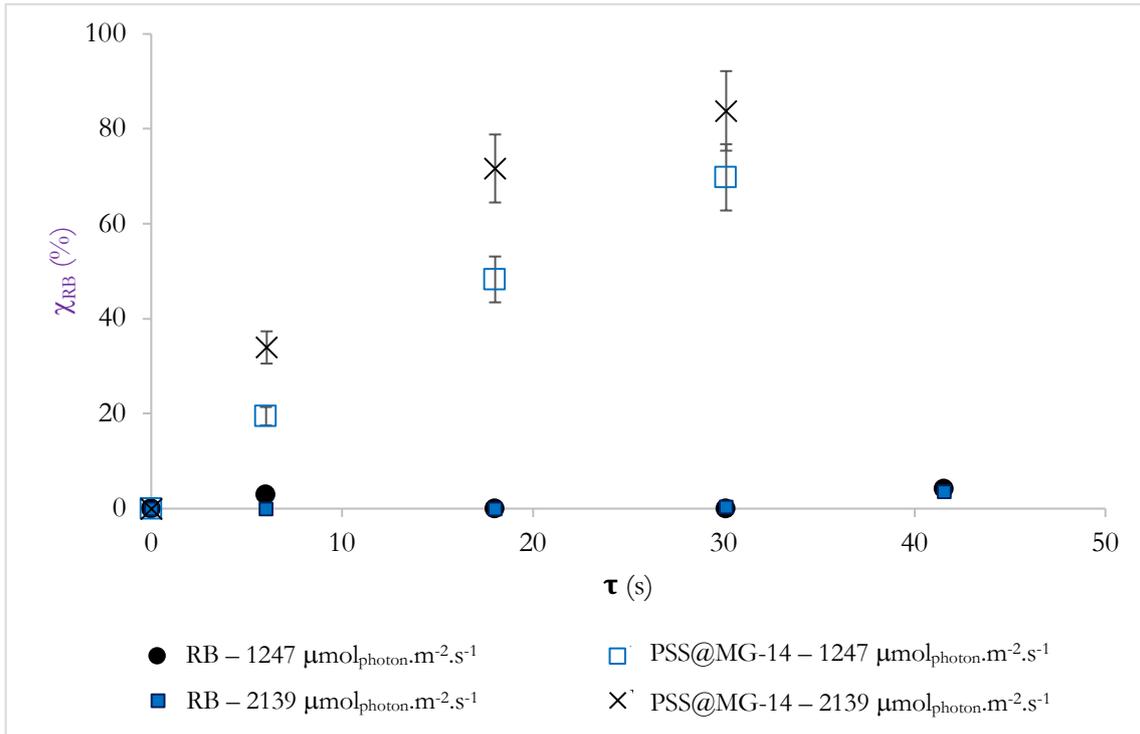
### 6.3.3. Photooxygénation dans le Photo Réacteur G1 de Corning® ( $Ph_{G1}$ ) [mésos-échelle]

Dans l'optique de conduire une première preuve de concept à méso-échelle en présence de PSS@MG-RB, des expériences ont été réalisées dans le photoréacteur G1 Corning®. La masse de microgels disponible étant faible au moment de ces expériences (fin de thèse), une absorbance relativement petite (environ égale à 0,13) a dû être choisie par défaut pour pouvoir acquérir un maximum de points expérimentaux (préparation d'une solution de microgel ayant le volume le plus grand possible). Les cinétiques de photooxygénation avec les PSS@MG-RB ont été systématiquement comparées aux cinétiques de photooxygénation avec le RB seul (Chapitre 5, section 5.1).

Une concentration initiale  $C_{\alpha T,0}$  égale à  $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un ratio  $q$  égal à 5 a été choisie afin d'avoir un ratio  $f$  supérieur à 1 en entrée de réacteur. Deux densités de flux de photons à la paroi des plaques,  $q_T$ , ont été sélectionnées  $1247 \mu\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $2139 \mu\text{mol}_{\text{photon}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , afin d'obtenir deux comparaisons de cinétique. Les performances de PSS@MG-RB[8 % ; 0,70 %] et de PSS@MG-RB[14 % ; 0,70 %] étant similaires (voir Figure 6.12 et Figure 6.14), un mélange de ces deux types de microgel a été effectué pour fabriquer la solution initiale. La Figure 6.17 et la Figure 6.18 montrent respectivement la variation de la conversion et du niveau de photo-dégradation du RB en fonction du temps de séjour.



**Figure 6.17.** Photoreacteur G1 Corning® : Variation de  $\chi_{\alpha T}$  (%) en fonction de  $\tau$  (s) pour une solution contenant des microgels et des molécules de rose de Bengale solubles, à deux densités de flux de photon reçues.  $A \approx 0,13$  ;  $q \approx 5$  ( $f \approx 1,8$ ) et  $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure 6.18.** Photoréacteur G1 Corning® : Variation de  $\chi_{RB}$  (%) en fonction de  $\tau$  (s) pour une solution contenant des microgels et des molécules de rose de Bengale seul, à deux densités de flux de photon reçues.  $A \approx 0,13$  ;  $q \approx 5$  ( $f \approx 1,8$ ) et  $C_{\alpha T,0} = 0,035 \text{ mol.L}^{-1}$ .

De manière surprenante, les conversions obtenues ont été différentes en conditions liquide homogène (RB soluble) et liquide hétérogène (PSS@MG-RB), la différence étant plus marquée pour une valeur de  $q_r$  plus élevée ( $2139 \mu\text{mol}_{\text{photon}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) où la conversion était en moyenne 2,8 fois plus élevée (à même temps de séjour) dans le milieu homogène. Cette différence de cinétique s'expliquerait en partie par un niveau de photodégradation élevé en présence de microgels (voir Figure 6.18) alors que ce dernier était pratiquement nul pour les molécules de RB seules, pour les mêmes temps de séjour. Un tel résultat n'avait pas été obtenu dans le milli-photoréacteur spiralé. (voir section 6.3.2.3). Le facteur responsable de cette différence de réactivité n'est probablement pas l'intensité radiante arrivant aux parois du photoréacteur (*i. e.* la densité de photon incidente  $q_r$ ) car de tels niveaux de photodégradation n'avaient pas été observés dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$  où les valeurs de  $q_r$  étaient du même ordre de grandeur (voir Figure 6.14). Une explication possible proviendrait de la différence existante dans les conditions hydrodynamiques. En effet, les différences majeures entre  $Ph_{G1}$  et  $Ph_{Sp}$  résident dans la structuration des canaux (module *HEART* versus tube cylindrique) et dans l'hydrodynamique gaz-liquide, le nombre de Reynolds étant au minimum 3 fois plus important dans  $Ph_{G1}$  (où la section de passage dans  $Ph_{G1}$  a été prise égale à  $0,12 \times 2 \text{ cm}^2$ ). Ces deux spécificités entraînent clairement une différence d'écoulement et un transfert d'oxygène plus rapide dans le réacteur  $Ph_{G1}$  *a priori*, permettant ainsi de poser l'hypothèse que la phase liquide est très vite saturée en oxygène. Or, cela devrait favoriser le chemin réactionnel de la photooxygénation *a priori*, ce qui n'est pas effectivement observé. Dès lors, les fréquences de contact entre les molécules seraient telles

qu'elles permettraient à la fois la réaction de photooxygénation et les réactions de désactivation du PSS@MG-RB (*e. g.* la réaction entre le PSS excité et l' $\alpha$ -terpinène [réaction secondaire] (voir Figure 4.1 et Eq. (4.12)) et la réaction de désactivation mutuelle (*self-quenching*) {PSS-PSS}).

En conséquence, des expériences supplémentaires dédiées d'une part à une étude de l'hydrodynamique gaz-liquide du système dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$ , et d'autre part avec d'autres conditions opératoires (concentration en RB, autres ratio  $q$ , *etc.*) devraient permettre d'interpréter plus correctement les résultats de la Figure 6.18.

#### 6.4. Conclusion du Chapitre 6

Les résultats présentés dans ce Chapitre final ont été le fruit d'un travail collaboratif de trois ans principalement mené entre le LGC/LCC et l'IPREM. Le travail de post-doctorat de Dr. L. Petrizza au laboratoire IPREM a permis de produire des photosensibilisateurs supportés à base de rose de Bengale au moyen d'une copolymérisation en mini émulsion. La caractérisation, d'abord en forme, en taille et en efficacité de production d'oxygène singulet, a été réalisée avec succès. Cela a été l'objet de la publication Petrizza *et al.*, 2019 [200]. Ensuite, une caractérisation du taux de greffage de RB sur la matrice polymère *via* l'ICP-MS (dosage de l'iode) a été tentée, après avoir identifiée l'existence d'un phénomène de diffusion de la lumière par les particules en solution non négligeable interdisant donc l'application de la loi de Beer-Lambert pour déterminer la concentration en RB. Néanmoins, la méthode de dosage de l'iode testé ayant été inefficace et requérant donc une durée conséquente de développement a été écartée ; ce qui nous a imposé *de facto* à estimer l'absorbance des milieux colloïdaux par spectrophotométrie avec irradiation en simple faisceau, qui est clairement entachée du phénomène de diffusion.

Par la suite, la photooxygénation avec deux types de PSS@MG-RB a été réalisée sur deux échelles au LGC, dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$  et dans le photoréacteur  $Ph_{G1}$ . En termes de réactivité, les taux de conversion dans  $Ph_{Sp}$  pouvaient atteindre 99 % en une minute typiquement lorsque l'absorbance était égale à 0,5 ( $STY = 5,75 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). En comparaison avec le rose de Bengale soluble les taux de conversion étaient comparables (pour  $f > 1$  et  $f < 1$ ) mais un taux de photo-dégradation moins important a été constaté pour le PSS@MG-RB à absorbance plutôt élevée (= 0,7). Il en résulte alors que le PSS@MG-RB est capable de réduire l'effet de photo-dégradation ; ce qui remplit une des deux fonctions fondamentales d'utilisation d'un photosensibilisateur supporté.

Il a été montré aussi que le PSS@MG-RB était réutilisable après quatre photooxygénations consécutives (pour  $f > 1$  et  $f < 1$ ). Notons qu'en amont de la photooxygénation, une procédure de « conditionnement » de la solution colloïdale devait être appliquée pour individualiser les particules, un lent phénomène d'agrégation ayant été détecté par l'analyse au Turbiscan Lab et mis en évidence par acquisition de spectre d'absorbance *a priori*.

Enfin, la photooxygénation dans le Photo Réacteur G1 de Corning® utilisant PSS@MG-RB a été mise en place, démontrant *la preuve de concept à la méso-échelle*. Nous avons remarqué que dans cette technologie, les cinétiques observées de photo-dégradation étaient significativement différentes de celles observées dans le photoréacteur  $Ph_{Sp}$ . Ces tendances sont encore mal expliquées à ce stade de connaissance.

A la fin de ces expériences de photooxygénation avec les photosensibilisateurs supportés synthétisés, de nombreux éclaircissements doivent être faits pour donner sens aux résultats constatés lors de la réaction. Typiquement, le fait que les photosensibilisateurs PSS@MG-RB deviennent plus performants en termes d'efficacité de conversion au cours du temps (section 6.3.2.1.) ou encore que les cinétiques de photooxygénation soient équivalentes à celles du rose de Bengale soluble, ne peut à notre niveau de connaissance sur ces objets PSS@MG-RB être correctement expliqué. On conclut ainsi que la compréhension du comportement de la cinétique ne peut se faire sans une caractérisation rigoureuse de la solution colloïdale, qui comprend à la fois la caractérisation de la particule (taux de greffage, positionnement des sites RB dans le volume du polymère, longueur de chaîne, indice de réfraction *etc.*) et à la fois la caractérisation du milieu (valeur de l'énergie diffusée, valeur de l'absorbance).



# Conclusion générale & perspectives

S'inscrivant dans le cadre du projet ANR PICPOSS, ce travail de doctorat avait pour objectifs

- d'implémenter une réaction de photooxygénation modèle (synthèse de l'ascaridole) dans des photoréacteurs millistrukturés continus éclairés par des LED, ce type de réaction photochimique présentant un intérêt majeur en synthèse organique (addition d'oxygène sur une liaison C=C),
- d'évaluer les avantages de ces technologies intensifiées, notamment en vue d'une mise en œuvre dans des conditions plus durables (solvant vert, photosensibilisateur bas coût) et énergétiquement efficaces que les procédés actuels,
- de mieux comprendre le couplage entre phénomènes de transfert (incluant le transfert radiatif) et cinétique de photooxygénation, *via* l'acquisition d'une banque de données expérimentales dans un large domaine opératoire (*e. g.* différents photoréacteurs),
- développer des méthodologies (expériences *ad hoc* et modèle de représentation) permettant d'aborder de manière raisonnée le changement d'échelle d'un équipement de laboratoire vers un équipement compatible avec une production industrielle, et
- de mettre en œuvre un procédé de photooxygénation utilisant un photosensibilisateur supporté (microgel) pouvant répondre aux problématiques d'efficacité énergétique (simplification de l'étape de séparation aval) et de gestion de déchet (réduction de la quantité de photosensibilisateur et de sa dégradation).

La réalisation de chaque objectif précédemment énoncé présente une difficulté particulière qui a été exposée tout au long du Chapitre 1 dédié à l'état de connaissance.

Par exemple, l'écriture rigoureuse d'un modèle cinétique décrivant un système de photooxygénation repose d'une part sur la connaissance des mécanismes (photo)chimiques élémentaires, et d'autre part sur la résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR). Cette dernière nécessite la connaissance du flux de photon incident (arrivant à la surface du milieu réactionnel), ce qui requiert une méthode spécifique de mesure (actinométrie). La résolution de l'ETR est en soi difficile (équation intégral-différentielle), mais elle est d'autant plus complexe que la géométrie du photoréacteur et la nature de la source d'émission des photons le sont. En d'autres termes, conserver un point de fonctionnement identique (similitude complète) à deux échelles de photoréacteur n'est donc pas une mince affaire !

Le Chapitre 2 s'est attaché à développer en détail la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène et son suivi analytique. En particulier, on retiendra que l'éthanol a été choisi comme solvant vert et le rose de Bengale comme photosensibilisateur d'intérêt industriel, conditions rarement reportées dans la littérature. Les différents types de photoréacteurs millistrukturés continus utilisés durant le travail de

ce doctorat y ont été ensuite présentés : il s'agit de deux photoréacteurs utilisés typiquement pour des études en laboratoire (le photoréacteur commercial de Vapourtec® et un photoréacteur type spiralé fabriqué au LGC) et un photoréacteur pour des productions à dimension industrielle (le Photo Réacteur G1 de Corning®). Tout au long de ce doctorat, une attention particulière a été portée pour (1) l'obtention d'écoulement stable gaz-liquide de type Taylor (dans les deux premiers photoréacteurs évoqués) et (2) pour le développement d'un protocole analytique soigné permettant de caractériser finement l'état du milieu en fin de réaction (en termes de conversion, de rendement et de dégradation du rose de Bengale).

Comme évoqué précédemment, toute modélisation de photoréacteurs requiert la connaissance de la densité de flux de photon incidente  $q_0$ . Une méthode ayant fait ses preuves est l'actinométrie, qui est constituée de deux étapes bien distinctes ; une étape expérimentale où la cinétique de conversion de l'actinomètre est mesurée, suivie d'une étape de modélisation ayant pour but d'extraire la valeur de  $q_0$  à partir des points expérimentaux de cinétique.

L'actinomètre classiquement employé pour une irradiation dans le visible est le sel de Reinecke. Au Chapitre 3, nous avons d'abord fait le choix de revisiter le protocole « historique » en remplaçant l'acide perchlorique, un acide à risque chimique, par l'acide nitrique, en se basant sur des considérations d'équilibres chimiques pouvant avoir lieu au sein du milieu réactionnel. Ce protocole révisé a été validé dans le photoréacteur pseudo-torique batch parfaitement contrôlé disponible à l'Institut Pascal (Clermont-Ferrand). Ensuite, il a été mis en œuvre avec succès dans le photoréacteur spiralé continu, et cela dans différentes conditions opératoires (domaine spectral, flux de photons, longueur de tube, *etc*). Le modèle 1 D développé dans le cas du réacteur torique a été étendu pour mieux prendre en compte les spécificités du photoréacteur spiralé, à savoir une émission diffuse type Lambertienne et un terme de réflexion de la lumière à la paroi de la surface arrière optique. Ce modèle a permis d'accéder à des valeurs de  $q_0$  qui serviront de base dans le Chapitre 5, mais surtout de mettre en évidence le fort impact de la nature de la source lumineuse sur cette grandeur physique, et donc la nécessité d'affiner ce modèle dans le futur.

Le Chapitre 4 s'est intéressé dans un premier temps à l'établissement de la loi cinétique, soit de l'expression de la vitesse de consommation en  $\alpha$ -terpinène, à partir de considérations mécanistiques et d'hypothèses simplificatrices. De cette loi, il a été possible d'identifier les paramètres opératoires pouvant influencer le taux de conversion ; plus précisément, des stratégies d'expérimentation pour conduire convenablement des photooxygénations avec le rose de Bengale soluble (*i. e.* obtenir une conversion quantitative sans/avec peu de photo-dégradation) ont pu être établies. De telles photooxygénations quantitatives ont ainsi pu être réussies à l'échelle du laboratoire (deuxième moitié du Chapitre 4) et à la méso échelle (première partie du Chapitre 5). Il a été mis en évidence une influence significative de la densité de flux de photon incident, du rapport stœchiométrique  $O_2/\alpha$ -

terpinène en entrée de réacteur, de la concentration en rose de Bengale (*i. e.* de l'absorbance), et des conditions hydrodynamiques sur la cinétique. Une compréhension accrue et une bonne maîtrise de la photo réaction choisie ont été par conséquent acquise *via* la base riche en données expérimentales obtenue.

La deuxième partie du Chapitre 5 est dédiée à l'établissement d'un modèle de représentation qui a pour vocation de mieux comprendre, voire prédire les résultats expérimentaux de photooxygénation. Il a été choisi d'évaluer la performance d'un photoréacteur à travers la détermination du temps de séjour requis pour atteindre un niveau de conversion en  $\alpha$ -terpinène donné. Son développement a nécessité d'intégrer la loi cinétique développée au Chapitre 4 et la densité de flux incident  $q_0$  estimée au Chapitre 3, tout en s'appuyant sur le raisonnement de modélisation construit pour identifier  $q_0$  à partir des mesures actinométriques (Chapitre 3). En couplant la loi cinétique à un bilan de matière sur la phase liquide (écoulement piston) et à l'ETR en 1 D slab (source supposée diffuse Lambertienne, prise en compte de la réflexion à la paroi optique arrière), une expression analytique du temps de séjour a été obtenue, propre à chaque photoréacteur. Cependant, faute de ne pas avoir réalisé l'actinométrie dans les deux photoréacteurs commerciaux, la densité  $q_0$  a été évaluée dans ces cas au moyen d'un capteur radiométrique. Les temps de séjour prédits pour chaque photoréacteur se sont révélés être une évaluation satisfaisante des cinétiques expérimentales, à la fois à l'échelle laboratoire et à la méso-échelle (écart relatif de 20 % environ). En conséquence, ce modèle de représentation est un bon outil de pré-dimensionnement, des efforts importants restent néanmoins à fournir pour élaborer un modèle pleinement prédictif.

Le (dernier !) Chapitre 6 s'est intéressé à la mise en œuvre de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène en présence des photosensibilisateurs supportés. Ces derniers ont consisté en des microgels (de taille sub-micronique) dans lesquels les molécules de RB ont été greffées par des liaisons covalentes dans un réseau polymérique, et qui ont la propriété de gonfler en changeant de solvant (ils sont notés PSS@MG-RB). Ils ont été conçus, synthétisés et caractérisés par le laboratoire IPREM de Pau (Dr. L. Petrizza, Dr. M. Save & Dr. S. Lacombe) par un procédé de copolymérisation en mini-émulsion. Deux types de PSS@MG-RB ont été testés pour la photooxygénation, différant en taux de réticulant et en taux de RB. Les résultats obtenus ont permis de montrer (1) la preuve de faisabilité de la mise en œuvre de ces PSS@MG-RB dans des photoréacteurs millistructurés continus, et cela aux deux échelles, (2) des performances en termes d'efficacité de conversion équivalentes entre les deux PSS@MG-RB et entre le RB soluble, (3) une meilleure réactivité après un an de stockage, (4) une réutilisation possible après quatre photooxygénations consécutives.

Ces résultats sont très prometteurs, mais certaines questions restent en suspens. Typiquement, l'absorbance du milieu a été mesurée par spectrophotométrie en simple faisceau malgré l'existence d'une diffusion de la lumière par ces objets nanométriques. En outre, des propriétés essentielles sont

encore non connues, telles que le taux de greffage réel en RB, la contribution des phénomènes de diffusion, la répartition spatiale des sites RB dans le polymère, l'indice de réfraction, *etc.* Leur connaissance permettrait de formaliser l'interaction de PSS@MG-RB avec la lumière incidente, et ainsi de consolider, ou d'invalider, des hypothèses sur les comportements cinétiques observés et sur la manière de décrire, d'un point de vue radiatif, le système {PSS@MG-RB, photoréacteur, sources de LED}.

Ce Chapitre final ainsi que l'ensemble des résultats obtenus ouvrent sur des perspectives intéressantes. On comprend d'emblée que la résolution de nos problématiques de génie de réacteurs photochimiques rencontrées au cours de ce travail de doctorat est un travail de long court qui nécessitera un dialogue intense entre les communautés des polymères, de la matière molle, du transfert radiatif, de la photophysique et de la photochimie organique. L'ouverture à de plus amples travaux collaboratifs en sera la clé.

En ce qui concerne la photooxygénation avec un PS supporté, une caractérisation plus profonde de PSS@MG-RB pourrait être envisagée afin d'améliorer la voie originale proposée. Il est certain que ce gain de connaissance (comme un taux de greffage) ne pourra se faire sans un rapprochement avec des équipes spécialisées dans la matière molle et dans la science des polymères. De telles équipes existent au sein de l'IPREM et du LGC où des discussions ont déjà eu lieu récemment qui pourront aboutir à des travaux collaboratifs. *A fortiori*, la collaboration avec des équipes spécialisées en physique de rayonnement permettra de calculer précisément les propriétés optiques du milieu colloïdal et de proposer des modélisations avancées prenant en compte rigoureusement la diffusion de la lumière encore jamais développées, à notre connaissance, pour des solutions comprenant des colloïdes photosensibles et si possible, en prenant en compte les spécificités hydrodynamiques de l'écoulement. En ce qui concerne le modèle cinétique développé au Chapitre 5 pour la photooxygénation utilisant un photosensibilisateur soluble, il sera intéressant de l'appliquer à d'autres réactions de photooxygénations, comme celles présentées dans le premier Chapitre, afin de corriger, d'embellir le modèle et de renforcer la justesse de prédiction. Enfin, tout ceci tend vers l'enrichissement de la connaissance du génie des réacteurs photochimiques, plus précisément en termes de conception et de contrôle, qui permettrait l'émergence de photoréacteurs solaires efficaces en particulier dans le domaine la photochimie préparative.

# Bibliographie

- [1] N. Hoffmann, "Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 3, pp. 1052–1103, 2008.
- [2] Y. Su, N. J. W. Straathof, V. Hessel, and T. Noël, "Photochemical transformations accelerated in continuous-flow reactors: Basic Concepts and Applications," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 34, pp. 10562–10589, 2014.
- [3] M. Oelgemöller, "Highlights of Photochemical Reactions in Microflow Reactors," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 1144–1152, 2012.
- [4] E. E. Coyle and M. Oelgemöller, "Micro-photochemistry: Photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future?," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 1313–1322, 2008.
- [5] T. Aillet, K. Loubière, L. Prat, and O. Dechy-Cabaret, "Impact of the Diffusion Limitation in Microphotoreactors," *AIChE*, vol. 61, no. 4, 2015.
- [6] T. Aillet, K. Loubière, O. Dechy-Cabaret, and L. Prat, "Accurate Measurement of the Photon Flux Received Inside Two Continuous Flow Microphotoreactors by Actinometry," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 257–269, 2014.
- [7] T. Aillet, K. Loubière, O. Dechy-Cabaret, and L. Prat, "Microreactors as a Tool for Acquiring Kinetic Data on Photochemical Reactions," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 1, pp. 115–122, 2016.
- [8] K. Loubière, M. Oelgemöller, T. Aillet, O. Dechy-Cabaret, and L. Prat, "Continuous-flow photochemistry: A need for chemical engineering," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 104, pp. 120–132, 2016.
- [9] T. Aillet, "Conception et mise en oeuvre de réacteurs photochimiques intensifiés," Université de Toulouse, 2014.
- [10] A. M. Braun, M-T. Maurette, and E. Oliveros, *Technologie photochimique*. Presses polytechniques romandes, 1986.
- [11] J. Delaire, J. Piard, R. Méallet-Renault, and G. Clavier, *Photophysique et photochimie. Des fondamentaux aux applications.*, EDP Scienc. 2016.
- [12] Ciamician, "The photochemistry of the future," *Science*, vol. 36, pp. 385–412, 1912.
- [13] M. Fritzsche, "Sur les carbures d'hydrogène solides tirés du goudron de houille." *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, pp. 1035, 1867.
- [14] E. L. Clennan and A. Pace, "Advances in singlet oxygen chemistry," *Tetrahedron*, vol. 61, no. 28, pp. 6665–6691, 2005.
- [15] E. L. Clennan and K. Yang, "17O Isotopic Tracer Evidence for the Formation of a Sulfurane Intermediate During Sulfide Photooxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 10, pp. 4044–4046, 1990.
- [16] R. Gao, D. G. Ho, T. Dong, D. Khuu, N. Franco, O. Sezer, and M. Selke, "Reaction of arylphosphines with singlet oxygen: Intra- vs intermolecular oxidation," *Org. Lett.*, vol. 3, no. 23, pp. 3719–3722, 2001.
- [17] M. Selke, L. Rosenberg, J. M. Salvo, and C. S. Foote, "Reactions of Singlet Oxygen with Organometallic Compounds. 4. Photooxidation of Cationic Iridium(I) and Rhodium(I) Complexes with Weakly Bonded Ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 15, pp. 4519–4522, 2002.
- [18] H. H. Wasserman, R. Frechette, V. M. Rotello, and G. Schulte, "Singlet oxygen reactions of 2-carbalkoxy-3-methoxyprololes.," *Tetrahedron Lett.*, vol. 32, no. 51, pp. 7571–7574, 1991.

- [19] M. V. George and V. Bhat, "Photooxygenations of Nitrogen Heterocycles," *Chem. Rev.*, vol. 79, no. 5, pp. 447–478, 1979.
- [20] I. Saito, R. Nagata, and T. Matsuura, "Methyl-Substituted Poly(vinylnaphthalene) Singlet Oxygen Carrier," vol. 6334, pp. 6329–6334, 1985.
- [21] G. R. Martinez, J. L. Ravanat, M. H. G. Medeiros, J. Cadet, and P. Di Mascio, "Synthesis of a naphthalene endoperoxide as a source of  $^{18}\text{O}$ -labeled singlet oxygen for mechanistic studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 41, pp. 10212–10213, 2000.
- [22] J. M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, and R. Schmidt, "Reversible binding of oxygen to aromatic compounds," *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, no. 9, pp. 668–675, 2003.
- [23] O. Dechy-Cabaret and F. Benoit-Vical, "Preparation and Antimalarial Activities of 'Trioxaquinones', New Modular Molecules with a Trioxane Skeleton Linked to a 4-Aminoquinoline," *chembiochem*, vol. 218, no. 4, pp. 281–283, 2000.
- [24] P. Valente, T. D. Avery, D. K. Taylor, and E. R. T. Tiekink, "Synthesis and Chemistry of 2, 3-," pp. 23–28, 2009.
- [25] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, and M. López Granados, "Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1144–1189, 2016.
- [26] G. Matsuo, Y. Miki, M. Nakata, S. Matsumura, and K. Toshima, "Total synthesis of C-glycosylangucycline, urdamycinone B, using an unprotected sugar," *J. Org. Chem.*, vol. 64, no. 19, pp. 7101–7106, 1999.
- [27] D. L. J. Clive, S. P. Fletcher, and D. Liu, "Formal Radical Cyclization onto Benzene Rings: A General Method and Its Use in the Synthesis of ent-Nocardione A," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 10, pp. 3282–3293, 2004.
- [28] L. F. Tietze, C. Güntner, K. M. Gericke, I. Schuberth, and G. Bunkoczi, "A Diels-Alder reaction for the total synthesis of the novel antibiotic antitumor agent mensacarcin," *European J. Org. Chem.*, no. 12, pp. 2459–2467, 2005.
- [29] L. F. Tietze, K. M. Gericke, R. R. Singidi, and I. Schuberth, "Novel strategies for the synthesis of anthrapyran antibiotics: Discovery of a new antitumor agent and total synthesis of (S)-espicefolin," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 5, no. 8, pp. 1191–1200, 2007.
- [30] D-S. Hsu, T. Matsumoto, and K. Suzuki, "Concise Synthesis of ( $\pm$ )- $\gamma$ -Indomycinone," *Chem. Lett.*, vol. 35, no. 9, pp. 1016–1017, 2006.
- [31] A. Gavryushin, K. Polborn, and P. Knochel, "Novel chiral diphosphine ligands with a pinene core obtained via an allylphosphinite-allylphosphine oxide rearrangement," *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 15, no. 14, pp. 2279–2288, 2004.
- [32] J. M. Carney, R. J. Hammer, M. Hulce, C. M. Lomas, and D. Miyashiro, "High-efficiency microphotooxidation using milliwatt LED sources," *Tetrahedron Lett.*, vol. 52, no. 2, pp. 352–355, 2011.
- [33] F. Lévesque and P. H. Seeberger, "Highly efficient continuous flow reactions using singlet oxygen as a 'Green' reagent," *Org. Lett.*, vol. 13, no. 19, pp. 5008–5011, 2011.
- [34] A. Yavorsky, O. Shvydkiv, C. Limburg, K. Nolan, Y. M. C. Delauré, and M. Oelgemöller, "Photooxygenations in a bubble column reactor," *Green Chem.*, vol. 14, no. 4, pp. 888–892, 2012.
- [35] C. Y. Park, J. H. Park, H. J. Lim, G-S. Hwang, and C. P. Park, "Photosensitized Oxygenations of

- Hexamethylbenzene in Phase Contact Enhanced Microreactor,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, no. 4, pp. 983–984, 2014.
- [36] A. Turconi, J. Griolet, F. Guevel, R. Oddon, G. Villa, R. Geatti, A. Hvala, M. Rossen, K. Goeller, R. Burgard, “Semisynthetic Artemisinin, the Chemical Path to Industrial Production,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 18, no. 3, pp. 417–422, 2013.
- [37] C. Michelin, C. Lefebvre, and N. Hoffmann, “Les réactions photochimiques à l’échelle industrielle,” *Actual. Chim.*, vol. Janvier 20, no. 436, pp. 19–27, 2019.
- [38] Dragoco Gerberding & Co, “Process for the preparation of rose oxide,” 1998.
- [39] F. A. A. and S. L. M, *The Singlet Oxygen Ene Reaction*, CRC: Boca., vol. 2. 1985.
- [40] L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter, and M. Böhm, “Electronic Control of Stereoselectivity. Singlet Oxygen and Related Electrophilic Additions to Aryl-Substituted 7-Isopropylidenebenzonorbornenes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 20, pp. 6510–6512, 1978.
- [41] W. Adam and B. Nestler, “Photooxygenation of chiral allylic alcohols: hydroxy-directed regio- and diastereoselective ene reaction of singlet oxygen,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 16, pp. 6549–6550, 2005.
- [42] E. L. Clennan, “New mechanistic and synthetic aspects of singlet oxygen chemistry,” *Tetrahedron*, vol. 56, no. 47, pp. 9151–9179, 2000.
- [43] M. Oelgemöller and N. Hoffman, “Studies in organic and physical photochemistry – an interdisciplinary approach,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, pp. 7392–7442, 2016.
- [44] J. Wahlen, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, and L. Alsters, “Solid Materials as Sources for Synthetically Useful Singlet Oxygen,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 346, pp. 152–164, 2004.
- [45] A. A. Krasnovsky, “Early history of spectroscopic and photochemical studies with contributions of A.N. Terenin and Terenin’s school,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 354, pp. 11–24, 2018.
- [46] A. K. Benabbou, C. Guillard, S. Pigeot-rémy, C. Cantau, T. Pigot, P. Lejeune, “Water disinfection using photosensitizers supported on silica,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 219, no. 1, pp. 101–108, 2011.
- [47] G. Jori and S. B. Brown, “Photosensitized inactivation of microorganisms,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 403–405, 2004.
- [48] L. Ryskova, V. Buchta, and R. Slezak, “Photodynamic antimicrobial therapy,” *Cent. Eur. J. Biol.*, vol. 5, no. 4, pp. 400–406, 2010.
- [49] P. R. Ogilby, “Singlet oxygen: There is indeed something new under the sun,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, pp. 3181–3209, 2010.
- [50] T. J. Dougherty, C. J. Gomen, B. W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, and Q. Peng, “Photodynamic therapy,” *J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 90, pp. 889–905, 1998.
- [51] T. Nomoto and N. Nishiyama, *Photochemistry for Biomedical Applications*. Springer Singapore, 2018.
- [52] M. A. J. Rodgers, “Solvent-Induced Deactivation of Singlet Oxygen: Additivity Relationships in Nonaromatic Solvents,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 20, pp. 6201–6205, 1983.
- [53] T. A. Jenny and N. J. Turro, “Solvent and deuterium isotope effects on the lifetime of singlet oxygen determined by direct emission spectroscopy at 127 micrometers,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 23, no. 29, pp. 2923–2926, 1982.
- [54] N. V. Shinkarenko and V. B. Aleskovskii, “Singlet Oxygen: Methods of Preparation and Detection,”

- Russ. Chem. Rev.*, vol. 50, no. 3, p. 220, 1981.
- [55] A. U. Khan and M. Kasha, "Red Chemiluminescence of Molecular Oxygen in Aqueous Solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 8, pp. 2105–2106, 1963.
- [56] J. M. Aubry, "Search for Singlet Oxygen in the Decomposition of Hydrogen Peroxide by Mineral Compounds in Aqueous Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 21, pp. 5844–5849, 1985.
- [57] J. M. Aubry and S. Bouttemy, "Preparative oxidation of organic compounds in microemulsions with singlet oxygen generated chemically by the sodium molybdate/hydrogen peroxide system," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 23, pp. 5286–5294, 1997.
- [58] J. F. Noxon, "Observation of the  $b^1\Sigma_g - a^1\Delta_g$  transition in  $^1O_2$ ," *Can. J. Phys.*, vol. 39, no. 8, pp. 1110–1119, 1961.
- [59] P. D. Burrow, "Dissociative attachment from the  $O_2$  ( $a^1\Delta_g$ ) state," *J. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 9, pp. 4922–4931, 1973.
- [60] H. Kautsky and H. de Bruijn, "Die Aufklärung der Photolumineszenztilgung fluoreszierender Systeme durch Sauerstoff: Die Bildung aktiver, diffusionsfähiger Sauerstoffmoleküle durch Sensibilisierung," *Naturwissenschaften*, vol. 19, no. 52, pp. 1043, 1931.
- [61] A. N. Terenin, "Photochemical processes in aromatic compounds," *Acta Physicochim. USSR*, vol. 8, no. 1, pp. 210–241, 1943.
- [62] G. N. Lewis and M. Kasha, "Phosphorescence and the Triplet State," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, no. 12, pp. 2100–2116, 1944.
- [63] M. Kasha, "The triplet state: An example of G. N. Lewis' research style," *J. Chem. Educ.*, vol. 61, no. 3, pp. 204–215, 1984.
- [64] G. Porter, "Flash Photolysis and Spectroscopy . A New Method for the Study of Free Radical Reactions," *Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 200, pp. 284–300, 1950.
- [65] R. Livingston, "Preliminary Study of a Metastable Form of Chlorophyll in Fluid Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 8, pp. 2179–2182, 1955.
- [66] D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 836–850, 1953.
- [67] D. García-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A. M. Braun, and E. Oliveros, "Singlet-oxygen ( $^1\Delta_g$ ) production by ruthenium (II) complexes containing polyazaheterocyclic ligands in methanol and in water," *Helv. Chim. Acta*, vol. 79, no. 4, pp. 1222–1238, 1996.
- [68] F. Wilkinson, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Rate constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation." 1995.
- [69] F. Wilkinson, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited State of Molecular Oxygen in Solution." 1993.
- [70] M. C. Derosa and R. J. Crutchley, "Photosensitized singlet oxygen and its applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 234, pp. 351–, 2002.
- [71] S. Lacombe and T. Pigot, "Materials for selective photo-oxygenation vs. photocatalysis: preparation, properties and applications in environmental and health fields," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 1571–1592, 2016.
- [72] "https://www.nist.gov." (consulté en 2019).

- [73] “<https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/index.html>.” (consulté en 2019).
- [74] R. Schmidt, C. Tanielian, R. Dunsbach, and C. Wolff, “Phenalenone, a universal reference compound for the determination of quantum yields of singlet oxygen sensitization,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 79, pp. 11–17, 1994.
- [75] C. G. Martínez, A. M. Braun, and E. Oliveros, “Effect of the Media on the Quantum Yield of Singlet Oxygen ( $O_2(1\Delta_g)$ ) Production by 9H-Fluoren-9-one: Microheterogeneous Systems,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 87, no. 2, pp. 382–393, 2004.
- [76] F. Ronzani, E. Arzoumanian, S. Blanc, P. Bordat, T. Pigot, C. Cugnet, E. Oliveiros, M. Sarakha, C. Richard, and S. Lacombe, “Efficient cyanoaromatic photosensitizers for singlet oxygen production: Synthesis and characterization of the transient reactive species,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 40, pp. 17219–17232, 2013.
- [77] I. Gutiérrez, S. G. Bertolotti, M. A. Biasutti, A. T. Soltermann, and N. A. Garcia, “Quinones and hydroxyquinones as generators and quenchers of singlet molecular oxygen,” *Can. J. Chem.*, vol. 75, pp. 423–428, 1997.
- [78] D. Neckers, “Review: Rose bengal,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–29, 1989.
- [79] J. Chen, T. C. Cesario, and P. M. Rentzepis, “Time resolved spectroscopic studies of methylene blue and phenothiazine derivatives used for bacteria inactivation,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 498, no. 1–3, pp. 81–85, 2010.
- [80] T. Ando, T. Yoshikawa, T. Tanigawa, M. Kohno, N. Yoshida, and M. Kondo, “Quantification of singlet oxygen from hematoporphyrin derivative by electron spin resonance,” *Life Sci.*, vol. 61, no. 19, pp. 1953–1959, 1997.
- [81] R. A. Bourne, X. Han, M. Poliakoff, and M. W. George, “Cleaner continuous photo-oxidation using singlet oxygen in supercritical carbon dioxide,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 29, pp. 5322–5325, 2009.
- [82] F. Ronzani, A. Trivella, E. Arzoumanian, S. Blanc, M. Sarakha, C. Claire, E. Oliveiros, and S. Lacombe, “Comparison of the photophysical properties of three phenothiazine derivatives: Transient detection and singlet oxygen production,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 12, no. 12, pp. 2160–2169, 2013.
- [83] R. A. Maurya, C. P. Park, and D. Kim, “Triple-channel microreactor for biphasic gas – liquid reactions : Photosensitized oxygenations,” pp. 1158–1163, 2011.
- [84] S. Meyer, D. Tietze, S. Rau, and B. Sch, “Photosensitized oxidation of citronellol in microreactors,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 186, pp. 248–253, 2007.
- [85] J. F. B. Hall, X. Han, M. Poliakoff, R. A. Bourne, and M. W. George, “Maximising the efficiency of continuous photo-oxidation with singlet oxygen in supercritical  $CO_2$  by use of fluoruous biphasic catalysis,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 25, pp. 3073–3075, 2012.
- [86] R. Nilsson and D. R. Kearns, “Some Useful Heterogeneous Systems for Photosensitized Generation of Singlet Oxygen,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 19, no. 2, pp. 181–184, 1974.
- [87] J. R. Williams and G. Orton, “Preparation of singlet oxygen by heterogeneous photosensitisation,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 14, no. 46, pp. 4603–4606, 1973.
- [88] F. Ronzani, N. Costarramone, S. Blanc, A. K. Benabbou, M. Le Behec, T. Pigot, M. Oelgemöller, S. Lacombe, “Visible-light photosensitized oxidation of  $\alpha$ -terpinene using novel silica-supported sensitizers: Photooxygenation vs. photodehydrogenation,” *J. Catal.*, vol. 303, pp. 164–174, 2013.

- [89] J. M. Tobin, J. Liu, H. Hayes, M. Demleitner, D. Ellis, V. Arrighi, Z. Xu, and F. Vilela, "BODIPY-based conjugated microporous polymers as reusable heterogeneous photosensitisers in a photochemical flow reactor," *Polym. Chem.*, vol. 7, pp. 6662–6670, 2016.
- [90] V. Fabregat, M. I. Burguete, F. Galindo, and S. V. Luis, "Singlet oxygen generation by photoactive polymeric microparticles with enhanced aqueous compatibility," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 20, pp. 1–9, 2013.
- [91] S. Guo, H. Zhang, L. Huang, Z. Guo, G. Xiong, and J. Zhao, "Porous material-immobilized iodo-Bodipy as an efficient photocatalyst for photoredox catalytic organic reaction to prepare pyrrolo[2,1-a]isoquinoline," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 77, pp. 8689–8691, 2013.
- [92] S. M. Ribeiro, A. C. Serra, and A. M. d A. Rocha Gonsalves, "Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 326, no. 1–2, pp. 121–127, 2010.
- [93] F. Ronzani, P. Saint-Cricq, E. Arzoumanian, T. Pigot, S. Blanc, M. Oelgemöller, E. Oliveros, C. Richard and S. Lacombe, "Immobilized organic photosensitizers with versatile reactivity for various visible-light applications," *Photochem. Photobiol.*, vol. 90, no. 2, pp. 358–368, 2014.
- [94] E. K. Lumley, C. E. Dyer, N. Pamme, and R. W. Boyle, "Comparison of photo-oxidation reactions in batch and a new photosensitizer-immobilized microfluidic device," *Org. Lett.*, vol. 14, no. 22, pp. 5724–5727, 2012.
- [95] J. M. Tobin, T. J. D. McCabe, A. W. Prentice, S. Holzer, G. O. Lloyd, M. J. Paterson, V. Arrighi, P. A. G. Cormack, and F. Vilela, "Polymer-Supported Photosensitizers for Oxidative Organic Transformations in Flow and under Visible Light Irradiation," *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 4602–62017.
- [96] C. Mendoza, N. Emmmanuel, C. A. Paez, L. Dreesen, C. M. Monbaliu, and B. Heinrichs, "Improving Continuous Flow Singlet Oxygen Photooxygenation Reactions with Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles," *ChemPhotoChem*, vol. 2, pp. 1–9, 2018.
- [97] D. Aebisher, N. S. Azar, M. Zamadar, N. Gandra, H. D. Gafney, R. Gao, and A. Greer., "Singlet oxygen chemistry in water: A porous vycor glass-supported photosensitizer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 7, pp. 1913–1917, 2008.
- [98] F. M. P. R. Van Laar, F. Holsteyns, I. F. J. Vankelecom, S. Smeets, W. Dehaen, and P. A. Jacobs, "Singlet oxygen generation using PDMS occluded dyes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 144, no. 2–3, pp. 141–151, 2001.
- [99] D. C. Neckers, "Heterogeneous sensitizers based on Merrifield copolymer beads," *React. Polym.*, vol. 3, no. 4, pp. 277–298, 1985.
- [100] S. A. Brewer, C. P. Artilles, J. A. Taylor, and M. Dennis, "Photosensitive dyes and self-detoxifying textiles: Degradation products and dye durability," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 6, pp. 1908–1912, 2010.
- [101] Y. Zhang, W. Wang, and S. Li, "Efficient Photooxygenation of Furans using Oxygen with Wool-Immobilizing Rose Bengal as Green Photosensitizer," *Asian J. Chem.*, vol. 27, no. 18, pp. 111–116, 2015.
- [102] K. K. Iu and J. Kerry Thomas, "Quenching of singlet molecular oxygen ( $^1\Delta_g O_2$ ) in silica gel-solvent heterogeneous system II. A direct time-resolved study," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 71, no. 1, pp. 55–60, 1993.
- [103] R. Dabestani, J. Higgin, D. Stephenson, I. N. Ivanov, and M. E. Sigman, "Photophysical and

- photochemical processes of 2-methyl, 2-ethyl, and 2-tert-butylanthracenes on silica gel. A substituent effect study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 44, pp. 10235–10241, 2000.
- [104] M. Oelgemöller, “Solar Photochemical Synthesis: From the Beginnings of Organic Photochemistry to the Solar Manufacturing of Commodity Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 17, pp. 9664–9682, 2016.
- [105] F. Zhao, D. Cambiá, J. Janse, E. Wieland, K. Kuijpers, V. Hessel, M. Debije, and T. Noël, “Scale-up of a Luminescent Solar Concentrator-Based Photomicroreactor via Numbering-up,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 422–429, 2018.
- [106] M. Oelgemöller, C. Jung, and J. Mattay, “Green photochemistry: Production of fine chemicals with sunlight,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 11, pp. 1939–1947, 2007.
- [107] D. Ravelli, S. Protti, P. Neri, M. Fagnoni, and A. Albini, “Photochemical technologies assessed: The case of rose oxide,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 7, pp. 1876–1884, 2011.
- [108] F. Vargas, *L’humanité en péril - Virois de bord, toute !*, Flammarion. 2019.
- [109] D. Cambiá, C. Bottecchia, N. J. W. Straathof, V. Hessel, and T. Noël, “Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water Treatment,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 17, pp. 10276–10341, 2016.
- [110] O. Shvydkiv, K. Jähnisch, N. Steinfeldt, A. Yavorskiy, and M. Oelgemöller, “Visible-light photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene in a falling film microreactor,” *Catal. Today*, vol. 308, no. June 2018, pp. 102–108, 2018.
- [111] R. C. R. Wootton, R. Fortt, and A. J. De Mello, “A Microfabricated Nanoreactor for Safe, Continuous Generation and Use of Singlet Oxygen,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 6, no. 2, pp. 2000–2002, 2002.
- [112] L. Massol, *Les LED pour l’éclairage. Principes de Fonctionnement et performances, critère de choix et mise en oeuvre.*, Dunod. 2012.
- [113] S. Protti, D. Ravelli, and M. Fagnoni, “Wavelength-dependence and wavelength-selectivity in photochemical reactions,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. Accepted, 2019.
- [114] W. K. Jo and R. J. Tayade, “New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 6, pp. 2073–2084, 2014.
- [115] T. Carofiglio, P. Donnola, M. Maggini, M. Rossetto, and E. Rossi, “Fullerene-promoted singlet-oxygen photochemical oxygenations in glass-polymer microstructured reactors,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 350, no. 17, pp. 2815–2822, 2008.
- [116] K. S. Elvira, R. C. R. Wootton, N. M. Reis, M. R. Mackley, and A. J. DeMello, “Through-wall mass transport as a modality for safe generation of singlet oxygen in continuous flows,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 2, pp. 209–213, 2013.
- [117] D. Kopetzki, F. Lévesque, and P. H. Seeberger, “A Continuous-Flow Process for the Synthesis of Artemisinin,” pp. 5450–5456, 2013.
- [118] K. N. Loponov, J. Lopes, M. Barlog, E. V. Astrova, A. V. Malkov, and A. A. Lapkin, “Optimization of a scalable photochemical reactor for reactions with singlet oxygen,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 18, no. 11, pp. 1443–1454, 2014.
- [119] ONU, “Minamata Convention on Mercury,” 2013.
- [120] V. Rochatte, G. Dahi, A. Eskandari, J. Dauchet, F. Gros, M. Roudet, and J-F. Cornet, “Radiative transfer approach using Monte Carlo Method for actinometry in complex geometry and its application to Reinecke salt photodissociation within innovative pilot-scale photo(bio)reactors,” *Chem. Eng. J.*, vol.

- 308, pp. 940–953, 2017.
- [121] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. Zhang, “Micro reactors: Principles and applications in organic synthesis,” *Tetrahedron*, vol. 58, no. 24, pp. 4735–4757, 2002.
- [122] D. Lokhat, A. K. Domah, K. Padayachee, A. Baboolal, and D. Ramjugernath, “Gas–liquid mass transfer in a falling film microreactor: Effect of reactor orientation on liquid-side mass transfer coefficient,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 155, pp. 38–44, 2016.
- [123] J. M. Commenge, T. Obein, X. Framboisier, S. Rode, P. Pitiot, and M. Matlosz, “Gas-phase mass-transfer measurements in a falling-film microreactor,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 6, pp. 1212–1218, 2011.
- [124] K. Mizuno, Y. Nishiyama, T. Ogaki, K. Terao, H. Ikeda, and K. Kakiuchi, “Utilization of microflow reactors to carry out synthetically useful organic photochemical reactions,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 29, pp. 107–147, 2016.
- [125] K. Loubière, F. Guan, R. Radjagobalou, A. Pontier, J-F Blanco, S. Elgue, L. Prat, O. Dechy-Cabaret, “LED-driven Spiral-shaped Microreactor as a Tool to Investigate Sensitized Photooxygenations,” *EPA Newsletter*. November, pp. 42–46, 2017.
- [126] J. Schachtner, P. Bayer, and A. J. Von Wangelin, “A flow reactor setup for photochemistry of biphasic gas/liquid reactions,” *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 12, pp. 1798–1811, 2016.
- [127] A. Li, C. Tan, T. Yuan, J. Liang, D. Gao, Y. Tan, and Y. Jiang, “Efficient photocatalytic oxidation sensitized by conjugated polymers in a batch reaction and microreactors under visible light,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 33, pp. 15927–15932, 2018.
- [128] C. P. Y. Park, Y. J. Kim, H. J. Lim, J. H. Park, M. J. Kim, S. W. Seo, C. P. Park, “Continuous flow photooxygenation of monoterpenes,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 4233–4237, 2015.
- [129] O. Shvydkiv, C. Limburg, K. Nolan, and M. Oelgemöller, “Synthesis of Juglone (5-Hydroxy-1,4-Naphthoquinone) in a Falling Film Microreactor,” *J. Flow Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 52–55, 2012.
- [130] Vapourtec, “Application Note 43 : Singlet oxygen reactions in flow; an example of the ene reaction.”
- [131] H. A. Irazoqui, J. Cerda, and E. Cassano, “The Radiation Field for the Point and Line Source Approximations and the Three-dimensional Source Models : Applications to Photoreactions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 27–37, 1976.
- [132] G. Dahi, A. Eskandari, J. Dauchet, F. Gros, M. Roudet, and J. Cornet, “A novel experimental bench dedicated to the accurate radiative analysis of photoreactors: The case study of CdS catalyzed hydrogen production from sacrificial donors,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 98, pp. 174–186, 2015.
- [133] O. M. Alfano, M. I. Cabrera, and E. Cassano, “Modeling of light scattering in photochemical reactors,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 248, pp. 5327–5346, 1995.
- [134] J-F. Cornet, “Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène: Étude des Couplages Cinétiques et Énergétiques dans les Photobioréacteurs par une Approche Thermodynamique,” *HDR. Spécialité Génie des Procédés*. 2007.
- [135] A. Bouchy, J. C. Andre, E. George, and M. L. Viriot, “Industrial photochemistry XIII: determination of the most suitable irradiation conditions for molecular photoreactions,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 48, no. 2–3, pp. 447–463, 1989.
- [136] N. Midoux, C. Roizard, and J. C. Andre, “Industrial photochemistry XV: Interests and limits of the

- buckingham theorem for the design of industrial photoreactors,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 50, no. 1, pp. 83–102, 1989.
- [137] J. C. Andre, M. L. Viriot, and A. Saïd, “Industrial photochemistry XI: Comparison between different types of photoreactors and selective filtering for monomolecular photoreactors,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 42, pp. 383–396, 1988.
- [138] A. E. Cassano, C. A. Martin, R. J. Brandi, and O. M. Alfano, “Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 2155–2201, 1995.
- [139] S. Elgue, T. Aillet, K. Loubière, A. Conté, O. Dechy-Cabaret, L. Prat, C. R. Horn, O. Lobet and S. Vallon, “Flow photochemistry : a meso-scale reactor for industrial applications,” *Chem. Today*, vol. 33, pp. 42–44, 2015.
- [140] D. L. M. Ballari, R. Brandi, O. Alfano, and A. Cassano, “Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions II. External and internal particle constrains for the reaction,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 136, pp. 242–255, 2008.
- [141] D. L. M. Ballari, R. Brandi, O. Alfano, and A. Cassano, “Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions I. Concentration profiles in the bulk,” *Chem. Eng. J.*, vol. 136, pp. 50–65, 2008.
- [142] M. de los M. Ballari, O. M. Alfano, and A. E. Cassano, “Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: Experimental validation,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 17, pp. 4931–4942, 2010.
- [143] J-F. Cornet, C. G. Dussap, and J. B. Gros, “Conversion of radiant light energy in photobioreactors,” *AIChE J.*, vol. 40, no. 6, pp. 1055–1066, 1994.
- [144] J-F. Cornet and C. G. Dussap, “A simple and reliable formula for assessment of maximum volumetric productivities in photobioreactors,” *Biotechnol. Prog.*, vol. 25, no. 2, pp. 424–435, 2009.
- [145] J. Dauchet, “Analyse radiative des photobioréacteurs,” Laboratoire Institut Pascal, 2013.
- [146] A. A. Lapkin, V. M. Boddu, G. N. Aliev, B. Goller, S. Polisski, and D. Kovalev, “Photo-oxidation by singlet oxygen generated on nanoporous silicon in a LED-powered reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 136, no. 2–3, pp. 331–336, 2008.
- [147] A. A. Krasnovsky Jr., Y. V Roubal, and A. A. Strizhakov, “Rates of  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) production upon direct excitation of molecular oxygen by 1270 nm laser radiation in air-saturated alcohols and micellar aqueous dispersions,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 458, pp. 195–199, 2008.
- [148] A. Zakrzewski and D. Neckers, “Bleaching Products of Rose Bengal Under Reducing Conditions,” *Tetrahedron*, vol. 43, no. 20, pp. 4507–4512, 1987.
- [149] L. Yang, K. Loubière, N. Dietrich, C. Le, C. Gourdon, and G. Hébrard, “Local investigations on the gas-liquid mass transfer around Taylor bubbles flowing in a meandering millimetric square channel,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 165, pp. 192–203, 2017.
- [150] R. S. Abiev and I. V Lavretsov, “Hydrodynamics of Gas – Liquid Slug Flow in Capillaries : Comparing Theory and Experiment,” *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 3, pp. 251–263, 2011.
- [151] R. Pohorecki, P. Sobieszuk, and J. Aubin, “Hydrodynamics and Mass Transfer in Gas-Liquid Flows in Microreactors,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 8, pp. 1346–1358, 2012.
- [152] T. Bandara, N. Nguyen, and G. Rosengarten, “Slug flow heat transfer without phase change in microchannels: A review,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 126, pp. 283–295, 2015.
- [153] S. Haase, D. Yu, and T. Salmi, “Review on hydrodynamics and mass transfer in minichannel wall

- reactors with gas – liquid Taylor flow,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 113, pp. 304–329, 2016.
- [154] R. S. Abiev, “Analysis of local pressure gradient inversion and form of bubbles in Taylor flow in microchannels,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 174, pp. 403–412, 2017.
- [155] R. Radjagobalou, J-F. Blanco, O. Dechy-Cabaret, M. Oelgemöller, and K. Loubière, “Photooxygenation in an advanced led-driven flow reactor module: Experimental investigations and modelling,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 130, pp. 214–228, 2018.
- [156] M. Mei, K. Abderrahmane, F. Felis, N. Dietrich, G. Hébrard, and K. Loubière, “Local visualization and investigation on gas- liquid mass transfer around Taylor bubbles flowing in an in-plane spiral-shaped millireactor,” *Theor. Found. Chem. Eng.* Accepted.
- [157] M. N. Polyanskiy, “Refractive index database.”
- [158] G. S. Calabrese and S. Pissavini, “From Batch to Continuous Flow Processing in Chemicals Manufacturing,” *AIChE J.*, vol. 57, no. 4, pp. 828–834, 2011.
- [159] K. J. Wu, V. Nappo, and S. Kuhn, “Hydrodynamic Study of Single- and Two-Phase Flow in an Advanced-Flow Reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 30, pp. 7554–7564, 2015.
- [160] R. S. Abiev, “Circulation and Bypass Modes of the Slug Flow of a Gas – Liquid Mixture in Capillaries,” *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 313–321, 2009.
- [161] R. S. Abiev and I. V Lavretsov, “Hydrodynamics of gas – liquid Taylor flow and liquid – solid mass transfer in mini channels : Theory and experiment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 176–177, pp. 57–64, 2011.
- [162] Y. Zhao, Y. Liu, Q. Xu, M. Barahman, D. Bartusik, A. Greer, and A. M. Lyons, “Singlet Oxygen Generation on Porous Superhydrophobic Surfaces: Effect of Gas Flow and Sensitizer Wetting on Trapping Efficiency,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, pp. 10364–10371, 2015.
- [163] L. Yang, M. J. Nieves-remacha, and K. F. Jensen, “Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 169, pp. 106–116, 2017.
- [164] C. Yao and G. Chen, “Bubble/Droplet Formation and Mass Transfer During Gas–Liquid–Liquid Segmented Flow with Soluble Gas in a Microchannel,” *AIChE*, vol. 63, no. 5, pp. 1727–1739, 2017.
- [165] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, and R. Schmidt, “Chemical Actinometry,” *Int. Union Pure Appl. Chem.*, pp. 1–47, 2004.
- [166] H. G. Heller and J. R. Langan, “Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 3. The Use of (E)-a-(2,5-Dimethyl-3-furylethylidene)(isopropylidene)succinic Anhydride as a Simple Convenient Chemical Actinometer,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 341–343, 1981.
- [167] H. D. Brauer, R. Schmidt, G. Gauglitz, and S. Hubig, “Chemical Actinometry in the visible (475 - 610 nm) by meso-diphenylhelianthrene,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 37, no. 6, pp. 595–598, 1983.
- [168] A. R. Santos, R. Ballardini, P. Belser, M. T. Gandolfi, V. M. Iyer, and L. Moggi, “Photochemical investigation of a photochromic diarylethene compound that can be used as a wide range actinometer,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 1734–1742, 2009.
- [169] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, W. Vine, R. Dipucchio, M. Grenier, and J. C. Scaiano, “Visible-Light Actinometry and Intermittent Illumination as Convenient Tools to Study Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> Mediated Photoredox Transformations,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. July, pp. 1–10, 2015.
- [170] A. Roibu, S. Fransen, M. E. Leblebici, G. Meir, T. Van Gerven, and S. Kuhn, “An accessible visible-light actinometer for the determination of photon flux and optical pathlength in flow photo microreactors,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018.

- [171] E. E. Wegner and A. W. Adamson, "Photochemistry of Complex Ions. III. Absolute Quantum Yields for the Photolysis of Some Aqueous Chromium(III) Complexes. Chemical Actinometry in the Long Wavelength Visible Region," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 3, pp. 394–404, 1966.
- [172] J-F. Cornet, A. Marty, and J. B. Gros, "Revised technique for the determination of mean incident light fluxes on photobioreactors," *Biotechnol. Prog.*, vol. 13, no. 4, pp. 408–415, 1997.
- [173] Sigma-Aldrich, "Safety Data Sheet of Perchloric Acid." 2018.
- [174] W. E. Motzer, "Perchlorate: Problems, Detection, and Solutions," *Environ. forensics*, vol. 2, pp. 301–311, 2001.
- [175] B. C. Blount, J. L. Pirkle, J. D. Osterloh, L. Valentin-blasini, and K. L. Caldwell, "Urinary Perchlorate and Thyroid Hormone Levels in Adolescent and Adult Men and Women Living in the United States," *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 12, pp. 1865–1871, 2006.
- [176] GF Smith, "Further applications in the use of perchloric acid." *GF Smith chemical Co*, Columbus, Ohio, 1942.
- [177] J. Leuleu and J. Triolet, *Réactions chimiques dangereuses*, 2<sup>ème</sup> édition. 2003.
- [178] J. Szychlinski, P. Bilski, K. Martuszewski, and J. Blazejowski, "Complementary Study on the Use of the Potassium Reinecke's Salt as a Chemical Actinometer," *Analyst*, vol. 114, no. 6, pp. 739–741, 1989.
- [179] S. Z. Lewin and R. S. Wagner, "The nature of iron(III) thiocyanate in solution," *J. Chem. Educ.*, pp. 445–449, 1953.
- [180] M. Lister and D. Rivington, "Some measurements on the iron(III) - Thiocyanate system in aqueous solution," *Can. J. Chem.*, vol. 33, no. 111, pp. 1572–1590, 1955.
- [181] G. Charlot, "L'analyse qualitative et les réactions en solution," *Masson Cie*, pp. 226, 1963.
- [182] D. Monier, W. Haerdi, and Y. Rusconi, "Elements de Chimie analytique, analyse qualitative minérale (Eléments de radiochimie)," *Libr. l'Université Géorg.*, Genève, pp. 277, 1963.
- [183] D. M. Zall, D. Fisher, and M. Q. Garner, "Photometric Determination of Chlorides in Water," *Anal. Chem.*, vol. 28, no. 11, pp. 1665–1668, 1956.
- [184] M. Nakano, Y. Nishiyama, H. Tanimoto, T. Morimoto, and K. Kakiuchi, "Remarkable Improvement of Organic Photoreaction Efficiency in the Flow Microreactor by the Slug Flow Condition Using Water," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 20, no. 9, pp. 1626–1632, 2016.
- [185] R. Siegel and J. Howell, *Thermal radiation heat transfer*, 4<sup>th</sup> edition. Taylor and Francis, 2002.
- [186] C. Schweitzer and R. Schmidt, "Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen," *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 1685–1757, 2003.
- [187] C. R. Lambert and I. E. Kochevar, "Electron Transfer Quenching of the Rose Bengal Triplet State," *Photochem. Photobiol.*, vol. 66, no. January, pp. 15–25, 1997.
- [188] K-H Pfoertner and T. Oppenländer, "Photochemistry," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [189] B. M. Monroe, "Rate Constants for the Reaction of Singlet Oxygen with Conjugated Dienes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. IV, no. 14, pp. 1–4, 1981.
- [190] C. Butler, E. Cid, and A. Billet, "Chemical Engineering Research and Design Modelling of mass transfer in Taylor flow : Investigation with the PLIF-I technique," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 115, pp. 292–302, 2016.
- [191] D. Ziegenbalg, B. Wriedt, and D. Kralisch, "Investigation of Photon Fluxes within Microstructured

- Photoreactors Revealing Large Optimization Potentials,” *Chem. Eng. Tech.*, vol 39, pp. 123-134, 2015.
- [192] M. E. Leblebici, B. Van Den Bogaert, G. D. Stefanidis, and T. Van Gerven, “Efficiency vs. productivity in photoreactors, a case study on photochemical separation of Eu,” *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 240–248, 2017.
- [193] B. Buisson, S. Donegan, D. Wray, A. Parracho, J. Gamble, P. Caze, J. Jorda, C. Guerneur, “Industry perspective - Custom synthesis Slurry hydrogenation in a continuous flow reactor,” vol. 27, no. December, pp. 12–15, 2009.
- [194] D. I. Enache, G. J. Hutchings, and S. H. T. Cardiff “Experimental evaluation of a three-phase downflow capillary reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 16, pp. 6295–6303, 2005.
- [195] A. K. Liedtke, F. Bornette, R. Philippe, and C. De Bellefon, “Gas-liquid-solid ‘slurry Taylor’ flow: Experimental evaluation through the catalytic hydrogenation of 3-methyl-1-pentyn-3-ol,” *Chem. Eng. J.*, vol. 227, pp. 174–181, 2013.
- [196] V. Roberto Batistela, S. P. Vagner, F. Dutra de Souza, W. Ferreira da Costa, S. Maria de Oliveira Santin, V. Roberto de Souza, W. Caetano, H. Paulo Moisés de Oliveira, S. Spacino, I. H. Noboru, “Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy p K a determinations of xanthene derivates in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV – Vis spectrophotometric data,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 79, no. 5, pp. 889–897, 2011.
- [197] V. K. La Mer and T. W. Healy, “the Role of Filtration in Investigating Flocculation and Redispersion of Colloidal Dispersions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 11, pp. 2417–2420, 1963.
- [198] M. Tourbin, “Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d’agrégation et de rupture,” Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [199] C. Bordes, “Caractérisation optique de milieux dispersés concentrés sous écoulement,” Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 2001.
- [200] L. Petrizza, M. Le Behec, E. Decompte, H. El Hadri, S. Lacombe, and M. Save, “Tuning photosensitized singlet oxygen production from microgels synthesized by polymerization in aqueous dispersed media,” *Polym. Chem.*, vol. 10, no. 23, pp. 3170–3179, 2019.
- [201] O. Y. De Smet, D. Danino, L. Deriemaeker, Y. Talmon, and R. Finsy, “Ostwald ripening in the transient regime: a cryo-TEM study,” *Langmuir*, vol. 16, no. 3, pp. 961–967, 2000.
- [202] A. S. Kabalnov and E. D. Shchukin, “Ostwald ripening theory: applications to fluorocarbon emulsion stability,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 38, no. C, pp. 69–97, 1992.
- [203] S. R. Aragon and R. Pecora, “Theory of dynamic light scattering from polydisperse systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 6, pp. 2395–2404, 1976.
- [204] J. Stetefeld, S. A. Mckenna, and T. R. Patel, “Dynamic light scattering : a practical guide and applications in biomedical sciences,” *Biophys. Rev.*, pp. 409–427, 2016.
- [205] M. Nowakowska, M. Kępczyński, and M. Dąbrowska, “Polymeric photosensitizers, 5: Synthesis and photochemical properties of poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(vinylbenzyl chloride)] containing covalently bound Rose Bengal chromophores,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 9, pp. 1679–1688, 2001.
- [206] F. Jasinski, E. Lobry, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, and A. Criqui, “Photopolymerizable

- monomer miniemulsions: Why does droplet size matter?," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 15, pp. 1669–1676, 2013.
- [207] L. Sun and J. R. Bolton, "Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO<sub>2</sub> suspensions," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 10, pp. 4127–4134, 1996.
- [208] B. Derjaguin and L. Landau, "Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes," *Acta Phys. Chem. URSS*, vol. 14, pp. 633–662, 1941.
- [209] E. J. W. Verwey, "Theory of the stability of lyophobic colloids," *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 3, pp. 631–636, 1947.

# ANNEXES

<u><i>Annexe 1 : spectre d'absorption</i></u>	258
<u><i>Annexe 2 : courbes d'étalonnage pour les analyses par GC</i></u>	262
<u><i>Annexe 3 : détermination de la densité de flux incident, <math>q_0</math>, par actinométrie, dans le photoréacteur spiralé <math>Ph_{sp}</math> (FEP 1, support en aluminium)</i></u>	265
<u><i>Annexe 4 : procédure expérimentale relative à la mise en oeuvre de la photooxygénation de l'<math>\alpha</math>-terpinène dans un photoréacteur milli-structuré continu</i></u>	269
<u><i>Annexe 5 : estimation du film liquide à la paroi du tube en présence d'un écoulement de Taylor</i></u>	273
<u><i>Annexe 6 : estimation des temps caractéristiques de convection et de diffusion dans les bouchons liquides (slugs) en présence d'un écoulement de Taylor</i></u>	274
<u><i>Annexe 7 : courbe d'étalonnage du débitmètre massique gaz utilisé dans le photoréacteur G1 Corning<sup>®</sup></i></u>	275
<u><i>Annexe 8 : efficacités énergétiques</i></u>	276
<u><i>Annexe 9 : tableau des temps de séjour pour chaque EXP<sub>i</sub> conduite dans les photoréacteurs spiralé et Corning<sup>®</sup></i></u>	279
<u><i>Annexe 10 : protocoles expérimentaux relatifs à la caractérisation des photosensibilisateurs supportés MG@PSS-RB dans l'éthanol</i></u>	282
<u><i>Annexe 11 : stabilité d'une solution colloïdale : théorie DLVO</i></u>	285
<u><i>Annexe 12 : résultats du dosage d'atomes iode par ICP-MS (fournis par la Société de sous-traitance) de solution d'éthanol contenant du rose de Bengale soluble</i></u>	287
<u><i>Annexe 13 : résultats obtenus de l'analyse par le Turbiscan Lab</i></u>	289

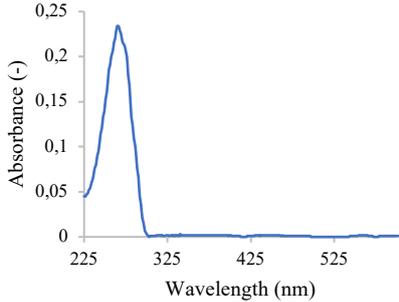
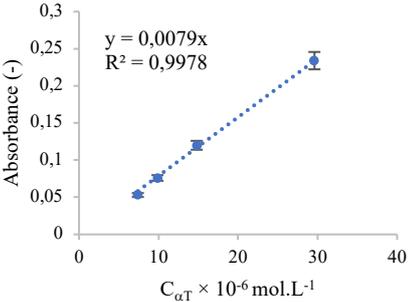
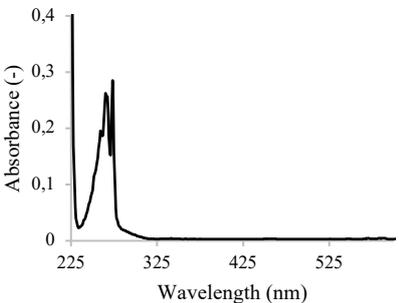
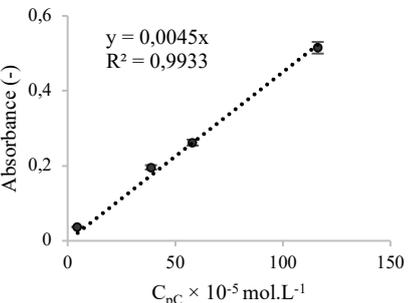
## Annexe 1 : spectre d'absorption

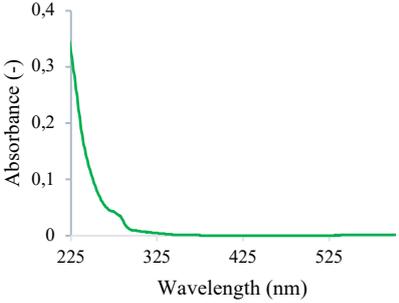
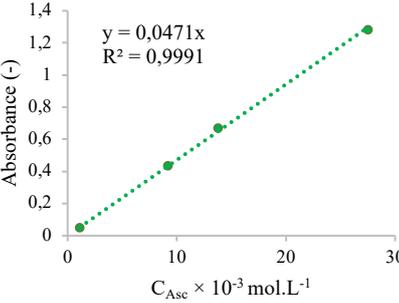
$\alpha T$	$\alpha$ -terpinene
pC	p-cymene
Asc	Ascaridole
RB	Rose de Bengale
R	Sel de Reinecke

The spectrum was measured by a Shimadzu UV-1800 instrument in a quartz cell of 10 mm or 1 mm (for absorbance's values above 2.5) in the dark (software UVProbe, step of 1 nm).

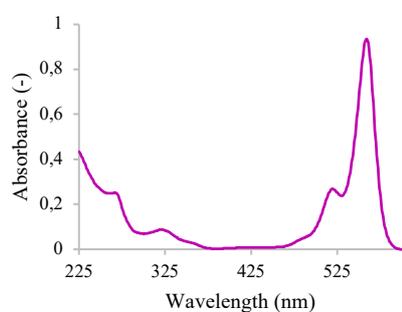
- Photooxygenation of  $\alpha$ -terpinene

The following figures show that, at 265 nm, the single absorbing species at 265 nm is  $\alpha$ -terpinene. RB absorbs at this wavelength but its concentration is so low ( $\sim 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) that its contribution to the total absorbance measured is negligible.

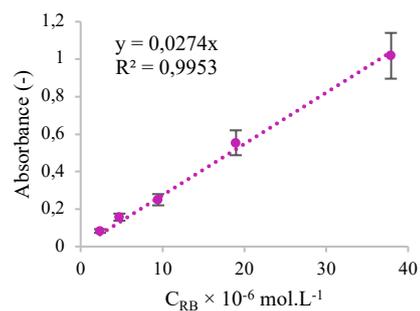
$\alpha T$		
	Typical absorbance spectrum of $\alpha T$ in ethanol at 20 °C. $C_{\alpha T} = 2.9 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$ ; $\delta = 1$ cm.	Absorbance of $\alpha T$ as a function of the concentration at <b>265 nm</b> in a quartz cell of 1 cm. $\epsilon_{265, \alpha T} = 7900 \pm 420$ L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ .
pC		
	Typical absorbance spectrum of pC in ethanol at 20 °C. $C_{pC} = 5.8 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ ; $\delta = 1$ cm.	Absorbance of pC as a function of the concentration at <b>265 nm</b> in a quartz cell of 1 cm. $\epsilon_{265, pC} = 450 \pm 140$ L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ .

<p style="color: green; font-weight: bold;">Asc</p>		
	<p>Typical absorbance spectrum of Asc in ethanol at 20 °C. <math>C_{Asc} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>; <math>\delta = 1 \text{ cm}</math>.</p>	<p>Absorbance of Asc as a function of the concentration at <b>265 nm</b> in a quartz cell of 1 cm. <math>\epsilon_{265,Asc} = 48 \pm 1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math>.</p>

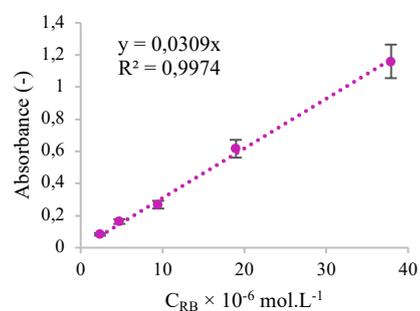
RB



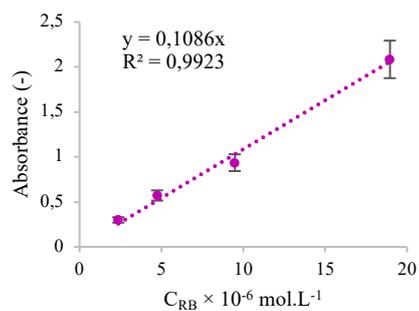
Typical absorbance spectrum of RB in ethanol at 20 °C.  $C_{RB} = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\delta = 1 \text{ cm}$ .



Absorbance of RB as a function of the concentration at 265 nm in a quartz cell of 1 cm.  $\epsilon_{265, RB} = 27400 \pm 3500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



Absorbance of RB as a function of the concentration at 520 nm in a quartz cell of 1 cm.  $\epsilon_{520, RB} = 30900 \pm 2700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



Absorbance of RB as a function of the concentration at 557 nm in a quartz cell of 1 cm.  $\epsilon_{557, RB} = 109000 \pm 11600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

- Photodissociation of the Reinecke's salt (Actinometry)

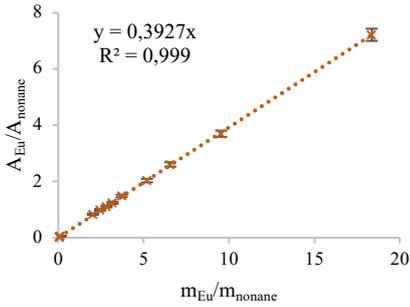
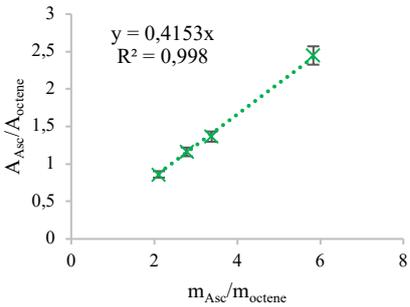
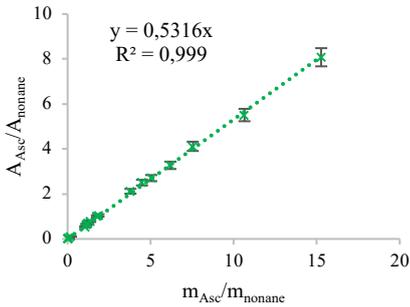
<p style="text-align: center;"><b>R &amp; By- product</b></p>	<p style="text-align: center;">- - - Reinecke's salt    - · - By-product</p>	
<p>Molar absorption coefficient of the Reinecke's salt and the by-product against the wavelength (from Rochatte <i>et al.</i>, 2017). Performed in water at 25 °C.</p>		
<p style="text-align: center;"><b>[Fe(NCS)]<sup>2+</sup></b></p>		
<p>Typical absorbance spectrum of [Fe(NCS)]<sup>2+</sup> in water at 20 °C. <math>C_{[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}</math>; <math>\delta = 1 \text{ cm}</math>.</p>		<p>Absorbance of [Fe(NCS)]<sup>2+</sup> as a function of the concentration at 450 nm in a glass cell of 1 cm. <math>\epsilon_{557, [\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}} = 3322 \pm 90 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}</math>.</p>

## Annexe 2 : courbes d'étalonnage pour les analyses par GC

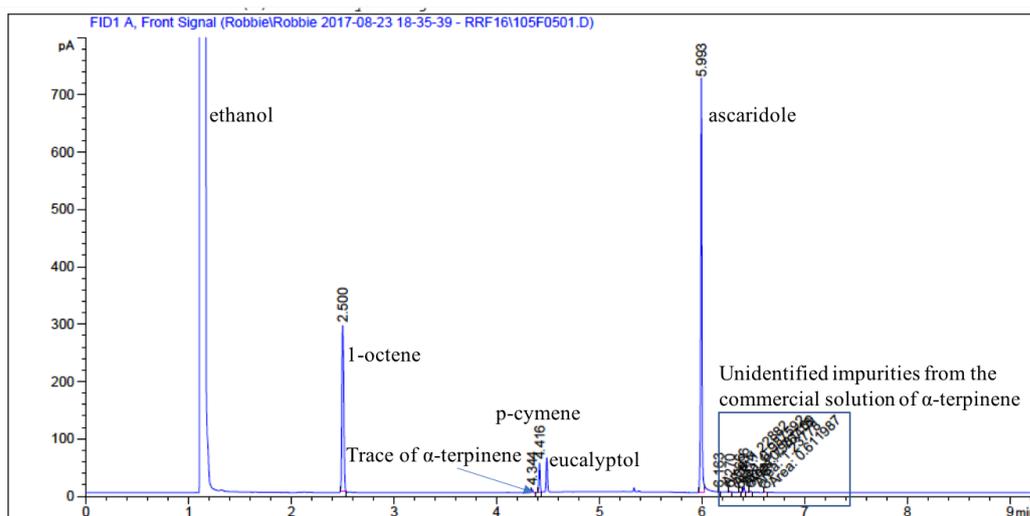
*Exclusively at JCU.* Gas Chromatographic (GC) analysis is performed on an Agilent 7890 gas chromatograph using the Agilent OpenLAB Control Panel and 7683B auto-injector with a controlled method (carrier gas: He, 24 psi; injector: T = 150 °C; split ratio = 25:1; oven program: 50 °C (1 min) – 230 °C (1 min) at 25 °C.min<sup>-1</sup>; FID detector (300 °C, gas makeup N<sub>2</sub> at 25 mL.min<sup>-1</sup>); injection volume = 1 µL). The column used is a Phenomenex Zebron™ ZB-5 low polarity (0.25 mm ID × 0.25 µm film thickness × 25 m length).

*Exclusively at LGC.* GC analysis is performed on TRACE™ 1310 of Thermo Fisher Scientific equipped with an auto-injector AI3000 using the Chromeleon 7 framework with a controlled method (carrier gas: He, injector: T = 200 °C; split ratio = 50:1; oven program: 50 °C (1 min) – 250 °C (1 min) at 15.4 °C.min<sup>-1</sup>; FID detector (280 °C, no gas makeup); injection volume = 1 µL). The column used is a Phenomenex Zebron™ ZB-5 low polarity (0.25 mm ID × 0.25 µm film thickness × 30 m length).

Chemical	JCU	LGC
$\alpha T$		
	Determination of the apparent response factor of $\alpha T$ . $\vartheta_{\alpha T, JCU} = 0.98 \pm 0.03$	Determination of the apparent response factor of $\alpha T$ . $\vartheta_{\alpha T, LGC} = 0.94 \pm 0.03$
pC		
	Determination of the apparent response factor of pC. $\vartheta_{pC, JCU} = 1.05 \pm 0.04$	Determination of the apparent response factor of pC. $\vartheta_{pC, LGC} = 0.52 \pm 0.01$

Eu	Not available	
	Determination of the apparent response factor of Eu. $\vartheta_{Eu,LGC} = 0.39 \pm 0.01$	
Asc		
	Determination of the apparent response factor of Asc. $\vartheta_{Asc,JC} = 0.41 \pm 0.01$	Determination of the apparent response factor of Asc. $\vartheta_{Asc,LGC} = 0.53 \pm 0.02$

For all the experiments, it has been observed that the reaction medium contains ascaridole, p-cymene, eucalyptol,  $\alpha$ -terpinene (if  $\chi_{\alpha T} < 99\%$ ) and other non-identified components ( $> 6$  min), as illustrated in Figure A2.1. Eucalyptol originates from the initial solution of  $\alpha T$  and does not react with light (subsequently its peak area does not change during the reaction). In addition, the other non-identified components are the initial impurities of the commercial  $\alpha T$  solution according to their retention time. Thus, for all the photooxygenation experiments, it has been shown that the conversion rate of  $\alpha$ -terpinene,  $\chi_{\alpha T}$ , corresponds reasonably well to  $Y_{Asc}$ .



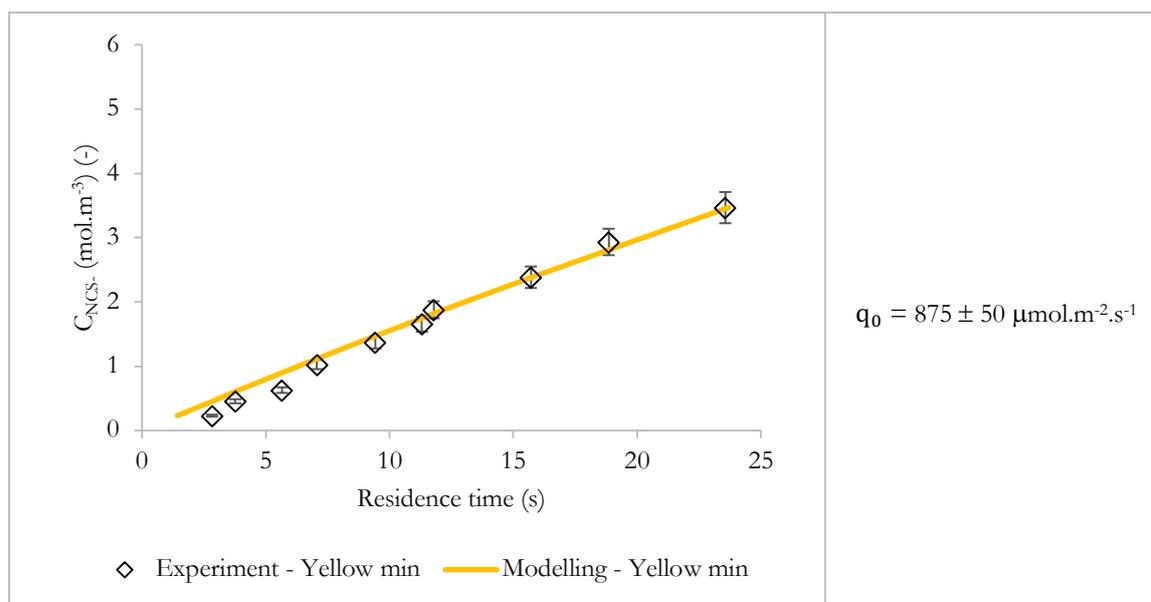
**Figure A2.1.** Standard chromatogram at the outlet of the reactor. Conversion > 99 % and selectivity in ascaridole > 98 %,  $\{q \approx 5, f \approx 1.5, C_{\alpha T,0} = 0.037 \text{ mol.L}^{-1}\}$ . At JCU.

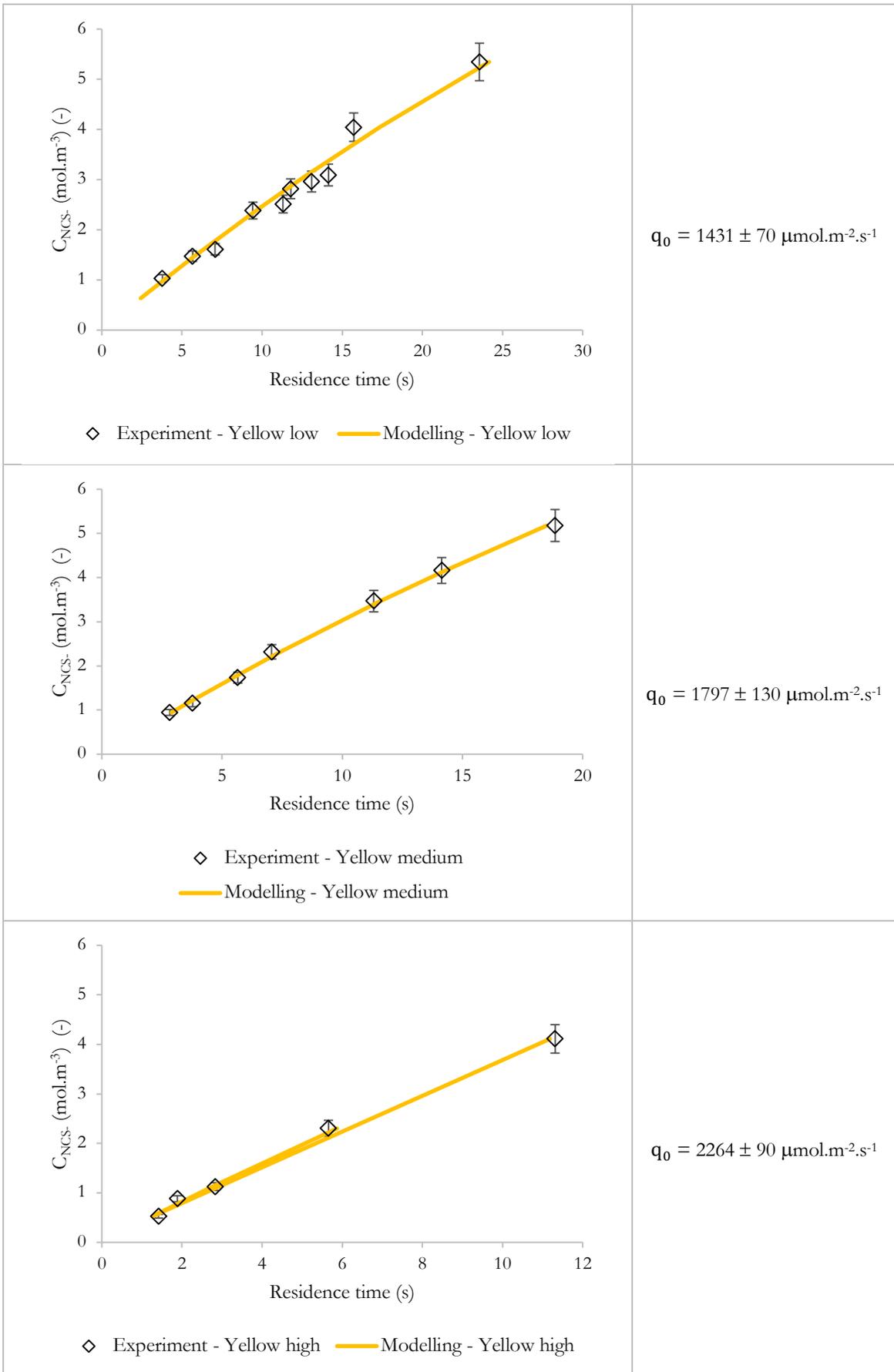
**Annexe 3 : détermination de la densité de flux incident,  $q_0$ , par actinométrie, dans le photoréacteur spiralé  $Ph_{Sp}$  (FEP\_1, support en aluminium)**

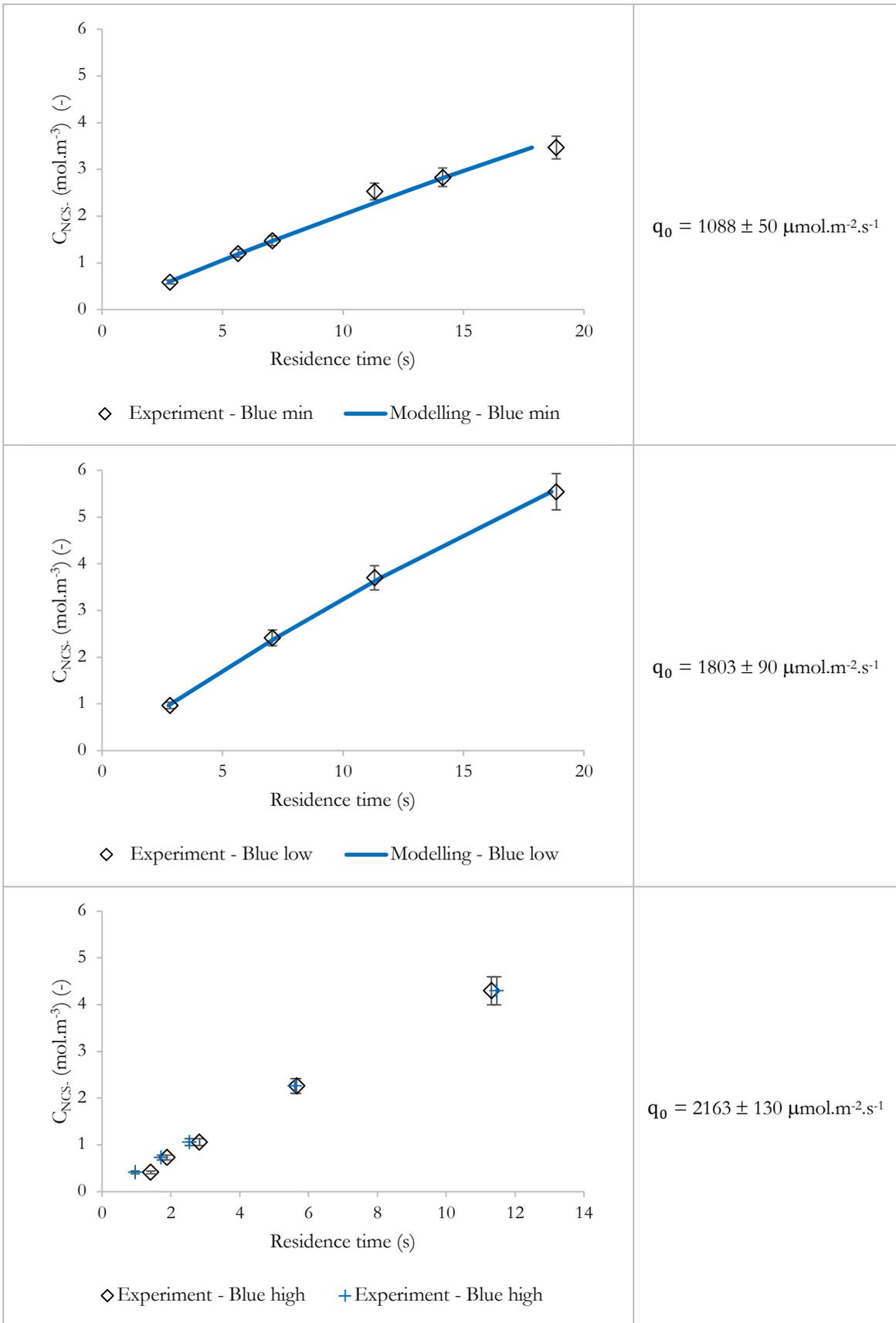
Concentration initiale en sel de Reinecke :  $C_{R,0} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$

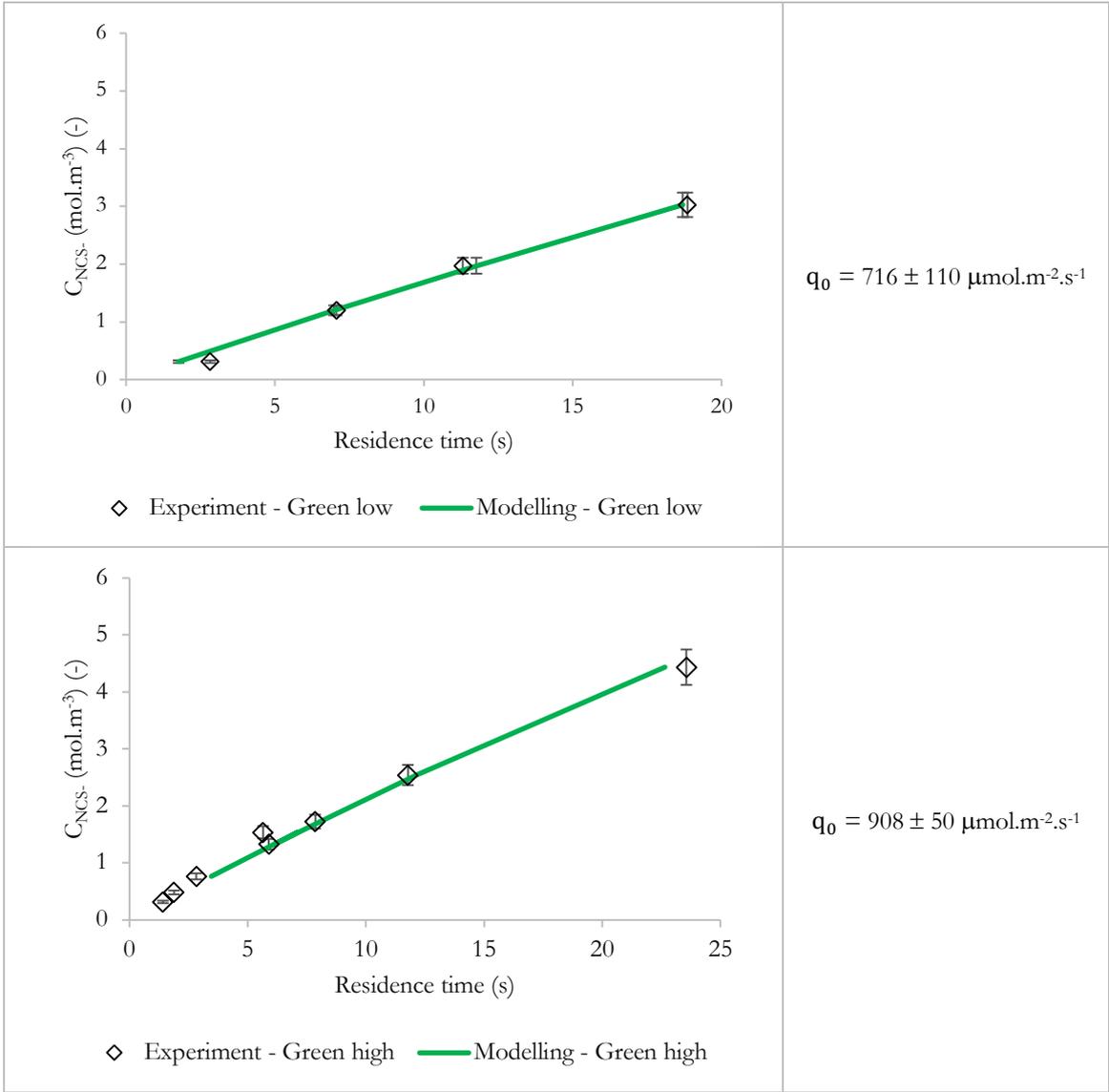
Lumière	Puissance	$q_0$ ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) Emission Lambertienne
Jaune	Min	$875 \pm 50$
	Faible	$1431 \pm 70$
	Moyenne	$1797 \pm 130$
	Haute	$2264 \pm 90$
Bleu	Min	$1088 \pm 50$
	Faible	$1803 \pm 90$
	Haute	$2163 \pm 130$
Vert	Faible	$716 \pm 110$
	Haute	$908 \pm 50$

Les figures suivantes reportent, dans différentes conditions expérimentales, la variation de la concentration en ions thiocyanate en fonction du temps de séjour, issue des mesures expérimentales et prédites par le modèle. A droite de chaque figure, la densité de flux de photons incidente estimée est fournie.









## Annexe 4 : procédure expérimentale relative à la mise en oeuvre de la photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinene dans un photoréacteur milli-structuré continu

### 1. Preparation of the initial solution

Firstly, about 5 mL of the commercial solution of  $\alpha$ -terpinene is added into a Becher. Note that if the user intends to keep a larger sample of the commercial solution in terms of volume, in order for example not to pollute the commercial one, the sample needs absolutely to be kept in a cold storage (fridge)

The initial mass of  $\alpha$ -terpinene required is deduced from the value of the targeted initial concentration of  $\alpha$ -terpinene  $C_{\alpha T,0}$  which respects the fixed values of  $f$  and  $q$ .

*For example* (Eqs from the section 2.1.3.):

The volume of the reactor  $V_{Ph}$  is equal to 5 mL.

Let's set a molar ratio  $f$  equal to 1.5 and a volume ratio  $q$  equal to 5. The residence time  $\tau$  is fixed to 1 min.

By definition,  $q = Q_G/Q_L$  and  $\tau = V_{Ph}/(Q_G + Q_L)$

From the values of  $q$ ,  $V_{Ph}$  and  $\tau$ , we deduce that  $Q_G = 4.17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and  $Q_L = 0.83 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

$$C_{\alpha T,0} = \left( \frac{p_{O_2} \cdot d_G}{M_G} \right) \cdot \frac{q}{f} = \left( \frac{0.21 \times 1.73 \times 10^{-3}}{28.97} \right) \times \frac{5}{1.5} = 4.2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

From the value of  $C_{\alpha T,0}$ , we deduced a mass of  $\alpha$ -terpinene to introduce in a volumetric flask, taking into account the purity of the commercial solution.

The mass of RB is deduced from the initial absorbance that is targeted (Beer-Lambert's law). As this latter mass of RB is quite low (in the range of milligram), an accurate measurement of the mass is absolutely required (do not forget to consider the purity of the commercial RB powder). The powder is then deposited on an aluminum foil which enables to not "grip" the powder of RB.

The powder is then added into the volumetric flask which is filled with ethanol. A vigorous manual agitation is finally performed. The initial absorbance and the initial concentration of  $\alpha$ -terpinene are verified, respectively, by spectrophotometric analysis and by GC analysis.

## 2. Implementing into the reactor

When a syringe pump is used (as it is the case for the photoreactor  $Ph_{Sp}$ , 20 mL of ethanol is pumped for the cleaning. The procedure is repeated two times. After that, 10 mL of the initial solution containing Bengal rose and  $\alpha$ -terpinene is pumped, then ejected to wash individually the pump with the initial solution, to avoid any significant reduction of absorbance by dilution.

Then, whatever the photoreactor, the entire volume of the system is washed with ethanol (96 %) during 3 min at 5 mL.min<sup>-1</sup> and at 50 mL.min<sup>-1</sup> respectively for the photoreactor  $Ph_{Sp}/Ph_{Vap}$  and for the photoreactor  $Ph_{G1}$ .

It is important before the first run (*i. e.* before the first experimental point) to wash the reactor with the initial solution. It can be performed within a gas-liquid flow, in that way, at same time, the gas-liquid flow structure and stability can be checked visually. Note that the LED panel(s) is (are) still off.

Then, the liquid flow can be stopped, and the LED panel(s) can be turned on. The warming of the light source(s) lasts about 10 min.

The reaction medium is collected at the outlet of the reactor in an amber glass, after waiting about three times the residence time. Each collection is stored in the fridge after the run completed.

## 3. GC analysis (performed at the same day !!)

Before the photooxygenation experiment, to each standard vial is added 160  $\mu$ L of a solution of the internal standard (1-octene or nonane) at a concentration  $C_{IS,0}^*$  equal to 10 g.L<sup>-1</sup> (in ethanol 97 %). The measurement of the added mass, noted  $m_{solution IS}$  (g), is performed for each vial to get the exact added volume.

Then, after the photooxygenation experiment, to each vial containing a volume of the internal standard solution is added 1 mL of the collected reaction medium. The measurement of the added mass, noted  $m_{reaction medium}$  (g), is performed for each vial to get the exact added volume.

The chromatogram gives the values of the area of peak of each component (see Annex 2). They are reported into an Excel file to calculate the mass of each component of interest containing in the vial. A single injection is made for each vial. An injection containing exclusively ethanol (reference) is performed every five injections.

As an example, a typical file is given below, corresponding to the experiment carried out at LGC on (17/01/2018, performed in the spiral-shaped photoreactor  $Ph_{SP}$  {note that the file is similar to the one used at JCU}).

At first step (before obtaining the areas of peak), the table is

$d_{EtOH}$ (g.mL <sup>-1</sup> )	0.79		
$\vartheta_{\alpha T, LGC}$ (-)	0.94		
$\vartheta_{pC, LGC}$ (-)	0.52		
$\vartheta_{Asc, LGC}$ (-)	0.53		
$\vartheta_{Eu, LGC}$ (-)	0.39		
$C_{IS,0}^*$ (g.L <sup>-1</sup> )	10.2		
$m_{reaction\ medium}$ (g)	0.76	$S_{\alpha T}$ (pA)	?
$V_{reaction\ medium}$ (mL)	0.97	$S_{pC}$ (pA)	?
$n_{\alpha T,0}$ (mol)	$8.75 \times 10^{-5}$	$S_{Asc}$ (pA)	?
$m_{solution\ IS}$ (g)	0.12	$S_{Eu}$ (pA)	?
$V_{solution\ IS}$ (mL)	0.15	$S_{IS}$ (pA)	?
$m_{IS}$ (g)	$1.54 \times 10^{-3}$	$m_{\alpha T}$ (g)	?
$m_{\alpha T,0}$ (g)	$1.19 \times 10^{-2}$	$m_{pC}$ (g)	?
$m_{pC,0}$ (g)	$2.24 \times 10^{-4}$	$m_{Asc}$ (g)	?
$m_{Eu,0}$ (g)	$1.19 \times 10^{-3}$	$m_{Eu}$ (g)	?
$\chi_{\alpha T}$ (%)	?	$n_{\alpha T}$ (mol)	?
$Y_{Asc}$ (%)	?	$n_{Asc}$ (mol)	?

All the data initially known are marked in blue.

The values of the apparent response factor of the component  $i$ ,  $\vartheta_{i, LGC}$ , are depicted in Annex 2.

The volume of the reaction mediation added in the vial,  $V_{reaction\ medium}$  (m<sup>3</sup>), is calculated from

$$V_{reaction\ medium} = \frac{m_{reaction\ medium}}{d_{EtOH}} \quad (A_4.1)$$

And, the molar quantity of  $\alpha$ -terpinene if the conversion is zero, noted  $n_{\alpha T,0}$  (mol), is given by

$$n_{\alpha T,0} = C_{\alpha T,0} \cdot V_{reaction\ medium} \quad (A_4.2)$$

Where,  $C_{\alpha T,0}$  is the initial concentration of  $\alpha$ -terpinene of the initial solution (Eq. (2.12)).

Furthermore, the volume of the internal standard solution added in the vial,  $V_{solution\ IS}$  (m<sup>3</sup>), is calculated from

$$V_{solution\ IS} = \frac{m_{solution\ IS}}{d_{EtOH}} \quad (A_4.3)$$

Then, the mass of the internal standard added, noted  $m_{IS}$  (g), is

$$m_{IS} = C_{IS,0}^* \cdot V_{solution\ IS} \quad (A_4.4)$$

Knowing the respective purity in mass of pC and Eu in the commercial solution (2 % and 8 %), their corresponded mass can be calculated.

The chromatogram allows the determination of each area of peaks, which leads to the following table

$d_{\text{EtOH}}$ (g.mL <sup>-1</sup> )	0.79		
$\vartheta_{\alpha\text{T,LGC}}$ (-)	0.94		
$\vartheta_{\text{pC,LGC}}$ (-)	0.52		
$\vartheta_{\text{Asc,LGC}}$ (-)	0.53		
$\vartheta_{\text{Eu,LGC}}$ (-)	0.39		
$C_{\text{IS},0}^*$ (g.L <sup>-1</sup> )	10.2		
$m_{\text{reaction medium}}$ (g)	0.76	$S_{\alpha\text{T}}$ (pA)	9.1375
$V_{\text{reaction medium}}$ (mL)	0.97	$S_{\text{pC}}$ (pA)	1.4266
$n_{\alpha\text{T},0}$ (mol)	$8.75 \times 10^{-5}$	$S_{\text{Asc}}$ (pA)	6.2318
$m_{\text{solution IS}}$ (g)	0.12	$S_{\text{Eu}}$ (pA)	0.9149
$V_{\text{solution IS}}$ (mL)	0.15	$S_{\text{IS}}$ (pA)	2.5202
$m_{\text{IS}}$ (g)	$1.54 \times 10^{-3}$	$m_{\alpha\text{T}}$ (g)	$5.93 \times 10^{-3}$
$m_{\alpha\text{T},0}$ (g)	$1.19 \times 10^{-2}$	$m_{\text{pC}}$ (g)	$1.67 \times 10^{-3}$
$m_{\text{pC},0}$ (g)	$2.24 \times 10^{-4}$	$m_{\text{Asc}}$ (g)	$7.18 \times 10^{-3}$
$m_{\text{Eu},0}$ (g)	$1.19 \times 10^{-3}$	$m_{\text{Eu}}$ (g)	$1.41 \times 10^{-3}$
$\chi_{\alpha\text{T}}$ (%)	50	$n_{\alpha\text{T}}$ (mol)	$4.36 \times 10^{-5}$
$Y_{\text{Asc}}$ (%)	49	$n_{\text{Asc}}$ (mol)	$4.27 \times 10^{-5}$

From Eq. (2.5), we deduce the mass of  $\alpha$ -terpinene actually in the vial;

$$m_{\alpha\text{T}} = \frac{S_{\alpha\text{T}} \cdot m_{\text{IS}}}{S_{\text{IS}} \cdot \vartheta_{\alpha\text{T}}} \quad (\text{A}_4.5)$$

Therefore, the molar quantity of  $\alpha$ -terpinene actually in the vial;

$$n_{\alpha\text{T}} = \frac{m_{\alpha\text{T}}}{M_{\alpha\text{T}}} \quad (\text{A}_4.6)$$

Thus, the conversion is obtained as

$$\chi_{\alpha\text{T}} = 1 - \frac{n_{\alpha\text{T}}}{n_{\alpha\text{T},0}} \quad (\text{A}_4.7)$$

Eq. (A<sub>4.7</sub>) is equivalent to Eq. (2.6).

When in the procedure described from Eq. (A<sub>4.5</sub>) to Eq. (A<sub>4.7</sub>), the subscript  $\alpha\text{T}$  is substituted by Asc, the yield in ascaridole can be obtained, defined as

$$Y_{\text{Asc}} = \frac{n_{\text{Asc}}}{n_{\alpha\text{T},0}} \quad (\text{A}_4.8)$$

## Annexe 5: estimation du film liquide à la paroi du tube en présence d'un écoulement de Taylor

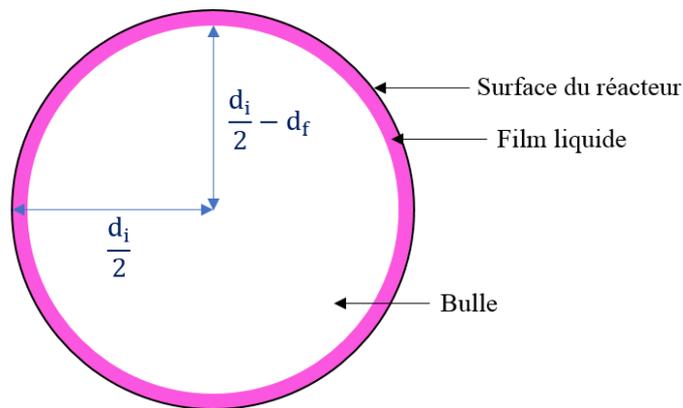
It is interesting to compare the volumes of the liquid film and the liquid slug within a Unit Cell (UC) system. For that, cylindrical shapes for the bubble are considered, in addition to a film thickness  $d_f$  (m) in the order of 50  $\mu\text{m}$  (based on Bretherton (1961) and on previous studies in the group). The inner diameter of the tube  $d_i$  is equal to 1.3 mm (Vapourtec<sup>®</sup> photoreactor *Ph<sub>Vap</sub>*) or to 1 mm (spiral-shaped photoreactor *Ph<sub>Sp</sub>*). Therefore, from the geometrical characteristic of the flow presented in Figure A5.2, the volume corresponding to the liquid film, noted  $V_f$  ( $\text{m}^3$ ), is given by

$$V_f = \pi \cdot \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 \cdot (L_b + L_s) - \pi \cdot \left(\frac{d_i}{2} - d_f\right)^2 \cdot (L_b + L_s) \quad (\text{A5.1})$$

The volume of the liquid slug, noted  $V_{LS}$  ( $\text{m}^3$ ), can be approximate by

$$V_{LS} = \pi \cdot \left(\frac{d_i}{2} - d_f\right)^2 \cdot L_s \quad (\text{A5.2})$$

For example, from the values of lengths of  $L_b$  and  $L_s$  given in Figure A5.1, one can deduce the values of  $V_f$  and  $V_{LS}$  for each value of  $q$ .



**Figure A5.2.** Schematic representation of a transversal shape of a bubble located into a Taylor

**Table A5.1.** Values of  $V_f$  and  $V_{LS}$  for different values of  $q$ , set in the Vapourtec<sup>®</sup> photoreactor and the spiral-shaped photoreactor.

$q$ (-)	Vapourtec <sup>®</sup> photoreactor		Spiral-shaped photoreactor	
	$V_f$ ( $\mu\text{L}$ )	$V_{LS}$ ( $\mu\text{L}$ )	$V_f$ ( $\mu\text{L}$ )	$V_{LS}$ ( $\mu\text{L}$ )
9	5.7	4.5	4.3	2.5
5	4.3		3.3	
3	3.3		2.7	

Table A5.1. shows that the calculated volumes of liquid films are in the same order than the volumes of liquid slugs in the screened operating conditions.

## Annexe 6: estimation des temps caractéristiques de convection et de diffusion dans les bouchons liquides (slugs) en présence d'un écoulement de Taylor

Table A<sub>6.1</sub> consolidates the values of the characteristic time of diffusion, noted  $\tau_{\text{diff}}$  (s), and of convection, noted  $\tau_{\text{conv}}$  (s), for the range of the liquid volume flow rates used during the experiments in the Vapourtech® photoreactor. The high value of the Peclet's number ( $> 500$ ), noted  $Pe = \tau_{\text{diff}}/\tau_{\text{conv}}$ , demonstrates that the predominant transport mode in the liquid slug, is convection. The characteristic time of convection  $\tau_{\text{conv}}$  and of radial diffusion  $\tau_{\text{diff}}$  can be estimated as follows;

$$\tau_{\text{conv}} = \frac{2 \cdot L_S}{U_L} \approx \frac{2 \cdot L_S \cdot \pi \cdot R_L^2}{Q_L} \quad (A_{6.1})$$

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{\left(\frac{R_L}{2}\right)^2}{D} \quad (A_{6.2})$$

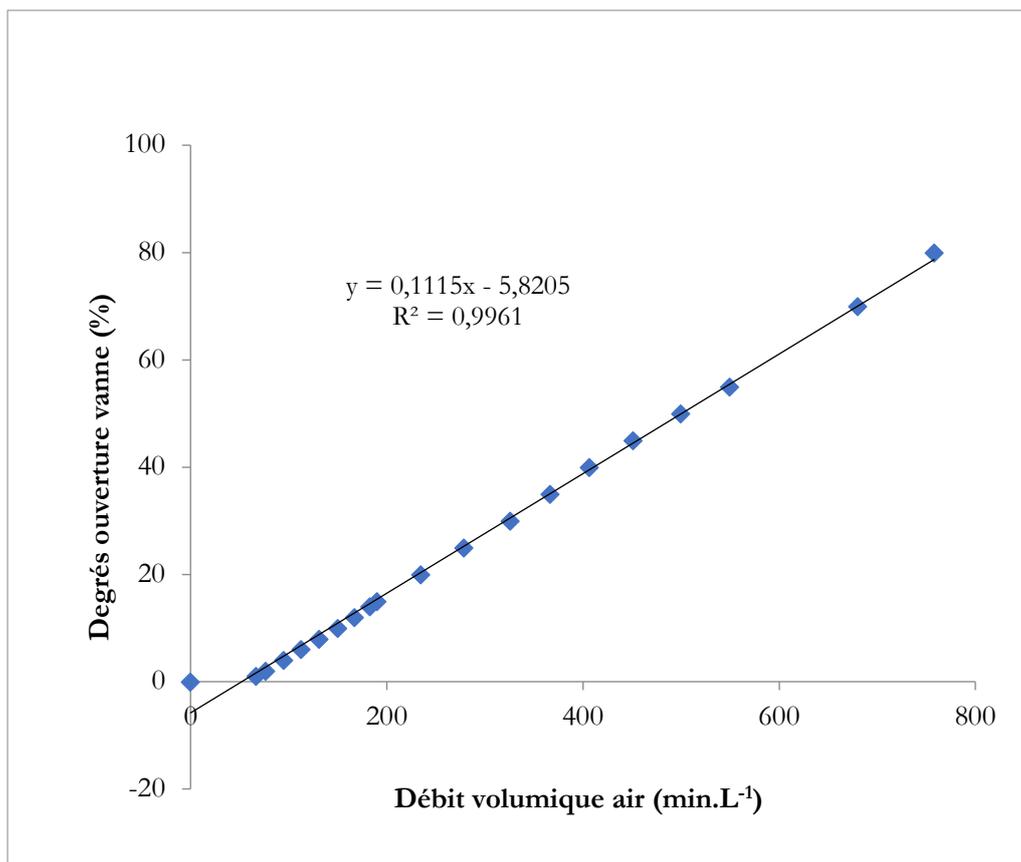
Where,  $L_S$  is the length of the liquid slug,  $U_L$  the superficial velocity of the liquid slug,  $R_L$  the radius of the liquid slug (taken equal to the tubing inner diameter minus two times the liquid film thickness) and  $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) the diffusion coefficient of the transport specie. The coefficient of diffusion  $D$  is classically chosen to be equal to  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

$Q_L$ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\tau_{\text{conv}}$ (s)	$\tau_{\text{diff}}$ (s)	Pe
3	0.21	423	1989
2	0.32	423	1326
1	0.64	423	663
0.9	0.71	423	597
0.6	1.06	423	398
0.4	1.59	423	265
0.2	3.19	423	133

**Table A<sub>6.2</sub>.** Calculation of the characteristic time of diffusion and of convection in the liquid phase.

## Annexe 7 : courbe d'étalonnage du débitmètre massique gaz utilisé avec le photoréacteur G1 Corning®

La figure ci-dessous présente la courbe d'étalonnage du débitmètre massique gaz utilisé pour le photoréacteur G1 Corning®. Elle relie le débit volumique d'air au degré d'ouverture de la vanne. Il peut être observé que cette droite ne passe pas par zéro, ce qui est dû à un défaut technique (il y a une fuite quand la vanne est fermée).



## Annexe 8 : efficacités énergétiques

Comme mentionné dans le Chapitre 5 (section 5.2.1), plusieurs indicateurs de « performance » d'un photoréacteur peuvent être définis. Dans ces travaux de thèse, il a été choisi de se focaliser sur le temps de séjour. Dans cette annexe, sont présentés deux autres indicateurs, qu'il sera nécessaire de prendre en compte dans le futur.

### A. Efficacité énergétique du photoréacteur

L'efficacité énergétique du photoréacteur  $R_{Ph}$  (-) est définie comme

$$R_{Ph} = R_{DEL} \cdot R_{\text{photon}} \cdot R_{th} \quad (A_8.1)$$

Où,

- $R_{DEL}$  (-) est l'efficacité d'émission de la source DEL. Elle est exprimée comme le produit de deux termes,  $R_{DEL}^{Cons}$  (-) et  $R_{DEL}^{Géo}$  (-), qui désignent respectivement le rendement moyen électrique du panneau de LED et l'efficacité d'exposition du réacteur vis-à-vis de la source de DEL (voir système  $S_{A_7}$ . 1).

$$(S_{A_7}.1) \Leftrightarrow \begin{cases} R_{DEL} = R_{DEL}^{Cons} \cdot R_{DEL}^{Géo} \\ R_{DEL}^{Cons} = \frac{q_e}{P_c} \\ R_{DEL}^{Géo} = \frac{q_0}{q_e} \end{cases}$$

Où,  $P_c$  ( $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) est la densité de puissance électrique consommée par la source,  $q_e$  ( $mol_{\text{photon}} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) la densité de flux de photon émise et  $q_0$  ( $mol_{\text{photon}} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) la densité de flux de photon incidente. Rappelons que les grandeurs  $q_e$  et  $q_0$  sont exprimables en unité radiométrique (soit en  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ) à l'aide de l'Eq. (2.13).

Le terme  $R_{DEL}^{Géo}$  prend en compte la transmittance du matériau des parois de réacteur (elle est donc d'autant plus faible quand le matériau est opaque aux longueurs d'onde de la lumière émise) et la manière dont la source LED est positionnée vis-à-vis du photoréacteur (configuration géométrique du système source-réacteur).

- $R_{\text{photon}}$  (-) désigne l'efficacité photonique du système de photooxygénation, ou efficacité d'utilisation des photons incidents ;

$$R_{\text{photon}} = \frac{\langle e_{RB}^a \rangle}{q_0 \cdot a_{\text{light}}} \quad (A_8.2)$$

Elle compare la vitesse moyenne d'absorption des photons à la densité de flux de photon arrivant à la paroi optique interne du réacteur

Cette efficacité prend en compte (i) les absorptions compétitives dans le volume de la phase absorbante, dans le cas par exemple où plusieurs espèces initialement présentes ou produites

au cours de la photooxygénation absorberaient les photons incidents, et (ii) l'efficacité de pénétration de la lumière sur le trajet optique disponible  $\delta$ . Dans notre système photochimique, seul le RB absorbe la lumière incidente :  $\mathcal{R}_{\text{photon}}$  dépend donc essentiellement des propriétés optiques de RB, soit de l'absorbance du milieu et du champ de concentration de RB.

- $\mathcal{R}_{\text{th}}$  (-) désigne l'efficacité thermodynamique de la réaction de photooxygénation. Elle est définie selon [134]

$$\mathcal{R}_{\text{th}} = \frac{q_{\text{sortie}}}{\langle e_{\text{RB}}^a \rangle - q_{\text{entrant}}} \quad (\text{A8.3})$$

Avec,  $q_{\text{sortie}}$  ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ) la puissance chimique produite par unité de volume et  $q_{\text{entrant}}$  ( $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ) la puissance chimique consommée au cours de la photooxygénation par unité de volume.

D'une part,  $q_{\text{sortie}}$  est rigoureusement exprimée comme la somme des produits des affinités chimiques des espèces produites  $j$ , notée  $\text{Aff}_j$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), soit des affinités chimiques de l'ascaridole  $\text{Aff}_{\text{Asc}}$  et du p-cymène  $\text{Aff}_{\text{pC}}$ , par les vitesses moyennes de formation respectives de l'ascaridole  $\langle r_{\text{Asc}} \rangle$  et du p-cymène  $\langle r_{\text{pC}} \rangle$  (Eq. (A8.4)) [134]. Fait important,  $q_{\text{sortie}}$  peut être correctement approximé par le produit des vitesses de formation par l'enthalpie libre standard  $\Delta g^0$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Eq. (A8.5)) [134].

$$q_{\text{sortie}} = \text{Aff}_{\text{Asc}} \cdot \langle r_{\text{Asc}} \rangle + \text{Aff}_{\text{pC}} \cdot \langle r_{\text{pC}} \rangle \approx (\langle r_{\text{Asc}} \rangle + \langle r_{\text{pC}} \rangle) \cdot \Delta g^0 \quad (\text{A8.4})$$

Notons que la sélectivité en ascaridole était proche de 98 % dans toutes les réactions de photooxygénations menées dans ce travail de thèse. Donc,  $\langle r_{\text{Asc}} \rangle \gg \langle r_{\text{pC}} \rangle$ . D'où,

$$q_{\text{sortie}} \approx \langle r_{\text{Asc}} \rangle \cdot \Delta g^0 \quad (\text{A8.5})$$

D'autre part,  $q_{\text{entrant}}$  est apportée sous forme d'enthalpie libre par les réactifs. On pourra raisonnablement considérer que

$$\langle e_{\text{RB}}^a \rangle \gg q_{\text{entrant}} \quad (\text{A8.6})$$

Donc en prenant en compte la stœchiométrie de la réaction de photooxygénation de l' $\alpha$ -terpinène,  $\mathcal{R}_{\text{th}}$  est ainsi donnée par

$$\mathcal{R}_{\text{th}} \approx \frac{\langle r_{\alpha\text{T}} \rangle \cdot \Delta g^0}{\langle e_{\text{RB}}^a \rangle} \quad (\text{A8.7})$$

Enfin, par la combinaison de l'Eq. (A8.1) avec le système  $\text{S}_{\text{A}_7}$ . 1 et les Eqs. (A8.2) et (A8.7), l'efficacité du photoréacteur s'écrit

$$\mathcal{R}_{\text{ph}} \approx \frac{\langle r_{\alpha\text{T}} \rangle \cdot \Delta g^0}{P_{\text{C}} \cdot a_{\text{light}}} \quad (\text{A8.8})$$

L'identification de la valeur de l'efficacité  $\mathfrak{R}_{Ph}$  constitue l'étape finale de la caractérisation du photoréacteur. D'après l'Eq. (A8.8), cette efficacité compare bien la puissance électrique consommée par la source lumineuse par unité de volume de réacteur,  $P_c \cdot a_{light}$ , et la puissance chimique volumique effectivement consommée par la photooxygénation,  $\langle r_{\alpha T} \rangle \cdot \Delta g^0$ . Enfin, soulignons que l'expression de  $\mathfrak{R}_{Ph}$  fait explicitement intervenir trois entités essentielles pour la mise en œuvre d'une réaction de photooxygénation ; (1) la source lumineuse par le terme  $P_c$ , (2) le réacteur par le terme  $a_{light}$  et (3) la réaction par le terme  $\langle r_{\alpha T} \rangle \cdot \Delta g^0$ .

### B. Efficacité énergétique globale

L'efficacité énergétique globale du procédé, notée  $\mathfrak{R}_G$  (-), est définie par

$$\mathfrak{R}_G = \mathfrak{R}_{Ph} \cdot \prod_{\text{unité}} \mathfrak{R}_{\text{unité}} \quad (A8.9)$$

Où,  $\mathfrak{R}_{\text{unité}}$  (-) désigne l'efficacité énergétique des autres unités du procédé (*e. g.* pompe, refroidissement des LED, purification, *etc.*), noté *unité*, liées à l'environnement du photoréacteurs.

## Annexe 9 : tableau des temps de séjour $\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ pour chaque EXP<sub>i</sub> conduite dans les photoréacteurs spiralé et Corning®

Dans les tableaux suivants, sont comparés, pour chaque expérience, les temps de séjour mesurés expérimentalement pour une conversion en  $\alpha$ -terpinène  $\chi_{\alpha T}$ , et ceux prédits par le modèle de représentation.

$$Erreur = \frac{abs \left( \left[ \tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, Sp}(\gamma = 1) \right] - \tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP} \right)}{\max \left( \tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}; \tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, Sp}(\gamma = 1) \right)} \quad (A_9.1)$$

Tableau A<sub>9.1</sub>.

Référence de l'expérience ( <i>Ph</i> )	$\chi_{\alpha T}$ (%) $\pm 5$ %	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ (s)	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, Sp}(\gamma = 1)$ (s)
EXP <sub>1</sub> ( <i>Ph<sub>Sp</sub></i> )	43,8	29,7	46,0
		<i>Erreur (%)</i>	35,5
	59,0	43,2	61,9
		<i>Erreur (%)</i>	30,3
	84,5	67,6	88,9
		<i>Erreur (%)</i>	24,0
99,5	97,0	104,9	
	<i>Erreur (%)</i>	7,5	

Tableau A<sub>9.2</sub>.

Référence de l'expérience ( <i>Ph</i> )	$\chi_{\alpha T}$ (%) $\pm 5$ %	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ (s)	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, Sp}(\gamma = 1)$ (s)
EXP <sub>2</sub> ( <i>Ph<sub>Sp</sub></i> )	24,7	29,7	38,0
		<i>Erreur (%)</i>	34,0
	33,3	43,0	51,1
		<i>Erreur (%)</i>	28,9
	46,1	64,6	70,9
		<i>Erreur (%)</i>	23,0
62,1	97,0	95,4	
	<i>Erreur (%)</i>	14,1	

Tableau A<sub>9.3</sub>.

Référence de l'expérience ( <i>Ph</i> )	$\chi_{\alpha T}$ (%) $\pm$ 5 %	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ (s)	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{Sp}} (\gamma = 1)$ (s)
EXP <sub>3</sub> ( <i>Ph<sub>Sp</sub></i> )	20,4	29,4	38,4
		<i>Erreur (%)</i>	23,4
	29,8	44,7	56,0
		<i>Erreur (%)</i>	20,1
	53,5	67,0	100,7
		<i>Erreur (%)</i>	33,5
	77,9	104,3	146,6
		<i>Erreur (%)</i>	28,8
99,3	212,4	187,4	
	<i>Erreur (%)</i>	11,8	

Tableau A<sub>9.4</sub>

Référence de l'expérience ( <i>Ph</i> )	$\chi_{\alpha T}$ (%) $\pm$ 5 %	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ (s)	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{G1}} (\gamma = 1)$ $\pm$ 15 %
EXP <sub>4</sub> ( <i>Ph<sub>G1</sub></i> )	23,5	6,0	6,5
		<i>Erreur (%)</i>	8,1
	63,4	18,0	17,6
		<i>Erreur (%)</i>	2,1
	93,1	30,1	25,9
		<i>Erreur (%)</i>	14,0
	99,3	41,5	27,7
		<i>Erreur (%)</i>	33,3

Tableau A9.5

Référence de l'expérience ( $Ph$ )	$\chi_{\alpha T}$ (%) $\pm$ 5 %	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ (s)	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{G1}} (\gamma = 1)$ (s) $\pm$ 15 %
EXP <sub>5</sub> ( $Ph_{G1}$ )	8,3	6,0	6,6
		<i>Erreur (%)</i>	8,4
	26,4	18,0	20,8
		<i>Erreur (%)</i>	13,3
	45,4	30,1	35,8
		<i>Erreur (%)</i>	15,7
63,7	41,5	50,3	
	<i>Erreur (%)</i>	17,3	

Tableau A9.6.

Référence de l'expérience ( $Ph$ )	$\chi_{\alpha T}$ (%) $\pm$ 5 %	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph, EXP}$ (s)	$\tau_{\chi_{\alpha T}, Ph_{G1}} (\gamma = 1)$ (s) $\pm$ 15 %
EXP <sub>6</sub> ( $Ph_{G1}$ )	3,7	6,0	9,3
		<i>Erreur (%)</i>	35,4
	9,7	18,0	24,5
		<i>Erreur (%)</i>	26,4
	13,9	30,1	35,2
		<i>Erreur (%)</i>	14,5
20,0	41,5	50,6	
	<i>Erreur (%)</i>	18,0	

## **Annexe 10 : protocoles expérimentaux relatifs à la caractérisation des photosensibilisateurs supportés MG@PSS-RB dans l'éthanol**

The experimental protocols used to characterize the different properties of the supported photosensitizers (microgels, MG@PSS-RB) will be briefly described in the present Appendice. They have been extracted from the article Petrizza *et al*, **Polym. Chem.**, 2019,**10**, 3170-3179, DOI: 10.1039/C9PY00157C.

### **A. Dynamic Light Scattering (DLS)**

The hydrodynamic diameter ( $D_h$ ) of the microgels were measured by Dynamic Light Scattering (DLS) using a Malvern Nano ZS instrument equipped with a He-Ne mW power laser operating at a wavelength of 633 nm. Dialyzed samples were housed in disposable polystyrene cuvettes of 1 cm of optical path length, using ethanol as solvent, at 25° C and at a concentration of 0.05 g.L<sup>-1</sup>. The width of the hydrodynamic diameter distribution is provided by the Cumulant analysis and reported as the Polydispersity Index (PDI).  $D_h$  values were calculated from the intensity of light scattered by particles (10 measurements per sample) from a multiple narrow mode (non-negative least squares (NNLS) analysis) to obtain the particle size of each population.

These experiments were carried out at IPREM and at LGC.

### **B. Transmission Electronic Microscopy (TEM)**

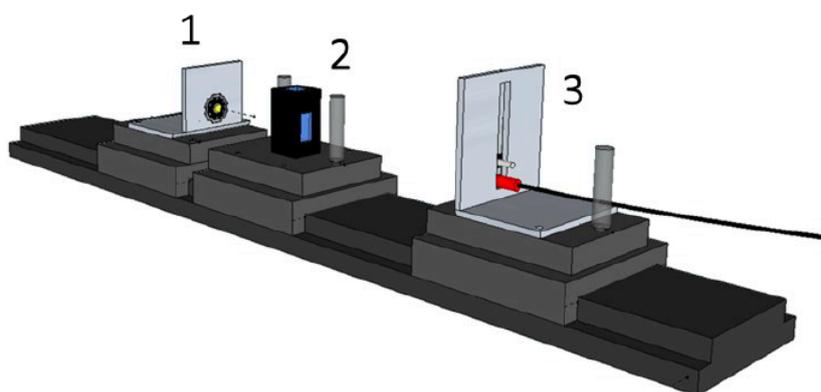
TEM images were recorded on a TEM JEOL JEM 1400 with a tungsten filament working at 120KeV, an objective diaphragm to improve the contrast and a Gatan Orius 1000 camera. The samples dispersed in water were casted onto TEM grids.

These experiments were carried out at IPREM.

### **C. Measurement of the efficiency of singlet production in ethanol $\Phi_{O_2, MG@PSS-RB}$**

For all the experiments, the emission spectrum of the light source was measured with the spectroradiometer detector exactly at the same position as the sample cuvette (magnetically stirred quartz fluorescence cuvette Hellma). A calibrated Avaspec 2048L spectroradiometer (Avantes) with a 1 m × 600 μm UV optic fiber and a 3900 μm 180° cosin corrector was used for irradiance measurements (see Figure A10.3).

These experiments were carried out at IPREM.



**Figure A10.3.** Scheme of the optical bench used for irradiation experiments. 1. Light source, 2. Cuvette holder, 3. Holder for the spectrophotometric cell.

Singlet oxygen measurement in ethanol with 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF):

An optical bench was equipped to irradiate and simultaneously analyze by UV-visible spectroscopy samples hosted in the holder of the Perkin-Elmer Lambda 850 spectrophotometer. The light source was an Apex Monochromator Illuminator with an off-axis F/4 corrected mirror used as host for a 200 W Xe-Hg Lamp. A Cornerston 260 motorized  $\frac{1}{4}$  m monochromator with a USB communication interface was used to set the irradiation wavelength at 547 nm. A CGA-375 nm filter and an IR filter were located between the light source and the monochromator (irradiance around  $0.2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). An LH1 M4 lens was placed between the monochromator and the analytical apparatus to collect and concentrate the light beam. A Perkin Elmer double beam, double monochromator Lambda 850 UV-Vis spectrophotometer was used for the analysis. All optical elements were purchased from Newport. Irradiation of 3 mL samples containing a mixture of  $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  DPBF and  $4.1 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$  MG copolymers dispersed in ethanol was carried out at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in a thermo-regulated quartz fluorescence cuvette magnetically stirred. For each sample the light source was lighted on during 15 min. The kinetics of consumption of DPBF during irradiation was followed by the decrease of its absorbance at 410 nm ( $\epsilon_{410, \text{DPBF}} = 24320 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) during irradiation. For each irradiated sample, absorbance spectra also allowed checking the PS stability.

The rate of disappearance of DPBF by reaction with singlet oxygen is given by

$$r_{\text{ox}} = -\frac{dC_{\text{DPBF}}}{dt} = k_{\text{DPBF}} \cdot C_{^1\text{O}_2} \cdot C_{\text{DPBF}} \quad (\text{A}_{10.1})$$

With  $k_{\text{DPBF}}$  the rate constant of chemical quenching of DPBF by  $^1\text{O}_2$ .

If singlet oxygen is produced by photosensitization under continuous irradiation, the steady state concentration of  $^1\text{O}_2$  is given by

$$C_{^1\text{O}_2} = e_{\text{PS}}^a \cdot \Phi_{\text{O}_2, \text{MG@PSS-RB}} \cdot \left( \frac{1}{k_{\text{d}} + k_{\text{q}}^{\text{DPBF}} \cdot C_{\text{DPBF}}} \right) \quad (\text{A}_{10.2})$$

With,  $e_{PS}^a$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) the photon flux absorbed by the photosensitizer,  $k_q^{\text{DPDF}}$  ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) the rate constant of the total quenching of of  $^1\text{O}_2$  by DPBF and  $k_d$  ( $\text{s}^{-1}$ ) the rate constant of the non-radiative deactivation of  $^1\text{O}_2$ .

According to the Beer-Lambert law,  $e_{PS}^a$  depends on the absorbance of MG@PSS – RB, noted  $A_{\lambda, \text{MG@PSS-RB}}$  (-), as

$$e_{PS}^a = q_{0,V} \cdot (1 - 10^{-A_{\lambda, \text{MG@PSS-RB}}}) \quad (A_{10.3})$$

With  $q_{0,V}$  ( $\text{mol}_{\text{photon}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) the volumetric incident photon flux.

The values used in this study are

$k_d$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{DPBF}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_q^{\text{DPDF}}$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_q^{\text{DPDF}} \cdot C_{\text{DPDF}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\frac{k_q^{\text{DPDF}} \cdot C_{\text{DPDF}}}{k_d}$ (-)
$5.3 \times 10^4$	$5.9 \times 10^8$	$1.6 \times 10^8$	$5.0 \times 10^4$	0.9

In the previous calculation, it is assumed that  $k_q^{\text{DPDF}} \cdot C_{\text{DPDF}} < k_d$ , which means that the PS itself does not quench singlet oxygen, which is the case for Bengal rose.

If there is no interference with the reaction products *i. e.* at the very beginning of the reaction (less than 10 % variation of  $C_{\text{DPDF}}$ ), it is possible to combine Eqs. (A8.1) and (A8.2) giving

$$r_{\text{ox}} = -\frac{dC_{\text{DPBF}}}{dt} = e_{PS}^a \cdot \Phi_{\text{O}_2, \text{MG@PSS-RB}} \cdot \frac{k_{\text{DPBF}} \cdot C_{\text{DPBF}}}{k_d + k_q^{\text{DPDF}} \cdot C_{\text{DPDF}}} \quad (A_{10.4})$$

Therefore, the integration leads to

$$-e_{PS}^a \cdot \Phi_{\text{O}_2, \text{MG@PSS-RB}} \cdot \frac{k_{\text{DPBF}}}{k_d} \cdot t = \ln \left( \frac{C_{\text{DPBF}}}{C_{\text{DPBF},0}} \right) - \left( \frac{k_q^{\text{DPDF}}}{k_d} \cdot (C_{\text{DPBF},0} - C_{\text{DPBF}}) \right) \quad (A_{10.5})$$

Under these conditions and with the previous values in the table, we found for the molecule Bengal rose that  $\Phi_{\text{O}_2, \text{RB}}$  is equal to 0.75 in ethanol.

$\Phi_{\text{O}_2, \text{MG@PSS-RB}}$  was then determined in comparative experiments according to A10.6 where the reference PS is the molecule Bengal rose;

$$\Phi_{\text{O}_2, \text{MG@PSS-RB}} = \Phi_{\text{O}_2, \text{RB}} \cdot \frac{e_{\text{RB}}^a}{e_{\text{MG@PSS-RB}}^a} \cdot \frac{\Gamma_{\text{ox}, \text{MG@PSS-RB}}}{\Gamma_{\text{ox}, \text{RB}}} \quad (A_{10.6})$$

## Annexe 11 : stabilité d'une solution colloïdale : théorie DLVO

Comme mentionné dans le Chapitre 6 (section 6.2.1), la stabilité d'une solution colloïdale est un paramètre particulièrement important, notamment en vue d'une mise en œuvre dans un équipement et en conditions réactives.

Cette annexe a pour objectif de rappeler quelques concepts de base sur cette notion de stabilité.

La qualité de stabilité d'une population de particules sphériques monodisperses de même type est décrite par la théorie DLVO, des initiales des noms des auteurs ayant proposés la théorie ; Derjaguin & Landau [208] et Verwey & Overbeek [209]. Les particules sont considérées suffisamment de petite dimension pour négliger la force de gravité. Elle propose que les forces prépondérantes interparticulaires qui contrôlent l'état de stabilité de la solution colloïdale sont les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. En conséquence, l'énergie potentielle du système, notée  $V_T$  (J), est décrite comme la somme de l'énergie attractive, notée  $V_A$  (J), et de l'énergie répulsive, notée  $V_R$  (J) (Eq. (A11.1)).

$$V_T = V_A + V_R \quad (A_{11}.1)$$

Considérons à présent une solution colloïdale. La Figure A.4 montre l'énergie  $V_T$  en fonction de la distance interparticulaire  $H$  (m) (distance moyenne séparant chaque particule).

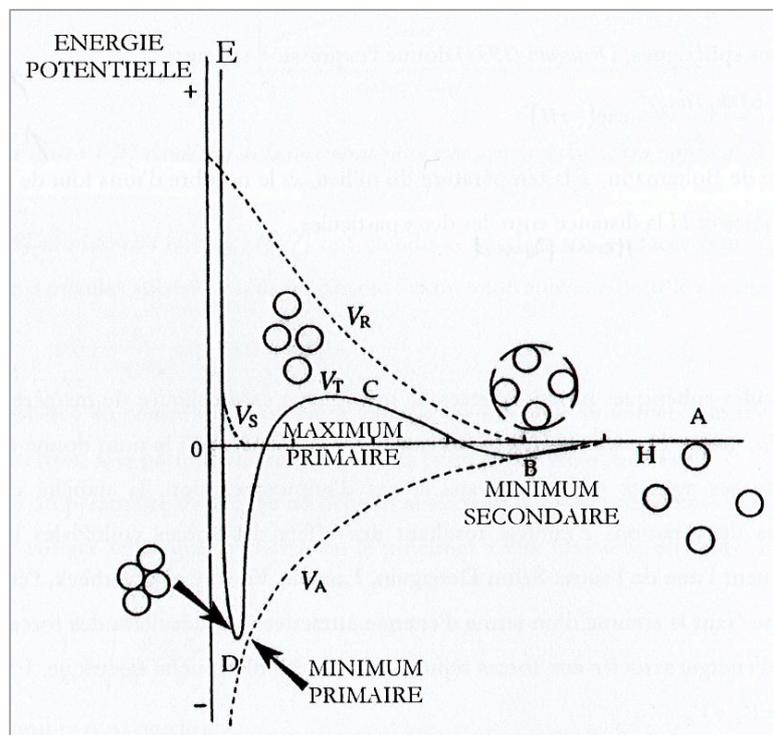


Figure A.4. Diagramme d'énergie potentielle de la solution en fonction de la distance  $H$ . Extrait de [198]

On observe que suivant la valeur de la vitesse d'approche, soit de l'énergie cinétique du système, différentes structures tridimensionnelles existent. En effet, à partir de  $H$  environ égale à vingt nanomètres, si l'énergie cinétique est supérieure à la barrière d'énergie d'agrégation, caractérisée à la Figure A.4 par un maximum dit primaire, alors de la rencontre résulte un solide agrégat généralement irréversible, d'énergie  $V_{T,MIN,PRIMAIRE}$  (J) (minimum primaire), soit un mécanisme de coagulation. Les forces de Van der Waals dominent et cela explique la forte cohésion. Dans le cas contraire, un agrégat par mécanisme de floculation ayant une cohésion plus faible peut se former, d'énergie  $V_{T,MIN,SECONDAIRE}$  (J) (minimum secondaire) et fragmentable par ajout d'un électrolyte ou par agitation du système. La profondeur du minimum secondaire qui détermine la stabilité de l'agrégat dépend en particulier de la valeur de la constante de Hamaker et du rayon de courbure des particules. En synthèse, la théorie DLVO permet d'apprécier qualitativement la stabilité de la solution colloïdale. De ce qui précède, la qualité de la stabilité dépend ainsi des interactions existantes entre les particules (interaction interparticulaire), et des interactions qui ont lieu entre les particules et le solvant. Typiquement, pour des distances  $H$  supérieures à vingt nanomètres, les forces électrostatiques dominent sur les forces stériques attractives et assurent un état plutôt stable à la solution, soit une population monodispersée de particules.

Il en résulte que les moyens principaux mis en œuvre pour accroître la qualité de la dispersion sont d'ordre électrostatique ou stérique.

- La stabilisation électrostatique consiste à augmenter la charge électrostatique à la surface des particules. Typiquement pour des polymères colloïdaux, des molécules chargées peuvent être directement greffées sur la chaîne moléculaire ou bien associées par interaction hydrophobe. Cela aura pour conséquence l'abaissement de la force ionique du milieu (qui s'exprime en mol.L<sup>-1</sup>), et alors l'augmentation de l'épaisseur de la double couche ionique (couche constituée de la surface chargée de la particule et des ions de charge opposée (*i. e.* des contre ions) ; d'où une plus grande portée des forces électrostatiques répulsives.
- La stabilisation stérique consiste à ajouter un polymère à la solution pour qu'il s'adsorbe à la surface des colloïdes. A l'équilibre, une barrière stérique est formée réduisant l'effet des forces attractives de Van der Waals.

*Remarque* : D'autres forces existent pouvant agir sur la stabilité de la suspension ; on peut citer les forces de proximité et les forces de solvation par exemple. La prépondérance de ces deux types de forces apparaît à des distances inférieures à dix nanomètres, soit inférieures à la distance critique pour la coagulation (égale à vingt nanomètres) ; elles sont donc rarement prises en compte dans les interactions interparticulaires.

## Annexe 12 : résultats du dosage d'atomes iode par ICP-MS (fournis par la Société de sous-traitance) de solution d'éthanol contenant du rose de Bengale soluble

Comme mentionné dans le Chapitre 6 (section 6.23), la connaissance du taux de greffage des microgels en RB est essentielle, notamment en vue de comparer les performances de photooxygénation en présence de PSS@MG-RB et de RB soluble.

Ne pouvant utiliser les mesures d'absorbances du fait de l'existence de phénomène de diffusion, il a été essayé dans ce travail de doctorat d'utiliser une méthode chimique (ICP-MS) pour doser les atomes d'iode contenus dans le RB. Ces analyses ont été sous-traitées à une société privé toulousaine, dont nous avons préféré taire le nom.

Dans cette annexe, les résultats obtenus dans le cas du RB soluble sont présentés.

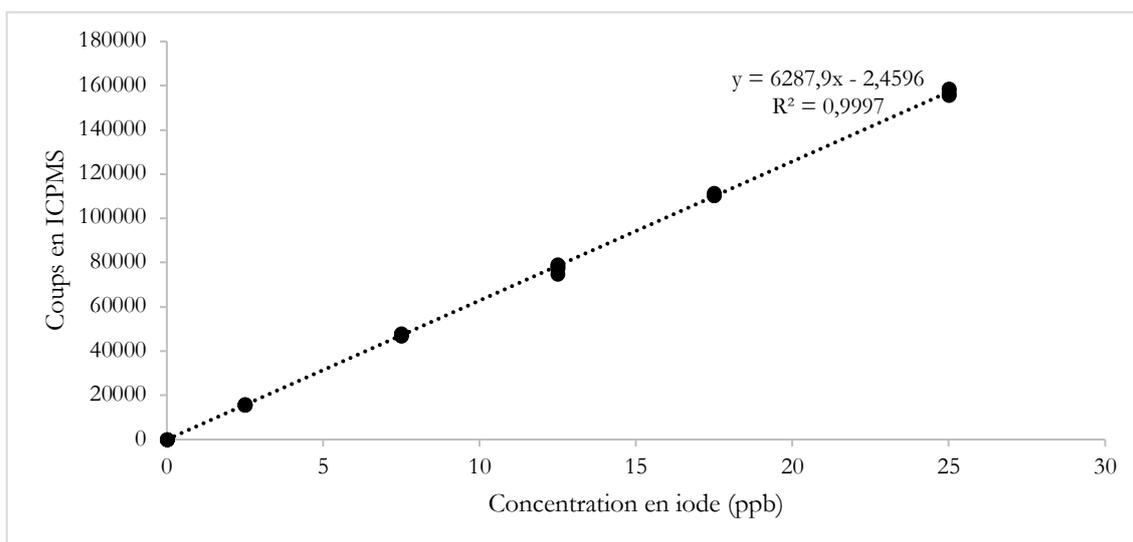


Figure A12.5. Courbe étalonnage pour le dosage en iode (solution étalon en iode de la Société).

Tableau A12.7. Valeurs des concentrations en iode identifiées (en ppb).

Concentration Iode Société (ppb)	Concentration Iode LGC (ppb) [Donnée]	Ecart systématique brut (ppb)	Ecart relatif brute (%)	Ecart relatif correction blanc (%)
2,13	0	2,13		
10,30	18,2	-7,90	-43	-55
5,66	9,2	-3,54	-38	-62

Le calcul donne un écart relatif systématique supérieur à 50 % entre la valeur de concentration calculée en iode (déduite par mesure d'absorbance d'une solution de RB soluble) et la valeur de concentration déterminée par ICP-MS. Un sous-dosage significatif de l'iode est donc constaté.

## Annexe 13 : résultats obtenus de l'analyse par le Turbiscan Lab

Les figures suivantes représentent les résultats d'expériences obtenus avec le Turbiscan Lab qui avaient pour but d'évaluer la contribution de la diffusion de la lumière dans les solutions colloïdales.

Chaque figure présente les niveaux de transmission  $I_{\mathcal{T}180}^{\%}$  et de rétrodiffusion  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  de la solution colloïdale contenue dans le flacon d'échantillon.

**Dans les figures, la grandeur  $I_{\mathcal{T}180}^{\%}$  est représentée par T (%) et la grandeur  $I_{\rho_{45}}^{\%}$  est représentée par R (%).**

« L'avancement » du temps est modélisé par l'évolution de couleur suivante ;

Bleu (t = 0) → Rouge (t = 24 h), les couleurs balayant le spectre visible de la lumière bleu au rouge.

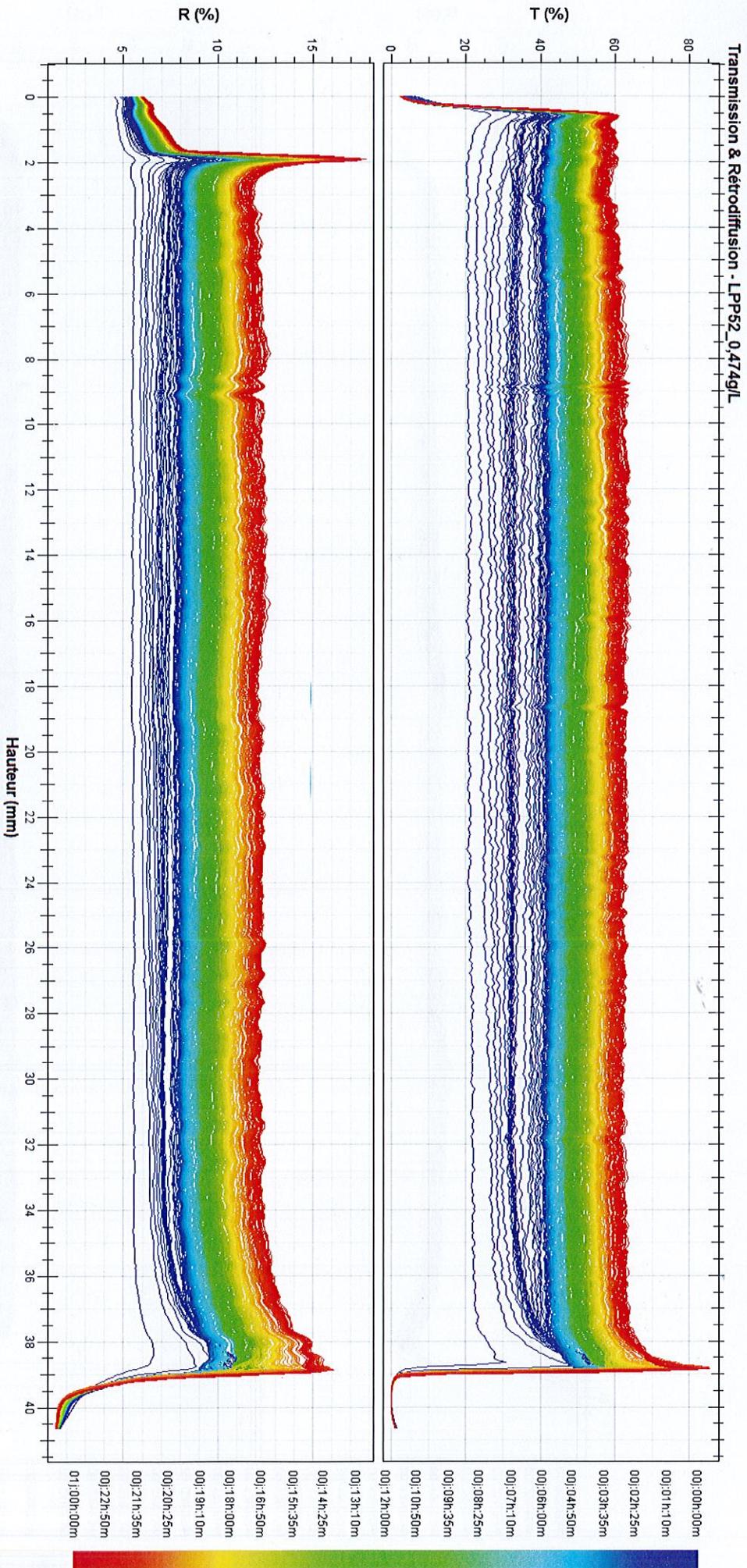
*Ordre des figures :*

- Expérience 1. PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %] à 0,474 g.L<sup>-1</sup>
- Expérience 1. PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %] à 0,0474 g.L<sup>-1</sup>
- Expérience 2. PSS@MG-RB [14 % ; 0,14 %] à 0,08 g.L<sup>-1</sup>
- Expérience 2. PSS@MG-RB [14 % ; 0,35 %] à 0,08 g.L<sup>-1</sup>
- Expérience 2. PSS@MG-RB [14 % ; 0,70 %] à 0,08 g.L<sup>-1</sup>

T & R

EXPERIENCE 1. MG-RR [4% ; 0,70%]

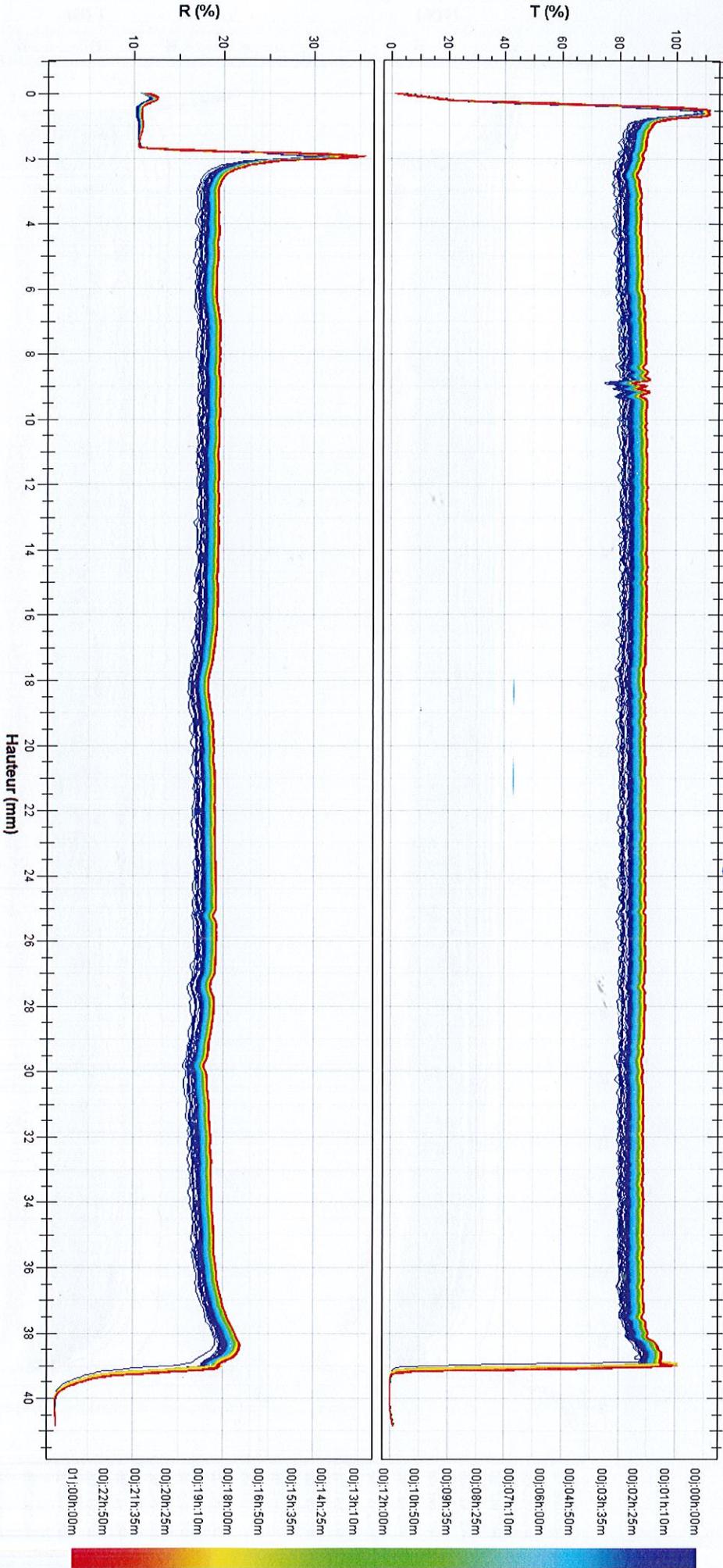
$$C_{M/G}^* = 0,47\% \text{ p.L}^{-1}$$



Chromatogramme de la réaction de précipitation

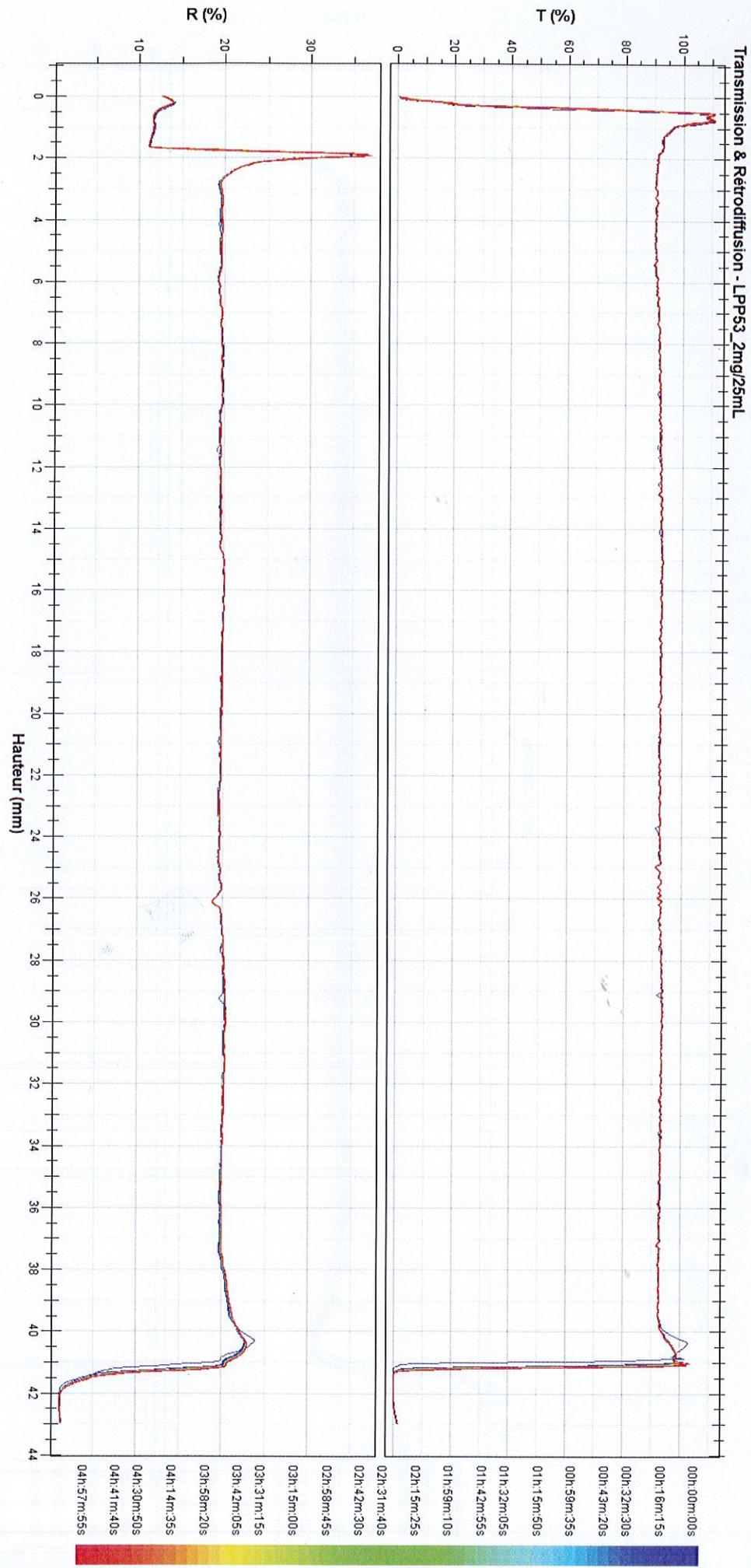
Transmission & Rétrodiffusion - LPP52\_0,0474g/L

EXPERIENCE 1. PSSG<sub>MG-RB</sub> [14.1; 0.70%]  
 $C_{MUP}^* = 0,0474 \text{ g.L}^{-1}$



EXPERIENCE 1  
C<sub>MUP</sub><sup>\*</sup> = 0,0474 g.L<sup>-1</sup>

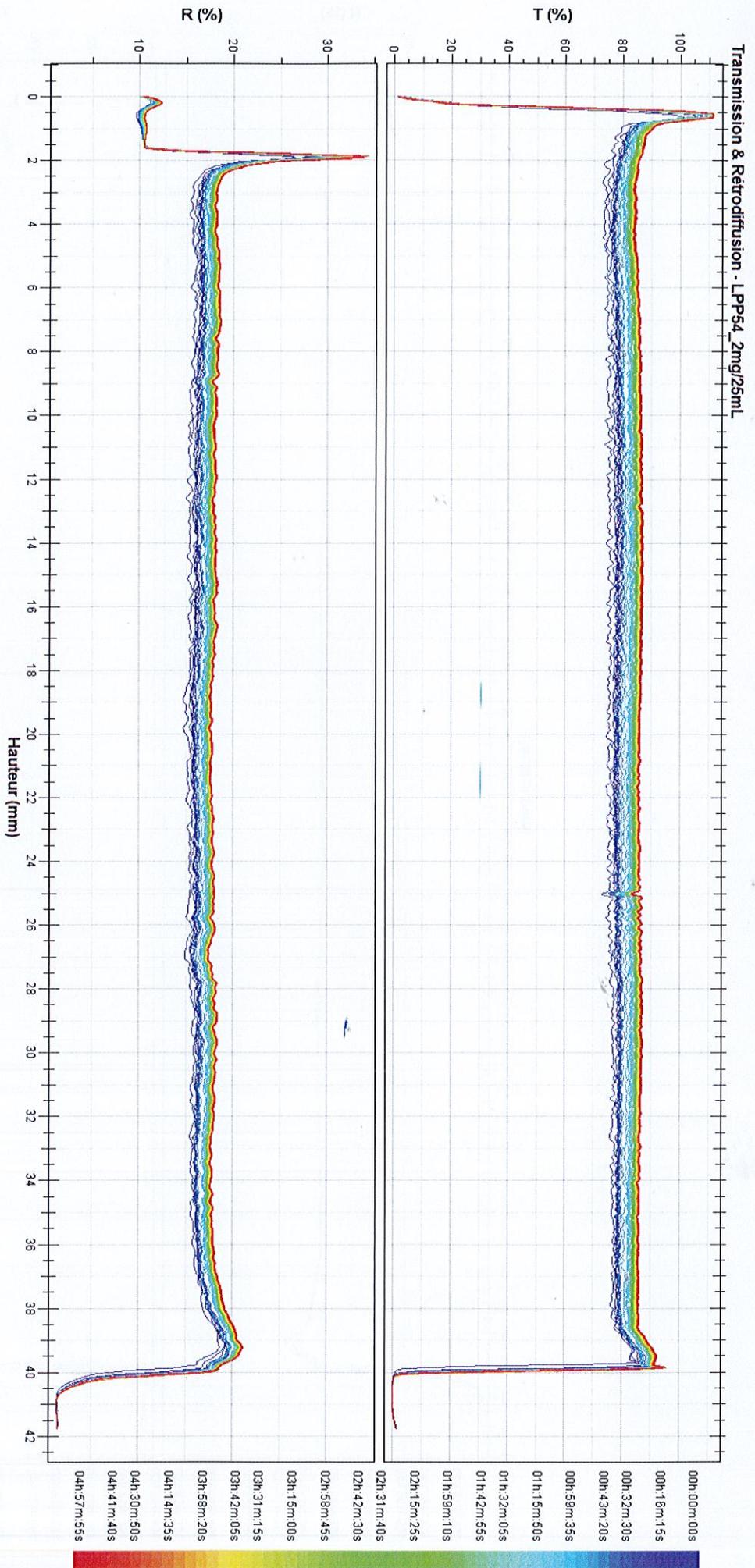
# EXPERIENCE 2. PSSGMG-RB [14%. / 0,14%.]



EXPERIENCE 2. PSSGMG-RB [14% / 0,14%]

- 00h:00m:00s
- 00h:16m:15s
- 00h:32m:30s
- 00h:43m:20s
- 00h:59m:35s
- 01h:15m:50s
- 01h:32m:05s
- 01h:42m:55s
- 01h:59m:10s
- 02h:15m:25s
- 02h:31m:40s
- 02h:42m:30s
- 02h:58m:45s
- 03h:15m:00s
- 03h:31m:15s
- 03h:42m:05s
- 03h:58m:20s
- 04h:14m:35s
- 04h:30m:50s
- 04h:41m:40s
- 04h:57m:55s

# EXPERIENCE 2. PSS(GM6-RB [14% ; 0,35%.]



EXPERIENCE 2. PSS(GM6-RB [14% ; 0,35%.]

# T & R EXPERIENCE 2. PSS 6MG-RB [14% ; 0,70%.]

