

Thèse

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE**

École doctorale : Sciences des procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Par

Fabien LADEVEZE

MICROREACTEURS EN SYNTHÈSE CHIMIQUE : RÔLE DE L'HYDRODYNAMIQUE ET EFFETS DE LA MINIATURISATION

Soutenue le 27 Octobre 2005 devant le jury composé de :

- M. FLETCHER David
- MM. GASCON Hélène
- M. GOURDON Christophe
- M. MARTY Antoine
- M. MATLOSZ Michael
- MM. TASSELLI Josiane
- MM. XUEREB Catherine

Microréacteurs en synthèse chimique : rôle de l'hydrodynamique et effets de la miniaturisation

Résumé

Le développement de systèmes miniaturisés, dits « microsystèmes » a progressé considérablement depuis les quinze dernières années. Ces systèmes, qui mesurent à peine quelques dizaines de micromètres, sont réalisés à partir des technologies de fabrication issues de la microélectronique. Plus récemment, ces technologies ont stimulé le développement des microréacteurs dans le champ du génie des procédés et des industries présentant des problématiques liées à la chimie.

La présente thèse s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche plus large en cours au LGC et dont le thème central est l'étude des microréacteurs.

De manière générale, très peu de travaux intègrent une approche de génie des procédés ayant pour but d'étudier le rôle de l'hydrodynamique et l'effet de la miniaturisation sur la performance du microréacteur.

Les objectifs sont ici d'étudier le comportement hydrodynamique de liquide circulant dans un microcanal par une étude expérimentale et numérique (CFD). Les résultats ont révélé dans un premier temps un nombre de Poiseuille constant pour plusieurs géométries de microcanaux de même section. L'influence des conditions opératoires et les effets de la géométrie d'alimentation des microréacteurs mettent en évidence l'importance de la mise en contact des fluides sur l'efficacité d'une réaction chimique. D'autre part, quand l'interface se situe au centre du microcanal principal, la conversion est maximale pour des débits massiques d'alimentation égaux. La dernière partie axée sur les réactions d'estérification, montre que la cinétique de réaction est accélérée en augmentant la concentration de catalyseur.

Mots-clés : microréacteurs, réaction chimique, hydrodynamique, CFD.

Microreactors in chemical synthesis: role of the hydrodynamics and miniaturization effects

Abstract

The development of miniaturized systems, called “microsystems”, has evolved tremendously over the last 15 years. These systems typically have dimensions in the range of 0,3-1 mm and are created using new manufacturing techniques from the microelectronic industry. Recently, this micro technology have stimulated the development of micro-reactors, used in the engineering and manufacturing processes where chemical reactions are involved.

This thesis is part of a current research program at LGC, related to the study and development of these micro-processes.

So far, only a few studies have used a process engineering approach to analyze the role of hydrodynamics and the effect of miniaturization on the performance of micro-reactors.

The main goal of the thesis is to study the hydrodynamics of a liquid, flowing through a microchannel, using experimental and numerical methods. The results show that the Poiseuille number is constant for the range of microchannel geometries studied, having identical cross-section.

The chemical reaction has been shown to be closely limited to the way the reactants are contacted and contacting pattern is highly dependent on the operating conditions, and the form of the geometry of the channel. In addition, the conversion is optimum, for equal mass flowrate, when the interface is located in the middle of the main microchannel.

Lastly, the study of an esterification reaction shows that the kinetics are accelerated when the concentration of catalyst increases.

Key-words: microreactors, chemical reactions, hydrodynamics, CFD.

Nomenclature

Lettres romaines

A : facteur de fréquence	[l.mol ⁻¹ .s ⁻¹]
C : concentration	[mol.l ⁻¹]
c _p : chaleur spécifique	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Da : nombre de Damköhler	
D _{AB} : coefficient de diffusion de l'espèce A vers B	[m ² .s ⁻¹]
D _H : diamètre hydraulique	[m]
d _l : demi-largeur du microcanal	[m]
D _c : dimension caractéristique axiale [m]	
E : énergie interne par unité de masse	[J.kg ⁻¹]
E _a : énergie d'activation	[J.mol ⁻¹]
f : facteur de frottement	
Fo : nombre de Fourier	
g : accélération de la pesanteur	[m.s ⁻²]
h : hauteur du microcanal	[m]
h _j [°] : enthalpie standard de formation	[J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹]
H _j : enthalpie de l'espèce j	[J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹]
J : flux global de transfert	[kg.s ⁻¹]
k : constante cinétique	[l.mol ⁻¹ .s ⁻¹]
K : constante	
K _i : coefficient de proportionnalité chromatographique	
Kn : nombre de Knusen	
l : largeur du microcanal	[m]
L : longueur du microcanal	[m]
L _c : longueur de microcanal central	[m]
L _x : longueur de maille	[m]
l _y : largeur de maille	[m]
m : masse	[kg]
M _j : Masse molaire de l'espèce j	[g.mol ⁻¹]
P : pression	[Pa]
Pe : nombre de Péclet	
Po : nombre de Poiseuille	
Q : débit volumique	[m ³ .s ⁻¹]
R : constante des gaz parfaits	[Pa.m ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹]
Re : nombre de Reynolds	
S : surface	[m ²]
t : temps	[s]
T : température	[K]
T _p : temps de séjour	[s]
t _m : temps de mélange	[s]
\vec{v} : vecteur vitesse	[m.s ⁻¹]
$\langle V \rangle, \bar{V}$: vitesse moyenne	[m.s ⁻¹]
V _j : volume molaire de l'espèce j	[m ³ .mol]
w : composante de la vitesse selon l'axe longitudinal z	[m.s ⁻¹]
X : taux de conversion	
y _j : fraction massique de l'espèce j	

X_j : fraction molaire de l'espèce j

Lettres grecques

β : rapport des débits

δ : épaisseur de la couche liquide à la paroi

[m]

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i

μ : viscosité dynamique

[Pa.s]

θ_B : rapport des concentrations initiales

ρ : masse volumique

[kg.m⁻³]

τ_p : contrainte à la paroi

[Pa]

Φ : puissance dissipée

[W.m⁻³]

Sommaire

Introduction générale	13
Chapitre I : Du réacteur au microréacteur, un progrès pour l'industrie chimique.	19
I. <i>Les micro-procédés</i>	19
I.1. Définition	19
I.2. Avantages de la miniaturisation	20
I.3. Les limites de la miniaturisation	20
I.4. Méthodes d'industrialisation	21
II. <i>Microréacteurs et réactions chimiques</i>	21
II.1. Synthèse d'un précurseur de vitamine	22
II.2. Réaction de polymérisation	23
II.3. Réduction d'une cétone par le réactif de Grignard	24
II.4. Autres réactions	25
II.5. Conclusion	26
III. <i>Les paramètres clés</i>	27
III.1. Rappels de quelques nombres adimensionnels utiles	27
III.2. L'hydrodynamique	28
III.2.1. Ecoulement de Poiseuille	30
III.2.2. Schématisation de la DCE	31
III.2.3. Ecoulement de Poiseuille en présence de DCE	32
III.2.4. Conclusion	33
IV. <i>Les mélangeurs et techniques de caractérisation</i>	33
IV.1. Principe de quelques micro-mélangeurs	34
IV.1.1. Division du canal	34
IV.1.2. Contact direct	37
IV.1.3. Réduction des veines liquides	43
IV.1.4. Apport d'énergie	44
IV.1.5. Conclusion	45
IV.2. Autres méthodes pour caractériser le mélange	45
IV.2.1. Méthodes photométriques	45
IV.2.2. Réaction chimique	46
IV.2.3. Méthodes numériques	48
IV.3. Conclusion	51
Chapitre II : Montage d'un pilote « microréacteur » instrumenté	55
<i>Partie I : Fabrication et design</i>	55
I. <i>La microfabrication</i>	55
I.1. Matériaux choisis	55
I.1.1. Le silicium	56
I.1.2. Le Polydiméthylsiloxane (PDMS)	56
I.2. La microfabrication sur substrat silicium	56
I.2.1. Etape de micro-photolithographie	57
I.2.2. Gravure du silicium	58

I.2.3. Scellement des microréacteurs	60
I.3. La fabrication d'un microréacteur en PDMS	60
II. <i>Dimensions, caractéristiques et géométries des microréacteurs</i>	61
II.1. Microréacteurs de première génération (1G)	62
II.2. Microréacteurs de deuxième génération (2G)	64
II.3. Microréacteurs de troisième génération	66
III. <i>Nomenclature</i>	67
<i>Partie II : Pilote expérimental instrumenté</i>	68
I. <i>Connexions hydrauliques avec les microréacteurs</i>	68
I.1. Boîtier en Plexiglas	68
I.2. Boîtier en aluminium	70
II. <i>Schéma de principe</i>	71
III. <i>Mise en mouvement des fluides</i>	73
III.1. Pompes Gilson 307	73
III.2. Pousse-seringues	74
IV. <i>Capteur de pression</i>	74
V. <i>Sécurité et maintenance</i>	75
Chapitre III : Méthodes et techniques d'analyses	79
I. <i>Etalonnage des pompes</i>	79
I.1. Pompes Gilson	79
I.2. Pousse seringue	80
II. <i>Mise en fonctionnement du capteur</i>	82
III. <i>Mesure du taux de conversion d'une réaction chimique</i>	82
III.1. Le chromatographe en phase gazeuse	83
III.2. Principe de la méthode	84
III.3. Procédure expérimentale	87
Chapitre IV : Utilisation de la simulation numérique	95
<i>Partie I : Equations et modèles</i>	95
I. <i>Equations bilans</i>	95
I.1. Principe de conservation de la quantité de masse	95
I.2. Principe de conservation du mouvement	95
I.3. Equations de conservation des enthalpies	96
I.4. Equation de conservation d'une espèce	96
II. <i>Modèles de fermeture</i>	96
II.1. Modélisation de la réaction chimique	96
II.2. Modélisation de la diffusion moléculaire	97
III. <i>La résolution numérique par la méthode des volumes finis</i>	98
IV. <i>Schémas de discrétisation</i>	100
V. <i>Maillage</i>	100
VI. <i>Critère de convergence</i>	101
<i>Partie II : Mise en œuvre des simulations</i>	103
I. <i>Géométrie du microréacteur</i>	104

<i>II. Choix de la réaction chimique</i>	105
<i>III. hydrolyse de l'anhydride acétique</i>	105
III.1. Lois cinétiques	105
III.2. Loi de mélange	106
III.3. Estimation des coefficients de diffusion	107
<i>IV. Méthode numérique</i>	107
IV.1. Écoulement laminaire	107
IV.2. Conditions limites	108
IV.3. Schémas de discrétisation	108
IV.4. Critère de convergence	108
<i>V. Simulations préliminaires</i>	108
V.1. Sensibilité des résultats au maillage	108
V.2. Vérification d'un écoulement laminaire	112
V.3. Analyses des modèles de diffusion moléculaire et de réaction chimique	114
V.3.1. Sans modèle de diffusion et de réaction	114
V.3.2. Activation du modèle de diffusion	115
V.3.3. Modèle de réaction seul	120
V.3.4. Couplage des modèles	121
<i>VI. Conclusion</i>	125
Chapitre V : Exploitation des résultats	129
<i>Partie I : Hydrodynamique</i>	129
<i>I. Analyses préliminaires</i>	129
I.1. Cartographie des vecteurs vitesse	129
I.2. Profils de vitesse	130
<i>II. Etude des pertes de charge</i>	132
II.1. Principe et détermination théorique	132
II.2. Influence du diamètre hydraulique	134
II.3. Influence de l'angle d'alimentation	136
<i>III. Analyse du facteur de frottement</i>	140
III.1. Détermination théorique	140
III.2. Détermination expérimentale	140
III.3. Diagramme du facteur de friction en fonction du nombre Reynolds	142
III.4. Diagramme du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds	142
<i>IV. Conclusion</i>	143
<i>Partie II : Réaction chimique</i>	145
<i>I. Etude du mélange par l'hydrolyse de l'anhydride acétique</i>	145
I.1. Influence des conditions hydrodynamiques sur le taux de conversion	146
I.2. Influence de la vitesse d'entrée de l'anhydride acétique sur la taux de conversion	151
I.3. Influence du nombre de Peclet sur la production en acide acétique	152
I.4. Influence de la géométrie des microréacteurs sur le taux de conversion	154
I.4.1. Etude numérique	154
I.4.2. Etude expérimentale	156
I.5. Conclusion	161
<i>II. Utilisation des microréacteurs pour accélérer une réaction d'estérification</i>	162
II.1. Réaction d'estérification à partir de l'acide acétique et du méthanol	163
II.1.1. Contexte de l'étude	163
II.1.2. Mécanisme réactionnel	163

II.1.3. Résultats expérimentaux	164
II.1.4. Conclusion	168
II.2. Réaction d'estérification à partir de l'anhydride acétique et du méthanol	168
II.2.1. Contexte de l'étude	168
II.2.2. Mécanisme réactionnel	168
II.2.3. Résultats expérimentaux	169
II.2.5. Conclusion	173
Conclusion Générale	177
Références bibliographiques	179
Annexes	186

Introduction Générale

Introduction générale

Les marchés demandent des produits « intelligents », multifonctionnels, communicants, propres, sûrs, portables, légers et autonomes. La miniaturisation des composants et des systèmes peut être une façon de répondre à ces exigences dans un très grand nombre de projets innovants. Les technologies de la microélectronique développées depuis plusieurs décennies ont permis de réduire la taille des composants, notamment des capteurs, et d'augmenter leur densité dans les circuits intégrés. Après avoir considérablement diminué les dimensions des composants, il est apparu aux électroniciens qu'il était avantageux d'intégrer sur une même plaque de silicium, le capteur et son électronique de traitement du signal, puis plus tard, des éléments mécaniques, engrenages et moteurs. Cet ensemble appelé MEMS (Micro Electro-Mechanical System), va maintenant se retrouver dans de nombreux domaines techniques, sans épargner le génie chimique, grâce aux avantages qu'il procure. Ainsi, on a pu observer dans la toute dernière période une accélération de l'histoire des applications industrielles des MEMS, des MST (Microsystems Technologies) et des Micromachines : un nouvel univers technologique et commercial est né, les M³.

L'importante littérature disponible [Ehrfeld et al, 2002 ; Hessel et al., 2003] définit un microsystème comme un dispositif multifonctionnel capable de détecter des grandeurs physico-chimiques, traiter les informations captées et de les communiquer avec l'extérieur. Le premier microcapteur de pression, inventé au milieu des années 60, n'a été commercialisé qu'en 1990. Depuis 1998, les micro-accéléromètres, inventés dans les années 80, pilotent le déclenchement des coussins gonflables de nos véhicules.

On désigne un microsystème fluide comme un dispositif utilisant ou véhiculant des fluides liquides, gazeux, mono ou polyphasiques. Ils connaissent un essor considérable depuis ces dernières années car ils permettent l'accès à de nouvelles applications où la miniaturisation des systèmes est primordiale ; c'est le cas notamment des dispositifs biomédicaux implantables dans le corps humain et des micro-TAS (Micro Total Analysing Systems) qui prélèvent et analysent chimiquement de petites quantités de fluide. De plus, grâce aux techniques de gravure sur silicium, développées dans les années 80 pour la microélectronique, les coûts de production sont diminués par rapport aux procédés classiques. Cette technique permet la réalisation simultanée d'un grand nombre de microsystèmes identiques, sur le même support de silicium. Ce facteur est déterminant dans les applications industrielles nécessitant une fabrication en grandes séries.

Ainsi, nous rencontrons aujourd'hui dans le secteur automobile des capteurs de pression pour l'injection de carburant dans les cylindres d'un moteur, et également dans les roues pour détecter les crevaisons (mis en place pour la première fois au Paris Dakar 2000 par le Team Schlessler). Dans un autre domaine, les injecteurs d'encre pour les têtes d'imprimantes se sont miniaturisés pour permettre une plus grande résolution graphique.

Les caractéristiques physiques du silicium permettent de réaliser des organes mécaniques fiables pour des tailles et des poids réduits, ce qui intéresse particulièrement tout le secteur de l'espace et de l'aéronautique. Mesurant également une vitesse de rotation, les MEMS pourraient remplacer les gyromètres laser intégrés dans les commandes de vol des avions, pour détecter les roulis dans les automobiles ou encore pour piloter les robots industriels.

En optique, des microgyromètres équipent maintenant les caméras vidéo grand public qui détectent les tremblements du cinéaste amateur et commandent la correction automatique. Le domaine des réseaux optiques est également impacté puisque la pénétration des MEMS devrait faire passer le marché de seulement 5,5 millions d'euros en 2000 à environ 2,5 milliards d'euros en 2005.

Devant cette explosion de projets R&D, d'innovations (145 brevets déposés en 1995 et 649 en 1999) et de créations de « start-up » venant répondre aux premiers besoins de ces marchés émergents, les industriels et leurs partenaires de développement, à l'affût d'opportunité d'innovation, doivent gérer une très grande masse d'informations techniques, industrielles et économiques pour construire et préparer la technologie de demain.

Dans ce travail de thèse, nous commençons par nous focaliser sur une opération importante du génie des procédés : la réaction chimique en phase liquide. La première étape consiste à monter un pilote expérimental instrumenté fonctionnel, pour l'étude de microréacteurs simples fonctionnant en phase liquide. Parallèlement à ce travail, nous collaborons avec le LAAS¹ de Toulouse pour fabriquer ces microréacteurs, qui peuvent être en silicium/verre ou en élastomère. Les premiers essais ont révélé des problèmes liés à la petite échelle entre les différents modules, comme des problèmes d'étanchéité, de connexions, de structures des microréacteurs et de bouchage, pour ne citer que les principaux. Après l'étape de développement, la phase expérimentale a pour but de mieux connaître la nature des écoulements et de permettre un lien physique entre l'approche numérique et expérimentale. On décide de lancer une étude sur les pertes de charge qui est indispensable à la caractérisation du fonctionnement des micro-unités. Ce type de mesure sera également utilisé

¹ Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

lors des phases de validation des simulations numériques. Dans la suite logique de l'étude, l'utilisation des microréacteurs doit être adaptée à la réaction chimique. Une méthode expérimentale doit être mise au point pour la détermination du taux de conversion d'une réaction, paramètre indispensable pour quantifier l'efficacité de l'opération. Dans la mesure où nous disposons de microréacteurs simples, notre étude portera sur une spécificité liée à la manipulation de petite quantité de liquide. Lors d'une réaction exothermique, la quantité de catalyseur liquide est limitée par l'élévation de la température qui augmente les risques d'emballement des réactions. L'utilisation d'un réacteur agité dans ce cas doit posséder une grande capacité de mélange pour éviter la formation de points chauds. Les microréacteurs, compte tenu des petites dimensions caractéristiques, peuvent être considérés comme isothermes. Ainsi, l'idée est d'augmenter la concentration de catalyseur homogène liquide pour accélérer des réactions lentes. Nous nous intéressons en particulier aux réactions d'estérification connues dans la littérature, en mesurant le taux de conversion des réactions en fonction de la concentration d'acide sulfurique. C'est une nouvelle application qui jusque là était limitée par la sécurité du procédé.

Une analyse spécifique portera sur l'influence de la géométrie des microréacteurs, sur la qualité de mélange en étudiant l'évolution du taux de conversion d'une réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre, intitulé 'du réacteur au microréacteur, un progrès pour l'industrie chimique' est la partie dédiée à la bibliographie, traitant de l'utilisation des microréacteurs et des avantages liés à la miniaturisation dans le génie des procédés, appliqués à la réaction chimique. Le deuxième 'montage d'un pilote de microréacteurs instrumenté', évoque les différentes techniques de fabrication des microréacteurs et des différentes étapes du montage du pilote instrumenté. Le troisième 'méthodes et techniques d'analyses', traite de l'aspect expérimental englobant le développement des techniques de mesures et d'analyses. Le quatrième 'utilisation de la simulation numérique', rassemble la mise en place du modèle avec l'optimisation des paramètres clés des simulations. Le cinquième et dernier chapitre 'exploitation des résultats', synthétise l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement et numériquement.

Chapitre I

Chapitre I : Du réacteur au microréacteur, un progrès pour l'industrie chimique.

Depuis les quinze dernières années, il y a eu un progrès considérable dans le développement de systèmes miniaturisés, dits 'microsystèmes'. Ces systèmes ont des dimensions caractéristiques inférieures au millimètre. Ils peuvent être réalisés à partir des technologies de fabrication appartenant à la microélectronique et associent des capteurs, des actionneurs, ainsi que des composants microélectroniques. Plus récemment, cette technologie a stimulé le développement des microréacteurs dans le champ du génie des procédés et des industries présentant des problématiques liées à la chimie.

Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques physiques des microsystèmes d'un point de vue général, pour mieux connaître l'influence de la miniaturisation sur les écoulements et les phénomènes de transfert appliqués à la production chimique.

I. Les micro-procédés

1.1. Définition

Les microsystèmes n'épargnent pas les secteurs d'activités de l'industrie chimique et pharmaceutique, à travers le génie des procédés. L'architecture des industries chimiques en général est très reconnaissable pour la plupart d'entre elles. Elle contient des réacteurs, des séparateurs, des échangeurs, des mélangeurs et des multiples systèmes de contrôle et de régulation. Cependant, l'utilisation d'un procédé reste rigide, fixe, et peuvent être dans quelques cas dangereux. La solution sera de remplacer ces grosses unités d'exploitations par des microstructures reliant efficacité, sécurité et mobilité. Les chercheurs envisagent donc de reconstituer un procédé de fabrication de plusieurs opérations unitaires dans un mètre cube de volume [Ehrfeld et al, 1999 ; Lerou et al, 1996 ; Ponton, 1997]. Le premier laboratoire travaillant sur les microsystèmes appliqués à la chimie et à la biologie, en particulier la technologie des microréacteurs est l'IMM¹ en Allemagne.

Aujourd'hui, les microréacteurs sont conçus pour des systèmes à écoulement continu avec des tailles de canaux s'étalant de 10 à 500 μm et sont capables d'introduire de nouvelles

¹ Institut für Mikrotechnik Mainz

applications en chimie, en biologie moléculaire et en pharmacie par leur petite taille, véhiculant ainsi de petites quantités de liquide.

1.2. Avantages de la miniaturisation

L'avantage de la miniaturisation permet d'avoir un rapport surface/volume très important [Ehrfeld, 1999 ; Löwe, 1999] qui permet d'accélérer les phénomènes de transferts de masse et d'énergie. Cette observation scientifique a permis d'imaginer une amélioration de plusieurs opérations unitaires où les phénomènes de transferts jouent un rôle prioritaire, par exemple dans les réactions chimiques polyphasiques, hétérogènes où l'augmentation de la surface d'échange permet d'avoir un taux de conversion de la réaction plus important. Par exemple, dans un microréacteur diphasique d'une dizaine de microns de large, on obtient une taille de bulles uniforme, constante et reproductible [Löwe, 2003], contrairement à un réacteur batch de dimensions classiques. On peut ainsi contrôler les paramètres de transfert pour optimiser les temps de séjour et augmenter le rendement. Sur un réacteur à lit fixe par exemple, le fait de remplacer la colonne à garnissage classique remplie de billes de catalyseur par des microréacteurs catalytiques empilés les uns sur les autres, permet d'obtenir une plus grande surface de contact et de diminuer les pertes de charges. Le gain d'énergie obtenu est non négligeable pour l'industriel et l'environnement. Le fait de maîtriser le transfert thermique limite l'emballement de la réaction chimique exothermique, pour éviter la dégradation du catalyseur et obtenir une meilleure sécurité du procédé. C'est un avantage considérable pour le maintien et la gestion de la sécurité dans les entreprises fabriquant des produits toxiques ou explosifs [Hagendorf et al, 1998]. Les transferts d'énergie sont également augmentés, des petites structures ont vu le jour permettant d'évacuer des grandes quantités de chaleur.

Plusieurs auteurs français [Commége, Matlosz, 2001] ont travaillé sur l'influence de la miniaturisation sur le développement des procédés physico-chimiques rencontrés couramment. Ils abordent la notion de performance des réacteurs, coût de la maintenance, de la structure du département 'recherche et développement', et même de la charge de travail de l'opérateur responsable de la micro-unité.

1.3. Les limites de la miniaturisation

Les microréacteurs chimiques sont souvent limités par les lois physiques de l'hydrodynamique, la réduction des dimensions caractéristiques entraîne inévitablement une augmentation des pertes de charges par frottement pour véhiculer des liquides. Il existe donc

des dimensions critiques pour que ces pertes de charge soient acceptables. La miniaturisation se heurte également aux problèmes liés à l'étanchéité du microsystème, si les dimensions des microcanaux sont trop petites, il sera d'autant plus difficile de les lier entre eux, dans ce cas on se heurte aux limites techniques. Pour une utilisation continue des microréacteurs, adaptés à la production industrielle, le passage de réactifs organiques et la formation de résidus chimiques d'une réaction entraînera un encrassement progressif des microcanaux. Ils auront donc une durée de fonctionnement limitée qui peut varier selon les produits organiques utilisés, il sera nécessaire alors d'instaurer un cycle de remplacement des microréacteurs.

1.4. Méthodes d'industrialisation

Après l'étape d'expérimentation en laboratoire, les ingénieurs définissent un motif de base regroupant un nombre fini de microréacteurs. Ce motif de base permet de produire une quantité constante de produit chimique. On ajuste ensuite le nombre de motifs pour satisfaire les exigences de production d'un produit chimique. Cette approche se nomme le « numbering-up », elle permet d'adapter le procédé et la quantité de produit, en fonction du rythme de production journalière, ainsi l'industriel évite la formation de stock avant la commercialisation. Cela permet une grande flexibilité du procédé de fabrication.

II. Microréacteurs et réactions chimiques

Depuis l'apparition des microsystèmes, de nombreux auteurs ont développé des structures de microréacteurs adaptées à la synthèse chimique. Ils ont comparé l'influence de la miniaturisation sur plusieurs réactions homogènes [Kraut et al, 2002 ; Wiles et al, 2002]. Ils obtiennent un taux de conversion supérieur aux procédés classiques en évitant la formation de produits secondaires, provenant des réactions successives consécutives. La sélectivité d'une réaction peut être augmentée en diminuant les temps de séjour [Kajjout et al, 2004].

L'augmentation de la conversion et de la sélectivité a pour conséquence directe d'augmenter le rendement [Skelton et al, 2000 ; Garcia-Egido, 2001 ; Garcia-Egido, 2002].

Nous avons vu que la miniaturisation a pour conséquence d'augmenter le rendement et la sélectivité des réactions chimiques. Cette partie a pour but de montrer et de quantifier cette augmentation. L'éventail de réactions disponibles dans la littérature est très important. Nous nous limiterons ici à recenser les réactions chimiques en phase liquide les plus couramment rencontrées pour illustrer les performances des microréacteurs.

Les microréacteurs ont été jusqu'à présent plus souvent utilisés pour des synthèses en phase gazeuse que pour des réactions chimiques en phase liquide, certainement à cause des pertes de charges créées par frottements des liquides sur les parois. De plus, la cinétique des réactions en phase liquide est souvent plus lente que la cinétique des réactions en phase gazeuse. Dans le cas des cinétiques lentes, l'utilisation des réacteurs classiques est plus favorable. Cependant, les divers avantages de la miniaturisation ont fait que plusieurs réactions mettant en jeu des produits organiques en phase liquide, ont vu le jour depuis peu de temps. Une partie de ces réactions est développée pour mettre en avant les propriétés intéressantes des microréacteurs.

II.1. Synthèse d'un précurseur de vitamine

La structure complexe d'un précurseur de vitamine nécessite une synthèse généralement en plusieurs étapes à partir du réactif de base, plusieurs étapes de réaction et de séparation afin d'isoler le précurseur de vitamine. Le but de la miniaturisation du procédé est d'augmenter le rendement des réactions intermédiaires et plus particulièrement de la dernière étape qui donne plusieurs produits secondaires. Les chercheurs du groupe BASF s'intéressent à la dernière étape et utilisent un double microréacteur qui se compose de deux parties, une première zone où les produits se mélangent, et une deuxième zone où la température du mélange est régulée pour éviter la formation de produits secondaires. Ce micro-procédé est commercialisé par l'IMM en Allemagne. La réaction réalisée est la cyclisation d'un réactif en présence d'hexane et catalysée par de l'acide sulfurique [Wörz, 2001]. Le procédé standard était un réacteur batch classique donnant un rendement de 25%. Après plusieurs années de production, il a été remplacé par un micro-procédé continu donnant un rendement total de 80-85%. Le temps de séjour des réactifs dans la première partie du microréacteur est de 0,2s, la température augmente (35°C) et le taux de conversion atteint 50%. Le liquide est ensuite réchauffé dans la seconde partie pendant 4s jusqu'à 50°C, en ajustant le temps de séjour des réactifs (Figure I.1), la conversion lors de cette dernière étape est totale.

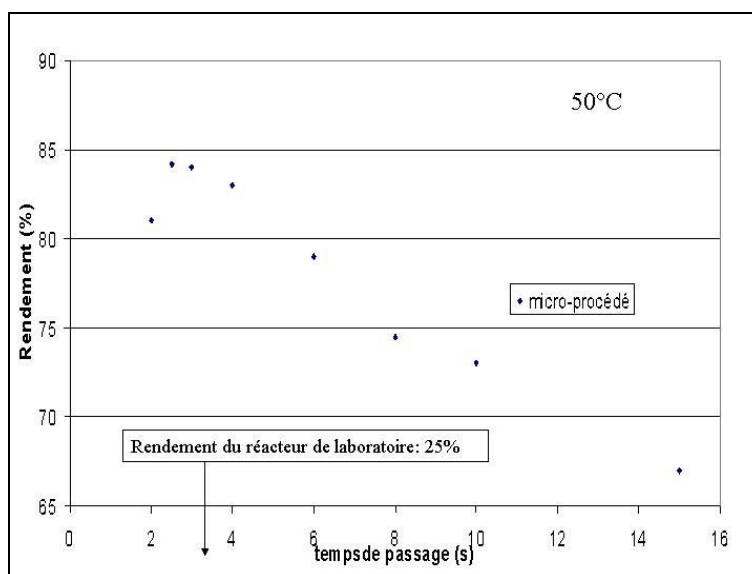


Figure I.1 : Etude de faisabilité de l'utilisation d'un microréacteur du procédé BASF

[Wörz, 2001]

Les chercheurs de BASF ont clairement démontré l'efficacité des microstructures sur une réaction de cyclisation. Ces conclusions encourageantes ont permis à d'autres laboratoires de développer l'application des microréacteurs sur d'autres synthèses organiques.

II.2. Réaction de polymérisation

La production industrielle de grands nombres de polymères se fait à partir d'un réacteur batch. Récemment, la synthèse du poly(méthyl-méthacrylate) (PMMA) et du poly(acide acrylique) à partir du motif de base (méthacrylate de méthyl) a été réalisée à partir d'un micro-procédé pour augmenter la sécurité du procédé de fabrication [Bayer, 2000]. Le procédé classique est constitué d'un mélangeur statique suivi d'un réacteur tubulaire. Le mélange uniforme entre l'initiateur de polymérisation et le motif de base se fait rapidement au sein du mélangeur statique, pour éviter la cristallisation de produits secondaires de grande masse molaire. Malheureusement la faible performance du mélangeur statique provoque la précipitation des produits et réduit ensuite fortement l'efficacité du réacteur. Le nouveau procédé muni d'une étape de pré-mélange supplémentaire, constitué d'une série de microréacteurs mis en parallèle, évite fortement la formation de produit secondaire en augmentant la performance du mélange entre le monomère et l'initiateur. Ces microréacteurs sont également des microréacteurs commercialisés par l'IMM (Figure I.2).

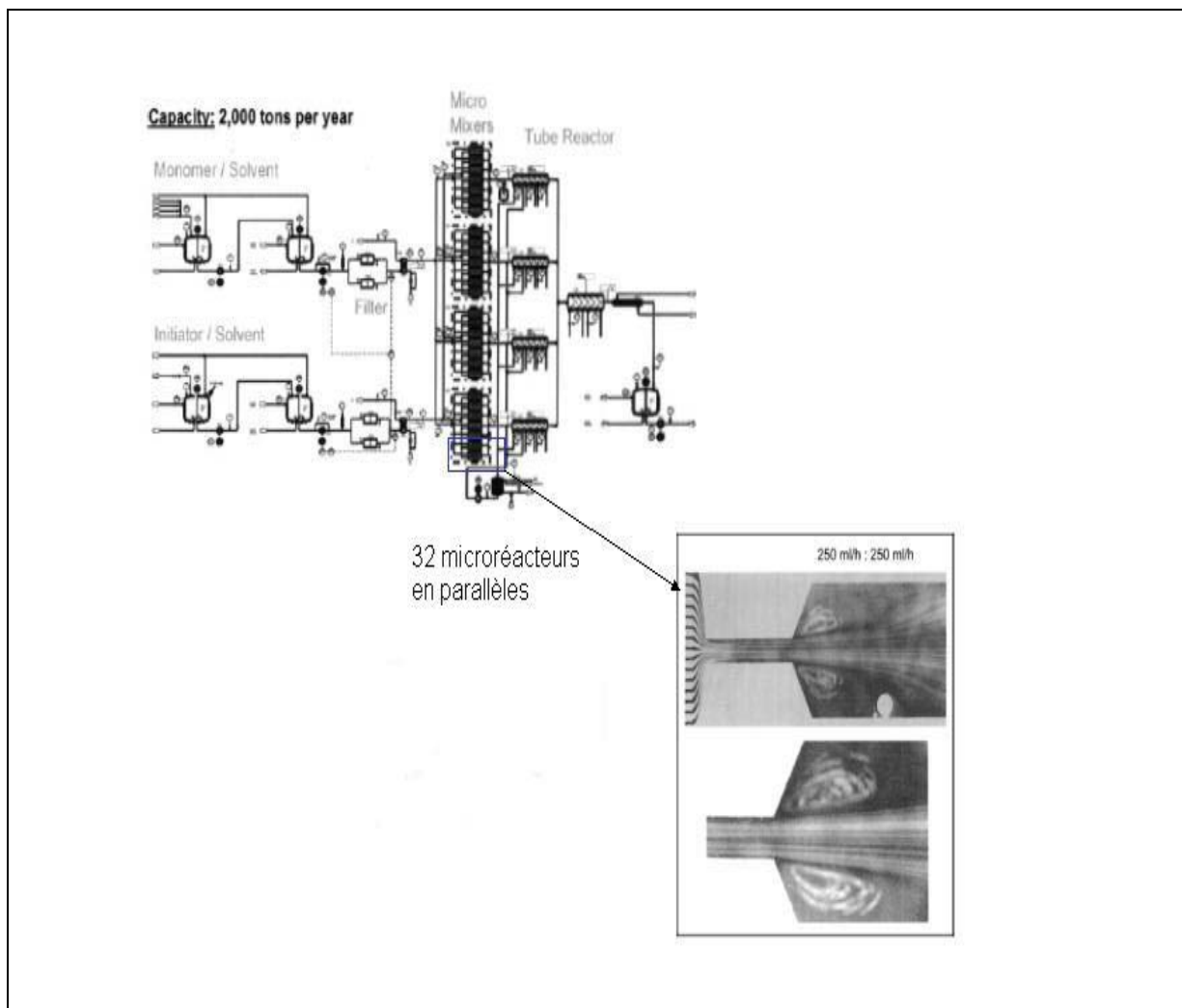


Figure I.2 : Schéma de principe du procédé Bayer, composé de deux entrées de fluide, d'une série de micro-mélangeurs et d'un réacteur tubulaire [Wörz, 2001]..

Ce procédé multi-échelle a permis d'augmenter la capacité de production de 50 tonnes par an par rapport à l'ancien procédé sans chambre de pré-mélange, et de réduire les pertes de charges de moitié, car le débit d'écoulement est moins important. Dans cet exemple, nous remarquons l'étape décisive de mélange qui, une fois optimisée, permet d'augmenter la quantité de produit tout en réduisant les coûts de production.

II.3. Réduction d'une cétone par le réactif de Grignard

Ici, l'utilisation des microréacteurs permet de mieux contrôler l'étape de la réaction pour améliorer la sécurité industrielle. Les réactions de réduction et d'oxydation sont violentes, exothermiques et même parfois explosives en chimie organique. Il devient alors important de limiter la température dans les réacteurs. Le contrôle de la température pour des réactions rapides et des réactions sensibles diminue notablement la conversion de la réaction

[Krummradt, 2000]. Les micro-structures véhiculent localement des quantités beaucoup moins importantes de réactif que les procédés classiques, l'élévation de température devient alors facilement gérable quand de petites quantités réagissent. Rappelons que les forts rapports surface/volume permettent d'obtenir des capacités de transfert très importants. La réduction d'une cétone par le réactif de grignard est très exothermique. Ce réactif est en fait un composé organométallique très facilement décomposable en présence d'eau et cette réaction d'hydrolyse peut être explosive. Nous pouvons imaginer que la défaillance d'un système de contrôle ou de régulation peut permettre la destruction du réactif, très dangereux pour la sécurité des procédés. Dans les procédés existants, la température de réaction est abaissée à -40°C . Des études de faisabilité de l'utilisation des microréacteurs ont été réalisées dans des microréacteurs multi-microcanaux ($40\mu\text{m}$ de large). Les résultats sont répertoriés dans le tableau I.1.

Type de réacteur	Surface d'échange (m^2/m^3)	Température de réaction ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de séjour	Rendement (%)
Réacteur de 500ml	nc	-40	30 mn	88
Un microréacteur	10000	-10	<10s	95
Pilote de microréacteurs	nc	-10	<10s	92
Réacteur 6m^3	4	-20	5 h	72
Mini-réacteurs ($\times 5$)	4000	-10	<10s	92

Tableau I.1 : Comparaison des performances de plusieurs réacteurs sur la réduction de la cétone [Krummradt, 2000].

Depuis plusieurs années, Merck® a remplacé son procédé batch par une unité de microréacteurs permettant ainsi d'augmenter la production tout en diminuant les risques d'explosion.

II.4. Autres réactions

Nous avons vu précédemment que l'insertion des microréacteurs dans les procédés de fabrication permet d'augmenter la quantité de produit fini, de diminuer les coûts de production ou encore de sécuriser les installations. Il existe d'autres cas de réactions qui mettent en évidence ces avantages (Figure I.3).

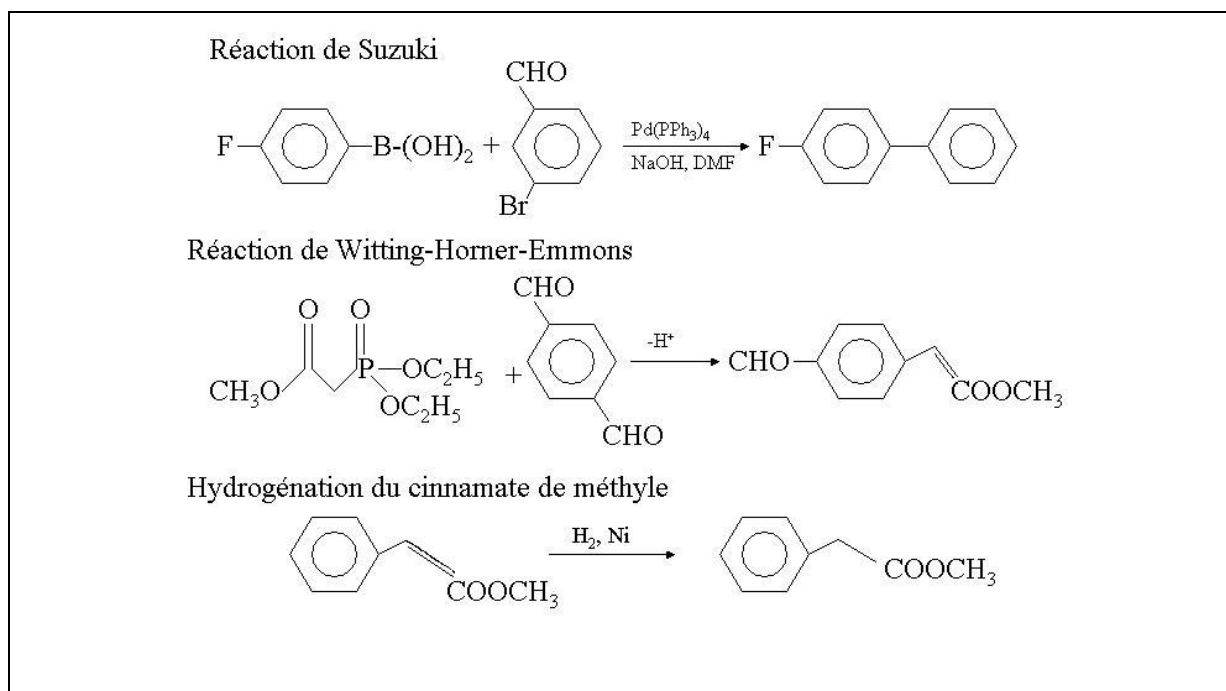


Figure I.3 : Exemples de synthèses chimiques en micro-procédé.

Une grande quantité d'auteurs a permis d'étoffer le domaine de faisabilité des microréacteurs appliqués à la synthèse organique. Les réactions testées sont des réactions de substitutions nucléophiles aliphatiques et aromatiques, des réactions de substitutions électrophiles aromatiques et aliphatiques, des réactions radicalaires en présence de peroxyde, des réactions catalytiques, des réactions d'élimination et d'oxydoréductions [Hessel, 2004].

II.5. Conclusion

Le but de cette partie est de montrer l'intérêt des microréacteurs dans le domaine du génie des procédés, les caractéristiques physiques liées à la miniaturisation ont permis d'augmenter le rendement et la sélectivité. Il reste néanmoins nécessaire d'avoir une meilleure connaissance des phénomènes physiques mis en jeu, comme les phénomènes de mélange couplés à l'hydrodynamique pour des faibles nombres de Reynolds. Les travaux développés dans ce travail de thèse ont pour but d'initier cette nouvelle thématique sur les microréacteurs au sein du laboratoire de génie chimique. Il est important de savoir comment les liquides circulent à l'intérieur d'un microcanal et de connaître l'éventail des microréacteurs utilisés jusqu'à présent. Une étude bibliographique préliminaire est nécessaire pour connaître les paramètres s'inscrivant dans cette nouvelle thématique.

III. Les paramètres clés

III.1. Rappels de quelques nombres adimensionnels utiles

Les nombres adimensionnels sont couramment utilisés en génie des procédés, les plus utilisés dans ce manuscrit sont rappelés dans ce paragraphe.

- le nombre de Reynolds : rapport des forces inertielles sur les forces visqueuses.

$$Re = \frac{\rho \bar{v} D_H}{\mu} \quad (\text{éq. I.1})$$

- le nombre de Peclet : rapport représentatif du transport par convection sur le transport par diffusion. Dans notre cas, c'est aussi le rapport du temps de mélange par diffusion sur le temps de séjour dans le microréacteur.

$$Pe = \frac{d_i^2 \bar{v}}{L D_m} = \frac{t_D}{T_p} \quad (\text{éq. I.2})$$

- le nombre de Fourier : utilisé en transfert thermique et en transfert de matière pour adimensionnaliser le temps caractéristique de transfert. Il nous permet d'évaluer le temps de mélange.

$$Fo = \frac{D_m t_D}{d_i^2} \quad (\text{éq. I.3})$$

- le nombre de Schmidt : rapport de la viscosité cinématique sur la diffusion moléculaire.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (\text{éq. I.4})$$

- le nombre de Knudsen : rapport entre le libre parcours moyen d'une molécule sur une distance caractéristique.

$$Kn = \frac{l_m}{D_c} \quad (\text{éq. I.5})$$

- le nombre de Damköhler : utilisé en présence de réaction chimique, c'est le rapport du temps de séjour des réactifs dans le microréacteur sur le temps de réaction.

$$Da = \frac{L R(C_R)}{\bar{v} C_R} = \frac{T_p}{t_r} \quad (\text{éq. I.6})$$

III.2. L'hydrodynamique

Cette miniaturisation se heurte à un obstacle : quand on réduit les dimensions des conduites, les conditions limites usuelles, les modèles et les corrélations des lois hydrodynamiques ne s'appliquent pas toujours. Les microsystemes fluidiques ont typiquement des dimensions caractéristiques comprises entre le micron et le millimètre. Dans ce cas, certains phénomènes physiques ne peuvent plus être négligés dans l'étude des écoulements internes de fluide, comme c'est souvent le cas à l'échelle microscopique. Essentiellement lié au fait que le rapport surface /volume est nettement supérieur dans les microsystemes, multiplié par un million par rapport à l'échelle macroscopique. En effet, pour un dispositif à l'échelle humaine, ce rapport est de l'ordre de 1 m^{-1} , alors que pour un microsysteme de dimensions caractéristiques de $1 \text{ }\mu\text{m}$, ce rapport atteint 10^6 m^{-1} . Cette forte augmentation affecte sensiblement le flux de masse, de quantité de mouvement et d'énergie à travers les surfaces et notamment les interfaces fluide/fluide et fluide/paroi.

Nous aborderons dans cette partie la liste des phénomènes physiques qui sont susceptibles d'être considérés ou d'être négligés en expliquant le fondement de ces hypothèses. A l'échelle microscopique, les mécanismes de transports de masse, de quantité de mouvement et d'énergie sont très différents selon que le fluide soit un liquide ou un gaz.

Dans les écoulements gazeux, à température et à pression ambiante, une molécule parcourt en moyenne 65 nanomètres dans l'air avant de rencontrer une autre molécule. Ce phénomène se nomme le libre parcours moyen, qui est environ vingt fois supérieur à la distance moyenne qui sépare deux molécules. Les collisions intermoléculaires sont donc nombreuses et uniformisent les propriétés du gaz. Les grandeurs macroscopiques (pression, température, masse volumique, etc...) sont définies comme des moyennes locales qui évoluent continuellement. Dans ce cas, le gaz est en milieu dit continu. Son écoulement est dicté par les équations bilans de la quantité de mouvement de Navier-Stokes et les équations de conservations d'énergie et de masse. En outre, au voisinage d'une paroi, le gaz acquiert la température et la vitesse de celle-ci. Dans les microsystemes, il en va autrement. Les distances entre les molécules ne changent pas, mais les parois sont plus proches. La probabilité qu'une molécule rencontre une paroi augmente et peut devenir supérieur à la probabilité qu'elle heurte une autre molécule. La fréquence des collisions intermoléculaires diminue : on dit que le gaz se raréfie. La raréfaction d'un gaz est caractérisée par le nombre de Knudsen,

rapport entre le libre parcours moyen des molécules et une dimension caractéristique de l'écoulement. Le gaz n'est plus un milieu continu, la vitesse et la température n'évolue plus continûment. Le régime d'écoulement est représenté dans le Tableau I.2.

Écoulement visqueux	Écoulement transitoire ou de Knudsen	Écoulement moléculaire
$p \cdot D > 0,6 \text{ Pa.m}$	$0,6 \text{ Pa.m} > p \cdot D > 10^{-2} \text{ Pa.m}$	$p \cdot D < 10^{-2} \text{ Pa.m}$
$K_n < 10^{-2}$	$10^{-2} < K_n < 0,5$	$K_n > 0,5$
Re < 2300 : écoulement laminaire		
Re > 4000 : écoulement turbulent		

Tableau I.2 : Caractérisation des écoulements en fonction des nombres de Reynolds et de Knudsen.

Dans le cas d'un liquide, les distances intermoléculaires sont de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires. Dans les conditions normales de température et de pression, un micromètre cube d'air contient 25 millions de molécules, alors que le même volume d'eau en comprend 34 milliards. Les effets des forces intermoléculaires sont donc prépondérants dans le transport local de quantité de mouvement [Batchelor, 1967]. A priori, pour des écoulements liquides simples, rien ne laisse envisager un comportement différent entre l'échelle macro et micro. En effet, les distances intermoléculaires restent toujours nettement inférieures aux dimensions caractéristiques du microsysteme. En utilisant une approche dynamique moléculaire (MD), on peut calculer la condition limite de son glissement à la paroi solide, pour des écoulements de type Couette et Poiseuille [Koplic et al, 1989]. Les résultats expérimentaux sont généralement analysés à partir du nombre de Poiseuille Po , coefficient sans dimension, défini comme le produit d'un facteur de frottement f (forme adimensionnelle d'une moyenne de la contrainte tangentielle à la paroi) et du nombre de Reynolds Re (éq. I.7).

$$Po = f \cdot Re \quad (\text{éq. I.7})$$

Le contact d'un liquide avec une paroi donne naissance dans la plupart des cas à une double couche électrique (DCE) dont les effets sont négligeables à une échelle macroscopique mais ne le sont plus à une échelle microscopique. Cette DCE peut être exploitée pour mettre le liquide en mouvement (électro-osmose) ou pour déplacer des particules solides (électrophorèse) par application d'un champ électrique. En l'absence d'un tel champ

électrique et dans le cas d'un écoulement généré par gradient de pression, la DCE joue également son rôle. Nous allons aborder dans les lignes suivantes dans quelle mesure ces différents effets agissent sur l'écoulement.

III.2.1. Ecoulement de Poiseuille

Considérons un écoulement visqueux de fluide newtonien, incompressible à viscosité constante, décrit par les trois équations de conservation de la masse (éq. I.8), de la quantité de mouvement (éq. I.9) et de l'énergie (éq. I.10) :

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div } \rho \vec{v} = 0 \quad (\text{éq. I.8})$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = \rho \vec{F} - \overrightarrow{\text{grad}} P + \mu \Delta \vec{v} + \left(\frac{\mu}{3} + \xi\right) \overrightarrow{\text{grad}} (\text{div } \vec{v}) \quad (\text{éq. I.9})$$

$$\rho \frac{dE}{dt} + P \text{div } \vec{v} = \Phi + \text{div} (\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T) \quad (\text{éq. I.10})$$

avec : ρ masse volumique, μ viscosité dynamique, \vec{v} vitesse, ξ viscosité de volume, E énergie interne par unité de masse, Φ puissance dissipée par unité de volume, λ conductivité thermique et T la température.

Dans le cas d'un écoulement induit par un gradient de pression, laminaire, isotherme et unidirectionnel, le fluide étant supposé incompressible, la masse volumique est indépendante du temps, l'écoulement est dans la direction z et l'équation de continuité (éq. I.8) se réduit à :

$$\frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (\text{éq. I.11})$$

en notant que w est la composante de la vitesse selon l'axe longitudinal z du microcanal.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement se simplifie également en l'équation de Poisson (éq. I.12) :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) \quad (\text{éq. I.12})$$

$$\text{et } \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad (\text{éq. I.13})$$

Quelle que soit la forme de la section du microréacteur, le nombre de Poiseuille (Po) permet de calculer la perte de charge en fonction du débit, résultat qui ne dépend que de la géométrie du microcanal. En effet, le rapport $\frac{\Delta P}{\mu Q L}$ peut s'exprimer uniquement en fonction des dimensions de la section, suite à l'intégration de l'équation de Poisson (éq. I.12). Dans le cas

d'une section rectangulaire, le nombre de Poiseuille théorique peut s'exprimer en fonction du rapport de forme $r^* = h/l$ par la relation de Shah et London (1978) (éq. I.14), h étant le hauteur du microcanal et l la largeur.

$$Po = f.Re = 24 \left[-1,3553 r^* + 1,9467 r^{*2} - 1,7012 r^{*3} + 0,9564 r^{*4} - 0,2537 r^{*5} \right] \quad (\text{éq. I.14})$$

Le nombre de Poiseuille théorique varie donc de 24 à 14 (cas d'un écoulement en conduite de section carrée).

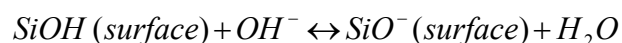
Plusieurs auteurs ont travaillé sur le nombre de Poiseuille et sur l'expression des pertes de charges dans des microcanaux rectangulaires. Le tableau I.3. synthétise les résultats des différents auteurs pour une section rectangulaire. La théorie établie est bien valide, seul les expériences et la méthode expérimentale des auteurs expliquent la différence des résultats.

Auteurs	Caractéristiques du microcanal	Fluide	Conclusion
Papautsky et al, 1999	l : 50-600 μm h : 20-30 μm	eau	Po surestimé d'environ 12% par rapport à la théorie
Pfund et al., 2000	$D_H = 128-521 \mu\text{m}$	eau	Po surestimé par rapport à la théorie
Yue et al., 2004	$D_H = 30-344 \mu\text{m}$	eau	Po en accord avec la théorie

Tableau 1.3 : Comparaison des nombres de Poiseuille expérimentaux trouvés par trois auteurs pour des sections rectangulaires.

III.2.2. Schématisation de la DCE

Quand un liquide polaire est mis en contact avec une paroi solide, la plupart du temps celle-ci se charge électriquement. Dans le cas du silicium en contact avec de l'eau, la dissociation des molécules au niveau de la paroi va produire une surface chargée négativement, suite à la réaction [Shaw, 1969] :



Une modification locale de la concentration ionique de la solution se produit et cette zone est appelée la couche électrique. On utilise le modèle de Stern pour conceptualiser ce phénomène qui apparaît comme être une double couche électrique, comportant une fine couche compacte d'ions adsorbés à la paroi (couche de Stern) associée à une couche diffuse d'ions mobiles (couche Gouy-Chapman). Les charges de surface sont équilibrées par les charges adsorbées et par les charges de la couche diffuse, réalisant ainsi l'électroneutralité de l'ensemble. La

Figure I.4 représente schématiquement la DCE, le plan séparant les deux couches est appelé le plan de cisaillement. Le potentiel au niveau de ce plan, caractéristique de la DCE, est le potentiel zêta ζ . La répartition des ions dans la solution crée un champ électrique transversal dont l'effet s'atténue lorsqu'on s'éloigne de la paroi.

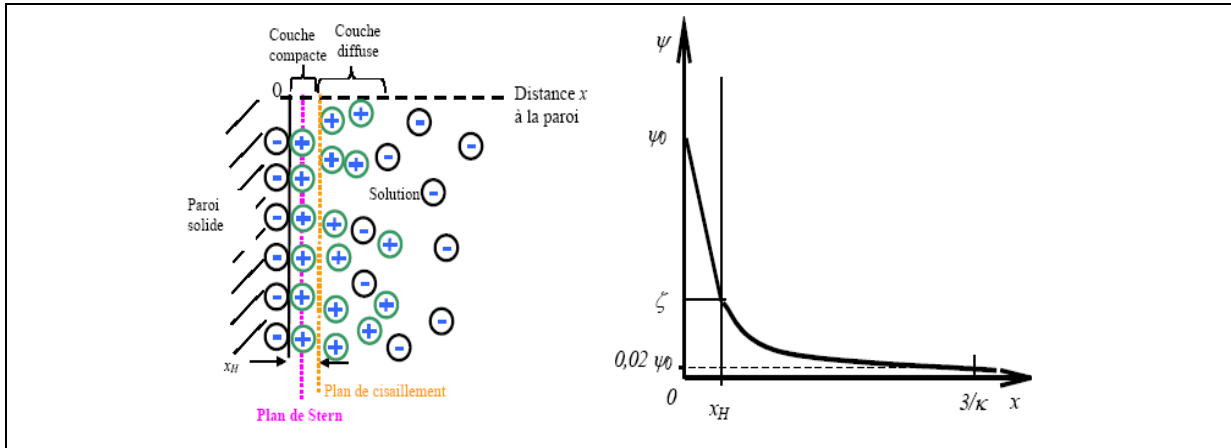


Figure I.4 : Modèle de la double couche d'après Stern et décroissance du potentiel ψ dans la DCE.

L'épaisseur de la DCE est caractéristique de l'épaisseur de la couche fluide à la paroi, selon les propriétés du liquide, l'épaisseur varie de quelques nanomètres à un micromètre [Li, 2001].

III.2.3. Écoulement de Poiseuille en présence de DCE

Lorsque l'écoulement est généré par un gradient de pression, la couche diffuse, qui n'est pas électriquement neutre, se trouve entraînée par l'écoulement du liquide et génère un courant dit « d'écoulement », lequel donne naissance à un courant dit « de conduction » dans la direction opposée. A l'échelle microscopique, le glissement du liquide sur des parois hydrophobes ne devient plus négligeable [Tretheway et al, 2002]. D'autres auteurs [Yang et al, 2003] ont travaillé sur le couplage vitesse de glissement et effet de la DCE pour montrer une modification des conditions limites (vitesse de glissement non nulle).

Les ions présents dans la couche mobile diffuse subissent une force qui a pour effet de les freiner et de ralentir l'écoulement dans cette couche proche de la paroi. Pour un écoulement de Poiseuille (profil de vitesse parabolique) dans un canal de diamètre hydraulique D_H , les effets de la DCE sont proportionnels à $(\delta/D_H)^4$ tant que l'épaisseur de δ reste petite devant D_H [Tardu, 2002]. Le débit résultant dans la conduite est plus faible que dans le cas d'un

simple écoulement de Poiseuille [Mala et al, 1997], la vitesse est réduite au centre et augmentée à la proximité pour un nombre de Reynolds constant. Certains travaux réalisés récemment [Joseph et al, 2004] montrent que la vitesse de glissement n'est pas négligeable pour des largeurs de microcanal inférieures à 1 μ m en régime laminaire. Comme nous travaillons avec des largeurs plus importantes que 50 μ m, ce phénomène pourra être totalement négligé.

III.2.4. Conclusion

Le domaine des micro-écoulements liquides est en plein développement. Les défis actuels et à venir sont principalement liés à la réduction de taille et à la complexité croissante des fluides utilisés. Plus la taille des microcanaux diminue, plus certaines des hypothèses deviennent discutables. L'épaisseur de la double couche électrique et la vitesse de glissement ne seraient donc pas négligeables pour un canal ayant une largeur inférieure à un micron. L'utilisation des microréacteurs pour faire de la synthèse chimique nous impose des largeurs caractéristiques bien supérieures, nous permettant de négliger ces phénomènes.

IV. Les mélangeurs et techniques de caractérisation

Généralement, l'agitation est le moyen d'initier, d'accélérer ou d'améliorer les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Le mélange est un procédé physique qui a pour but de tendre vers une distribution de la concentration uniforme dans un volume fini. Habituellement l'objectif est d'obtenir un temps de mélange le plus court possible.

Dans les microsystèmes fluidiques, le régime d'écoulement est presque toujours laminaire, par conséquent il devient très délicat d'obtenir une qualité de mélange satisfaisante. Les veines de fluides ont une trajectoire constante et linéaire, où seule la diffusion moléculaire intervient. Le transport par diffusion obéit à la loi de Fick qui exprime le flux diffusé en reliant le gradient de concentration, le coefficient de diffusion et la surface d'échange [Graveson et al, 1993]. Dans le cas d'un microcanal de longueur infinie et de largeur d_l dont les liquides circulent à co-courant, on peut estimer le temps de mélange t par la relation (éq. I.15):

$$t \approx \frac{d_l^2}{D} \quad (\text{éq. I.15})$$

Le mécanisme diffusif est très lent et peut donc être accéléré en réduisant la largeur d_l du microcanal. La longueur caractéristique de mélange dans les microréacteurs est environ dix mille fois plus courte que dans les mélangeurs statiques disponibles dans le commerce [Bayer

et al, 2003]. Des études ont donc été réalisées pour optimiser ces paramètres de mélange [Branebjerg, 1996] en modifiant la géométrie du microcanal.

Pour ce faire, on peut diviser le canal principal en série de plusieurs microcanaux. Une fois que le mélange a eu lieu, les microcanaux sont ensuite recombinaés pour recomposer le canal de sortie principal. Cette technique est très classique mais difficile à mettre en œuvre du fait de la difficulté à fabriquer ces microsystemes. Pour un mélange de deux liquides miscibles dans un microcanal d'une largeur de $500\mu\text{m}$, le mélange des deux espèces est uniforme après plusieurs minutes. Dans l'exemple (Figure I.5), le microcanal central est divisé en plusieurs plus petits volumes, ce qui favorise ainsi le transport diffusif.

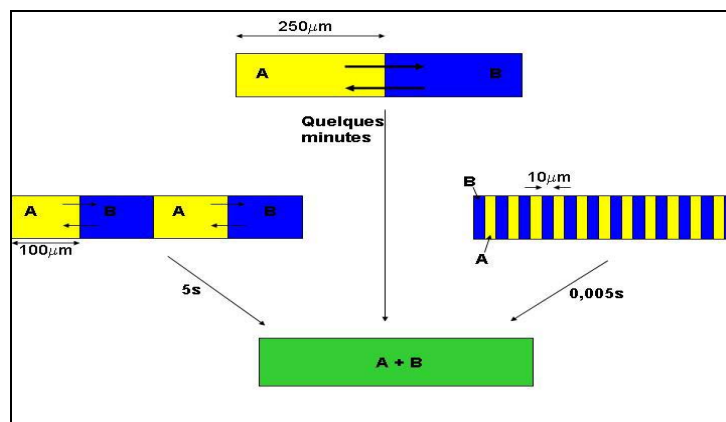


Figure I.5 : Description du mécanisme de diffusion dans des microcanaux subdivisés

Dans des microcanaux de quelques dizaines de microns, la distance d_l est sensiblement réduite pour favoriser le mélange par diffusion. Ces premières observations ont permis le développement d'autres microréacteurs ayant des géométries adaptées pour différentes opérations : transfert gaz/liquide, réaction catalytique.

IV. 1. Principe de quelques micro-mélangeurs

IV.1.1. Division du canal

Ce type de microréacteur est utilisé pour le mélange binaire (A, B) de liquides miscibles ou immiscibles. Chaque canal d'alimentation est divisé en plusieurs plus petits microcanaux pour permettre ensuite la mise en contact d'une petite quantité de fluide à mélanger. Les microcanaux du liquide A rencontrent les microcanaux du liquide B et sont placés alternativement les uns à la suite des autres (Figure I.6). Les deux liquides rentrent en contact intime dans un seul microcanal. Les deux fluides se mélangent au bout de quelques dixièmes de seconde [Wörz et al, 2001].

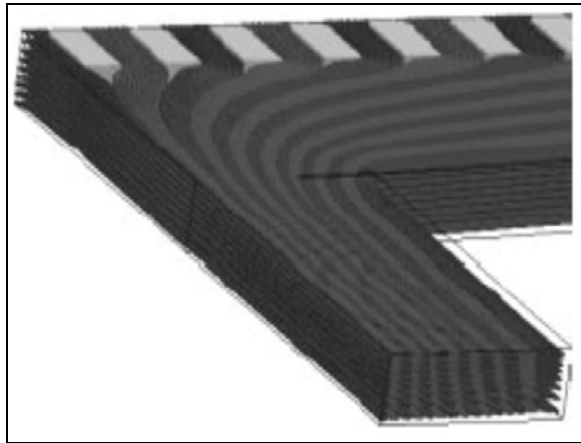


Figure I.6 : Division des microcanaux en entrée et recombinaison en sortie des veines de fluide.

L'avantage de ce type de mélangeur est d'avoir une grande surface d'échange, idéale pour les réactions polyphasiques [Bessoth et al, 1999] et pour les étapes préliminaires de mélanges de deux fluides. Par contre, il est déconseillé de manipuler des liquides visqueux qui engendrent une grande perte de charge de l'écoulement.

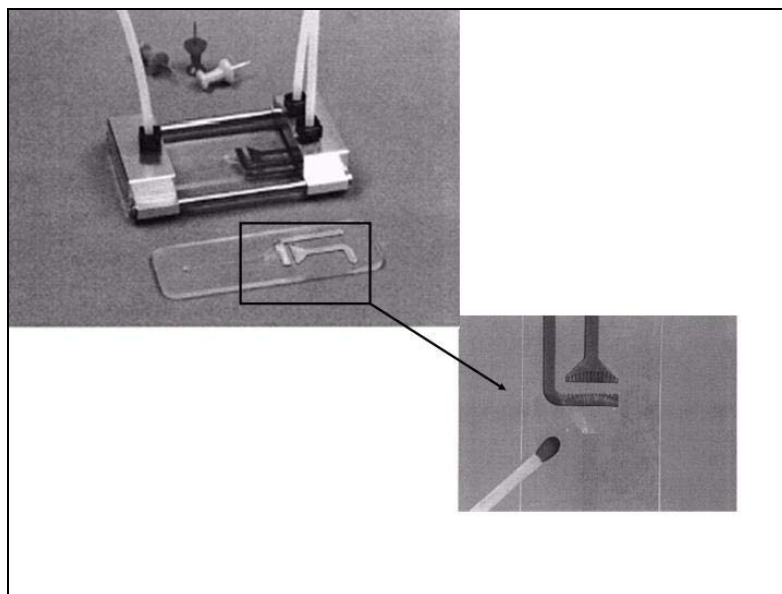


Figure I.7 : Microréacteur fabriqué à l'IMM [Hardt et al, 2003].

Ce type de micro-mélangeur est développé par l'IMM. Il est réalisé avec un matériau très spécifique dérivé du verre, le Foturan. La figure I.8 décompose le microréacteur représenté

sur le Figure I.7. Le microréacteur est divisé en quatre plaques distinctes (Figure I.8(a)) : la plaque supérieure sert de connecteur avec les canaux d'alimentation de chaque fluide par deux orifice percés, traversant les trois plaques inférieures. La plaque du bas guide alors les deux fluides par deux canaux gravés jusqu'à la plaque du dessus, permettant la connexion à la plaque de mélange. Les fluides sont donc mis en contact intime dans une zone détaillée sur la Figure I.8(b). Une fois le choix du mélangeur établi, les différentes épaisseurs sont ensuite collées puis assemblées dans un boîtier en acier appelé « housing » (Figure I.8(c)).

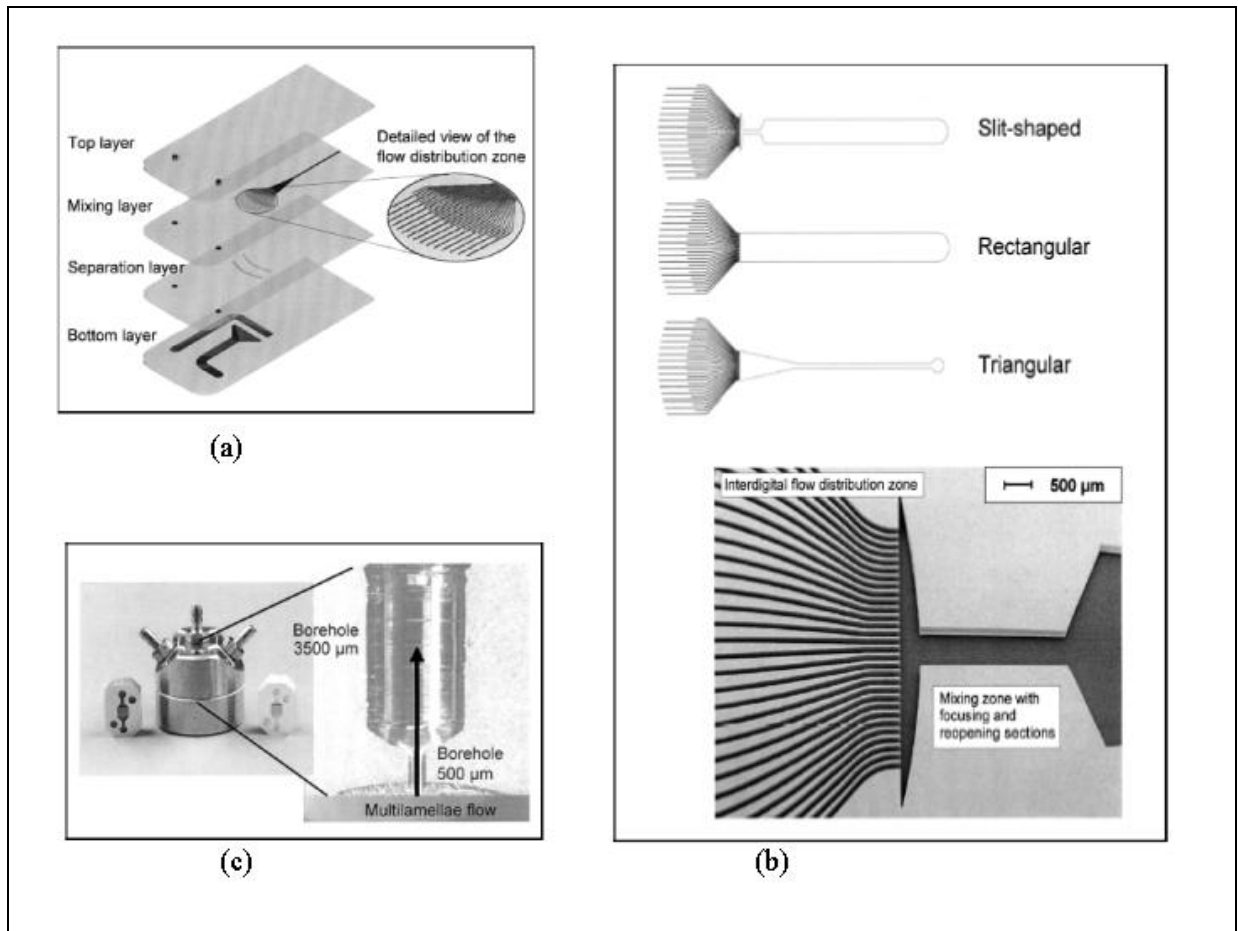


Figure.1.8 : (a) Décomposition du microréacteur, (b) zoom sur la zone de mélange et de recombinaison, (c) housing en acier du microréacteur [Hardt et al, 2003].

La visualisation du mélange se fait par colorimétrie, un liquide incolore est mélangé à un liquide bleu intense. Le résultat de cette visualisation est montré sur la Figure I.9. La zone de mélange est filmée à l'aide d'une caméra couleur CCD couplée à un microscope d'objectif 13X et 100X. Un flux lumineux est envoyé par une lampe pour maintenir un éclairage suffisamment régulier. L'intensité lumineuse est reliée à la concentration en bleu. La visualisation est réalisée pour plusieurs débits, les liquides sont miscibles totalement. Les

débites sont identiques pour chaque liquide. Les résultats ont montré que le mélange était plus important pour des débits forts ($>100\text{ml/h}$) et que la recombinaison triangulaire était plus efficace [Hessel, 2003(b)].

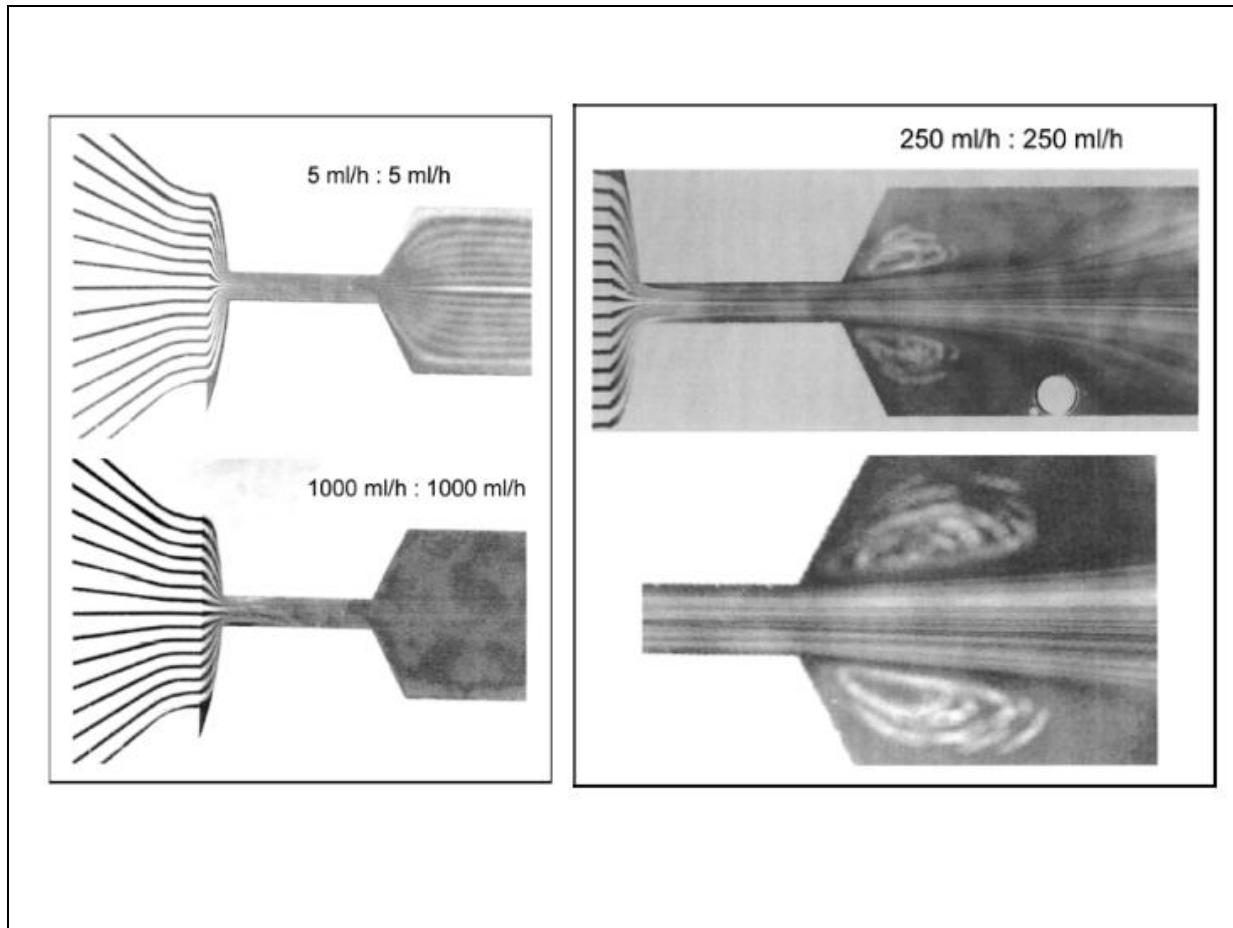


Figure I.9 : Visualisation du mélange à plusieurs débits des fluides [Hardt et al, 2003].

IV.1.2. Contact direct

La mise en contact direct de deux fluides fait appel au principe le plus simple dans un microréacteur. Ce type de microréacteur est souvent utilisé pour le mélange gazeux, en effet le temps de mélange est proportionnel à la largeur du microcanal au carré et inversement proportionnel au coefficient de diffusion (éq. I.15). Comme les coefficients de diffusion dans les gaz sont largement supérieurs à ceux des liquides, ces microréacteurs « monocanal » deviennent alors intéressants. Le mélange liquide est peu utilisé pour des largeurs supérieures à $200\ \mu\text{m}$, le temps de mélange est alors limitant.

Les vitesses de circulation des fluides peuvent être importantes alors que le régime reste laminaire à cause des diamètres hydrauliques faibles [Migay, 1963]. Le mélange est alors de plus en plus performant en augmentant la vitesse. Gobby, 2000 étudie l'effet de l'angle

d'injection des deux fluides sur le mélange. Le mélange est caractérisé à l'aide de la longueur de mélange issue du nombre de Fourier :

$$Fo = \frac{D_{ab} t}{D_c^2} \quad (\text{éq. I.16})$$

D_{ab} est le coefficient de diffusion, t le temps de mélange (quand les concentrations sont uniformes dans le microcanal) et D_c une dimension caractéristique axiale (longueur). Le nombre de Fourier est un nombre issue des équations de transfert de chaleur et de matière qui exprime le temps de transfert d'une manière adimensionnelle. Si le nombre de Fourier est compris entre 0,1 et 1, le mélange est considéré satisfaisant, tandis qu'un nombre supérieur à 1, la longueur du microcanal n'est pas suffisante [Bibby et al., 1998]. Pour les quatre angles d'alimentation étudiés (Figure I.10), Gobby trouve par simulation numérique des longueurs de mélange voisines (Tableau I.4).

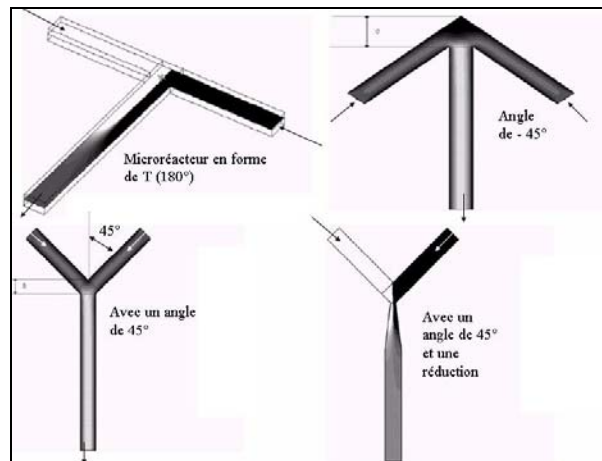


Figure I.10 : microréacteurs à contact direct [Gobby, 2000].

L'auteur a déterminé les pertes de charges pour des vitesses d'entrée égales à 0,3m/s et une longueur de mélange établie quand le profil de concentration des deux espèces étudiées (méthanol gazeux et dioxygène) est uniforme.

Angle d'alimentation	Pertes de charge (Pa)	Longueur de mélange ($\times 10^{-3}$ m)
+45°	3,54	2,03
+30°	3,57	1,93
+20°	3,59	1,93
0°	3,64	1,96
-20°	3,68	1,97
-45°	3,71	2,12
-60°	3,76	2,25

Tableau I.4 : Résultats des simulations numériques pour différents angles d'alimentation [Gobby, 2000].

Pour des mélanges gazeux, l'influence de l'angle d'alimentation a un effet négligeable sur le temps de mélange. Plusieurs auteurs ont étudié les performances de mélange de ce type de contacteur, en fonction de la longueur et de la largeur du microcanal par rapport au nombre de Re [Hessel, 1998 ; Wong, 2004 ; Yue, 2004].

Wong et al. utilise deux méthodes de caractérisation, une méthode basée sur la décoloration de l'eau bleue en contact avec de l'eau déminéralisée (Figure I.11 et I.12) et une autre méthode de caractérisation du mélange par réaction chimique (Figure I.13). La réaction chimique est la décoloration du dichloro-acétyl phénol rouge (DCAPR) par hydrolyse en présence de soude. Le DCAPR est un solide qui se dissout dans de l'acétonitrile légèrement acidifié par de l'acide chlorhydrique. Le temps de la réaction est de $100\mu s$ et permet donc de caractériser le mélange sans être limité par le temps de réaction. La phase de mélange est observée avec un microscope muni d'une caméra vidéo, les images capturées sont traitées numériquement pour en déduire la concentration en DCAPR. Le temps de mélange est le moment où la décoloration est totale dans le microcanal. Les valeurs sont représentées dans le Tableau I.5.

Micro-mélangeur en T	Nombre de Re	Temps de mélange (ms)	Largeur du microcanal (μm)	Hauteur du microcanal (μm)
A	442	1,48	200	82
B	467	0,97	200	51
C	489	0,77	100	51
D	nc	nc	60	51

Tableau I.5 : Temps de mélange en fonction des caractéristiques des microréacteurs et du nombre de Reynolds [Wong, 2004].

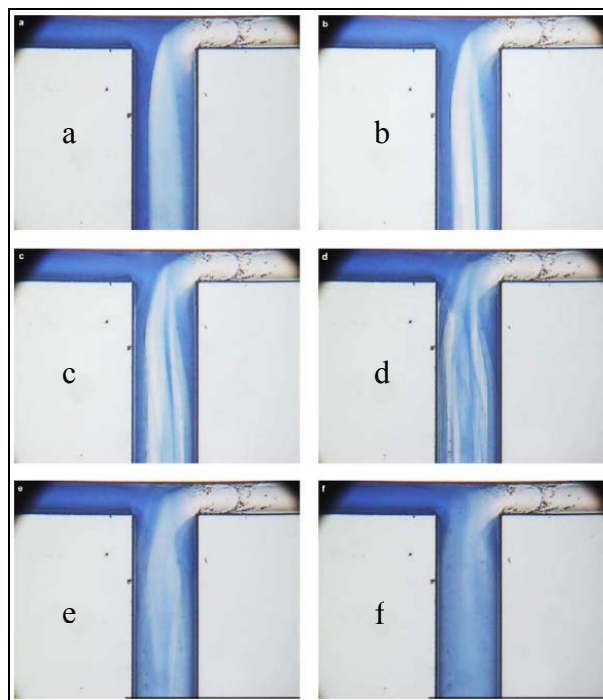


Figure I.11 : Visualisation du mélange en tête de microréacteur B par de l'eau bleue (gauche) en fonction de la pression appliquée(bar): (a) 1,12, (b) 1,88, (c) 2,11, (d) 2,48, (e) 2,77, (f) 4,27[Wong, 2004]

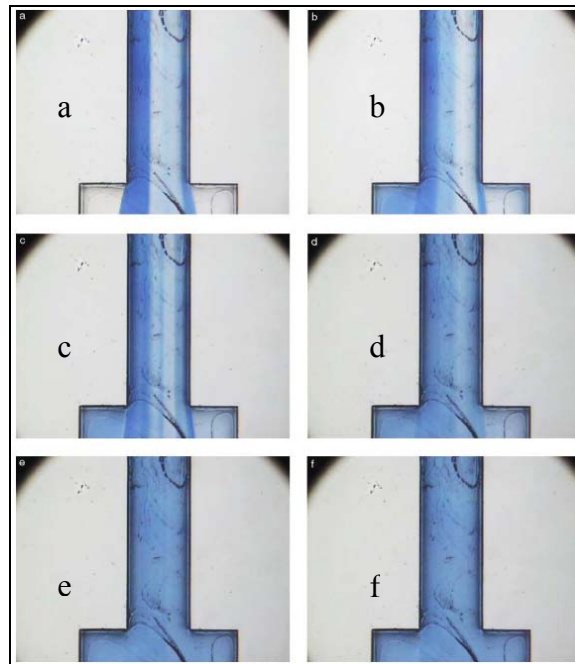


Figure I.12 : Visualisation du mélange en sortie de microréacteur par de l'eau bleue (gauche) en fonction de la pression appliquée [Wong, 2004].

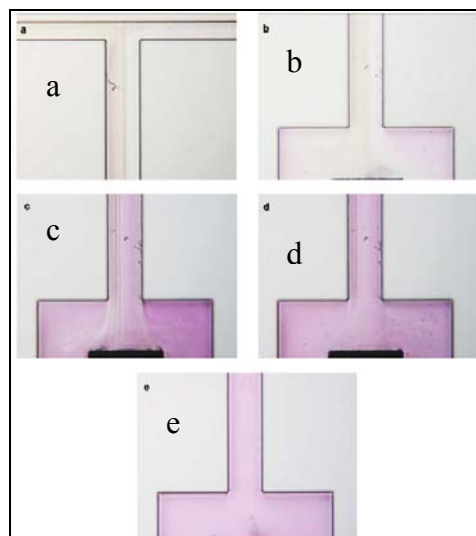


Figure I.13 : Caractérisation du mélange par la DCAPR pour le microréacteur C pour cinq configurations : (a) et (b) $Re < 400$, (c) et (d) $Re > 600$, (e) mélange de référence [Wong, 2004].

Les premiers résultats montrent que pour une largeur de microcanal supérieure à $600\mu\text{m}$, on peut atteindre le régime turbulent et obtenir un mélange plus rapide. Le temps de mélange est fonction du volume du microcanal et des conditions hydrodynamiques appliquées aux liquides. La décoloration est plus importante quand le nombre de Reynolds est fort pour un

même microréacteur. Les auteurs aboutissent donc aux mêmes conclusions en utilisant les deux méthodes.

L'utilisation de cinq microréacteurs en série permet d'obtenir par combinaison, division et recombinaison un mélange de liquides tout à fait satisfaisant pour la synthèse organique, faisant intervenir des cinétiques lentes et des temps de séjour importants [Schwesinger, 1996]. La Figure I.14 montre ce microréacteur vu de dessus. Son utilisation a été plutôt ciblée pour les mélanges liquide/liquide. On observe à chaque étape une diminution de l'échelle de ségrégation des espèces.

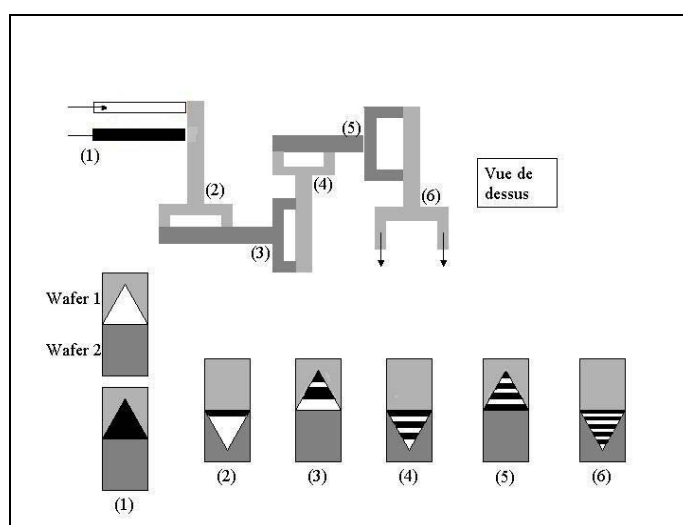


Figure I.14 : Cinq microréacteurs en T en séries, représentation de l'évolution du mélange en six points [Schwesinger, 1996].

Cependant, le développement successif de ce type de microréacteur a permis de mettre en évidence le manque de changement de direction des veines de fluides à l'intérieur même de l'écoulement. Des nouvelles structures sont apparues dans un laboratoire américain [Strooks et al., 2002] appelées mélangeurs à advection chaotique [Strooks et al., 2002].

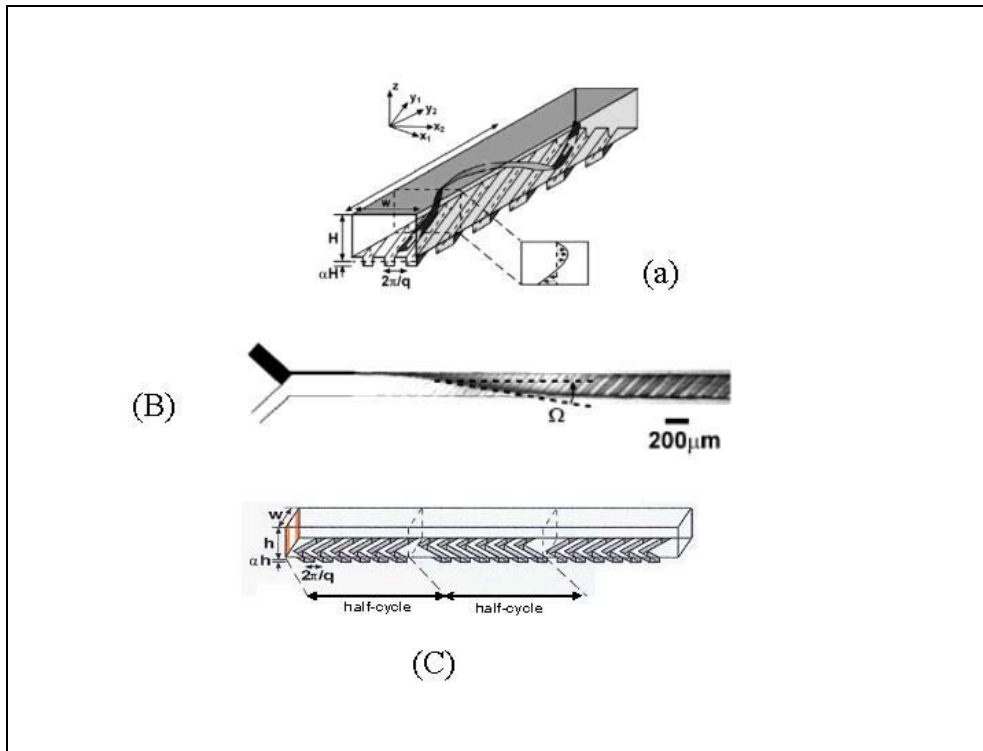


Figure I.15 : Nouvelles géométries, (a) stries obliques, (b) mouvement du liquide, (c) en arêtes de poisson asymétriques [Strooks et al., 2002].

La direction de l'écoulement est modifiée quand le liquide entre dans une strie, la veine de fluide vient percuter la paroi et change à nouveau de direction tout en restant en régime laminaire. Pour le moment, c'est l'un des meilleurs micro-mélangeurs existants pour le mélange binaire de fluides miscibles. La caractérisation du mélange a été effectuée par plusieurs auteurs [Aubin et al., 2003 ; Liu et al., 2004] selon une approche numérique (CFD) que nous aborderons dans le paragraphe IV.2.3 de ce chapitre.

IV.1.3. Réduction des veines liquides

Cette technique est adaptée pour le mélange de liquides en biochimie, où les quantités nécessaires à mélanger sont de l'ordre de quelques nanolitres. Les dimensions des microcanaux sont généralement inférieures à $10 \mu\text{m}$, de forme cylindrique, et les temps de mélange sont de quelques microsecondes. w_f est la largeur de la veine de fluide (Figure I.16). Le dispositif est simple, le microréacteur est composé de trois entrées de fluides et d'un microcanal central. Le fluide à mélanger est situé dans le canal du centre tandis que l'autre fluide rentre perpendiculairement par deux entrées latérales. Les conditions hydrodynamiques de chaque entrée sont calculées précisément pour obtenir l'épaisseur w_f souhaitée. Le réactif du centre diffuse alors des deux cotés, créant ainsi deux interfaces. La largeur w_f est calculée

par la relation (éq. I.17) en considérant les masses volumiques et les viscosités des liquides égales :

$$\frac{w_f}{w_c} = B \frac{(1 + 2\tau - 2\tau\alpha)}{(1 + 2\tau\gamma\alpha)} \quad (\text{éq. I.17})$$

α est le rapport des débits (entrée perpendiculaire sur entrée centrale), B , τ et γ sont des constantes qui représentent les caractéristiques géométriques du microréacteur égales respectivement à 1,73 et 1,78, B est une constante de l'ordre de un. On obtient ainsi différentes épaisseurs en fonction du rapport de débits (Figure I.13(a,b,c,d)).

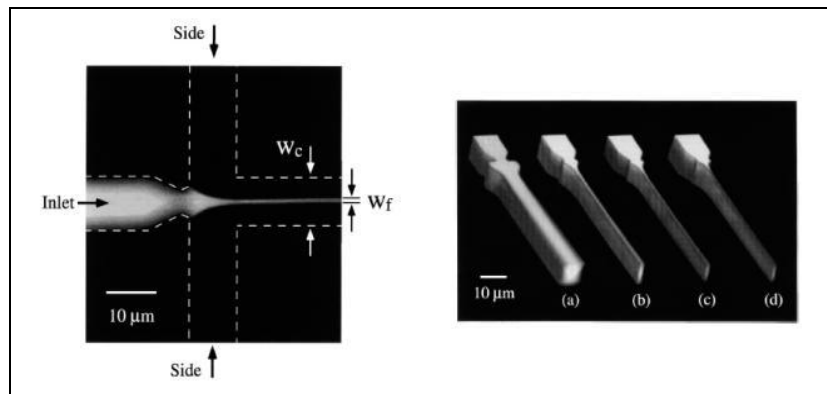


Figure I.16 : Réduction du microcanal, pour contrôler la quantité de produit formé [Knight, 1997].

La caractérisation (w_f) se fait par injection centrale de fluorescéine qui réagit instantanément avec une solution d'iode, provenant des canaux perpendiculaires dont le champ de concentration est déterminé par spectroscopie confocale, le long du microcanal. Le temps de mélange suit la relation (éq. I.18) :

$$t_m = \frac{w_f^2}{\pi^2 D} \quad (\text{éq. I.18})$$

D est le coefficient de diffusion de la solution d'iode. L'intérêt de ce type de microréacteur est de doser la quantité de produit que l'on veut obtenir, en fonction des conditions hydrodynamiques. C'est une avancée certaine dans le domaine du biomédical où l'injection d'un médicament nécessite une quantité très précise [Knight, 1997].

IV.1.4. Apport d'énergie

Il existe des techniques de mélange qui utilisent un apport d'énergie extérieure pour accélérer la diffusion. Les sources d'énergies sont intégrées au microréacteur. On recense un apport

d'énergie acoustique vibratoire [Yang et al, 2001 ; Liu et al, 2003, 2002], ultrasonore [Yang et al, 2001], piézo-électrique [Woiass et al, 2000] et magnétique [West et al, 2002].

IV.1.5. Conclusion

Il existe d'autres types de micro-mélangeurs qui font appel aux principes développés précédemment [Hessel et al., 2003]. Les matériaux et les dimensions caractéristiques sont choisis judicieusement pour que le procédé soit optimal. Dans ce travail, nous allons commencer notre étude par des microréacteurs simples à contact direct où nous montrerons l'effet de la géométrie des canaux d'alimentation et des dimensions caractéristiques sur le mélange liquide/liquide.

IV.2. Autres méthodes pour caractériser le mélange

Il existe d'autres méthodes pour caractériser le mélange dans des microréacteurs, même si ce n'est pas le travail principal de la thèse, il est recensé dans les pages suivantes quelques méthodes pour permettre cette caractérisation.

IV.2.1. Méthodes photométriques

Les méthodes photométriques sont les méthodes expérimentales les plus utilisées et les plus simples à mettre en oeuvre. Il s'agit d'introduire un fluide fluorescent comme la rhodamine B liquide dans l'écoulement et de suivre l'évolution de la concentration au cours du temps [Bessoth, 1999]. Le liquide réagit avec une source lumineuse, sa concentration est proportionnelle à l'intensité lumineuse, mesurée à l'aide d'un microscope couplé avec une caméra rapide. Dans le cas, du microréacteur simple à deux entrées, le fluide fluorescent est injecté sur une seule entrée pour observer son transport (diffusif) vers l'autre liquide. Cette méthode expérimentale nécessite un étalonnage pointu de l'intensité lumineuse captée par la caméra, mais pour simplifier cette technique des auteurs ont travaillé sur la décoloration de liquide basée sur le même principe [Hessel et al, 2003]. Le champ de concentration des produits peut être obtenu par spectroscopie Raman ou Infra-Rouge [Loebbecke et al., 2004] dont nous voyons les images sur la Figure I.17, représentant un mélange de fluides immiscibles dans un microréacteur avec division du canal.



Figure I.17 : Visualisation par méthode photométrique du mélange de deux liquides non miscibles par de la rhodamine liquide [Schonfeld et al., 2004].

IV.2.2. Réaction chimique

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer les temps de mélange dans les réacteurs continus et discontinus. Pour déterminer et caractériser l'efficacité de micro-mélange, on utilise plus couramment les propriétés cinétiques des réactions consécutives/compétitives. En effet, la présence de plusieurs réactions chimiques dans un même système produit différentes espèces chimiques qui se forment à des vitesses différentes. Donc connaissant la cinétique des réactions en compétition, il est possible de remonter jusqu'au temps de mélange, en quantifiant la concentration des différentes espèces formées au cours de l'expérience. Il existe en particulier une réaction entre les ions iodates et les ions iodures qui se nomme la réaction de Villiermaux (1991). Cette technique a été modifiée pour être adaptée aux microréacteurs et avoir une meilleure reproductibilité. Cette réaction est appelée « réaction de Dushman ». Il existe également plusieurs réactions tests connues, basées sur les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydoréductions qui ont des cinétiques rapides.

IV.2.2.1. Réaction de Dushman

On alimente une entrée du microréacteur avec une solution contenant des ions iodates IO_3^- , d'iodures I^- et de l'acétate de sodium. On additionne par l'autre entrée un acide fort, généralement de l'acide chlorhydrique. Si le mélange est rapide ($<10\text{ms}$) il y a formation de sel et d'acide acétique, par contre si le mélange est moins rapide il y a formation d'une solution d'iode [Ehrfeld et al, 1999]. Une simple analyse par chromatographie suffit à visualiser le résultat pour quantifier la qualité de mélange.

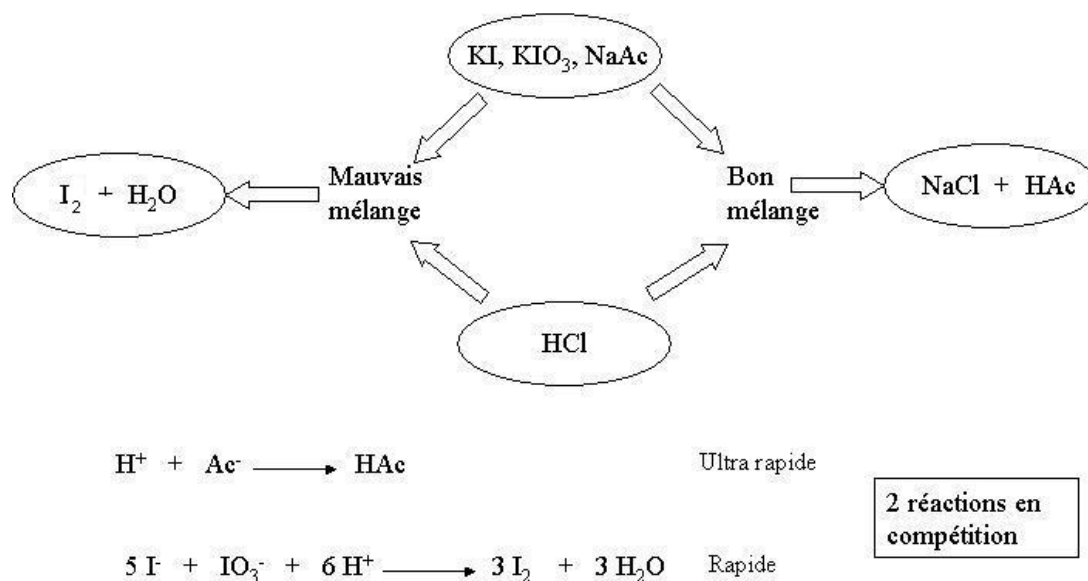


Figure I.18 : Schéma de principe et équations bilans de la réaction de Dushman.

IV.2.2.2. Réaction de neutralisation acide-base

Les réactions acido-basiques sont extrêmement rapides, l'addition d'un indicateur coloré permet de colorer ou de décolorer la solution. La visualisation du mélange se fait avec un microscope, muni d'une caméra rapide [Roesser et Rys, 2001]. Dans le cas de la décomposition de poly-acides ou de poly-bases, ces auteurs étudient également la sélectivité des réactions consécutives, en fonction du pH en sortie et du solvant de réaction. Un triacide se décompose en trois espèces, cette réaction dépend du pH de la solution. Le solvant de la réaction qui possède un pH tampon bloque le développement des réactions secondaires.

IV.2.2.3. Réaction exothermique

La mise en contact de deux fluides peut produire une réaction exothermique, il est alors possible de déterminer la qualité de mélange à l'aide d'un microscope infrarouge couplé d'une caméra CCD. Il établit une cartographie des températures, en 2D sur une coupe axiale à l'intérieur des microréacteurs, pour visualiser les zones réactives et en déduire les zones de mélange. On étalonne l'intensité thermique captée par la caméra pour remonter jusqu'aux concentrations locales [Loebbecke et al, 2004]. C'est une méthode qui nécessite un étalonnage pointu des intensités thermiques, car l'utilisation d'un microscope obtenant une cartographie en 2D, récupère une faible intensité lumineuse hors du champ focale. C'est

pourquoi cette méthode sera plutôt favorablement utilisée avec des hauteurs de microcanaux inférieures à 30 μm .

IV.2.3. Méthodes numériques

Plusieurs auteurs utilisent des méthodes numériques pour caractériser les performances de mélange à l'intérieur des microréacteurs complexes. L'approche numérique permet d'obtenir des informations rapidement quand l'approche expérimentale devient délicate. Deux auteurs ont travaillé indépendamment sur la détermination de la qualité de mélange dans un micro-mélangeur à advection chaotique (Figure I.15), en utilisant une méthode par CFD [Aubin et al., 2003, 2002 ; Liu et al., 2004].

Dans cette dernière étude, les auteurs [Liu et al., 2004] examinent les propriétés de mélange de l'eau dans du glycérol avec des concentrations massiques ϕ différentes pour corréler un gradient de concentration en glycérol avec un critère de mélange C . Ils utilisent une méthode Eulérienne, qui suit l'évolution de l'ensemble du traceur scalaire, non-réactif, continu et qui corrobore avec les équations de continuité (éq. I.19) et du mouvement pour les trois dimensions spatiales (éq. I.20) :

$$\text{div } \rho(\phi) \vec{v} = 0 \quad (\text{éq. I.19})$$

$$\rho(\phi) (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = - \overrightarrow{\text{grad}} P + \mu(\phi) \Delta \vec{v} \quad (\text{éq. I.20})$$

Le critère de mélange se calcule par rapport aux images en 2D du micro-mélangeur obtenues par simulation numérique, l'intensité lumineuse est mesurée pour chaque pixel et est proportionnelle à la concentration en glycérol, plus la solution est concentrée en glycérol, plus l'intensité lumineuse d'un pixel sera importante. N est le nombre total de pixels.

$$C = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i - I_{\max})^2} \quad (\text{éq. I.21})$$

Ce critère est couramment normalisé par un couple d'images avec un niveau de gris différent pour définir une intensité maximale, mais dans cette étude. Les auteurs choisiront un critère modifié faisant apparaître une intensité moyenne sur plusieurs images prises comme référence, pour obtenir une concentration en glycérol susceptible de mieux représenter l'uniformité du mélange.

$$C^* = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i - I_{\text{moy}})^2}}{2^n - 1} \quad (\text{éq. I.22})$$

Avec n le nombre de bits de l'image, pour une image 8 bits, il y aura 255 niveaux de gris par exemple. Le critère de mélange est le rapport de ce critère modifié de l'entrée moins la sortie sur l'entrée (éq. I.23) :

$$C_{mix}^* = \frac{(C_{entrée}^* - C_{sortie}^*)}{C_{entrée}^*} \quad (\text{éq. I.23})$$

Ce critère est compris entre 0 et 1 suivant la qualité du mélange, pour un mélange parfait $C_{mix}^* = 1$. Les auteurs en ont conclu que le mélangeur à advection chaotique de Stroock et al. était plus efficace quand le nombre de Reynolds augmente, chose contraire aux microréacteurs à contact direct classiques en Y pour un régime laminaire.

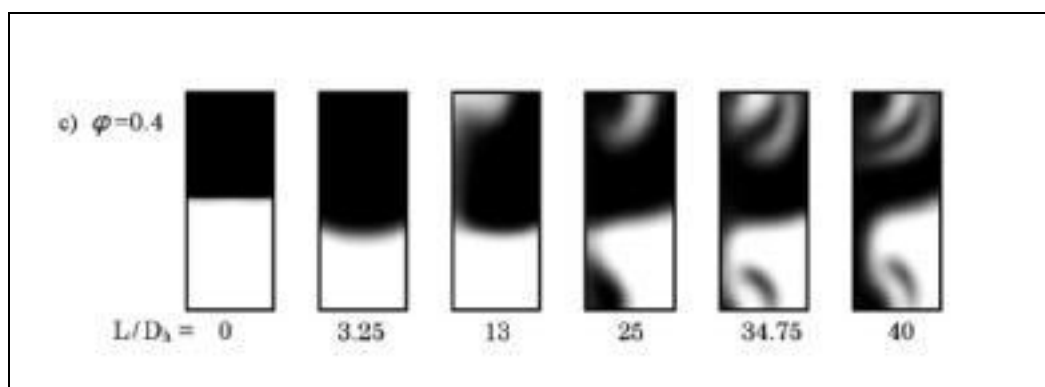


Figure I.19 : Caractérisation du mélange par simulation numérique [Liu et al., 2004].

L'étude réalisée par Aubin et al. a pour but de caractériser le mélange dans un microréacteur à advection chaotique pour optimiser la géométrie. Les auteurs utilisent une approche Lagrangienne qui consiste à suivre les trajectoires de particules (nombre de particules : 2450) sans masse le long du microréacteur. La quantification du mélange se fait également par une analyse statistique, qui détermine la distance parcourue par une particule à un instant donné. La variance est calculée pour déterminer la distribution spatiale des particules, une variance nulle correspond à l'uniformité. La variance est donc calculée tout le long du microréacteur, pour différentes positions axiales, elle est comparée à sa valeur initiale. Cette étude numérique a permis le développement de nouvelles géométries de microréacteurs à advection chaotique [Aubin et al., 2003, 2004]. La Figure I.20 représente la distribution spatiale des particules par section à différentes positions du microcanal.

Auteurs	Paramètres analysés (A)	Paramètres de référence (B)	Méthode	Caractérisation du mélange	Avantages	Inconvénients
Aubin, 2003	N nombre de cellules, n_p	Nombre de particules moyen par cellule	Lagrangienne	$s^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (N_i - \bar{N})^2$	Géométries complexes	Nombre de particules (n_p)
Liu, 2004	Intensité lumineuse I_i	Intensité moyenne I_{moy}	Eulérienne	$C^* = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i - I_{moy})^2}}{2^n - 1}$	Couplage avec l'expérience	Diffusion numérique
Aubin, 2004	Distance d_i	Distance à l'uniformité d_r	Lagrangienne	$\text{var} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d}_R)^2$	Géométries complexes	Sensible aux surfaces discrétisée et à n_p

Tableau I.6 : Comparatif des trois méthodes numériques utilisées.

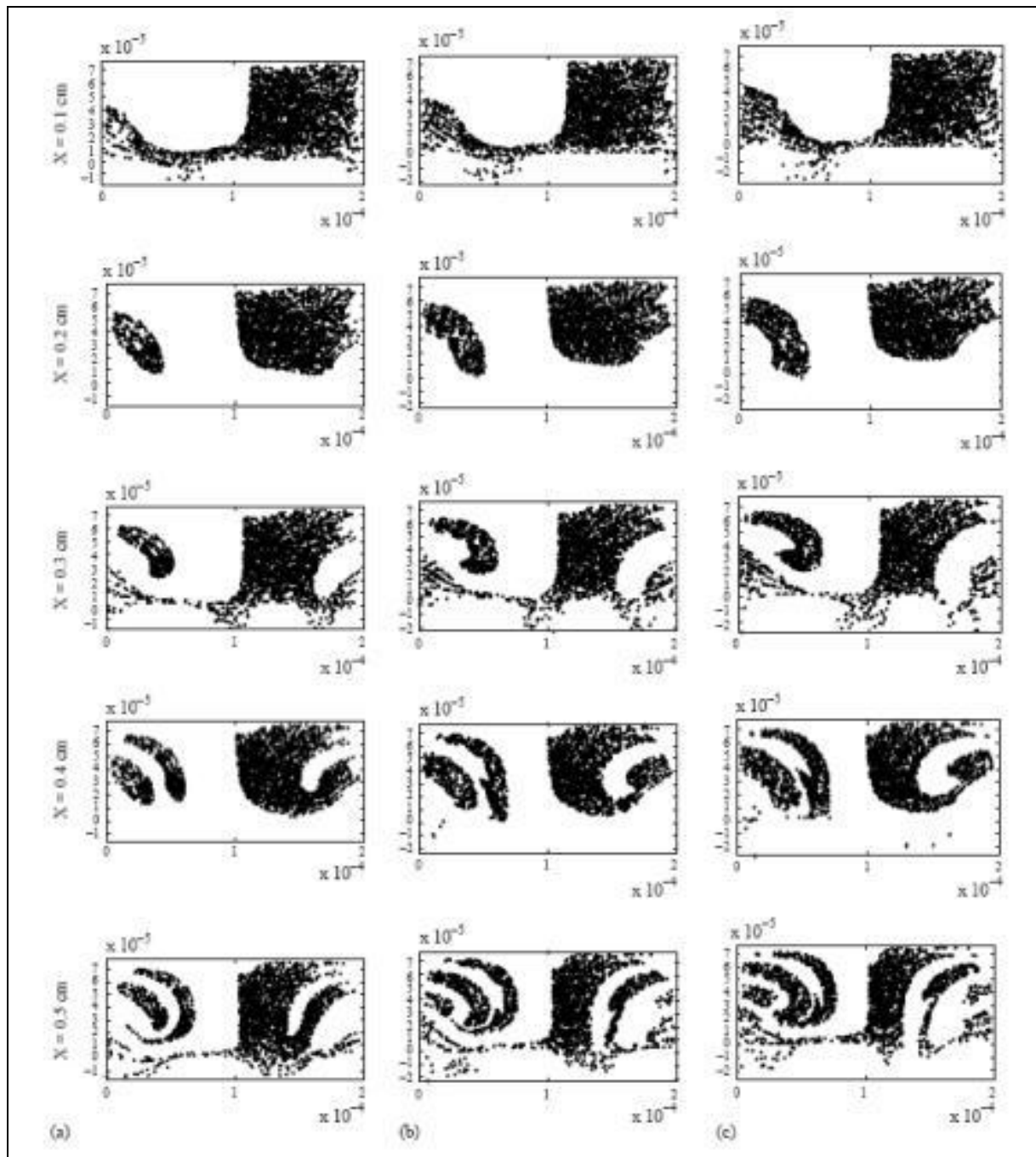


Figure I.20 : Caractérisation du mélange une méthode Lagrangienne [Aubin et al., 2003].

IV.3. Conclusion

En résumé, plusieurs auteurs ont travaillé en parallèle sur la simple visualisation du mélange et sur une caractérisation quantitative numérique ou expérimentale de ces phénomènes liés à la miniaturisation. Le travail de recherche sur cette nouvelle thématique est en plein essor, nous voyons apparaître des nouvelles techniques quantitatives telles que la spectroscopie Raman, couplée avec de la micro-PIV pour obtenir des informations locales qui aideront à une

meilleure connaissance des micro-mélanges. La spectroscopie Raman, très utilisée en biochimie moléculaire, reconstitue des champs de concentration d'espèces chimiques en fonction des conditions hydrodynamiques obtenues via la micro-PIV. Mais l'utilisation de ces appareils nécessite une étape de mise en place et d'optimisation des paramètres.

Chapitre II

Chapitre II : Montage d'un pilote « microréacteur » instrumenté

Ce chapitre se divise en deux parties, la première partie traitant de la fabrication des différents microréacteurs et la seconde partie étant consacrée au montage du pilote expérimental.

Partie I : Fabrication et design

Cette partie est consacrée à la présentation de l'ensemble des microréacteurs utilisés au cours de ce travail. Il s'agit d'identifier chaque microréacteur en définissant son nom, sa fabrication et son application. Nous détaillerons les principes de fabrication sur substrat silicium et élastomère, ainsi que leurs dimensions caractéristiques.

I. La microfabrication

Le développement de la microfluidique est parallèle à l'utilisation de nouvelles méthodes de fabrication des systèmes fluidiques. Historiquement, la microfluidique est une branche du monde des Micro Electro Mechanical Systems, plus connue sous le terme MEMS. Ces derniers sont les descendants directs des techniques de microfabrication développées pour la microélectronique au cours des années 1970. Principalement à base de silicium, les MEMS ont vu leurs domaines d'application s'étendre aux systèmes fluidiques grâce à la mise au point des méthodes de gravure profonde et de collage. Parallèlement aux techniques microélectroniciennes, il est apparu à la fin des années 1990 des techniques permettant de réaliser des canaux dans des élastomères ou des plastiques.

1.1. Matériaux choisis

Les microréacteurs sont en contact avec toute une gamme de réactifs chimiques, les matériaux doivent être judicieusement choisis afin d'éviter la détérioration rapide des surfaces du microréacteur. Nous voulons tester des microréacteurs en PDMS et en Silicium/verre, deux matériaux déjà très utilisés et complémentaires; la fabrication de ces deux types de microsystèmes fait appel à deux techniques différentes.

I.1.1. Le silicium

Le silicium noir amorphe est obtenu par réduction du sable (SiO_2) avec du carbone ; les cristaux semi-conducteurs ultrapurs sont bleu-gris métalliques, ne réagissant pas en présence d'oxygène, d'eau ou d'acide (excepté HF) mais se dissolvent en milieu alcalin chaud. Le substrat de silicium possède des propriétés mécaniques excellentes (charge à rupture : 70 GPa, dureté : 850 daN/mm^2) qui lui permettent une précision de gravure inférieure au micron. Ameel et al. (1997), ont montré qu'il existe plusieurs méthodes pour réaliser des microsystèmes fluidiques sur un substrat en silicium. Dans notre cas nous nous intéressons uniquement à la microphotolithographie.

I.1.2. Le Polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le PDMS est couramment utilisé pour le prototypage rapide d'échantillon de test pour l'analyse biologique, de par sa simplicité de mise en œuvre (technique de moulage) et son faible coût, ce qui favorise le développement rapide d'un grand nombre d'échantillons. Le PDMS est un polymère dont la formule chimique du motif de base est représentée dans la Figure II.1.1. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux, transparent dans le visible. Pour obtenir un élastomère, il faut le mélanger à un agent réticulant puis le chauffer pour activer les réactions de réticulations. Le PDMS devient alors un solide transparent, et souple. Sa résistance aux attaques chimiques est plutôt limitée. Pour l'utilisation des microréacteurs en présence de réactifs corrosifs et de solvants, on utilise en priorité le couple de matériaux silicium/verre.

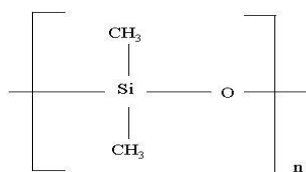


Figure II.1.1 : Formule semi-développée du PDMS.

I.2. La microfabrication sur substrat silicium

La fabrication se déroule en trois principales étapes, une étape de micro-photolithographie pour créer le motif de base du microréacteur reproduit sur un substrat de silicium, une étape de gravure profonde pour définir la géométrie de canalisation souhaitée et une étape de scellement du réacteur. Le procédé de fabrication utilisé est reporté sur la Figure II.1.2.

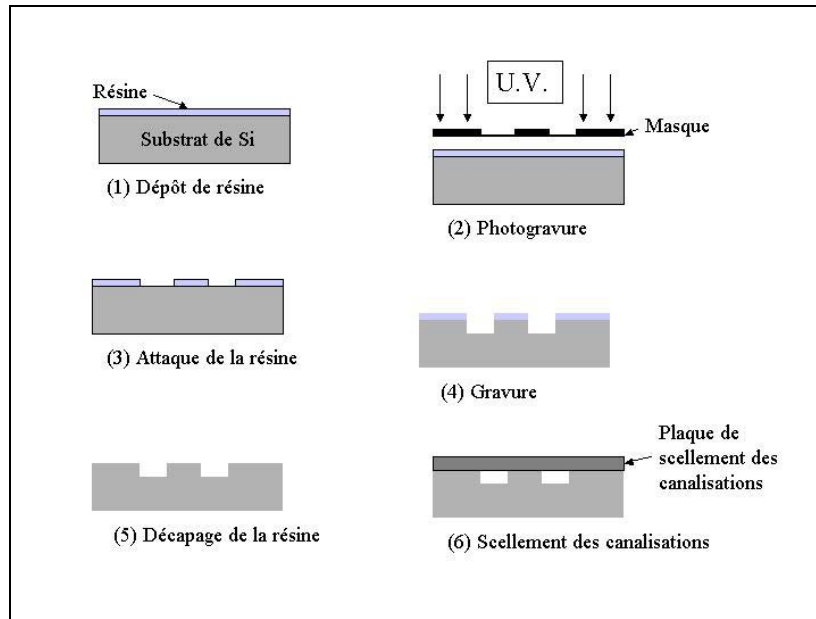


Figure II.1.2 : conception d'un microréacteur sur support de silicium.

I.2.1. Etape de micro-photolithographie

Ce procédé [Danel et Camon, 1994], commun à plusieurs techniques de gravure de volume ou de surface, permet de reproduire un motif désiré sur la surface d'un wafer (disque de silicium monocristallin) pour définir la zone délimitant la gravure. Ce motif est d'abord déposé, sous forme d'une fine couche de chrome, sur une plaque de verre qui constitue le masque de photogravure. Une résine photosensible positive (AZ4562) est déposée par centrifugation sur le substrat de silicium, préalablement recouvert d'un promoteur d'adhérence (Figure II.1.3), et recuite à 115°C pendant deux minutes afin de favoriser l'évaporation des solvants (Figure II.1.2(1)). L'épaisseur de résine (10µm) sert de protection pour l'étape de gravure du silicium. Le masque de la photogravure est déposé à la surface du substrat protégé et l'ensemble est soumis à un rayonnement ultraviolet pendant une minute (Figure II.1.2(2)). Le dépôt métallique sur le masque étant totalement opaque, seule la résine visible des parties transparentes du masque est modifiée (Figure II.1.2(3)). Les zones exposées sont ensuite dissoutes dans un bain révélateur (AZ400K dilué à 25% dans de l'eau).

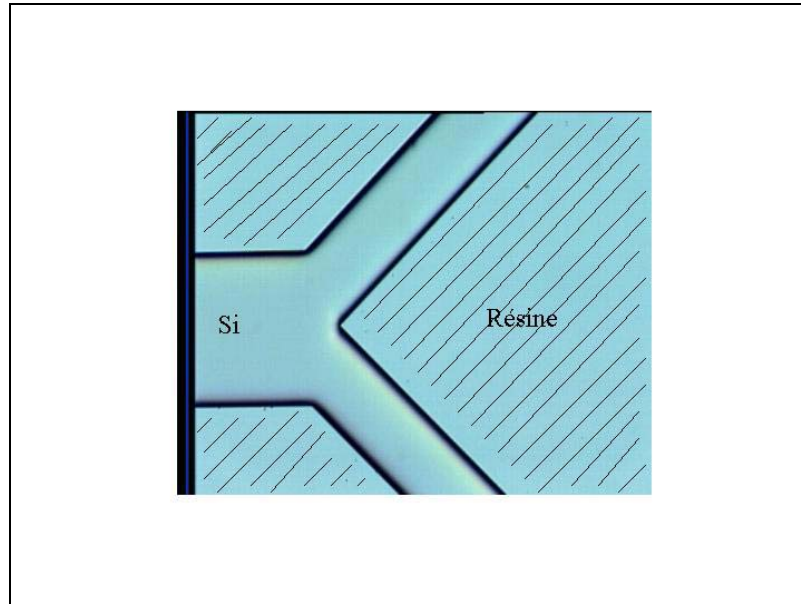


Figure II.1.3 : Motif d'un microréacteur en Y, recouvert de résine protectrice vue de dessus.

I.2.2. Gravure du silicium

Différentes techniques de gravure du silicium sont possibles, soit par attaque chimique, soit par attaque plasma ou gravure sèche. Pour notre application, la gravure sèche du silicium a été préférée puisqu'elle permet d'obtenir des flancs de gravure verticaux, contrairement à l'attaque chimique qui suit les orientations cristallines du silicium. Les profondeurs des canalisations des réacteurs dépassant la dizaine de microns, le procédé de gravure sèche profonde DRIE ou Deep Reactive Ion Etching, breveté par la société Bosch®, a donc dû être utilisé.

Ce procédé est l'alternance d'une étape de gravure par bombardement d'un plasma d'hexafluorure de soufre (SF_6) [Cantier, 1998] et d'une étape de protection par dépôt d'une fine couche de fluoro-carbone (Figure II.1.4). Cette couche de protection ne résiste pas à l'attaque directe des ions mais est suffisante pour limiter la gravure latérale due aux réflexions. Cette dernière étape est répétée pour atteindre la profondeur choisie (Figure II.1.5).

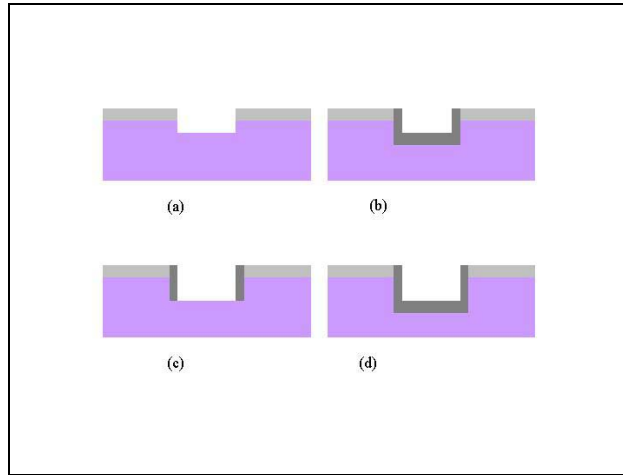


Figure II.1.4 : Principe de la DRIE. La première étape de gravure (a) est suivie du dépôt d'une couche protectrice (b) qui résiste à l'attaque indirecte durant la deuxième étape de gravure (c). Le cycle de protection-gravure se poursuit ensuite (d).

La Figure II.1.5 montre que le flanc du microcanal est vertical, le fond est légèrement incurvé causé par un phénomène de sur-gravure du procédé. Les aspérités sur les parois montrent la progression de la gravure par plasma pour atteindre la profondeur souhaitée.

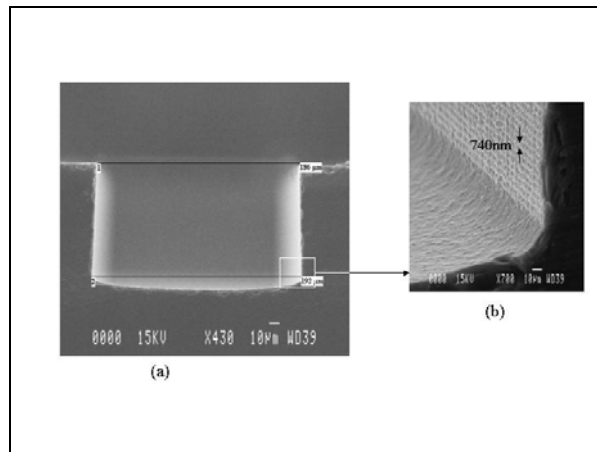


Figure II.1.5 : Représentation d'une vue en coupe au microscope électronique (a), balayage d'un profil de gravure obtenu par ce procédé (b).

La vitesse de gravure du silicium varie entre deux et quatre microns par minutes, cette vitesse varie en fonction de la surface du silicium exposée au plasma. En utilisant ce procédé, il est possible d'obtenir des structures ayant des rapports d'aspect très importants, ainsi que de traverser de part en part des wafers de silicium pour créer des connexions fluidiques.

I.2.3. Scellement des microréacteurs

Le dernier aspect technique des méthodes de cette fabrication est le scellement des microréacteurs. Le plus souvent la circulation des fluides s'effectue dans des canaux fermés. Il est indispensable d'assurer l'étanchéité des canaux en collant une plaque au dessus des microcanaux. Habituellement, la plaque est un substrat de verre, et le collage est obtenu par 'soudure anodique'. Le collage anodique (anodic bonding) consiste à mettre au contact à haute température (400°C) un wafer de silicium et un wafer en verre, puis d'appliquer une différence de potentiel de plusieurs centaines de volts entre eux. La migration des ions jusqu'à l'interface assure un collage électrostatique de grande résistance. Ce type de collage n'est possible qu'entre le silicium et le verre possédant un dopage en ions sodium. Une autre possibilité est le collage d'une couche de PDMS en exposant les deux plaques à souder à un plasma oxygène. Il y a d'autres possibilités notamment la filière verre/verre qui utilise le collage par fusion (fusion bonding) en chauffant juste au-dessus de leur température de transition vitreuse deux wafers en verre mis en contact. Une fois revenues à température ambiante, les couches superficielles des deux substrats ont fusionné, ce qui assure l'étanchéité du système. Cette technique permet de réaliser des systèmes entièrement en verre, donc transparents. La réalisation de circuits microfluidiques en verre collé par fusion bonding est donc envisageable pour des systèmes superposables.

1.3. La fabrication d'un microréacteur en PDMS

Parmi les nouveaux matériaux utilisés pour les systèmes microfluidiques, deux catégories sont particulièrement intéressantes, les plastiques (polycarbonate) et les élastomères en PDMS (polydiméthylsiloxane). Nous allons découvrir le procédé de fabrication de ces nouveaux réacteurs en PDMS, largement utilisé pendant ces travaux et décrit sur la Figure II.1.8.

Il faut tout d'abord réaliser un moule ou master qui présente en relief les structures que l'on désire obtenir en creux. Ce moule est réalisé en résine Su8 par photolithographie sur un substrat silicium. Le PDMS et l'agent réticulant sont alors intimement mélangés dans les proportions 10 :1. Le mélange est placé dans une cloche à vide jusqu'à disparition des bulles d'air pouvant être présentes, puis versé dans un moule en Su8 préalablement recouvert d'un traitement antiadhérent.

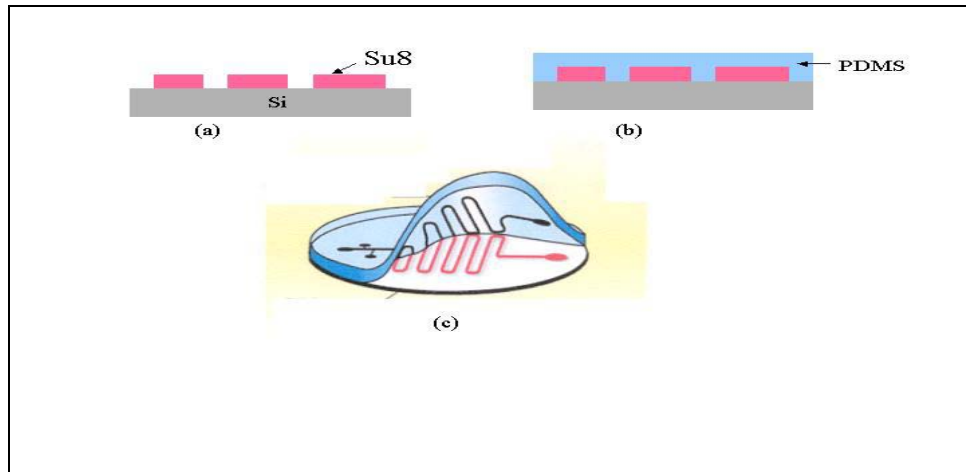


Figure II.1.8 : Etapes nécessaires à la réalisation d'un microcanal en PDMS.
 (a) fabrication du moule, (b) dépôt et réticulation du PDMS, (c) démoulage.

La durée et la température de l'étape de réticulation déterminent les caractéristiques mécaniques de l'élastomère, dans notre cas les paramètres sont 150°C et 15min. Une fois celui-ci démoulé, les microcanaux sont fermés par un substrat en PDMS ou en verre. Le collage est créé en utilisant les propriétés de surface de l'élastomère. Une couche nanométrique de SiO₂ se forme à la surface en utilisant un plasma à oxygène, des fonctions Si-OH se forment et par liaisons covalentes les deux surfaces se collent.

II. Dimensions, caractéristiques et géométries des microréacteurs

Au cours de ce travail, plusieurs géométries de microréacteurs co-courants ont été testées afin d'en obtenir le maximum d'informations. Avant tout, des informations techniques qui concernent la façon dont les liquides pénètrent dans le microréacteur. Pendant la microfabrication, une étape vient se greffer aux trois principales étapes des procédés de gravure, c'est l'étape de perçage des substrats. La collaboration avec le LAAS² a permis de développer plusieurs générations de microréacteurs. Nous développerons dans cette partie le procédé de perçage, les géométries et les dimensions pour chacun des microréacteurs qui se sont succédé.

² Laboratoire d'analyses et d'architectures des systèmes

II.1. Microréacteurs de première génération (1G)

La première génération de microréacteurs a été fabriquée en silicium/verre, et plus précisément en silicium/Pyrex 7740. Une plaque de verre de 2mm de hauteur percée vient couvrir le silicium gravé d'un millimètre d'épaisseur (Figure.II.1.9).

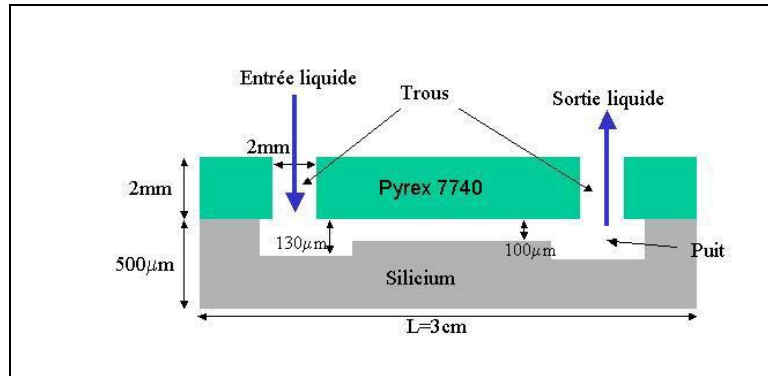


Figure II.1.9 : Superposition des plaques de silicium et de verre.

Des puits carrés de 5mm de côté et de 130µm de haut situés aux entrées et à la sortie des fluides permettent la connexion entre l'échelle millimétrique et l'échelle micrométrique. Le liquide s'engouffre à l'intérieur du petit volume puis circule dans le microcanal. Le verre est percé par usinage d'un trou de 2mm de diamètre (Figure II.1.10).

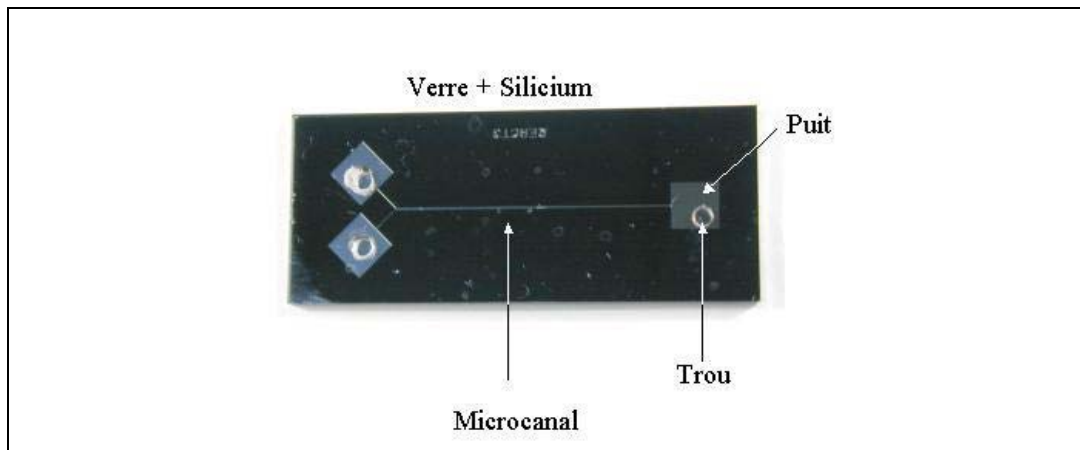


Figure II.1.10 : Microréacteur 1G en silicium/verre.

Les dimensions globales de la plaquette sont 5cm de long, 2cm de large et 1,5mm d'épaisseur. Nous avons réalisé trois plaquettes de ce type (Figure II.1.10) rassemblées sur le même wafer (Figure II.1.11) où seule la largeur de microcanal central varie.

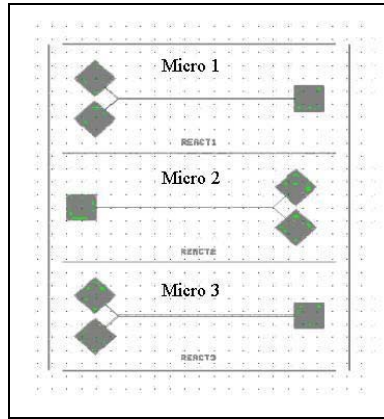


Figure II.1.11 : Wafer de première génération.

Les dimensions de chaque microréacteur sont présentées dans le tableau II.1.1.

Microréacteur	Nom usuel	Dimensions	Canaux d'alimentation	Canal central
Micro 1-1G	100-45°	l	50 μm	100 μm
		h	100 μm	100 μm
		L	3 mm	3 cm
Micro 2-1G	10-45°	l	5 μm	10 μm
		h	100 μm	100 μm
		L	3 mm	3 cm
Micro 3-1G	250-45°	l	125 μm	250 μm
		h	100 μm	100 μm
		L	3 mm	3 cm

Tableau II.1 : Dimension des trois microréacteurs 1G.

La largeur des canaux d'alimentation représente la moitié de la largeur du microcanal central (Figure II.1.12).

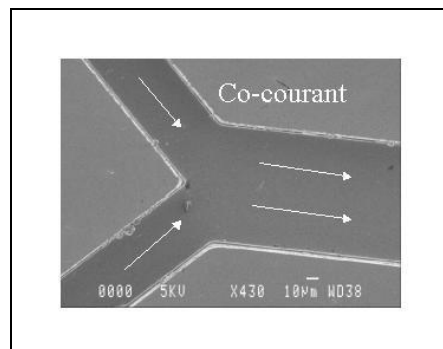


Figure II.1.12 : Zone d'intersection des courant à l'intérieur des microréacteurs 1G.

Les microréacteurs première génération (Micro 3) ont permis la mesure des pertes de charges par frottement. Malheureusement, la dissymétrie du trou percé dans le verre par rapport à la surface du puits était trop importante (Micro 2, Micro 3) pour avoir une bonne étanchéité à la connexion fluide/microréacteur. Pour parer à ces problèmes, nous avons donc fabriqué des nouveaux microréacteurs cette fois-ci en PDMS.

II.2. Microréacteurs de deuxième génération (2G)

Les microréacteurs de deuxième génération sont réalisés en PDMS ; ses propriétés élastiques permettent d'améliorer la qualité du perçage des puits. Plusieurs géométries sont disposées sur le wafer (Figure II.1.14). Les sections carrées ($l \times h$) des canaux d'alimentation et du canal principal sont égales, soit $70\mu\text{m}$ d'arête. Le procédé de fabrication est simple :

- (i) on réalise tout d'abord la couche contenant les canalisations en coulant du PDMS sur le moule Su8 (20g de polymère permet d'obtenir une couche de 1,5mm d'épaisseur après étalement sur un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre),
- (ii) après démoulage on perce dans cette couche, à l'emporte pièce et au niveau des réservoirs, des trous d'accès de 2mm de diamètre,
- (iii) on réalise la plaque de scellement en coulant de PDMS sur un substrat de silicium massif sans motif.

Les deux plaques sont ensuite mises en contact après exposition au plasma oxygène pendant 20s pour une puissance de plasma de 200W (Figure II.1.13). Les géométries se distinguent par la forme de la connexion des microcanaux d'alimentation avec le microcanal central. Le Micro 1-2G est alimenté par un angle de 48° (alimentation en Y), le Micro 3-2G par un angle de 180° (alimentation en T), tandis que le Micro 2-2G possède une géométrie un peu particulière. Un microcanal d'alimentation vient perpendiculairement connecter le microcanal principal.

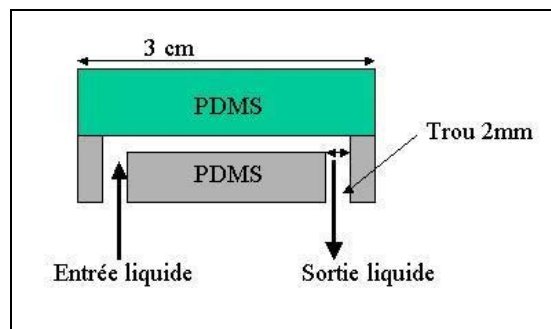


Figure II.1.13 : Microréacteur en PDMS/PDMS 2G, perçage de la plaque supérieure.

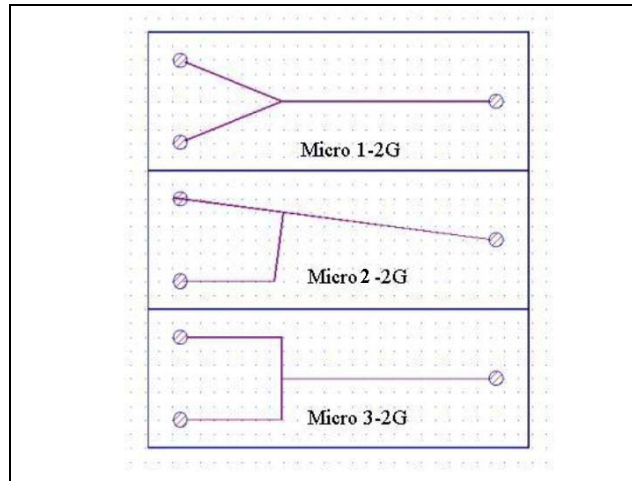


Figure.2.13 : Wafer de deuxième génération.

Les dimensions précises sont représentées dans la figure II.1.14.

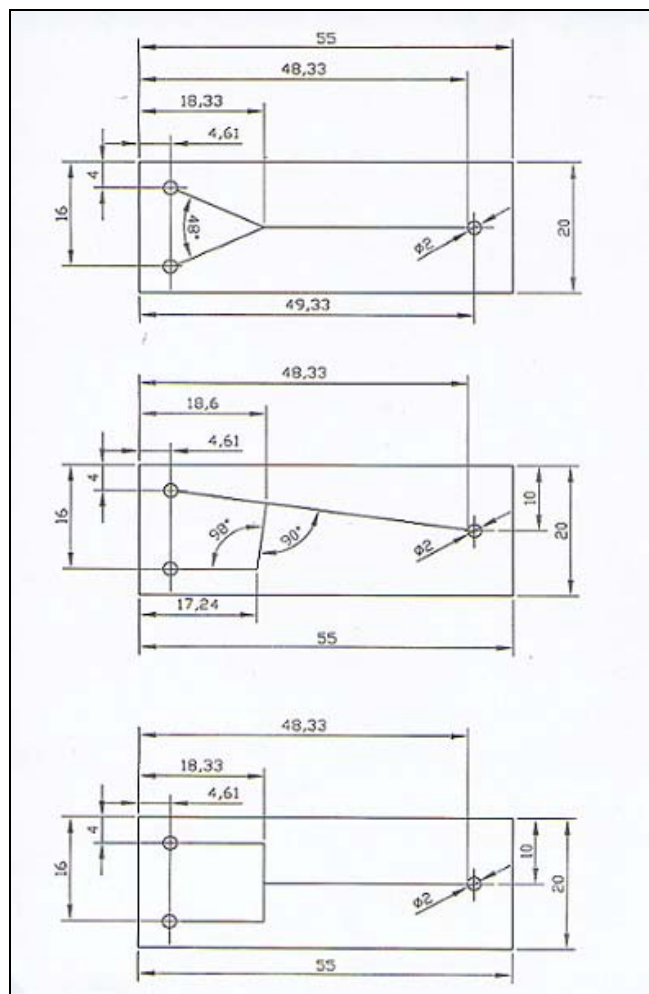


Figure II.1.14 : Dimension des Microréacteurs deuxième génération en PDMS.

Les noms usuels de ces microréacteurs sont :

- Micro 1-2G : Y-70
- Micro 2-2G : Γ-70
- Micro 3-2G : T-70

II.3. Microréacteurs de troisième génération

Les microréacteurs de troisième génération sont en silicium/verre avec comme particularité l'accès fluide côté silicium. Lors d'une utilisation en micro-PIV, chose très probable à la suite de ce travail de thèse, la face transparente doit se situer au dessus pour être exposée au laser, mais notre chambre d'accueil alimente le liquide par le bas sur la surface inférieure, donc la seule solution est le perçage côté silicium. Cela impose donc une étape de fabrication supplémentaire représentée sur la Figure II.1.15. En premier lieu, on grave les canalisations par DRIE. La définition des motifs représentant les trous d'accès est ensuite faite sur la face arrière du silicium contenant les canalisations par photolithographie. Ce substrat est alors collé sur un autre substrat hôte de silicium au moyen d'une résine épaisse (Figure II.1.15(1)). L'ensemble est soumis à la DRIE pour la gravure traversante des trous (Figure II.1.15(2)), la durée du processus de gravure étant de 2h30. Les deux plaques de silicium sont ensuite décollées, et l'on procède à la soudure anodique du silicium avec une plaque de verre pleine (Figure II.1.15(3)). Ces microréacteurs 3G ont exactement les mêmes géométries que les microréacteurs 2G.

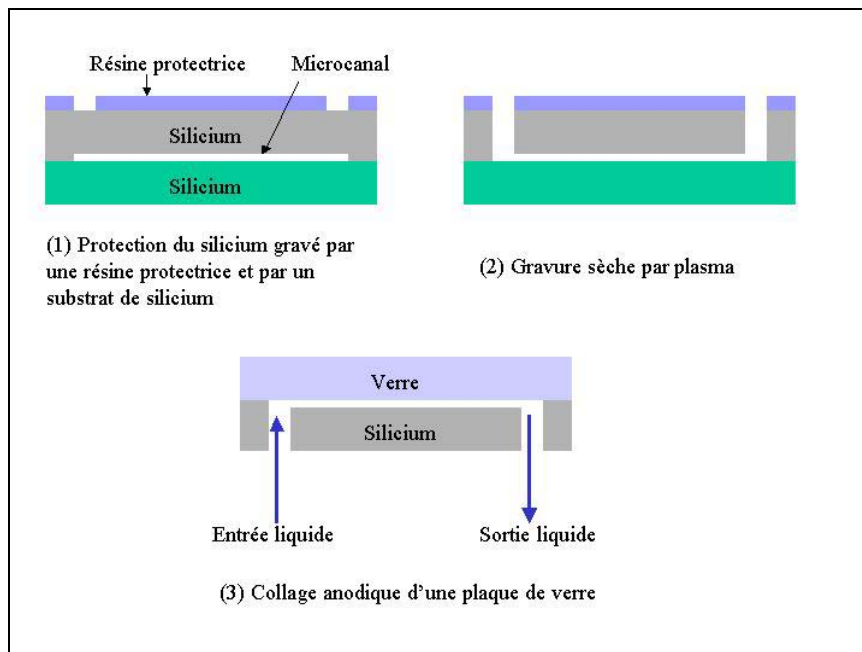


Figure II.1.15 : Procédé de gravure et de collage des microréacteurs 3G.

III. Nomenclature

Microréacteurs	Nom usuel	Génération	Matériaux	Largeur microcanal central (μm)	Hauteur (μm)
Micro 1-1G	Y-100	1 ^{ère}	Silicium/verre, PDMS/PDMS	100	100
Micro 2-1G	Y-10	“	“	10	“
Micro 3-2G	Y-250	“	“	250	“
Micro 1-2G	Y-70	2 ^{ème}	PDMS/PDMS PDMS/Verre	70	75
Micro 2-2G	Γ -70	“	“	“	“
Micro 3-2G	T-70	“	“	“	“
Micro 1-3G	Y-70	3 ^{ème}	Silicium/Verre	“	“
Micro 2-3G	Γ -70	“	“	“	“
Micro 3-3G	T-70	“	“	“	“

Tableau II.1.2: Nomenclature des microréacteurs.

Partie II : Pilote expérimental instrumenté

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis au point un pilote « microréacteurs » instrumenté. Le pilote peut être utilisé pour deux applications différentes, pour la caractérisation des écoulements et la mise en œuvre des réactions chimiques.

Dans cette partie, nous décomposerons les différentes étapes qui ont conduit à l'aboutissement de ce pilote en expliquant le schéma de principe de l'installation et les moyens techniques utilisés.

I. Connexions hydrauliques avec les microréacteurs

La connectique s'établit par un système type « housing », dans lequel le microréacteur est inséré. Il est composé de deux plans serrés par quatre vis, formant ainsi un boîtier, équipé de deux entrées et d'une sortie. Ces ouvertures sont percées dans le plan inférieur. Le lien entre le boîtier et la canalisation est assuré grâce à une vis de réduction, de type 1cm vers 0,3cm. L'étanchéité est assurée par des joints toriques de 2mm de diamètre. Les dimensions des boîtiers sont fonction des dimensions des microréacteurs. Nous avons fait les premiers essais à partir d'un boîtier en plexiglas, facile à usiner, pour vérifier la fonctionnalité du système.

1.1. Boîtier en Plexiglas

Le plexiglas, modulable et transparent, se compose de polymères polyacrylates ou de polyméthacrylates. Il se dégrade le plus souvent en présence de produits organiques. Dans notre cas, nous l'utiliserons uniquement avec de l'eau. Ses dimensions sont 8cm de long, 4cm de large et 1,5cm de haut (Figure II.2.1). Un des enjeux est de vérifier: l'étanchéité des joints toriques du système et de sa résistance mécanique face à la pression. Le microréacteur utilisé est à base de silicium/verre de première génération. La mise en mouvement du fluide se fait à partir d'une pompe Gilson.

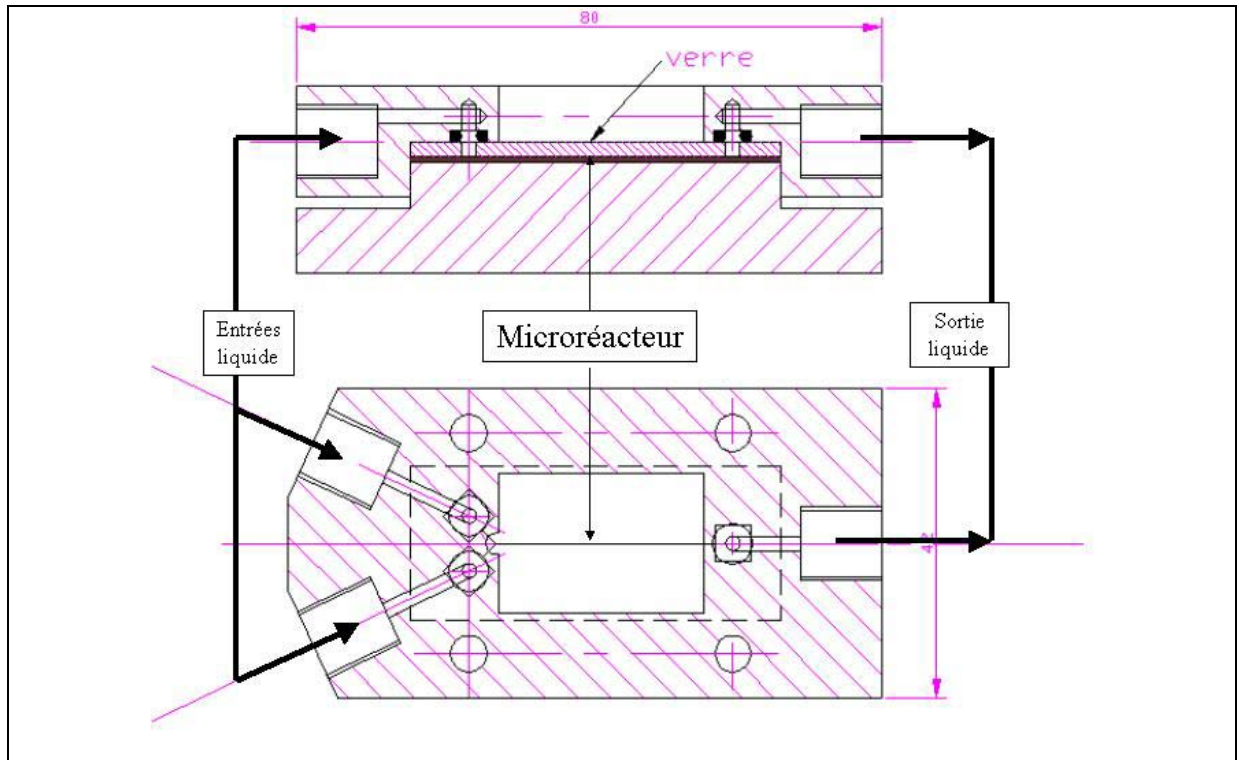


Figure II.2.1 : Schéma du premier boîtier fait avec le logiciel Autocad.

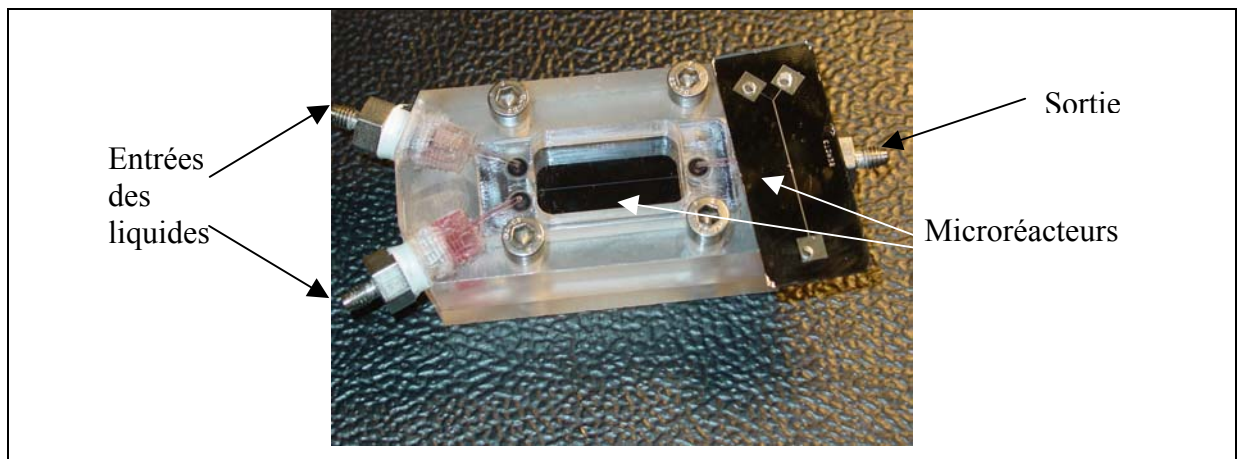


Figure II.2.2: Premier boîtier usiné en plexiglas.

Les premiers essais se sont montrés concluants, il n'y a pas de problème de fuite et les microréacteurs en silicium résistent à 30 bars de pression indiquée sur la pompe Gilson. Un inconvénient est que le boîtier ne résiste pas chimiquement à l'attaque de réactifs acides et autres solvants organiques. Une deuxième limitation est l'accès du microscope à certaines zones. Dans le cas d'une observation locale à l'aide d'un microscope, il faut que la hauteur focale n'excède pas 4 mm entre le microréacteur et l'objectif du microscope. C'est pourquoi, un nouveau boîtier est alors réalisé au laboratoire, usiné en aluminium, dont le plan supérieur du boîtier sera plus fin (2mm) pour parvenir à réaliser des mesures à partir d'un microscope.

1.2. Boîtier en aluminium

Nous utilisons dans ce boîtier le même principe que dans le modèle précédent. L'aluminium, plus facile à usiner que l'inox, sera utilisé en priorité pour l'analyse des écoulements. La géométrie des entrées et de la sortie a été élaborée pour des microréacteurs en PDMS et en silicium/verre de deuxième et troisième génération. Le socle (Figure II.2.4) doit être le plus fin possible pour permettre ultérieurement au microscope d'être le plus près possible du microcanal.

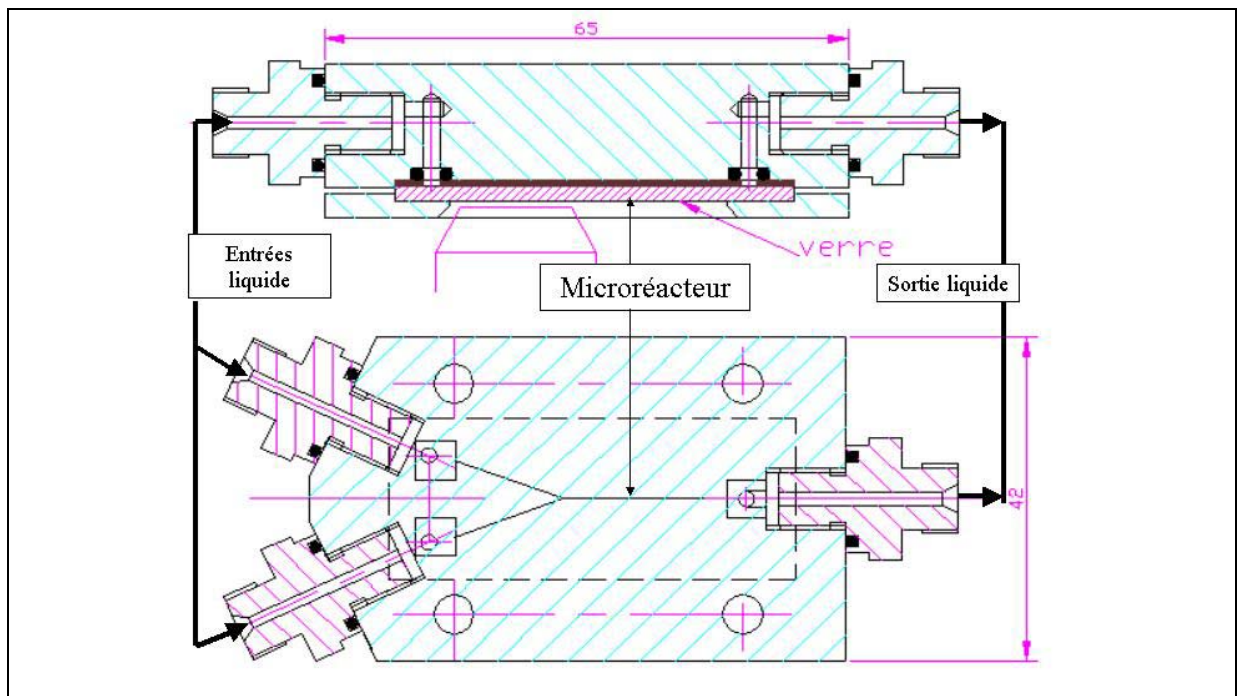


Figure II.2.3 : Schéma du boîtier en aluminium fait avec le logiciel Autocad.

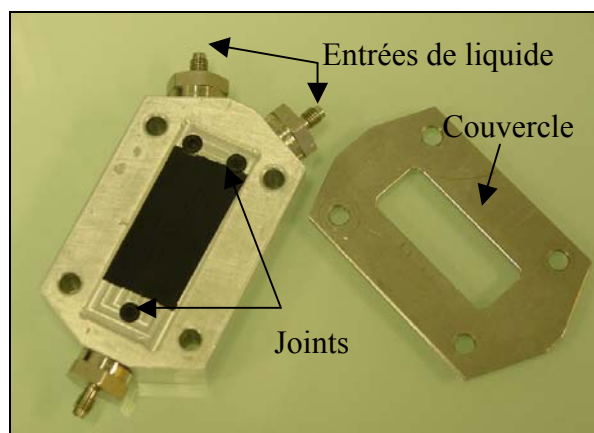


Figure II.2.4 : Boîtier usiné en aluminium constitué du socle et du couvercle.

Le couvercle et le socle sont serrés par quatre vis (taille 10). Le serrage est délicat : trop fort, les microcanaux en PDMS s'écrasent et se bouchent, trop faible, l'étanchéité n'est pas parfaite. Une fois le compromis trouvé, l'étanchéité est durable. Les microréacteurs en Silicium/Verre s'adaptent très facilement, le serrage doit s'effectuer avec précaution pour ne pas briser le microréacteur.

Le boîtier usiné en aluminium a été un succès, il n'y a pas de problèmes de fuite et les microréacteurs s'adaptent facilement. Dans la poursuite du montage du pilote et pour l'ensemble des expériences sur les pertes de charge, le boîtier en aluminium sera le seul utilisé. Une fois que le « housing » du microréacteur a été développé, nous avons élaboré un schéma de principe du pilote instrumenté.

II. Schéma de principe

Le pilote instrumenté doit être aussi simple que possible, comprenant les instruments de mesures nécessaires pour l'analyse des pertes de charge et pour l'utilisation ultérieure d'outils métrologiques. Nous devons anticiper les problèmes expérimentaux liés à la miniaturisation des réacteurs, comme leur bouchage par des particules résiduelles dans les liquides en absence de filtre. Le schéma de principe tient compte de ces aléas (Figure II.2.5).

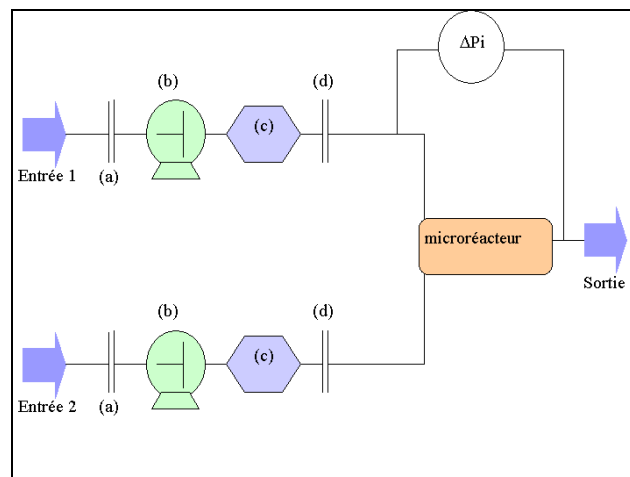


Figure II.2.5 : Schéma de principe du pilote de microréacteur instrumenté.

Nous possédons des microréacteurs à co-courant, où deux liquides se rejoignent. Il est nécessaire d'avoir deux pompes (b) pour les mettre en mouvement, mise en série avec un

réservoir tampon (c) pour atténuer les à-coups du piston. Chaque fluide traverse deux filtres (a) et (d).

La crépine (a) : elle fait partie de la structure de la pompe. La crépine est un filtre de 20 μm qui bloque les particules résiduelles et les poussières qui stagnent au fond des réservoirs de stockage (Figure II.2.6).



Figure II.2.6 : Photographie de la crépine de la pompe Gilson.

Les pompes (b) : nous utilisons deux modèles de pompes pour deux utilisations différentes, tout d'abord la pompe à piston Gilson 307, qui permet d'avoir un débit reproductible compris entre 0,025 et 5 ml/mn, utilisée en chromatographie liquid, et un pousse seringue Harvard classique pour nous permettre d'obtenir des débits plus faibles, jusqu'à 0,001 ml/mn (voir paragraphe III).



Figure II.2.7 : Photographie du pousse seringue (i) et des pompes Gilson (ii).

Réservoir tampon (c) : ce réservoir tampon placé après la pompe a pour but de neutraliser les à-coups produits par la fréquence du piston. Cela nous permet d'avoir un débit constant et stable pendant les mesures.

Filtre (d) : Le filtre empêche le passage de particules supérieures à 7 μm de diamètre. Lors par exemple de l'ensemencement de particules fluorescentes en microPIV, des agrégats de particules se forment dans le réservoir de stockage, les particules sont tellement petites (0,6 μm de diamètre) qu'elles s'attirent électrostatiquement. Pour la protection du microréacteur, ce filtre a été installé en aval. Le filtre se démonte et se nettoie à l'air comprimé.



Figure II.2.8 : Photographie de la structure du filtre commercialisé par Swagelok (7 μm).

Les canalisations (tubing) sont en téflon avec un diamètre intérieur de 500 μm . Les tubes et l'ensemble des connexions utilisées sont commercialisées par Swagelok®. Nous disposons de réductions disposées de part et d'autre du filtre 7 microns et du boîtier.

III. Mise en mouvement des fluides

Les pompes Gilson et le pousse seringue ont des gammes de débits différents, un étalonnage des deux appareils est indispensable pour savoir le débit réel véhiculé. L'étalonnage des pompes a été effectué en présence d'un microréacteur en silicium de première génération et pour le pousse seringue à l'aide d'un microréacteur en PDMS de deuxième génération. Les deux pompes Gilson et le pousse seringue affichent un débit volumique (débit constructeur). A l'aide d'une balance de précision ($\pm 2 \cdot 10^{-3}$ g), la masse d'eau est recueillie et pesée au cours du temps (Chapitre III).

III.1. Pompes Gilson 307

Ces pompes (Figure II.2.7(i)) sont commercialisées par la société Gilson®, fabricant de matériels pour la chromatographie. Le système de pompage est rétroactif à l'aide d'un seul piston à tête interchangeable, l'écart sur la précision et sur la répétabilité des débits volumiques affichés est inférieur à 1%. L'utilisateur programme un débit volumique sur la partie digitale de la pompe, la pompe convertit automatiquement et linéairement le débit avec

la fréquence du piston. La gamme de débit se situe entre 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ et 5ml/min. Un indicateur de pression est affiché sur l'écran de la pompe qui mesure la résistance du piston à l'écoulement. La visualisation de la pression sur la pompe est un avantage qui permet l'arrêt de l'expérience en cas de sur-pression. La pression acceptable pour un microréacteur en PDMS est d'environ 4 bars tandis que les microréacteurs en silicium/verre peuvent accepter un dizaine de bar. Au-delà de la pression de fonctionnement, le microréacteur casse. La masse de chaque pompe est de 15,5kg pour les dimensions suivantes : h=15cm, L=33cm, l=33cm. Un réservoir tampon à l'intérieur du bloc rectangulaire permet d'obtenir un débit constant sans à-coup. Les canalisations fournies sont en inox avec un diamètre intérieur de 250 ou 500 μm pour le refoulement et en téflon de 2mm de diamètre pour l'aspiration. Chaque pompe possède une crépine (20 μm) à l'extrémité du circuit d'aspiration.

III.2. Pousse-seringues

Le pousse seringue (Figure II.2.7(ii)) est commercialisé par la société Harvard Apparatus®. Les pousse-seringues Harvard sont modulables et programmables. Ils peuvent pousser jusqu'à 90kg de charge en ligne (donnée constructeur). Le débit de fonctionnement est situé entre 0,1 et 100 $\mu\text{l}/\text{h}$ pour un volume de seringue de 1ml. Une vis sans fin tourne autour de son axe pour faire avancer le système et pousser le piston de la seringue, la rotation de la vis est constante et dépendante du débit volumique choisi. La connexion seringue/fluide se fait grâce à une petite aiguille insérée dans une canalisation en téflon de 500 μm de diamètre. Le manque d'information sur la pression développée par la vis sur le fluide est un inconvénient majeur de cet appareil, c'est pourquoi il sera utilisé que pour véhiculer des débits faibles (<20 $\mu\text{l}/\text{min}$).

IV. Capteur de pression

Le capteur différentiel de pression, commercialisé par Keller®, est placé entre le filtre et le microréacteur. Il mesure la perte de charge du microréacteur. C'est une membrane qui se déforme sous l'effet de la pression. Son déplacement génère un signal électrique qui est amplifié afin de donner un signal de sortie. La gamme de pression est de 0 à 10 bars, pour un signal de sortie de 0 à 10 mV. Le conditionnement du signal est fait à partir d'un traitement électronique à base d'amplificateurs opérationnels.



Figure II.2.7: Capteur différentiel de pression.

Ce type de capteur est un capteur piezo-résistif. La résistance électrique de la plupart des métaux décroît quand la pression à laquelle ils sont soumis augmente. Ils ont des variations de résistance trop faible pour pouvoir être évaluées par une lecture directe (Ω). Il est alors plus pratique de mesurer le changement de résistance avec un montage appelé Pont de Wheatstone, qui est généralement utilisé pour conditionner le signal des jauges et améliorer la précision de la mesure de déformation.

Le principe de la jauge est le suivant : si on considère un fil que l'on soumet à une traction, dans les limites de son domaine élastique, il s'allonge sous l'effet de la charge et sa section diminue. Le changement de dimension résultant d'une déformation de la résistance électrique traduit ainsi une déformation en une variation de résistance électrique. La sensibilité de la jauge est spécifiée en terme de facteur de jauge. Elle génère un signal électrique de sortie qui se traduit par une pression.

V. Sécurité et maintenance

Afin de disposer pendant plusieurs années de la qualité technique du pilote, il est nécessaire d'éviter quelques manipulations néfastes à son bon fonctionnement. L'utilisation des pompes est conditionnée pour un fonctionnement de plusieurs heures, mais le piston de la tête de pompe doit toujours être alimenté en liquide, sous peine de chauffer et d'endommager le piston. Ainsi, on risque l'enraiment de la pompe.

Les filtres doivent être soigneusement nettoyés à l'air comprimé de temps en temps pour éviter le bouchage complet du circuit de liquide.

La manipulation de produits chimiques tels que l'acide acétique, l'anhydride acétique, le toluène et l'acétone nécessite un soin particulier. L'utilisateur doit être muni de gants, de lunettes, d'une blouse et la manipulation se fait sous une hotte aspirante pour éviter la propagation de vapeurs toxiques.

Chapitre III

Chapitre III : Méthodes et techniques d'analyses

Ce chapitre va porter essentiellement sur le développement de la technique de mesure du taux de conversion des réactions chimiques étudiées. Il englobera également les divers étalonnages nécessaires. Cette partie explique en détail les modes et les conditions opératoires des différentes expériences. Tout d'abord, nous étalonnerons les pompes et le capteur de pression pour réaliser l'étude hydrodynamique ainsi que la détermination du temps de séjour nécessaire à la réaction chimique. Ensuite nous préciserons le mode opératoire pour obtenir le taux de conversion en sortie du microréacteur.

I. Etalonnage des pompes

Pour estimer le pourcentage d'erreur sur les débits volumiques réels, il est indispensable d'étalonner les deux pompes Gilson ainsi que le pousse seringues. Le procédé reste identique pour les deux organes de mise en mouvement des liquides. Il s'agit de faire circuler de l'eau déminéralisée à température donnée, de recueillir la masse d'eau dans un bêcher taré contenant initialement un fond d'huile de tournesol ($\approx 2\text{g}$) pour éviter l'évaporation de l'eau et de mesurer la masse finale en un temps donné. La mesure est répétée pour couvrir l'ensemble des débits volumiques utilisés pour les expériences. Pour des débits volumiques faibles, le temps de mesure peut durer toute une nuit, il est donc nécessaire de réduire le phénomène d'évaporation au maximum, en choisissant un erlenmeyer de petite ouverture contenant de l'huile de tournesol moins volatile que l'eau. L'huile moins dense que l'eau vient couvrir la surface supérieure du liquide. La mesure de la température est prise après la pesée pour déterminer la masse volumique de l'eau le plus précisément possible.

1.1. Pompes Gilson

Les deux pompes Gilson fonctionnent parallèlement avec des consignes de débits volumiques identiques. Les temps de mesure sont de quelques secondes à cinq minutes. La gamme de débit s'étale de 0,02 à 0,2 ml/min. La reproductibilité des points est de l'ordre de 85% (Figure III.1).

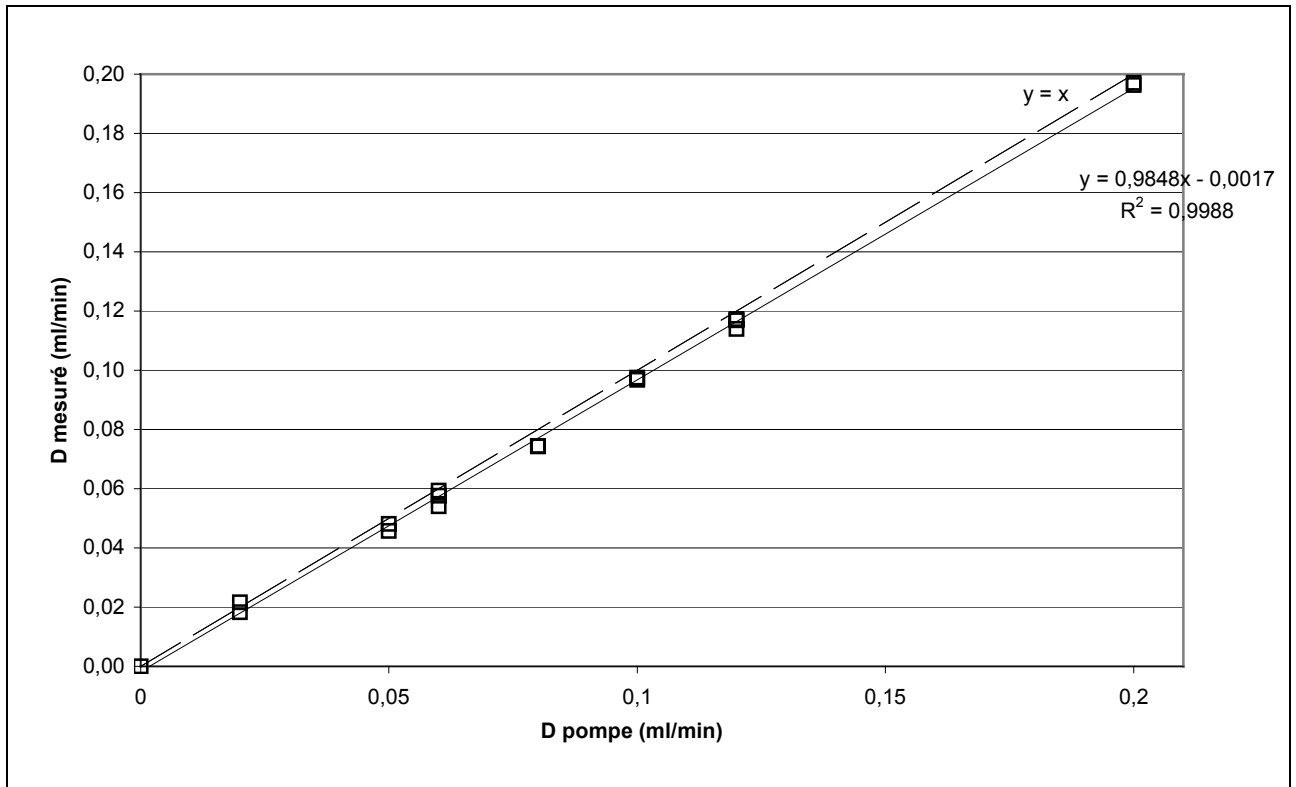


Figure III.1 : Etalonnage des pompes Gilson, débit volumique mesuré en fonction du débit volumique lu.

Le débit mesuré est sous estimé en moyenne de 1,5%. Il faudra en tenir compte pour la suite des expériences, en particulier pour le calcul des pertes de charge.

1.2. Pousse seringue

Le pousse seringue fonctionne avec deux seringues de même volume mises en parallèles (1ml). Le système de vis tournante ne permet pas d'avoir deux débits volumiques différents. La gamme de débit mesurée s'étale de 0,2 à 15 $\mu\text{l}/\text{min}$. Les temps de mesure sont de quelques dizaines de minutes à une dizaine d'heures. Le débit volumique choisi est entré digitalement dans le pousse seringue. La stabilisation se fait après quelques minutes d'écoulement (10min). La reproductibilité des points est de l'ordre de 21%. Les points sont reportés dans les Figures III.2 et III.3.

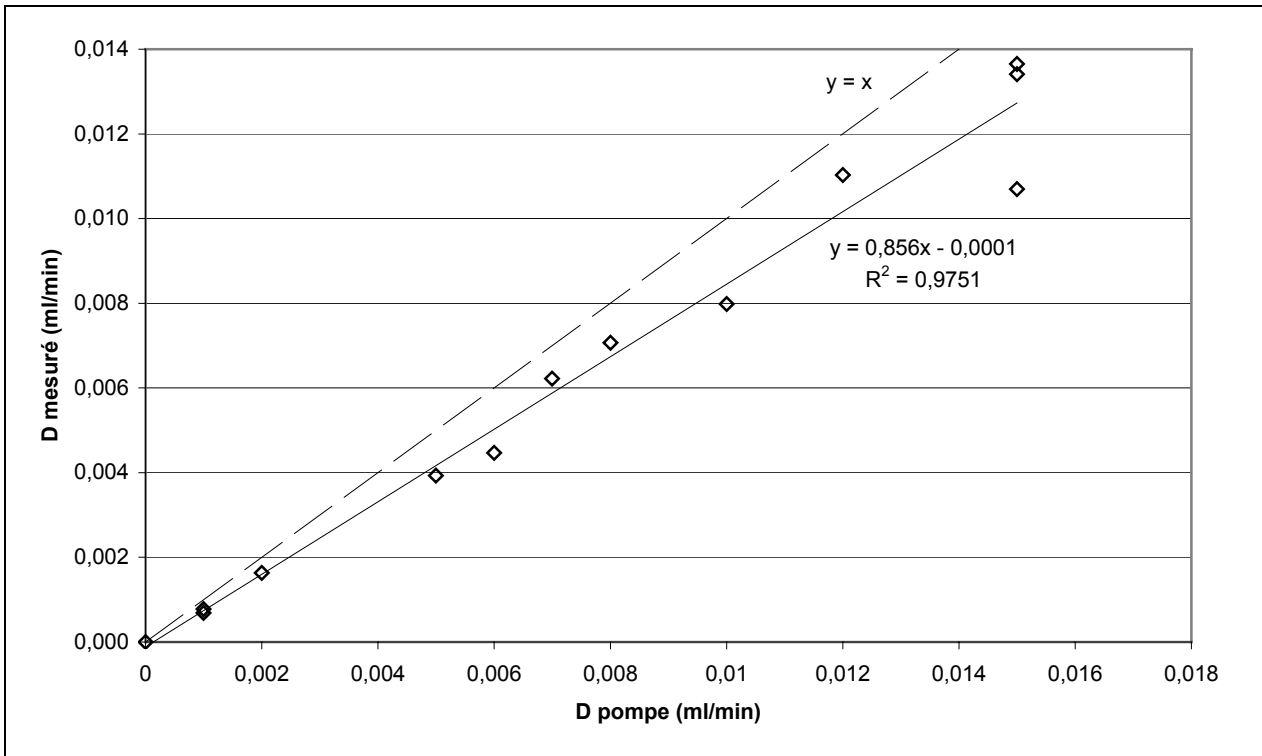


Figure III.2 : Etalonnage du pousse seringues, débit mesuré en fonction du débit lu.

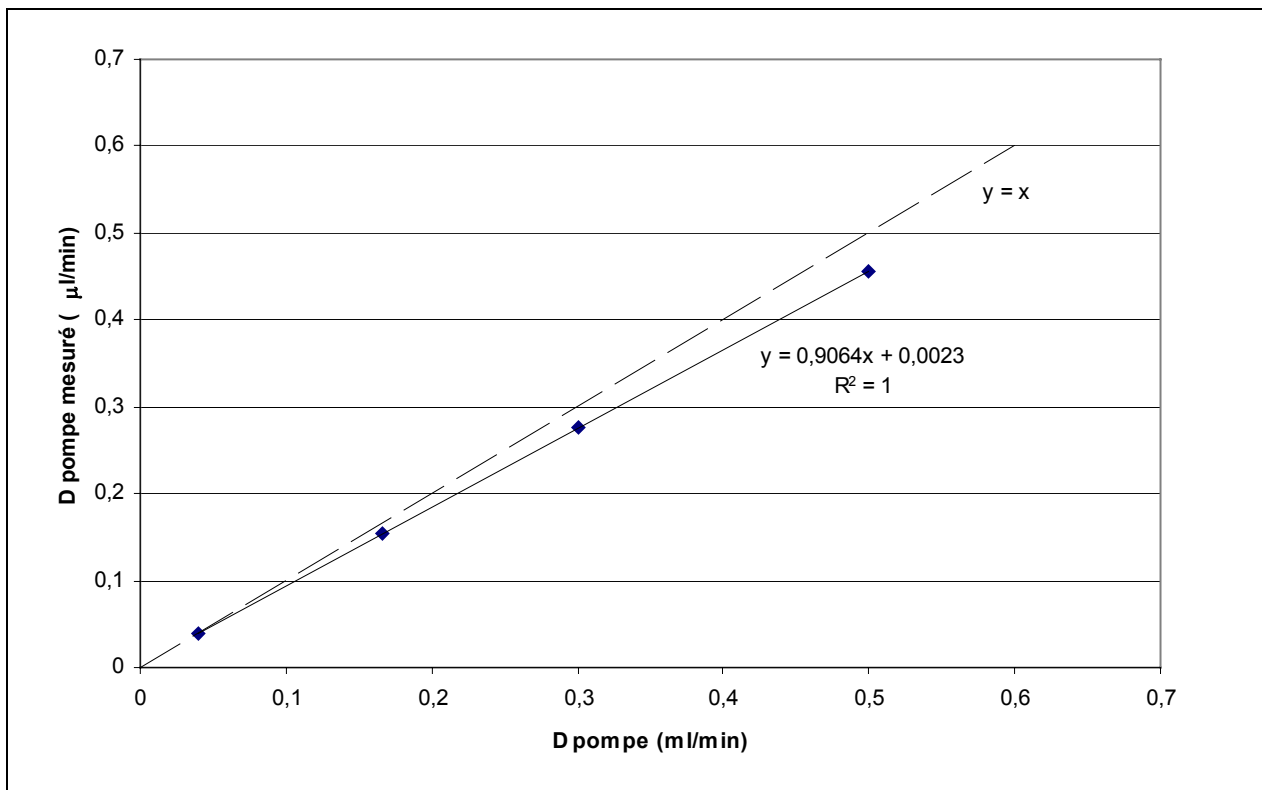


Figure III.3 : Etalonnage du pousse seringues, débit mesuré en fonction du débit lu.

Pour des faibles débits (<0,5 μl/min) le pourcentage d'erreur est de 54% sur le débit affiché par la pompe et pour des débits supérieurs à cette valeur, le débit volumique a une incertitude

de 90%. Ces pourcentages seront pris en compte pour la détermination des temps de passage des réactifs à l'intérieur du microréacteur.

II. Mise en fonctionnement du capteur

La mise en fonctionnement du capteur a été effectué automatiquement. Le potentiel piézo-électrique du capteur fonctionne entre 0 et 10 mV, et la différence de pression acceptée est de 0 à 10 bars. La correspondance des deux grandeurs se fait alors manuellement sur le boîtier électronique, un millivolt par bar.

III. Mesure du taux de conversion d'une réaction chimique

Nous avons comme objectif de déterminer expérimentalement le taux de conversion des réactions chimiques étudiées. En connaissant la stœchiométrie des réactions, il est possible de déterminer le taux de conversion en fonction des masses de réactifs récupérées en sortie et uniquement en sortie. Dans le cas de l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique, l'équation (éq. III.1) exprime donc le pourcentage de quantité de produit ayant réagi sur la quantité de réactif présent, en considérant l'anhydride acétique comme le réactif en défaut. Le détail de ce calcul est présenté en Annexes 1.

$$X = \frac{m_{\text{acide acétique}}}{1,17 m_{\text{anhydrideacétique}} + m_{\text{acide a cétique}}} \quad (\text{éq. III.1})$$

Cette équation montre qu'il suffit de déterminer les masses d'acides et d'anhydrides acétiques en sortie du microréacteur pour déterminer la conversion de la réaction. Nous utilisons alors la chromatographie en phase gazeuse, qui est une technique séparative quantitative adaptée à nos travaux.

Les taux de conversion des réactions d'estérification à partir de l'acide acétique et à partir de l'anhydride acétique s'expriment respectivement par les équations (éq. III.2) et (éq. III.3).

$$X = \frac{m_{\text{acétate}}}{1,23 m_{\text{acide}} + m_{\text{acétate}}} \quad (\text{éq. III.2})$$

$$X = \frac{m_{\text{acétate}}}{0,719 m_{\text{anhydride}} + m_{\text{acétate}}} \quad (\text{éq. III.3})$$

Cette partie aborde le principe et l'algorithme d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse.

III.1. Le chromatographe en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. La colonne de chromatographie en phase gazeuse utilisée est un tube en acier inoxydable (CP-Si 8 CB), d'un diamètre intérieur de 0,32mm et d'une longueur de 25m. Ses dimensions obligent en général à lui donner une forme coudée, souvent hélicoïdale. Les grains de support ou d'adsorbant ont un diamètre compris entre 5 et 10 μm , les supports sont en silice dont les pores ont un diamètre de l'ordre de 0,1 à 0,5 μm pour une surface spécifique de l'ordre de 0,3 à 5 m^2/g . Les adsorbants sont des matériaux de nature plus variée dont la surface est plus importante et peut atteindre 1000 m^2/g dans le cas des zéolites, tamis moléculaires utilisés pour la séparation des constituants de l'air. Le gaz porteur est un mélange d'hélium et d'hydrogène (5 :1). Son débit, de l'ordre de quelques litres par heure, doit correspondre à une vitesse à l'intérieur de la colonne de 29cm/s et fait l'objet d'une régulation soignée. Bien que le gaz s'écoule en général dans l'atmosphère à la sortie de l'appareil, le remplissage de la colonne peut créer une surpression de 0,1 à 1 bar à l'entrée de celle-ci. Dans la plupart des laboratoires, ces débits font l'objet d'un contrôle sommaire au moyen de petits débitmètres à film de savon, raisonnablement précis, qui font désormais partie d'un équipement classique de CPG. Les liquides à analyser sont injectés à travers une petite membrane de caoutchouc souple (septum) au moyen d'une microsiringue de 1 μl de capacité totale. La quantité injectée est de 0,12 μl précisément. La colonne est portée à une température de 70°C pendant 5 minutes, le temps de l'analyse (Figure III.4).

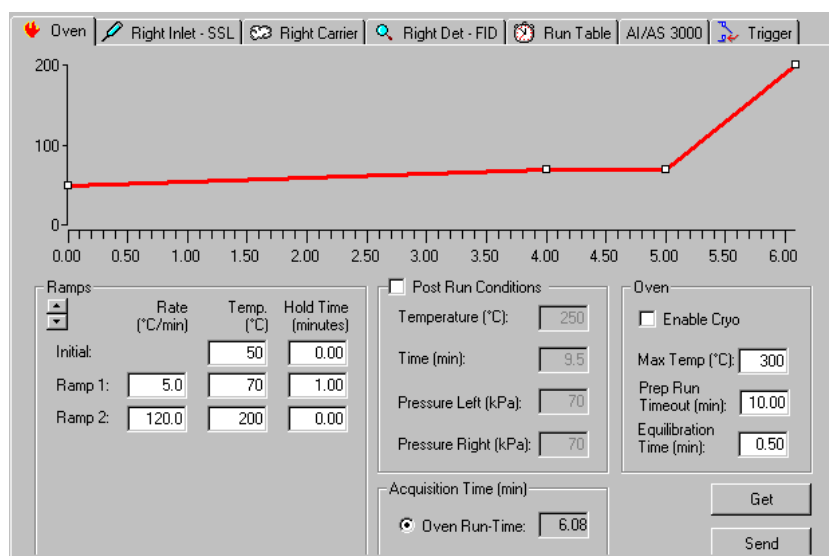


Figure III.4 : Modèle de la rampe de température utilisé pour l'analyse CPG.

L'ensemble des produits résiduels dans la colonne est éliminé en portant la température à 200°C pendant une minute. On opère rarement à des températures plus élevées, auxquelles la plupart des composés organiques ne résisteraient pas. En pratique, on opère une cinquantaine de degrés en dessous des points d'ébullition des solutés. Avec des débits optimaux, le temps d'analyse ne dépasse pas 6mn. Deux thermostats secondaires permettent de contrôler la température du détecteur (180°C) et surtout de l'injecteur (175°C), chauffé en général quelques dizaines de degrés en dessus de la température de la colonne, pour assurer une vaporisation immédiate des échantillons.

Bien que de très nombreux types de détecteurs sont utilisés dans la pratique, nous utilisons un type répandu majoritairement, un détecteur à conductivité thermique appelé catharomètre ou détecteur à ionisation de flamme. Il mesure en continu la thermoconductivité d'un gaz. Son principal inconvénient est d'être moins sensible que la plupart des détecteurs proposés depuis son invention. Mais il a l'avantage d'être robuste, peu coûteux et absolument universel. Ce détecteur est fondé sur la mesure du courant d'ionisation formé dans une micro-flamme d'hydrogène au sein de laquelle arrive le gaz porteur et le soluté entraîné. Il permet aisément de détecter un constituant présent à la concentration de 1 ppm dans l'échantillon. Enfin s'il n'est pas sensible aux composés non carbonés, il répond à la quasi-totalité des composés organiques.

III.2. Principe de la méthode

Il s'agit de recueillir une goutte de liquide en sortie du microréacteur dans un tube spécial chromatographie, noyée dans un volume de solvant (environ 1ml). Le solvant a pour but de diluer les espèces pour diminuer leur concentration massique. En effet, si les échantillons à analyser sont trop concentrés, les surfaces des pics du chromatogramme seront trop importantes, on dit que les pics sont saturés et donc inexploitable. L'acétone est le solvant de la chromatographie pour la réaction d'hydrolyse et le toluène pour les réactions d'estérification. Le tube est alors fermé et fortement agité, puis replongé dans un bain de glace pour bloquer la réaction (trempe) pour avoir un échantillon représentatif de la concentration des espèces en sortie du microréacteur. Une partie du volume de l'échantillon (0,12µm) est injectée automatiquement à l'intérieur de la colonne, le logiciel Chromquest régule tous les facteurs importants de la CPG et commande automatiquement l'injection. Les produits purs commercialisés ont été successivement analysés. Les temps de rétention de chaque produit sont reportés dans le Tableau III.1.

	temps de rétention (mn)
Acétone	2,2
Acide Acétique	3
Anhydride acétique	4,5
Toluène	5,2
Acétate de méthyle	2,40
Méthanol	2,15

Tableau III.1 : Temps de rétention de chaque constituant détecté.

La séparation de l'acétone et du méthanol est difficile, c'est pourquoi lors des réactions d'estérification, le solvant de la CPG sera le toluène.

Dans le cas de la réaction d'hydrolyse, l'analyse qualitative de notre mélange pour l'identification des pics est simple, notre échantillon n'est composé que de cinq constituants dont l'eau qui n'est pas détectable. Par conséquent, l'identification est faite à partir des produits commercialisés par Aldrich®. Un premier échantillon d'acétone et d'eau permet d'identifier le temps de rétention de l'acétone, un deuxième en ajoutant l'acide acétique et ainsi de suite. Les différents pics doivent être bien séparés et ne doivent en aucun cas se superposer (cas de l'éther et de l'acide acétique), si c'est le cas, il faut modifier les débits des gaz ou changer la température d'analyse. Une fois l'analyse qualitative réussie et l'exploitation numérique de la méthode faite, nous pouvons poursuivre sur l'analyse quantitative, étape décisive dans la détermination du taux de conversion. Nous avons choisi la méthode par étalonnage externe. Il permet de connaître la teneur d'un ou plusieurs constituants élués au sein d'un chromatogramme très encombré, ou ne laissant pas apparaître tous les composés du mélange. L'étalonnage s'effectue avec des étalons à différentes concentrations. Ainsi on trace l'aire de chaque pic en fonction de la fraction massique sur un graphique. La teneur en soluté est déterminée à partir de cette courbe.

Une fois les temps de rétention connus, la totalité des produits commerciaux de masse connue sont mélangés dans le même échantillon. La proportion des produits dans l'échantillon est choisie aléatoirement de façon à couvrir la totalité de la gamme du taux de conversion. Nous traçons ensuite sur le même graphique le résultat de cet étalonnage correspondant aux trois réactions étudiées.

Les relations de proportionnalité s'écrivent (éq. III.4):

$$\begin{aligned}
 m_{\text{acétate}} &= K_{\text{acétate}} S_{\text{acétate}} \\
 m_{\text{acide}} &= K_{\text{acide}} S_{\text{acide}} \\
 m_{\text{anhydride}} &= K_{\text{anhydride}} S_{\text{anhydride}} \\
 m_{\text{méthanol}} &= K_{\text{méthanol}} S_{\text{méthanol}}
 \end{aligned}
 \tag{éq. III.4}$$

En effectuant les rapports massiques, on obtient (éq. III.5)

$$\begin{aligned}
 \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{anhydride}}} &= \frac{K_{\text{acide}} S_{\text{acide}}}{K_{\text{anhydride}} S_{\text{anhydride}}} \\
 \frac{m_{\text{acétate}}}{m_{\text{acide}}} &= \frac{K_{\text{acétate}} S_{\text{acétate}}}{K_{\text{acide}} S_{\text{acide}}} \\
 \frac{m_{\text{acétate}}}{m_{\text{anhydride}}} &= \frac{K_{\text{acétate}} S_{\text{acétate}}}{K_{\text{anhydride}} S_{\text{anhydride}}}
 \end{aligned}
 \tag{éq. III.5}$$

Nous avons tracé sur la Figure III.5 le rapport des surfaces des différents pics en fonction du rapport des masses des espèces. Les masses des constituants sont connues, mesurées à la balance de précision ($\pm 0,002$ g).

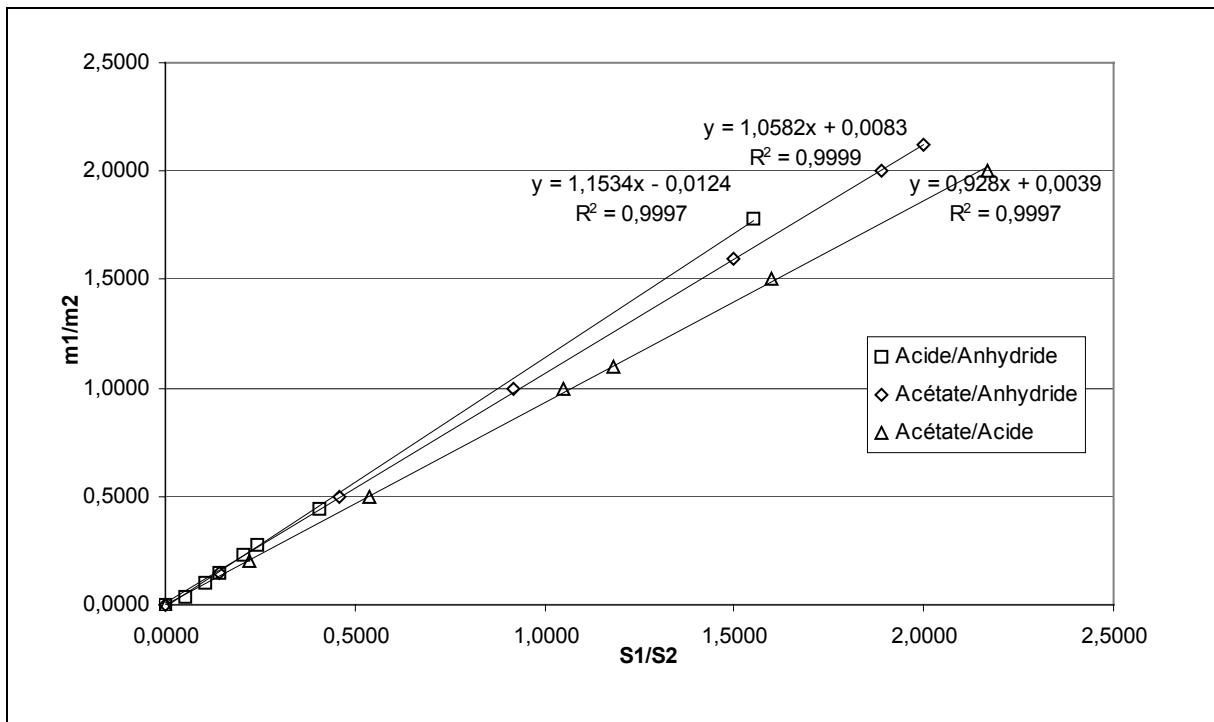


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage interne.

Les pentes des différentes droites nous donnent les trois coefficients de proportionnalité notés dans le Tableau III.2.

K_1	$\frac{K_{acide}}{K_{anhydride}}$	1,15
K_2	$\frac{K_{acétate}}{K_{acide}}$	0,93
K_3	$\frac{K_{acétate}}{K_{anhydride}}$	1,06

Tableau III.2 : Coefficients de proportionnalité utilisés.

A partir du résultat du chromatogramme donnant les aires des pics, obtenu pour chaque échantillon, on détermine le taux de conversion de chaque réaction à partir des surfaces des pics et des coefficients de proportionnalité :

$$X = \frac{S_{acide}}{\frac{1,17}{K_1} S_{anhydride} + S_{acide}} \quad (\text{éq. III.6})$$

$$X = \frac{S_{acétate}}{\frac{1,23}{K_2} S_{acide} + S_{acétate}} \quad (\text{éq. III.7})$$

$$X = \frac{S_{acétate}}{\frac{0,719}{K_3} S_{anhydride} + S_{acétate}} \quad (\text{éq. III.8})$$

C'est ainsi que le taux de conversion est calculé pour chaque échantillon. La précision de la chromatographie est très satisfaisante, pour trois échantillons identiques en masse nous obtenons moins de 1% d'erreur.

III.3. Procédure expérimentale

Le but est de mesurer le taux de conversion en sortie du microréacteur. Pour cela, nous avons opéré successivement à partir du dispositif expérimental fourni. Nous avons testé plusieurs configurations différentes. Nous utilisons la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique avec le microréacteur T-70 en PDMS. Les trois configurations différentes sont :

- Configuration « goutte » : des canalisations en téflon de diamètre extérieur 5 mm sont collées dans les trous d'entrée et de sortie du microréacteur en PDMS (Figure III.6).

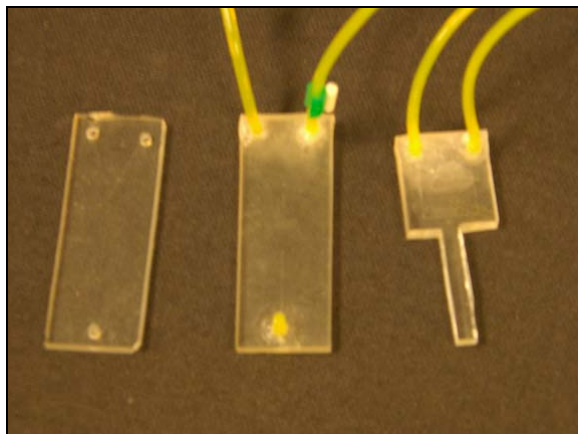


Figure III.6 : Collage des canalisations en téflon sur le microréacteur en PDMS.

Une fois que la connexion est solidement faite, des aiguilles piquées dans l'intérieur de la canalisation (diamètre intérieur $400\mu\text{m}$) permettent la connexion entre les seringues et le microréacteur pour le passage du liquide. Ainsi, nous alimentons une entrée avec de l'eau déminéralisée et l'autre par de l'anhydride acétique pur. Nous récupérons la goutte en sortie du microréacteur tombée par gravité dans le récipient adapté à la CPG (Figure III.7).

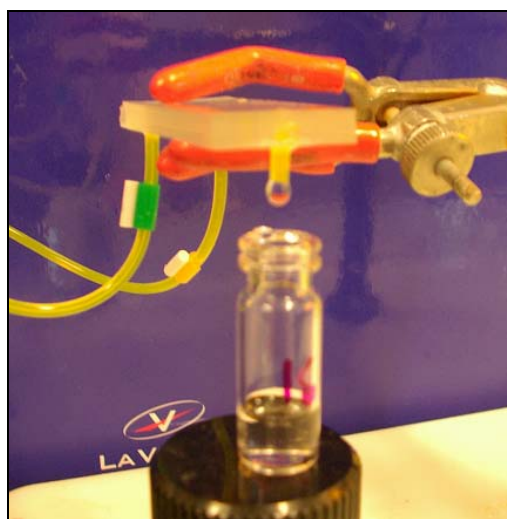


Figure III.7 : Schéma du microréacteur en configuration « goutte ».

Nous récupérons la goutte tombée pour chaque débit volumique étudié, nous pouvons estimer le volume du microréacteur, celui occupé par le liquide dans le tube en sortie et celui de la goutte. Le volume d'une goutte est estimé par pesée successive d'un nombre de gouttes donné. Il est estimé cent fois supérieur au volume du réacteur. Nous pouvons donc imaginer que la réaction se fait en grande partie dans la goutte. Il faut donc imaginer une autre

configuration pour diminuer le volume de la goutte, nous avons choisi la configuration « aiguille ». Pour une meilleure précision, nous avons choisi de représenter le taux de conversion de la réaction en fonction du débit volumique réel.

- Configuration « aiguille » : il s'agit d'utiliser la configuration goutte et d'insérer une aiguille de seringue dans le canalisation de sortie du microréacteur. Cette aiguille doit avoir une longueur suffisante pour atteindre le solvant de la CPG, contenu dans le récipient (Figure III.8).

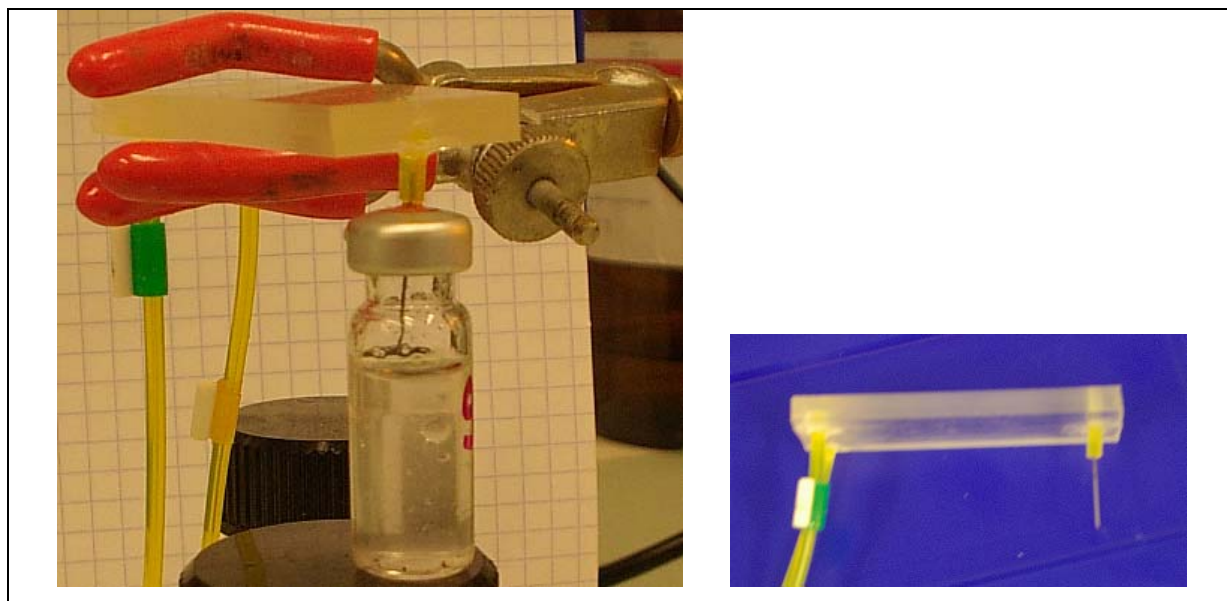


Figure III.8 : Schéma du microréacteur en configuration « aiguille ».

Cette configuration a permis d'éliminer le volume de la goutte, le liquide réactionnel en sortie de l'aiguille plonge dans le solvant froid qui stoppe la réaction. Nous représentons le taux de conversion en fonction du débit de passage. Malgré cette configuration, le volume de l'aiguille est trop grand, afin de l'éliminer, nous avons abouti à une configuration finale appelée configuration « directe ».

- Configuration « directe » : elle consiste à découper directement le microréacteur en PDMS autour du microréacteur central (Figure III.9), le microréacteur est directement plongé dans le récipient (Figure III.10).

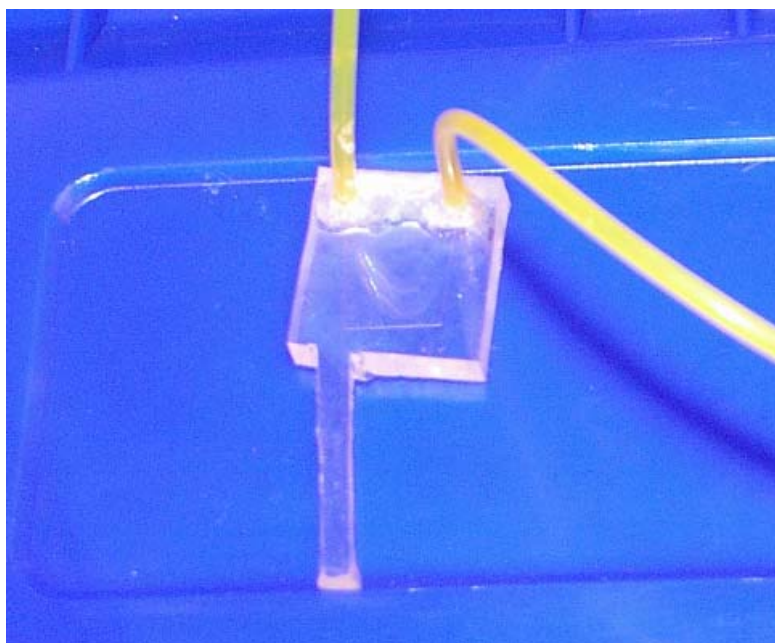


Figure III.9 : Découpage du microréacteur en PDMS, autour du microcanal central.

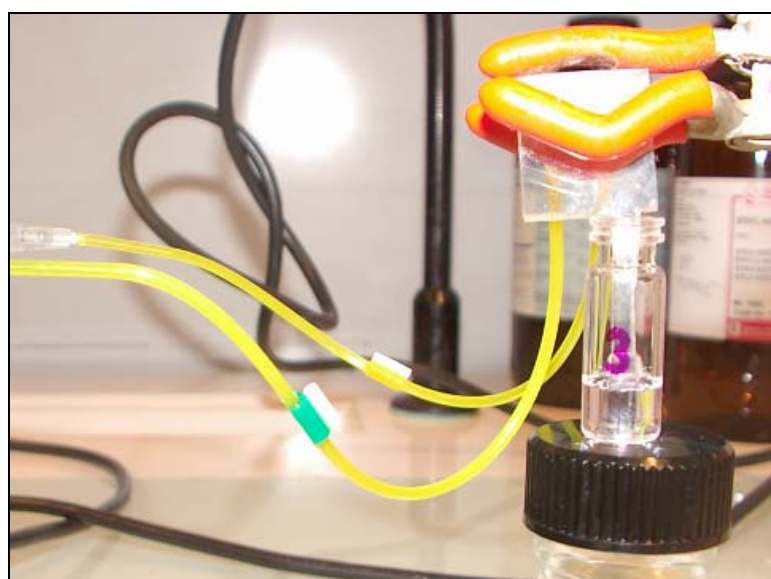


Figure III.10 : Schéma du microréacteur en configuration « directe ».

La Figure III.11 synthétise l'ensemble des résultats des taux de conversion en fonction du débit volumique pour les trois méthodes de récupération du produit.

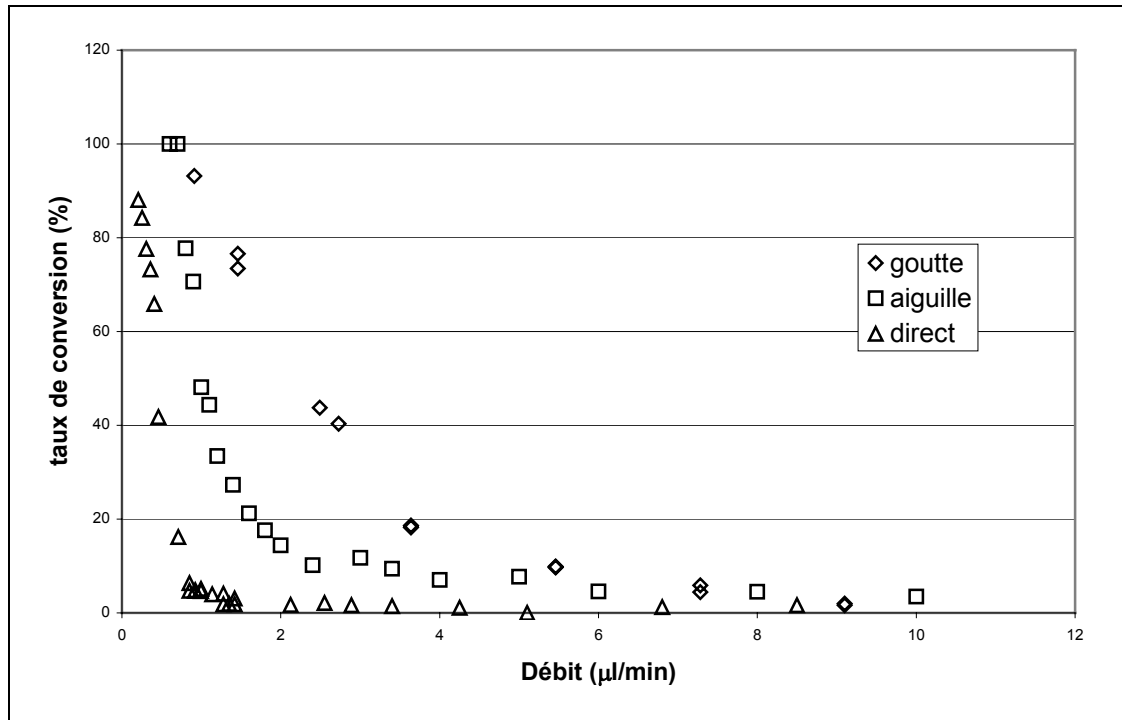


Figure III.11 : Taux de conversion de la réaction d'hydrolyse pour les trois configurations d'analyse en fonction du débit volumique réel.

Le temps de séjour est directement lié au débit volumique, en le divisant par le volume du réacteur. Nous voyons clairement sur le graphique (Figure III.11) que le temps de réaction joue un rôle très important sur le taux de conversion. Nous exprimerons par la suite le taux de conversion en fonction du temps de séjour pour la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par simulation numérique. Il est donc indispensable d'être en configuration directe. Nous pouvons également nous interroger sur l'efficacité du microréacteur par rapport au volume total de réaction. L'estimation des volumes totaux de réaction sont :

- configuration « goutte » : 17,6 μl
- configuration « aiguille » : 3,39 μl
- configuration « directe » : 0,147 μl

Configuration	Débit ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Temps de séjour (s)
goutte	5	211
	2	528
	1	1056
	0,5	2112
aiguille	5	40
	2	102
	1	203
	0,5	407
directe	5	1,8
	2	4,4
	1	8,9
	0,5	17,7

Tableau III.3 : Evaluation des temps de séjour des réactifs pour plusieurs débits pour les trois configurations.

Les temps de séjour sont importants pour la configuration « goutte ». Dans ce cas, nous pouvons imaginer utiliser un microréacteur adapté pour le mélange des réactifs, ainsi l'essentiel de la réaction se ferait dans la goutte.

Chapitre IV

Chapitre IV : Utilisation de la simulation numérique

Ce chapitre se compose en deux parties, une qui décrit le modèle avec précision et l'autre qui explique le déroulement et la mise en place du modèle. Nous utilisons le code commercial Fluent 6.1 pour réaliser l'ensemble des simulations numériques. Nous souhaitons réaliser des simulations numériques dans le but de mieux comprendre le couplage des phénomènes de diffusion, de convection et de réaction dans les microréacteurs. L'objectif de cette étude est de modéliser les écoulements à l'intérieur d'un microréacteur en présence de réaction chimique. Il s'agit de montrer l'influence de paramètres physico-chimiques clés intervenant dans une réaction. Elle est effectuée avant les expériences en attendant le montage du pilote expérimental et la fabrication des microréacteurs.

Partie I : Equations et modèles

I. Equations bilans

Les équations de conservation sont des équations bilans connues (Bird, Stewart & Lightfoot, 1960), nous prenons la forme la plus simplifiée de ces équations pour notre modèle en donnant les hypothèses, adaptées à notre système. Notre système ne dépend pas des forces de gravité et nous considérons un régime permanent, pour un fluide Newtonien et incompressible.

1.1. Principe de conservation de la quantité de masse

L'équation de conservation de la quantité de matière s'écrit en considérant les hypothèses précédentes :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{éq. IV.1.1})$$

avec ρ la masse volumique (kg/m^3) et \vec{v} le vecteur vitesse.

1.2. Principe de conservation du mouvement

Les équations de Navier-Stokes sont les équations qui gouvernent le mouvement des fluides. Elles sont en grande partie à l'origine de la mécanique des fluides, issue des expressions de la conservation de la quantité de mouvement :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) \quad (\text{éq. IV.1.2})$$

1.3. Equations de conservation des enthalpies

La conservation de l'énergie suit une loi de bilan énergétique de type :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = -\nabla \cdot \left(\sum_j h \cdot \vec{j}_j \right) + S_h \quad (\text{éq. IV.1.3})$$

Avec

$$h = \sum_j y_j H_j \quad (\text{éq. IV.1.4})$$

$$H_j = \int_{T_{ref,j}}^T c_{p,j} dT + h_j^0(T_{ref,j})$$

Le terme S_h correspond donc à la production d'énergie de la réaction chimique et s'écrit à partir de cette équation:

$$S_h = -\sum_j \left(\frac{h_j^0}{M_j} + \int_{T_{ref,j}}^T c_{p,j} dT \right) R_j \quad (\text{éq. IV.1.5})$$

R_j correspond à la quantité d'espèce j formé par la réaction, \vec{j}_j le flux global de transfert (kg/s), h_j^0 l'enthalpie standard de formation ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), H_j l'enthalpie de l'espèce j et c_p la chaleur spécifique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

1.4. Equation de conservation d'une espèce

L'évolution de la concentration d'une espèce en présence de réaction chimique s'écrit par :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} y_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + R_i \quad (\text{éq. IV.1.6})$$

avec y_i la fraction massique de l'espèce i .

II. Modèles de fermeture

Les modèles de fermetures sont équations qui viennent compléter les équations bilans. Dans notre cas, il s'agit de fermer le modèle global en modélisant le terme de réaction chimique et le terme de diffusion moléculaire.

II.1. Modélisation de la réaction chimique

Nous pouvons représenter le terme de réaction chimique présent dans l'équation (éq. IV.1.6) par :

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (\text{éq. IV.1.7})$$

où $M_{w,i}$ est la masse molaire de l'espèce i , $\hat{R}_{i,r}$ est la vitesse d'apparition ou de disparition de l'espèce i suivant la réaction r , qui peut s'écrire sous une forme généralisée :



où N est le nombre d'espèces chimique dans le système, $\nu_{j,r}$ et $\nu_{i,r}$ sont les coefficients stœchiométriques des réactifs i et des produits j dans la réaction r , X_i et X_j sont les symboles chimiques des réactifs i et des produits j , $k_{f,r}$ est la constante cinétique suivant la loi d'Arrhenius de la réaction r , dans le cas d'un équilibre réactionnel. Dans notre cas, la réaction présentée est considérée totale dans le sens d'apparition du produit.

Nous pouvons écrire la loi de disparition du réactif ou d'apparition des produits en exprimant $\hat{R}_{i,r}$:

$$\hat{R}_{i,r} = (\nu_{j,r} - \nu_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{\eta_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{i,r}]^{\eta_{i,r}} \right) \quad (\text{éq. IV.1.9})$$

où, N_r est le nombre d'espèce chimique dans la réaction r , $[C_{j,r}]$ et $[C_{i,r}]$ les concentrations molaires de chaque réactif i et de chaque produit j (kmol/m^3), $\eta_{j,r}$ et $\eta_{i,r}$ les ordres d'avancement de la réaction des réactifs i et des produits j dans le cas d'une réaction équilibrée.

II.2. Modélisation de la diffusion moléculaire

Il existe deux mécanismes de transport de matière : la convection met en jeu le déplacement d'un ensemble de molécules. La diffusion correspond à une succession de déplacements élémentaires de molécules dans un système. Elle s'apparente au mouvement brownien qui permet les échanges de chaleur entre molécules ou phénomènes osmotiques en biologie.

Le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration, nous pouvons en déduire le taux de flux de diffusion de chaque espèce par la loi de Fick (1855) pour un mélange binaire:

$$\vec{j}_i = -\rho D_{i,m} \nabla y_i \quad (\text{éq. IV.1.10})$$

où, $D_{i,m}$ est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i dans le mélange.

Dans les cas d'un mélange de plusieurs espèces et d'une réaction chimique, il est nécessaire de prendre en compte la diffusion multi-constituants. On résout alors les équations de

Maxwell-Stefan. Ces équations permettent d'obtenir des résultats plus soigneux pour exprimer les phénomènes de transfert de matière et d'énergie lorsque plusieurs espèces interviennent. Ici, les équations de Maxwell-Stefan permettent d'obtenir le flux de matière par diffusion en fonction du coefficient de diffusion. Le gradient de température est très faible dans notre système et est donc négligé pour obtenir une équation (éq. IV.1.11) qui s'écrit :

$$\sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = \vec{d}_i \quad (\text{éq. IV.1.11})$$

où X est la fraction molaire, \vec{v}_i la vitesse de diffusion de l'espèce i , D_{ij} le coefficient de diffusion de l'espèce i transférant dans j .

Nous faisons l'hypothèse que le coefficient de diffusion D_{ji} est égal à D_{ij} . Si nous prenons en compte que chaque espèce subit les mêmes forces extérieures et que le gradient de pression est négligeable dans notre microréacteur, nous pouvons en déduire, $\vec{d}_i = \nabla X_i$ et que le vecteur de transport de matière par diffusion s'écrit, $\vec{j}_i = \rho_i \cdot \vec{v}_i$. L'équation devient :

$$\sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{j}_j}{\rho_j} - \frac{\vec{j}_i}{\rho_i} \right) = \nabla X_i \quad (\text{éq. IV.1.12})$$

Après quelques manipulations mathématiques, le vecteur de transport de matière par diffusion peut être obtenu sous cette forme :

$$\vec{j}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \rho_i D_{ij} \cdot \nabla y_j \quad (\text{éq. IV.1.13})$$

où y_j est toujours la fraction massique de l'espèce j .

III. La résolution numérique par la méthode des volumes finis

Les trois grandes méthodes numériques dans les codes de calculs tridimensionnels sont les volumes finis, les différences finies et les éléments finis.

La méthode des différences finies consiste à discrétiser les équations continues aux nœuds d'un maillage prédéfini en calculant chaque dérivée partielle à l'aide de séries de Taylor tronquées. On obtient des équations non-linéaires reliant la valeur des inconnues en un nœud aux valeurs de ces mêmes inconnues aux nœuds voisins.

La technique des éléments finis discrétise l'espace à l'aide d'éléments géométriques simples (triangles, rectangles en 2D et tétraèdres, hexaèdres en 3D). Elle convient pour modéliser des

géométries très complexes. Ensuite, la forme des équations est remplacée par la forme faible dans laquelle les inconnues sont calculées, par exemple, avec une combinaison linéaire de fonctions de base dont le support est un des éléments.

La méthode des volumes finis consiste à discrétiser le domaine de l'écoulement en une multitude de volumes de contrôle (cellules) puis d'effectuer des bilans (de masse, d'énergie, de quantité de mouvement,...) sur ces petits volumes. Pour cette raison, la formulation fait apparaître des intégrations de volume. L'avantage de cette méthode est que tout ce qui sort d'un volume, rentre dans un autre, cette méthode est donc conservative.

En pratique, il est courant de procéder dans l'autre sens. Chaque équation continue est intégrée sur chaque volume de contrôle puis le théorème de Green-Ostrogratsky (éq. IV.1.14) est utilisé afin de transformer certaines intégrales de surface en intégrales de volume :

$$\iint_A B_j \cdot n_j dA = \iiint_V \frac{\partial B_j}{\partial x_j} dV \quad (\text{éq. IV.1.14})$$

où B est un vecteur quelconque et n un vecteur unitaire normal à la surface A entourant le volume V .

La discrétisation spatiale n'est pas suffisante lorsqu'il s'agit d'écoulements non permanents. Une discrétisation temporelle, par une division du temps de simulation en différents pas de temps dt , s'avère nécessaire pour procéder ensuite à une intégration de chaque équation de conservation sur chaque pas de temps.

Les équations peuvent être mises sous la forme d'une équation générale de convection-diffusion pour la variable ϕ . Par conséquent, sur un volume de contrôle V de frontière A et sur un pas de temps dt , nous obtenons :

$$\iiint_V \left(\int_t^{t+dt} \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dt \right) dV + \int_t^{t+dt} \left(\iint_A \rho\phi \bar{U}_j \cdot n_j dA \right) dt = \int_t^{t+dt} \left(\iint_A \Gamma_\phi \frac{\partial\phi}{\partial x_j} n_j dA \right) dt + \int_t^{t+dt} \left(\iiint_V S_\phi dV \right) dt$$

(éq. IV.1.15)

L'équation (éq. IV.1.15) donne le bilan de la grandeur Φ sur une cellule et sur un pas de temps dt . L'étape suivante consiste à discrétiser les inconnues du problème ainsi que les opérateurs différentiels de cette équation. Toutes ces opérations mathématiques conduiront à l'obtention, sur chaque cellule et sur chaque dt , d'une équation discrétisée qui reliera les variables d'une cellule aux cellules voisines, l'ensemble de ces équations discrétisées formera finalement un système matriciel.

IV. Schémas de discrétisation

Pour discrétiser le domaine étudié, le logiciel utilise la méthode des volumes finis. Cette méthode consiste à subdiviser le domaine étudié en un nombre fini de volumes élémentaires. Ceci est réalisé durant l'étape de maillage du système. Ensuite, les équations sont discrétisées sur ces volumes de contrôle. Le système d'équations obtenu est alors résolu. Les valeurs des variables sont considérées homogènes dans chaque volume de contrôle. Des interpolations sont réalisées pour déterminer les flux aux interfaces à partir de la valeur des variables dans les volumes élémentaires (milieu homogène). Ces interpolations peuvent être effectuées suivant un schéma du premier ordre, un schéma de loi de puissance et un schéma du second ordre.

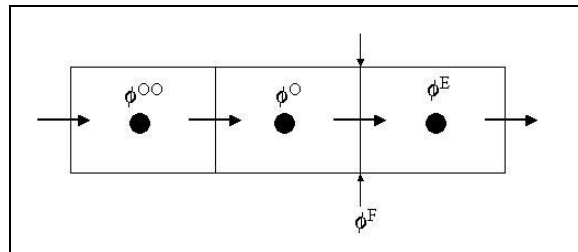


Figure IV.1.1 : Volume de contrôle élémentaire en une dimension.

Dans un schéma du premier ordre, la valeur d'une variable (ϕ^F) au niveau de la face est égal à la valeur de cette même variable dans le volume de la cellule située juste en amont. Un schéma du second ordre permet d'approcher la valeur de ϕ^F par un développement limité de ϕ selon une série de Taylor. Le développement de ϕ^F tient compte ici de la valeur de la variable au sein du volume des deux cellules en amont ϕ^O et ϕ^{OO} . Pour notre étude nous utiliserons exclusivement un schéma de discrétisation du second ordre.

V. Maillage

Le code de calcul Fluent dans sa version 6.1 peut utiliser des maillages structurés, non-structurés ou hybrides. Un maillage structuré est généralement composé de mailles quadrilatérales en deux dimensions (2D ou maillage surfacique) et hexaédriques en trois dimensions (3D ou maillage volumique), tandis qu'un maillage non-structuré va être composé de mailles quadrilatérales ou triangulaires en 2D et hexaédriques ou tétraédriques en 3D. Dans un maillage hybride les mailles proches des parois sont des quadrilatères en 2D et des hexaèdres en 3D et les mailles du reste du domaine sont des triangles en 2D et des tétraèdres en 3D. En proche paroi, il est nécessaire d'avoir des mailles les plus petites possibles pour

bien modéliser les écoulements à cet endroit, cette particularité est d'autant plus importante en régime turbulent, on l'appelle « l'inflation ». En 3D, les mailles qui font les liaisons entre les hexaèdres et les tétraèdres sont des prismes ou des pyramides. La Figure III.1.2 représente ces trois types de maillage.

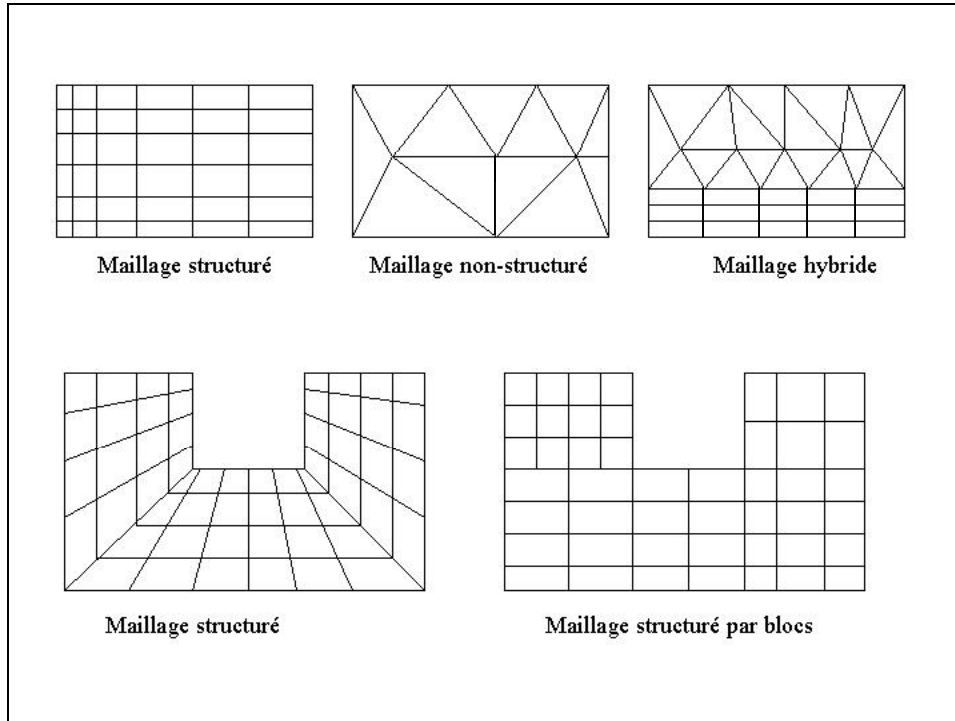


Figure IV.1.2 : Les trois types de maillages et les maillages structurés par blocs en 2D.

La principale contrainte du maillage structuré provient du fait que deux arrêtes opposées doivent avoir le même nombre de nœuds. Pour avoir plus de souplesse, la géométrie tend à être découpée en plusieurs blocs, cette contrainte n'est alors respectée qu'au sein et à l'interface de chaque bloc.

VI. Critère de convergence

A chaque itération, des résidus sont calculés pour chaque variable du calcul, par exemple, la pression, les composantes de vitesse, les fractions massiques des composés. Ils nous renseignent sur le degré de déséquilibre de l'équation associée à chaque variable. La convergence est déterminée à partir de ces résidus. Il n'existe pas vraiment de critères absolus pour l'évaluer mais il est recommandé d'examiner non seulement les résidus ainsi que leur évolution, mais aussi les valeurs des quantités calculées. Le résidu R^ϕ correspond au résidu de l'équation qui est associée à la variable ϕ . Le calcul se fait dans chaque volume de contrôle puis le résidu est normé par un facteur d'échelle représentatif du flux de la variable

ϕ . La racine de la somme des résidus aux carrés est divisée sur l'ensemble des cellules définissant le système. Le critère de convergence par défaut est de 10^{-3} , cette valeur est généralement insuffisante pour assurer une bonne convergence. Il faut seulement que les résidus soient inférieurs à une valeur suffisamment petite. Dans notre cas, le résidu de la continuité doit atteindre une valeur de 10^{-5} pour que le résultat ne soit plus modifier (Figure IV.1.3).

Le nombre d'itérations dépend du nombre de mailles totaux de la géométrie et des paramètres inclus dans le modèle. Les résidus de la continuité, des fractions massiques en produits sont notés respectivement « continuity et C₄H₆O₃, C₂H₄O₃ ».

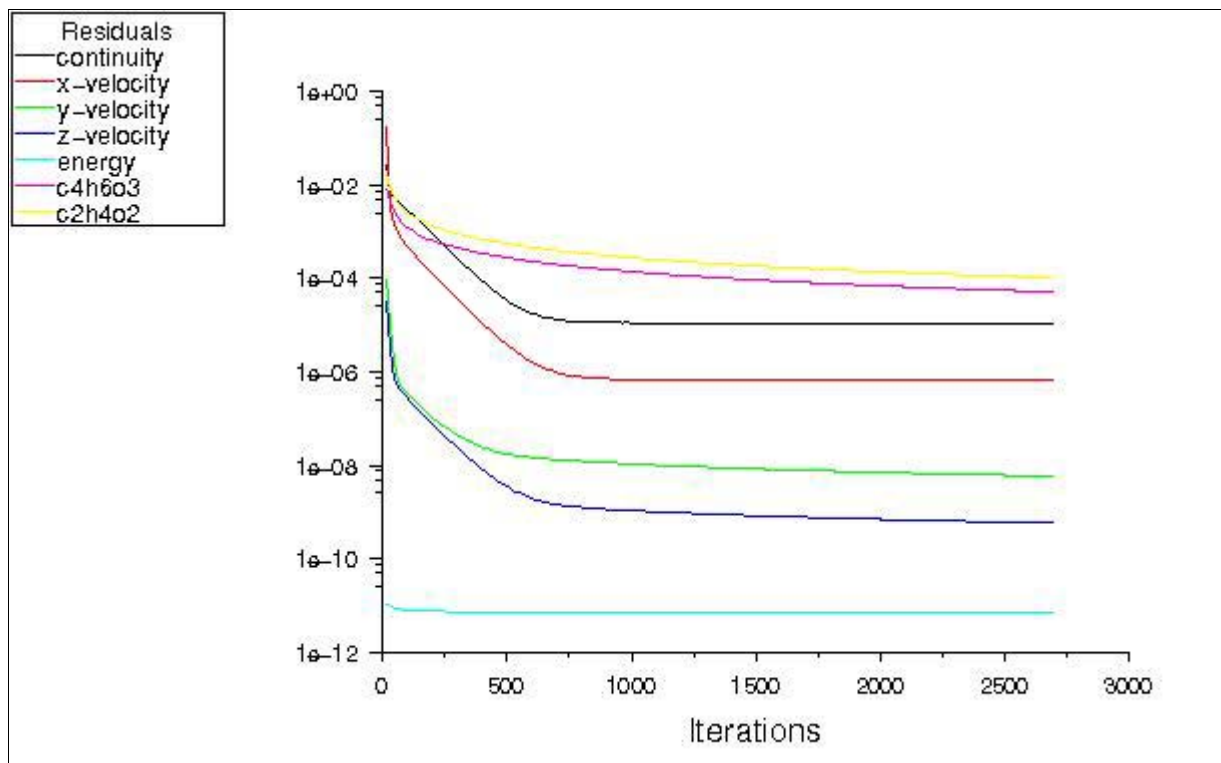


Figure IV.1.3 : Convergence des résidus.

Partie II : Mise en œuvre des simulations

Le logiciel modélise par la méthode des volumes finis, des écoulements très variés dans des configurations plus ou moins complexes. Le logiciel propose de nombreux modèles physiques et schémas numériques avec lesquels l'utilisateur est normalement en mesure de modéliser la quasi-totalité des problèmes de base en mécanique des fluides.

Dans un premier temps l'utilisateur est tenu de réaliser sa géométrie sur le mailleur de Fluent, nommé Gambit. Dans le cas d'une géométrie très simple, engendrée par un assemblage de volumes rectangulaires. Il suffit de donner les dimensions dans les trois directions du système de coordonnées pour réaliser cette structure. Dans le cas d'une géométrie plus complexe, l'utilisateur disposera d'une série d'options graphiques qui lui permettra de couper et de modifier des volumes pour construire sa géométrie.

L'étape la plus délicate est la construction du maillage, se faisant progressivement des arêtes et des faces pour mailler les volumes. Les volumes de mailles sont hexaédriques et tétraédriques. Enfin dans une ultime étape, il est nécessaire de définir les conditions limites sur les surfaces. Une surface maillée peut être définie comme une paroi solide, une entrée ou une sortie de fluide, etc.

La résolution des équations se fait au sein de chaque volume de contrôle selon l'algorithme suivant :

- 1 résolution de l'équation de conservation de la quantité de mouvement,
- 2 résolution de l'équation de conservation de la matière,
- 3 résolution des équations auxiliaires,
- 4 actualisation des propriétés physico-chimiques des fluides,
- 5 vérification de la convergence,
- 6 si la convergence n'est pas atteinte, retour à l'étape 1.

La résolution se fait en considérant les variables les unes après les autres et en les résolvant pour toutes les cellules en même temps. Un solveur d'équation linéaire implicite en un point (Gauss-Seidel) est utilisé conjointement avec une méthode à grille multiple algébrique (AMG).

La mise en place du modèle nécessite une première série de simulations préliminaires. Nous présenterons dans cette partie la géométrie du microréacteur, les schémas de discrétisations utilisés, la convergence obtenue et le type de maillage choisi. Nous étudierons en particulier l'influence de plusieurs phénomènes physiques sur le résultat final d'une réaction chimique telle que l'influence des modèles de diffusion couplés avec le modèle de réaction chimique.

Nous avons choisi l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique comme réaction test. Nous présenterons l'ensemble des données physico-chimiques nécessaires au modèle en Annexes 3.

I. Géométrie du microréacteur

Le microréacteur est en forme de Y, c'est à dire deux alimentations A et B qui se combinent dans un microcanal central. C'est typiquement un mélangeur par contact direct vu au premier chapitre. Les simulations numériques sont réalisées avant la fabrication des microréacteurs, c'est pourquoi la géométrie choisie est une géométrie standard pour le développement du modèle.

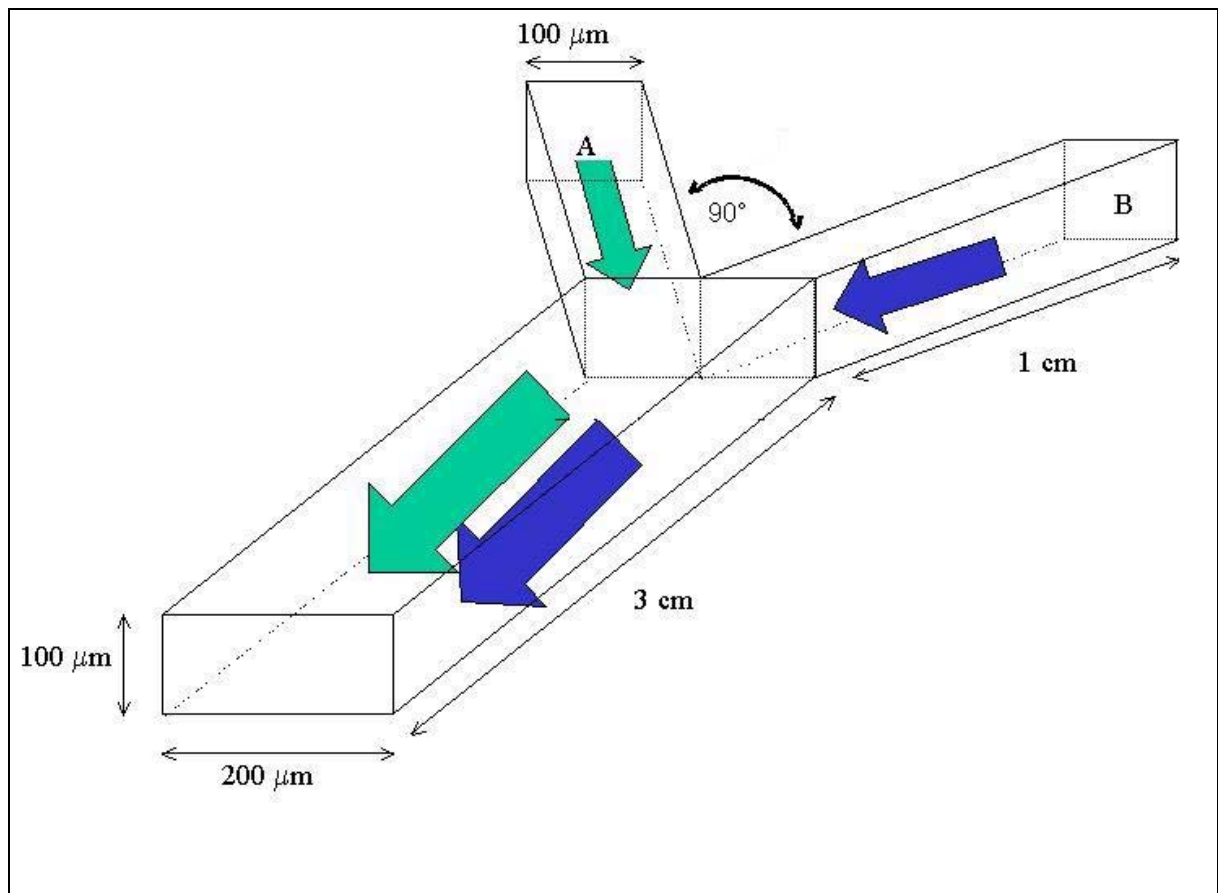


Figure IV.2.1 : Schéma du microréacteur en forme de Y.

Les simulations préliminaires se feront exclusivement à partir de cette géométrie en 3D. Les liquides A et B rentrent en contact avec un angle de 90°, soit 45° par rapport au microcanal central. Les deux liquides circulent à co-courant et diffusent l'un dans l'autre.

II. Choix de la réaction chimique

La réaction choisie doit être réalisable en simulation numérique ; c'est à dire qu'il est indispensables de posséder toutes les données cinétiques et les données physico-chimiques de chaque espèce présente dans la réaction. Par exemple, il sera très compliqué de modéliser des réactions d'oxydo-réductions ou des réactions radicalaires, car il est difficile d'obtenir ces données dans la littérature pour des composés intermédiaires, ioniques ou encore radicalaires. Il faut simuler une réaction chimique en phase liquide qui ne soit pas trop rapide pour pouvoir évaluer l'influence de la géométrie des microréacteurs sur le taux de conversion, cela élimine les réactions pHmétriques, qui sont très rapides. Il ne reste plus que les réactions classiques en présence de réactifs organiques. La réaction choisie doit pouvoir être réaliser dans un laboratoire, pour des raisons de sécurité, elle ne doit pas être explosives et mettre en présence des produits dangereux ou toxiques. C'est pour ces raisons que la réaction chimique choisie est l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique, largement étudié au laboratoire.

III. hydrolyse de l'anhydride acétique

La réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique est une réaction exothermique qui suit une cinétique chimique d'ordre 2.



Les mécanismes chimiques de cette réaction sont bien connus depuis le début des années 1950. C'est *Yvernault (1954)* qui fut le premier à s'intéresser à cette hydrolyse particulière. A l'époque, l'anhydride acétique commercial contenait naturellement 30% d'acide acétique, et il cherchait un moyen de diminuer ce pourcentage pour l'usage de ce produit hautement réactif en pharmacie pour la synthèse de l'aspirine.

Le mécanisme d'hydrolyse se déroule en plusieurs étapes (Candruff, 1978) :

- addition d'une molécule d'eau sur la molécule d'anhydride acétique
- élimination d'un ion acétate
- formation de l'acide acétique en présence d'un proton.

L'ensemble des données physico-chimiques nécessaires aux simulations est présentés en Annexes 3

III.1. Lois cinétiques

La cinétique de la réaction suit une loi d'Arrhenius, qui exprime la constante de la réaction en fonction de l'énergie d'activation et de la température. Pour cela, il est nécessaire de donner

les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré exponentiel (ou facteur de fréquence). La valeur de la constante cinétique est fonction de la géométrie du réacteur et de la méthode expérimentale. Plusieurs auteurs ont cherché les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence suivant quelques géométries standards. Les unités en s^{-1} sont pour une cinétique du pseudo-premier ordre, dans ce cas on considère la concentration d'eau en excès et les unités (en $l/mol.s$) sont pour une cinétique d'ordre 2 (Tableau IV.2.1).

$$-\frac{d[Ac_2O]}{dt} = k [Ac_2O][H_2O] \quad (\text{éq. IV.2.2})$$

où $[Ac_2O]$ et $[H_2O]$ sont les concentrations en anhydride acétique et en eau.

On obtient la valeur de la constante cinétique k par la relation d'Arrhenius :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{éq. IV.2.3})$$

avec A , le facteur de fréquence en $l.mol^{-1}.s^{-1}$ et E l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$.

	E (kcal/mol)	ln (A)×10 ³
Asprey et al (1996)	10,95	7,93 l/mol.s
Shatynski and Hanesian (1993)	11,2	12,74 s ⁻¹
Bisio and Kabel (1985)	11,1	12,80 s ⁻¹
Glasser and Williams (1971)	10,8	7,95 l/mol.s
Cleland and Wilhems (1956)	10,6	7,80 l/mol.s
Eldridge and Piret (1950)	10,3	7,53 l/mol.s
King and Gasset (1965)	9,5	9,93 s ⁻¹

Tableau IV.2.1 : tableau bibliographique des coefficients cinétiques de l'hydrolyse de l'anhydride acétique.

Nous avons choisi de prendre les valeurs de *Asprey et al* qui utilise l'élévation de température dans le réacteur pour déterminer la constante cinétique.

III.2. Loi de mélange

. Les valeurs de la viscosité et de toutes les propriétés thermodynamique de chaque espèce suivent une loi de mélange:

$$B = \sum_i b_i y_i \quad (\text{éq. IV.2.4})$$

où B est la grandeur du mélange (k, c_p, μ, \dots), b_i la grandeur de l'espèce i , y_i la fraction massique de l'espèce i .

La masse volumique suit une loi de mélange différente :

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{\rho_i}} \quad (\text{éq. IV.2.5})$$

III.3. Estimation des coefficients de diffusion

En absence de théorie rigoureuse permettant de calculer un coefficient de diffusion en phase liquide concentrée, nous allons utiliser une corrélation connue : la corrélation de Wilke et Chang (éq. IV.2.6) pour estimer les coefficients de diffusion en fonction de la température du milieu (éq. IV.2.7-9).

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\psi_B \cdot M_B)^{0,5}}{\mu \cdot \tilde{V}_A^{0,6}} T \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (\text{éq. IV.2.6})$$

où \tilde{V}_A est le volume molaire du produit A (cm^3/mol), μ est la viscosité de la solution, T est la température (K), ψ_B est un paramètre pour chaque solvant. Il est égal à 1 pour les solvants organiques et à 2,6 pour l'eau.

A : Anhydride Acétique

B : Eau

C : Acide Acétique

Les coefficients de diffusion sont donc fonction de la température en m^2/s :

$$D_{AB} = 3,92 \cdot 10^{-12} \cdot T \quad (\text{éq. IV.2.7})$$

$$D_{AC} = 5,93 \cdot 10^{-12} \cdot T \quad (\text{éq. IV.2.8})$$

$$D_{BC} = 4 \cdot 10^{-12} \cdot T \quad (\text{éq. IV.2.9})$$

IV. Méthode numérique

IV.1. Ecoulement laminaire

La gamme de vitesse utilisée permet d'être toujours en régime laminaire, le Tableau IV.2.2 permet de faire rapidement le lien entre le nombre de Reynolds, le débit volumique et la vitesse d'entrée.

Vitesse des fluides (m/s)	Débit (m ³ /s)	Débit (μl/min)	Re
1	2,0E-08	1200,0	120
0,5	1,0E-08	600,0	60
0,02	4,0E-10	24,0	2,4
0,09	1,8E-09	108,0	10,8
0,002	4,0E-11	2,4	0,24
0,0002	4,0E-12	0,2	0,024

Tableau IV.2.2 : Gamme de vitesse utilisée et la valeur du nombre de Reynolds associée.

IV.2. Conditions limites

Les conditions limites spécifient les valeurs des variables pour l'écoulement aux limites du domaine physique. Les modèles et les hypothèses aux frontières sont donc déterminants pour la précision des résultats. On considère que la vitesse en paroi solide est nulle.

Le profil de vitesse en entrée est plat et constant, en sortie les liquides sortent à la pression atmosphérique.

IV.3. Schémas de discrétisation

Nous choisissons de travailler exclusivement avec des schémas de discrétisation du deuxième ordre.

IV.4. Critère de convergence

Les simulations sont considérées convergées pour des résidus inférieurs à 10^{-5} .

V. Simulations préliminaires

L'analyse de sensibilité des modèles permet de valider par approche théorique la réalité physique des résultats obtenus numériquement. Dans la mise en œuvre des simulations, nous utilisons plusieurs modèles de fermeture, le modèle de diffusion, le modèle de réaction et d'autres modèles qui permettent de calculer les paramètres physiques des réactifs dans un mélange. Cette partie a pour but d'énoncer les domaines de validité des modèles afin de justifier les hypothèses faites pour chaque paramètre. Ces simulations s'inscrivent dans des simulations préliminaires pour optimiser le modèle global.

V.1. Sensibilité des résultats au maillage

Le temps de calcul et la précision du résultat sont directement liés à la qualité du maillage. Il est donc important d'obtenir un maillage le plus performant possible. Le maillage du microréacteur est composé d'un maillage structuré hexaédrique pour sa globalité (Figure III.2.1). Seul le maillage à l'intersection des deux alimentations est non-structuré (surface et forme différentes) en tétraédrique.

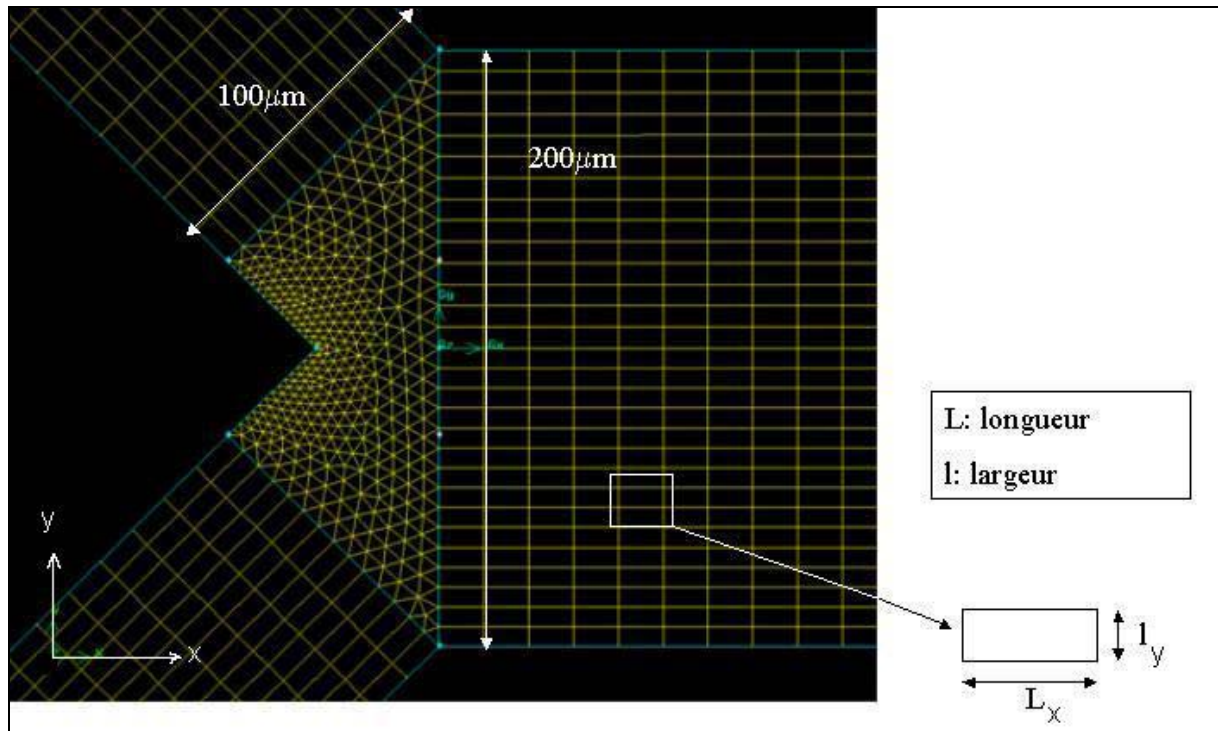


Figure IV.2.2: Exemple de maillages utilisés en 2D.

Nous étudions l'influence du nombre de mailles à l'intérieur du canal principal sur le résultat en sortie du microréacteur. Pour des raisons pratiques, nous nous intéressons d'abord à la géométrie 2D du microréacteur. Le but de ces simulations préliminaires est de définir un maillage définitif applicable à l'ensemble des géométries de microréacteurs étudiées. Il suffit de déterminer la largeur, la longueur et la hauteur des mailles du microcanal central. Une fois établies, les dimensions des mailles sont constantes et uniformes dans le microcanal central où a lieu la réaction. Le nombre de mailles à l'intérieur des microcanaux d'alimentation est constant (1500) et le maillage triangulaire à l'intersection varie très peu (50 à 670). Il est fonction de la largeur des mailles du microcanal central. On réalise plusieurs simulations (Tableau IV.2.3) pour différents types de maillage, la largeur des mailles varie de 50 à 3 microns et la longueur varie de 100 à 6 microns. On relève la fraction massique d'acide acétique sur la largeur et la longueur du microcanal central. Le but est d'atteindre une valeur de la vitesse et des fractions massiques en sortie indépendantes du maillage. Les résultats sont

répertoriés dans les Figure IV.2.2 et IV.2.3. La vitesse d'entrée des fluides est égale à 0,02 m/s.

Largeur de cellule l_y (μm)	Longueur de cellule L_x (μm)	Nombre total de mailles
50	100	1002
25	60	4004
10	20	15024
8	17	34505
7	15	80256
5	8	165274
4	8	270875
3	8	337425
3	7	378642
3	6	381096
2	6	552426

Tableau IV.2.3 : Simulations réalisées pour la détermination du maillage définitif.

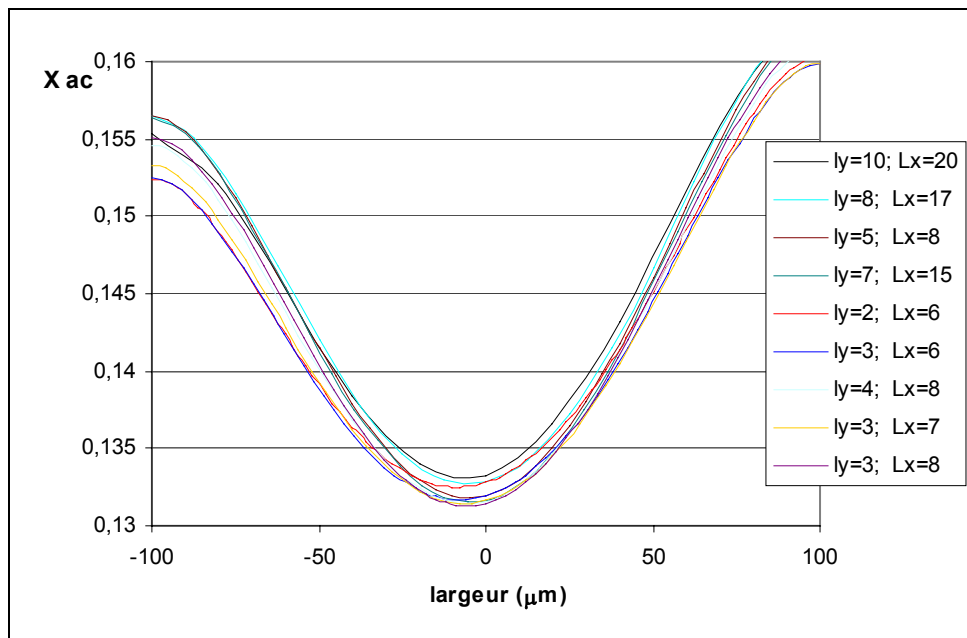


Figure IV.2.3 : Profil radial de la fraction massique d'acide acétique en fonction des largeurs et des longueurs des mailles.

Les premiers résultats nous montrent que les profils radiaux sont très proches les uns des autres. La fraction massique est plus élevée en proche paroi qu'au centre du microcanal. Les

vitesses locales sont plus faibles en proche paroi en régime laminaire. On atteint une largeur d'équilibre ($3\mu\text{m}$) où le résultat ne varie plus.

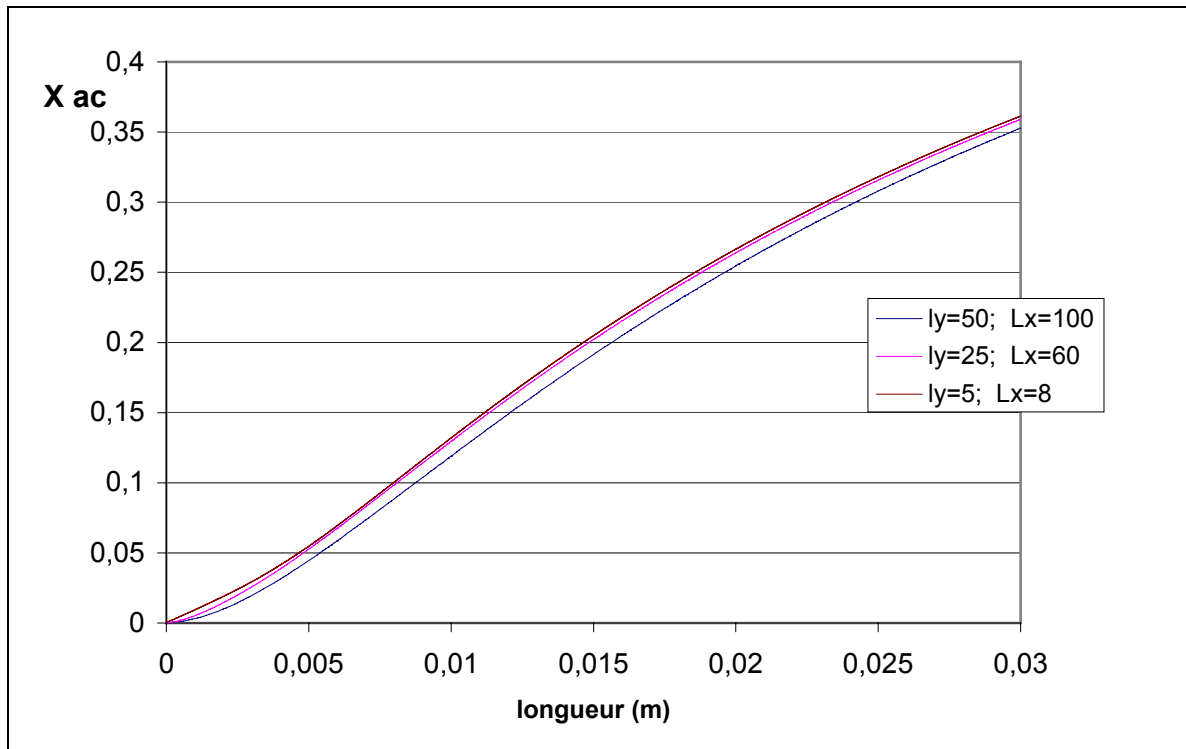


Figure IV.2.4 : Profil axial de la fraction massique en acide acétique en fonction des largeurs et des longueurs des mailles.

Nous remarquons que la longueur des mailles a moins d'influence sur le résultat que la largeur des mailles. La diffusion opère dans le sens radial, par conséquent la longueur de maille du modèle ne sera pas un facteur prépondérant. Nous choisirons alors une largeur de maille définitive de $3\mu\text{m}$, une longueur de $30\mu\text{m}$ (66000 mailles). Désormais, on garde ces dimensions pour la géométrie 3D où la hauteur du microcanal est égale à $100\mu\text{m}$. La hauteur des mailles sera comprise entre 7 et $20\mu\text{m}$. Il est difficile de descendre au dessous de $7\mu\text{m}$ car notre ordinateur est limité en espace mémoire (un million de mailles maximum). Plus la hauteur et la largeur des mailles seront grandes, plus le volume des mailles en proche paroi sera grand. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.2.4. Les vitesses des fluides sont égales à $0,02\text{m/s}$ pour un débit volumique correspondant à $2.10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$.

Hauteur des mailles (μm)	Nombre de mailles	Fraction massique d'acide acétique en sortie
7	950000	0,356
10	670000	0,356
12	550000	0,358
20	350000	0,382

Tableau IV.2.4 : Influence de la hauteur de maille sur le résultat.

La fraction massique en sortie est le résultat d'une moyenne intégrée sur la surface de sortie. Cela explique les petits écarts obtenus lors de ces simulations. Pour des raisons de rapidité de temps de calcul, nous choisirons $10\mu\text{m}$ qui donne 10 mailles sur la hauteur.

V.2. Vérification d'un écoulement laminaire

L'écoulement à l'intérieur du microréacteur est laminaire, la théorie donne un profil de vitesse parabolique constant le long du microcanal. La vitesse maximale est donnée en fonction de la vitesse moyenne par la relation en 2D:

$$V_{x,\max}(y) = \frac{3}{2} \langle V \rangle \quad (\text{éq. IV.2.10})$$

Le principe de cette analyse consiste à comparer deux profils de vitesse différents, un obtenu par simulation numérique et l'autre calculé à partir de la théorie. Le profil de vitesse théorique est fonction de la perte de charge, de la largeur l du microcanal, de la position radiale y et de la viscosité μ et est donné par l'équation de Poiseuille (éq. IV.2.11) :

$$V_x(y) = \frac{(P_{x=0} - P_{x=L}) \cdot (l/2)^2}{2\mu_l} \left[1 - \left(\frac{y}{l/2} \right)^2 \right] \quad (\text{éq. IV.2.11})$$

La perte de charge par frottement du liquide sur les parois est déterminée théoriquement. L'expression de la perte de charge, en régime laminaire pour un écoulement de Poiseuille dans des canalisations rectangulaires est donnée par l'équation IV.2.12 :

$$\Delta P = K \mu_l \langle V \rangle \cdot \frac{L}{D_H^2} \quad (\text{éq. IV.2.12})$$

La perte de charge par frottement est fonction de la viscosité μ , de la vitesse moyenne de l'écoulement, de la longueur L du microcanal, du diamètre hydraulique D_H et du coefficient de pertes de charges K , pour une section carré K est égal à 30 [Shah and London, 1979]. Le diamètre hydraulique est donné par l'équation (éq. IV.2.13) :

$$D_H = \frac{2lh}{l+h} \quad (\text{éq. IV.2.13})$$

Où h et l sont respectivement la hauteur et le largeur du microcanal central. Le diamètre hydraulique est constant et égal à 10^{-4} m.

Le modèle hydrodynamique fonctionne seul sans modèle de réaction-diffusion, en présence d'eau. Les simulations nous permettent d'avoir accès à la cartographie des vecteurs vitesses afin d'en déduire directement le profil de vitesse correspondant (Figure IV.2.5).

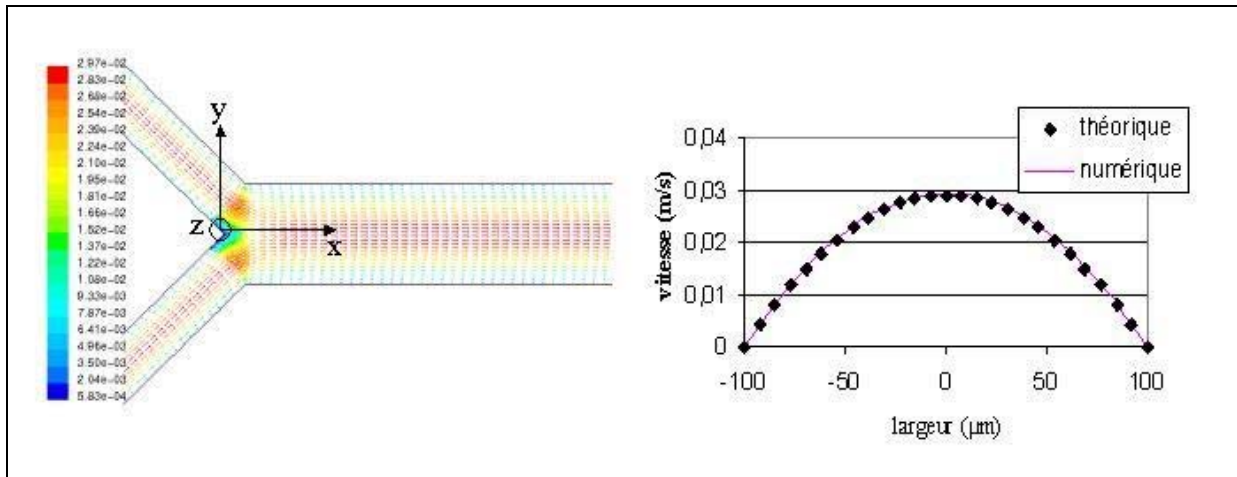


Figure IV.2.5 : Champ des vecteurs vitesse et profil parabolique correspondant à une vitesse d'entrée de $0,02 \text{ m/s}$ ($2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$), obtenus par simulation numérique.

Nous remarquons que le profil de vitesse obtenu par simulation se confond avec le profil théorique de Poiseuille. Le profil obtenu est pris à la sortie du microcanal.

Le graphique suivant (Figure IV.2.6) montre l'évolution des profils de vitesse en fonction de la position radiale (y) à des positions axiales (x) différentes, dans le but de situer la position du microcanal où l'écoulement devient stationnaire. Il suffit de noter la vitesse axiale à plusieurs positions axiales (x) du microcanal central. La vitesse en entrée de l'écoulement est de $0,02 \text{ m/s}$ qui correspond à un débit volumique de $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$. Les vitesses initiales des deux entrées sont égales.

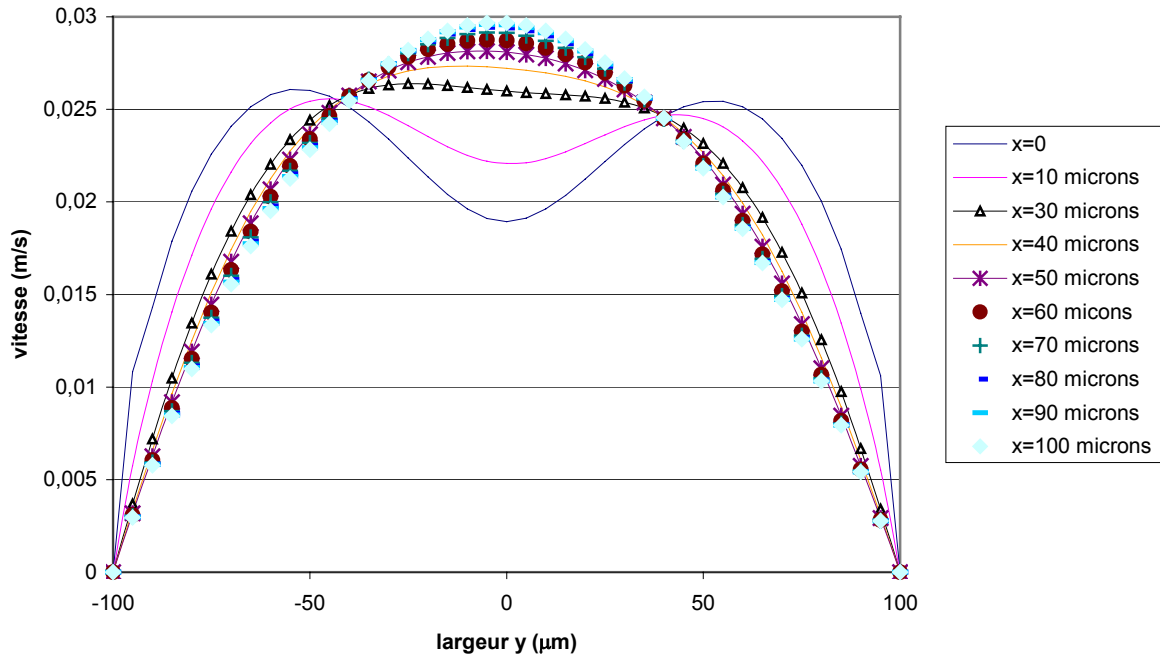


Figure IV.2.6 : Différents profils de vitesse pour plusieurs positions axiales.

Le profil de vitesse se stabilise à partir d'une distance de 90 microns de la jonction des deux alimentations. Cette distance est dépendante de la vitesse d'entrée des fluides soit du nombre de Reynolds.

V.3. Analyses des modèles de diffusion moléculaire et de réaction chimique

V.3.1. Sans modèle de diffusion et de réaction

Afin de tester les modèles de réaction chimique et de diffusion moléculaire, une première analyse est faite logiquement sans activer ces modèles de fermeture. La Figure IV.2.7 montre le résultat d'une simulation sans activation des modèles de diffusion et de réaction.

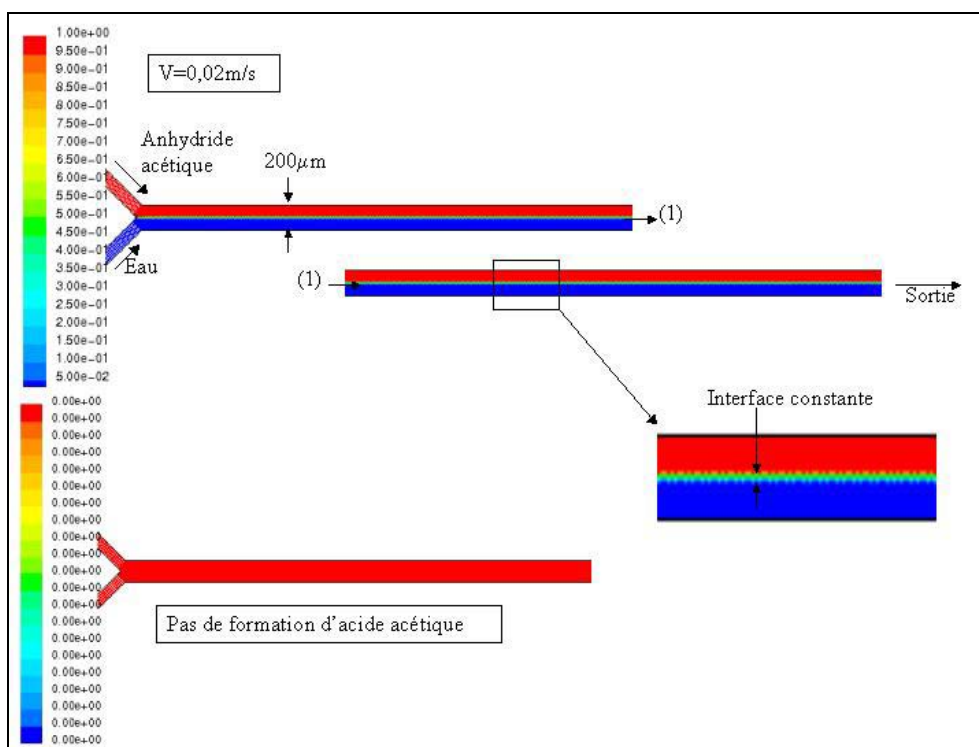


Figure IV.2.7 : Simulations sans modèle de diffusion ni modèle de réaction.

Nous remarquons qu'en absence de modèle de réaction, il n'y a pas de formation d'acide acétique dans le microcanal central, et en absence de diffusion, la largeur de l'interface entre les deux fluides reste constante le long du microcanal, il n'y a pas de transport par diffusion de l'anhydride vers l'eau. La largeur de l'interface ne varie pas avec des vitesses de fluides différentes, cette interface représente le volume de réactif occupé dans une seule maille du système. Le mélange se fait alors entre les deux cellules voisines contenant les deux fluides différents. Le transport par diffusion reste alors bloqué au centre et ne peut continuer vers les parois du microréacteur. Ce sont des résultats numériques attendus qui traduisent une logique physique du modèle.

V.3.2. Activation du modèle de diffusion

Il existe deux modèles de diffusion disponibles dans Fluent, le modèle mono-constituant et le modèle poly-constituants. Les caractéristiques des deux modèles ont été détaillées à la partie précédente. Le modèle mono-constituant est employé pour le mélange binaire tandis que le modèle multi-constituants est plus adapté aux mélanges complexes. Dans notre cas, deux liquides rentrent en contact pour en former un troisième. Pour que la réaction se fasse dans de bonnes conditions, le mélange doit être performant. L'étape de mélange des deux réactifs est prédominante par rapport à la dilution de l'acide dans le volume du microcanal. De cette

hypothèse, nous pouvons évaluer l'impact de la modification du coefficient de diffusion sur le résultat.

Mais avant tout, il faut vérifier par simulation comment deux liquides miscibles se comportent en fonction de la diffusion moléculaire. Nous désactivons le modèle de réaction, les fluides circulent à des vitesses moyennes lentes ($0,02 \text{ m/s}$ soit $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$) pour visualiser le phénomène de transport par diffusion d'une espèce vers l'autre.

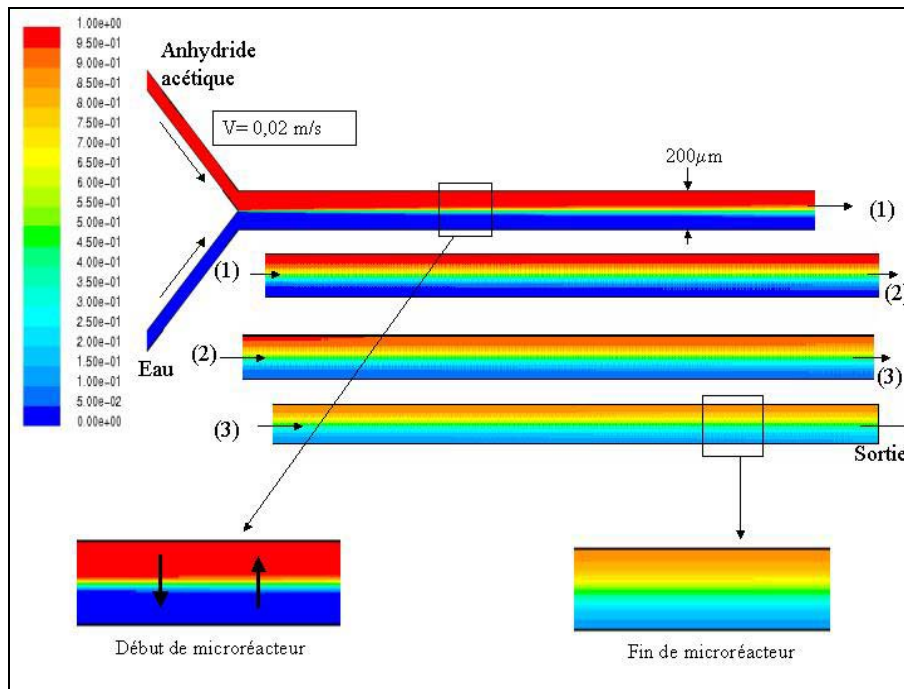


Figure IV.2.8 : Visualisation du transport par diffusion de l'anhydride acétique et de l'eau dans le microréacteur.

La Figure IV.2.8 représente le mélange par diffusion des deux fluides, les fluides sont mélangés à l'interface. Le flux diffusif est proportionnel à la surface d'échange, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion (loi de Fick).

Pour avoir plus de détails sur la forme du cône de diffusion entre les deux réactifs, nous faisons une analyse quantitative de cette simulation. Le principe est simple, il suffit de tracer l'évolution des profils de concentration d'une espèce le long du microcanal central (figure IV.2.9). On isole ensuite les courbes pour laquelle le profil de concentration rejoint la paroi. En supposant que les profils de concentration sont symétriques, on coupe la courbe au centre du microcanal et on en déduit l'équation de chaque courbe sur Matlab (Figure IV.2.10). A partir de l'équation, on détermine la position axiale en y pour une fraction massique de 0,1 (Figure IV.2.11).

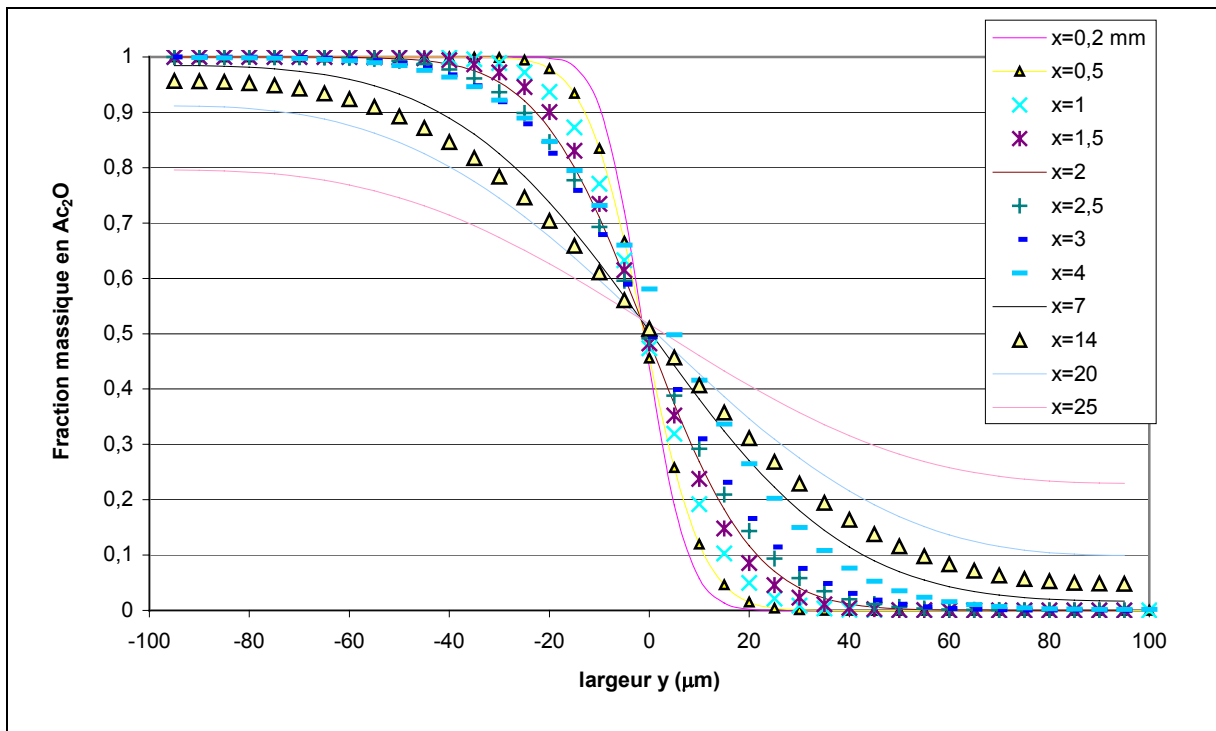


Figure IV.2.9 : Profil de concentration en anhydride acétique en fonction de la position radiale y pour différentes longueurs x du microcanal à 0,02m/s.

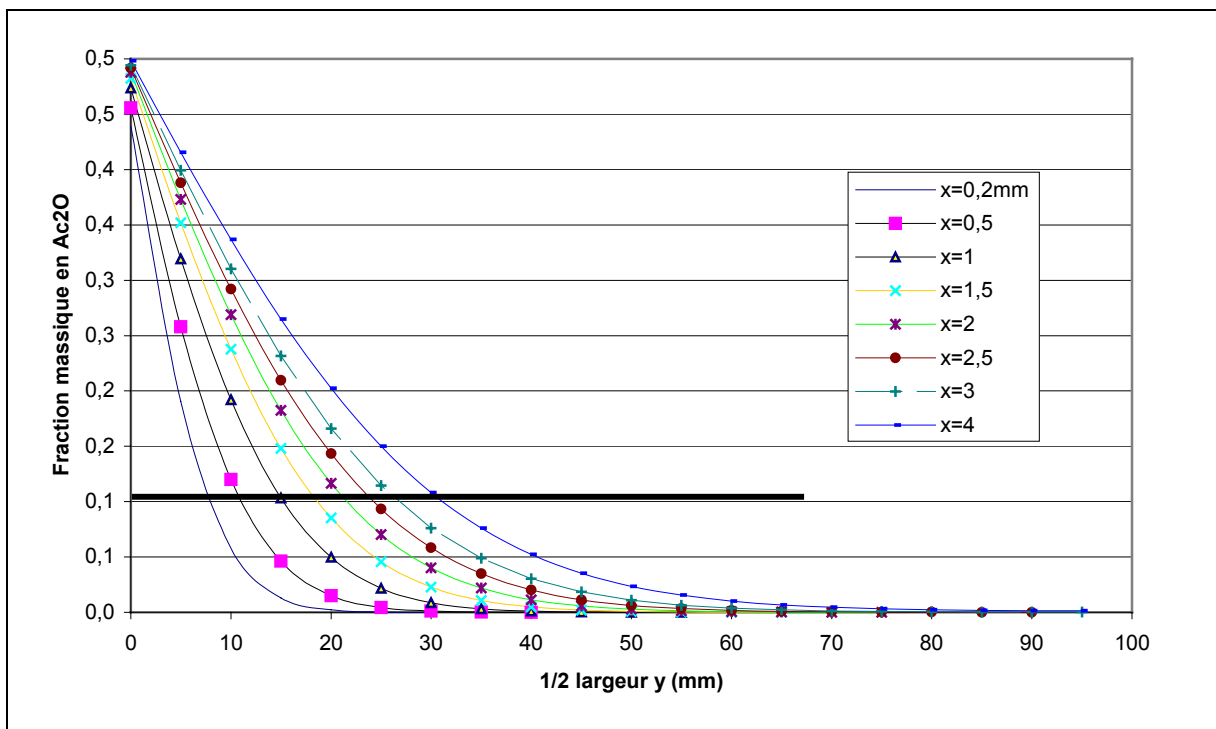


Figure IV.2.10 : Représentation des profil de vitesse sur la demi-largeur du microcanal.

La manipulation est répétée pour trois autres vitesses d'entrée des fluides (2 ; 0,2 et 0,002 m/s). La Figure IV.2.11 représente le profil du cône de diffusion pour une fraction massique en anhydride acétique égale à 0,1.

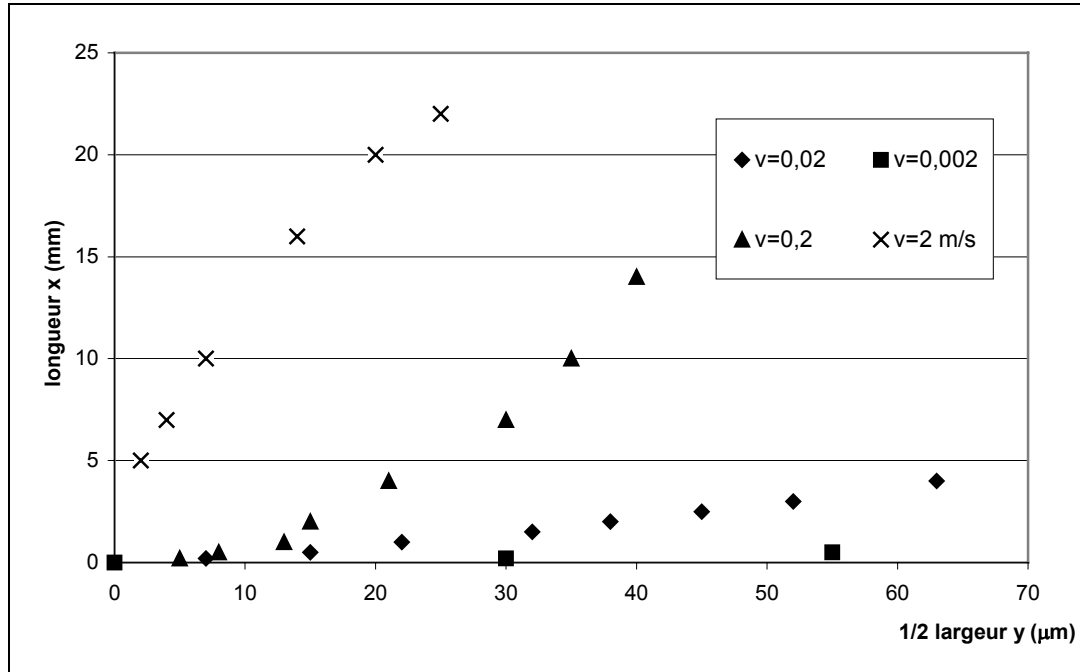


Figure IV.2.11 : Position radiale des points correspondants à une fraction massique en anhydride acétique de 0,1 pour quatre vitesses d'entrée.

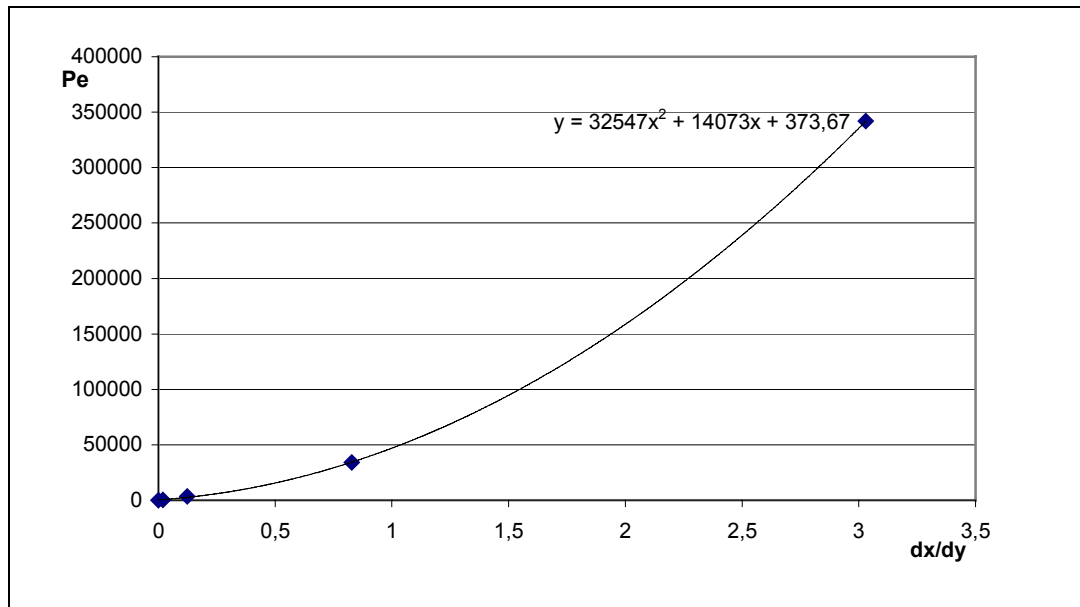


Figure IV.2.12 : Représentation du nombre de Peclet en fonction de l'angle du cône de diffusion.

Nous remarquons que l'angle du cône de diffusion est fonction de la vitesse d'entrée des liquides. Plus la vitesse sera faible, plus le mélange par diffusion sera performant. Pour confirmer cette hypothèse, nous traçons l'angle du cône de diffusion en fonction du nombre de Peclet (Figure IV.2.12).

La prochaine série de simulation a pour but de montrer l'influence du coefficient de diffusion en présence de réaction chimique pour un modèle mono-constituant. Le coefficient de diffusion varie de 1.10^{-5} à 1.10^{-20} m^2/s , sachant que l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion pour des gaz est de 10^{-5} et pour les liquides de 10^{-9} m^2/s . Les valeurs sont reportées dans la Figure IV.2.13. On simule également avec le modèle multi-constituants, dans lequel nous avons rentré les trois coefficients des espèces chimiques présentes, le taux de conversion obtenu est de 35,7%.

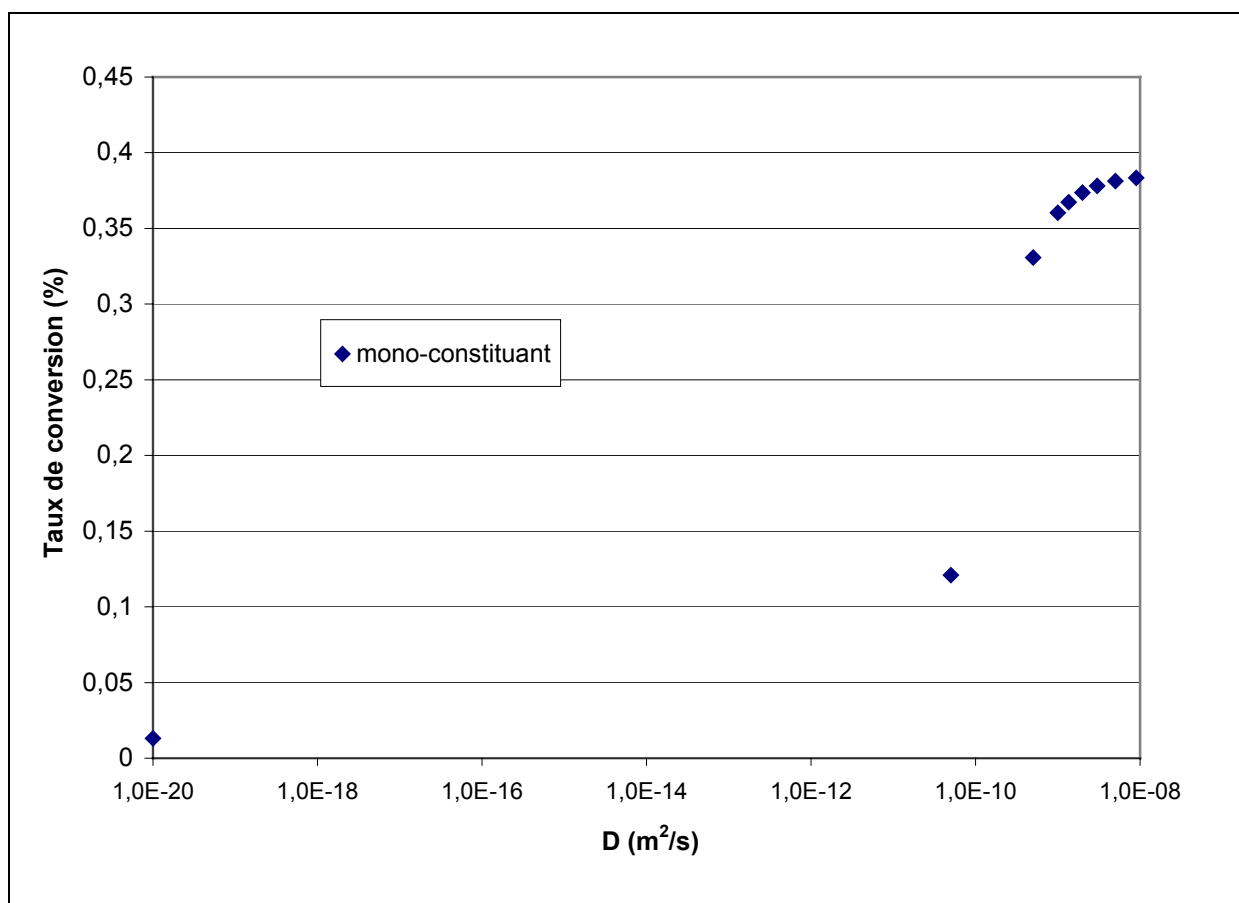


Figure IV.2.13 : Fraction massique en acide acétique en sortie pour différents coefficients de diffusion pour le modèle mono-constituant.

Le résultat des simulations en présence de réaction chimique a révélé la faible influence du coefficient de diffusion pour un modèle mono-constituant, en général les coefficients des liquides sont compris entre 10^{-9} et 10^{-8} m^2/s , pour ces valeurs, la fraction massique en sortie du microréacteur varie de 5% pour l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion d'un liquide. Nous pouvons en conclure que le modèle de diffusion n'a pas une influence prédominante sur le système. Nous choisirons une valeur constante et définitive du coefficient de diffusion égale à $2,33.10^{-9}$ m^2/s tiré de la relation de Wilke et Chang.

V.3.3. Modèle de réaction seul

Nous activons le modèle de réaction en absence de modèle de diffusion pour les mêmes conditions opératoires. L'intérêt est de visualiser si à l'intérieur des deux cellules contenant les deux fluides différents la réaction se produit et si il n'y a pas de diffusion numérique. La vitesse de passage des fluides est de 0,02 m/s à 300K. Le résultat des simulations est présenté dans la Figure IV.2.14. On représente la fraction massique d'acide acétique le long du microcanal central.

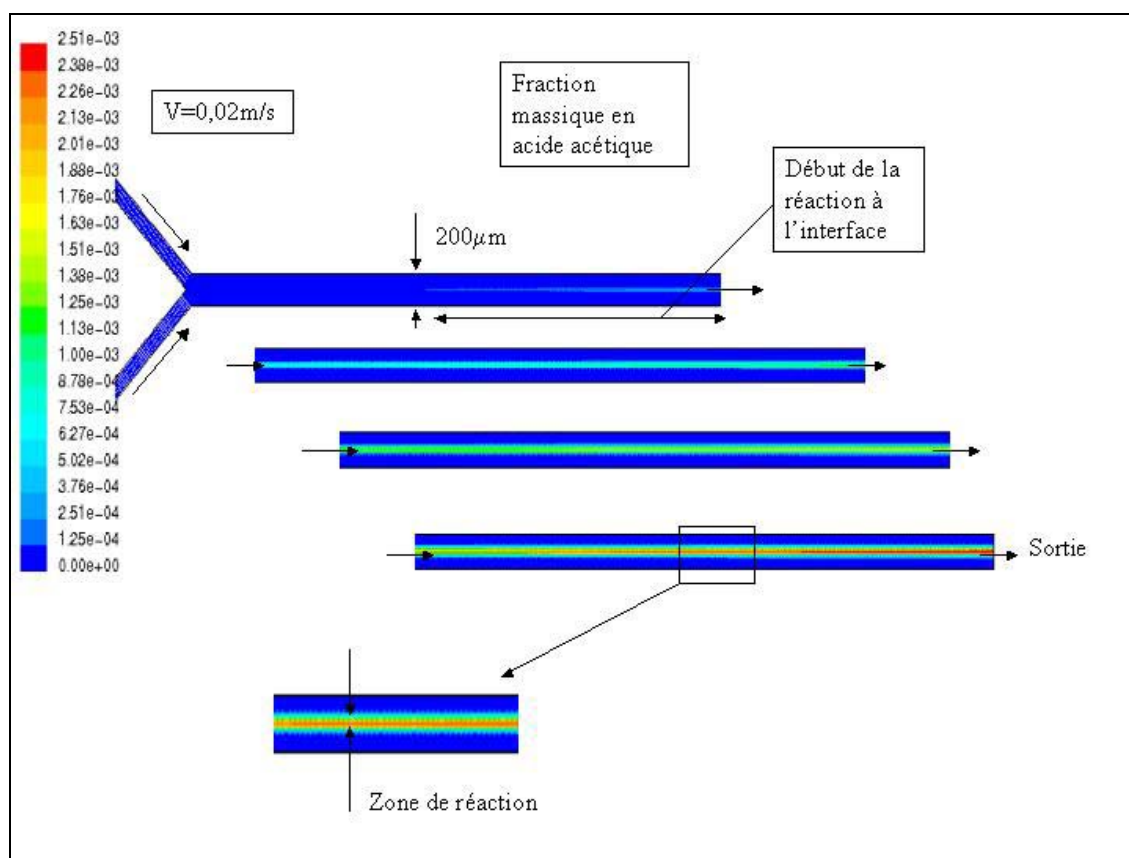


Figure IV.2.14 : Evolution de la fraction massique en acide acétique le long du microréacteur en absence de modèle de diffusion et en présence de modèle de réaction.

Effectivement, la réaction a bien lieu à l'interface, mais cette interface a tendance à s'élargir au cours de la progression des liquides à l'intérieur du microréacteur. L'élargissement de l'interface est dû à la diffusion numérique, son élargissement est considéré négligeable sur le résultat ($<0,01\%$). Sur la Figure IV.2.15, on représente le profil de la fraction massique en acide acétique en fonction de la position radiale y pour deux positions axiales x à $0,02\text{m/s}$. Cette représentation permet de mieux visualiser et de quantifier le phénomène de diffusion numérique. La fraction massique d'acide acétique est très faible en fin de microréacteur ($<0,3\%$), ce qui montre que le modèle de diffusion doit obligatoirement apparaître dans le modèle global.

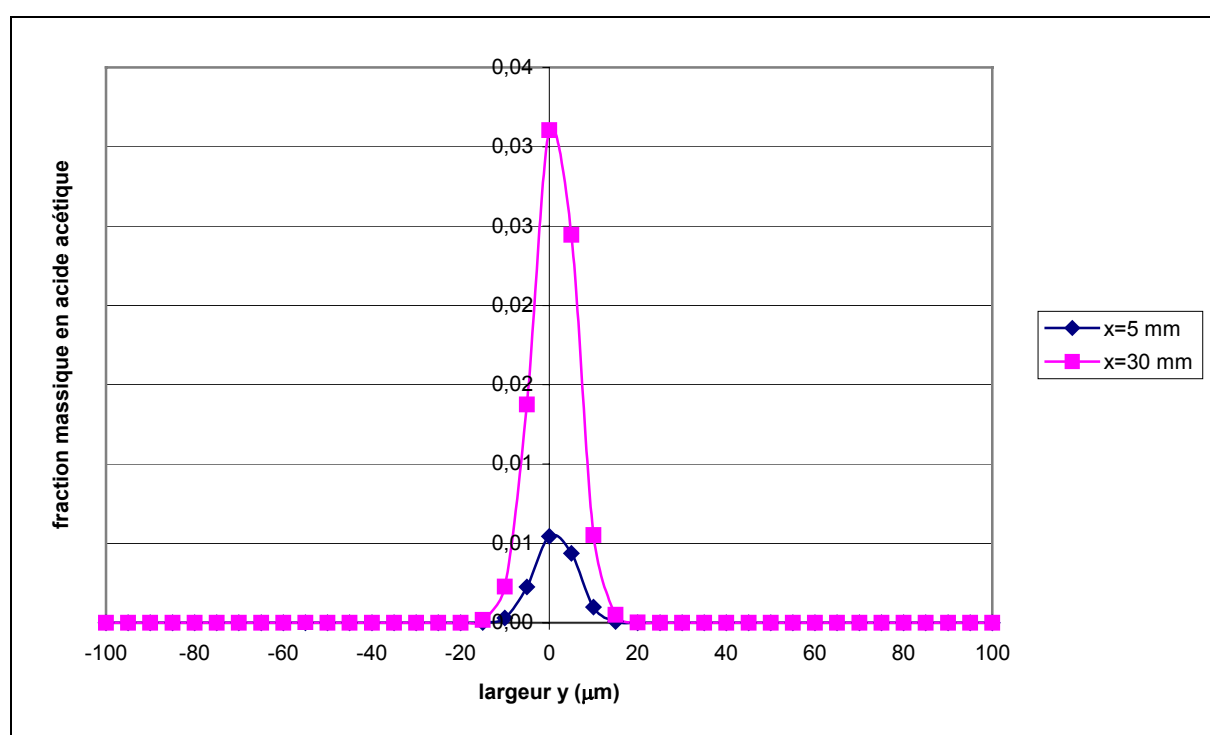


Figure IV.2.15 : Evolution de l'interface en début et fin du microcanal principal.

V.3.4. Couplage des modèles

Dans un premier temps, une série de simulations consiste d'abord à coupler le modèle de diffusion et le modèle de réaction. Pour cela, nous étudions l'évolution de la fraction massique acétique le long du microréacteur pour deux vitesses différentes d'écoulement. Le résultat de cette série de simulations est contenu dans la Figure IV.2.16.

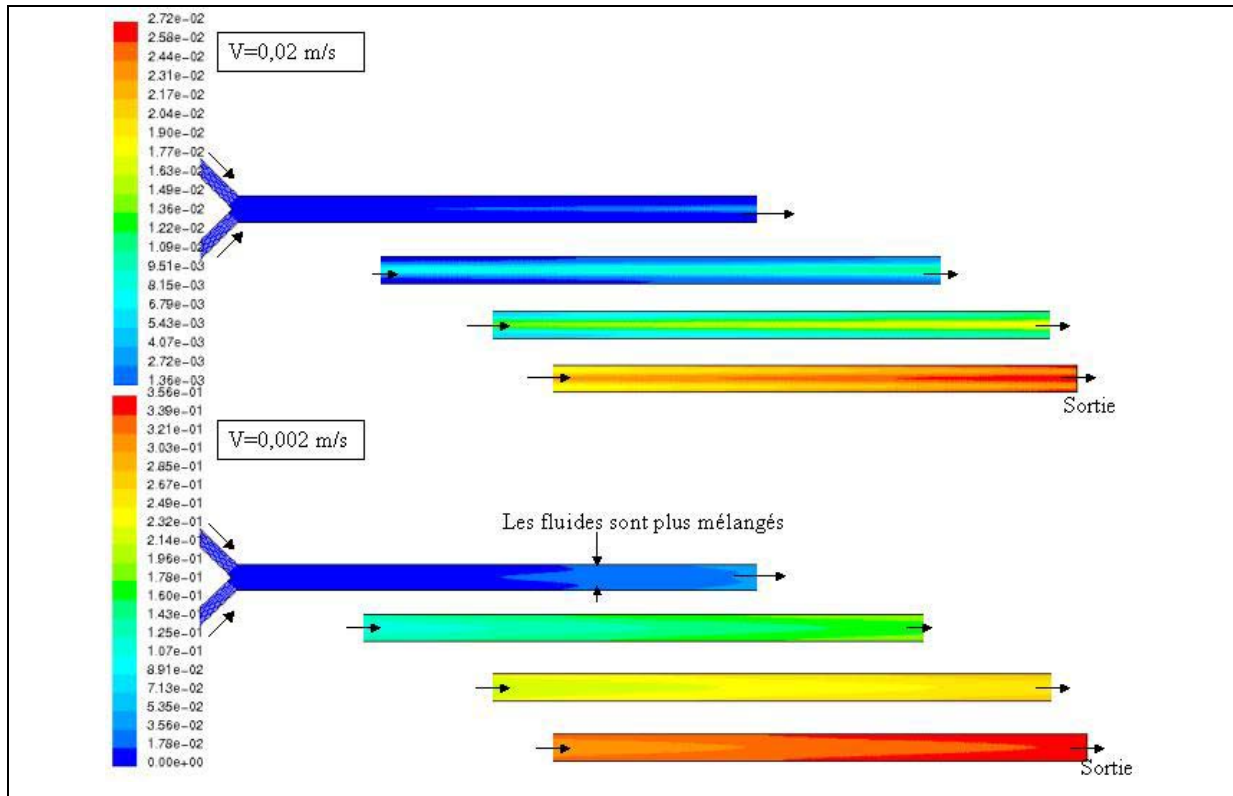


Figure IV.2.16 : Fraction massique en acide acétique le long du microréacteur pour deux vitesses d'écoulement différentes.

Nous voyons clairement que le modèle de réaction couplé avec le modèle de diffusion donne des résultats globalement cohérents. La vitesse de l'écoulement agit directement sur la fraction massique en acide acétique. Pour une vitesse de 0,002m/s la fraction massique atteint 37% alors que pour une vitesse dix fois plus rapide la fraction massique ne dépasse pas 4% (Figure IV.2.17-18). De plus amples investigations vont permettre d'établir un lien entre la vitesse de passage des fluides avec le taux de conversion de la réaction chimique.

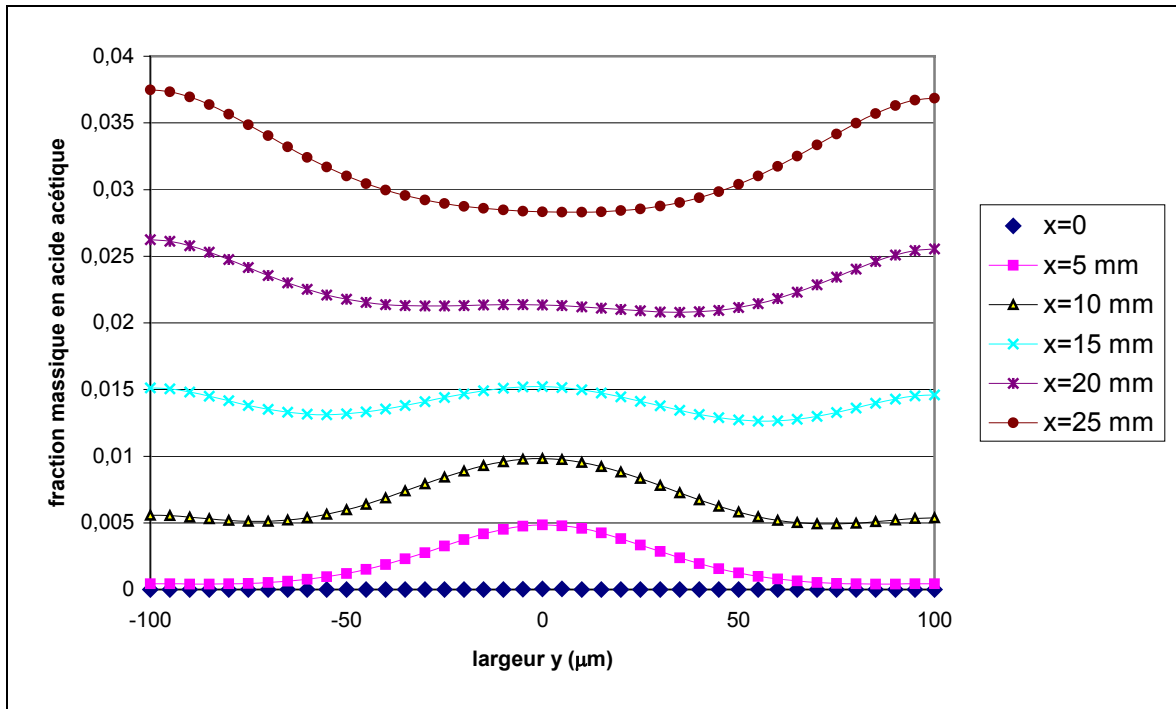


Figure IV.2.17 : Profil des fractions massiques en acide acétique en fonction de la largeur y du microcanal pour plusieurs positions axiales à 0,02 m/s.

En début du microcanal, la fraction massique en acide acétique la plus forte correspond à une position qui est centrale, c'est à dire au niveau de l'interface, là où la réaction débute. Ensuite, une fois que le mélange est établi en fin de microréacteur, le profil de la fraction massique tend à s'élever à la proximité des parois. La raison est simple, en proche paroi, la vitesse locale est plus faible donc les produits ont plus de temps pour réagir. On remarque également la progression croissante de la réaction le long du microréacteur.

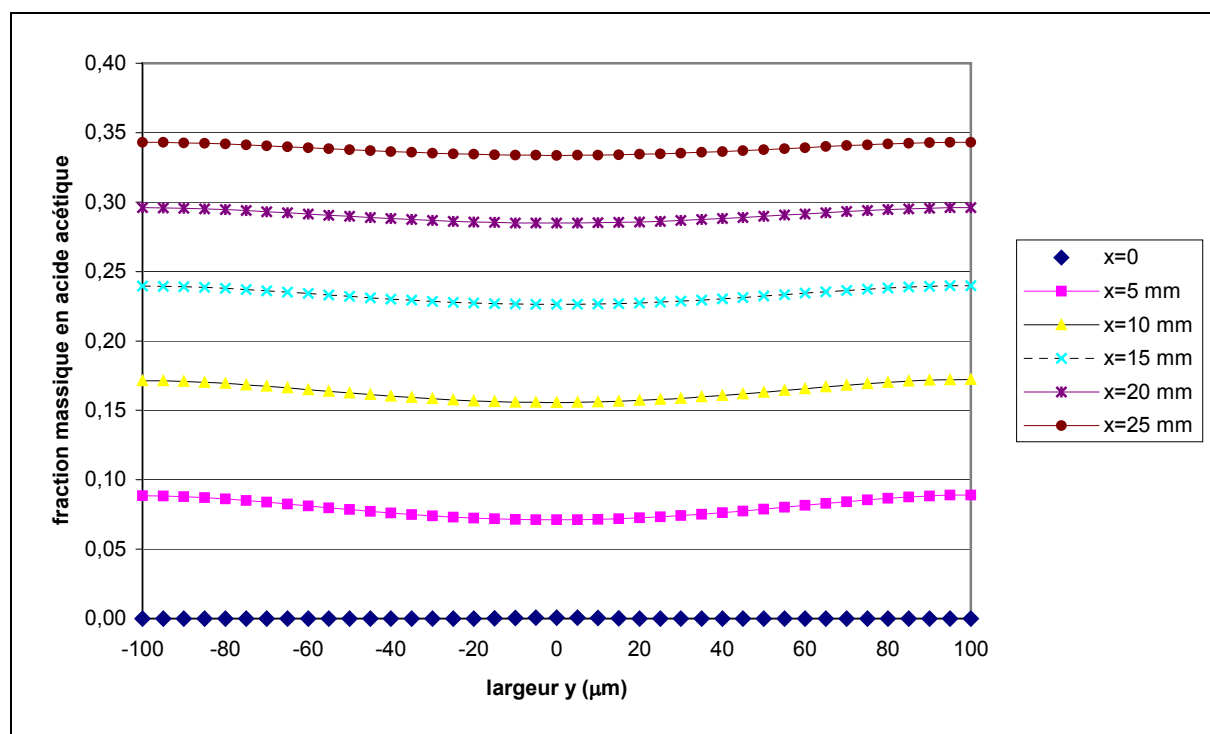


Figure IV.2.18 : Profil des fractions massiques en acide acétique en fonction de la largeur y du microcanal pour plusieurs positions axiales à 0,002 m/s.

A une vitesse dix fois plus lentes, 0,002 m/s, le phénomène est présent mais il est moins important. On peut presque dire que les profils sont plats.

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'influence des paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius sur le résultat final. Les paramètres clés sont l'énergie d'activation, le facteur de fréquence et la température (300K). Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.2.5.

Energie d'activation (J/kmol)	Facteur de fréquence (l/(mol.s))	Fraction massique
$4 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-8}$
$4 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
$4 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^6$	0
$4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$	0,609
$4 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^6$	0,607
$4 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^6$	0,603
$4 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	Pas de convergence

Tableau IV.2.5 : Fraction massique en acide acétique en fonction des paramètres cinétiques.

Nous remarquons clairement que le paramètre clé du modèle global est l'énergie d'activation du modèle. Au delà d'une valeur trop faible de l'énergie d'activation, il n'y a pas de convergence, affiner le maillage serait la solution car les équations du modèle sont raides. Les nombreuses valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence rencontrées dans la littérature restent très voisines (Tableau IV.2.1). Nous prendrons alors des valeurs définitives de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence respectivement égales à $4,55.10^7$ J/kmol et à $2,22.10^5$ l/(mol.s).

Cette série de simulations conclut la phase de développement du modèle global par essais successifs des modèles de réaction et de diffusion.

VI. Conclusion

La mise en place du modèle numérique a été réalisée avant la phase expérimentale. Dans le but de construire un modèle utile au développement de nouvelles géométries de microréacteurs. Les Tableaux suivant reprennent les grands axes du modèle en y incluant les Users Define Functions en Annexes 6.

Géométrie		
	Canaux d'alimentation 90°	
	H (µm)	100
	L (mm)	10
	I (µm)	100
	Canal central	
	H (µm)	100
	L (cm)	3
	I (µm)	200
	Maillage	
	Canaux d'alimentation	
	H (µm)	10
	L (µm)	50
	I (µm)	5
	Canal central	
	H (µm)	10
	L (µm)	20
	I (µm)	3

Tableau IV.2.10 : Récapitulatif des dimensions du microréacteurs.

Paramètres physico-chimiques				
	Température (K)	Anhydride Acétique	Eau	Acide acétique
Formule brute		C ₄ H ₆ O ₃	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂
Masse molaire (g/mol)		102,9	18	60,05
Masse volumique (kg/m ³)	300	1083	990	1041
Viscosité (Pa.s)	300	0,000847	0,00074	0,00111
Chaleur spécifique (J/kmol.K)	300	1843	4180	2325
Conductivité thermique (W/m.K)	300	0,23	0,3	0,21
Enthalpie standard de formation (J/kmol)		-57227	-227392	-432594
Entropie standard de formation (J/kmol.K)		473172	69902	282364
Paramètres des modèles				
	Coefficient de diffusion (m ² /s)	2,33.10 ⁻⁸		
	Energie d'activation (J/kmol)	45562000		
	Facteur de fréquence (l/mol.s)	222264		
Autres paramètres				
	Gamme de vitesse (m/s)	1-0,0001		
	Schémas de discrétisation	2°ordre		
	Critère de convergence	1.10 ⁻⁴		

Tableau IV.2.11 : Récapitulatif des données nécessaire au modèle.

Chapitre V

Chapitre V : Exploitation des résultats

Ce chapitre dédié à l'exploitation des résultats se décompose en deux parties distinctes, tout d'abord une partie sur l'étude hydrodynamique des écoulements liquides dans les microréacteurs et une partie regroupant la caractérisation du mélange et l'utilisation des microréacteurs en présence de réaction chimique. Les deux parties sont composées de résultats et d'observations obtenus par simulation numérique et par l'expérience. Le but de ce dernier chapitre est de montrer l'intérêt du couplage des deux approches, numérique et expérimentale, et de mettre en évidence certains phénomènes prépondérants à l'échelle des microréacteurs.

Partie I : Hydrodynamique

L'étude hydrodynamique débute par l'utilisation du modèle numérique afin de visualiser et de cartographier les champs de vecteurs vitesse dans différents microréacteurs. L'étude numérique permet d'obtenir des informations locales, difficiles voire impossible à atteindre expérimentalement. Nous étudierons l'influence de la géométrie des microréacteurs sur les pertes de charge. Enfin, nous comparerons le nombre de Poiseuille obtenu par les différentes approches avec la théorie et la bibliographie.

I. Analyses préliminaires

Nous avons commencé nos investigations par la comparaison des profils de vitesse avec la théorie des écoulements de Hagen-Poiseuille en régime laminaire, à partir des cartes des vecteurs vitesse en 2D.

1.1. Cartographie des vecteurs vitesse

Le liquide choisi est l'eau, la vitesse moyenne en entrée du microréacteur est constante à 0,02 m/s. Les cartographies sont réalisées pour quatre microréacteurs, le T-70, le Y-70, le Γ -70 et le Y-100, sachant qu'elles sont identiques pour les Y-100, Y-10 et Y-250. La Figure V.1.1 nous montre les différents champs de vitesse.

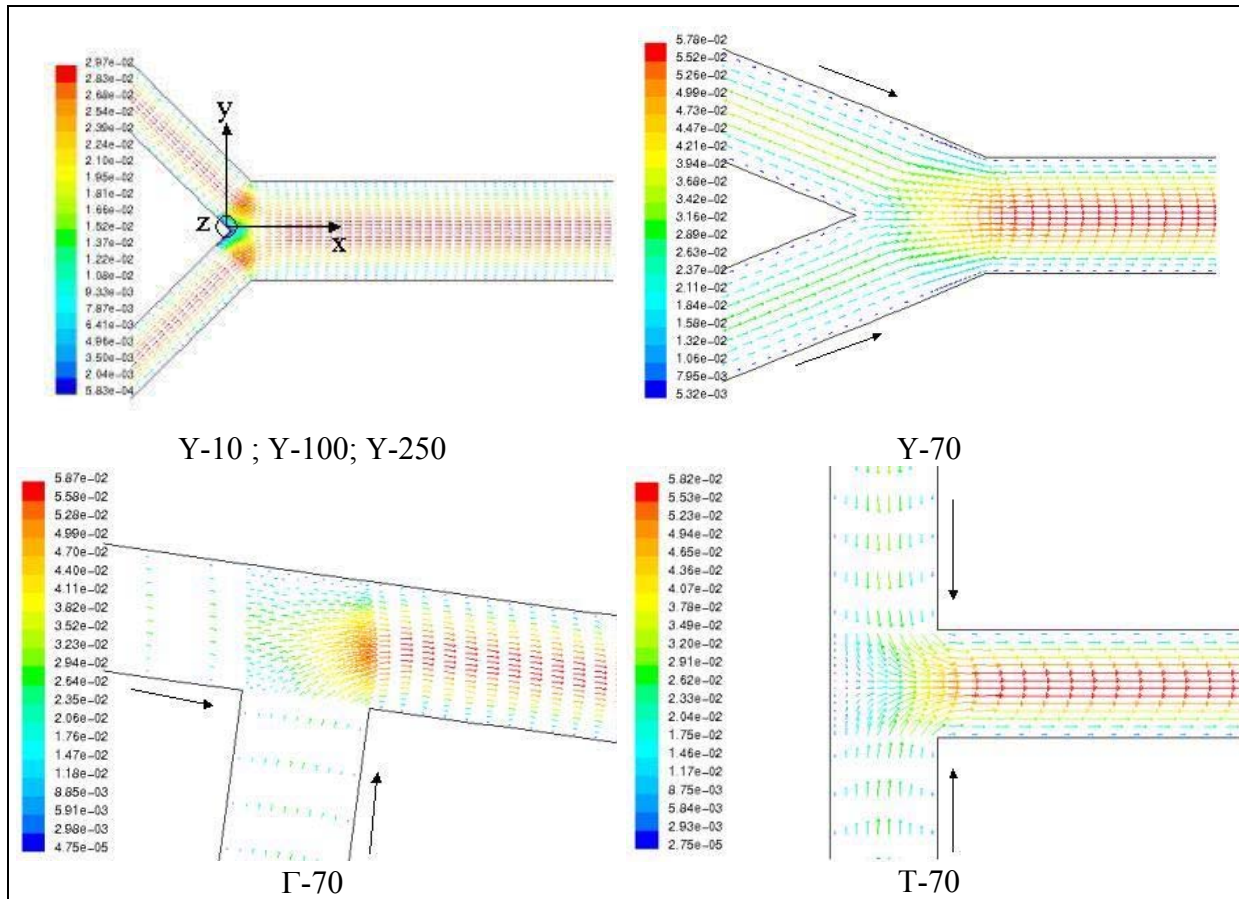


Figure V.1.1 : Champs de vitesse pour chaque microréacteur.

L'échelle colorée à gauche de chaque graphique correspond aux normes des vecteurs. Pour les microréacteurs de 70 μm de large, il y a une augmentation de la vitesse du liquide à l'intérieur du microcanal central, la vitesse est le double de la vitesse des liquides dans les microcanaux d'alimentation, pour une même vitesse d'entrée. A la rencontre des deux courants d'alimentation, il existe une zone de transition caractérisée par de forts gradients de vitesse ; au-delà d'une distance de l'ordre de la largeur du microcanal ($l=70 \mu\text{m}$), cette zone de transition s'efface au profit d'un écoulement parfaitement établi.

1.2. Profils de vitesse

La Figure V.1.2 présente un exemple de profil radial de vitesse axiale dans le microcanal principal, en gardant les mêmes conditions hydrodynamiques d'entrée que pour obtenir les cartes de vecteurs. A ce profil obtenu par simulation numérique est superposé le profil parabolique déduit de l'équation de Poiseuille (éq. V.1.1):

$$V_x(y) = V_{\max} \left[1 - \left(\frac{y}{l/2} \right)^2 \right] \quad (\text{éq. V.1.1})$$

Avec l la largeur du microcanal suivant l'axe y , μ_L la viscosité de l'eau. La perte de charge est exprimée par la relation (éq. V.1.2):

$$(P_{x=0} - P_{x=L}) = 2.P_0.\mu_L.Lc \frac{\bar{V}}{D_H^2} \quad (\text{éq. V.1.2})$$

Soit

$$V_x(y) = P_0.Lc \frac{\bar{V}}{D_H^2} \left(\frac{l}{2}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{y}{l/2}\right)^2\right] \quad (\text{éq. V.1.3})$$

La courbe est reconstituée à partir des positions radiales en y (μm) en sortie, pour un microréacteur Y-200. Dans cet exemple, le nombre de Reynolds est égal à 2,7.

La vitesse maximale est une fois et demi la vitesse moyenne, $V_{\max} = 1,5\bar{V}$.

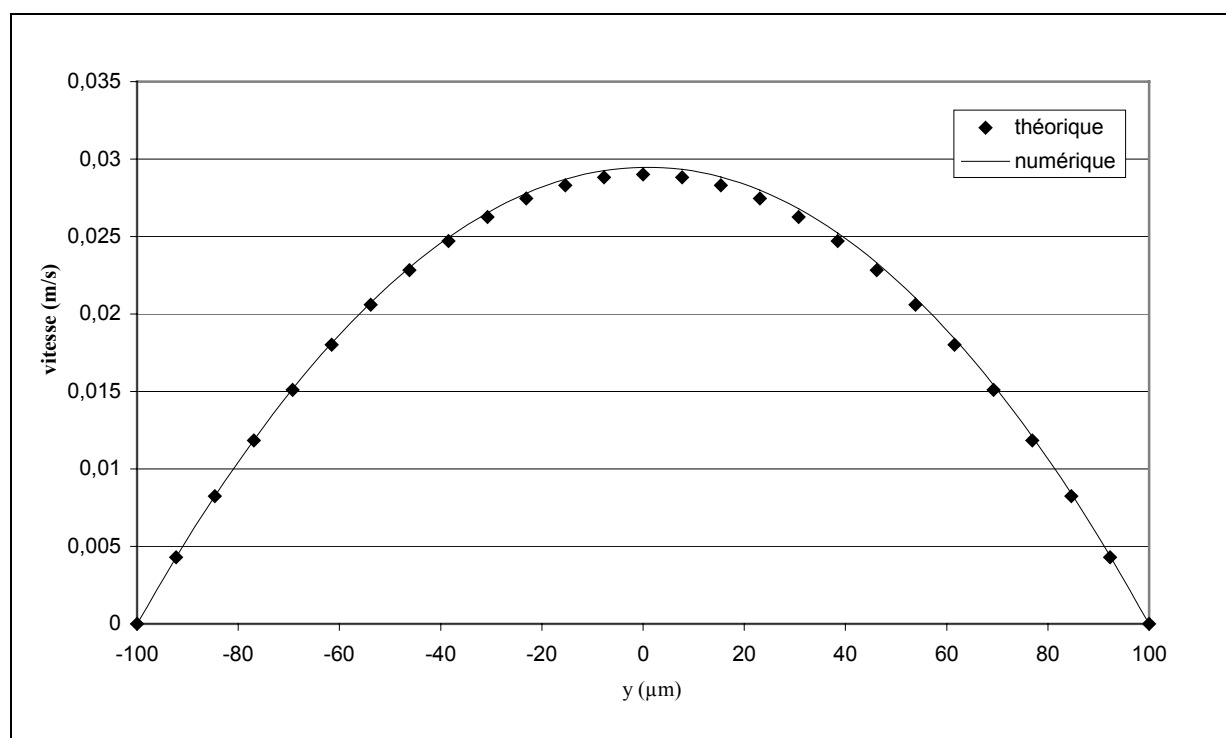


Figure V.1.2 : Profil radial de vitesse axiale pour l'approche numérique comparée à la théorie.

Une métrologie basée sur la technique de la micro-PIV est actuellement en phase de développement, elle donnera accès à une fine caractérisation expérimentale de l'hydrodynamique au sein des microréacteurs, complétant ainsi l'approche numérique.

II. Etude des pertes de charge

Ces expériences sont ciblées sur l'analyse des pertes de charge en régime laminaire afin de déterminer expérimentalement le facteur de frottement et le nombre de Poiseuille.

L'analyse des pertes de charge dans les microréacteurs permet de relier les simulations numériques sur l'hydrodynamique à une mesure expérimentale dans le but de définir un facteur de friction et un nombre de Poiseuille, qui sont seulement fonction des dimensions caractéristiques de la section du microcanal. Les microréacteurs sont rigides en silicium/verre pour éviter le gonflement de la structure sous l'effet de la pression. Les simulations numériques sont réalisées à partir du logiciel de CFD Fluent, à partir du microréacteur maillé en 3D, le liquide est de l'eau déminéralisée. La perte de charge est relevée pour chaque débit massique. Les mesures expérimentales sont ensuite comparées à la théorie et aux simulations numériques. Nous regarderons si l'angle des microcanaux d'alimentation et la géométrie des microréacteurs influencent la perte de charge.

II.1. Principe et détermination théorique

La notion de perte de charge provient des contraintes visqueuses qui agissent sur les parois du microréacteur. C'est la différence entre la pression de sortie et la pression d'entrée des fluides. Pour une section de forme quelconque (non-circulaire), la contrainte tangentielle n'est plus constante sur le périmètre du microcanal. Nous définissons alors $\bar{\tau}_p$, forme généralisée de la contrainte τ_p , qui représente une valeur moyenne à la paroi. L'expression généralisée de la contrainte s'écrit :

$$\bar{\tau}_p = \frac{D_H}{4} \left(-\frac{dp}{dz} \right) \quad (\text{éq. V.1.4})$$

avec $-\frac{dp}{dz}$ le gradient de pression linéaire, D_H le diamètre hydraulique.

On définit :

$$\overline{\text{Re}} = \frac{\rho D_H \bar{v}}{\mu} \quad (\text{éq. V.1.5})$$

$$\bar{f} = \frac{2\bar{\tau}_p}{\rho \bar{v}^2} \quad (\text{éq. V.1.6})$$

Le nombre de Poiseuille est défini comme le produit du nombre de Reynolds et du facteur de frottement.

$$\overline{Po} = \overline{f} \cdot \overline{Re} = \frac{D_H^2}{2 \mu \bar{v}} \left(-\frac{dp}{dz} \right) = \frac{S D_H^2 \Delta p}{2 \mu Q L_c} \quad (\text{éq. V.1.7})$$

$$\Delta p = \overline{Po} \cdot \frac{2 \mu Q}{S D_H^2} L_c \quad (\text{éq. V.1.8})$$

avec $D_H = \frac{2lh}{l+h}$ et $\bar{v} = \frac{Q}{lh}$ la vitesse moyenne, Q le débit volumique (m^3/s), l la largeur et h la

hauteur du microcanal en mètres, L_c la longueur du microcanal central. L'expression (éq. V.1.8) se modifie en faisant apparaître les dimensions caractéristiques du microréacteur et du débit volumique :

$$\Delta p = \frac{\overline{Po}}{2} \mu \cdot Q \frac{(l+h)^2}{l^3 h^3} L_c \quad (\text{éq. V.1.9})$$

La valeur de la viscosité est fonction de la température du fluide, elle se calcule par la relation suivante :

$$\mu(T) = \exp \left[-12,26 + \frac{1516}{T} \right] \quad (\text{éq. V.1.10})$$

Le nombre de Poiseuille est calculé empiriquement pour de l'eau, par la relation de Shah et London (éq. V.1.11), en fonction du rapport de la hauteur sur la largeur du microcanal α .

$$Po = \bar{f} \cdot \overline{Re} = 24 \left[1 - 1,3553 \alpha + 1,9467 \alpha^2 - 1,7012 \alpha^3 + 0,9564 \alpha^4 - 0,2537 \alpha^5 \right] \quad (\text{éq. V.1.11})$$

On définit un coefficient M qui dépend uniquement des dimensions caractéristiques du microréacteur (m^{-3}) pour simplifier l'équation V.1.9.

$$M = \frac{(l+h)^2 L_c}{l^3 h^3} \quad (\text{éq. V.1.12})$$

Dans la détermination théorique de la perte de charge, nous décomposons le microréacteur en deux parties, la zone d'alimentation et la zone centrale, correspondant au canaux d'alimentation et au microcanal central comme le montre la Figure V.1.3.

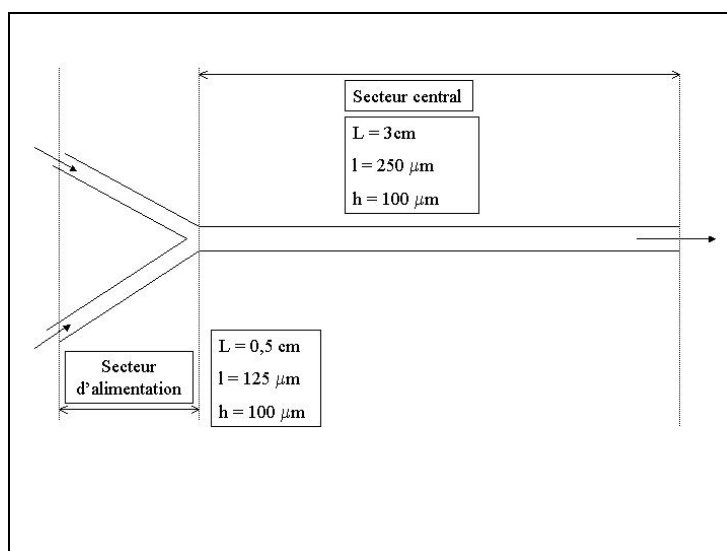


Figure V.1.3 : Représentation d'un microréacteur en Y avec un angle d'alimentation de 45°.

La perte de charge totale est la somme des différences de pression dans la zone d'alimentation et dans la zone centrale.

$$\Delta p_T = \Delta p_{a\text{lim}} + \Delta p_c \quad (\text{éq. V.1.13})$$

soit,

$$\Delta p_T = \frac{\mu Q}{2,026 \cdot 10^5} (P_{O_{a\text{lim}}} \cdot M_{a\text{lim}} + P_{O_c} \cdot M_c) \quad (\text{éq. V.1.14})$$

Par cette dernière relation, il est possible de déterminer la perte de charge théorique de chaque microréacteur pour chaque débit massique étudié. L'unité exprimée dans cette relation est en bar.

II.2. Influence du diamètre hydraulique

L'objectif de ces séries d'expériences est de relever la différence de pression entre l'entrée et la sortie du microréacteur, de comparer sa valeur numérique aux valeurs calculées théoriquement par l'équation (éq. V.2.9) et obtenues par simulation numérique. Nous comparons deux microréacteurs ayant le même angle d'alimentation mais pour des dimensions caractéristiques différentes (Figure V.1.5). Les résultats sont reportés dans la Figure V.1.4.

Microréacteurs	Flux (g/s)	ΔP (bar)	Fluide	T°C	$D_{H\ central}$ (m)	M_{alim} ($\times 10^{15}$)	$M_{central}$ ($\times 10^{15}$)	Po_{alim}	$Po_{central}$
Y-250	0-0,02	0-2,5	eau	19-21	$7,5 \cdot 10^{-10}$	0,039	0,234	14,38	16,37
Y-70	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	1,45	4,35	14,21	14,21

Tableau V.1.1: Conditions expérimentales et données théoriques pour montrer l'influence des dimensions caractéristiques sur la perte de charge.

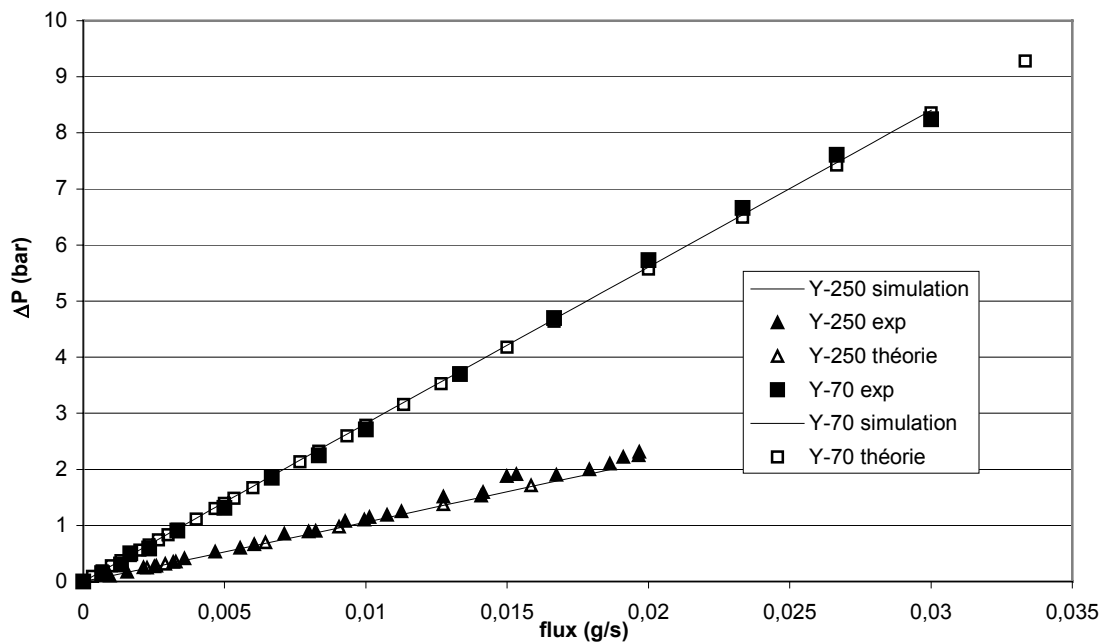


Figure V.1.4 : Pertes de charges pour deux microréacteurs ayant un diamètre hydraulique différent.

Nous obtenons bien une relation linéaire entre la perte de charge et le débit massique. Dans la littérature, il est plus courant de représenter le diagramme des pertes de charge en fonction du nombre de Reynolds. Mais dans notre cas, le nombre de Reynolds n'est pas constant le long du microréacteur, soit la largeur des microcanaux d'alimentation change par rapport au microcanal central, ou soit la vitesse double (Figure V.1.1), c'est pourquoi les pertes de charge sont représentées en fonction du débit massique. Les points expérimentaux et théoriques suivent le tracé des points obtenus par simulation numérique. Le pourcentage d'erreur est de l'ordre de 1% en ordonnée sur la lecture du capteur de pression et inférieure à 2% en abscisse sur la mesure du débit (cf Annexes I). Pour le microréacteur de 250 μ m de large le nombre de Reynolds varie de 0 à 15 tandis que pour le microréacteur de 70 μ m, il varie de 0 à 415 pour la gamme de débits étudiés, dans tous les cas le régime laminaire est respecté.

II.3. Influence de l'angle d'alimentation

Cette série d'expériences a pour but de mettre en évidence l'influence éventuelle de l'angle d'alimentation pour trois microréacteurs. Pour cela, les dimensions caractéristiques des différents microréacteurs sont données (Figure V.1.5).

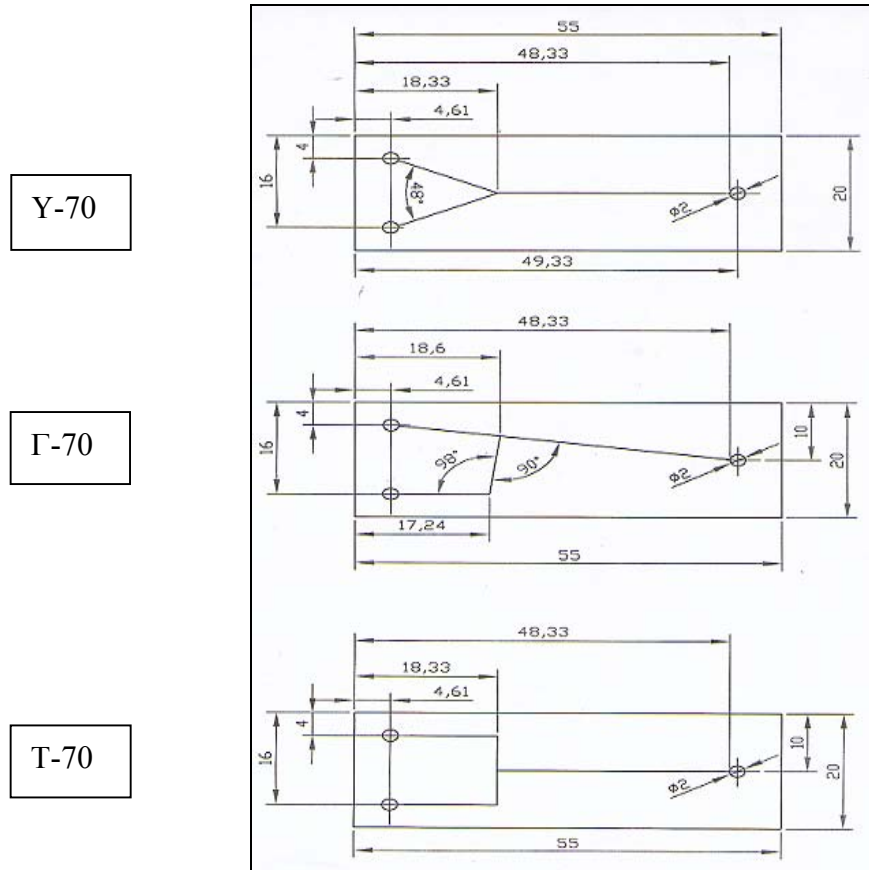


Figure V.1.5 : Dimensions caractéristiques des trois géométries de microréacteurs.

Les trois microréacteurs sont en silicium/verre. Les microcanaux ont tous une largeur de $70\mu\text{m}$ et une hauteur de $75\mu\text{m}$. Deux microréacteurs possèdent un angle différent d'alimentation, 45° et 90° par rapport à la symétrie axiale, et le troisième possède une alimentation qui vient se connecter dans le microcanal central avec un angle de 90° (Γ -70). Ce dernier présente donc une caractéristique différente, car il possède deux microcanaux d'alimentation de longueur différente. Il y aura donc deux valeurs de pertes de charge théoriques pour un même débit, les valeurs expérimentales et numériques donneront alors une valeur moyenne. La perte de charge théorique est calculée de la même manière, les caractéristiques expérimentales et les données théoriques pour chacun des microréacteurs sont données dans le Tableau V.1.2. Nous diviserons le microréacteur Γ -70 en deux (a) et (b), car il possède un coefficient M différent pour chaque configuration. Deux séries de mesure sont

réalisées sur ce microréacteur, le capteur de pression différentiel étant placé de part et d'autre du microsysteme. Il peut être placé sur les deux circuits d'alimentation, donc une série de mesure est faite pour chaque position du capteur, les valeurs des pertes de charges relevées sont différentes et répertoriées dans la Figure V.1.7.

Microréacteurs	Flux (g/s)	ΔP (bar)	Fluide	T°C	D_H (m)	M_{alim} ($\times 10^{15}$)	$M_{central}$ ($\times 10^{15}$)	Po_{alim}	$Po_{central}$
T-70	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	2,06	4,35	14,21	14,21
Y-70	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	1,45	4,35	14,21	14,21
Γ -70(a)	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	2,02	4,65	14,21	14,21
Γ -70(b)	-	-	-	-	-	3,34	4,65	14,21	14,21

Tableau V.1.2 : Caractéristiques expérimentales et données théoriques de chaque microréacteur.

Le tracé des pertes de charge des microréacteurs Y-70 et T-70 est représenté sur le même graphique (Figure V.1.6) et le tracé du Γ -70 est représenté à part (Figure V.1.7).

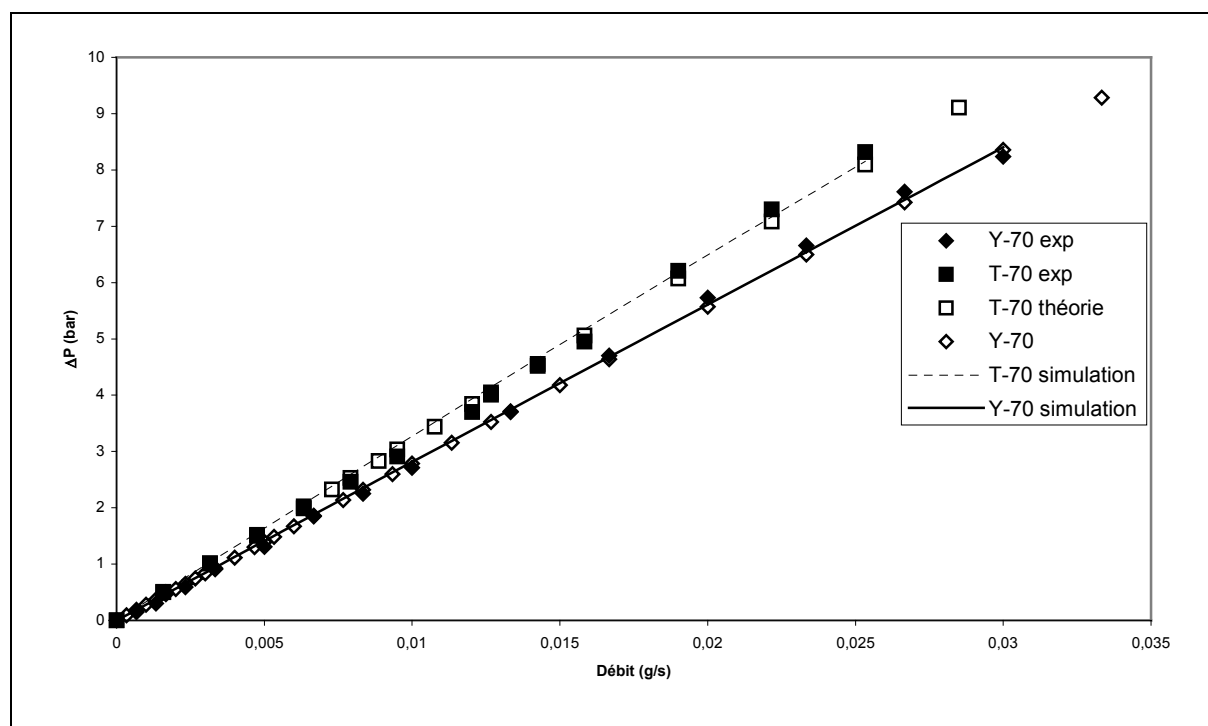


Figure V.1.6 : Perte de charge pour les microréacteurs Y-70 et T-70 en fonction du débit.

Nous notons que l'expression de la perte de charge est toujours une fonction linéaire du débit massique. Il y a peu d'écart entre la théorie et la simulation ($<0,5\%$). Le microréacteur T-70 avec un angle de 90° produit une perte de charge supérieure que le Y-70 avec un angle de 45° .

La raison est simple : la longueur de microcanal du T-70 (0,0497m) est supérieure que la longueur du Y-70 (0,0442m).

Nous venons de voir l'importance de la longueur du microcanal sur la valeur de la perte de charge. Pour le microréacteur Γ -70, il est alimenté par deux microcanaux de longueur différentes : 0,0439m pour Γ -70(a) et 0,053m pour Γ -70(b) (Figure V.1.9). Il y aura donc deux séries de mesures expérimentales pour deux positions du capteur de pression :

- Γ -70(a) : le capteur de pression sera situé avant le microcanal d'alimentation le plus court,
- Γ -70(b) : le capteur de pression situé avant le microcanal le plus long.

Il y aura également deux valeurs théoriques de la perte de charge, une valeur maximale avec $M_{alim} = 3,34$ dans le calcul et une valeur minimale avec $M_{alim} = 2,02$. Les points sont représentés dans la Figure V.1.7.

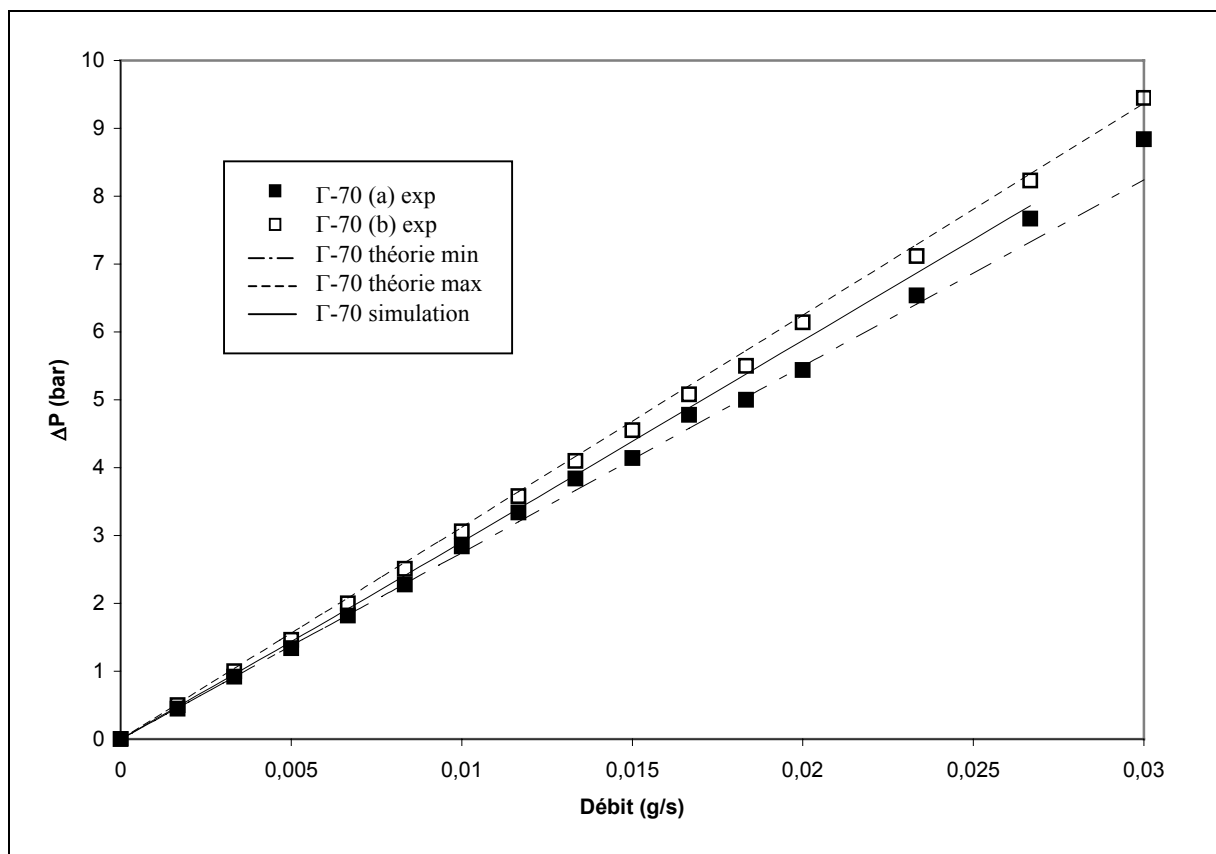


Figure V.1.7 : Perte de charge pour deux positions du capteur de pression pour le microréacteur Γ -70 en fonction du débit.

Les valeurs expérimentales restent cohérentes à la théorie. Les résultats numériques correspondent bien à la moyenne des deux cas théoriques.

Maintenant, comparons l'ensemble des microréacteurs sur un même graphique (Figure V.1.8).

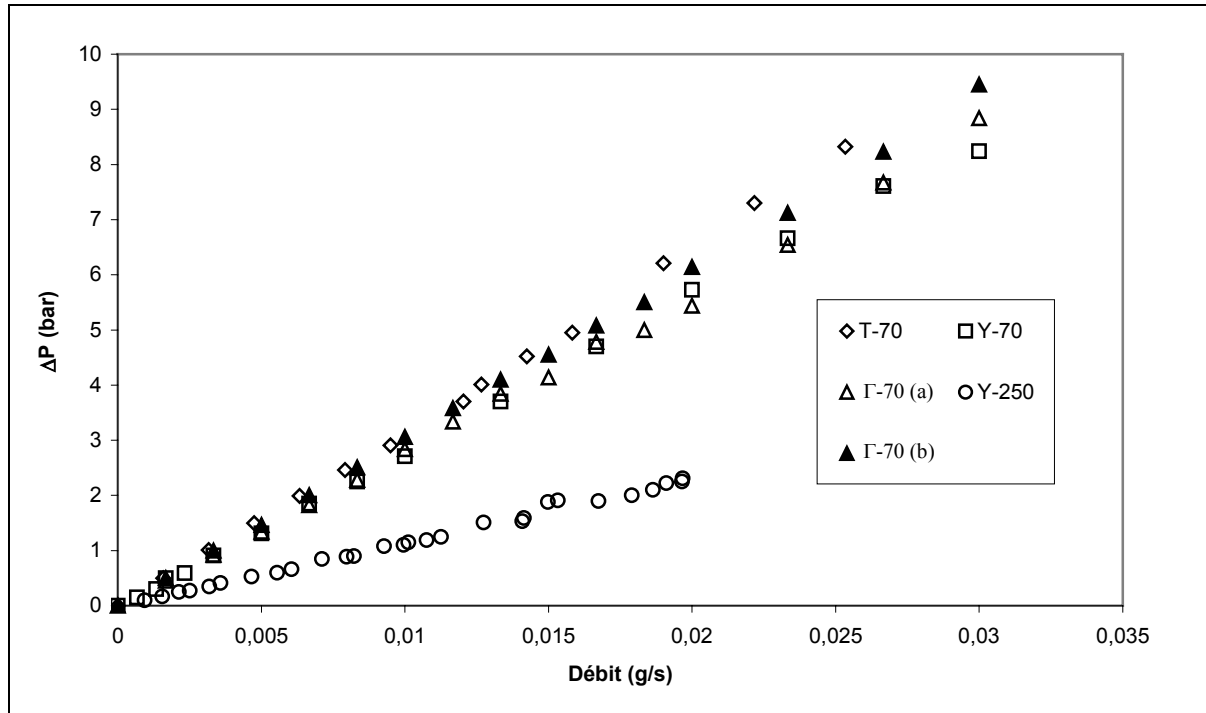


Figure V.1.8 : Perte de charge pour l'ensemble des microréacteurs en fonction du débit.

Le récapitulatif (Figure V.1.8) fait apparaître une hiérarchie dans les valeurs numériques de la différence de pression pour un même débit, le microréacteur T-70 a la plus importante et l'alimentation droite du Γ -70 a la plus faible pour ceux qui ont une même largeur de microcanal. Cette différence ne s'explique pas par un angle d'alimentation différent, mais plutôt par une longueur équivalente de microcanal différent, plus cette longueur est grande, plus les pertes de charge augmentent. Nous savons qu'en régime laminaire, seul le coefficient de frottement est pris en compte en considérant la charge due aux aspérités négligeables. Pour vérifier cette hypothèse, une étude plus poussée sera nécessaire pour déterminer la constance du facteur de frottement. Si celui-ci reste constant en fonction du nombre de Reynolds, nous pourrions considérer que les effets des angles d'alimentation sont négligeables sur la perte de charge des microréacteurs. Par contre, nous voyons clairement l'importance du diamètre hydraulique sur le coefficient caractéristique M et donc sur l'amplitude des pertes de charge. Plus le coefficient M est petit, plus les pertes de charges sont faibles.

III. Analyse du facteur de frottement

Dans la théorie et la relation de Shah et London (éq. V.1.11), le nombre de Poiseuille qui est le produit du nombre de Reynolds et du facteur de frottement est uniquement fonction du rapport de la hauteur sur la largeur du microcanal. Pour une canalisation de dimensions constantes, le nombre de Poiseuille est constant. Maintenant si nous raisonnons en terme de facteur de frottement, il varie inversement proportionnel au nombre de Reynolds. La mesure du facteur de frottement peut se faire expérimentalement par la mesure de la perte de charge et du débit massique. Le but de cette série d'analyses est de déterminer le facteur de frottement pour chaque débit en fonction de la géométrie des microréacteurs, pour comparer dans une dernière étape le nombre de Poiseuille expérimental à sa valeur théorique.

III.1. Détermination théorique

D'après l'expression généralisée de la perte de charge (éq. V.1.7), le facteur de frottement suit l'expression (éq. V.1.15):

$$f = \frac{\Delta p h^3 l^3}{\rho L_c Q^2 (h+l)} = \frac{\Delta p (h+l)}{\rho Q^2 M} \quad (\text{éq. V.1.15})$$

Les deux coefficients de frottement sont donc fonction de la perte de charge et du débit volumique.

Nous pouvons également définir le nombre de Poiseuille expérimental (éq. V.1.17), comme le produit du facteur de frottement (éq. V.1.15) et du nombre de Reynolds (éq. V.1.16) :

$$\text{Re} = \frac{2 \rho Q}{\mu (l+h)} \quad (\text{éq. V.1.16})$$

$$Po = f \cdot \text{Re} = \frac{2 \Delta p h^3 l^3}{Q L_c \mu (h+l)^2} = \frac{2 \Delta p}{Q \mu M} \quad (\text{éq. V.1.17})$$

Nous pouvons simplifier les calculs du facteur de friction et du nombre de Poiseuille en injectant le nombre M constant pour chaque microréacteur.

III.2. Détermination expérimentale

La mesure du facteur de frottement doit se faire en gardant un nombre de Reynolds constant, donc ni le diamètre hydraulique ni la vitesse moyenne ne doivent varier, du début jusqu'à l'extrémité du microréacteur. Pour cela, nous utilisons les microréacteurs de $70\mu\text{m}$ qui possèdent une section rectangulaire constante dans la section d'alimentation et dans le

microcanal central. Pour éviter l'accélération du fluide dans le microcanal central, nous alimenterons seulement par une entrée. L'arrêt d'une pompe ferme le circuit.

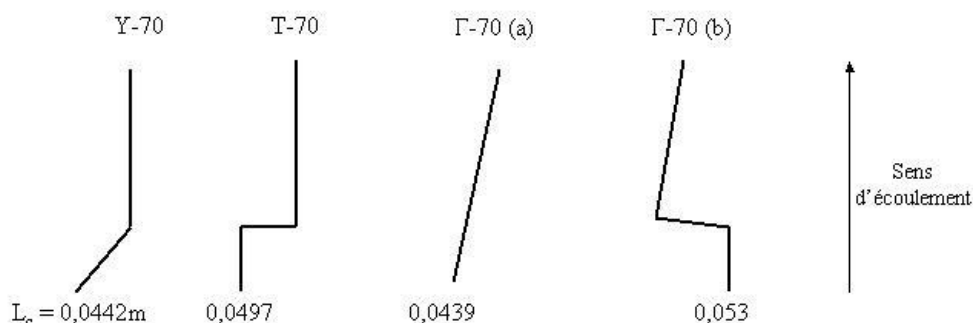


Figure V.1.9 : Forme et longueur caractéristique (en m) de chaque microcanal étudié.

Les microréacteurs sont en silicium/verre, le mesure du Δp se fait pour une gamme de débit donnée dans le Tableau V.1.3. La mesure de la température du fluide (eau déminéralisée) permet d'en déduire la valeur de la masse volumique (kg/m^3) par la relation empirique (éq. V.1.18) (Handbook of Chemistry) :

$$\rho(T) = \frac{83,52}{0,26 \left[1 + \left(1 - \frac{T}{647} \right)^{0,289} \right]} \quad (\text{éq. V.1.18})$$

avec T en Kelvin.

Microréacteurs	Flux (g/s)	ΔP (bar)	Fluide	T°C	D_H (m)	M ($\times 10^{15}$)	L_c (m)	Re
T-70	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	7,2209	0,0497	5-250
Y-70	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	6,421	0,0442	-
Γ -70 (a)	0-0,035	0-9	eau	19-21	$1,575 \cdot 10^{-10}$	6,378	0,0439	-
Γ -70 (b)	-	-	-	-	-	7,729	0,053	-

Tableau V.1.3 : conditions expérimentales et données théoriques pour le calcul du coefficient de perte de charge par frottement et du facteur de friction.

III.3. Diagramme du facteur de friction en fonction du nombre Reynolds

Nous reportons sur la Figure V.1.10 le facteur de frottement en fonction du nombre de Reynolds pour chaque microcanal en prenant pour Po la valeur de 14,21 (Shah et London).

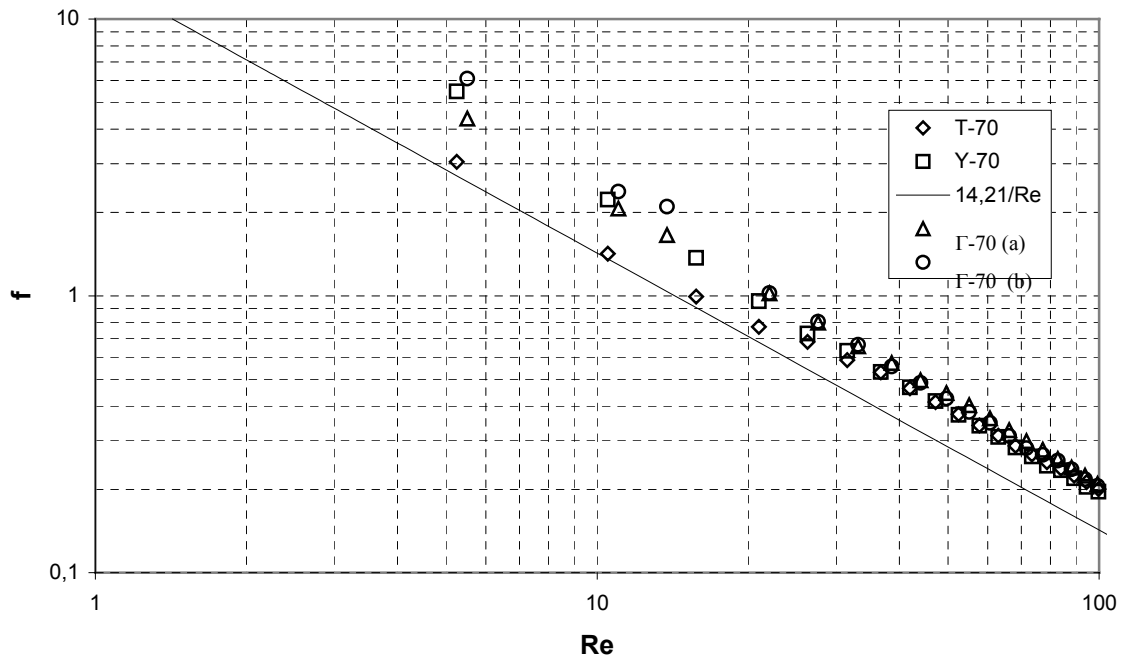


Figure V.1.10 : Diagramme en coordonnée logarithmique du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds.

Il n'y a pas d'influence visible des angles le long du microcanal sur la valeur numérique du facteur de frottement, seule la constante M est importante. Le pourcentage d'erreur sur chaque point est estimé à 12% en ordonnée et 3% en abscisse (cf. Annexe 2).

III.4. Diagramme du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds

Représentons maintenant, le nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds. Le facteur de frottement est multiplié au nombre de Reynolds pour lequel la mesure de la perte de charge et du débit est effectuée. Les résultats sont reportés sur la Figure V.1.11.

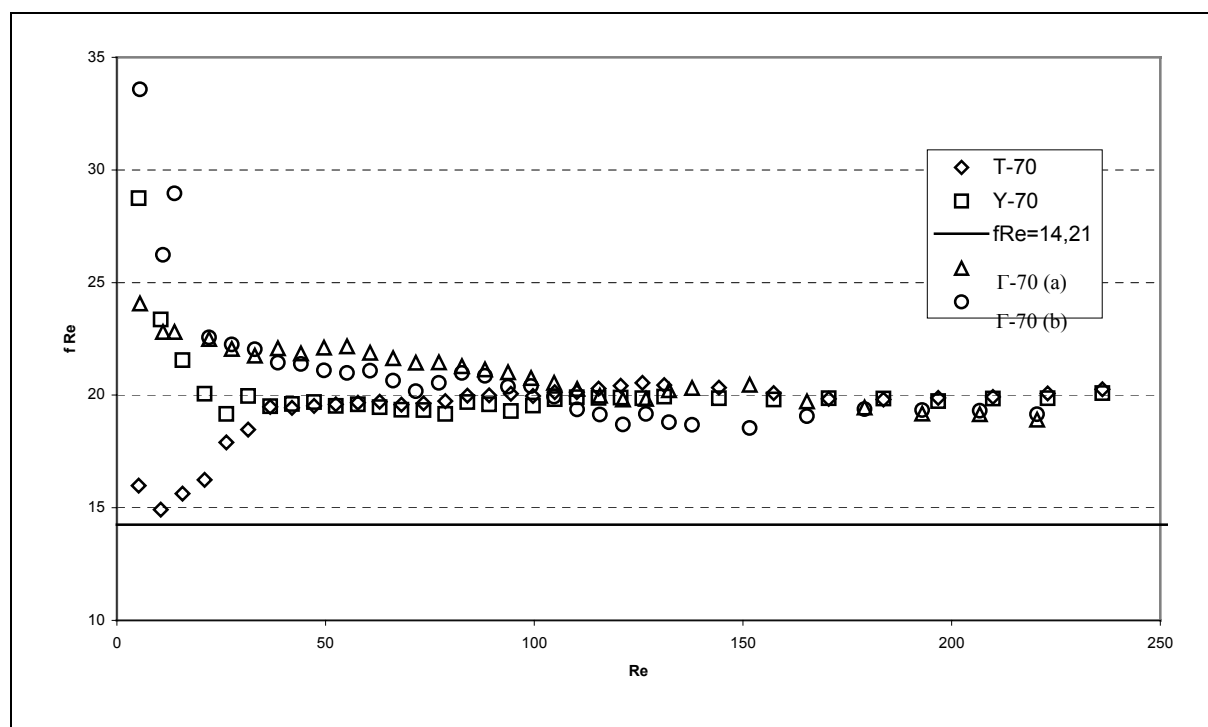


Figure V.1.11 : Nombre de Poiseuille ($f.Re$) en fonction du nombre de Reynolds.

Le nombre de Poiseuille varie faiblement pour atteindre un plateau à partir d'un Reynolds égal à 115. Nous pouvons définir un nombre Poiseuille moyen pour l'ensemble des microréacteurs égal à 19,7. Ce diagramme nous confirme qu'en régime laminaire le nombre de Poiseuille est constant, il n'y a donc pas d'effet visible des aspérités le long du microcanal. Le pourcentage d'erreur prévu pour chaque point est supérieur à 15% sur l'axe des ordonnées et de l'ordre de 2% sur l'axe des abscisses (cf. Annexes.2).

Les résultats expérimentaux sont environ 30% sur-estimés par rapport à la théorie de Shah et London. Cet écart important peut être expliqué par la présence d'une bulle d'air résiduelle située à la connexion des microcanaux d'alimentation. Ainsi l'écoulement serait modifié en réduisant la section de passage, la perte de charge augmenterait alors significativement. Cette erreur de mesure constante se répercute d'une façon régulière sur la totalité des mesures effectuées. Cela met en exergue la difficulté de mesurer précisément une perte de charge à cette échelle avec ce type de géométrie. Il faudrait alors un micro-monocanal simple dont la prise de mesure se ferait de part et d'autre du micro-monocanal.

IV. Conclusion

La mesure des pertes de charge est précise et correcte en régime laminaire. Nous pouvons donc utiliser le capteur de pression comme outil rapide pour la détermination du débit réel en fonction de la géométrie du microréacteur. Nous remarquons également la bonne adéquation

entre les différentes approches théoriques, numériques et expérimentales. La mesure de la vitesse moyenne pourra être comparée à d'autres techniques de mesure non-intrusives de la vitesse tel que la micro-PIV. La méthode de détermination du facteur de frottement et du nombre de Poiseuille est peu précise dans le sens où la petite bulle d'air à cet échelle modifie fortement l'écoulement donc le résultats final. Malgré tout, nous avons pu comparer cet résultats à la littérature existante.

Partie II : Réaction chimique

Cette partie met en avant l'utilisation des microréacteurs en présence de réactions chimiques. Il s'agit d'utiliser les principes de quelques réactions pour caractériser la qualité de mélange pour différentes géométries, et également, de visualiser le comportement du taux de conversion en augmentant la concentration de catalyseur liquide homogène. Nous allons utiliser trois réactions :

- l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique,
- l'estérification de l'acétate de méthyle à partir de l'acide acétique,
- l'estérification de l'acétate de méthyle à partir de l'anhydride acétique.

I. Etude du mélange par l'hydrolyse de l'anhydride acétique

Nous avons décidé de tester l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique. Cette réaction possède plusieurs particularités intéressantes :

- réaction facile à mettre en œuvre à l'échelle pilote,
- les données cinétiques sont connues par une littérature foisonnante, ce qui nous sera d'une grande utilité pour la modélisation numérique de la réaction dans les microréacteurs,
- Cinétiques chimiques lentes ($k = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol.s}$),
- La réaction est exothermique, élévation de 25°C à l'échelle pilote (250 ml d'Ac₂O et 2,5 l d'eau, 40 min).

Par cette réaction, nous voulons rassembler une multitude d'informations sur les performances de mélange.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont travaillé sur l'élaboration de méthodes pour caractériser le mélange dans des microréacteurs, que se soit d'une manière expérimentale ou par approche numérique (Chapitre I). Dans cette étude, il s'agit d'étudier la conversion d'une réaction chimique, l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique. Les réactions chimiques ont le taux de conversion de la réaction conditionné par la qualité de mélange. En effet, l'anhydride acétique est un produit organique qui est partiellement soluble dans l'eau (120g/l à 5°C) mais l'acide acétique formé, quant à lui, est très soluble dans les deux réactifs. Une fois que la réaction chimique est amorcée, une faible quantité d'acide suffit pour

solubiliser la totalité du mélange réactionnel. Dans un réacteur batch, l'agitation est importante pour « fractionner » l'anhydride acétique. Quand l'anhydride et l'eau ne sont pas homogènes, la réaction ne se développe qu'aux interfaces. Cette première étude vise donc à mettre en évidence l'influence de la géométrie des microréacteurs sur le taux de conversion de cette réaction.

L'équation de la réaction s'écrit :



Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse pour information est représenté dans la Figure V.2.1.

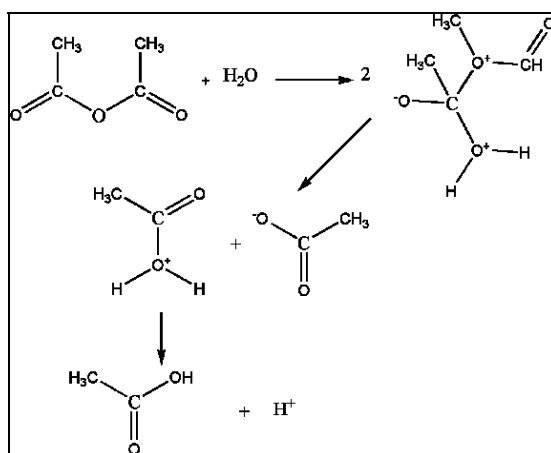


Figure V.2.1 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de l'anhydride anhydride.

La cinétique de réaction est d'ordre 2 et suit une loi d'Arrhenius (Chapitre III). Par conséquent pour augmenter la vitesse de la réaction, nous travaillons avec des liquides purs et avoir une concentration maximale. Pour que le temps de séjour des réactifs soit compatible avec le temps de réaction, les débits des réactifs sont faibles (<15µl/min). Rappelons que nous travaillons en régime laminaire et que par conséquent le mélange se fait uniquement par diffusion de l'anhydride acétique dans l'eau et vice versa. Pour avoir des conditions hydrodynamiques optimales nous décidons de faire une étude préliminaire par simulation numérique. Cette étude consiste à montrer l'influence du rapport des débits d'entrée sur le taux de conversion de la réaction.

1.1. Influence des conditions hydrodynamiques sur le taux de conversion

Nous savons que les deux réactants réagissent mole à mole respectant ainsi la stœchiométrie. Il est possible qu'une variation de l'un des deux débits d'entrée aura une influence sur le taux de conversion final. Les deux réactifs possèdent des masses molaires très différentes, la

concentration molaire de l'eau est cinq fois plus grande que la concentration initiale en anhydride. Suivant les conditions hydrodynamiques, nous pouvons avoir deux configurations initiales particulières :

- Si les débits massiques des deux réactifs en entrée sont égaux, les conditions stœchiométriques de la réactions ne sont pas respectées, il y aura un réactif en excès ($\times 5$ mol) par rapport à l'autre, il y aura 4 moles de réactifs non utilisées,
- Par contre, si les débits molaires sont égaux, l'interface entre les deux réactifs ne se situera pas au centre (sur l'axe y) du microcanal central, alors le mélange par diffusion peut ne pas être performant.

Pour illustrer ces hypothèses, nous réalisons une étude préliminaire par simulation numérique. Elle consiste à faire varier le rapport des débits initiaux et à calculer le taux de conversion en acide acétique pour mettre en évidence un rapport des débits optimal. Il existe un rapport pour lequel les réactants sont en conditions stœchiométriques. C'est à dire que les débits molaires de chaque réactant sont égaux, $F_{eau} = F_{anhydride}$. En effet, nous avons vu que le mélange des deux espèces se fait par diffusion et seulement par diffusion. Mais pour respecter la stœchiométrie, le débit d'eau d'entrée doit être cinq fois supérieur à celui de l'anhydride acétique et par conséquent peut déplacer la position radiale de l'interface entre les réactifs à l'intérieur du microréacteur (Figure V.2.2). Il apparaît alors un autre paramètre clé, la position de l'interface qui découle directement des conditions hydrodynamiques en entrée. Pour réaliser cette étude on définit le paramètre β , qui est le rapport entre le rapport des débits massiques en entrée de chaque réactif sur le rapport des débits massiques qui conditionne la stœchiométrie (éq. V.2.2).

$$\beta = \frac{(Q_{anhydride} / Q_{eau})}{(Q_{anhydride} / Q_{eau})_{stoechiometrie}} = \frac{(Q_{anhydride} / Q_{eau})}{18/103} \quad (\text{éq. V.2.2})$$

Pour illustrer ce phénomène, une représentation des deux configurations du rapport des débits est réalisée. Une configuration où les débits massique sont égaux ($\beta=0,2$) et une autre où les débits molaires sont égaux ($\beta=1$). Les simulations numériques sont réalisées en activant le modèle de diffusion et de réaction.

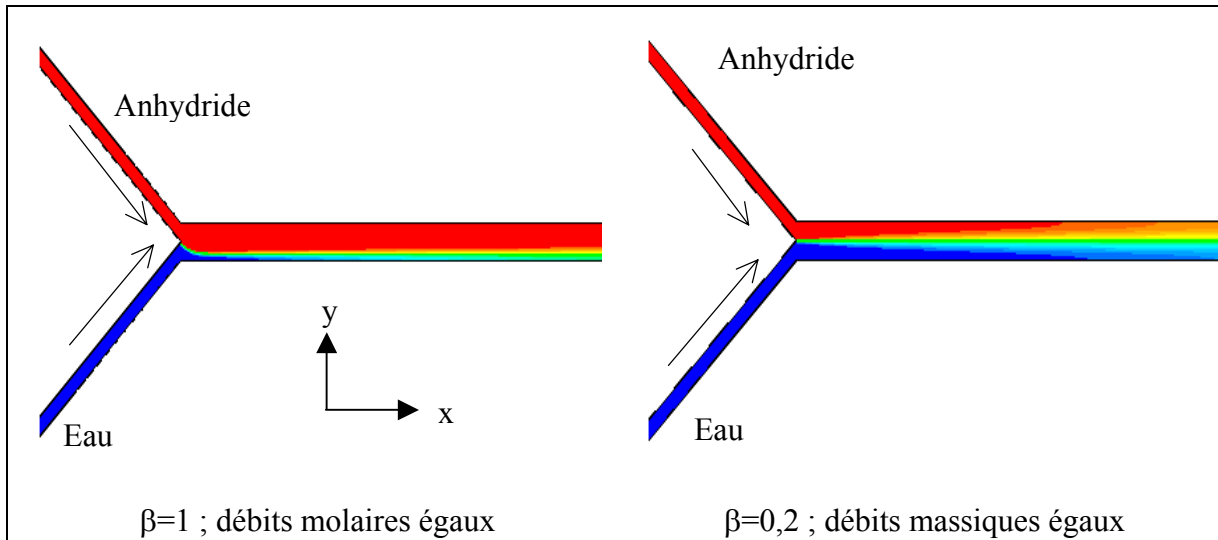


Figure V.2.2 : Modification de la position de l'interface en fonction du paramètre β .

Dans la gamme de nombres de Reynolds considérée (<10), le mélange par diffusion moléculaire entre les deux réactifs (qui débute à l'entrée du microcanal principal, en $x=0$) est localisé dans une région dite zone d'interdiffusion. La Figure V.2.2 décrit, pour deux valeurs du paramètre β , les champs moyens de concentrations en réactifs obtenus numériquement dans le cas d'une configuration de microréacteur en Y avec un angle d'alimentation de 45° . Ces derniers mettent clairement en évidence le fait que la zone d'interdiffusion s'élargit au fur et à mesure que l'on progresse dans le microcanal (x croissant). De plus, il est intéressant de remarquer que l'épaisseur de cette zone, ainsi que sa position au sein du microcanal diffèrent selon la valeur du paramètre β . Ainsi, à la stœchiométrie ($\beta=1$), l'interface entre les deux réactifs ne se situe pas au milieu du microcanal, l'interface se retrouve alors collée sur une paroi du microréacteur, alors que c'est pas le cas pour $\beta=0,2$.

Le taux de conversion de la réaction chimique est calculé numériquement par la relation (éq. V.2.3) :

$$X = \frac{x_{acide}}{\frac{2M_{acide}}{M_{anhydride}}x_{anhydride} + x_{acide}} \quad (\text{éq. V.2.3})$$

Avec M_{acide} et $M_{anhydride}$ les masses molaires (g/mol) et x_{acide} et $x_{anhydride}$ les fractions massiques des produits en sortie du microréacteur obtenus numériquement.

Le paramètre β peut être simplifié en fonction des vitesses moyennes d'entrée de chaque réactif et des masses volumiques, en considérant les sections des microcanaux d'alimentation égales :

$$\beta = \frac{\bar{V}_{0,anhydride} \cdot \rho_{anhydride}}{\bar{V}_{0,eau} \cdot \rho_{eau} \cdot 0,175} \quad (\text{éq. V.2.4})$$

Quelques taux de conversion obtenus par simulation numérique pour le microréacteur Y-70 sont répertoriés dans le Tableau V.2.1 en exemple. Pour calculer la valeur de β , on fixe une vitesse initiale pour l'anhydride acétique et on fait varier celle de l'eau. Les vitesses sont exprimées en m/s en fonction d'un facteur n , correspondant à différentes valeurs des vitesses, ce qui permet de maintenir un rapport des débits constant. Les simulations sont répétées pour le T-70 et le Γ -70.

Y-70					
$\bar{V}_{0,anhydride}$	$\bar{V}_{0,eau}$ (m/s)				
$5 \cdot 10^{-n}$	$10 \cdot 10^{-n}$	$5 \cdot 10^{-n}$	$2,5 \cdot 10^{-n}$	$0,5 \cdot 10^{-n}$	$0,1 \cdot 10^{-n}$
n = 1	0,024	0,036	0,047	0,064	0,025
n = 2	1,16	1,41	1,45	0,808	0,225
n = 3	17,06	19,09	16,35	7,65	1,628
n = 4	84,5	77,56	67,71	36,16	6,78
β	0,094	0,188	0,376	1,882	9,402

Tableau V.2.1 : Taux de conversion pour le Y-70 en fonction des vitesses initiales d'entrée de réactifs (anhydride acétique, eau).

Les simulations numériques sont réalisées pour les trois géométries de microréacteurs (Y-70, T-70, Γ -70), ces microréacteurs ont tous un diamètre hydraulique égal où seul l'angle des microcanaux d'alimentation varie. La Figure V.2.3 montre les résultats obtenus numériquement du taux de conversion de la réaction d'hydrolyse en fonction du paramètre β pour les trois géométries de microréacteurs.

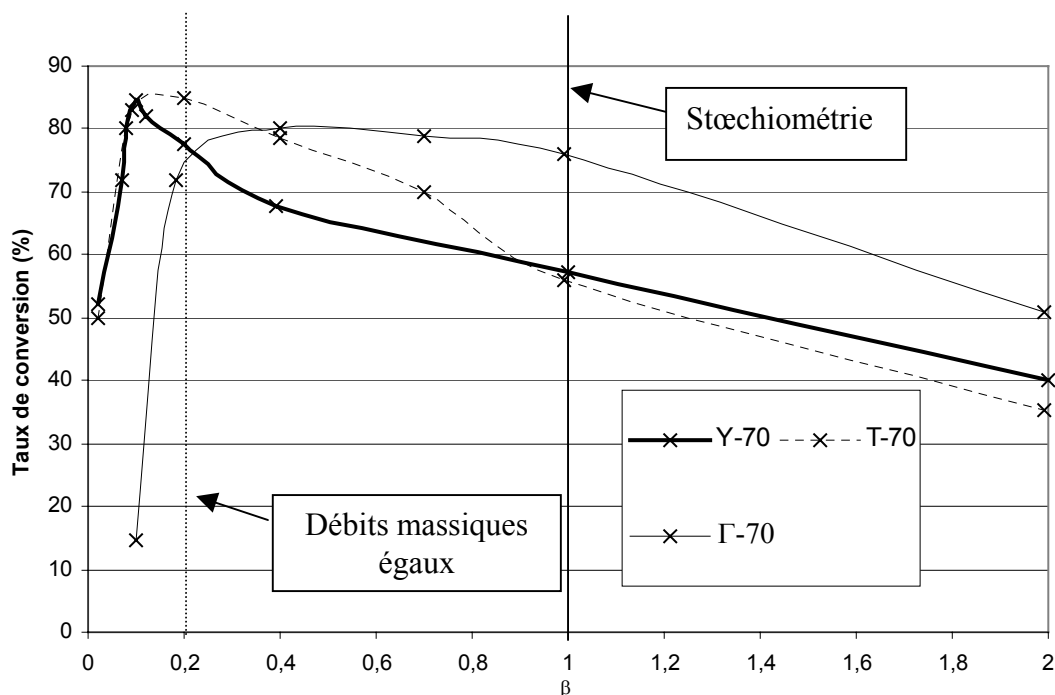


Figure V.2.3 : Evolution du taux de conversion de la réaction en fonction du paramètre β pour trois géométries de microréacteurs.

Quelle que soit la géométrie, il est à noter que :

- le taux de conversion croît rapidement jusqu'à atteindre un maximum (noté β_{max}) puis décroît progressivement en fonction de β ;
- le taux de conversion maximal n'est pas observé à la stœchiométrie ($\beta = 1$) mais pour des valeurs ($\beta < 1$) correspondantes à un excès d'eau.

Pour les microréacteurs Y-70 et T-70, β_{max} est voisin de 0,1 alors qu'il est de l'ordre de 0,5 pour le microréacteur Γ -70. L'objectif de cette étude n'est pas d'expliquer les différences de β_{max} entre les microréacteurs, malgré tout nous pouvons penser que la différence entre le Y-70 et le T-70 peut provenir de la forme du maillage qui diffère à cause de l'angle de connexion des microcanaux d'alimentation. Ainsi, le taux de conversion optimal n'est pas obtenu pour les conditions stœchiométriques, mais est corrélé à la position de l'interface entre les deux réactifs au sein du microcanal. Dans ce cas précis, l'optimum est atteint pour un rapport de débits de réactifs tel que $\beta=0,1$. Le mélange par diffusion moléculaire est plus performant quand l'interface se situe au centre du microcanal. En effet, si la position de l'interface est fortement décalée, le cône de diffusion est réduit, ne mélangeant que partiellement les réactifs. Nous pouvons en conclure après cette étude préliminaire que le résultat du taux de conversion de la réaction chimique est fonction des conditions hydrodynamiques initiales et non des conditions chimiques à la stœchiométrie, pour cette fois la physique est limitante, par

rapport à la chimie. Nous choisissons désormais de déterminer expérimentalement le taux de conversion de cette réaction pour des débits d'entrée égaux.

1.2. Influence de la vitesse d'entrée de l'anhydride acétique sur la taux de conversion

D'après Villermaux, 1991, le taux de conversion d'une réaction chimique est seulement fonction du temps de mise en contact des réactifs entre eux. Pour illustrer cette propriété, nous avons représenté le taux de conversion pour différents rapports des débits d'entrée et pour trois vitesses d'entrée de l'anhydride constantes. Le microréacteur choisi est le Y-70 (Figure V.2.4).

Dans le Tableau V.2.1, on note l'importance de la vitesse initiale d'entrée des réactifs sur le taux de conversion, plus n est grand, plus la conversion est grande. La Figure V.2.4 a pour but de représenter l'impact de la vitesse d'entrée de l'anhydride acétique sur la conversion de la réaction en fonction du paramètre β .

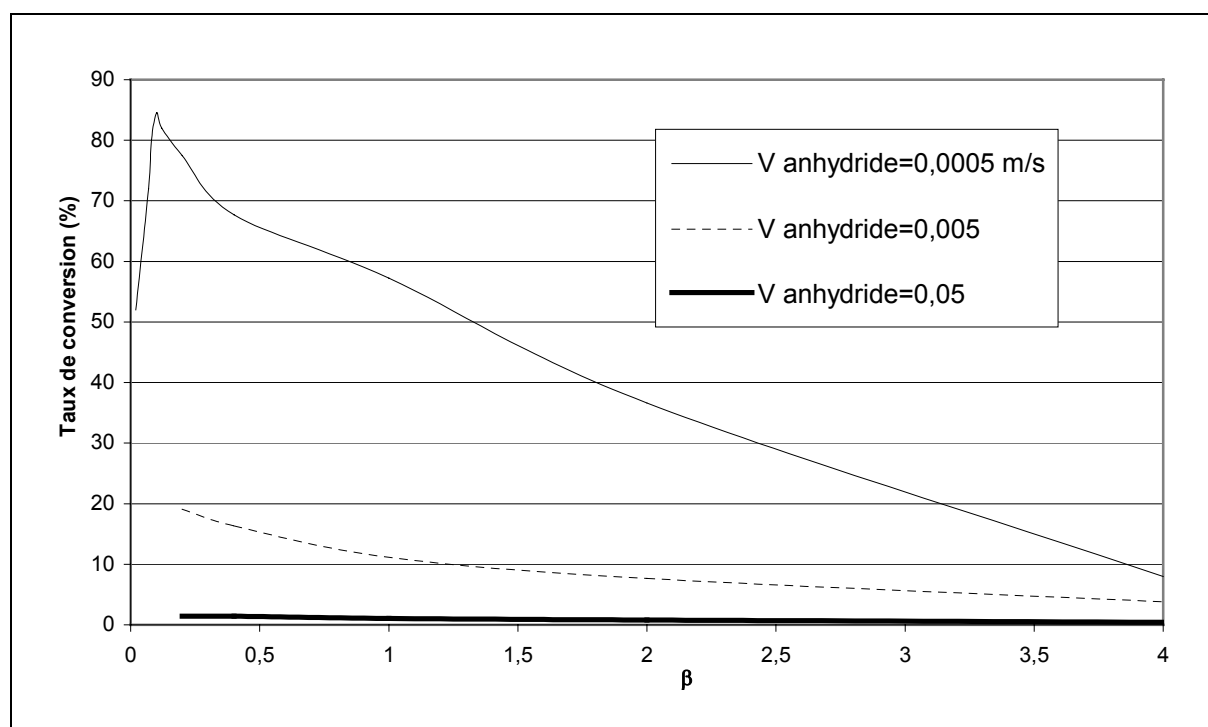


Figure V.2.4 : Evolution du taux de conversion de la réaction en fonction du paramètre β pour trois vitesses initiales en anhydride acétique et pour le Y-70.

Plus la vitesse globale des réactifs augmente plus le taux de conversion de la réaction est faible. Si les vitesses sont trop importantes, les fluides n'ont pas le temps physique de se

mélanger ni de réagir. Ceci explique l'importance du nombre de Peclet (éq. V.2.5), qui caractérise la compétition entre l'advection et la diffusion.

$$Pe = \frac{\bar{V} D_H}{D_{AB}} \quad (\text{éq. V.2.5})$$

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence du nombre de Peclet sur le taux de conversion de la réaction.

1.3. Influence du nombre de Peclet sur la production en acide acétique

Le nombre adimensionnel de Peclet permet de caractériser un système en régime advectif, conditionné par la vitesse de l'écoulement ou en régime diffusionnel. Le Pe fait intervenir la vitesse moyenne des fluides, le diamètre hydraulique du microréacteur et le coefficient de diffusion. Il faut à priori que ce nombre soit le plus faible possible pour que le mélange des deux réactifs puisse se faire dans les meilleures conditions. Cette étude vise à comparer les trois temps caractéristiques qui nous intéressent pour une meilleure connaissance des phénomènes physiques liés à notre problématique, qui sont le temps de mélange, le temps de séjour et le temps de réaction. Il s'agit de faire varier les vitesses d'entrée des réactifs et de relever numériquement le taux de conversion. Les vitesses sont égales pour les deux réactifs. Le Tableau V.2.2 recense les conditions numériques de cette mesure pour le microréacteur Y-250.

Vitesse (m/s)	taux de conversion	Flux d'acide (g/s)	Re	Pe	ln Pe	temps de séjour (s)
1	0,0004271	0,0878	133	54929	10,91	0,03
0,8	0,0005452	0,0896	106,4	43943	10,69	0,04
0,2	0,002703	0,1111	26,6	10985	9,30	0,15
0,08	0,007003	0,1151	10,64	4394	8,39	0,38
0,05	0,011296	0,116	6,65	2746	7,92	0,60
0,009	0,10435	0,1928	1,197	494,4	6,20	3,33
0,004	0,232028	0,1903	0,532	219,7	5,39	7,50
0,002	0,3753	0,1535	0,266	109,8	4,70	15,0
0,0008	0,571	0,0927	0,1064	43,94	3,78	37,5
0,0006	0,629	0,0763	0,0798	32,96	3,50	50
0,0001	0,899	0,0167	0,0133	5,49	1,70	300
0,00006	0,965	0,01	0,00798	3,30	1,19	500

Tableau V.2.2 : Récapitulatif des simulations numériques pour montrer l'influence du nombre de Peclet sur le taux de conversion et sur le flux d'acide produit.

Dans la Figure V.2.5, nous traçons le flux d'acide produit lors de cette réaction et le taux de conversion de la réaction en fonction de nombre de Peclet. Le flux d'acide est le produit du débit total par la fraction d'acide en sortie du microréacteur.

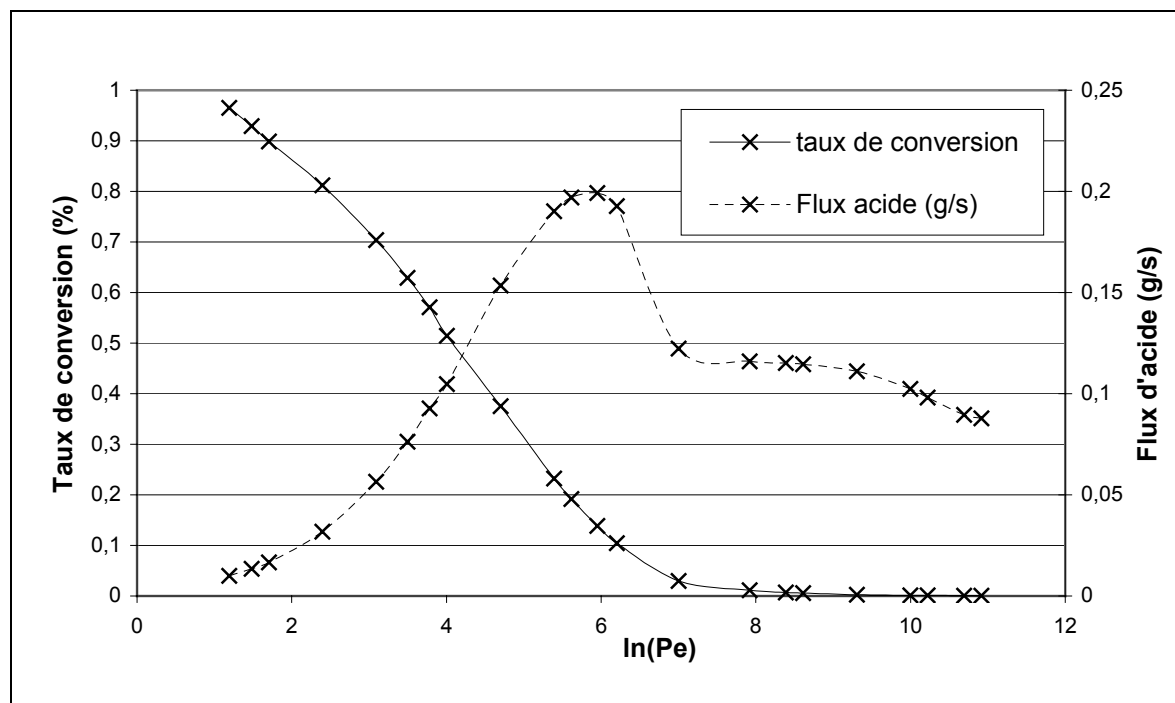


Figure V.2.5 : Evolution du taux de conversion et du flux d'acide en fonction du nombre de Peclet.

A partir d'une valeur limite du nombre de Peclet, le temps de séjour des réactifs est trop court pour qu'ils réagissent ($T_p < 1s$). Au delà, la réaction a le temps de progresser jusqu'au maximum de conversion. Notons également que le flux massique en acide passe par un maximum de production.

Les études précédentes ont permis d'utiliser l'outil numérique afin d'optimiser les paramètres expérimentaux de la réaction. L'étude de l'influence du rapport des débits d'entrée des réactifs a montré que le taux de conversion est maximal quand l'interface se situe au centre du microcanal, donc quand les débits massiques des deux réactifs sont égaux.

Le temps de séjour est le paramètre clé de chaque réaction chimique, l'étude du nombre de Peclet sur le taux de conversion le prouve. Nous savons que ce temps doit être supérieur à 1s pour le microréacteur Y-250.

Les conditions expérimentales seront :

- les deux débits massiques identiques
- le temps de séjour supérieur à 1s.

1.4. Influence de la géométrie des microréacteurs sur le taux de conversion

D'après l'étude de Chakraborty et al., 2003, le taux de conversion de la réaction ne dépend que du temps de séjour, du temps de mélange et du nombre de Damköhler. Par une approche mathématique de résolution des équations de réaction-convection-diffusion, il est parvenu à obtenir l'allure du taux de conversion pour différent temps de mélange des réactifs dans un microcanal de section carrée (Figure V.2.6).

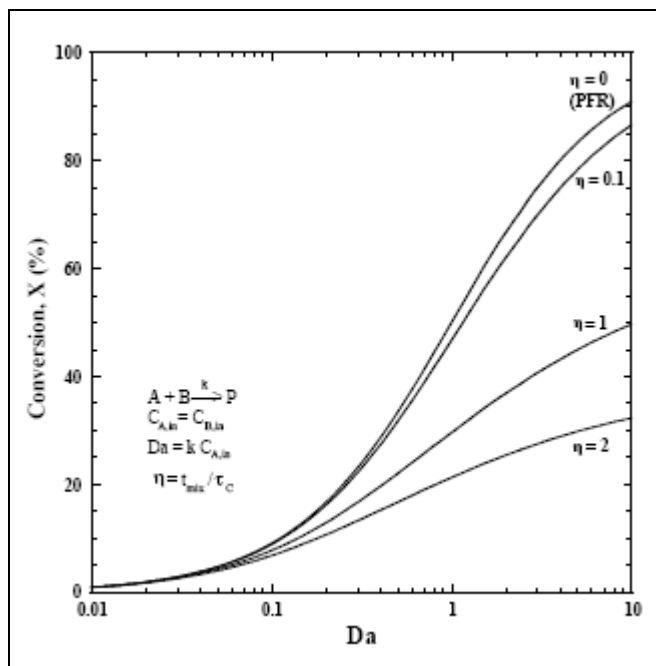


Figure V.2.6 : Evolution du taux de conversion en fonction de Da [Chakraborty, 2002].

η est le rapport du temps de mélange ($t_m = \frac{d_l^2}{D_{AB}}$) et du temps de séjour ($T_p = \frac{L}{v}$), pour un même temps de séjour, le taux de conversion est relatif au temps de mélange, plus le temps de mélange sera court, plus la conversion sera grande. Nous voulons donc identifier les performances de mélange en fonction du taux de conversion de la réaction. Le nombre de Damköhler s'écrit $Da = T_p k C_{anhydride,0}$ pour une cinétique d'ordre 2 ($k = 8,90.10^{-5}$ l/mol.s).

1.4.1. Etude numérique

L'étude du taux de conversion de la réaction chimique permet de mettre en évidence les différentes évolutions de celui-ci pour les différents microréacteurs étudiés ; six microréacteurs sont ainsi comparés entre eux (Y-10, Y-100, Y-250, Y-70, T-70, Γ -70).

Les données numériques de la simulation sont répertoriées dans le Tableau V.2.3.

Microréacteurs	Vitesses initiales (m/s)	Temps de séjour (s)	Taux de conversion (%)
10-45°	0,1-0,0003	0,3-100	1,97-97
100-45°	"	"	8,36-97,5
250-45°	"	"	0,17-90
70-45°	0,01-0,0006	1,5-50	0,5-90
70-90°	"	"	"
70-alim90°	"	"	"

Tableau V.2.3 : Données numériques de l'influence du temps de séjour sur le taux de conversion pour six microréacteurs différents.

Les volumes de chaque maille de calcul pour l'ensemble des microréacteurs sont identiques. Nous voulons montrer l'influence de la géométrie par rapport au taux de conversion, la géométrie des microréacteurs se diffère par rapport à la largeur du microcanal central (10, 70, 100, 250 μm) et par rapport à l'angle des microcanaux d'alimentation (45, 90°). Les résultats de ces simulations sont représentés dans le Figure V.2.6.

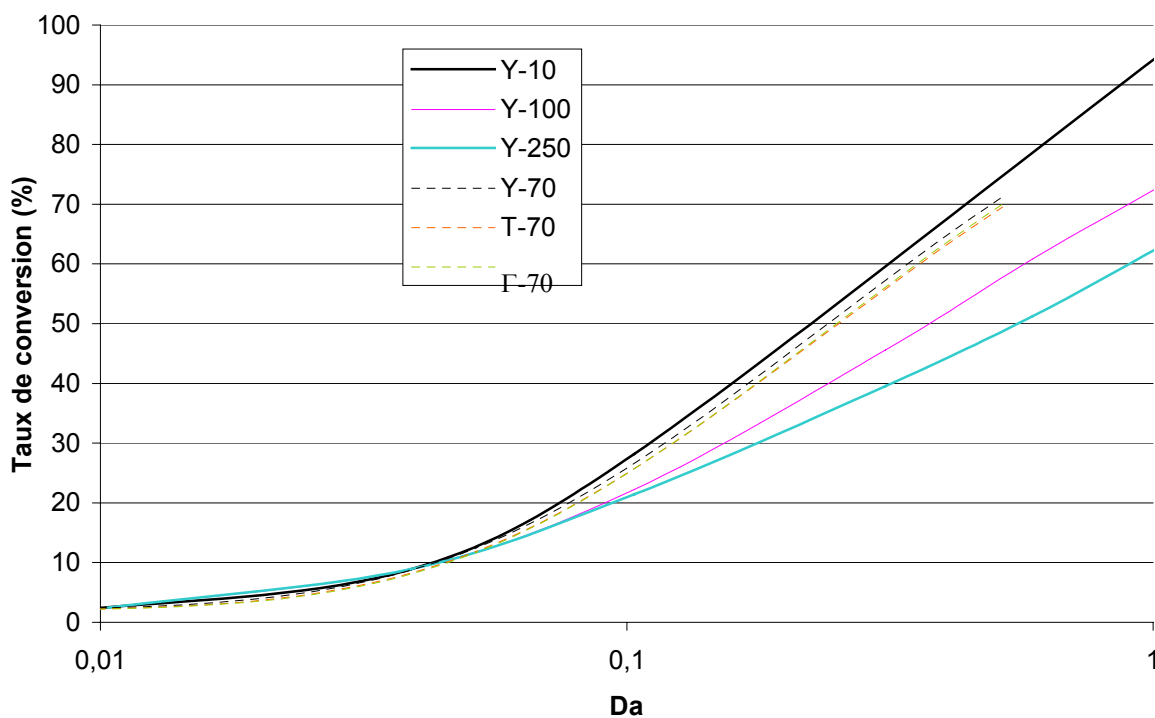


Figure V.2.6 : Influence de Da sur le taux de conversion pour plusieurs configurations de microréacteurs.

Les comparaisons des microréacteurs se feront pour un temps de séjour donné, c'est à dire un Da constant. Nous voyons clairement que la variation de l'angle des microcanaux d'alimentation a très peu d'influence sur le taux de conversion. Le résultat est largement plus sensible à la largeur du microcanal central où a lieu la réaction. En effet, le temps de mélange est directement lié à la demi-largeur au carré du microcanal central. Le mélange est alors plus performant pour une petite largeur de microréacteur. La variation du taux de conversion suit la même évolution pour tous les microréacteurs étudiés. On note aussi la faible différence entre les microréacteurs de 70 et de 10 μ m de large. Ces résultats rejoignent les conclusions tirées de la littérature, plus la largeur du microcanal est petite, mieux le mélange se fera et donc, plus grand sera le taux de conversion.

I.4.2. Etude expérimentale

L'étude expérimentale est réalisée à partir de quatre microréacteurs en PDMS. Les liquides (eau et anhydride acétique) sont véhiculés par un pousse seringue dont les débits volumiques sont égaux. La technique de mesure du taux de conversion (éq. V.2.10) obtenu par CPG est commentée dans le Chapitre III.

$$X = \frac{S_{acide}}{\frac{M_{acide}}{K_1 M_{anhydride}} S_{anhydride} + S_{acide}} \quad (\text{éq. V.2.10})$$

L'anhydride acétique est introduit dans une entrée du microréacteur parallèlement à l'eau distillée. La réaction a lieu au contact des deux liquides et le taux de conversion est mesuré en sortie du microréacteur. Les produits sont purs, donc la concentration initiale en eau est de 55,55 mol/l et de 10,55 mol/l pour l'anhydride. Pour chaque débit volumique, le taux de conversion est mesuré trois fois jusqu'à sa stabilisation. En effet, lors d'un changement de débits, il faut attendre plusieurs minutes pour être en régime stationnaire, le fait de prendre des mesures régulières du taux de conversion permet de diminuer l'incertitude du résultat. Le récepteur en sortie du microréacteur est rempli aléatoirement d'acétone, solvant de la CPG, qui solvate l'eau et empêche la réaction de continuer (température $\approx 0^\circ\text{C}$). Le temps de la prise d'essai varie de 3 à 90 min suivant le débit. Les microréacteurs étudiés sont les Y-70, T-70, Γ -70 et Y-250. La fragilité des microréacteurs en PDMS n'a pas permis d'étudier le Y-10 trop sensible aux pertes de charge, la résistance des microréacteurs en PDMS est de l'ordre de quelques bars ($\approx 3\text{bar}$) et la petite largeur du microcanal central (10 μ m) nécessite un gradient

de pression plus élevé. Le Figure V.2.7 représente les valeurs du taux de conversion en fonction du débit volumique total ($\mu\text{l}/\text{mn}$).

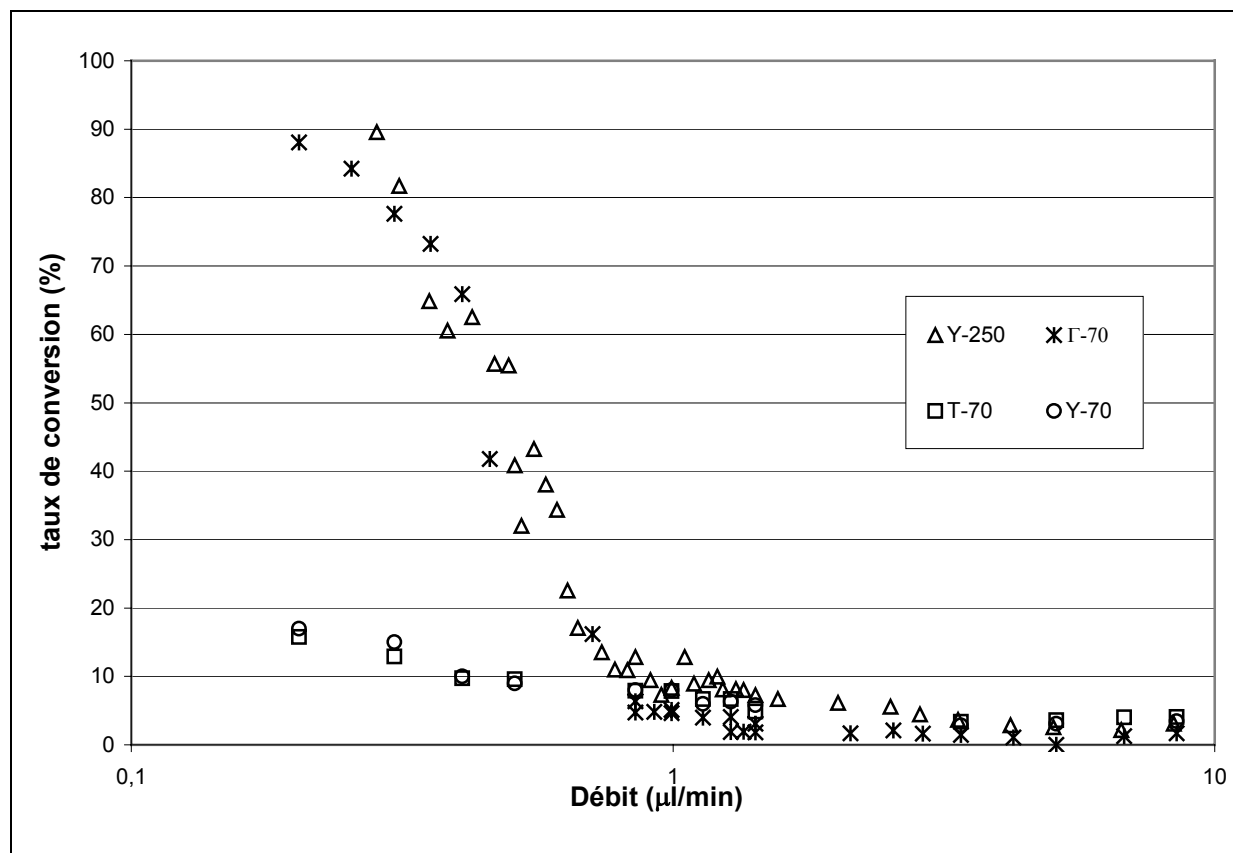


Figure V.2.7 : Taux de conversion en fonction du débit volumique en sortie pour plusieurs microréacteurs.

Pour un débit équivalent, le Γ -70 et le Y-250 ont des courbes du taux de conversion équivalentes. En effet, le Y-250 possède un volume plus grand que le Γ -70, la vitesse sera plus faible et par conséquent un temps de séjour plus long. La représentation du taux de conversion en fonction du débit volumique n'est donc pas adaptée pour illustrer l'influence de la géométrie du microréacteur sur la qualité de mélange.

Nous représentons alors sur le même graphique (Figure V.2.8) les points expérimentaux correspondant à la valeur du temps de conversion en fonction du temps de séjour des réactifs dans le microcanal central et les résultats obtenus numériquement pour deux microréacteurs (Γ -70, Y-250).

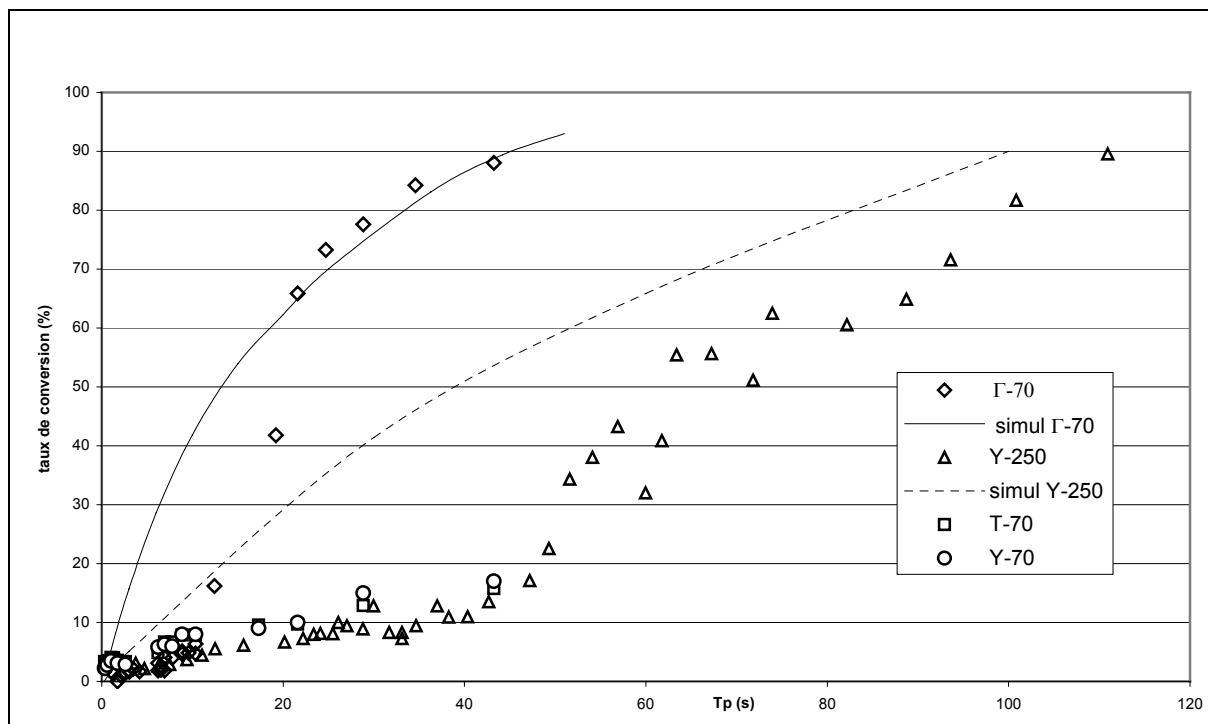


Figure V.2.8 : Taux de conversion en fonction du temps de séjour des réactifs pour plusieurs microréacteurs.

Avant toutes interprétations des résultats, nous représentons également le taux de conversion en fonction du nombre de Damköhler pour deux microréacteurs étudiés (Figure V.2.9).

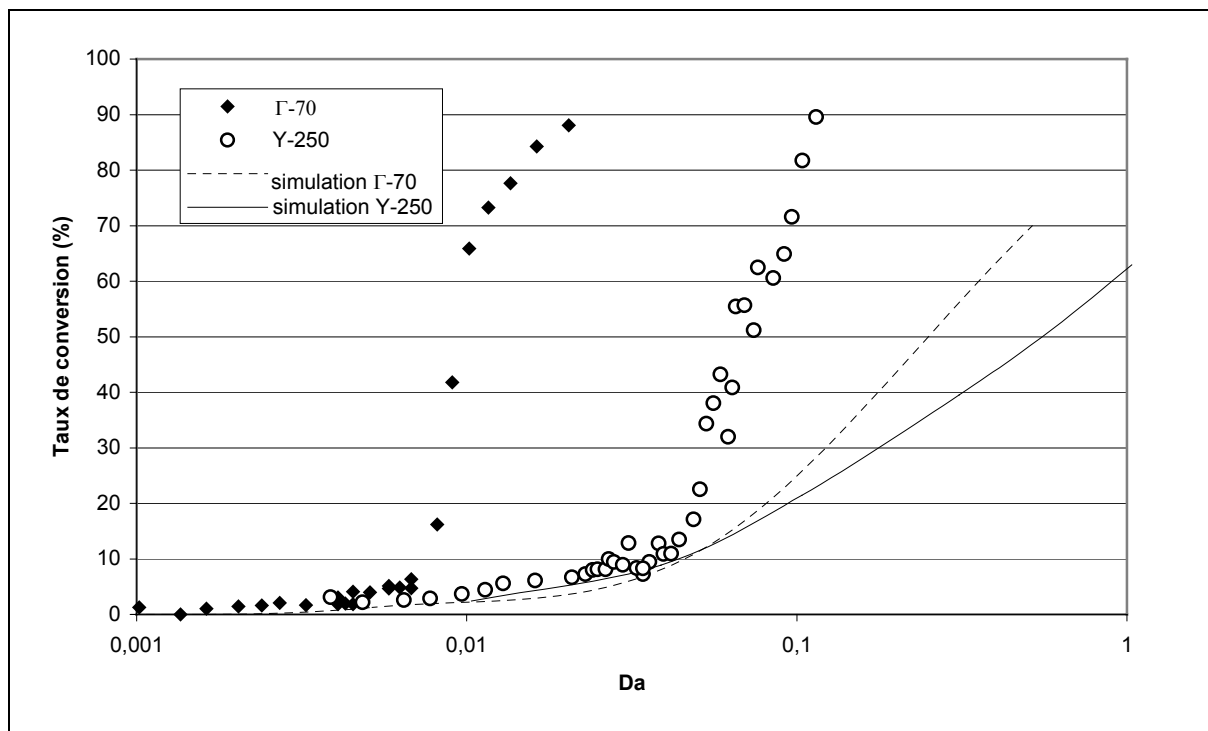


Figure V.2.10 : Taux de conversion expérimental et numérique de la réaction en fonction du nombre de Damköhler, pour deux microréacteurs.

L'évolution du taux de conversion est fonction du temps de séjour et de la qualité du mélange. Le Γ -70 celui qui a un microcanal d'alimentation qui se connecte dans le microcanal central est beaucoup plus efficace que les autres (Y-70 et T-70). Les deux réactifs ont certainement des difficultés à se solubiliser. Pour expliquer, la différence notable des résultats obtenus entre les différentes géométries, une étude visuelle est réalisée au niveau de la jonction pour identifier ce phénomène. Des observations au microscope permettront de visualiser l'interface entre les deux réactifs, dans les microréacteurs Y-70 et T-70, l'interface se situe au centre du microcanal central où a lieu la réaction chimique, tandis que le microréacteur Γ -70, il ne possède pas d'interface au centre. Il y a alternance de gouttes d'eau et de gouttes d'anhydride, la taille des gouttes dépend des débits d'entrée, plus le débit est élevé, plus les gouttes sont grandes. On observe également une diminution de la taille de ces gouttes au fur et à mesure que les réactifs s'écoulent dans le microcanal central. La réaction chimique aux interfaces des gouttes solubilise bien les réactifs, et ainsi les gouttes disparaissent. Les mesures de visualisation sont effectuées à partir d'une caméra CCD (9,26 images/s) et d'un microscope Zeiss muni d'un objectif de 20 \times . L'eau est colorée par du rouge de méthylène concentré.

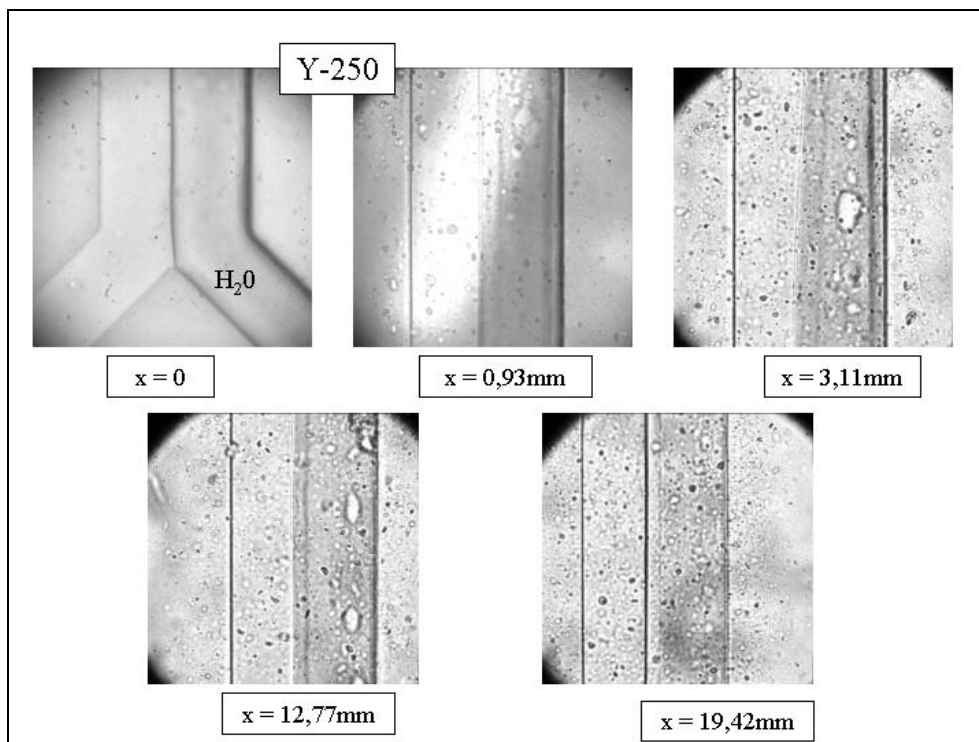


Figure V.2.11 : Visualisation de l'interface pour le Y-250 à différentes positions axiales (mm).

Dans le Y-250, le T-70 et le Y-70 l'interface est située au centre du microcanal et reste dans cette configuration. Le mélange n'est donc pas performant. Les images des microréacteurs T-70 et Y-70 n'ont pu être réalisées par manque de temps, mais ce phénomène a été néanmoins observé par le microscope.

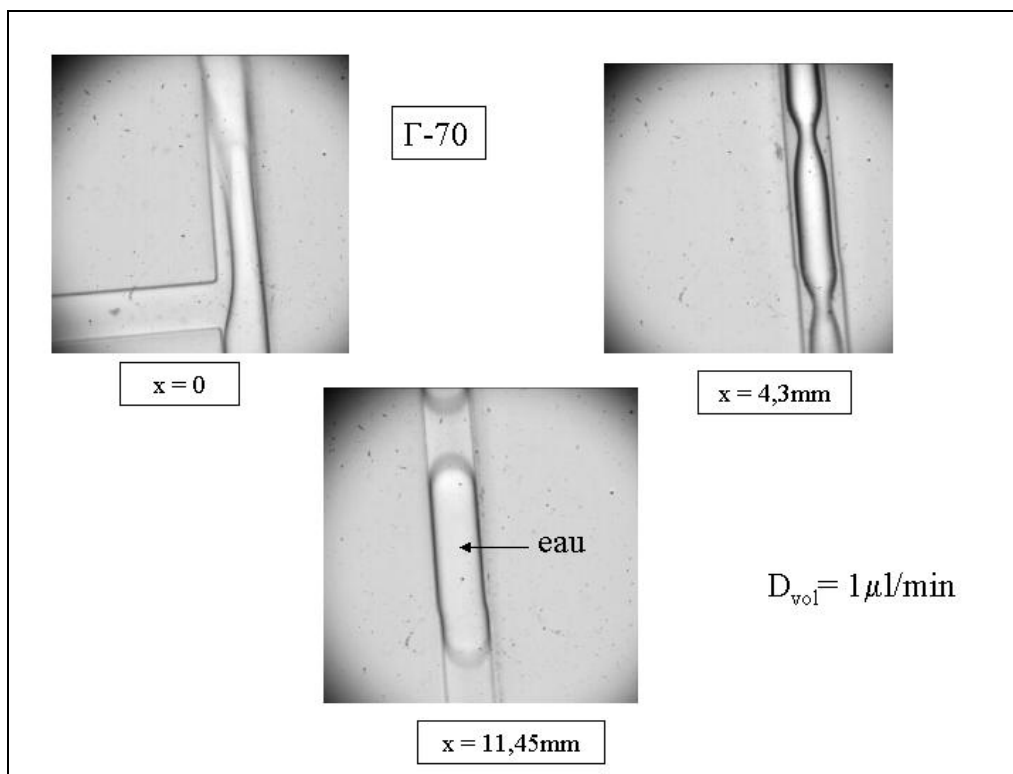


Figure V.2.12 : Visualisation de la formation des gouttes pour le Γ -70.

Nous pouvons en conclure que la qualité de mélange des réactifs est plus importante dans le Γ -70 que pour les autres microréacteurs pour cette réaction chimique. A l'intersection ($x=0$), les deux liquides se mélangent, l'eau glisse à l'intérieur de l'anhydride acétique ($x=4,3\text{mm}$) et se fragmente pour donner des gouttes ($x=11,45\text{mm}$).

Si nous devons faire un bilan global de ces trois dernières courbes, nous commenterons plusieurs points :

- les microréacteurs Y-70 et T-70 ont une performance équivalente, donc pas d'influence des angles des microcanaux d'alimentation. L'évolution du taux de conversion fait penser que la progression du mélange entre les réactifs se fait petit à petit. L'acide solubilise à l'interface puis diffuse à partir du centre. Cette étape de diffusion est très lente et peut expliquer la différence avec le Γ -70. Les simulations

numériques ne prennent pas en compte le phénomène de solubilité partielle. Les points expérimentaux ont l'air de suivre l'évolution du taux de conversion du Y-250 qui possède une largeur de microcanal central plus grande, et peut permettre ainsi d'augmenter le temps de séjour pour atteindre plus de 100 secondes.

- Le microréacteur Y-250, plus volumineux permet d'avoir des temps de séjour plus importants. Nous voyons que pour un même débit, il est aussi performant que le Γ -70, mais la vitesse moyenne est moins rapide. Mais pour un temps de séjour identique, nous voyons qu'il n'y a pas d'influence de la largeur du microcanal sur ce type de réaction. L'écart entre la simulation et les points expérimentaux s'explique par la difficulté de modéliser le phénomène de solubilité dans cette réaction car elle varie au cours de la réaction.
- Dans le microréacteur Γ -70, le taux de conversion augmente brusquement d'une manière uniforme. « La qualité de mélange peut-il être la catalyseur de la réaction ». Il y a alternance d'eau et d'anhydride acétique, et la taille des gouttes est fonction du temps de séjour. Plus les gouttes d'eau sont fractionnées, mieux elles se dissolvent dans l'anhydride en présence d'acide. L'écart avec le résultat obtenu par simulation s'explique par la difficulté de modéliser ce phénomène en début du microréacteur, par contre les points expérimentaux et la courbe numérique se rejoignent pour un temps de séjour de 20 secondes.

1.5. Conclusion

L'étude du mélange des différents microréacteurs par l'analyse du taux de conversion de l'hydrolyse de l'anhydride acétique n'a pas été très simple. Nous nous sommes heurtés aux phénomènes très complexes de la solubilité des réactifs très difficile à modéliser, mais avec plus de temps, peut être que ce phénomène aurait pu être modélisé par CFD. Dans tous les cas, les points expérimentaux ont montré que le microréacteur Γ -70 était le plus performant pour cette réaction, pour laquelle le mélange des réactifs est une étape très importante pour obtenir un taux de conversion satisfaisant. Cette série d'expériences nous montre l'importance de réaliser en parallèle une étude numérique et une étude expérimentale. La modélisation numérique de cette réaction n'est pas considérée comme un échec, mais juste comme un tremplin pour réaliser cette fois-ci la modélisation de réaction chimique dont les réactifs sont initialement parfaitement solubles.

II. Utilisation des microréacteurs pour accélérer une réaction d'estérification

La réaction d'estérification est une réaction chimique très étudiée depuis toujours. Elle intrigue par son équilibre thermodynamique : « y-a-t-il un moyen physique d'augmenter l'équilibre thermodynamique ». En théorie non, car cet équilibre est propre à la concentration des espèces présentes et fonction également de leur coefficient d'activité pour des solutions concentrées. Mais cette réaction est souvent utilisée pour la synthèse d'esters très utiles pour la fabrication de polymères, spécialement utilisés dans les industries du textile et les industries chimiques. C'est une réaction lente, équilibrée dont le rendement n'excède pas 70%. Dans le cas usuel, la réaction se fait à partir d'un réacteur discontinu avec une colonne à distiller (distillation réactive) ; où le but est de séparer l'ester aussitôt qu'il s'est formé, souvent plus volatil que les réactifs. Mais la distillation est peu efficace car la formation d'eau favorise les équilibres azéotropiques. L'idée de cette étude est de synthétiser un ester à partir d'un microréacteur en utilisant des produits purs en absence de solvant, très coûteux pour l'industrie chimique. En effet, pour augmenter le rendement, les industriels additionnent un réactif très largement en excès par rapport à l'autre. En général l'acide est le produit en défaut et ne dépasse pas 10% massique de la quantité stœchiométrique. Le mécanisme réactionnel impose un milieu acide pour favoriser l'attaque électrophile, la réaction en présence d'acide fort tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide iodique devient alors plus rapide mais exothermique. Il devient obligatoire de contrôler la température et la qualité de mélange afin d'éviter les points chauds. Nous comprenons alors l'intérêt des microréacteurs qui visent à diminuer les risques liés à un emballement de la réaction par un contrôle de la température. Dans le cas industriel, la fraction massique d'acide fort ne dépasse pas 1% massique pour des raisons de sécurité. Le but de cette étude est d'augmenter la concentration initiale en acide fort afin d'augmenter la vitesse de la réaction. Ainsi, nous pouvons espérer obtenir des temps de réaction plus courts, un procédé moins coûteux en solvant (réactif en excès) et plus sûr.

Nous aborderons deux réactions d'estérification différentes, qui se font en phase liquide et dont les réactifs sont totalement solubles entre eux, il s'agit d'étudier la synthèse d'acétate de méthyle par de l'acide acétique et par de l'anhydride acétique. Cette dernière réaction a la particularité d'être violente et fortement exothermique en présence d'une concentration élevée d'acide fort.

Pour ces réactions chimiques, nous supposons que le mélange sera optimum quand l'interface est au centre du microcanal. Il n'y aura pas de simulation numérique préliminaire pour le démontrer car nous ne connaissons pas parfaitement les données cinétiques des réactions.

II.1. Réaction d'estérification à partir de l'acide acétique et du méthanol

II.1.1. Contexte de l'étude

Cette étude s'inspire des travaux de Rönnback et al., 1997 qui regardent l'influence de la fraction massique en acide iodique (0,05-10%) sur le rendement et le temps de réaction en fonction de la température du milieu réactionnel. Dans notre cas, nous nous limiterons à réaliser cette réaction à température ambiante pour plusieurs concentrations initiales d'acide sulfurique concentré (0,01-7%). Une trop forte concentration en acide sulfurique détruit les protons en réagissant avec l'alcool pour former à partir du méthanol du diméthyl sulfate (DMS). L'enthalpie de réaction en absence de catalyseur est de -35 kJ/mol.

II.1.2. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel est composé grossièrement de deux étapes importantes, tout d'abord, il y a formation de l'espèce réactive AcOH_2^+ en présence d'un proton, puis réaction avec le méthanol pour donner de l'acétate de méthyle, de l'eau et le proton qui se régénère. Pour plus de détails, le mécanisme réactionnel est montré en Figure V.2.13.

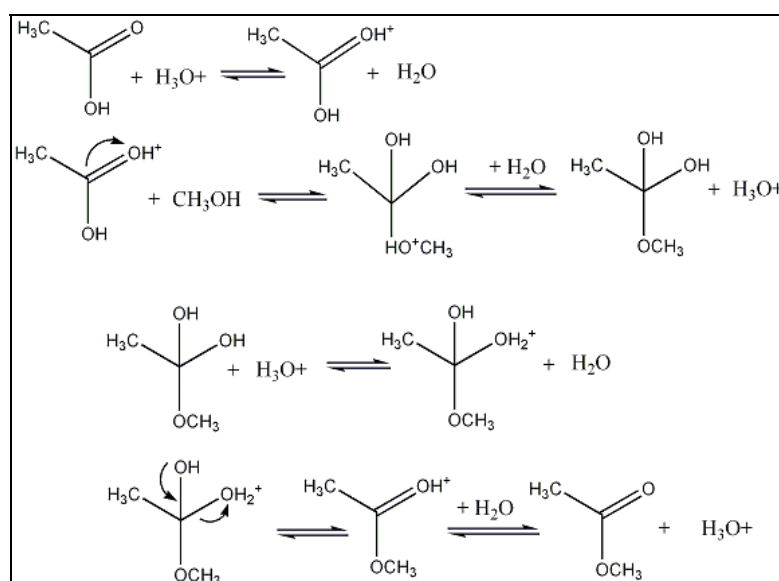
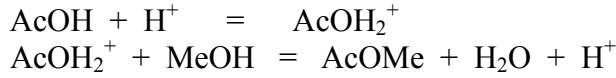


Figure V.2.13 : Schéma réactionnel de l'estérification de l'acétate de méthyle à partir de l'acide acétique.



A partir des deux étapes importantes, on a :

$$K = \frac{[\text{AcOH}_2^+]}{[\text{AcOH}][\text{H}^+]} \quad (\text{éq. V.2.11})$$

$$K_T^\circ = \frac{\gamma_{\text{AcOMe}} [\text{AcOMe}] \gamma_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]}{\gamma_{\text{AcOH}} [\text{AcOH}] \gamma_{\text{MeOH}} [\text{MeOH}]} = \frac{\gamma_{\text{AcOMe}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{AcOH}} \gamma_{\text{MeOH}}} \cdot \frac{[\text{AcOMe}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}] [\text{MeOH}]} = C \cdot K' \quad (\text{éq. V.2.12})$$

L'expression de ces deux constantes nous permet d'établir une loi cinétique (établit en modèle batch) en fonction de la concentration en acide fort. Avec l'expression de la vitesse (éq. V.2.13) qui conduit à l'expression (éq. V.2.14),

$$\frac{d[\text{AcOMe}]}{dt} = k_1 [\text{AcOH}_2^+] [\text{MeOH}] - k_{-1} [\text{AcOMe}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+] \quad (\text{éq. V.2.13})$$

$$\frac{dX}{dt} = [k_1 K - k_{-1} K'] [\text{AcOH}]_0 [\text{H}^+]_0 (1 - X) (\theta_B - X) \quad (\text{éq. V.2.14})$$

L'équation (éq. V.2.14) montre que la vitesse peut être accélérée en augmentant la concentration d'acide sulfurique.

II.1.3. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont réalisés à partir des microréacteurs en PDMS. Les liquides sont véhiculés par un pousse seringue. Les débits volumiques de chaque fluide sont égaux. Il s'agit d'étudier dans un premier temps, l'influence de la géométrie des microréacteurs pour une fraction massique en acide constante sur le taux de conversion de la réaction (éq. V.2.15) obtenu par CPG.

$$X = \frac{S_{\text{acide}}}{\frac{K_2 M_{\text{acide}}}{M_{\text{acétate}}} S_{\text{acétate}} + S_{\text{acide}}} \quad (\text{éq. V.2.15})$$

Dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence de la fraction massique en acide sulfurique sur le taux de conversion. L'acide sulfurique concentré est mélangé à l'acide acétique pur dans un flacon dont la fraction massique en H₂SO₄ est mesurée par pesée à la balance de précision ($\pm 0,0002$ g). Le mélange d'acide est introduit dans le microréacteur parallèlement au méthanol. La réaction a lieu au contact des deux liquides. Les concentrations initiales sont 24,33 mol/L pour le méthanol et 17,33 mol/L pour l'acide acétique. L'analyse du taux de conversion se fait à la sortie du microréacteur. Pour chaque débit volumique, le taux

de conversion est mesuré trois fois jusqu'à stabilisation, d'une manière identique à la réaction d'hydrolyse. La réaction est stoppée par du toluène froid (0°C), solvant de la CPG. Nous avons choisi le toluène pour des raisons techniques, il doit être inerte sur la réaction, et le pic chromatographique du toluène ne doit interférer avec les autres pics des espèces réagissantes. Le temps de la prise d'essai varie de 3 à 90 min suivant le débit volumique affiché, par exemple, 3 min pour 15 µl/min et 90 min pour 0,2 µl/min.

II.1.3.1. Influence de la géométrie des microréacteurs

Les deux microréacteurs disponibles utilisés pour cette série d'expériences sont le T-70 et le Γ-70. Les autres ont souffert des conditions opératoires (débit trop élevé, produits corrosifs) et ont successivement été mis hors d'usage (Y-250 et Y-70). Les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau V.2.4.

Microréacteurs	Fraction massique H ₂ SO ₄ (%)	Débit (µl/min) d'alimentation	Temps de séjour (s)	Taux de conversion (%)
T-70	0,5-3	15-0,2	0,26-20	1-55
Γ-70	-	-	-	2-45

Tableau V.2.4 : Conditions opératoires pour l'influence de la géométrie de deux microréacteurs sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour et de la fraction massique en acide sulfurique.

Nous choisissons de représenter sur le même graphique (Figure V.2.14) le taux de conversion obtenu pour deux microréacteurs en fonction du temps de séjour et de deux fractions massiques d'acide sulfurique. La réaction d'estérification est très lente, il n'est pas possible de la réaliser dans un microréacteur sans acide sulfurique concentré. C'est pour cette raison, que nous utilisons 0,5 et 3% massique d'acide. On réalise également une simulation numérique de l'estérification à 0,5% massique. Les données nécessaires sont répertoriées en Annexe 4.

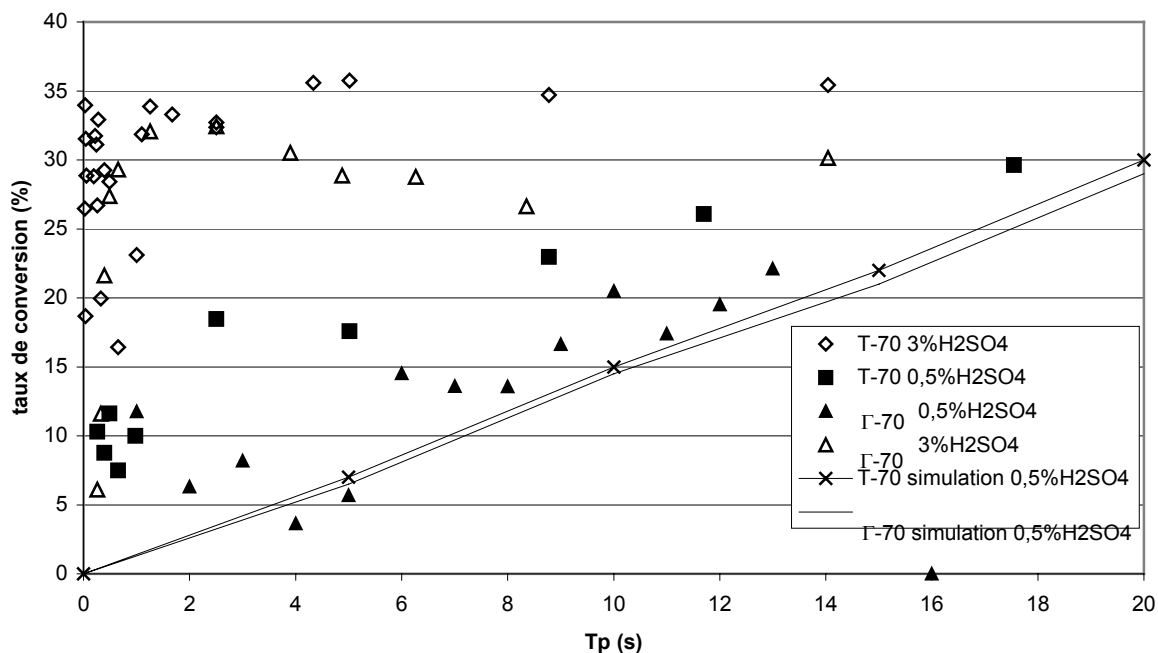


Figure V.2.14 : Influence de la géométrie de deux microréacteurs sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour et de la fraction massique en acide sulfurique.

En présence de 0,5% d'acide sulfurique, les courbes du taux de conversion sont comparables pour les deux microréacteurs étudiés. L'équilibre thermodynamique n'est pas atteint pour un temps de séjour de 20s. En réaction batch, l'équilibre ($X=0,65$) est atteint pour une durée de 50 jours de réaction [Rönback et al, 1997]. En présence de 3% massique d'acide sulfurique dans l'acide acétique, les courbes du taux de conversion croient rapidement, et s'équilibrent à un temps de séjour de 20s. On dirait que l'apport d'acide sulfurique augmente la température à l'interface qui augmente la vitesse de réaction. Les profils de ces courbes montrent que la géométrie des alimentations a une influence négligeable dans cette réaction. Malheureusement pour le T-70, cela sera ses dernières expériences en tant que microréacteur chimique. Les simulations numériques effectuées à partir des données fournies en Annexes 4, sont cohérentes avec les résultats expérimentaux, chose qui confirme l'influence de la solubilité des réactifs dans les résultats des simulations avec l'hydrolyse de l'anhydride acétique.

II.1.3.2. Influence de la fraction massique en acide sulfurique

L'influence de la fraction massique d'acide sulfurique se fera donc à partir du dernier microréacteur disponible, le Γ -70. Les fractions massiques sont déterminées par pesée exacte

à la balance de précision ($\pm 0,0002$ g) en présence d'acide acétique. Le mode opératoire est identique aux expériences précédentes (Tableau V.2.5).

Microréacteurs	Fraction massique H ₂ SO ₄ (%)	Débit ($\mu\text{l}/\text{min}$) d'alimentation	Temps de séjour (s)	Taux de conversion (%)
Γ -70	0,5 ; 1,5 ; 3 ; 7	15-0,2	0,26-20	1-70

Tableau V.2.5 : Conditions opératoires pour l'influence de la fraction massique en acide sulfurique pour le Γ -70 sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour.

Les points expérimentaux sont présentés dans la Figure V.2.15.

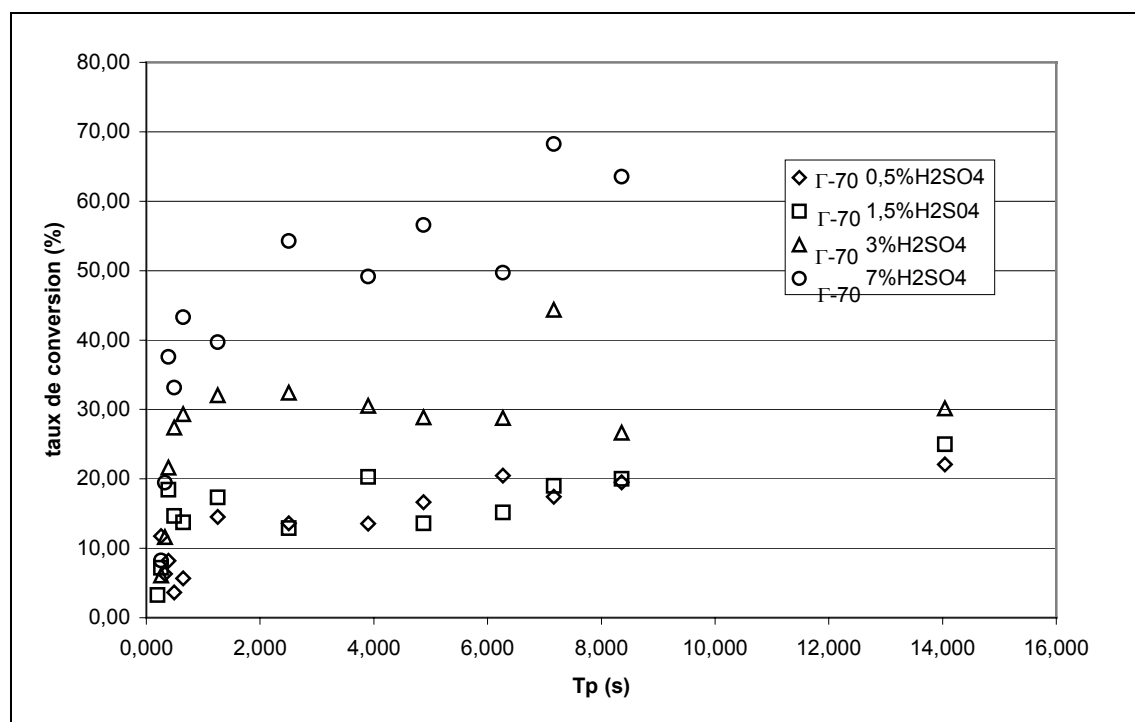


Figure V.2.15 : Influence de la fraction massique en acide sulfurique pour le Γ -70 sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour.

Nous voyons clairement que l'augmentation de la fraction massique d'acide sulfurique augmente le taux de conversion de la réaction pour un temps de séjour donné. Nous ne savons pas si l'équilibre thermodynamique est atteint car le pousse seringue ne véhicule pas des débits volumiques inférieurs à $0,2 \mu\text{l}/\text{min}$ précisément. Par contre, nous pouvons en conclure qu'une augmentation de la fraction massique d'acide sulfurique (catalyseur homogène

liquide) accélère la vitesse de réaction. Pour avoir une meilleure connaissance des paramètres clés il faut avoir des bases solides sur la cinétique de la réaction.

II.1.4. Conclusion

La vitesse de la réaction d'estérification en présence d'acide sulfurique est accélérée. Il faudrait une étude cinétique plus poussée pour déterminer exactement l'influence d'acide sur les constantes cinétiques. Dans la littérature, le taux de conversion à l'équilibre est compris entre 0,55 et 0,65 suivant les auteurs [Rönneck, 1997 ; Berthelot, 1963]. La concentration de catalyseur homogène liquide n'est pas censée modifier l'équilibre thermodynamique. Nous pouvons envisager une étude à partir du logiciel UNIFAC, pour déterminer les coefficients d'activité de chaque espèce pour vérifier la valeur de la constante thermodynamique.

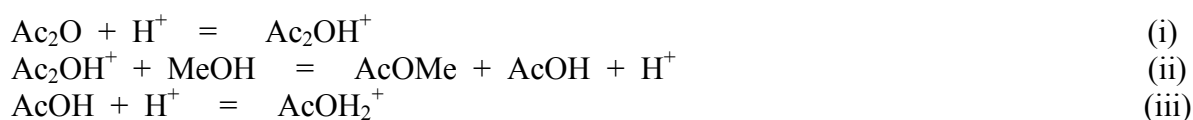
II.2. Réaction d'estérification à partir de l'anhydride acétique et du méthanol

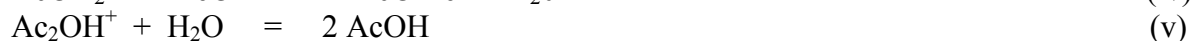
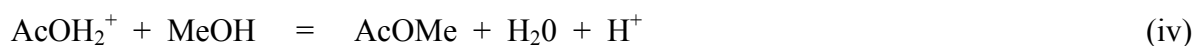
II.2.1. Contexte de l'étude

L'estérification de l'acétate de méthyle à partir de l'anhydride acétique est une réaction fortement exothermique en présence d'acide fort ($\Delta H_r = -65 \text{ kJ/mol}$). En pratique, la fraction massique d'acide fort, catalyseur homogène liquide, ne dépasse pas 0,1%. Au delà, la chaleur dégagée vaporise les liquides créant ainsi des risques d'emballement de la réaction très élevés. Le but de cette étude est de réaliser cette réaction dans des microréacteurs, et d'augmenter la fraction massique d'acide sulfurique pour accélérer la réaction. Cette série d'expériences a été réalisée avant l'estérification par l'acide acétique, nous disposons donc d'une partie des microréacteurs, le Γ -70, le T-70 et le Y-250. Dans un premier temps, nous allons montrer l'influence de la géométrie des microréacteurs sur le taux de conversion de la réaction pour une fraction massique d'acide sulfurique constante, et dans un second temps, l'influence de la fraction d'acide sulfurique sur le taux de conversion pour différents temps de séjour.

II.2.2. Mécanisme réactionnel

L'estérification de l'acétate de méthyle s'écrit rigoureusement en cinq étapes :





Les équations (i) et (iii) permettent d'obtenir des espèces actives qui réagissent ensuite avec le méthanol, (ii) et (iv). Nous avons un système d'équations de réactions successives et consécutives. En général, nous négligeons la réaction (v) qui est environ mille fois plus lente que les deux premières (ii) et (iv). La réaction (ii) est une réaction équilibrée, et exothermique, mais dix fois plus lente que la réaction (iv). C'est pourquoi, pour considérer uniquement la réaction (ii), il faut travailler avec un excès d'anhydride acétique. Le schéma réactionnel est représenté dans le Figure V.2.16.

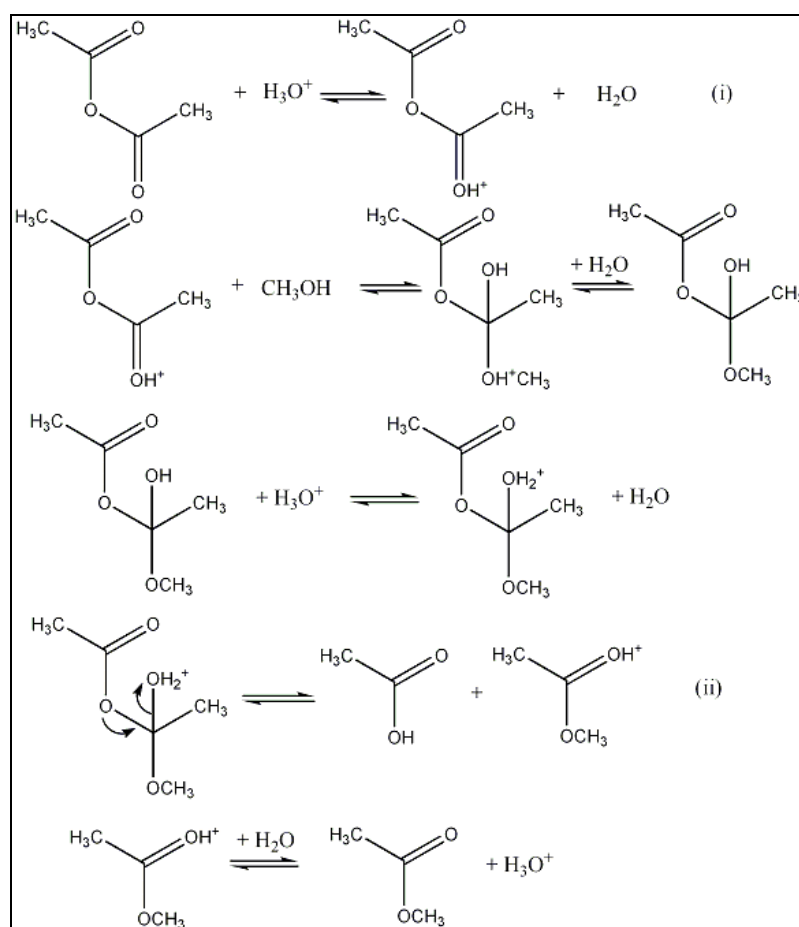


Figure V.2.16 : Schéma réactionnel de l'estérification de l'acétate de méthyle à partir de l'anhydride acétique.

II.2.3. Résultats expérimentaux

Les liquides sont véhiculés par un pousse seringue, l'anhydride acétique très sensible à l'acide sulfurique pur sera injecté dans le microréacteur (10,55 mol/l). Pour éviter la seconde

réaction, le méthanol (>99%) sera mélangé de moitié (en masse) avec de l'acétone (>99%), pour que l'alcool soit le réactif en défaut (8,7 mol/l), l'acide sulfurique est additionné dans ce mélange. Le tout est injecté par l'autre entrée du microréacteur. La réaction chimique débute quand les deux fluides rentrent en contact à l'intérieur du microcanal central. La réaction est stoppée par du toluène froid (0°C), solvant de la CPG. La durée de la prise d'essai varie suivant le débit volumique (3 à 90 min).

Le taux de conversion est calculé à partir de la surface des pics chromatographiques par la relation (éq. V.2.16) :

$$X = \frac{S_{acétate}}{\frac{K_3 M_{acétate}}{M_{méthanol}} S_{méthanol} + S_{acétate}} \quad (\text{éq. V.2.16})$$

II.2.3.1. Influence de la géométrie des microréacteurs

Les microréacteurs utilisés pour cette série d'expériences sont le T-70, le Γ-70 et le Y-250. Les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau V.2.6

Microréacteurs	Fraction		Temps de séjour (s)	Taux de conversion (%)
	massique H ₂ SO ₄ (%)	Débit (μl/min)		
T-70	0,5	15-0,2	0-8	0,26-32
Γ-70	-	-	-	3-28
Y-250	-	-	0-27	4-17

Tableau V.2.6 : Conditions opératoires pour l'influence de la géométrie de trois microréacteurs sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour pour une fraction massique en acide sulfurique.

L'ensemble des points expérimentaux est représenté sur la Figure V.2.17.

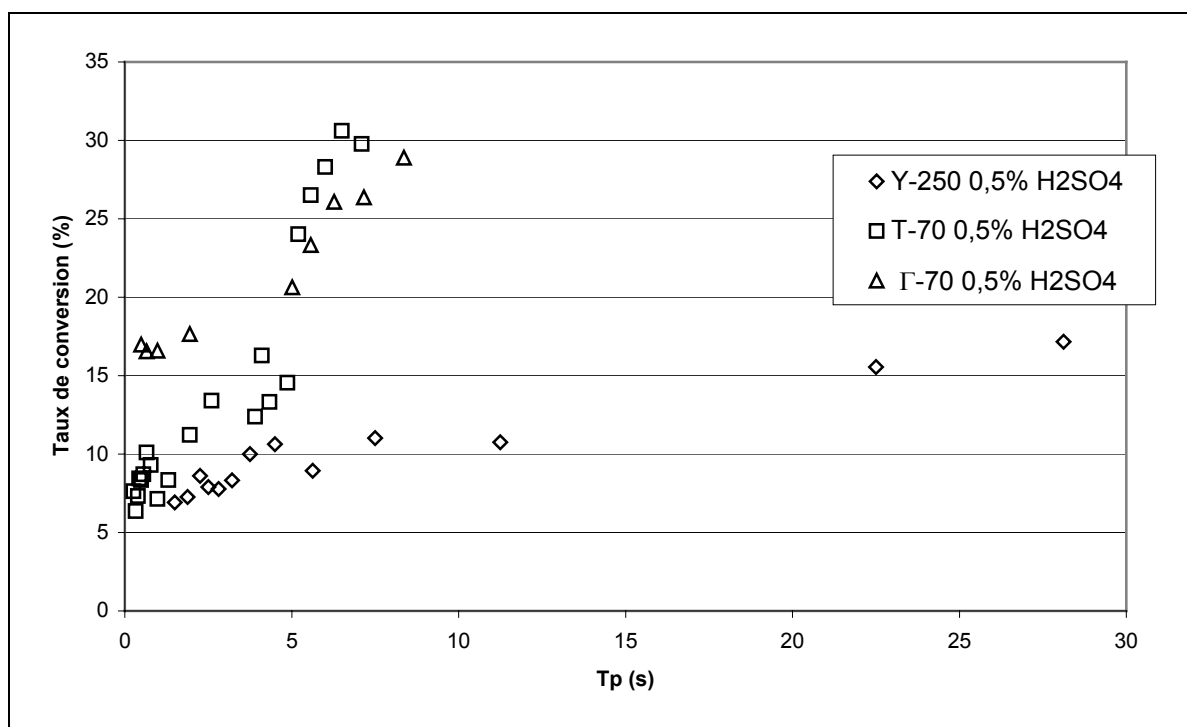


Figure V.2.17 : Influence de la géométrie de trois microréacteurs sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour pour une fraction massique en acide sulfurique de 0,5%.

Pour une concentration en acide constante pour les trois microréacteurs, le T-70 et Γ -70 sont plus performants en qualité de mélange que le Y-250. Par contre, entre les deux microréacteurs de 70 μm de large, il n'y a pas forcément de différence d'efficacité. Les points ont tendance à augmenter en fonction de l'avancement du temps de séjour des réactifs. A l'interface, la réaction est plus exothermique que celle à partir de l'acide acétique, par conséquent, il y aurait une augmentation de la température plus importante qui favoriserait les phénomènes de transfert. Ce qui peut expliquer la faible différence entre les deux microréacteurs (Γ -70 et T-70).

II.2.3.2. Influence de la fraction massique en acide sulfurique

L'influence de la fraction massique d'acide sulfurique se fera donc à partir du microréacteur T-70, qui est sensiblement équivalent au Γ -70. Les fractions massiques d'acide sulfurique sont déterminées par pesée exacte à la balance de précision en présence d'acétone et de méthanol (50/50). Le mode opératoire est identique aux expériences précédentes (Tableau V.2.7).

Microréacteurs	Fraction massique H ₂ SO ₄ (%)	Débit (μl/min) d'alimentation	Temps de séjour (s)	Taux de conversion (%)
T-70	0,5 ; 1,4 ; 3	15-0,2	0,26-13	1-98

Tableau V.2.7 : Conditions opératoires pour l'influence de la fraction massique en acide sulfurique pour le T-70 sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour.

Les points expérimentaux sont présentés dans la Figure V.2.18.

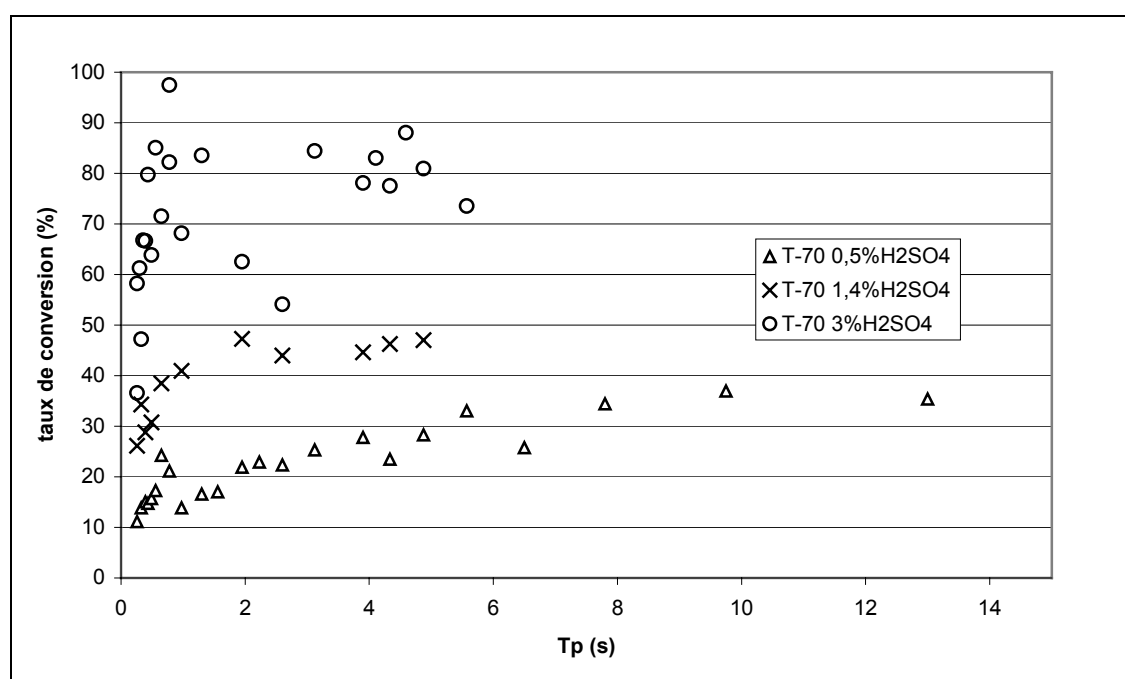


Figure V.2.18 : Influence de la fraction massique en acide sulfurique pour le T-70 sur le taux de conversion en fonction du temps de séjour.

Nous remarquons que l'effet d'une augmentation de la fraction massique d'acide sulfurique a le même effet que pour l'estérification à partir de l'acide acétique. Le taux de conversion de la réaction augmente fortement. Pour 3% massique d'H₂SO₄, la réaction est tellement violente que les points sont complètement désordonnés ($R^2=0,26$), pour une quantité d'acide trop importante, c'est l'anhydride acétique qui peut se décomposer automatiquement et ainsi fausser l'analyse. Dans tous les cas, la réaction d'estérification est bien accélérée en ayant maintenu un bon niveau de sécurité du procédé.

II.2.5. Conclusion

La vitesse de la réaction d'estérification en présence d'acide sulfurique est accélérée également, il faudrait une étude cinétique plus poussée pour déterminer exactement l'influence d'acide sur les constantes cinétiques. Malgré tout, les microréacteurs ont leur place dans l'industrie chimique pour lutter contre les dangers industriels. Il existe beaucoup de réactions exothermiques que l'on pourra accélérer en manipulant de petite quantité. La détermination des paramètres cinétiques ne peut se faire expérimentalement avec des microréacteurs, le temps de mélange n'est pas considéré négligeable devant le temps de séjour ou le temps de passage. Un moyen connu est d'utiliser l'approche numérique pour fitter les points expérimentaux à l'aide de Matlab et d'en déduire une constante cinétique globale approchée, et la comparer ensuite à la littérature. Ainsi, nous montrerons l'influence de la concentration de catalyseur liquide homogène sur la constante de vitesse de la réaction, avec plus de points expérimentaux.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a permis d'établir un premier contact avec les micro-procédés au sein du laboratoire, plus particulièrement les microréacteurs co-courants en phase liquide. Ils sont de plus en plus étudiés dans les organismes de recherche, afin de les exploiter industriellement et surtout de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. Beaucoup d'auteurs ont travaillé sur les avantages liés à la miniaturisation, sur le plan hydrodynamique et en présence de réactions chimiques, afin d'y étudier les phénomènes de mélange. Ces auteurs ont développé des techniques de simples visualisation et de caractérisation quantitative numérique ou expérimentale qui sont déjà très utilisées.

Nous avons construit un pilote « microréacteur » instrumenté dans le but de participer à l'essor de cette nouvelle thématique. La mise au point du pilote a été une réussite technique semée d'embûches. Après plusieurs générations de microréacteurs développés par le LAAS, nous sommes parvenu à vaincre les problèmes d'étanchéités, d'ajustages des pièces et de connexions, en abordant successivement les difficultés. En revanche, il faudra réfléchir sur des matériaux alternatifs de microréacteurs, moins coûteux et plus simples à fabriquer, adaptés aux réactions chimiques. Ils se détériorent rapidement en présence de réactifs corrosifs ou de solvants (cas des microréacteurs en PDMS).

A partir de ce pilote, la mesure des pertes de charge est précise et correcte en régime laminaire. Nous pouvons donc utiliser le capteur de pression comme un outil rapide pour déterminer le débit réel des liquides à l'intérieur des microréacteurs. La mesure de la vitesse moyenne pourra être comparée à d'autres techniques de mesure non-intrusives de la vitesse tel que la micro-PIV, qui est en ce moment en cours d'essai. L'analyse du facteur de frottement et du nombre de Poiseuille a permis d'étoffer la littérature et reste logique avec celle-ci. Le critère de normalisation s'échelonne de 1,35 à 1,54, pour un nombre de Reynolds compris entre 5 et 400. Le facteur de friction n'est fonction que du nombre de Reynolds sans considérer les angles des microcanaux.

L'étude du mélange des différents microréacteurs par l'analyse du taux de conversion de l'hydrolyse de l'anhydride acétique n'a pas été très simple. Nous nous sommes heurtés aux phénomènes très complexes de la solubilité des réactifs très difficile à modéliser. Dans tous les cas, les points expérimentaux ont montré que le microréacteur Γ -70 était le plus performant pour cette réaction, pour laquelle le mélange des réactifs est une étape très importante pour obtenir un taux de conversion satisfaisant. Cette série d'expériences nous

montre l'importance de réaliser en parallèle une étude numérique et une étude expérimentale. Les réactions d'estérification dans les microréacteurs ont été accélérées en augmentant la concentration en catalyseur homogène liquide (acide sulfurique), la faible quantité de liquide mis en contact a permis d'augmenter cette concentration sans altérer la sécurité du micro-procédé.

Au terme de cette étude, il convient de reconnaître que la complexité des nombreux résultats expérimentaux obtenus, sur l'analyse des microréacteurs en présence de réactions chimiques n'autorise pas une analyse simplificatrice. Le couplage des phénomènes de convection, de diffusion et de réaction n'a pas livré tous ses secrets. Des avancées fondamentales, sur les modèles numériques seront encore nécessaires avant que des modèles complets réussissent à modéliser les phénomènes chimiques liés aux interfaces et les problèmes de solubilité entre liquides. Nous nous sommes intéressé dans ce travail de thèse aux comportements de microréacteurs monocanaux en présence de réaction chimique. La mise en parallèle de ces microréacteurs nécessitera une nouvelle étape de conception du boîtier et de la connectique avant toutes applications industrielles.

Références bibliographiques

Ameel, T.A., Warington, R.D., Wegeng, R.S., Drost, M.K., Miniaturisation technologies applied to energy systems, 1997.

Asprey, S.P., Wojciechowski, B.W., Rice, N.M. and Dorcas A., Applications of temperature scanning in kinetic investigations: the hydrolysis of acetic anhydride, *Chemical Engineering Science*, vol.51, N°20, p.4681-4692, 1996.

Aubin, J., Fletcher, D.F., Bertrand, J., Xuereb, C., Characterization of the mixing quality in micromixers, *Chemical Engineering Technology*, 26, (12), 1262-1270, 2003.

Aubin, J., Fletcher, D.F., Xuereb, C., Modeling turbulent flow in stirred tanks with CFD: the influence of the modeling approach, turbulence model and numerical scheme, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28, 5, 431-445, 2004.

Balland, L., Mouhab, N., Cosmao, J.M., Estel, L., Kinetic parameter estimation of solvent-free reactions : application to esterification of acetic anhydride by methanol, *Chem. Eng. & Process.*, 41, 395-402, 2002

Baroud, C.N., Okkels, F., Ménétrier, L., Tabelling, P., Reaction-diffusion dynamics: confrontation between theory and experimental in microfluidic reactor, *The American Physical Society*, 67, 060104, 1-4, 2003.

Bayer, T., Pysall, D., Wachsen, O., Micro mixing effects in continuous radical polymerization, Ehrfeld, W., (Ed), *Microreaction Technology: 3rd International conference on Microreaction Technology, IMRET 2, Topical Conference Preprints*, 165-170, Springer-Verlag, Berlin, 2000.

Bayer, T., Himmler, K., Hessel, V., Don't be baffled by static mixers, *Chemical Engineering*, 5, 2-9, 2003.

Bertsch, A., Heimgartner, S., Couseau, P., Renaud, P., Static micromixers based on large-scale industrial mixer geometry, *Lab on a Chip*, 1, 56-60, 2001.

Bessoth, F.G., deMello, A.J., Manz, A., Microstructure for efficient continuous flow mixing, *Anal. Commun.*, 36, 213-215, 1999.

Bibby, I.P., Harper, M.J., Shaw, J., Proc. 2nd. Int. Conf. of Microreaction Technology, New Orleans, 335, 1998.

Bird, R.B, Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Transport phenomena*, Ed. Wiley, N.Y., 1960.

Bisio, A. and Kabel, R.L., *Scaleup of chemical processes*, p.136-138, Wiley, New York, 1985.

Branejberg, J., Larsen, U.D., Blankeinstein, G., Fast mixing by parallel multilayer lamination, in Widmer, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Miniaturized Total Analysis*

Systems, microTAS96- Special issue of Analytical Methods & Instrumentation AMI, pp. 228-230, Basel, 1996.

Bökenkamp, D., Desai, A., Yang, X., Tai, Y.C., Marzluff, E.M., Mayo, S.L., Microfabricated silicon mixers for submillisecond quench flow analysis, *Anal. Chem.*, 70, 232-236, 1998.

Candruff, J., *An introduction to organic chemistry*, Wiley, p.167, 1978.

Cantier, N., *Le microusinage du silicium*, Projet 80h, INSAT, 1998.

Chakraborty, S., Balakotaiah, V., Low dimensional models for describing mixing effects in laminar flow tubular reactor, *Chemical Engineering Science*, 57, 2545-2564, 2002.

Cleland, D. and Wilhelm, R.H., Diffusion and reaction in viscous flow tubular reactor, *A.I.C.H.E. J.*, 2, p.489-497, 1956.

Commenge, J.M., *Réacteurs micro-structurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés*, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2001.

Danel, J.S., Camon, H., *Le microusinage du silicium*, *L'onde électrique*, 74, 2, 21-27, 1994.

Eldridge, J.W. and Piret, E.L., *Chem. Engng.Prog.*, 47, p.363, 1950.

Elimelech, M., Chen, W.H.C., Waypa, J.J., Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyser, *Desalination*, 95, 269-286, 1994.

Ehrfeld, W., Hessel, V., Haverkamp, V., *Microreactors*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

Ehrfeld, W., Golbig, K., Hessel, V., Löwe, H., Richter, T., Characterisation of mixing in micromixers by a test reaction: single mixing units and mixer arrays, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1075-1082, 1999.

Floyd, T.M., Losey, M.W., Firebaugh, S.L., Jensen, K.F., Schmidt, M.A., Novel liquid phase microreactors for scale production of hazardous specialty chemicals, In Ehrfeld (Ed), *Microreaction technology: Industrial prospects*, 171-180, Berlin: Springer, 2000.

Floyd, T.M., Schmidt, M.A., Losey, M.W., Jensen, K.F., Towards integration of chemical detection for liquid phase microchannel reactors, In Rinard (Ed), *4th International Conference on Microreaction Technology*, 416-422, Atlanta, GA: AIChE, 2000.

Garcia-Egido, E., Wong, S.Y.F., A hantzsch synthesis of 2-aminothiazoles performed in a microreactor system, in Ramsey, J.M., Van den Berg, A. (Eds.), *Micro Total Analysis*, 517-518, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.

Garcia-Egido, E., Wong, S.Y.F., Warrington, B.H., A hantzsch synthesis of 2-aminothiazoles performed in heated microreactor system, *Lab Chip* 2, 31-33, 2002.

Glasser, D. and Williams, D.F., The study of liquid-phase kinetics using temperature as measured variable, *Ind. Engng. Chem. Fundam.*, 10(3), p.516, 1971.

Gobby, D., Angeli, P., Gavriilidis, A., Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11, 126-132, 2001.

Graveson, P., Branjeberg, J., Jensen, O.S., Microfluidics-a review, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 3, (4), 168-182, 1993.

Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., Fichtner, M., A Pt/Al₂O₃ coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H₂/O₂-reaction in the explosion regime, in Ehrfeld, W., Rinard, I.H., Wegeng, R.S., (Eds) *Process Miniaturisation: 2nd International Conference on Microreaction Technology*, Topical Conference on Microreaction Preprints, 81-87, AIChE, New Orleans, USA, 1998.

Hardt, S., Schönfeld, F., Laminar mixing in different interdigital micromixers, I, II, *AIChE J.*, 49, n°3, 578-584, 2003.

Hessel, V., Ehrfeld, W., Golbig, K., Haverkamp, V., Löwe, H., Richter, T., Gaz/liquid dispersion processes in micromixers: the hexagon flow, in Ehrfeld (ed), *Process Miniaturisation: 2nd International Conference on Microreaction Technology*, IMRET 2, Topical Conference Preprints, 259-266, AIChE, New Orleans, USA, 1998.

Hessel, V., Ehrfeld, W., Herweck, T., Haverkamp, V., Löwe, H., Schiewe, J., Wille, C., Kern, T., Lutz, N., Gaz/liquid microreactors: hydrodynamics and mass transfert, in *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology*, IMRET 4, Atlanta, USA, 5-9 March, 174-187, 2000.

Hessel, V., Löwe, H., Microchemical engineering: components, plants concepts, user acceptance, *Chem. Eng. Technol.*, 26, 531-544, 2003 (a).

Hessel, V., Hardt, S., Löwe, H., Schönfeld, F., Laminar mixing in different interdigital micromixers: I. Experimental characterisation, 49, N°3, *AIChE J.*, 566-577, 2003 (b).

Hessel, V., Hardt, S., Löwe, H., *Chemical micro process engineering, processing, applications and plants*, (ed) Wiley-VCH, 2004.

Hessel, V., Löwe, H., Schönfeld, F., Micromixers- a review on passive and active mixing principles, *Chemical Engineering Sciences*, 60, 8-9, 2479-2501, 2005.

Joseph, P., Tabelling, P., Okkels, F., Glissement liquide solide caractérisé par μ PIV, SHF, editor, 2^{ème} congrès français de microfluidique, Toulouse, 2004.

Kajjout, M., Legac, S., Rolando, C., Réacteurs microfluidiques et sélectivité en chimie organique, SHF, editor, 2^{ème} congrès français de microfluidique, Toulouse, 2004.

King, R.P. and Glasser, D., The use of adiabatic calorimeter for reaction rate studies, *S. Afr. Ind. Chem.*, 19, p.12-15, 1965.

Knight, J.B., Vishwanath, A., Brody, J.P., Austin, R.H., Hydrodynamic Focusing on a silicon chip: Mixing nanoliters in microseconds, *Phy. Rev. Lett.*, 80, n°17, 3863-3866, 1997.

Kraut, M., Nagel, A., Schubert, K., Oxidation of ethanol by hydrogen peroxyde, in Proceeding of the 6th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 6, 352-356, AIChE Pub, 164, New Orleans, 2002.

Krummradt, H., Kopp, U., Stoldt, J., Experiences with the use of microreactors in organic synthesis, in Ehrfeld, W., (Ed), Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology, Proc. of IMRET 3, 235-242, Springer-Verlag, Berlin, 2000.

Lerou, J.J., Harold, M.P., Ryley, J., Ashmead, J., O'Brien, T.C., Johnson, M., Perrotto, J., Blaisdell, C.T., Rensi, T.A., Nyquist, J., Microfabricated mini-chemical systems :technical feasibility, in Ehrfeld, W., (Ed) Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors, 132, 51-69, Verlag Chemie, Weinheim, 1996.

Li, D., Electroviscous effects on pressure-driven liquid flow in microchannels, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 195, 35-57, 2001.

Liu, R.H., Bubble-induced acoustic micromixing, Lab on a Chip, 2, 151-157, 2002.

Liu, R.H., Hybridization enhancement using cavitation microstreaming, Analytical Chemistry, 75, (8), 1911-1917, 2003.

Liu, R.H., Stremler, M.A., Sharp, K.V., Olsen, M.G., Santiago, J.G., Adrian, R.J., Aref, H., Beebe, D.J., Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel, J. Micro. Elec. Mech. Sys., 9, 2, 190-197, 2000.

Loebbecke, C.S., Experimental approaches to better understanding of mixing efficiency of microfluidic devices, Chemical Engineering Journal, 101, (1-3), 109-419, 2004.

Löwe, H., Ehrfeld, W., State of the art in microreaction technology: concepts manufacturing and applications, Electrochim. Acta., 44, 3679-3689, 1999.

Löwe, H., Hessel, V., Chemical micro process engineering: how a concept became mature for chemical industry, in Proceeding of the South African Chemical Engineering Congress, 3-5 September, Sun City, South Africa, 2003.

Mala, G.M., Li, D.Q., Werner, C., Flow characteristics of water through a microchannel between two parallel plates with electrokinetic effects, International Journal of Heat and Fluid Flow, 18, 489-496, 1997.

Migay, V.K., Hydraulic resistance of triangular channels in laminar flow, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Energ., vol.6, pp.122-124, 1963.

Niu, X., Lee, Y.K., Efficient spatial-temporal chaotic mixing in micro-channels, Journal of Micromechanics and microengineering, 13, 454-462, 2003.

Papautsky, I., Brazzle, J., Ameel, T., Frazier, A.B., Laminar fluid behavior in microchannels used for microminiature Joule-Thompson refrigerators, Cryogenics, 23, 273-277, 1983.

Papautsky, I., Ameel, T., Frazier, A.B., A review of laminar single-phase flow in microchannels, Proc. ASME, November, New-York, 2001.

Perry, R.H., Green, D.W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed.

Pfund, D., Rector, D., Shekarriz, D.L., Popescu, A., Welty, J., Pressure drop measurements in a microchannel, *AIChE J.*, 46, 1496-1507, 2000.

Ponton, J.W., Observations on hypothetical miniaturised disposable chemical plant, in Ehrfeld, W., (Ed) *Microreaction Technology*, Proceeding of the 1st International Conference on Microreaction Technology, IMRET 1, 10-19, Springer-Verlag, Berlin, 1997.

Pope, S.B., *Turbulent Flows*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

Roessler, A., Rys., P., Selektivitat mishungsmaskierter reaktionen: Wenn die Rührgeschwindigkeit die produktverteilung bestimmt, *Chemie in unserer Zeit*, 35, 5, 314-322, 2001.

Rönback, R., Salmi, T., Vuori, A., Haaro, H., Lehtonen, J., Sundqvist, A., Tirronen, E., Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of homogeneous acid catalyst, *Chem. Eng. Sc.*, 52, 19, 3369-3381, 1997.

Schwesinger, N., Frank, T., Würmus, H., A modular microfluid system with an integrated micromixer, *J. Micromech. Microeng.*, 6, 99-102, 1996.

Schonfeld, F., Hardt, S., Hofmann, C., An optimised split and recombine micro mixer with uniform 'chaotic' mixing, *Lab on a Chip*, 4, 65-69, 2004.

Shah, R.K., London, A.L., *Laminar flow forced convection in ducts*, Academic Press, 1979.

Shatynski, J.J. and Hanesian, D., Adiabatic kinetic studies of the cytidine/acetic anhydride reaction by utilizing temperature versus time data, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 32, p.594-599, 1993.

Shaw, D.J., *Electrophoresis*, A. Presse (Ed), London and New York, 1969.

Simpson, I. and Harper, M., *Microfluidics: applications in chemical processing and analytical science*, Proc. ImechE, Micro and Nanotechnology, the Thermofluids Dimension, London, 1995.

Skelton, V., Greenway, G.M., Haswell, S.J., Styring, P., Morgan, D.O., Micro-reactor synthesis: synthesis of cyanobiphenyls using a modified Suzuki coupling of an aryl halide and aryl boronic acid, in Ehrfeld, W., (Ed), *Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology*, Proc. of IMRET 3, 235-242, Springer-Verlag, Berlin, 2000.

Stiles, P.J., Fletcher, D.F., Hydrodynamic control of the interface between two liquids flowing through a horizontal or vertical microchannel, *Lab on a Chip*, 4, 121-124, 2004.

Strook, A.D., Dertinger, S.K.W., Ajdari, A., Mezic, I., Stone, H.A., Whitesides, G.M., Chaotic mixer for microchannels, *Sciences*, 295, 647-651, 2002(a).

- Strook, A.D., Dertinger, S.K.W., Whitesides, G.M., Ajdari, A., Patterning flows using grooved surfaces, *Anal. Chem.*, 74, 5306-5312, 2002(b).
- Tardu, S., Effets des forces électrostatiques en microfluidique: double couche électrique à l'interface, SHF, editor, 1^{er} congrès français de microfluidique, Toulouse, 2002.
- Thompson, P.A., Troian, S.M., A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces, *Nature*, 389, 360-362, 1997.
- Tretheway, D.C, Meinhart, C.D., Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls, *Physics of Fluids*, 14, 9-12, 2002.
- Villiermaux, J., Falk, L., Fournier, M.C., Detrez, C., Use of parallel competing reactions to characterize micomixing efficiency, *AIChE Symp.Ser.*, 286 (88), 6, 1991.
- Wereley, S.T., Gui, L., Meinhart, C.D., Advanced algorithms for microscale particle image velocimetry, *AIAA Journal*, 40, 1047-1055, 2001.
- Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Santiago, J.G., PIV measurements of a microchannel flow, *Exp.in fluids*, 27, 414-419, 1999.
- Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Santiago, J.G., Adrian, R.J., *Velocimetry for MEMS Applications, Micro-Electro-Mechanical Systems*, ASME, 66, 453-459, 1998.
- West, J., Application of magnetohydrodynamic actuation to continuous flow chemistry, *Lab on a chip*, 2, 224-230, 2002.
- White, F.M., *Fluid Mechanics*, 3rd ed, McGraw Hill, New York, 1994.
- Wiles, C., Watts, P., Haswell, S.J., Pompo-Villar, E., 1,4-addition of enolates to unsaturated ketones within a micro reactor, *Lap on a Chip*, 2, 62-64, 2002.
- Wilding, P., Shoffner, M.A., Kircha, L., Manipulation and flow of biological fluids in straight channels micromachined in silicon, *Clin. Chem.*, 40, 1815-1818, 1994.
- Wilke, C.R., Chang, P., Correlation of dilution coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, 1 (2), 264-270, 1955.
- Woiias, P., Hauser, K., Yacoub-George, E., An active silicon micromixer for mTAS applications, In: Van den Berg, A., Olthuis, W., Bergveld, P., (Eds), *Micro Total Analysis Systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 277-282, 2000.
- Wong, S.H., Ward, M.C.L., Wharton, C.W., Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer, *Sensors and Actuators, B*, 100, 359-379, 2004.
- Wörz, O., Jäckel, K.P., Richter, Th., Wolf, A., Microreactor, a new efficient tool for optimum reactor design, *Chem. Eng. Sc.*, 56, 1029-1033, 2001.
- Wu, P., Little, W.A., Measurement of the heat transfer characteristics of gas flow in fine channel heat exchangers used for microminiature refrigerators, *Cryogenics*, 8, 415-419, 1984.

Yang, Z., Matsumoto, S., Goto, H., Matsumoto, M., Maeda, R., Ultrasonic micromixer for microfluidic systems, *Sensors and Actuators, A*, 93, 266-272, 2001.

Yang, J., Kwok, D.Y., Analytical treatment of flow in infinity extended circular microchannels and the effect of slippage to increase flow efficiency, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13, 115-123, 2003.

Yang, J., Kwok, D.Y., Effect of liquid slip in electrokinetic parallel-plate microchannel flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 225-233, 2003.

Yu, D., Warrington, R.O., Barron, R., Ameel, T., An experimental and theoretical investigation of fluid flow and heat transfer in microtubes, *ASME/JSME Thermal Engineering Conf.*, March, Maui, Hawaii, 1995.

Yue, J., Chen, G., Yuan, Q., Pressure drops of single and two-phase flows through T-type microchannel mixers, *Chem. Eng. Journal.*, 102, 11-24, 2004.

Yvernault, Th., Etude cinétique sur l'hydrolyse de l'hydrolyse de l'anhydride acétique: catalyse acide et influence du solvant, mémoire de thèse, 1954.

Annexes

Annexe 1 : Détermination du taux de conversion

Annexe 2 : Calculs des incertitudes

Annexe 3 : Données physico-chimiques de l'eau, de l'anhydride acétique et de l'acide acétique.

Annexe 4 : Paramètres physico-chimiques du méthanol et de l'acétate de méthyle

Annexe 5 : Explication de la diffusion numérique

Annexe 6 : User Defined Functions

Annexe.1 :Détermination du taux de conversion



Le taux de conversion s'écrit: $X = \frac{\text{Quantité réagit}}{\text{Quantité initiale}}$

La quantité initiale est égale à la somme de la quantité ayant réagit et de la quantité restante, nous obtenons, avec n_C la quantité molaire d'acide acétique et n_A la quantité molaire d'anhydride acétique:

$$X = \frac{\text{Quantité réagit}}{\text{Quantité réagit} + \text{Quantité non réagit}} = \frac{\frac{n_C}{2}}{\frac{n_C}{2} + n_A} = \frac{n_C}{n_C + 2n_A}$$

Par chromatographie phase gazeuse, on obtient des rapports de masse en fonction des surfaces des pics, l'expression du taux de conversion devient :

$$X = \frac{m_C}{2 \times \frac{M_C}{M_A} m_A + m_C} = \frac{m_C}{1,17 m_A + m_C}$$

pour l'anhydride acétique la masse molaire est 102,9 g/mol et pour l'acide acétique 60,5 g/mol.

Annexe.2: Calculs des incertitudes

L'incertitude opératoire d'un calcul est une donnée importante sur la précision d'un résultat numérique obtenu expérimentalement. Dans cette annexe, nous listerons l'ensemble des grandeurs physiques utilisées dans le dernier chapitre (Chapitre V).

- Débit réel dans les microréacteurs

$$Q = \frac{m}{t \cdot \rho}$$

$$\frac{\delta Q}{Q} = \left[\left(\frac{\delta m}{m} \right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\delta \rho}{\rho} \right)^2 \right]^{0,5}$$

δm (g)	δt (s)	$\delta \rho$ (kg/m ³)	$\frac{\delta Q}{Q}$
$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-2}	$7 \cdot 10^{-5}$

- Analyse des pertes de charge

$$\Delta p = \frac{\overline{Po}}{2} \mu \cdot Q \frac{(l+h)^2}{l^3 h^3} L_c$$

$$\Delta p_T = \frac{\mu Q}{2,026 \cdot 10^5} (Po_{a \lim} \cdot M_{a \lim} + Po_c \cdot M_c)$$

$$M = \frac{(l+h)^2 L_c}{l^3 h^3}$$

$$\frac{\delta \Delta p_T}{\Delta p_T} = \left[\left(\frac{\delta \mu}{\mu} \right)^2 + \left(\frac{\delta Q}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\delta(M)}{M} \right)^2 \right]^{0,5}$$

$$\frac{\delta M}{M} = \left[\left(\frac{\delta L_c}{L_c} \right)^2 + \left(\frac{\delta(l+h)}{l+h} \right)^2 + \left(3 \frac{\delta l}{l} \right)^2 + \left(3 \frac{\delta h}{h} \right)^2 \right]^{0,5}$$

$\delta \mu$ (Pa.s)	δL_c (m)	$\delta(l+h)$ (m)	δl (m)	δh (m)	$\frac{\delta Q}{Q}$	$\frac{\delta M}{M}$	$\frac{\delta \Delta p_T}{\Delta p_T}$
10^{-5}	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$

- Analyse du facteur de frottement

$$\text{Re} = \frac{2\rho Q}{\mu(l+h)}$$

$$f = \frac{\Delta p h^3 l^3}{\rho L_c Q^2 (h+l)} = \frac{\Delta p (h+l)}{\rho Q^2 M}$$

$$Po = f \cdot \text{Re} = \frac{2\Delta p h^3 l^3}{Q L_c \mu (h+l)^2} = \frac{2\Delta p}{Q \mu M}$$

$$\frac{\delta \text{Re}}{\text{Re}} = \left[\left(\frac{\delta Q}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\delta \rho}{\rho} \right)^2 + \left(\frac{\delta \mu}{\mu} \right)^2 + \left(\frac{\delta(l+h)}{l+h} \right)^2 \right]^{0,5}$$

$$\frac{\delta f}{f} = \left[\left(\frac{\delta \Delta p}{\Delta p} \right)^2 + \left(\frac{\delta \rho}{\rho} \right)^2 + \left(2 \frac{\delta Q}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\delta M}{M} \right)^2 + \left(\frac{\delta(h+l)}{h+l} \right)^2 \right]^{0,5}$$

$$\frac{\delta Po}{Po} = \left[\left(\frac{\delta \Delta p}{\Delta p} \right)^2 + \left(\frac{\delta Q}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\delta \mu}{\mu} \right)^2 + \left(\frac{\delta M}{M} \right)^2 \right]^{0,5}$$

$\frac{\delta \text{Re}}{\text{Re}}$	$\frac{\delta f}{f}$	$\frac{\delta Po}{Po}$
0,03	0,09	0,089

Annexe 3 : Données physico-chimiques de l'eau, de l'anhydride acétique et de l'acide acétique.

La majorité des données thermodynamiques des produits est fonction de la température, comme par exemple la viscosité et la chaleur spécifique.

I. Données standards

	Acide Acétique	Anhydride Acétique	Eau
Formule brute	C ₂ H ₄ O ₂	C ₄ H ₆ O ₃	H ₂ O
Masse Molaire (g/mol)	60,05	102,9	18
Enthalpie Standard de formation (J/kmol)	-432594	-572227	0
Entropie Standard de formation (J/kmol-K)	282364	473172	69902

Tableau A3.1 : Expressions des masses molaires, des enthalpies et des entropies standards des différentes espèces chimiques présentes.

I.1. Masse volumique

On donne l'expression de la masse volumique en fonction de la température par l'expression (éq. A3.1), les coefficients A, B, C et D sont donnés dans le Tableau A3.2 :

$$\rho = \frac{A}{B \left[1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right]} \quad (\text{kmol/m}^3) \quad (\text{éq. A3.1})$$

	Acide Acétique	Anhydride Acétique	Eau
A	1,4486	0,8685	5,499
B	0,2589	0,25187	0,3054
C	591,95	606	647,13
D	0,2529	0,3117	0,081

Tableau A3.2 : Coefficients de masse volumique de chaque espèce.

La masse volumique des produits change peu lors de la réaction chimique en fonction de la température. On choisit alors 1000 g/l pour l'eau, 1080 pour l'anhydride acétique et 1043 pour l'acide acétique.

I.2. Viscosité

On donne l'expression de la viscosité en fonction de la température par l'expression (éq. A3.2), les coefficients A, B et C sont donnés dans le Tableau A3.3 :

$$\mu = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln(T) \right] \quad (\text{Pa.s}) \quad (\text{éq. A3.2})$$

	Acide Acétique	Anhydride Acétique	Eau
A	-9,03	-14,164	-52,84
B	1212,3	1350	3703,6
C	-0,322	0,4492	5,866

Tableau A3.3 : Coefficients de viscosité de chaque espèce.

II. Données thermodynamiques

Les chaleurs spécifiques et les conductivités de chaque espèce suivent une loi polynomiale en fonction de la température, les coefficients de chaque espèce sont donnés dans le Tableau A3.4 :

$$c_p(T) = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (\text{éq. A3.3})$$

$$k(T) = A + B T + C T^2 \quad (\text{éq. A3.4})$$

		Acide Acétique	Anhydride Acétique	Eau
cp (J/kmol-K)	A	2325,4	355,68	15353
	B	-5,342	4,96	116,11
	C	0,014		0,45
	D			7,70E-04
Conductivité thermique k (W/m-K)	A	0,214	0,23633	-0,432
	B	-1,83E-04	-2,43E-04	5,73E-03
	C			-8,07E-04

Tableau A3.4 : Expressions des conductivités thermiques et des chaleurs spécifiques en fonction de la température (K) pour les trois espèces présentes.

Annexe.4: Paramètres physico-chimiques du méthanol et de l'acétate de méthyle

Données	Acétate de méthyle	Méthanol
Formule brute	C ₃ H ₆ O ₂	CH ₄ O
Masse molaire (g/mol)	74,08	32,032
Masse volumique (kg/m ³)	933	785
Viscosité (kg/m.s)	0,000372	0,0005495
Chaleur spécifique (J/kg.K)	2010	2534
Conductivité thermique (W/m.K)	0,137	0,2022
Enthalpie standard (J/kg.K)	0	0
Entropie standard (J/kg)	0	0
Température de référence (K)	298,13	298,13

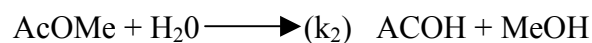
Tableau.A3.1 : Donnée physico-chimique nécessaire à la simulation numérique.

Les coefficients de diffusion (m²/s) de l'acide acétique (B)/méthanol (A) et de l'anhydride acétique (C)/méthanol (A) sont calculés à partir de la relation de Wilke et Chang :

$$D_{AB} = 1,03 \cdot 10^{-9} \text{ en m}^2/\text{s}$$

$$D_{AC} = 9,8 \cdot 10^{-8}$$

Les paramètres cinétiques sont :



La cinétique suit une loi d'Arrhénius:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right)$$

	A (l/mol.s)	Ea (J/mol)	K=5
(1)	198000	41800	
(2)	39600	41800	

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{AcOMe}]}{[\text{AcOH}][\text{MeOH}]} = 5$$

Annexes 5: Explication de la diffusion numérique

Lors du calcul entre deux cellules de calculs, nous avons :

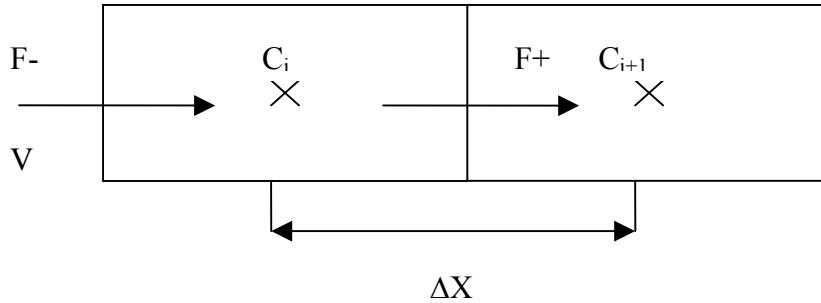


Figure A6.1 : Schéma de deux cellules de calculs dans un maillage.

$$\text{Flux} = V \cdot A \cdot C$$

$$F = V \cdot A \cdot C_{i+\frac{1}{2}}$$

$$\frac{F_+ - F_-}{\Delta X} = V \cdot A \cdot C_i - V \cdot A \cdot C_{i-1} = V \cdot A \cdot (C_i - C_{i-1})$$

$$\frac{F_+ - F_-}{\Delta X} = V \cdot A \cdot \left[C_i - \left(C_i - \Delta X \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\Delta X^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \dots \right) \right]$$

$$\frac{F_+ - F_-}{\Delta X} = V \cdot A \cdot \left(\Delta X \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\Delta X^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \dots \right)$$

$$F_+ - F_- = V \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + V \cdot A \cdot \frac{\Delta X}{2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \dots$$

$$\text{Avec } D_{num} = V \cdot \frac{\Delta X}{2}$$

$$F_+ - F_- = V \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + A \cdot D_{num} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \dots$$

Donc nous remarquons que la diffusion numérique apparaît à chaque calcul et est proportionnel à la largeur de maille pour un schéma de discrétisation du premier ordre.

Avec F : les valeurs du flux de matière à chaque entrée de cellule

V : la vitesse moyenne de la cellule

C : concentration en espèce i

A : surface entre deux cellules

y : largeur de la cellule

D_{num} : coefficient de diffusion numérique.

Annexes 6 : User Defined Functions

UDF:viscosité de l'acide acétique

```
#include "udf.h"
#include "math.h"
DEFINE_PROPERTY(mu_acid,c,t)
{
real mu;
real temp= C_T(c,t);
mu=exp(-9.03+(1212.3/temp)-(0.322*log(temp)));
return mu;
}
```

UDF: viscosité de l'anhydride acétique

```
#include "udf.h"
#include "math.h"
DEFINE_PROPERTY(mu_anhydride,c,t)
{
real mu;
real temp=C_T(c,t);
mu = exp(-14.164+(1350.3/temp)+0.4492*log(temp));
return mu;
}
```

UDF: viscosité de l'eau

```
#include "udf.h"
#include "math.h"
DEFINE_PROPERTY(mu_water,c,t)
{
real mu; real temp=C_T(c,t);
mu=exp(-52.845+(3703.6/temp)+(5.866*log(temp)));
return mu;
}
```

UDF: masse volumique de l'acide acétique

```
#include "udf.h"
#include "math.h"
DEFINE_PROPERTY(rho_acid,c,t)
{
real ro,a,b,d;
real temp= C_T(c,t);
a = pow((1-(temp/591.95)),0.2529);
b = 1+a;
d = pow(0.25892,b);
ro = (1.4486*60.05)/d;
return ro;
}
```

UDF: masse volumique de l'anhydride acétique

```
#include "udf.h"
#include "math.h"
DEFINE_PROPERTY(rho_anhydrid,c,t)
{
```

```
real a,ro,d,b;
real temp=C_T(c,t);
a = pow((1-(temp/606.)),0.31172);
b = 1+a;
d = pow(0.25187,b);
ro = (0.86187*102.9)/d;
return ro;
}
```

UDF:masse volumique de l'eau

```
#include "udf.h"
#include "math.h"
DEFINE_PROPERTY(rho_water,c,t)
{
real ro,a,b,d;
real temp=C_T(c,t);
a = pow((1-(temp/647.13)),0.081);
b = 1+a;
d = pow(0.30542,b);
ro = (5.499*18)/d;
return ro;
}
```