

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Popublique algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة سعد دحلب البليدة 1
Université Saad Dahleb Blida 1



كلية العلوم- دائرة الفيزياء
Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Nanophysique**

Thème :

Etude et Simulation par la Méthode des Éléments Finis d'un
Microréacteur MEMS pour la Déshalogénéation
d'Hydrocarbures

Présenté par :

SAHIL RACHIDA

REBOUH SALIMA

Soutenu le 02/10/2019 Devant le jury composé de :

Mr A. Amrane

MAA Université Blida 1

Président

Dr A. Hassein-Bey

MCB Université Blida 1

Examineur

Dr N. Belgroune

MCB Université Blida 1

Promoteur

Blida 1- Octobre /2019-

RESUME

L'étude des microécoulements dans des structures microscopique nécessite des hypothèses spécifiques, et cette branche de la physique est appelée microfluidique. Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude et une simulation par la méthode des éléments finis (FEM) d'un dispositif MEMS de réaction. Ce micromicroréacteur MEMS de géométrie sinueuse se compose d'une entrée, une sortie, des microcanaux représentant la zone de réaction et d'une surface catalytique (platine). Ce modèle est proposé et simulé pour l'élimination des groupes halogènes des hydrocarbures, qui sont une étape importante de réaction dans plusieurs processus chimiques, pour une application de purification de l'eau.

Ce projet est proposé à partir d'une approche multiphysique : mécanique des fluide des milieux visqueux, échange de chaleur, transport de matière, réaction chimique réversible. La modélisation et les simulations de ce dispositif nous permettent d'abords de configurer et valider le modèle indépendant de l'espace en analysant la cinétique des réactions d'un modèle de microréacteur idéal à un espace 0D , à l'aide de l'interface *Réaction Engineering*. Ensuite, nous avons configuré et résolu ce modèle de micromicroréacteur 3D dépendant de l'espace en régime stationnaire A travers ces simulations nous avons détaillé l'influence de changement de la température sur la concertation des produits réactifs (RBr, RH, RR). Aussi nous avons remarqué l'effet de catalyse avec l'augmentation de température qui entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction chimique, ainsi que, le temps de réaction est plus court.

ملخص

تتطلب دراسة التدفقات الصغيرة في الهياكل المجهرية فرضيات محددة ويسمى هذا الفرع من الفيزياء ميكروفلويديك. في هذه الأطروحة قدمنا دراسة العناصر المحاكاة (FEM) لجهاز المفاعل MEMS. يتكون هذا المجهري الدقيق للهندسة الخفية من مدخل ومنفذ وقنوات متناهية الصغر تمثل منطقة التفاعل والسطح الحفاز (البلاتين). تم اقتراح ومحاكاة هذا النموذج للتخلص من مجموعات الهيدروكربونات المهلجنة ، والتي تعد خطوة تفاعل مهمة في العديد من العمليات الكيميائية ، لتطبيق تنقية المياه.

يُقترح هذا المشروع من خلال نهج متعدد الفيزياء: ميكانيكا الموائع في الوسائط اللزجة ، التبادل الحراري ، نقل المواد ، التفاعل الكيميائي القابل للعكس. نمذجة ومحاكاة هذا الجهاز تسمح لنا بتكوين والتحقق من صحة نموذج الفضاء المستقل عن طريق تحليل حركية تفاعلات نموذج مفاعل مثالي لمساحة 0 D باستخدام الواجهة هندسة التفاعل. بعد ذلك قمنا بتكوين وحل هذا النموذج الثابت ثلاثي الأبعاد المعتمد على الفضاء. من خلال هذه المحاكاة ، قمنا بتفصيل تأثير التغير في درجة الحرارة على تنسيق المنتجات التفاعلية (RR ، RH ، RBr). كما لاحظنا تأثير الحفز مع زيادة درجة الحرارة التي تسبب زيادة في سرعة التفاعل الكيميائي ، وكذلك ، فإن وقت التفاعل أقصر.

ABSTRACT

The study of micro-flows in microscopic structures requires specific hypotheses and this branch of physics is called microfluidics. In this thesis, we presented a finite element study and simulation (FEM) of a MEMS reactor device. This MEMS microreactor of sinuous geometry consists of an inlet, an outlet, microchannels representing the reaction zone and a catalytic surface (platinum). This model is proposed and simulated for the elimination of halogenated hydrocarbon groups, which is an important reaction step in several chemical processes, for a water purification application.

This project is proposed from a multiphysical approach: fluid mechanics of viscous media, heat exchange, material transport, reversible chemical reaction. Modeling and simulations of this device allow us to configure and validate the independent space model by analyzing the kinetics of the reactions of an ideal reactor model to a 0D space, using the interface Reaction Engineering. Then, we have configured and solved this space-dependent space-dependent 3D microreactor model. Through these simulations we have detailed the influence of temperature change on the coordination of reactive products (RBr, RH, RR). Also we have noticed the effect of catalysis with the increase of temperature which causes an increase of the speed of the chemical reaction, as well as, the reaction time is shorter.

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord, Dieu tout puissant de nous avoir donné du courage, de la patience et surtout de la volonté pour réaliser ce modeste travail.

En second lieu, nous remercions très sincèrement, les membres de jury, le président Mr. AMINE AMRANE et l'examineur Dr. ABDELKADER HASSEIN-BEY d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury d'examination.

Nous tenons à remercier notre promoteur Dr. BELGROUNE NADIR pour ses précieux conseils et ses aides durant toute la période du travail.

Nous tenons aussi à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nous remercions vivement les étudiants Master nanophysique pour leur aide morale durant toute la période de préparation.

Nous n'oublions pas de remercier le chef de Département de physique Dr. MOUZALI AZIZ

Merci

DEDICACE

*Celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à vous papa,
A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,
ma vie bonheur ; maman que j'adore.*

A mes sœurs Hakima Samira et Razika, Farida et Alia

A mes adorables neveux et très chère amie Asma et soumai

*A mon très chère amie Salima, à qui je souhaite une vie plein de bonheur et
de succès*

A ma meilleurs amie : Djamila.

Ainsi à tous les étudiants de l'option nano physique

sahil

DEDICACE

*A mon très cher père et ma très chère mère
Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté*

*A qui je dois tout
A mon Frère et mes sœurs*

A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite

A mes Amis

A tous ceux qui me sont chers

Rebouh

TABLE DES MATIERES

RESUMÉ	
REMERCIEMENTS	
DEDICACES	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUE ET TABLEAUX	12
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉ ET ÉTAT DE L'ART SUR LA MICROFLUIDIQUE	
1.1 Introduction	14
1.2 Présentation de la technologie Microfluidique	14
1.2.1 La notion générale de fluide	15
1.2.2 Les origines de la microfluidique	15
1.3 Les caractéristiques de la technologie Microfluidique	18
1.3.1 Le nombre de Reynolds	19
1.3.2 Les écoulements Laminaire et profil de vitesse des Microécoulements	19
1.3.3 La Micro-hydrodynamique	21
1.4 Les enjeux de la miniaturisation des dispositifs Microfluidique	22
1.4.1 Quelques Applications de la microfluidique	22
1.4.2 Quelque dispositif microfluidique	24
1.5 Conclusion	27
CHAPITRE 2. LA TECHNOLOGIE D'UN MICROREACTEUR	28
2.1 Introduction	28
2.2 Généralité sur le microréacteur	28
2.3 Description de l'outil disponible pour les réactions	29
2.3.1 Micro-outils	29
2.4 Les procédés de Fabrication de Microréacteur	31
2.4.1 Technologie de fabrication en silicium ou en verre	31
2.4.2 Technologie de fabrication en lithographie douce en PDMS	32
2.4.3 Techniques de fabrication en LIGA	34

2.4.4	Techniques de dépôt catalytique	35
2.5	Les type d'un microréacteur	35
2.5.1	Type singulier	35
2.5.2	Type capillaire	36
2.5.3	Microstructure	37
2.6	Avantage et Application	39
2.6.1	Avantages	39
2.6.2	Exemples d'application des microréacteurs	40
2.7	Conclusion	43
	CHAPITRE 3. CONEPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	44
3.1	Introduction	44
3.2	Structure et fonctionnement du microréacteur	44
3.2.1	Description détaillée de la structure géométrique du microréacteur	44
3.2.2	Procède de fabrication du microréacteur	46
3.2.3	Principe de fonctionnement du microréacteur	46
3.2.4	Caractéristique	48
3.3	Phénomène de transfert	50
3.3.1	Transfert de matière	50
3.3.2	Transfert de chaleur	52
3.4	Déshalogénéation d'hydrocarbures	54
3.4.1	Généralités	54
3.4.2	Catalyseurs	54
3.4.3	Conception des plaques catalytiques	55
3.5	Conclusion	58
	CHAPITRE 4. SIMULATION, RESULTATS ET DISCUSSIONS	59
4.1	Introduction	59
4.2	Equations et hypothèses du modèle à simulé	59
4.2.1	Equations et bilans	60
4.2.2	Modélisation de la réaction chimique	60
4.2.3	Modélisation de la diffusion	61
4.3	Modélisation et simulation numérique par la méthode des éléments finis	62
4.3.1	C'est quoi la méthode des éléments finis?	62
4.3.2	Le module génie réactionnel de COMSOL	66

4.3.3 Étapes et procédures de simulation du microréacteur MEMS	67
4.4 Résultats des simulations du microréacteur MEMS	70
4.4.1 Étude et analyse de l'influence de la température	71
4.4.2 Étude du comportement de fluide réactif dans le microréacteur 3D sinueux	74
4.4.3 Influence de la surface catalytique	77
4.4.4 Diffusion des molécules	78
4.5 Conclusion	79
CONCLUSION GENERALE	80
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	82
REFERENCES	85

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Correspondance des différentes échelles aux objets manipulés ou fabriqué.	17
Figure 1.2	Générateur de gradient développé au laboratoire SATIE de l'ENS Cachan, Images O. Français.	18
Figure 1.3	Les lignes de courants des particules de fluide.	20
Figure 1.4	Les profils de vitesse d'écoulements : (a) Profil de forme parabolique, (b) profil de forme uniforme, (c) profil de vitesse s'annule près des parois puis uniforme.	20
Figure 1.5	Le profil de vitesse d'écoulement de Poiseuille dans un microcanal de section circulaire.	21
Figure 1.6	Analyseur microfluidique portable de la marque i-STAT.	23
Figure 1.7	(a) Système Accu trend \AA Plus ; (b) appareil de mesure de la glycémie et bandelettes de test.	23
Figure 1.8	Microvalve électrostatique.	24
Figure 1.9	Conception de la micropompe à transducteur acoustique à cavité latérale.	25
Figure 1.10	Un microréacteur chimique à base de microcanal c)Schéma d'un microréacteur.	26
Figure 1.11	Schéma du principe d'un laboratoire sur puce.	27
Figure 2.1	Image d'un microréacteur en verre.	29
Figure 2.2	Micro-mélangeur de type « cyclone ».	29
Figure 2.3	Micro-échangeur de chaleur proposé par la société MikroGlas.	30
Figure 2.4	microréacteur développé à l'Université de Bath.	30
Figure 2.5	Les étapes technologiques de la réalisation des microcanaux sur un substrat de silicium ou de verre.	32
Figure 2.6	Les étapes de fabrication d'un dispositif microréacteur fluide par lithographie : (a) Réalisation du moule, (b) réalisation de la	

	structure en PDMS.	33
Figure 2.7	Exemple de structure obtenue par une technique LIGA.	34
Figure 2.8	Image d'un microréacteur de type singulier.	36
Figure 2.9	Image de circulation sanguine capillaire du système circulatoire.	37
Figure 2.10	Mélangeur à cyclone en verre.	38
Figure 2.11	Un microréacteur microstructure.	38
Figure 2.12	Performances thermiques et de matière de différents types de microréacteurs.	39
Figure 2.13	Types de modèles d'écoulement diphasique liquide-liquide dans des microréacteurs en verre.	41
Figure 3.1	Géométrie du microréacteur.	45
Figure 3.2	Modèle géométrique du microréacteur.	45
Figure 3.3	Etapas du procédé de fabrication d'un microcanal en PDMS. (a)fabrication du moule, (b) dépôt et réticulation du PDMS, (c) démoulage.	46
Figure 3.4	Graphe de diamètre du canal en fonction de rapport surface/volume.	47
Figure 3.5	Profil de température typique pour différents microréacteurs et formation de sous-produits.	48
Figure 3.6	Rapport surface / volume de différents microdispositifs et microréacteurs classiques.	49
Figure 3.7	Vue en coupe schématique d'une plaque de silicium microstructurée.	55
Figure 3.8	Schéma du procédé technologique de fabrication d'une plaque microstructure.	56
Figure 3.9	Différentes structures de support de catalyseurs (grains et monolithes).	57

Figure 4.1	Organigramme résumant la stratégie de modélisation et de conception des systèmes réactifs ou microréacteurs chimiques	65
Figure 4.2	Paramètres du modèle de simulation.	67
Figure 4.3	Géométrie d'un microréacteur.	68
Figure 4.4	Représenté les différents maillages dans un microréacteur.	70
Figure 4.5	Graphe de Concentration des espèces RBr, RH et RR en fonction du temps de résidence les réactions se produisent à 288k	71
Figure 4.6	Graphe de Concentration des espèces RBr, RH et RR en fonction du temps de résidence les réactions se produisent à 343 K.	71
Figure 4.7	Graphe Concentration des espèces RBr, RH et RR en fonction du temps de résidence les réactions se produisent à 363 K.	72
Figure 4.8	Champ de vitesse dans le microréacteur à T=363K.	74
Figure 4.9	Distribution de la concentration du réactif halogéné RBr, RH et RR, (a) RBr à T=288K, (b) RBr à T=363K, (c) à RH à T=288K, (d)RH à T=363K,(e) à RR à T=288K, (f)RR à T=363K.	75
Figure 4.10	Les catalyseurs du platine.	76
Figure 4.11	Graphe de valeur de diffusion on fonction de la température.	78
Tableaux4.1	Les dimensions caractéristiques du microréacteur modélisé.	69

INTRODUCTION GENERALE

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. Bénéficiant de la miniaturisation et des performances accrues des dispositifs, des sciences fondamentales, telles que la chimie et la physique, ont trouvé un moyen d'étudier ou de contrôler des phénomènes complexes à des échelles plus petites : du micromètre au nanomètre. De nouveaux domaines d'investigation émergent et prennent maintenant une grande importance [1].

Ainsi, les dispositifs microfluidiques, outils miniaturisés dans lesquels peuvent s'écouler des fluides, suscitent un intérêt croissant depuis la dernière décennie. La microfluidique peut être définie comme la science et la technologie des systèmes manipulant des fluides dont l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre du micromètre. A cette échelle, le comportement des fluides et les propriétés associées sont particuliers : les écoulements sont généralement laminaires, le mélange est principalement lié à la diffusion moléculaire et l'importance de la surface par rapport au volume favorise les échanges de chaleur, par exemple du dispositif un microréacteur [1-2].

Un microréacteur peut être décrit comme un appareil avec des canaux étroits (généralement avec un diamètre interne inférieur à 1 mm) et constitués de matériaux stables et inertes (par exemple, verre, silicium, acier inoxydable, céramique ou polymères). Il est utilisé a plusieurs domaines comme la médecine, la chimie, la recherche pharmaceutique et application industrielle [2]. L'élimination des groupes halogènes des hydrocarbures est une étape importante de réaction dans plusieurs processus chimiques qui utilise ce type de dispositif microréacteur. L'application proposée pour ce travail est la purification de l'eau.

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude et à la simulation par la méthode des éléments finis (FEM) d'un microréacteur MEMS de géométrie sinueuse composé d'une entrée, d'une sortie, la zone de réaction est a surface catalytique (platine). L'objectif de ce travail est d'éliminer le groupe halogène d'hydrocarbures de

manière plus efficace et plus rapide avec deux facteurs importants les températures et les surfaces catalytiques. Ces réactifs sont transportés de la masse de fluide aux surfaces catalytiques au niveau des parois du microréacteur, où ils réagissent. Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art des systèmes à technologie microfluidique. Nous commençons par situer notre centre d'intérêt qui tourne autour de l'utilisation des dispositifs microfluidiques dans les applications chimiques et biologiques en utilisant des microréacteur. En suite, nous présentons les connaissances nécessaires à la modélisation des microécoulements dans les microcanaux et leurs caractéristiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la technologie des microréacteurs. Nous avons en effet donné une brève description sur l'outil disponible pour les réactions et les différentes méthodes fabrication des microréacteurs. En suite, nous citons les principaux avantages et applications ainsi que les types de ces dispositifs.

Le troisième chapitre nous allons définir le concept du modèle de microréacteur MEMS utilisé dans cette étude. Par la suite, nous allons discuter les matériaux utilisés, le principe de fonctionnement du modèle, la description géométrique du système de réaction la déshalogénéation d'hydrocarbures ainsi que son flot de conception proposé afin de pouvoir faire sa conception au complet.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons d'abord les équations et les hypothèses considérées pour développer le modèle. Après, nous détaillons les étapes et la procédure de simulation des éléments finis par le logiciel COMSOL. Puis les résultats et discussion de la simulation. Ensuite, les résultats obtenus à l'échelle micrométrique seront analysés, et qui devront permettre de configurer et valider le modèle indépendant de l'espace analysant deux réactions en concurrence, à l'aide de l'interface Réaction Engineering.

Enfin, on termine par les conclusions générales tirées de nos résultats et les perspectives de ce travail de mémoire.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉ ET ÉTAT DE L'ART SUR LA MICROFLUIDIQUE

1.1 Introduction

La microfluidique est la technologie qui étudie le transport et la circulation des fluides (généralement des liquides) dans des canaux dont les dimensions de la section transverse font quelques microns à quelques centaines de microns. Cette définition tronquée, traduit difficilement la variété des applications couvertes par ce domaine, qui vont de la chimie analytique aux têtes d'imprimantes à jet d'encre, mais aussi maintenant à la microélectronique. De manière plus générale, la microfluidique appartient au domaine des microsystèmes. La diversité des sujets traités par la microfluidique a commencé dès les premières réalisations. Il est donc difficile de désigner un système comme étant le premier élément microfluidique [1].

Ce chapitre a pour objectif de situer notre travail par des généralités ainsi qu'une brève présentation sur l'état de l'art des systèmes à technologie microfluidique. De part notre centre d'intérêt qui tourne autour de l'utilisation des dispositifs microfluidiques dans les applications chimique et biologique en utilisant des microréacteur. Par la suite, les connaissances nécessaires à la modélisation des écoulements ou plus exactement microécoulement dans les microcanaux et leur caractéristique seront présentées. Les hypothèses de base pour ce genre de microécoulement seront présentées à travers les équations de Navier-Stokes et les lois d'hydrodynamique à des échelles très réduite d'ordre de micron.

1.2 Présentation de la technologie microfluidique

La microfluidique peut être définie comme la science et la technologie des systèmes manipulant des fluides dont l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre du micromètre. A cette échelle, Le comportement des fluides et les propriétés associées sont particulières : les écoulements sont généralement laminaires, le mélange est principalement lié à la diffusion moléculaire et l'importance de la surface par rapport au volume favorise les échanges de chaleur dans les fluides [2].

1.2.1 La notion générale de fluide

Un fluide peut être considéré comme étant une substance formé d'un grand nombre de particules matérielles, très petites et libres de se déplacer les unes par rapport aux autres. C'est donc un milieu matériel continu, déformable, sans rigidité et qui peut s'écouler. Les forces de cohésion entre particules élémentaires sont très faibles de sorte que le fluide est un corps sans forme propre qui prend la forme du récipient qui le contient, par exemple: les métaux en fusion sont des fluides qui permettent par moulage d'obtenir des pièces brutes de formes complexes.

On regroupe donc sous le terme fluide les gaz et les liquides. En outre, la mobilité des molécules, et par conséquent le caractère fluide, dépend de l'intensité respective des forces d'interaction entre elles : agitation thermique contre forces de cohésion (Van der Waals notamment). Un fluide sera toujours considéré comme un milieu continu. Parmi ces fluides, on fait souvent la distinction entre liquides et gaz.

Les fluides peuvent aussi se classer en deux familles relativement par leur viscosité. La viscosité est une de leur caractéristique physico-chimique qui définit des fluides. Ces derniers peuvent être classés en deux grande familles : La famille des fluides "newtoniens" (comme l'eau, l'air et la plupart des gaz) et celle des fluides "non newtoniens" (quasiment tout le reste... le sang, les gels, les boues, les pâtes, les suspensions, les émulsions...). Les fluides "newtoniens" ont une viscosité constante ou qui ne peut varier qu'en fonction de la température. La deuxième famille est constituée par les fluides "non newtoniens" qui ont la particularité d'avoir leur viscosité qui varie en fonction de la vitesse et des contraintes qu'ils subissent lorsque ceux-ci s'écoulent [3].

1.2.2 Les origines de la microfluidique

Aussitôt imaginés et réalisés, les microsystèmes fluidiques ont visé le marché grand public avec les premières têtes d'imprimante à jet d'encre intégrées développées par IBM dès les années 1970 [4]. Si le premier chromatographe apparaît en 1979 [5], il faudra attendre le début des années 1990 pour que les potentielles applications à la biologie et à la chimie se dessinent avec la notion de laboratoire sur puce (la b-on-chip). De ce concept découle la promesse de pouvoir intégrer un jour différentes opérations tant biologiques que chimiques sur une même puce micro et nanostructure [6]. Pour obtenir de tels systèmes, il a fallu adapter les procédés de lithographie pour produire des microcanaux à la surface d'un substrat solide. Quelques découvertes ont largement facilité le développement de telles puces, comme l'utilisation du PDMS (*poly diméthyl siloxane*) pour fabriquer des

canaux microfluidiques en 1998 [7]. Quelques années plus tard des vannes intégrées spécialement dédiées pour les canaux PDMS sont développées par Unger .al [8, 9]. Dès lors, la microfluidique s'avère progressivement indispensable pour l'implantation de la plupart des protocoles de bioanalyses [10-13]. Les systèmes microfluidiques sont considérés comme des composants clés de l'intégration.

L'aspect microfluidique est particulièrement important dans le domaine des laboratoires sur puce (LOC) ou microsystèmes d'analyse totale (μ TAS), qui vise au développement de systèmes d'analyse biologique présentant par rapport aux instruments plus classiques deux caractéristiques principales :

- ✓ La première se rapporte à une miniaturisation et à une automatisation plus poussée.
- ✓ La seconde correspond à l'intégration dans un seul dispositif de plusieurs opérations successives d'un protocole complexe d'analyse.

La Figure 1.1 illustre deux grandes façons d'élaborer des objets ou systèmes micro/nanométriques : la voie descendante (*top-down*) et la voie ascendante (*bottom-up*). Deux chemins mènent en effet aux mondes micro et nano : la fabrication moléculaire, qui passe par la manipulation d'atomes individuels et la construction à partir de la base, et l'ultra miniaturisation, qui produit des systèmes de plus en plus petits.

- ✓ La voie descendante est celle du monde artificiel, qui part de matériaux macroscopiques, ciselés par la main de l'homme puis par ses instruments. C'est elle qu'emprunte l'électronique depuis plusieurs dizaines d'années principalement avec le silicium comme substrat, et ses « tranches » (*wafers*) comme entités manipulables.
- ✓ La voie ascendante peut permettre de passer outre ces limites physiques et aussi de réduire les coûts de fabrication, en utilisant notamment l'auto assemblage des composants. C'est la voie suivie par le monde du vivant.

La microfluidique offre la possibilité de résoudre les questions en suspens d'intégration de systèmes pour le domaine de la biologie, la chimie, la médecine, etc. Depuis une décennie l'amélioration des techniques de microfabrication a conduit à l'élaboration de microsystèmes fluidiques intégrés [14-17], dans lesquels la mise en circulation du liquide joue un rôle central.

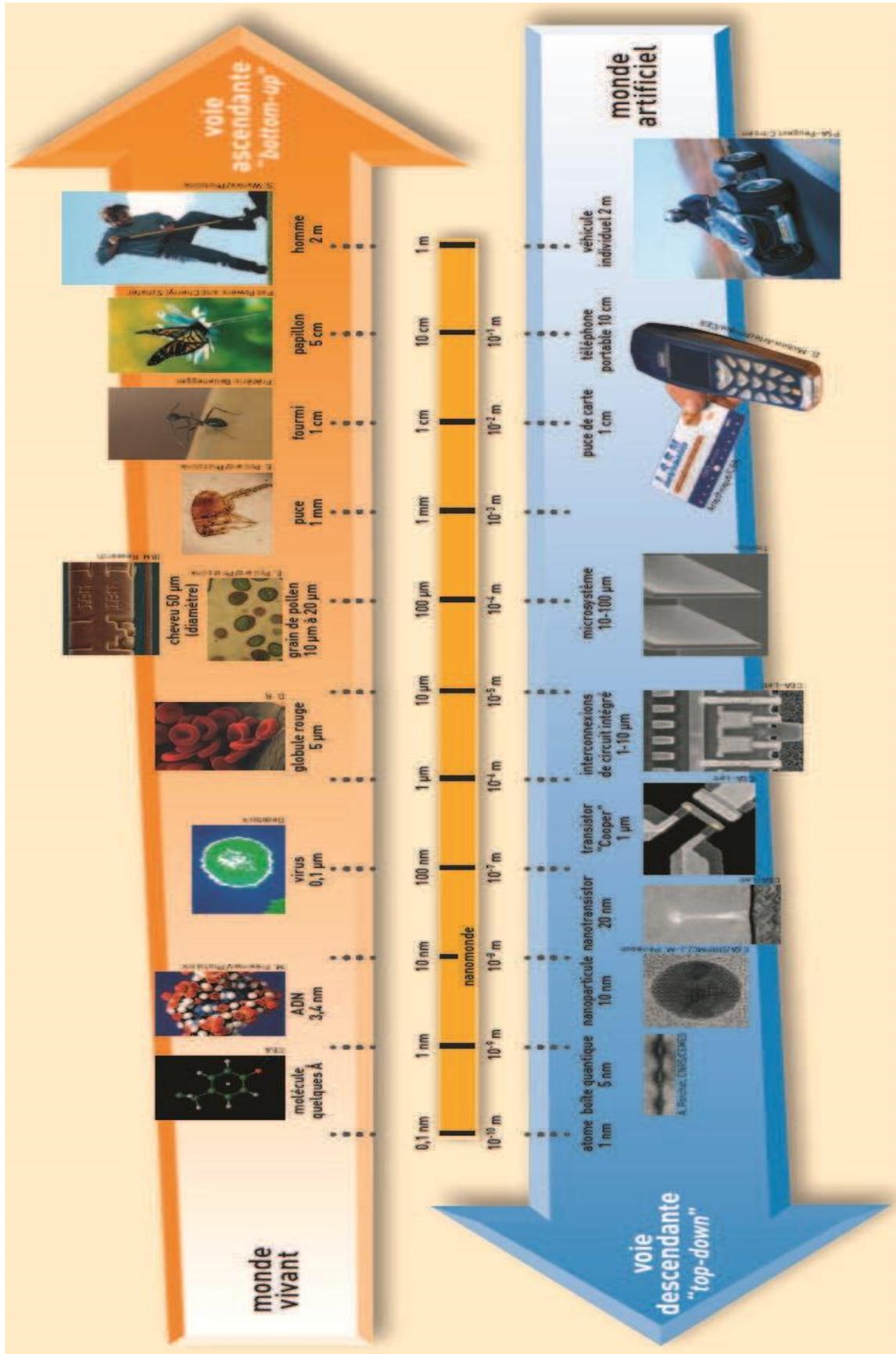


Figure 1.1. Correspondance des différentes échelles aux objets manipulés ou fabriqués [14].

1.3 Les caractéristiques de la technologie microfluidiques

Dans le cas de conduites avec des dimensions microscopiques, le comportement des écoulements de fluides est différent du cas étudié par la mécanique des fluides aux échelles macroscopiques. En effet, certains phénomènes comme la capillarité et les forces de viscosité deviennent prépondérants tandis que d'autres, comme la gravité, deviennent négligeables dans l'étude des écoulements de fluides.

Le régime d'écoulement est majoritairement laminaire, caractérisé par un faible nombre de Reynolds ($Re < 1$). Les phénomènes de diffusion au sein de ces écoulements sont bien maîtrisés et permettent le développement d'applications associées telles que des micromélangeurs ou des générateurs de gradient de concentration (figure 1.2).

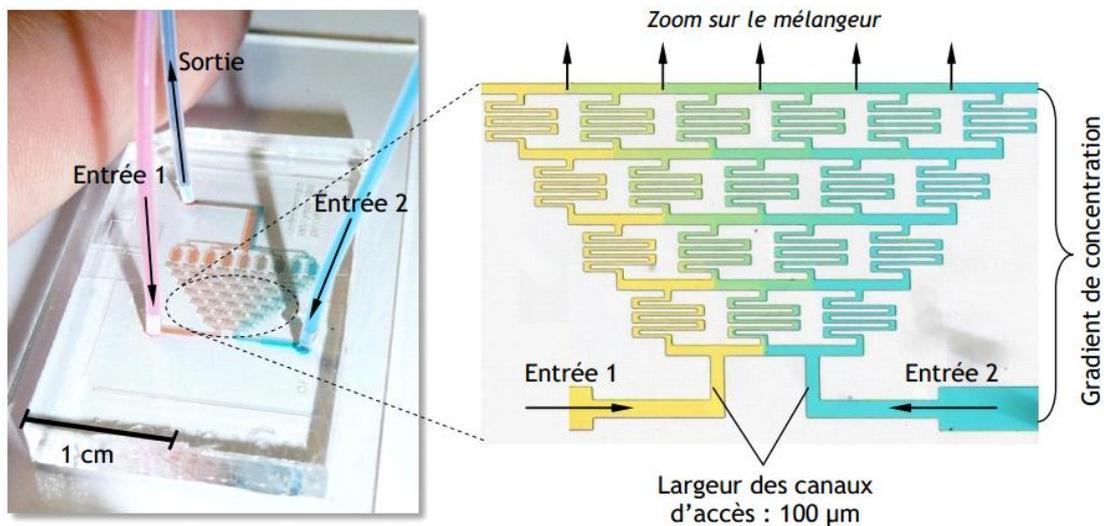


Figure 1.2. Générateur de gradient développé au laboratoire SATIE de l'ENS Cachan, Images O. Français [18].

La technologie autour de la microfluidique, associée à la maîtrise comportementale des écoulements fluidiques, a permis très naturellement son application en direction des sciences du vivant. En étant à des échelles dimensionnelles physiologiques de la circulation sanguine (du micron à quelques dizaines de microns), il est possible de reproduire des environnements millimétriques dont les conditions expérimentales sont contrôlées et évolutives.

Les propriétés physiques les plus importantes dans le cadre des microécoulements peuvent être résumées dans la nature laminaire de l'écoulement, le profil de vitesse de l'écoulement ainsi que le facteur de forme du microcanal autrement dit le rapport de la section du microcanal sur sa longueur. Un paramètre, appelé le nombre de Reynolds (Re), permet de résumer le comportement des écoulements, quelles que soient leurs échelles. Le

nombre de Reynolds, comme nous allons voir, est un rapport entre les effets inertiels et les effets visqueux. Dans ce qui va suivre, nous présenterons un état des connaissances sur les divers phénomènes liés aux microécoulements [18].

1.3.1 Le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds (Re) d'un fluide permet de décrire son régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Ainsi, en régime d'écoulement turbulent, les particules fluide décrivent un mouvement aléatoire irrégulier et des tourbillons instables apparaissent et interagissent les uns avec les autres. Contrairement, dans le cas de l'écoulement laminaire, les lignes de courant des particules fluide sont localement parallèles. Le nombre de Reynolds caractérise le rapport relatif entre la force d'inertie et la force de viscosité. Il est sans dimension et peut être défini par la relation suivante [20-21] :

$$Re = \rho \frac{UL}{\mu} = \frac{UL}{\nu} \quad (1.1)$$

Où U (m/s) est la vitesse du fluide, L (m) la longueur caractéristique de canal, ρ (kg/m^3) la masse volumique du fluide, μ (kg/s.m) la viscosité dynamique et ν (m^2/s) la viscosité cinématique du fluide. Selon la valeur de Re plusieurs régimes d'écoulements ont été identifiés. Pour Re inférieur à 1000 l'écoulement est typiquement laminaire. Dans ce régime laminaire, les forces visqueuses dominent ce qui nous conduit à négliger les forces d'inertie. A des valeurs plus élevées du nombre de Reynold, l'écoulement est turbulent. La transition entre l'écoulement laminaire et turbulent se produit autour d'une valeur seuil, $Re \approx 2000$ [19-21].

Dans notre cas, celui des microcanaux, le nombre de Reynolds reste généralement faible en raison des petites dimensions et de faibles valeurs du débit. Par exemple, de l'eau qui s'écoule à une vitesse de 1 mm/s dans un microcanal circulaire de rayon 100 μm , le nombre de Reynolds est égal à 0.1.

1.3.2 Les écoulements Laminaires et profil de vitesse des Microécoulements

L'écoulement d'un fluide dans un microcanal est généralement laminaire. Ainsi l'ensemble des lignes des courants des particules de fluide (ou couches) se déplacent dans une direction bien définie dans un microcanal (figure 1.3). Donc ces lignes de courant ne s'entremêlent pas. Ainsi, le long d'un microcanal l'écoulement est uni axial et parallèle aux parois. Les écoulements sont alors laminaires sans aucune turbulence [22-23].

La nature laminaire des écoulements peut être avantageuse dans plusieurs applications microfluidiques. Par exemple, dans les systèmes de séparation électrophorétique basés sur les phénomènes de dispersion ou dans les dispositifs de séparation axés sur les phénomènes de diffusion ou de réaction [21-23]. Il peut être aussi un inconvénient majeur comme dans les processus où le mélange est nécessaire. En effet, des réactions chimiques sont générées dans les microréacteur, et afin d'augmenter la cinétique réactionnelle, un écoulement turbulent est nécessaire pour augmenter le mélange entre les espèces chimiques [19].

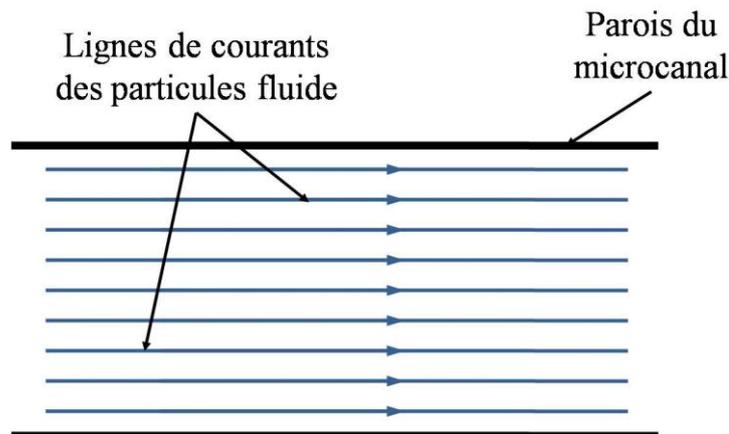


Figure 1.3. Les lignes de courants des particules de fluide.

Les microcanaux à section transversale rectangulaire et circulaires sont couramment utilisés dans les applications microfluidiques. Étant donné que l'écoulement est laminaire, les équations régissant cet écoulement (équation de Navier-Stokes) peuvent être simplifiées et appliquées à chaque géométrie afin de déterminer le profil de vitesse dans la section du microcanal [19- 24].

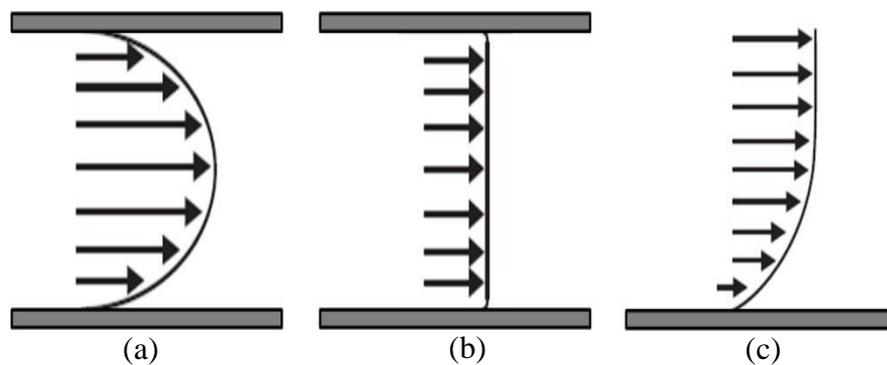


Figure 1.4. Les profils de vitesse d'écoulements : (a) Profil de forme parabolique, (b) profil de forme uniforme, (c) profil de vitesse s'annule près des parois puis uniforme.

Il existe essentiellement trois profils de vitesse pour les écoulements laminaires à l'intérieur des microcanaux. Les écoulements induits par un gradient de pression possèdent un profil de forme parabolique où la vitesse est maximale au milieu du canal pour s'annuler près des parois (figure 1.4.a). Tandis que pour les écoulements contrôlés par des pompes électroosmotique, le profil est presque uniforme (figure 1.4.b). Finalement, dans le cas des microcanaux ouverts avec un écoulement généré par une pression, les gradients de vitesse d'écoulement se produisent près des parois pour s'annuler (Figure 1.4.c) [24].

1.3.3 La Micro-hydrodynamique

L'hydrodynamique s'intéresse à l'étude de la dynamique de l'écoulement dans les canaux. Les écoulements liquides restent fluides jusqu'à quelques nanomètres. Ainsi à l'échelle du micron, on peut appliquer l'équation constitutive d'un fluide newtonien incompressible, non pesant et visqueux qui est décrite par l'équation de Navier-Stokes.

En régime stationnaire, c.à.d. indépendant du temps. De plus, le nombre de Reynolds (Re) est supposé inférieur au seuil de 2000 rendant l'hypothèse laminaire de l'écoulement valable le long du microcanal où l'on peut négliger les termes d'inertie, cette équation se réduit à la loi suivante :

$$\Delta P = \eta \Delta u^{\vec{}} \quad (1.2)$$

C'est l'équation de Poiseuille qui peut se résoudre selon la géométrie du canal. La forme analytique du profil de vitesse peut être décrite à travers cette relation appelée la loi de Poiseuille. Ici la résolution est donnée pour une canalisation circulaire de rayon R . Dans ces conditions, on peut représenter l'allure du profil du champ de vitesse qui est de forme parabolique comme schématisé dans la figure 1.5. Dans ce cas, la vitesse est nulle aux parois en raison des forces de frottement, et maximale au centre du cylindre [25- 28]. La vitesse maximale (V_{max}) de ce profil dépend directement de la pression appliquée

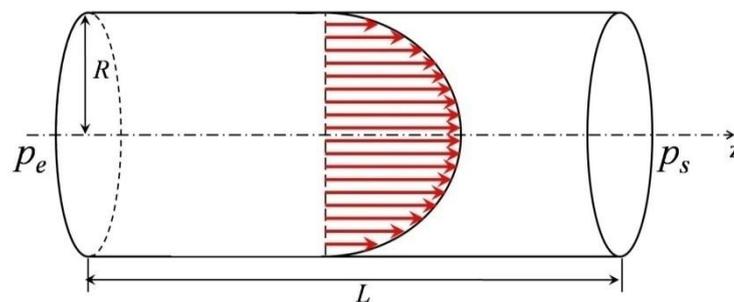


Figure.1.5. Le profil de vitesse d'écoulement de Poiseuille dans un microcanal de section circulaire.

Nous pouvons aussi exprimer le débit volumique D_v dans le canal en intégrant le flux du vecteur de vitesse à travers une couronne transversale élémentaire comprise entre r et $r+dr$:

$$D_v = \int_0^R u(r) 2\pi r dr = \int_0^R \frac{p_e - p_s}{4\eta L} (R^2 - r^2) 2\pi r dr \quad (1.3)$$

$$\text{D'ou} \quad D_v = \frac{\pi R^4}{8\eta L} (p_e - p_s) \quad (1.4)$$

La différence de pression $\Delta p = p_e - p_s$ est le moteur de l'écoulement. Elle est donc proportionnelle au débit volumique et est exprimé par la loi Hagen-Poiseuille :

$$\Delta p = \frac{8\eta L}{\pi R^4} D_v \quad (1.5)$$

Une situation physique très différente est le transport des électrons dans un conducteur électrique : la vitesse moyenne des électrons est la même dans toute la section du conducteur. La résistance du conducteur est inversement proportionnelle à sa section (πR^2) [20, 25, 28,30]. Par analogie avec la loi d'Ohm, une résistance hydraulique R_H est définie par :

$$R_H = \frac{8\eta L}{\pi R^4} \quad (1.6)$$

1.4. Les enjeux de la miniaturisation des dispositifs microfluidique

1.4.1 Quelques Applications de la microfluidique

La microfluidique couvre un large domaine d'applications qui va de la biologie à L'électronique hyperfréquence. Elle regroupe ainsi en son sein le vivant et le non vivant. La microfluidique ou les microsystèmes fluidiques peuvent se positionner comme une véritable révolution dans le domaine de la biologie, de la médecine, de la chimie mais aussi dans le domaine de l'électronique sur substrat souple dont l'ouverture en micro-fluidique est en pleine expansion [31].

1.4.1.1. La microfluidique en biologie et en médecine

L'une des applications pionnières de la microfluidique est la biologie. Le développement de la microfabrication a permis de réaliser des microsystèmes totalement intégrés possédant de multiples fonctions telles que le mélange de réactifs, la séparation, l'analyse etc. avec une haute sensibilité et un bon rendu [32]. Ce qui a donné naissance au concept de laboratoires sur puces (Lab-on-chip) permettant de réaliser des processus biologiques sur des surfaces de petite taille et qui est d'un grand apport pour la médecine

moderne.

De nos jours, plusieurs microsystèmes fluidiques dédiés aux applications biologiques sont commercialisés. C'est le cas des puces utilisées pour la cristallisation des protéines [33], et des puces pour la séparation de l'ADN par électrophorèse [34]. L'intérêt général est la possibilité de manipuler de faibles quantités de fluides ce qui a pour conséquence la réduction des coûts d'opération et un gain notable en temps. Un exemple d'analyseur microfluidique portable utilisant des cartouches jetables est présenté sur la figure 1.6.



Figure 1.6. Analyseur microfluidique portable de la marque i-STAT

Plusieurs systèmes ou appareils médicaux portables utilisant de faibles volumes de fluides sont à usage courant et considérés comme des mini laboratoires personnalisés [35]. C'est le cas de l'appareil de mesure de la glycémie et du système Accu trend \AE Plus (Figure 1.7). Ce dernier est un appareil flexible portable qui permet de mesurer les principaux facteurs de risque des maladies cardiovasculaires (cholestérol, triglycérides...) ainsi que du taux de lactate dans le sang à partir d'un petit échantillon de sang capillaire.



Figure 1.7. (a) Système Accu trend \AE Plus ; (b) appareil de mesure de la glycémie et bandelettes de test.

1.4.1.3 La chimie microfluidique :

De la même manière qu'à la biologie et à la médecine, la microfluidique a donné un

coup de pouce important à la chimie. Le développement des microsystèmes fluidiques touche presque tous les domaines de la chimie, de la chimie analytique à la chimie des procédés. En chimie organique, la microfluidique a permis de lever un grand nombre de verrous [36]. C'est le cas des réactions nécessitant des mélanges complexes de réactifs. Pour ces types de réactions, l'utilisation d'un microréacteur permet non seulement d'avoir un meilleur mélange mais de le contrôler. Les applications de la microfluidique concernent également le monde de la parfumerie avec le développement du pico-drop [37]. Il s'agit d'un diffuseur de parfum qui délivre un micro débit de parfum constant pendant toute la période de diffusion et qui est capable de diffuser environ 100ml par mois.

1.4.2 Quelques dispositifs microfluidiques

1.4.2.1 Les microvalves

Les microvalves sont conçues comme des valves classiques utilisées à l'échelle macroscopique. Elles permettent l'ouverture ou la fermeture de microcanaux, commandant ainsi le passage du fluide. Elles peuvent être de type passifs ou actifs, normalement ouvertes (c.à.d. en l'absence de commande la valve est ouverte) ou fermées [38].

Les microvalves passives sont commandées par la différence de pression laissant s'écouler le fluide dans un seul sens (clapet anti-retour) [39-41], Pour son fonctionnement, ce type de microvalve ne nécessite pas d'énergie extérieure [38]. Contrairement aux microvalves actives qui peuvent être commandées par des actionneurs de type : piézoélectrique [42], électrostatique [43], pneumatique [44], thermo-pneumatique [45] et thermoélectrique [46]. Mais ce type de microvalves est plutôt complexe dans leur montage et utilise une tension électrique élevée les rendant moins attractifs pour plusieurs applications commerciales.

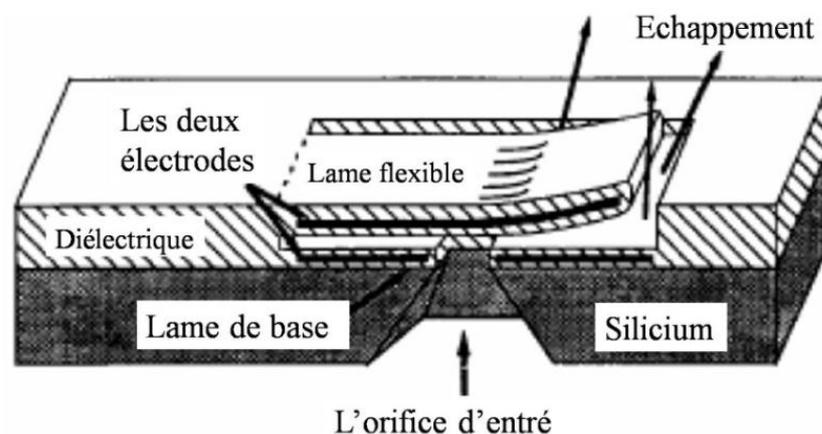


Figure 1.8 :Microvalve électrostatique [46].

Parmi les premiers exemples ; la microvalve électrostatique telle qu'elle est présentée dans la figure 1.8 [43]. L'obturateur de cette microvalve est une lame flexible à l'intérieur de laquelle a été insérée une première électrode mobile, la seconde électrode fixe se situant dans le corps de l'ensemble. Il est possible ainsi de créer une force électrostatique entre les deux électrodes, pour commander la flexion de la lame et obturer ou non l'orifice d'entrée [38].

1.4.2.2 Les micropompes

Le nombre croissant d'applications faisant intervenir l'écoulement de microquantités de liquide (quelques millilitres par minute), a nécessité le développement de divers types de micropompes. Elles sont des dispositifs de gestion des fluidiques développés dans une logique de miniaturisation pour optimiser le déplacement des fluides au sein d'une microstructure. Elles permettent le transport de fluides ou la création de flux pulsatiles. Si certaines micropompes sont déjà commercialisées, majoritairement pour des applications dans le secteur de la biologie, médical, et chimique, etc.

La figure 1.9 montre la micrographie et le schéma de conception de la micropompe à transducteur acoustique à cavité latérale.

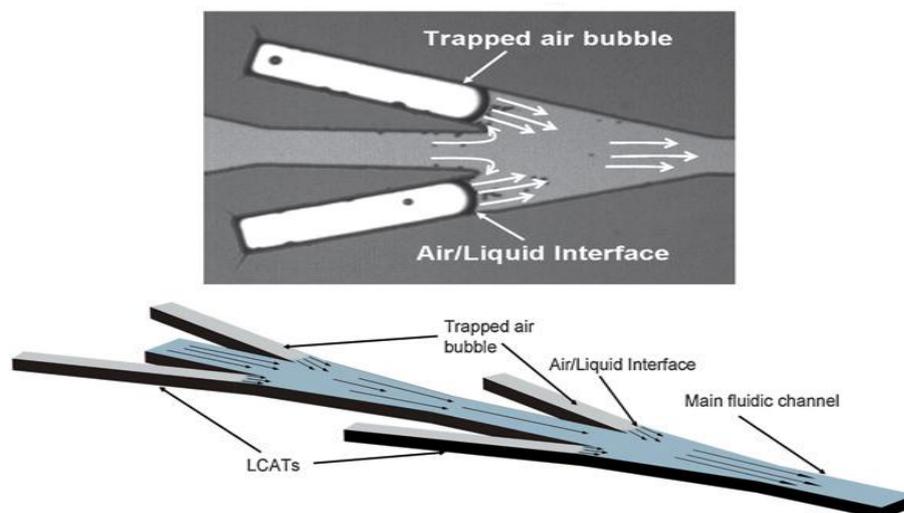


Figure 1.9. Conception de la micropompe à transducteur acoustique à cavité latérale.

Cependant, le principe de la plupart des micropompes est basé sur le fonctionnement d'une pompe mécanique volumétrique. Dans ce cas, un actionneur crée une variation de volume dans une chambre connectée à deux valves. La différence entre toutes ces micropompes se situe essentiellement au niveau du type d'actionnement. Nous pouvons trouver des actionneurs piézoélectriques [42,47], électrostatiques [41], pneumatiques [48] et thermo-pneumatiques [44-46,51].

1.4.2.3 Les microréacteur MEMS

Le microréacteur est un microréacteur miniature dans lequel a lieu une réaction chimique. Le microcanal est un élément fondamental pour la plupart des microréacteurs microfluidiques. Il joue un rôle important dans la réalisation de ces dispositifs. Ces microcanaux jouent le rôle d'éléments constitutifs pour réaliser des microréacteurs, des micromélangeurs, des microséparateurs dans les BioMEMS [49]. La figure 1.10 montre la géométrie des microcanaux ainsi que leurs conceptions technologiques pour le bon déplacement du liquide au sein d'un microréacteur à base de microcanal [49-50].

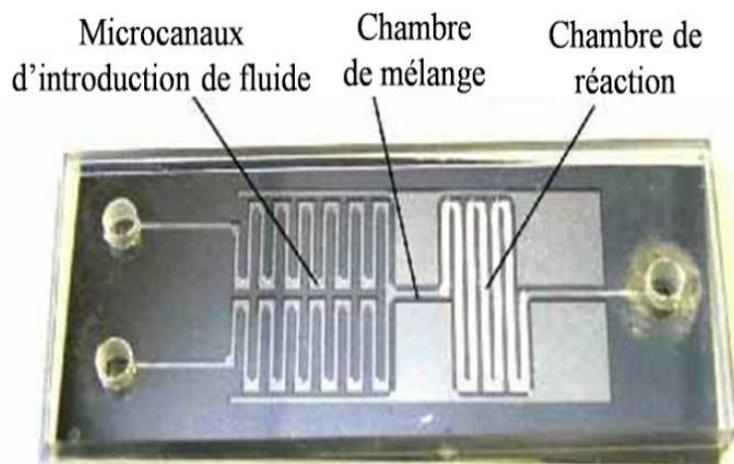


Figure 1.10: Un microréacteur chimique à base de microcanal [49].

Différents matériaux sont utilisés pour la fabrication des microréacteurs avec des techniques issues de la microélectronique ou avec des outils de précision. De manière générale, un microréacteur a des dimensions latérales moindres que le millimètre et supérieures au micron. Au-dessus de 1 millimètre, l'écoulement présente un comportement du même type que les écoulements classiques. De nos jours, les microcanaux présentent des dimensions caractéristiques qui varient de l'échelle submicronique à plusieurs centaines de microns [50].

1.4.2.4 Laboratoire sur puce LOC

Les laboratoires sur puce, Lab-On-a-Chip (LOC), ou les μ TAS (micro Total Analysis System) sont les applications phares des dispositifs microfluidiques. est un dispositif intégré rassemblant, sur un substrat miniaturisé, une ou plusieurs fonctions de laboratoire. Au contraire, les dispositifs μ TAS, définis en 1990 par Manz et al, sont dédiés à l'analyse.[51] Ils intègrent obligatoirement la séquence complète d'analyse d'un échantillon brut jusqu'à la lecture du résultat.

Un schéma général d'un système μ TAS est présenté sur la Figure 1.11. Ainsi, un dispositif microfluidique dédié à la synthèse chimique est un LOC et non un μ TAS [52]. La chimie analytique et la biologie ont grandement participé au développement des μ TAS. Actuellement, de nombreux dispositifs sont développés pour l'étude de molécules et macromolécules biologiques comme l'ADN, les protéines, les cellules ou les anticorps [53]. L'activité de recherche et développement vise ici principalement les diagnostics cliniques, [54] (gripes, cancers, analyse du sang...) et la recherche pharmaceutique. La miniaturisation des techniques permet d'effectuer des criblages haut-débit entraînant une accélération de la recherche et de la découverte des médicaments de demain. Plus proches de notre vie quotidienne, les μ TAS sont également utilisés pour les contrôles de qualité, de Sécurité, et Environnement, comme les contrôles sanitaires effectués sur les aliments ou les analyses chimiques environnementales déterminant la pollution des cours d'eau.

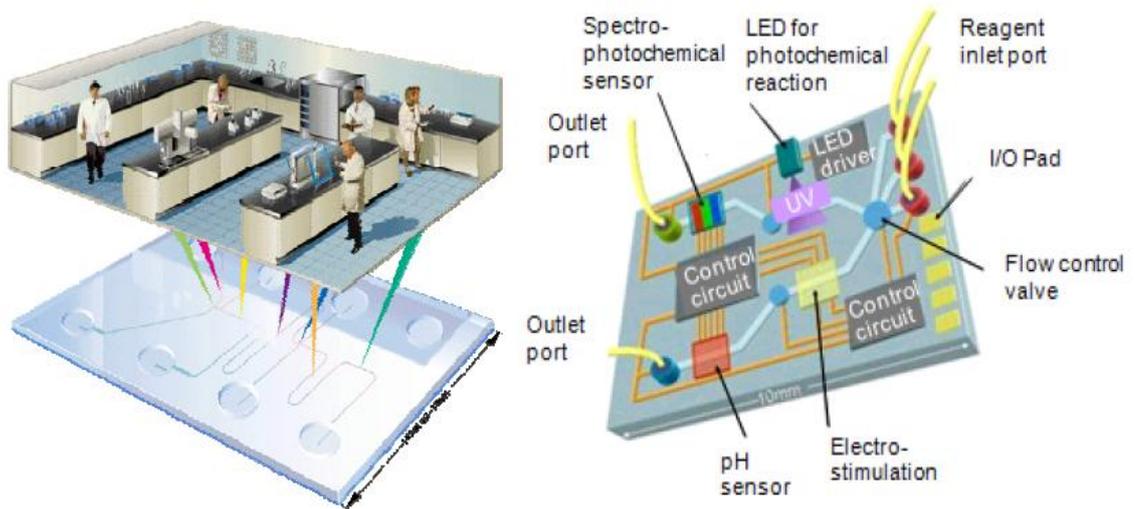


Figure 1.11. Schéma du principe d'un laboratoire sur puce [55-56].

1.5. Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons pu introduire l'état de l'art sur le domaine de la technologie microfluidique. Nous avons d'abord donné un bref historique sur ces systèmes et présenté les caractéristiques de cette technologie pour une connaissance nécessaire à la modélisation des écoulements ou plus exactement microécoulement dans les microcanaux, ainsi que les hypothèses de base pour ce genre de microécoulement à travers les équations de Navier-Stokes et la dynamique de l'écoulement dans les canaux.

Par la suite, nous avons donné quelques domaines d'applications de la microfluidique. En parcourant les éléments et les dispositifs de base les plus importants constituants systèmes. Ainsi le chapitre qui va suivre sera consacré à la présentation et l'explication de la technologie de microréacteur.

CHAPITRE2

LA TECHNOLOGIE D'UN MICROREACTEUR

2.1 Introduction

La technologie des microréacteurs a attiré beaucoup l'attention parce qu'elle est considérée comme l'outil habilitant pour le développement des nouvelles réactions et leur mise à l'échelle. Ainsi, l'utilisation de microréacteur permet aux chimistes pour faire la synthèse, aux ingénieurs de génie des procédés de conduire des réactions du mélange, et pour transfert de masse de la chaleur, la sécurité, le temps de réaction et d'autres paramètres de processus, ce qui améliore la reproductibilité.

En outre, ils permettent au praticien d'utiliser des conditions de réaction extrêmes, éloignées des pratiques de laboratoire courantes (par exemple, température élevée, pression et concentration de réactif), de manière sûre et fiable. Dans les microréacteurs, les vitesses de réaction peuvent être accélérées par les ordres de grandeur et les temps de réaction passent de quelques heures à quelques minutes et secondes [57].

2.2 Généralité sur les microréacteurs

Le terme "microréacteur" signifiait traditionnellement un petit microréacteur tubulaire pour tester les performances des catalyseurs, le préfixe "micro" désigne souvent la miniaturisation des systèmes développés avec l'avancement des technologies de microfabrication [58]. Grâce au développement des systèmes MEMS (Micro Electro Mécaniques), la microstructuration est devenue un outil incontournable dans plusieurs domaines et la mise en œuvre des microréacteurs en est un bon exemple [59].

Les microréacteurs sont généralement des dispositifs structurés de canaux de dimensions caractéristiques de l'ordre du micromètre, ils peuvent être composés de plaques microstructurées permettant la distribution du fluide ou du mélange réactionnel dans les microcanaux. Ces plaques peuvent intégrer plusieurs fonctions du mélange comme : la réaction catalytique, l'échange de chaleur, la séparation des réactifs, etc. L'intégration de toutes ces fonctions dans un seul appareil est un des principaux avantages des microréacteurs [60]. La figure 2.1 montre un exemple d'un microréacteur fabriqué en verre.

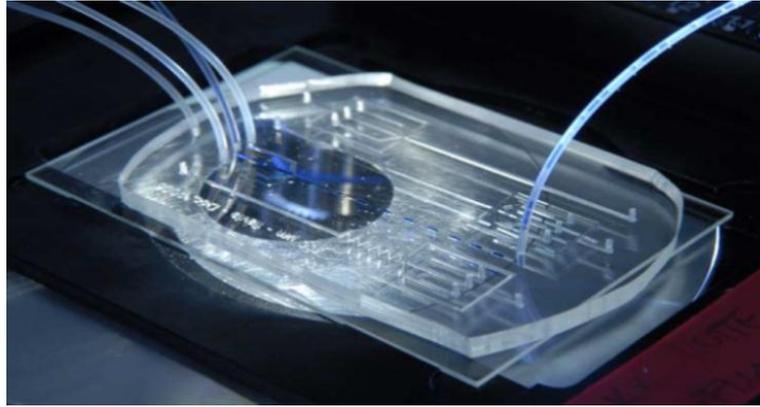


Figure 2.1: image d'un microréacteur en verre [61].

2.3 Description de l'outil disponible pour la réaction chimique

2.3.1 Microoutils

A ce jour, trois types de micro-outils ont été identifiés : les micromélangeurs, les Micro-échangeurs de chaleur et les microréacteurs: dans ce qui suit nous allons va détailler ces trois types de micro-outils.

2.3.1.1 Les micromélangeurs :

Le micromélangeur a pour fonction de réaliser le mélange des réactifs chimiques, en préambule à l'étape de réaction chimique. Il optimise ainsi l'étape-clé de mélange des réactifs chimiques, en réalisant un mélange cent fois plus rapide qu'un système traditionnel et en améliorant la qualité du mélange. A cette échelle, un mélange homogène est obtenu, malgré l'absence de turbulence. On montre dans la figure 2.2 un modèle de dispositif micromélangeur de type « cyclone » développé par la société FZK de dimension qui ne dépasse pas la taille d'un stylo.



Figure 2.2 :Micro-mélangeur de type « cyclone » développé par le FZK [62].

2.3.1.2 Les micro-échangeurs de chaleur:

L'échangeur de chaleur est un appareil qui transfère la chaleur entre deux matériaux différents (entre un liquide chaud et un liquide froid, entre un liquide et l'air, ...), en maintenant une séparation physique entre les deux milieux.

La micro structuration d'un échangeur thermique permet de réaliser un échange jusqu' à 300 fois plus efficace (surface d'échange par unité de volume plus élevée) et un contrôle plus fin de la température du système par rapport à un échangeur classique (figure 2.3).



Figure 2.3:Micro-échangeur de chaleur proposé par la société MickoGlas

2.3.1.3 Les microréacteur

Une microstructure apporte efficacité, sécurité et flexibilité à un microréacteur en assurant un meilleur contrôle des paramètres de réaction. Par ailleurs des gains sont obtenus au niveau des rendements et des sélectivités tout en s'accompagnant d'une diminution de la quantité de substances dangereuses par unité de volume. Voici un exemple de microréacteur fabriqué et développé à l'Université de Bath (Royaume-Uni) montré dans la figure 2.4.



Figure 2.4: Microréacteur développé à l'Université de Bath [62].

Les microréacteurs sont aujourd'hui conçus selon un cahier des charges spécifique à l'application ciblée, pour assurer un contrôle optimal des paramètres de réaction. Ils sont principalement utilisés en laboratoire sur des réactions de synthèse organique (réduction de cétones, nitration, sulfonation...), et commencent à être utilisés d'un point de vue industriel [60]. Il persiste cependant de nombreux verrous technologiques qui limitent leur utilisation industrielle, en particulier la difficulté de réaliser des réactions aux temps de séjour longs, la mise en œuvre de réactions à haute température. Les principaux axes de développement concernent le dépôt de catalyseurs sur les parois, la limitation de l'encrassement des micro-canaux, la gestion des phénomènes de colmatage et de fuite. Les microréacteurs sont actuellement proposés par IMM, Ehrfeld, Protensive, Lionix, MikroGlas, CPC-Systems [62].

2.4 Les procédés de fabrication de microréacteur

Le développement de la microfluidique est fortement lié aux choix des techniques de microfabrication : historiquement, la microfluidique, issue des technologies MEMS [83]. Avant de commencer la fabrication, il faut, au préalable, sélectionner le matériau adéquat. Il faut donc tenir compte des caractéristiques du matériau afin de choisir celui qui sera le plus adapté à l'application désirée [63].

De nombreuses techniques ont été mises au point pour la fabrication de microréacteur. Ainsi plusieurs matériaux ont été adoptés pour la fabrication de microcanaux comme le PMMA (*Polyméthylméthacrylate*), le pré-polymère thiolène, le kapton (polyamide), des céramiques, l'acier inoxydable, etc. Ces matériaux peuvent faire face à des conditions opératoires exigeantes pour des applications qui utilisent des solvants agressifs ou encore servir de support pour des catalyseurs.

Mais les matériaux les plus utilisés généralement pour la réalisation d'un microcanal en microfluidique sont le Poly DiMethylSiloxane (PDMS), le verre et le silicium [64]. Ces techniques nécessitent la reproduction de la géométrie d'un microcanal soit pour marquer le substrat à graver (technologie verre ou silicium), soit pour réaliser un moule (technologie PDMS dite lithographie).

2.4.1 Technologie de fabrication en silicium ou en verre

Les procédés de microfabrication sont donc employés pour l'usinage du silicium ou du verre dans le but de réaliser des microcanaux destinées au transport, au mélange, à la séparation, aux réactions, d'échantillon de fluides dans un microréacteur [65].

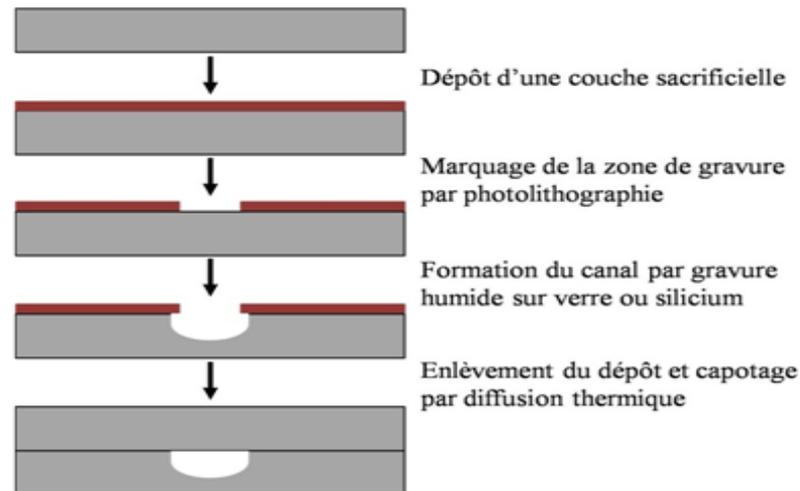


Figure 2.5 .Les étapes technologiques de la réalisation des microcanaux sur un substrat de silicium ou de verre [66].

Ces procédés se résument en général, à un dessin accompagné de gravure de microcanaux dans un substrat en silicium ou en verre nécessitant de passer par la technique de photolithographie et de gravure. Ceci est suivi par un assemblage d'un capot permettant la fermeture des canaux et assure l'étanchéité du système (figure 2.5).

Les étapes essentielles pour la réalisation d'un microcanal sur silicium ou sur verre sont résumées dans la figure 2.5 :

- ✓ Dépôt d'une couche mince sacrificielle afin de la différencier sur le reste du substrat. Elle peut être en oxyde de silicium, nitrure de silicium ou de métal (chrome, titane, aluminium, etc...) .
- ✓ Marquage de la zone à graver par la photolithographie (dépôt de résine, exposition aux rayons ultraviolet et développement de la résine) ;
- ✓ Gravure humide ou sèche du substrat pour réaliser les microcanaux ;
- ✓ Enlèvement de la couche sacrificielle et de la résine ;
- ✓ Fermeture et recouvrement par une plaque de verre en générale en utilisant une soudure thermique ou anodique.

2.4.2 Technologie de fabrication en lithographie en PDMS

Les dispositifs à base de polymère souple en PDMS sont fabriqués par une technique dite de lithographie (*Soft-lithography*). Dans une première étape, cette technique est basée sur la réalisation par photolithographie d'un moule en résine dure (généralement SU8) représentant une contre empreinte d'un motif particulier de microréacteur. Elle est

suivie par l'utilisation de ce moule pour transposer le motif des microréacteur fluidiques dans une matrice par coulage du pré-polymère liquide en PDMS .

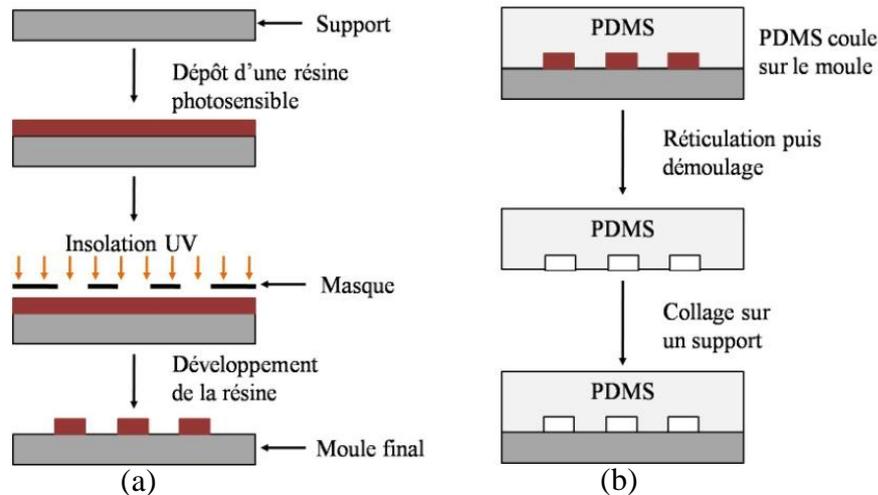


Figure 2.6. Les étapes de fabrication d'un dispositif microréacteur fluidique par lithographie : (a) Réalisation du moule, (b) réalisation de la structure en PDMS.

La réalisation d'un moule en résine dure (SU8) nécessite plusieurs étapes schématisées sur la figure 2.6.a :

- ✓ Dépôt d'une couche mince de résine photosensible (SU8) sur un substrat de silicium ou de verre par une tournette ou «*spin-coater*». L'épaisseur de la couche de résine ainsi déposée est contrôlée par la vitesse de rotation de la tournette lors de l'étalage et la viscosité de la résine donnée par le fabricant ;
- ✓ L'évaporation du solvant initialement présent dans la résine (SU8) par un léger chauffage. Cette étape est appelée pré-cuisson ou (*pre-bake*) et qui consiste à chauffer le substrat et la résine ;
- ✓ Après cette étape, la couche de résine (SU8) est exposée à une source lumineuse (UV) parfaitement rectiligne à travers un masque comportant des endroits opaques et transparents sur lequel est reproduit en négatif la géométrie des motifs du moule que l'on souhaite obtenir ;
- ✓ Une étape de durcissement de la résine est nécessaire ou post-cuisson (*post-bake*);
- ✓ La résine non réticulée peut être dissoute via un bain de développement à base d'un bain spécifique;
- ✓ Un moule d'épaisseur contrôlée et correspondant au motif désiré est alors obtenu.

Les étapes de fabrication des dispositifs en PDMS à partir du moule en résine sont schématisées sur la figure 2.6.b :

- ✓ Un mélange de pré-polymère PDMS liquide et d'agent réticulant avec une concentration de 10:1 est directement versé sur le moule.
- ✓ Une cuisson (environ une heure à 65°C) permet au PDMS de se réticuler et se transformer en un élastomère. Puis la couche de PDMS peut être découpé et démoulé.
- ✓ La plaque de PDMS microstructurée est alors percée aux extrémités des microcanaux afin de permettre l'insertion des connexions pour l'entrée et la sortie des fluides. La matrice ainsi obtenue est scellée sur un support de silicium, une lame de verre ou même une couche réticulée en PDMS.

L'assemblage se fait par simple mise en contact après oxydation de surface dans une chambre à plasma sous atmosphère raréfiée en oxygène ou sous *ozoneur*. Cette opération est donc réalisée sous un plasma d'ozone, pendant 20 minutes pour le verre ou le silicium et 1 minute pour le PDMS. Une fois collé, le dispositif est placé plusieurs heures à 65 °C en étuve [67-68].

2.4.3 Techniques de fabrication en LIGA

Cette technique de microfabrication est de plus en plus utilisée dans différents domaines de la chimie afin de réaliser des structures qui posséderaient des capacités qui dépasseraient celles des systèmes macroscopiques. Plusieurs technologies permettent la conception de nouveaux modèles de microréacteur et de composants de microsystème pouvant être assemblés dans un système qui fonctionne.

Ce procédé dont l'acronyme vient de « Lithographie, Galvanoformung und Abformung », se déroule principalement selon les étapes suivantes, [69-70].

- ✓ Création d'une structure micrométrique par lithographie sur un film photorésistant
- ✓ Élimination des parties exposées (révélation de la structure tridimensionnelle (moule))
- ✓ Formation d'une image par déposition électrochimique
- ✓ Production éventuelle de plusieurs unités identiques par injection ou estampillage

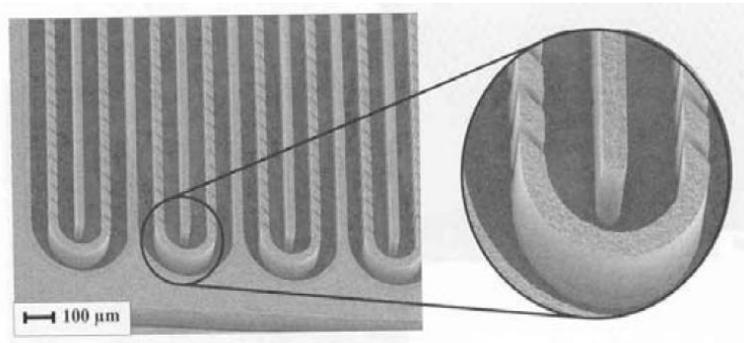


Figure 2.7 : Exemple de structure obtenue par une technique LIGA

Ce procédé permet de microstructure différents matériaux tels que les métaux et alliages, les céramiques et les polymères, un exemple d'une structure obtenue par cette technique est illustré dans la figure 2.7.

2.4.4 Techniques de dépôt catalytique :

Malgré les avantages certains qu'offrent l'utilisation des microréacteurs (microréacteurs microstructures) dans les procédés catalytiques, l'introduction du catalyseur solide dans les microréacteurs demeure néanmoins une grande difficulté [71]. Cette introduction de la matière active (catalyseur) peut être effectuée soit avant l'assemblage du microréacteur, soit une fois le microréacteur assemblé, ce qui est plus difficile à réaliser. Le matériau du corps du microréacteur peut également dans certains cas constituer la matière active pour la réaction mise en œuvre [71].

Quelle que soit la manière de procéder, il a toujours été nécessaire de précéder l'étape du dépôt du catalyseur qui peut s'effectuer par imprégnation par exemple, par une étape de formation d'une couche poreuse d'oxyde qui constituera le support du catalyseur. Cette couche support a pour objectif principal d'augmenter la surface spécifique de la phase active, et elle pourrait également améliorer l'adhérence du catalyseur dans le microréacteur. Les principaux procédés utilisés dans la formation de cette couche poreuse sont l'oxydation anodique dans le cas des microréacteurs en aluminium, les procédés Sol-Gel et la CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [71].

Les épaisseurs des couches catalytiques varient généralement de 1 à 50 μ m. Dans les microréacteurs étudiés dans ces travaux, la méthode employée pour la formation de la phase active est très différente de ce qui a été cité. En effet, le platine n'est pas supporté sur une couche d'oxyde poreuse mais déposé sur une surface lisse non poreuse.

2.5 Différents types de microréacteur :

Un microréacteur ou plusieurs constitue le cœur de toute usine de micro-chimie et sa sélection dépend du type de réaction à effectuer et des conditions de fonctionnement par exemple, la température, pression, etc. Les microréacteurs peuvent être classés dans trois catégories différentes.

2.5.1 Type singulier

Les microréacteurs de type singulier sont généralement fabriqués selon les technologies avancées de la salle blanche ou avec une augmentation de l'acceptation par

des plusieurs simplification à la fabrication de PDMS, ils comprennent qu'elle permet d'intégrés les microcanaux dans la surface de plane de carte crédit dont la largeur ou la profondeur de cette surface varie généralement de quelques dizaines de microns à 500 μm . Le type singulier de microréacteur possède le rapport surface sur volume le plus élevé parmi tous les types de microréacteur, respectivement les plus petits canaux. (Voir la figure 2.8), c'est une image d'un microréacteur de type singulier.

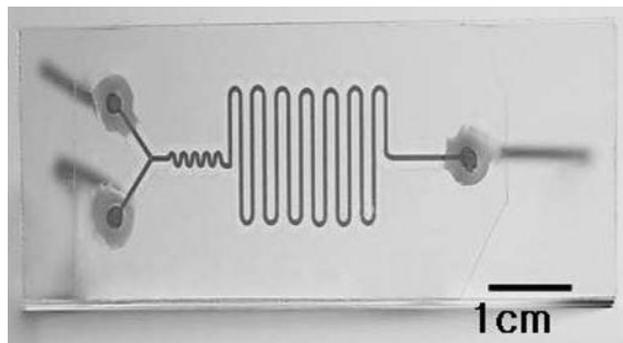


Figure 2.8 Image d'un microréacteur de type singulier [72].

Il peut être construit à partir de différents matériaux, silicium, verre, poly (diméthylsiloxane) (PDMS) et poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) qui sont principalement employés. Le silicium et le verre sont les matériaux les plus populaires pour la construction en raison de leur inertie vis-à-vis de la plupart des réactifs et des solvants. La transparence est également un avantage supplémentaire qui permet une inspection ou une détection visuelle pendant la réaction. Les microréacteurs de type singulier conviennent normalement aux faibles applications de pression en raison des résistances mécaniques limitées de la plupart des interconnexions entre couvrir la plante et la microstructure. Ainsi, les applications industrielles de type singulier des microréacteurs sont très limitées [72].

2.5.2 Type capillaire :

Les microréacteurs de type capillaire sont des tubes de diamètre interne inférieur à un millimètre et de longueur allant de quelques millimètres à quelques mètres, par exemple, ceux couramment utilisés pour les applications HPLC. Le poly (tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly (éther éther cétone) (PEEK) et l'acier inoxydable sont les matériaux les plus courants pour ce type de microréacteur permettant de réaliser des réactions sous un large éventail de pressions allant de quelques bars à plusieurs centaines.

Ce type de microréacteur ne possède pas de mélangeurs incorporés comme dans le cas du microréacteur de type singulier et de type microstructure

L'idée est que le processus de mélange peut être effectué sans démarrer la réaction et que la température élevée (dans une large mesure) détermine le point de départ de la réaction. Cela fonctionne bien pour de nombreuses réactions liquides-liquides homogènes et hétérogènes connues. Ces microréacteurs fabriqués à partir de tubes sont relativement peu coûteux et de longues longueurs de microréacteur peuvent être facilement obtenues.

Le débit des microréacteurs capillaires est plus élevé que celui du microréacteur de type singulier principalement à un volume interne plus élevé. Ainsi, des débits allant jusqu'à des centaines de millilitres par heure sont couramment utilisés. Cependant, on va choisir le matériau pour fabriquer le microréacteur, en fonction des conditions de réaction telles que la pression, l'oxygène sensibilité, résistance aux solvants, etc. Par exemple, les capillaires en polymère ne conviennent pas aux réactions à haute pression. En fonction de l'épaisseur de la paroi du capillaire, l'oxygène peut se diffuser à travers elle. Cela peut être préjudiciable aux réactions sensibles à l'oxygène telles que les RAFT polymérisation [73].

Le microréacteur de type capillaire est un nouveau concept relatif qui a une membrane, poreuse, perméabilité aux gaz mais pas aux liquides. Ainsi, un gaz peut circuler dans le noyau externe et se déplacer à travers une membrane qui est le tube intérieur dans le flux de réaction. Un gaz dangereux tel que l'ozone s'introduit facilement dans un milieu liquide de cette manière. Naturellement, un gaz (libéré) peut être immédiatement enlevé de la même manière comme le montre la figure 2. 9 [74].

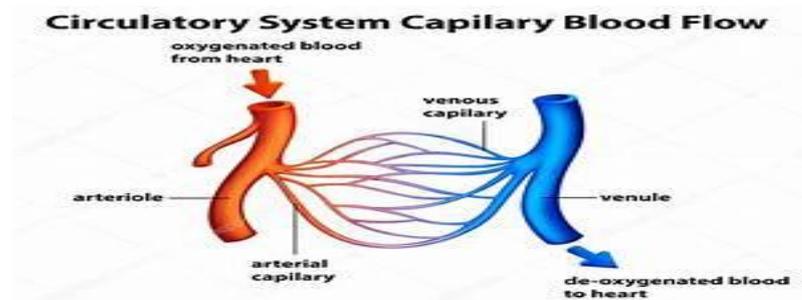


Figure 2.9. Image de circulation sanguine capillaire du système circulatoire [75].

2.5.3 Microstructure

Ce type de microstructure permet de réaliser des formes à géométries complexes au microscope grâce à une interconnexion flexible, à l'intégration de mélangeur de microréacteur et à d'autres fonctions de processus hautement spécialisées le long de la chaîne de traitement en flux. Ces formes géométriques sont conçues pour donner des fonctions supplémentaires (par exemple, mélange, séparation, boucle à retard) au micro-périphérique situé à côté du lieu d'une réaction chimique. Ainsi, ces microréacteur peuvent

être équipés de micromélanges en amont des zones d'éléments de mélange même incorporés dans les microcanaux de réaction. (La figure 2.10) montre un exemple de microréacteur microstructuré, appelé mélangeur à cyclone, conçu pour la production de mousses et dispersions gaz liquides en général.

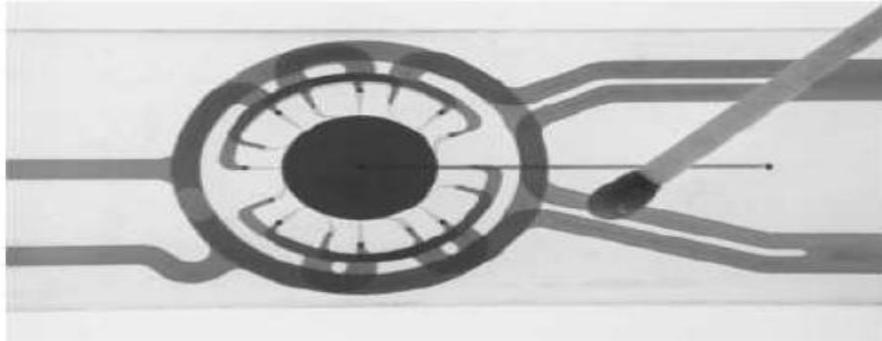


Figure 2.10 Mélangeur à cyclone en verre [76].

Il comporte 11 piles microstructures contenant chacune 3 groupes de buses pour alimenter les réactifs. Les buses d'injection de gaz et de liquide sont de 30 μm et 50 μm de large respectivement. À l'intérieur de la zone de réaction, les bulles de gaz forment un cyclone motif dans le liquide qui se déforme et coalescent dans des microcanaux plus petits.

Ce modèle est très avantageux lorsqu'un contact efficace entre un catalyseur en suspension et une phase gazeuse est nécessaire dans les réactions liquide-gaz. Le mélangeur peut également effectuer des réactions liquide-liquide. Les microréacteurs microstructurés illustrés à la figure 2.11 ont été conçus pour des microréacteurs gaz-liquide. Les réactions et les microstructures ont été conçues pour agir comme un catalyseur de retenue. Des exemples de tels microréacteurs ont été rapportés dans la littérature remplissant différentes fonctions comme réaction catalytique ou séparation.

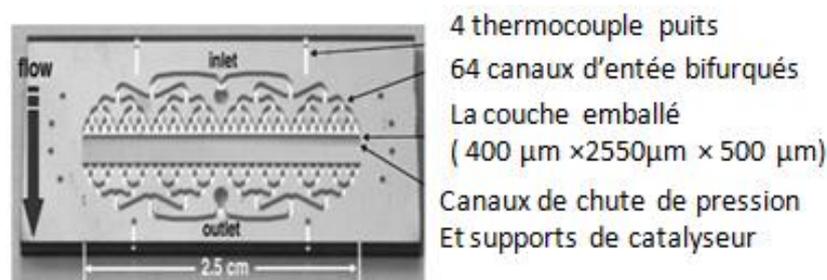


Figure 2.11 Un microréacteur microstructuré [77].

2.6 Avantages et Applications

2.6.1 Avantages

Les dimensions micrométriques ainsi que les ratios S/V très élevés des microréacteurs procurent à ces dispositifs, différentes caractéristiques très intéressantes en atteignant des temps de séjour inaccessibles auparavant, et offrent de nouvelles possibilités et perspectives dans le domaine des procédés chimiques. Selon [78], les microréacteurs possèdent le potentiel de révolutionner un domaine tel que les synthèses chimiques. Ces dimensions micrométriques leur confèrent de très bonnes propriétés de transfert de matière et de chaleur ainsi qu'un mélange des fluides très efficace.

La figure 2.12 illustre les performances de transfert de chaleur et de matière de différents dispositifs intensifiés, et on visualise clairement la bonne position des microréacteurs ainsi que leur excellent rapport transfert de chaleur/ transfert de matière par rapport aux autres dispositifs.

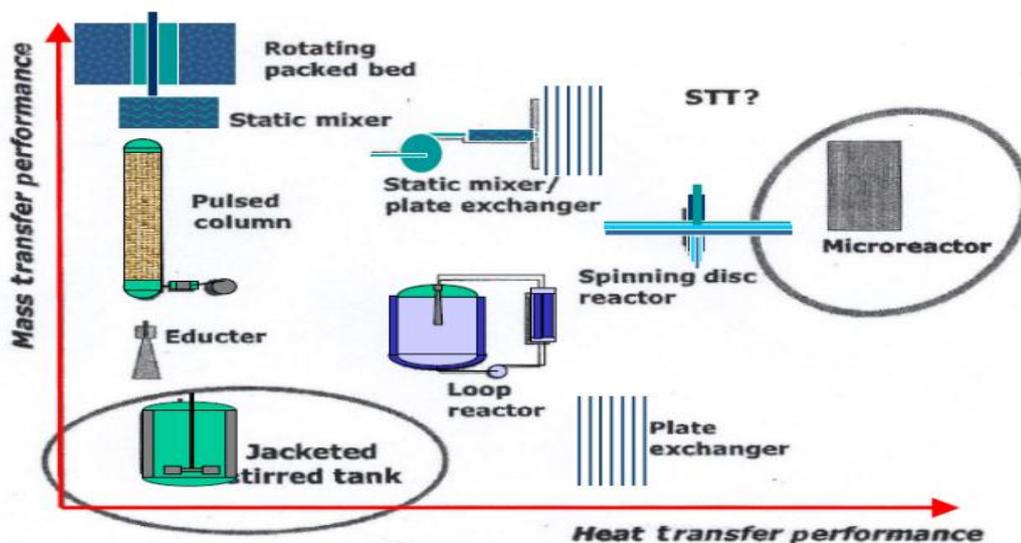


Figure 2.12. Performances thermiques et de matière de différents types de microréacteurs [79].

Les grandes capacités en transfert de chaleur des microréacteurs permettent un contrôle rapide et efficace de l'apport ou de l'évacuation de la chaleur mise en jeu dans les procédés ainsi qu'un contrôle précis de la température facilitant les procédés isothermes. Ceci permet d'augmenter la sélectivité et de prévenir ou de limiter la formation des points chauds évitant ainsi un éventuel emballement thermique, en particulier pour les réactions fortement exothermiques [80]. La conductivité thermique du matériau de fabrication du microréacteur ainsi que sa géométrie, sont cependant des paramètres cruciaux pour permettre d'approcher ces conditions isothermes.

En termes de conception de procédés, les microréacteurs offrent une bonne adaptabilité par duplication de petites unités (*Numbering-up*) tant que, les conditions opératoires peuvent être bien contrôlées et maintenues stables dans une large gamme.

Les microréacteurs pourraient, par conséquent, permettre la conception d'un procédé catalytique approprié quels que soient l'échelle et l'effluent considérés.

Les avantages des microréacteurs qui découlent de leurs dimensions, sont encore nombreux, certains de ces avantages rencontrés dans la littérature sont cités ci-après :

- ✓ Les microréacteurs contribuent favorablement à l'écologie par réduction de la consommation d'énergie, grâce à la diminution de l'apport ou l'évacuation de chaleur nécessaire pour les fluides ou les mélanges réactionnels. La minimisation du risque de transport et de stockage de produits toxiques et/ou explosifs en faisant de la production sur site et selon la demande
- ✓ La duplication des microréacteurs permet une amélioration effective du rapport de la production chimique/coût
- ✓ Les microréacteurs possèdent le potentiel de réduire le temps d'extrapolation et de développement des procédés industriels.
- ✓ La caractérisation des phénomènes à l'échelle micrométrique permet la compréhension des mécanismes physico-chimiques.
- ✓ Les microréacteurs rendent possible la détermination des lois de cinétique intrinsèque grâce à la conduite isotherme des réactions et à l'élimination de la limitation par le transfert de matière [60]

2.6.2 Exemples d'application des microréacteurs

2.6.2.1 Réactions de transfert de phase dans un microréacteur

Le mécanisme de formation de l'écoulement parallèle a été étudié : (le transfert de masse et transfert de phase dans un microréacteur) [81], afin de définir les conditions de réaction et concevoir un système de microréacteur pour un produit chimique spécifique de transformation. Une connaissance détaillée de l'hydrodynamique dans les microcanaux est nécessaire. L'hydrodynamique contrôlée permet à l'opérateur de diminuer la perte de charge, d'améliorer le transfert de masse et faciliter la séparation du produit du mélange réactionnel.

Les modes communs d'interface dans le cas d'un écoulement diphasique liquide-liquide sont les suivants: écoulement limace (Figure 2.13.A), et écoulement (Figure.2.13B). En cas d'écoulement limace, deux mécanismes sont utilisés. Connus pour

être responsable du transfert de masse entre deux fluides: la circulation interne se produit au sein de chaque limace et les gradients de concentration entre les limaces adjacentes à la diffusion entre les phases. Dans le cas d'un motif parallèle, l'écoulement est laminaire et le transfert moléculaire entre les deux phases est supposé se produire uniquement par diffusion [82].

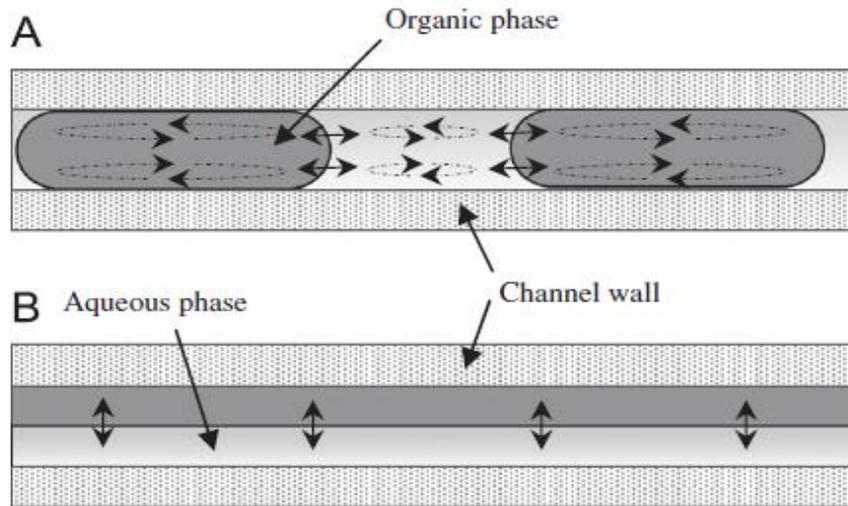


Figure 2.13: Types de modèles d'écoulement diphasique liquide-liquide dans des microréacteurs en verre [57].

2.6.2.2 Recherche pharmaceutique

Pour développer une nouvelle génération de médicaments, les sociétés pharmaceutiques doivent être en mesure de synthétiser et filtrer de nouveaux produits chimiques avec une vitesse accrue. Une nouvelle technologie qui permet un changement radical dans le nombre de candidats-médicaments potentiels. Ainsi, Cette technologie permet de donner un avantage concurrentiel distinct. Par conséquent, l'utilisation de microréacteur peut faciliter les progrès substantiels dans le dépistage sélectif des drogues. En effet la miniaturisation des microréacteurs chimiques offre de nombreux avantages fondamentaux et pratiques pertinents pour le secteur pharmaceutique. L'industrie, qui recherche des technologies contrôlables, riches en informations et à haut débit, des méthodes respectueuses de l'environnement pour la fabrication de produits à forte teneur en produits chimiques sélectifs [83].

2.6.2.3 Phase solide et réactions catalytiques

Malgré les nombreux atouts des microréacteurs à micro-flux, l'utilisation continue de ces solides restent difficiles. L'introduction de solides dans un microréacteur à circulation est particulièrement difficile, car la plupart des pompes fonctionnent mal, même

avec de petites particules, ce qui peut entraîner l'encrassement des canaux. Bien que l'utilisation de solides dans l'écoulement ait fait l'objet d'un nombre de documents récents, ils se sont concentrés sur la résolution des problèmes liés à l'introduction et la suspension de réactifs solides et de produits de départ. Un domaine qui a moins d'attention est l'utilisation continue de catalyseurs solides qui ne se dissolvent que partiellement ou lentement dans la solution, où on n'a pas une réaction entre le catalyseur solide et les réactifs. L'évolution récente de la technologie des microréacteurs (TMR) est examinée dans le contexte de la découverte, et le développement de systèmes catalytique et leur commercialisation, ainsi donc émergent des méthodes d'extension pour la prochaine génération de processus catalytiques multi phases [84].

2.6.2.4 Microréacteur dans les raffineries et le secteur de l'énergie

Les microréacteurs peuvent également être utilisés dans les secteurs de la raffinerie et de l'énergie, les réaction d'estérification et de transestérification catalysées par un acide appropriées pour la production de biodiesel aux huiles à indice d'acide élevé posent le problème du temps de réaction long, Priyong Sun et al., a développé un procédé en deux étapes pour la production de biodiesel à catalyse acide rapide à élevé sur un réacteur microstructure.

Les principaux efforts de recherche dans le domaine de l'énergie sont axés sur le traitement du combustible en tant que source d'hydrogène (potentielle), principalement pour la consommation répartie à travers les piles à combustible [85].

2.6.2.5 Systèmes analytiques totaux miniaturisés dans le domaine biomédical

Un grand effort de recherche dans le domaine des dispositifs à petite échelle a été fait dans le domaine d'analyse de champs. L'un des principaux objectifs de ce type de recherche est de développer une technologie totale miniaturisée type système analytique (μ -TAS). De manière optimale, de tels dispositifs effectueraient automatiquement un échantillonnage, une préparation des échantillons, séparation, détection et traitement des données de manière totalement intégrée.

Outre les avantages d'un débit élevé, automatisé et d'une faible consommation de réactifs avec une sécurité de fonctionnement accrue du fait de la faible quantité de réactifs, ces dispositifs offrent en tant que systèmes télécommandés, un potentiel pouvant être placés dans des endroits inaccessibles pour une surveillance continue des processus chimiques ou

environnementaux. À ce jour le domaine le plus populaire de la recherche μ -TAS a été dans le domaine biomédical [83].

2.7 Conclusion

Durant cette dernière décennie, la technologie des microréacteur a évolué en une discipline établie qui possède des applications allant des microanalyses approfondies et sélections rapides des catalyseurs (*Accelerated Catalyst Screening et μ TAS Micro Total Analysis System*) à la synthèse des produits de la chimie, du pétrole, de la chimie fine, de la pharmaceutique, de la génération d'énergie, au domaine de la chimie verte et de l'environnement.

Dans ce second chapitre, nous avons présenté une idée générale sur la technologie des microréacteurs. Nous avons en effet donné une brève description sur l'outil disponible pour les réactions et les différentes méthodes de fabrication des microréacteurs. De plus les principaux avantages et applications ainsi que les types de dispositifs microréacteurs ont été cités. Ainsi le chapitre qui va suivre sera consacré à la définition du concept d'un microréacteur MEMS pour la déshalogénéation d'hydrocarbures telle qu'elle se produit dans le microréacteur.

CHAPITRE 3 :

CONCEPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

3.1 Introduction

L'élimination des hydrocarbures est une étape importante de la réaction dans plusieurs processus chimiques. Une des applications est la purification de l'eau. D'autres exemples impliquent la synthèse organique, où l'élimination des groupes halogènes sert comme point de départ pour les réactions de couplage carbone-carbone. Généralement, la scission de la liaison carbone-halogène est activée par des catalyseurs à base de métaux précieux à base de platine ou de palladium [80, 84-86].

Dans ce chapitre, nous allons définir le concept d'un microréacteur MEMS. Ce modèle montre la déshalogénéation d'hydrocarbures telle qu'elle se produit dans le microréacteur. Une description détaillée des matériaux utilisés, du principe de fonctionnement du dispositif, des phénomènes de transfert appliqués à la production chimique ainsi que la technique de déshalogénéation d'hydrocarbures sera discutée afin de pouvoir faire sa conception complète. Aussi, nous allons présenter la description géométrique du système de réaction la déshalogénéation ainsi que son flot de conception proposé pour la possibilité de réalisation de ce dispositif [60].

3.2 Structure et fonctionnement du microréacteur

3.2.1 Description détaillée de la structure géométrique du microréacteur

La structure du microréacteur proposée est composée de deux couches. La couche inférieure en silicium est prise comme plate forme support pour le microréacteur, et la couche supérieure en PDMS .Ce dispositif composé des sections d'adaptateur d'entrée, de sortie, et un canal sinueux comme illustré à la figure 3.1. Dans les sections droites du microréacteur, les parois des canaux sont partiellement recouvertes de catalyseur en platine.

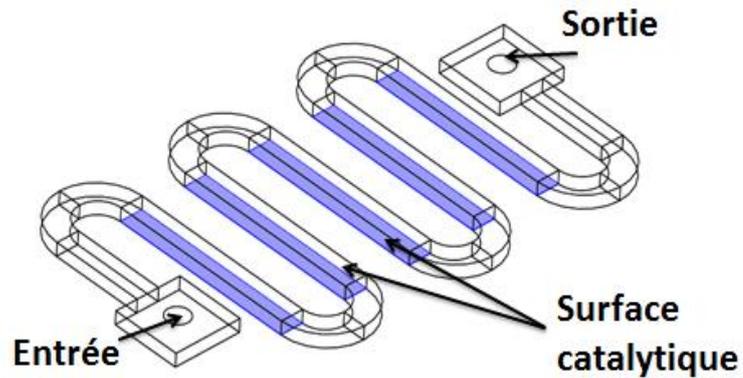


Figure 3.1: Géométrie 3D du microréacteur.

Le modèle géométrique du dispositif complet intégrant des surfaces catalytiques dans les sections droites des parois des canaux (pris en compte pour la simulation) est présenté dans la figure 3.2. Les trois parties comportant le microréacteur seront détaillées par la suite :

- ✓ Partie A : l'entrée du microréacteur qui permet d'imposer une vitesse d'écoulement constante à travers tout le réseau de canaux avant d'entrer dans le microréacteur principal. Le réseau de canaux interconnectés favorise également une distribution homogène du fluide afin de l'étaler sur la largeur complète du microréacteur principal.
- ✓ Partie B le microréacteur présent des plots permettant d'atteindre un rapport surface sur volume le plus important possible. L'augmentation de la surface est apportée par la présence de ces plots dont la géométrie peut varier de même que leur taille et leur espacement. La longueur du microréacteur sera également variable afin de pouvoir optimiser le rendement du microréacteur pour un encombrement minimal.
- ✓ Partie C la sortie du microréacteur est de forme identique à l'entrée et permet de rassembler les produits de réaction [84].

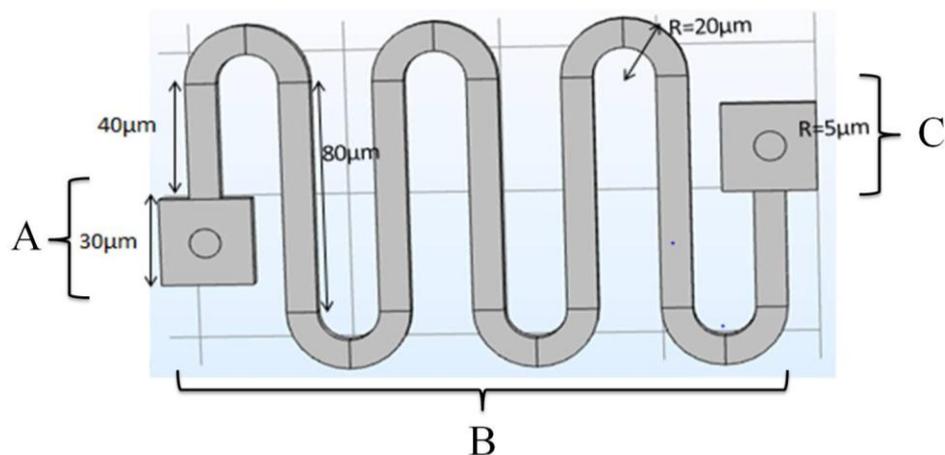


Figure 3.2 : Modèle géométrique du microréacteur.

3.2.2 Procède de fabrication du microréacteur

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 utiliser le procédé de fabrication de ces nouveaux microréacteurs en PDMS, largement utilisé actuellement dans les travaux [68,85]. Ce dernier est décrit sur la Figure 3.3. 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 SU-8 par photolithographie sur un substrat silicium. Le PDMS et l'agent réticulant sont alors intimement mélangés dans les proportions massiques 10 :1. Le mélange est placé dans une cloche à vide jusqu'à disparition des bulles d'air pouvant être présentes, puis versé dans le moule en SU-8 préalablement recouvert d'un traitement anti adhérent.

La durée et la température de l'étape de réticulation déterminent les caractéristiques mécaniques de l'élastomère, dans ce cas les paramètres sont 150°C et 15min. Une fois celui-ci démoulé, les microcanaux sont fermés par un substrat en PDMS et en silicium. 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 [85].

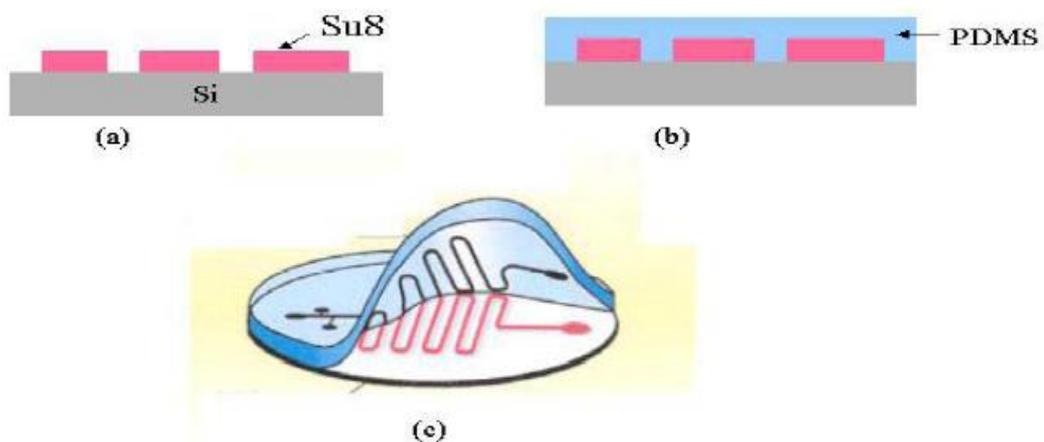


Figure 3.3: Etapes du procédé de fabrication d'un microcanal en PDMS. (a) fabrication du moule, (b) dépôt et réticulation du PDMS, (c) démoulage [85].

3.2.3 Principe de fonctionnement du microréacteur

Le principe d'utilisation de ces nouveaux dispositifs est relativement simple. Les réactifs mis en solution sont pompés à un certain débit et introduits dans des microcanaux qui se rejoignent dans une zone appelée zone de mélange au sein de laquelle les fluides

entrent en contact. Les réactifs réagissent alors ensemble dans un espace tubulaire confiné (zone de réaction chimique - diamètre < 1 mm) puis les produits sont analysés en sortie. Le débit de sortie correspond à la somme des débits d'entrée. Le temps de séjour au sein du dispositif est appelé temps de résidence, il est calculé de la manière suivante :

$$t_D = \frac{L_C^2}{D} \quad (3.1)$$

Avec L_C : distance caractéristique de la section de la conduite, dans le cas d'une conduite cylindrique cette distance correspond au diamètre du tube d et D : coefficient de diffusion. La zone de mélange et la zone de réaction chimique constituent les éléments clefs de la réactivité au sein des microréacteurs dépendant des contraintes liées à la réaction chimique elle-même (temps de réaction, température, pression, ...).

Ainsi, il n'existe pas de microréacteur "idéal" pour lequel n'importe quel type de réaction pourrait être mené de façon optimisée et le développement du microréacteur doit s'adapter au système réactionnel envisagé. Le mélange dans ce dispositif est dominé par la diffusion moléculaire. De cette manière, les microréacteurs peuvent réaliser un mélange complet en quelques microsecondes alors que les microréacteurs classiques mélangent à l'échelle de plusieurs secondes ou plus. Ce résultat est traduit mathématiquement par le temps de diffusion (en seconde) qui correspond au temps caractéristique d'une molécule pour traverser de part en part à ces petites échelles. Le temps de diffusion est donc très petit, de l'ordre de la microseconde.

En conséquence, afin d'augmenter la vitesse de mélange diffusif, il est nécessaire d'utiliser des dispositifs qui présentent un rapport surface sur volume le plus élevé possible et également d'augmenter le plus possible la surface inter faciale entre les flux entrant comme le montre la figure 3.4. De cette manière, les mélanges diffusifs seront plus ou moins rapides en fonction de la géométrie du micromélangeur et de la distance caractéristique (diamètre pour un cylindre) du canal réactionnel [86].

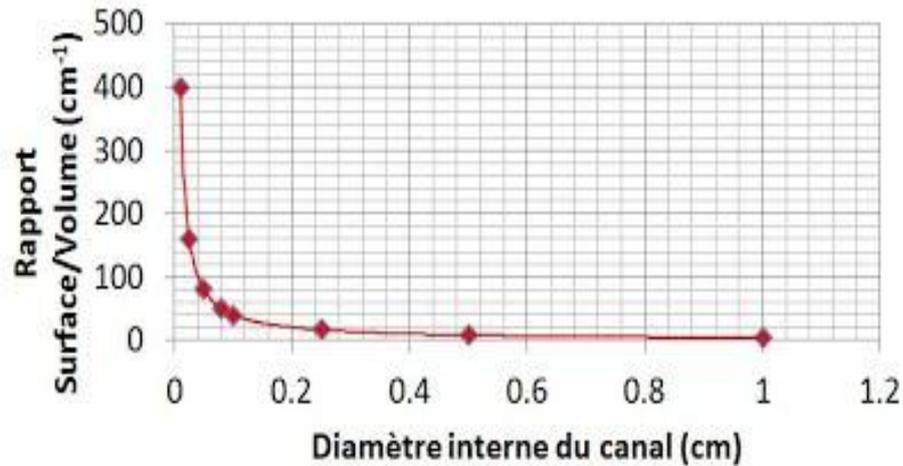


Figure 3.4 : Graphe de diamètre du canal en fonction de rapport surface/volume [86].

3.2.4 Caractéristique

3.2.4.1 Contrôle thermique efficace

Le chauffage et le refroidissement sont des paramètres importants pour contrôler le déroulement de toute réaction. Un chauffage non contrôlé et à une très lente réaction ou explosive peut conduire à de multiples voies de réaction. Les microréacteurs discontinus et les microréacteurs macroscopiques ont souvent un très large profil de température qui conduit à des réactions secondaires indésirables. La figure 3.5 donne une idée de la manière dont différents produits secondaires sont formés dans un microréacteur discontinu en raison de sa température large profil [87].

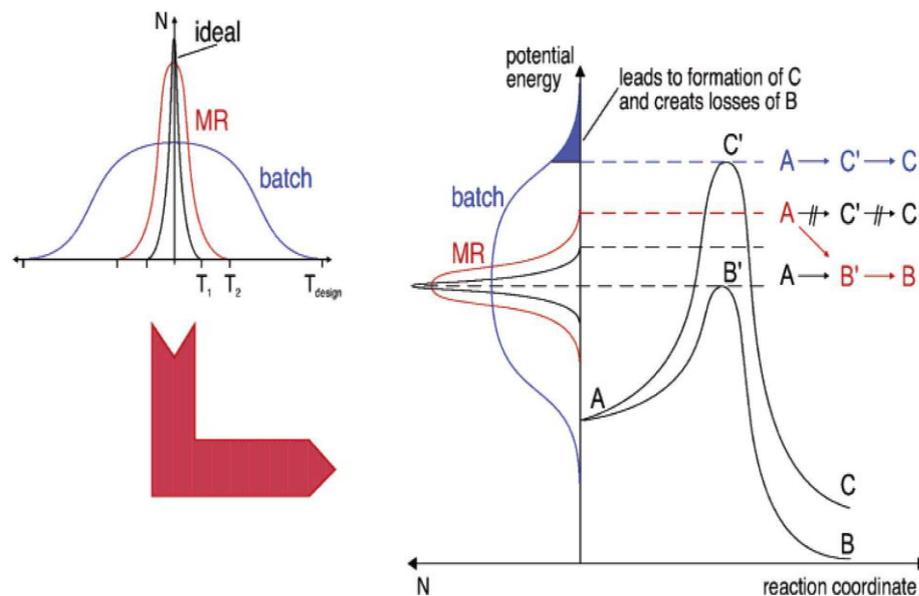


Figure 3.5. Profil de température typique pour différents microréacteurs et formation de sous-produits [85].

Dans le cas des microréacteurs (MR), la réaction est beaucoup plus contrôlée en raison de leur profil de température étroit (Figure 3.5). Les rapports surface / volume élevés compris entre 10000 et 500000 m^2/m^3 font de ces microréacteur un candidat efficace pour la gestion thermique pendant la réaction (figure 3.6). Les microréacteurs modernes peuvent avoir un coefficient de transfert de chaleur assez élevé environ $25000 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$, ce qui est assez important par rapport aux échangeurs de chaleur couramment utilisés et permet ainsi d'éviter toute formation de point chaud. Les microréacteurs conviennent donc parfaitement aux réactions exothermiques telles que les polymérisations de radicaux libres (ou anioniques) d'acrylates monomères ou polymérisations anioniques [87].

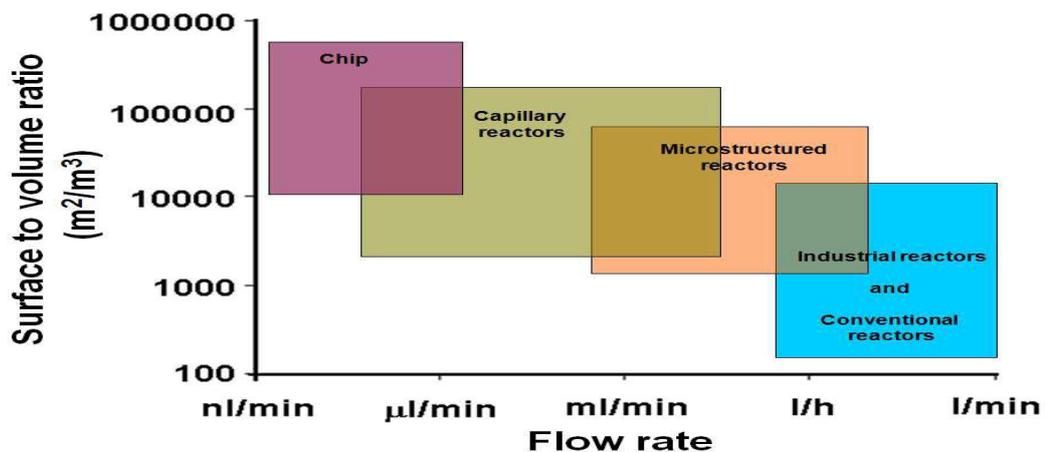


Figure 3.6. Rapport surface / volume de différents microréacteur classiques [87].

3.2.4.2 Contrôle du temps de séjour

La durée hydrodynamique moyenne, qui est le rapport du volume sur la réaction, pendant laquelle la solution reste à l'intérieur du microréacteur est appelée le temps de séjour moyen ou l'espace-temps.

Cependant, toutes les molécules entrant dans le microréacteur peuvent avoir une large distribution du temps de résidence contrairement au microréacteur idéal à écoulement piston en raison de la présence de volume mort possible de canalisations dans des lits poreux ou simplement en raison du profil de vitesse parabolique laminaire dans les tubes cylindriques. Par réglage correct des dimensions et du débit, le profil proche du débit peut être obtenu à l'aide de la dispersion axiale qui peut également être activement promu en vertu interne d'éléments à flux convectif. Ceci peut être réalisé par des structures aussi simples que celles données par un canal zig zag.

Les microréacteurs fonctionnent généralement en flux continu, de sorte que leur espace-temps peut être ajusté facilement en modifiant le débit ou la longueur du

microréacteur. Ainsi, les temps de séjour moyens peuvent être obtenus favorablement de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes, dans de rares cas, même en millisecondes ou en heures avec une exécution à la fois très rapide et raisonnablement lente. Le mode très rapide, ça aide à contrôler les réactions impliquant des intermédiaires réactifs instables de courte durée de vie.

3.2.4.3 Mélange amélioré

Le mélange est d'une importance primordiale dans tout type de réaction et il est généralement réalisé par agitation. La turbulence, la convection et la diffusion sont les trois processus physiques responsables du mélange. En convection, le transport des matériaux s'effectue en volume dans différentes régions du microréacteur. Aussi la quantité et la recirculation (par exemple, advection chaotique, flux de Dean) peuvent être observées.

Quand la rotation de l'agitateur est suffisamment élevée, au moins pour les fluides peu visqueux tels que les solvants organiques, le fluide n'est plus en régime laminaire, il se produit une turbulence qui conduit à la formation de tourbillons. Dans ces tourbillons, le mélange est principalement réalisé par diffusion de masse. Ainsi, le mélange dans un tourbillon peut être réalisé en quelques minutes ou en quelques secondes en fonction de la taille du tourbillon.

Cependant, la viscosité élevée et les considérations de conception imposent une limitation du mélange turbulent à l'échelle macroscopique. Contrairement aux microréacteurs macroscopiques, le mélange dans des microréacteurs n'est pas régi par la diffusion. Les temps de mélange typiques obtenus sont généralement de l'ordre de quelques millisecondes; même par ordre de grandeur, il est possible de le faire plus rapidement. Par conséquent, les microréacteurs conviennent aux réactions en masse souvent rencontrées dans la synthèse de polymères due à l'augmentation de la viscosité en cours de la réaction.

3.3 Phénomènes de transfert

3.3.1 Transfert de matière

Le microréacteur représente une nouvelle classe de microréacteur capable de fournir un meilleur contrôle des phénomènes de transport de fluides, de solutés et des réactions chimiques rapides dans ce dispositif. Les réactifs sont transportés de la masse de fluide en surfaces catalytiques aux parois du microréacteur. Généralement les surfaces catalytiques proviennent du platine ou du palladium. Ces réactifs interagissent le long du

canal tortueux du microréacteur et affecté par plusieurs facteurs comme la température, la pression, la viscosité etc. A la fin les produits sont analysés en sortie.

En tenant compte des faibles dimensions du microcanal, les effets de paroi deviennent très important et les fluides deviennent très visqueux. Par conséquent le nombre de Reynolds calculé est très faible ($10^{-6} < Re < 250$). Ces valeurs traduisent des forces visqueuses très supérieures aux forces d'inertie et ainsi l'application d'un régime laminaire ($Re < 2000$) le long du dispositif microréacteur. On donne le nombre de Reynolds Re qui compare la force d'inertie et les forces visqueuses [81].

$$R_e = \frac{\rho d v}{\eta} \quad (3.2)$$

ρ est la masse volumique du fluide en kg/m^3 , v la vitesse du fluide en m/s , d est le diamètre du canal en m . A l'échelle macrométrique, et selon le rapport entre ces deux forces [88], les écoulements fluidiques peuvent être laminaires ou turbulents. L'écoulement d'un fluide dans un microcanal dépend essentiellement de la taille de ce dernier. Plus cette taille est petite, plus l'écoulement du fluide est difficile. Par analogie au courant électrique, on définit le paramètre traduisant la résistance à l'écoulement du fluide dans les microcanaux qui est R_h [89]. Ainsi, la perte de charge ΔP dans un canal est définie comme étant le produit de la résistance hydraulique et le débit d'écoulement :

$$\Delta P = R_h Q = R_h v S \quad (3.3)$$

Avec v la vitesse moyenne du fluide et S la section du microcanal. En se basant sur l'équation de Stokes, la perte de charge dans un canal circulaire s'écrit:

$$\Delta P = \frac{R_e f \mu L}{2 D_h^2} V \quad (3.4)$$

Avec L la longueur du microcanal et f le coefficient de perte de charge de Darcy. Il faut noter que la perte de charge générale dépend des paramètres suivants:

- La longueur de la canalisation: plus le microcanal est long, plus la perte de charge est importante.
- Le diamètre hydraulique qui est par définition exprimé par l'équation

$$D_h = \frac{4A}{P} \quad (3.5)$$

Avec A l'aire de la section de passage de la conduite et P le périmètre de la conduite en contact avec le liquide. Pour un canal circulaire $D_h = 2R$, le diamètre hydraulique du microcanal est petit, plus la perte de charge est importante. En fait pour un débit

identique, les forces de frottement sont plus importantes et le liquide a plus de difficulté à s'écouler dans le microcanal.

- La vitesse: pour un diamètre identique, plus la vitesse d'écoulement du fluide est importante, plus les forces de frottement sont importantes [89].

Afin de calculer la perte de charge au sein d'une conduite cylindrique horizontale en régime laminaire, on peut utiliser la Loi de Poiseuille qui relie le débit volumique d'un fluide à la différence de pression entre deux points donnés de la conduite.

Loi de Poiseuille:

$$q_v = \frac{\pi r^4}{8\eta L} (P_1 - P_2) \quad (3.6)$$

Avec q_v : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ; r : rayon intérieur (m) ; η : viscosité du fluide (Pa.s);
L : longueur entre les points (1) et (2) (m) ; P_1 et P_2 : pression du fluide (1) et (2) (Pa)

En conséquence, entre deux points séparés par une longueur, dans une conduite cylindrique de diamètre quelconque apparaît une perte de pression. Cette perte de pression est d'autant plus importante que la section du microcanal est petite. Ce dernier point peut constituer une limitation importante en fonction du procédé considéré. En effet, plus la pression nécessaire sera importante en entrée, plus le système de pompage et les connectiques devront être robustes [90].

Le nombre de Péclet, Pe , correspond au rapport entre les transferts par convection et les transferts par diffusion. Il est obtenu par le rapport du produit de la vitesse v ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et de la longueur caractéristique d (m) avec le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

On a donc :

$$Pe = \frac{vd}{D} = t_{\text{diff}} \frac{2v}{d} \quad (3.7)$$

d et D étant fixés par le dispositif, ce nombre dépendra uniquement de la vitesse de l'écoulement. Plus celle-ci est élevée, plus le nombre de Péclet sera grand et le régime de l'écoulement sera dominé par la convection ($Pe > 1$). A l'opposé, le régime est diffusif ($Pe < 1$) donc la géométrie du canal aura un effet très important sur le transfert de masse et les flux.

3.3.2 Transfert de chaleur

La convection est un mode de transport d'énergie par l'action combinée de la conduction, de l'accumulation de l'énergie et du mouvement du milieu. La convection est le mécanisme le plus important de transfert d'énergie entre une surface solide et un

fluide. Le transfert d'énergie par convection d'une surface dont la température est supérieure à celle du fluide qui l'entoure s'effectue en plusieurs étapes :

- Etape 1 : la chaleur est transmise par conduction de la surface chaude aux molécules du fluide qui lui sont adjacentes. L'énergie ainsi transmise augmente la température et l'énergie interne de ces molécules de fluide [91].
- Etape 2 : les molécules se mélangent avec d'autres molécules situées dans une région à basse température et transfèrent une partie de leur énergie. Dans ce cas l'écoulement transporte le fluide et l'énergie. L'énergie est, à présent, emmagasinée dans les molécules du fluide et elle est transportée sous l'effet de leur mouvement.
- Etape 3 : La transmission de chaleur par convection est désignée, selon le mode d'écoulement du fluide, par convection libre et convection forcée.

Lorsqu'il se produit au sein du fluide des courants dus simplement aux différences de température, on dit que la convection est naturelle ou libre. Par contre si le mouvement du fluide est provoqué par une action externe, telle une pompe, le processus est appelé convection forcée. Le transfert de chaleur au sein de microcanaux peut être assimilé à un problème de convection forcée et le transfert de chaleur se quantifié.

La quantité de chaleur est donnée par la relation suivante :

$$Q = \bar{h} \times s \times (T_1 - T_2) \quad (3.8)$$

Avec \bar{h} est le coefficient d'échange moyen du fluide et S est la surface de la paroi solide. Sous cette forme, l'équation de la convection semble être tout à fait simple. En réalité, il n'en est rien, car cette équation est une définition de l'unité de conductance thermique moyenne par convection plutôt qu'une loi de transmission de la chaleur par convection. Le coefficient d'échange de chaleur par convection est, en effet, une fonction de l'écoulement du fluide, des propriétés thermiques du milieu fluide et de la géométrie du système. Sa valeur numérique n'est généralement pas uniforme sur une surface et elle dépend également du lieu où on mesure la température. A l'échelle micro, la mesure de température est rendue compliquée.

Comme le transfert d'énergie par convection est très intimement lié au mouvement du fluide, il est nécessaire de connaître le mécanisme de l'écoulement du fluide avant d'examiner celui de l'écoulement de la chaleur. Lorsque la vitesse du fluide et la turbulence sont faibles, le transport d'énergie n'est que faiblement aidé par les courants de mélange à une échelle macroscopique. Par contre, si la vitesse est grande et si le mélange entre le fluide chaud et le fluide froid contribue notablement au transfert d'énergie, le mécanisme de conduction devient moins important.

En conséquence, pour transporter par convection à travers un fluide une quantité de chaleur donnée, il est nécessaire que le gradient de température soit plus grand dans la région à faible vitesse que dans celle où la vitesse est élevée. Au voisinage immédiat de la paroi la chaleur se meut par conduction pure, les molécules du fluide étant stationnaires par rapport à la frontière de la couche limite (vitesse moyenne nulle en paroi à cause des forces de frottement). On compte naturellement sur un grand gradient de la température dans cette couche. A mesure que l'on s'éloigne de la paroi, le mouvement du fluide favorise le transport d'énergie et le gradient de température diminue de moins en moins vite pour atteindre finalement celui du courant principal.

Le rapport du gradient de température dans le fluide en contact immédiat avec la surface sur le gradient de température de référence $((T_{\text{surface}} - T_{\text{infini}})/L_c)$ correspond au nombre de Nusselt (Nu). Ce nombre est une quantité adimensionnelle. En pratique, le nombre de Nusselt est une mesure commode du coefficient d'échange de chaleur par convection :

$$\bar{h}_e = N_u \frac{K_f}{L_c} \quad (3.9)$$

Avec \bar{h} est le coefficient d'échange thermique moyen du fluide, K_f est la conductivité thermique du fluide, L_c est la longueur caractéristique et Nu est le Nombre de Nusselt. Tenant compte des faibles dimensions des microréacteurs ($< 1\text{mm}$), le coefficient de transfert de chaleur au sein des microcanaux est élevé et se traduit physiquement par un transfert de chaleur extrêmement rapide. La représentation graphique de la distribution locale de température au sein des microcanaux permet d'apprécier ce type d'échange de chaleur rapide et l'on s'aperçoit qu'une longueur de 1 cm est suffisante pour passer de l'eau de 20 à 100°C dans un microcanal de 190 μm de diamètre pour une vitesse moyenne de 0,271 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [91].

3.4 Déshalogénéation d'hydrocarbures

3.4.1 Généralités

La déshalogénéation est un processus important de réaction dans plusieurs processus chimiques, elle élimine l'halogène d'un composé dans le but de le rendre moins toxique. L'avantage d'utiliser de cette technique pour la diminution du risque de contamination en surface. La déshalogénéation dans un puits réactif permet de traiter des aquifères contaminées situées plus profondément que ce permet la technique de déshalogénéation à l'aide de barrières réactives.

La déshalogénéation d'un hydrocarbure halogéné consistant à désorber un hydrocarbure halogéné d'une phase solide au moyen d'un solvant; et à déshalogéner l'hydrocarbure halogéné dans un solvant comprenant le solvant utilisé à l'étape de désorption. L'adsorption d'hydrocarbures halogénés à la surface d'un catalyseur au platine conduit au clivage de la liaison carbone-halogène. Les fragments d'hydrocarbures subissent ensuite soit des réactions d'hydrogénation ou de couplage.

3.4.2 Catalyseurs

Un catalyseur est une substance, solide, liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée en fin de réaction chimique. Un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. La première conséquence de cette définition c'est les caractéristiques thermodynamiques de la réaction qui ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation de stœchiométrie [92].

La faisabilité de la réaction chimique reste la même. Alors que, le catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible reste le même que celui de l'étape inverse. Grâce à ce catalyseur, il apparaît un nouveau chemin réactionnel plus facile qui est en général un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaisons, transformations et régénérations, donc le catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme [84-86, 92].

3.4.3 Conception des plaques catalytiques

Les plaques catalytiques rainurées sont principalement composées de silicium, qui est un matériau semi-conducteur très intéressant pour ses propriétés mécaniques et thermiques, sa conductivité thermique vaut $146 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ quand celle de l'acier inoxydable vaut $26 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Le silicium offre également certains avantages tels que la facilité de le structurer par des technologies bien connues et maîtrisées, il résiste à des températures très élevées de l'ordre de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ainsi qu'à différentes solutions telles que les alcools, les cétones, les acides, les halogènes, les hydrocarbures aromatiques [93].

Chaque plaque est constituée de microcanaux rectangulaires et recouverte entièrement d'une couche de silicium oxydée, d'une couche d'adhérence de titane (Ti) et enfin de la couche du catalyseur qui est le platine (Pt) dans notre cas tel qu'illustré dans la figure 3.7.



Figure 3.7: Vue en coupe schématique d'une plaque de silicium microstructurée [93].

La fabrication des plaques débute d'abord par la conception des masques de photogravure, suivie par les étapes de photolithographie du silicium qui correspondent aux étapes A et B sur la figure 3.8, où toutes les étapes du procédé de fabrication des plaques microstructures sont illustrées. A des faibles dimensions des microréacteurs ($< 1\text{mm}$), le coefficient de transfert de chaleur au sein des microcanaux est élevé et se traduit physiquement par un transfert de chaleur extrêmement rapide. La représentation graphique de la distribution locale de température au sein des microcanaux permet d'apprécier ce type d'échange de chaleur rapide et l'on s'aperçoit qu'une longueur de 1 cm est suffisante pour passer de l'eau de 20 à 100°C dans un microcanal de 190 μm de diamètre pour une vitesse moyenne de 0,271 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ [93].

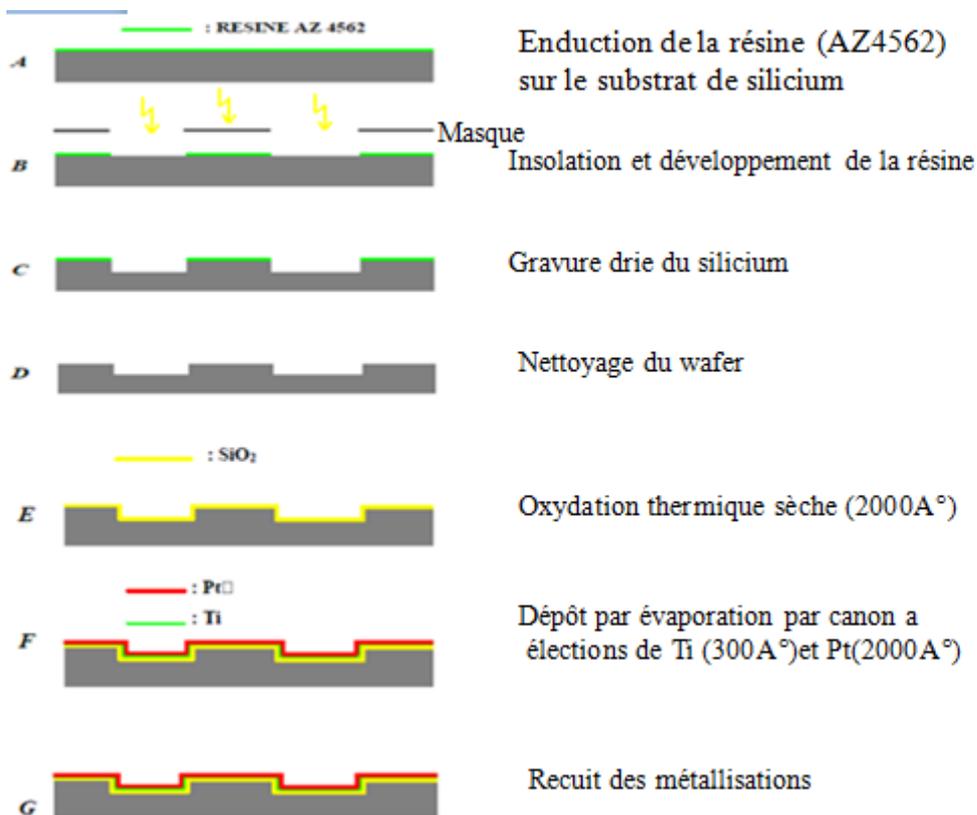


Figure 3.8: Schéma du procédé technologique de fabrication d'une plaque microstructure [93].

3.4.3.1 Catalyseurs utilisés

Le catalyseur doit être capable de maintenir son activité sur de longues périodes dans un environnement hostile sur le plan chimique, surtout thermique et parfois mécanique, comme dans le cas des pots catalytiques des véhicules par exemple [94-95].

Il doit également posséder une densité de particules uniforme, même à des températures élevées pour que toute la surface reste disponible pour la réaction d'oxydation [96].

Les métaux nobles, en particulier le Pt et le Pd, sont généralement recommandés pour ce type de réactions du déshalogénéation d'hydrocarbure grâce à leur résistance thermique ainsi que leur tolérance aux poisons. Le platine et le palladium possèdent également, la propriété de rester sous forme métallique sous différentes conditions opératoires, volatils et ne conduisent donc pas à une perte de masse de la matière active.

De plus, en cas de désactivation du Pt et/ou du Pd, leur régénération permettrait dans certains cas le retour à l'état initial de surface et d'activité catalytique [96]. Un des principes connus en catalyse, est que le catalyseur doit posséder une très grande surface spécifique. Pour cela, les catalyseurs sont habituellement supportés par des supports de nature poreuse, comme l'alumine (Al_2O_3), l'argile, le kaolin, le charbon actif, la céramique, ou des fils métallique, etc.

Les structures des supports sont généralement utilisées sous forme de : rubans, disques, pastilles, billes, anneaux, extrudés, particules, grains ou monolithes (Structure en nid d'abeilles) [89] [90] comme le montre la figure 3.9.

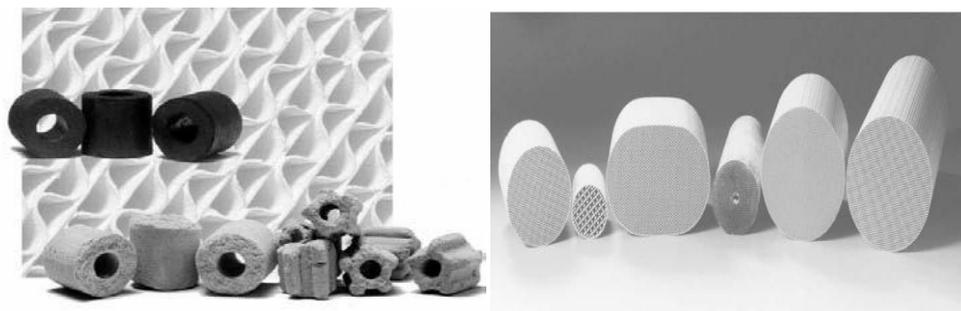


Figure3.9: Différentes structures de support de catalyseurs (grains et monolithes) [80,97].

3.4.3.2 Choix du catalyseur en platine

Le platine est un métal noble d'élément chimique de numéro atomique 78 et de symbole Pt, c'est le matériau le plus souvent utilisé dans les microréacteur en raison de sa résistance à l'oxydation et de son point de fusion élevé ($T_M \sim 1768 \text{ }^\circ\text{C}$) [97], qui offre des possibilités optimales de fonctionnement à haute température. De plus, la résistance du Pt varie de façon linéaire avec la température dans une large plage qui varie de 0 - 800 $^\circ\text{C}$ et

son coefficient de résistance en température TCR. α est connu pour être relativement élevé et stable à cette plage. Le TCR des films minces de Pt est compris entre $3,1$ et $4,3 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$. Les valeurs α exactes dépendent de la composition de couche du film mince de Pt (application d'une couche d'adhérence ou non) et des conditions de recuit (comme la température et le temps).

Bien que le platine soit chimiquement inerte, même à des températures élevées, il constitue également un bon catalyseur pour de nombreuses réactions, par exemple. Pour l'oxydation d'hydrogène et les CPO, d'ammoniac catalysé par le Pt et la déshalogénéation d'hydrocarbures [98].

à cause de son inertie chimique, le platine adhère mal au silicium, à l'oxyde de silicium et au nitrure de silicium lorsqu'il est déposé avec des techniques classiques telles que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation. Si ces techniques de dépôt sont appliquées dans un processus de fabrication, une couche métallique plus réactive est nécessaire en tant que couche d'adhérence sous le platine. Cependant, lorsque des techniques de dépôt modifiées et des méthodes de structuration non standard sont utilisées, il est possible de réaliser des films minces en platine présentant de bonnes propriétés adhésives sans utiliser de couche d'adhésion.

Conclusion

A l'heure actuelle, les microréacteurs sont fabriqués avec plusieurs méthodes et différents matériaux, cela contribuera à la diversité de la forme et de fonction de ce dispositif. Ce modèle montre la déshalogénéation d'hydrocarbures telle qu'elle se produit dans le microréacteur.

Dans ce chapitre, nous avons défini le concept du modèle de microréacteur MEMS. Ce modèle de géométrie sinueuse à partir de la méthode PDMS se compose d'une section d'adaptateur d'entrée et de sortie aussi des microcanaux représentant la zone de réaction et d'une surface catalytique (platine) qui recouvre les parois du canal. Par la suite, nous allons présenter le principe de fonctionnement très simple du microréacteur, capable de fournir un meilleur contrôle des phénomènes de transport de fluides et de réactifs et aussi la cinétique de réactions chimiques rapides ainsi que son flot de conception proposé afin de pouvoir faire sa conception au complet et la possibilité de réalisation de ce dispositif.

CHAPITRE 4 : SIMULATION, RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Introduction

La déshalogéation des hydrocarbures est un processus chimique. Dans notre travail, nous pouvons utiliser notre microréacteur pour l'application de la purification de l'eau. Cette synthèse organique d'élimination des groupes halogènes se déroule en plusieurs étapes faisant intervenir des phénomènes multiphysiques couplés comme, la mécanique des fluides des milieux visqueux, l'échange de chaleur, le transport de matière et la réaction chimique réversible. Les systèmes d'équations et les hypothèses du modèle sont résolus numériquement à l'aide du logiciel de simulation COMSOL Mutiphysics [99]. Ce logiciel permettra de coupler les phénomènes d'écoulement, de transport des groupes halogènes par convection et par diffusion et de la réaction chimique à la paroi catalytique.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les équations et les hypothèses considérées pour développer le modèle adapté aux phénomènes mis en jeu lors de cette étude. Une explication de la mise en œuvre des simulations et du déroulement de la phase des calculs sera proposée. La modélisation et les conditions de simulation par la méthode des éléments finis (FEM) de ce dispositif sont détaillées. Nous présenterons la géométrie du microréacteur, (les schéma de discrétisations) le type de maillage choisi et la convergence obtenue. Ensuite, les résultats obtenus à l'échelle micrométrique seront analysés, et qui devront permettre de configurer et expliquez le modèle indépendant de l'espace analysant deux réactions en concurrence, à l'aide de l'interface Réaction Engineering.

4.2 Equations et hypothèses du modèle à simuler

La purification de l'eau regroupe un ensemble de techniques et de méthodes. Parmi ces techniques, l'élimination des groupes halogènes des hydrocarbures .Dans notre étude, on s'intéresse à la déshalogéation d'hydrocarbures telle qu'elle se produit dans le microréacteur, afin de rendre l'eau moins toxique. Nous nous sommes intéressés à des réactions mise en œuvre en écoulement dans un microcanal en mode continu.

4.2.1 Equations et bilans

Le modèle est basé sur la résolution des équations de conservation de la quantité de matière et de la quantité de mouvement dans un domaine 3D, Le flux dans le canal d'un microréacteur est modélisé avec l'interface Laminar Flow qui résoudre cette équation à l'état d'équilibre. Les équations de Navier-Stokes sont des équations aux dérivées partielles non linéaires qui décrivent le mouvement des fluides newtoniens (visqueux) dans l'approximation des milieux continus. Elles modélisent par exemple les mouvements de l'air de l'atmosphère, les courants océaniques, l'écoulement de l'eau dans un tuyau, et de nombreux autres phénomènes d'écoulement de fluides. Nous considérons l'équation de Navier-Stokes dans un état stable sous la forme :

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \eta(\nabla u + \nabla u)^T] - \left(\frac{2\eta}{3} - k_{dv}\right)(\nabla \cdot u)I \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (4.2)$$

Ici, η désigne la viscosité dynamique (unité SI: Ns / m²), u champ de vitesse (unité SI: m / s), ρ la masse volumique (unité SI: kg / m³), et p la pression (unité SI: Pa).

I la matrice unité, Les conditions aux limites spécifient les valeurs des variables pour l'écoulement aux limites du domaine physique [99]. Les modèles et les hypothèses aux frontières sont donc déterminants pour la précision des résultats.

Une différence de pression entraîne l'écoulement dans le microréacteur, ces conditions limite sont représentées par une pression d'entrée égale à P connue et une pression de sortie nulle. Chaque condition de pression est spécifiée avec une condition de contrainte visqueuse disparaissant à la frontière.

$$\nabla u + (\nabla u)\eta^T n = 0 \quad (4.3)$$

$$u = 0$$

En régime d'écoulement laminaire, la vitesse à la surface des parois est nulle à cause de la force visqueuse dominante et l'écoulement a une vitesse maximale au milieu du microcanal.

4.2.2 Modélisation de la réaction chimique

En modélisant la réaction chimique dans ce modèle global, les vitesses de réaction de déshalogénéation d'hydrocarbures sur une surface catalytique du microréacteur sont données par les formules suivantes [99]:

$$r_1 = k_1 c_{RBr} \quad (4.4)$$

Et

$$r_2 = k_2 c_{RBr}^2 \quad (4.5)$$

Où les constantes de vitesse sont données par l'expression d'Arrhenius

$$K_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{R_g T}\right) \quad (4.6)$$

Dans cette équation, A est le facteur de fréquence et E l'énergie d'activation (unité SI: J mol). les espèces en vrac sont dites dissoutes dans l'eau. L'équation du bilan massique d'un microréacteur à flux continu est donnée par [99]:

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (4.7)$$

Où F est le débit molaire (unité SI: mol / s), V le volume du microréacteur (unité SI: m³), et

R_i le terme net de réaction (unité SI: mol / (m³.s)). Si le microréacteur a une section constante

et vitesse d'écoulement constante, le côté gauche de l'équation (4.8) peut être réécrit comme suit:

$$\frac{dF_i}{dV} = u \frac{dc_i}{dx} = \frac{dc_i}{d\tau} \quad (4.8)$$

Le bilan massique du microréacteur devient alors :

$$\frac{dc_i}{d\tau} = R_i \quad (4.9)$$

où τ représente le temps de séjour (unité SI: s). L'hypothèse d'une vitesse d'écoulement constante est valable pour les liquides incompressibles ou les liquides pour lesquels l'effet de la température sur la masse volumique est faible. L'équation (4.10) est identique à l'équation d'équilibre du microréacteur discontinu, sauf que le temps de séjour remplace le temps de réaction.

4.2.3 Modélisation de la diffusion

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. Dans le cas où la réaction est plus rapide que le transport vers la surface catalytique, les bilans de masse sont configurés

avec l'interface transport des espèces diluées et résolvent les équations de diffusion-convection à l'état d'équilibre

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u}) = 0 \quad (4.10)$$

Ici, D_i désigne le coefficient de diffusion (unité SI: m^2/s), c_i est la concentration en espèces (Unité SI: mol/m^3), et \mathbf{u} est le champ vitesse (unité SI: m/s).

Des coefficients de diffusion apparaissent dans un grand nombre de phénomènes différents, est une grandeur caractéristique du phénomène de diffusion de la matière, ou plus généralement, de la variable d'effort entraînant cette diffusion. La diffusivité des espèces réagissant est supposée dépendre de la température en fonction comme décrit dans la relation suivante:

$$D = 5.10^{-7} \exp\left(-\frac{2000 k}{T}\right) \quad (4.11)$$

4.3 Modélisation et simulation numérique par la méthode des éléments finis

Les modèles que nous avons développés dans le chapitre précédent se basaient sur la résolution des équations différentielles aux dérivés partielles (EDP). Généralement, il n'existe pas de solution analytique à ces systèmes. Des logiciels de simulation permettent de résoudre numériquement ce type de systèmes en utilisant la méthode des éléments finis. Cette méthode permet de résoudre d'une manière discrète un système d'équations EDP dont on cherche une solution approchée.

4.3.1 C'est quoi la méthode des éléments finis?

La simulation par éléments finis ou la méthode des éléments finis (FEM) désigne un ensemble de techniques numériques permettant de résoudre approximativement cette classe de problèmes mathématiques, basés sur des équations aux dérivées partielles, dont on ne sait généralement pas trouver les solutions exactes. Il s'agit d'un outil mathématique qui possède de nombreuses applications, allant de la physique des milieux continus au calcul de probabilités. Elle consiste donc à diviser le domaine étudié en un nombre fini de mailles. Dans chacune d'elle, les variables sont approchées par une fonction d'interpolation polynomiale dont les coefficients doivent être déterminés. La maille couplée avec son interpolation est appelé élément du domaine [99].

Le problème d'ingénierie est généralement représenté par une méthode mathématique, des équations aux dérivées partielles sur un domaine géométrique avec des conditions aux limites sur les frontières de ce domaine. De plus, étant un problème continu,

il possède une infinité de degrés de libertés. A l'exception de quelques cas ayant une géométrie très simple, il est très difficile sinon impossible de trouver une solution analytique au problème et d'étudier son comportement en une seule opération. Pour pouvoir trouver une solution, l'ingénieur est donc amené à remplacer le système continu par un système discret équivalant ayant un nombre d'élément fini [99-100].

Les principales étapes de constructions d'un modèle avec la méthode des éléments finis sont les suivantes :

- ✓ Formulation des équations gouvernantes et des conditions aux limites.
- ✓ Discrétisation du domaine en sous domaines.
- ✓ Approximations sur les éléments.
- ✓ Assemblage et application des conditions aux limites.
- ✓ Résolution du système global.

4.3.2 Le module génie réactionnel de COMSOL

Les interfaces de transport des espèces chimiques (*Chemical Species Transport*) permettent de calculer les champs de concentration des espèces chimiques dans des solutions. Ils décrivent les réactions chimiques et le transport par diffusion, convection et migration dans des solutions diluées et concentrées.

Le module génie réactionnel chimique (*Reaction Engineering*) est conçu sur mesure pour modéliser différents types de microréacteurs chimiques et évoluer la cinétique des réactions chimiques, le débit de fluide et la température dans le temps. Les équations du bilan massique et du bilan énergétique décrivent ces systèmes en supposant un mélange parfait dans le microréacteur. Cela permet de créer des modèles impliquant les bilans de matière et d'énergie directement implémenté dans COMSOL Multiphysics à partir d'un ensemble de formules de réaction. Ces modèles incluent des expressions de la cinétique de réaction du système réactif d'un microréacteur qui peut être exportée vers un modèle dépendant de l'espace.

Le module est principalement axé sur les microréacteurs chimiques et les systèmes réactifs, mais également, il est largement utilisé pour les systèmes où le transport de masse est le principal composant. Il présente un moyen puissant de modélisation des dispositifs et des processus en génie chimique. Il fournit des interfaces physiques et des formulations personnalisées pour le transport de quantité de mouvement, de masse et de chaleur, associées à des réactions chimiques, pour des applications telles que:

- ✓ Ingénierie et conception de la réaction chimique

- ✓ Catalyse hétérogène
- ✓ processus de séparation et de mélange
- ✓ Piles à combustible et électrolyse industrielle
- ✓ Contrôle de processus chimique.

Outre que ses applications dans les industries chimiques traditionnelles, il s'agit d'un outil très apprécié pour l'investigation de procédés de technologies de dispositifs à échelle micronique tel que les microréacteur, les micromélangeurs, les microlithes catalytiques et microfiltres réactifs etc. Ou d'autres applications telles que les microlaboratoires en biotechnologie et le développement de capteurs et des dispositifs en chimie analytique.

Les simulations en génie réactionnel chimique ont été utilisées durant les recherches le développement des systèmes microréacteurs. Dans une première étape, ils sont utilisés pour la compréhension du processus ou du système de réaction. Une fois qu'un processus est bien compris, ils sont utilisés pour optimiser et contrôler les variables et paramètres de ce dernier. Ces expériences «virtuelles» sont exécutées pour adapter le processus à différentes conditions de fonctionnement. Une autre utilisation de la modélisation consiste à simuler des scénarios difficiles à étudier expérimentalement.

Dans tous ces cas, la modélisation et les simulations optimisent les ressources en réduisant le nombre d'expériences à réaliser ou la fabrication de prototypes, tout en offrant éventuellement des informations plus complètes sur un processus ou une conception. L'organigramme de la figure 4.1 décrit la stratégie de modélisation et de simulation des processus et des systèmes de réaction chimique [99].

La stratégie consiste d'abord à étudier un système réactif indépendant de l'espace ou dont la dépendance est très bien définie dite 0D. Ce système est sans importance généralement si les concentrations des espèces chimiques sont bien mélangées, uniformes et ils ne sont fonction que du temps, on parle souvent de microréacteur parfaitement mélangé. On donne l'exemple d'un microréacteur à écoulement piston qui est un système dans lequel la dépendance en espace est bien définie.

Une fois que les effets de la dépendance à l'espace ont été supprimés ou correctement pris en compte, les enquêtes expérimentales, la modélisation et les simulations peuvent se concentrer sur les réactions elles-mêmes et sur les lois de vitesse qui les contrôlent. L'étape suivante consiste à appliquer ces informations aux microréacteurs chimiques ou aux systèmes présentant un intérêt dans notre cas le microréacteur sinueux. Ces derniers sont soumis tous à une série de paramètres externes,

notamment les entrées, les sorties, le refroidissement, le chauffage et les éventuelles pertes de matière. Ce sont des systèmes dépendants de l'espace et du temps [99].

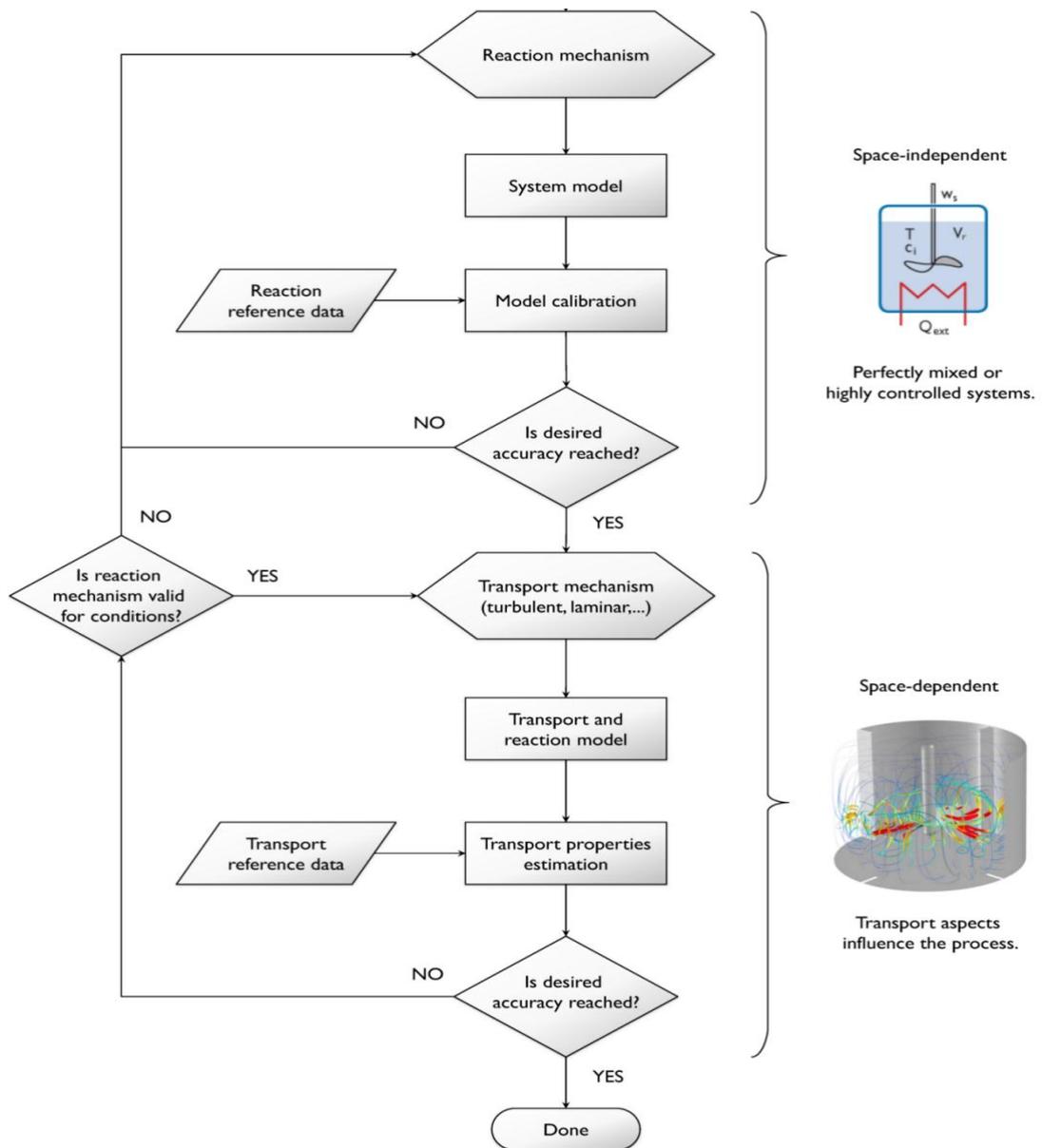


Figure 4.1: Organigramme résumant la stratégie de modélisation et de conception des systèmes réactifs ou microréacteurs chimiques [99].

4.3.3 Étapes et procédures de simulation du microréacteur MEMS

Afin d'étudier notre microsystème de réaction chimique pour la déshalogénéation d'hydrocarbures appliquée à la purification d'eau, Une simulation par la méthode des éléments finis, en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics, a été utilisée. Dans notre cas, nous pouvons renforcer d'avantage la plateforme de simulation de Comsol avec des

interfaces physique et d'outils bien dédiés par exemple les applications : d'écoulement du fluide, l'écoulement laminaire, transport d'espèce et le génie réactionnel chimique.

Ces interfaces permettent de modéliser ce type de microréacteur et faire évoluer la cinématique des réactions chimiques dans le temps afin que l'étude et l'analyse de la paroi du microréacteur MEMS soient possible en régime stationnaire. Donc pour cette d'étapes continues, et une série de procédures sépareront été effectuées avec COMSOL Multiphysics, qui seront détaillés par la suite.

4.3.3.1 Simulation du microréacteur idéal

Tout d'abord, nous configurons un modèle indépendant de l'espace, en analysant deux réactions en concurrence, à l'aide de l'interface *Reaction Engineering*. Ensuite, nous exportons la cinétique de réaction résultante, puis résolvons le modèle dépendant de l'espace de ce microréacteur MEMS pour la déshalogénéation.

- Définition du modèle

Pour la définition du modèle, nous allons sélectionner le model assistant " Model Wizard", cette option permet de définir pas à pas les modalités du problème en suite nous allons choisir la dimension de l'espace (0D) ainsi que choisir le type d'étude physique dans la catégorie *Chemical Species Transport*. Dans le rubrique de génie réactionnel ou *Reaction Engineering* du logiciel, une réaction est définie comme une réaction de surface si une espèce de surface participe à la réaction.

Afin de mettre en place ces réactions chimiques décrivant le processus déshalogénéation, une espèce de surface AS (ads) est introduite dans les deux réactions de surface suivantes. En suite, nous modifions les vitesses de réaction générées automatiquement en divisant par le paramètre de hauteur du canal H, et ça va nous permettre de comparer ce microréacteur 0D idéal au microréacteur 3D que nous modélisons dans la deuxième partie de ce travail.

- Paramètres de simulation

Par la suite, plusieurs paramètres et variables relatives au problème ont été introduits à ce modèle, en allant dans la barre d'outils accueil en cliquant sur la section des paramètres dans la rubrique *global definitions* ou nous ajoutons le tableau des paramètres à partir d'un fichier externe, comme l'indique la figure 4.2 En suite, nous allons résoudre ce système isothermique paramétré à trois températures différentes. Aussi nous utilisons un type de micromicroréacteur discontinu pour modéliser ce système à écoulement continu si la vitesse est constante.

Name	Expression	Value	Description
T_iso	288	288	Reactor temperature (K)
H	1	1	Channel height scale par...
c_RBr0	50[mol/m^3]	50 mol/m ³	Inlet concentration, RBr
c_RH0	0[mol/m^3]	0 mol/m ³	Inlet concentration, RH
c_RR0	0[mol/m^3]	0 mol/m ³	Inlet concentration, RR
c_As0_ads	1e-5[mol/m^2]	1E-5 mol/m ²	Surface concentration at...
c_H2O	55500[mol/m^3]	55500 mol/m ³	Concentration, solvent (...)
A1	2e-3[1/s]	0.002 1/s	Frequency factor reactio...
A2	1e-1[m^3/(mol*s)]	0.1 m ³ /(s.mol)	Frequency factor reactio...
E1	10e3[J/mol]	10000 J/mol	Activation energy reactio...
E2	30e3[J/mol]	30000 J/mol	Activation energy reactio...
Mn_RBr	0.151[kg/mol]	0.151 kg/mol	Molar mass RBr (C5H11Br)
Mn_RH	0.072[kg/mol]	0.072 kg/mol	Molar mass RH (C5H12)
Mn_RR	0.142[kg/mol]	0.142 kg/mol	Molar mass RR (C10H22)
Mn_As	0.195[kg/mol]	0.195 kg/mol	Molar mass catalyst
Mn_H2O	0.018[kg/mol]	0.018 kg/mol	Molar mass solvent (water)
delta_p	1.5[kPa]	1500 Pa	Inlet overpressure
D	5e-7[m^2/s]*exp(-2000/T_iso)	4.8199E-10 m ² ...	Diffusion coefficient

Figure 4.2: Paramètres du modèle de simulation.

- Étude du modèle

Après avoir déterminé le modèle et sélectionné le type d'étude désiré. Nous allons sélectionner les études prédéfinies (*Preset Studies*) puis choisir le cas d'étude en régime dépendant du temps (*Time Dependent*).

Le choix du type de microréacteur et la saisie de la cinétique chimique, nous sommes prêts à résoudre le modèle de microréacteur idéal. En suivant ces étapes d'études à la rubrique *study*, nous allons d'abord configurer un balayage paramétrique pour résoudre le modèle à trois températures différentes 288K, 343K et 363K. En suite, nous lancerons le calcul pour avoir un ensemble de données qui contient les résultats stockés à partir du balayage paramétrique. Nous pouvons consulter ces résultats en sélectionnant des entrées dans la liste de sélection Paramètres, puis en cliquant sur le bouton de tracer *Plot*.

4.3.3.2 Simulation du microréacteur 3D

Rappelons que nous avons mis à l'échelle les vitesses de réaction pour rendre le microréacteur idéal comparable au microréacteur 3D. Avant d'exporter la cinétique de réaction dans le modèle 3D, nous devons supprimer l'effet de la mise à l'échelle en définissant la valeur du paramètre de la hauteur H sur 5µm.

La fonction de génération de modèle dépendant de l'espace (*Generate Space-Dependent Model*) configure automatiquement des interfaces de physique pour modéliser des systèmes en 3 D dépendant de l'espace et du temps. Ce processus utilise le modèle de

l'interface *Reaction Engineering* comme référence pour la configuration des interfaces de transport, la cinétique de réaction ainsi que des expressions de propriété. Par défaut, la fonction *Generate Space-Dependent Model* configure aussi l'interface de transport d'espèces diluées (*Transport of Diluted Species*) pour décrire le système des réactifs dépendant de l'espace avec toutes les propriétés de réaction et d'espèce.

Les paramètres par défaut précédemment détaillé sont utilisés dans le modèle de cette simulation. Notez que la génération de modèles dépendant de l'espace (*Generate Space-Dependent Model*) crée un nouveau nœud de composant dans le menu COMSOL. En développant ce nœud, nous trouverons les interfaces de transport d'espèces diluées (*Transport of Diluted Species*) et écoulement laminaire (*Laminar Flow*) configurées automatiquement.

- La géométrie utilisée

Le modèle géométrique choisi est un microréacteur à plans parallèles réactifs sous forme sinueuse composé d'une entrée, une sortie et une zone de réaction et un canal avec une surface catalytique sur la paroi illustré dans la figure 4.3. La géométrie montrée dans la figure 4.2 est importée à partir d'un fichier graphique de COMSOL pour le microréacteur MEMS sinueux. Bien que la représentation du microcanal soit bidimensionnelle, la simulation numérique tiendra compte de la hauteur du microcanal (3ème dimension).

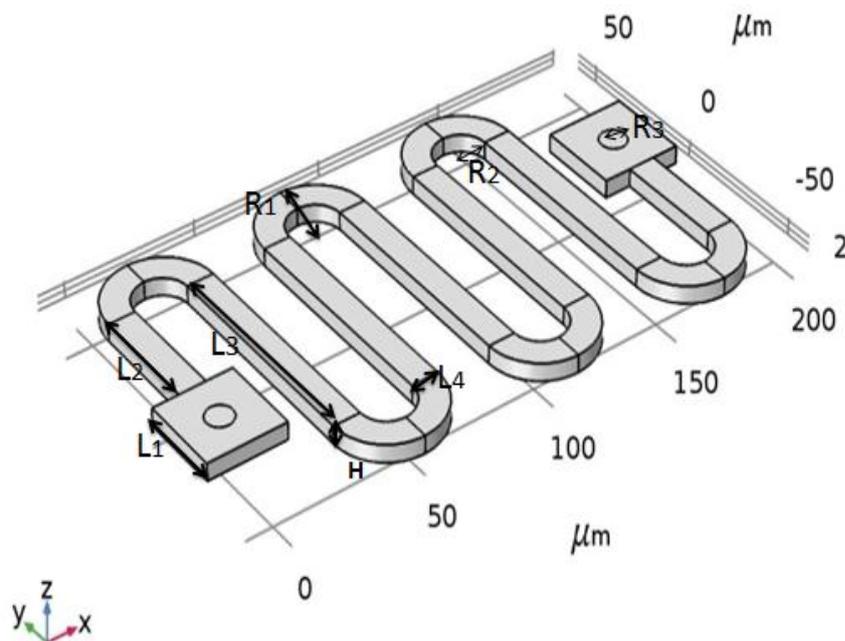


Figure 4.3 : Géométrie d'un microréacteur.

Les dimensions caractéristiques des microcanaux constituant notre microréacteur MEMS sinueux proposé ainsi que les différentes parties qui le composent sont regroupées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Les dimensions caractéristiques du microréacteur modélisé

	L1	L2	L3	L4	R1	R2	R3	H
Les valeurs de dimension (μm)	30	40	80	10	20	10	5	5

- Matériau

Le fluide utilisé dans cette simulation est supposé l'eau, avec une masse volumique $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ et la viscosité dynamique $\eta = 0.001 \text{ Pa.s}$. Cette étape consiste à désigner à chaque volume géométrique constituant la structure, le matériau créé dans la section du matériau. Afin d'ajouter le fluide dans notre modèle sur COMSOL, on va cliquer sur ajouter un matériau pour ouvrir et accéder à la fenêtre Ajouter un matériau dans la barre d'outils accueil, en suite, dans l'arborescence, nous sélectionnons Liquides et gaz> Liquides>Eau. Pour valider notre choix du fluide, on doit cliquer sur ajouter au composant puis ajouter un matériau dans la barre d'outils de la fenêtre.

Par défaut, le premier matériau que nous ajoutons s'applique à tous les domaines. L'association d'un matériau à la géométrie permet aux interfaces physiques de disposer des expressions de propriété prédéfinies du matériau. Dans ce cas, les expressions dépendant de la température pour la densité et la viscosité de l'eau seront automatiquement incluses dans la définition de l'interface de flux laminaire.

- Maillage

Le COMSOL Mutiphysics peut utiliser un maillage carré, triangulaire et tétraédrique, ainsi que d'autres types de maillages plus complexes. 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. Il est nécessaire que le maillage soit régulier et adapté à la dimension de dispositifs.

Les paramètres de maillage déterminent la résolution du maillage d'éléments finis utilisé pour discrétiser le modèle. La méthode des éléments finis divise le modèle en petits éléments de forme géométriquement simples. Pour cette simulation, nous avons sélectionné deux types de maillage (Free Triangular. Free Tetrahedral) et ce maillage sera resserré près des endroits d'intérêt. La figure 4.4 montre le maillage calibrée à la dynamique du fluide de ce système microréacteur sinueux.

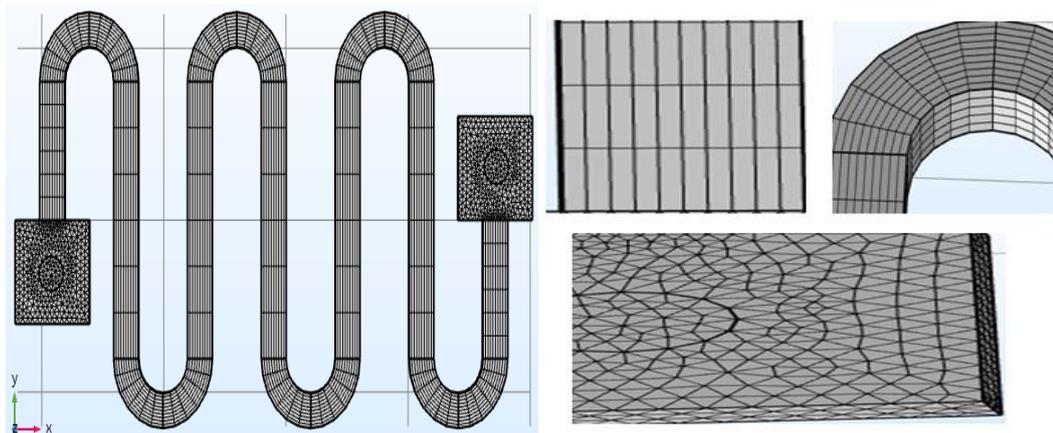


Figure 4.4: Différents maillages utilisés dans la simulation de notre microréacteur.

4.4 Résultats des simulations du microréacteur MEMS

Les résultats des simulations obtenus sont qualitatifs. Elles nous permettent de visualiser l'écoulement du fluide tout au long du microréacteur ainsi qu'elles montrent les effets les plus importants sur le réactif à l'intérieur du microréacteur, tels que la différence de température, la surface catalytique et la viscosité, afin d'identifier les facteurs appropriés pour éliminer le groupe halogène de manière plus efficace et plus rapide.

4.4.1 Étude et analyse de l'influence de la température

Commençons par examiner les résultats du modèle de microréacteur idéal, que nous avons configuré et résolu à l'aide de l'interface *Reaction Engineering*. La température est un facteur très important pour l'influence de l'écoulement du fluide dans le microréacteur, elle affecte la viscosité des liquides et la diffusion des molécules chimiques et donc elle affecte la vitesse et le débit d'écoulement.

A travers la simulation nous changeons la valeur de température à chaque fois et étudions les changements les plus importants. Les figures (4.5- 4.6- 4.7) montrent les profils de concentration des produits réactifs en fonction du temps de l'expérience de réaction et pour différentes valeurs de température 288 K, 343 K et 363 K.

Le graphe dans la figure 4.6 représente la concentration des RBr ($C_5H_{11}Br$), RH (C_5H_{12}), et RR ($C_{10}H_{22}$) en fonction du temps pour la plus faible température $T= 288K$. La concentration du RBr diminue progressivement au cours des premières secondes, à partir de 0.8 s la concentration du RBr va s'annuler. Par contre, pour les concentrations

des deux produits réactifs RH et RR, on a une augmentation puis une saturation dans temps.

La concentration du réactif RH augmente à 33 mol/m^3 et elle se sature à partir de 0.6 s. De même la concentration du réactif RR atteint 9 mol/m^3 à 0.2 s. Donc on remarque que la concentration du RH est plus élevée on la comparant à la concentration du RR.

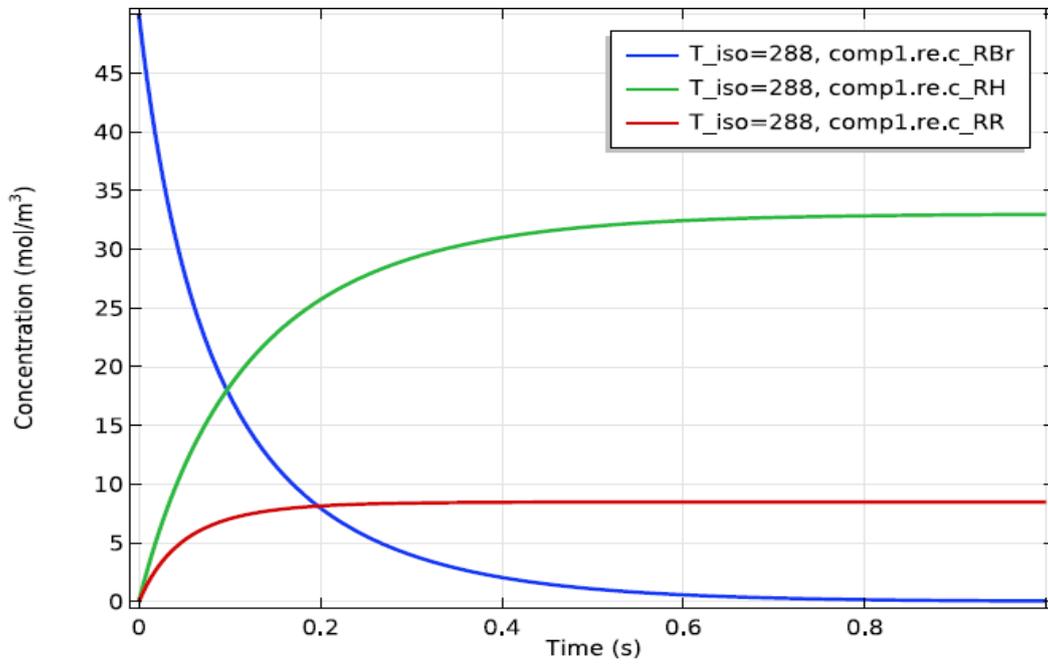


Figure 4.5: Concentration des espèces RBr, RH et RR en fonction du temps à $T=288 \text{ K}$.

Le graphe de la figure 4.5 représente les réactions qui se produisent à 343 K . Donc à cette température de $T= 343 \text{ K}$ la concentration du produit réactif RBr va diminuer progressivement dans les premières secondes et à 0.4 s la concentration du RBr va s'annuler.

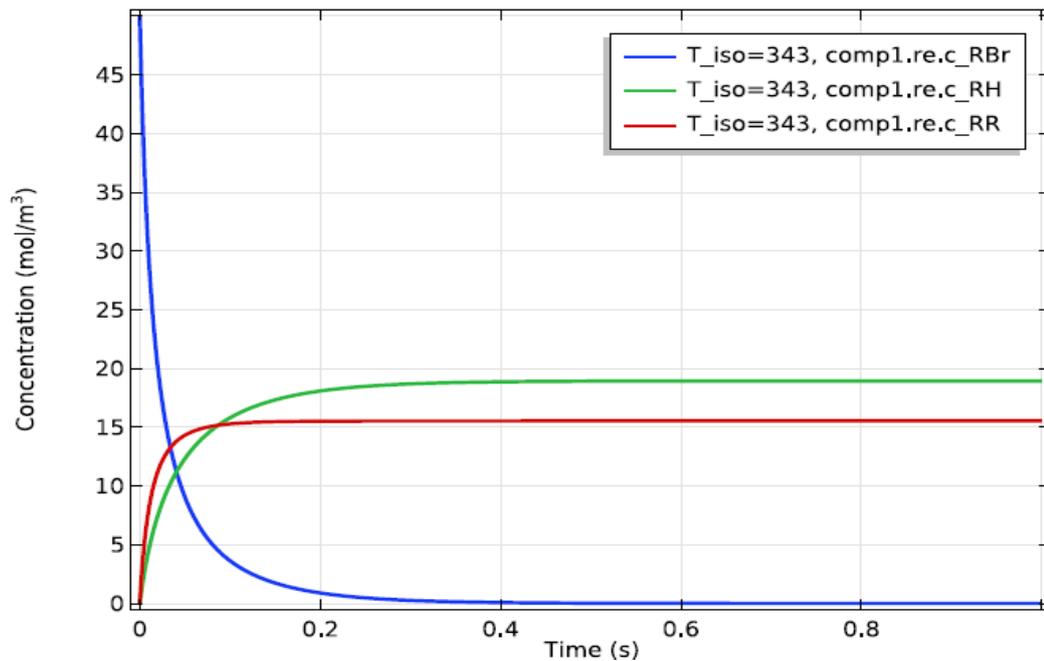


Figure 4.6 : Concentration des espèces RBr, RH et RR en fonction du temps à $T=343\text{K}$.

Par contre pour les concentrations des deux espèces réactives RH et RR, on a la concentration du réactif RH qui augmente à 19 mol/m^3 et elle se sature à partir de 0.4 s . De même la concentration du réactif RR atteint 15 mol/m^3 à 0.1 s . Donc la concentration du RH est plus élevée par rapport à la concentration du RR, mais en le comparant avec le premier cas de température $T=288\text{ K}$ la concentration du RH diminue de 33 mol/m^3 à 19 mol/m^3 et aussi la concentration du RR augmente de 9 mol/m^3 à 15 mol/m^3 . Alors plus la température augmente la réaction est plus rapide.

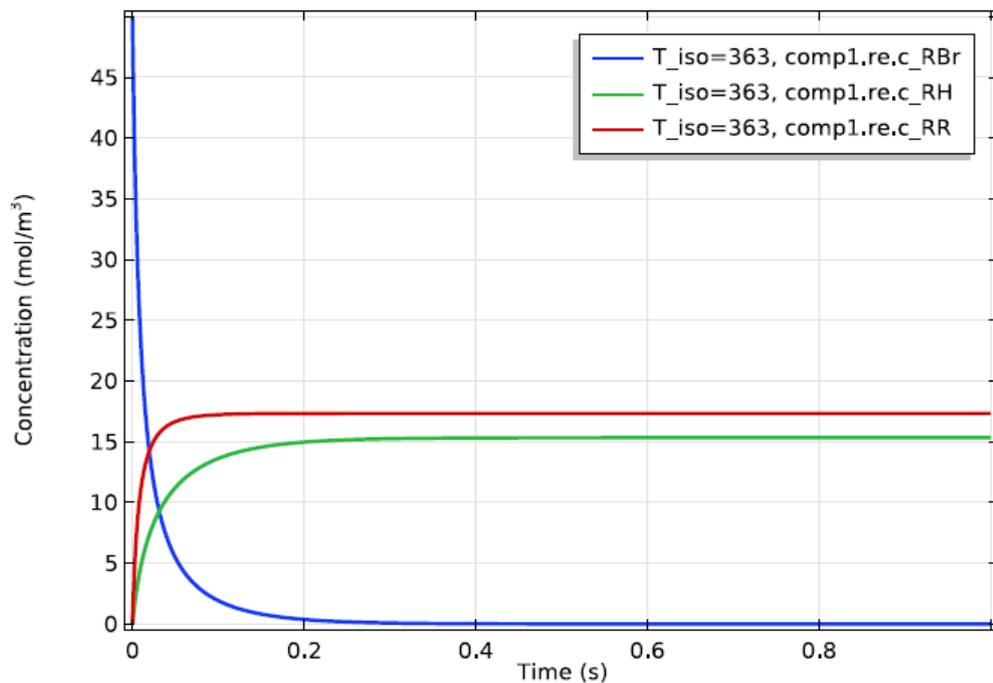


Figure 4.7 : Concentration des espèces RBr, RH et RR en fonction du temps à $T=363\text{K}$.

Le graphe de la figure 4.7 représente les réactions des produits réactifs qui se produisent à une température $T=363$ K. Donc à cette température la concentration d'espèce réactive RBr va diminuer brusquement dans les premières secondes et à 0.2s la concentration du RBr va s'annuler.

Par contre pour les concentrations des deux espèces réactives RH et RR, nous avons la concentration du réactif RH qui augmente à 15 mol/m^3 et elle se sature à partir de 0.2 s. De même la concentration du réactif RR atteint 17 mol/m^3 à 0.1 s. Dans ces cas la concentration du RR est plus élevée par rapport à la concentration du RH, contrairement au deux cas précédents où la concentration du RH était plus élevée. Ainsi en la comparant avec le premier cas de température $T=288$ K, la concentration du RH diminue de 33 mol/m^3 à 15 mol/m^3 et aussi la concentration du RR augmente de 9 mol/m^3 à 17 mol/m^3 . Alors plus la température augmente plus la réaction est rapide.

La réaction du couplage d'hydrocarbures à énergie d'activation plus élevée est donc la plus sensible à la température que celle de la réaction d'hydrogénation. Les graphes des concentrations des espèces réactives dans le microréacteur idéal décrivent clairement cet effet. À la température $T=288\text{K}$, le produit réactif d'hydrogénation RH (C_5H_{12}) est l'espèce dominante, alors qu'à la température $T=363\text{K}$, le produit d'hydrocarbures RBr ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$) est le plus important. Notamment, à la température $T=343\text{K}$, la dépendance de la concentration sur les vitesses de réaction devient accentuée, de sorte que RBr ne domine qu'au temps τ plus court et que RH domine au temps τ plus long.

Bien que l'objectif principal est d'éliminer le réactif halogéné de l'espèce RBr, il est important de définir les conditions de réaction de manière à ce que le sous-produit le plus favorable soit formé. Dans la plupart des cas l'augmentation de température entraîne l'augmentation de la vitesse de la réaction chimique.

Pour qu'il y ait réaction chimique, c'est à dire rupture de liaisons chimiques entre les réactifs et établissement de nouvelles liaisons chimiques dans les produits réactifs, il faut nécessairement que ces réactifs se rencontrent (choc entre réactifs) et que l'énergie de ce choc soit suffisante pour entraîner la rupture de liaisons chimiques (choc efficace). Lorsque la température augmente, l'énergie d'agitation thermique des molécules augmente, donc la probabilité des chocs efficaces entre réactifs augmente. On comprend donc que la vitesse de la réaction augmente par augmentation du nombre de choc efficaces par unité de temps entre les réactifs. Si la concentration des réactifs augmente, on comprend que la probabilité des chocs efficaces conduisant à la réaction entre ces réactifs augmente.

Ce phénomène est visible sur les courbes résultantes de la simulation précédente : au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la vitesse de la réaction diminue parallèlement à la diminution de la concentration des réactifs. A la fin de la réaction la vitesse devient nulle car le réactif en défaut disparaît.

4.4.2 Etude du comportement de fluide réactif dans le microréacteur 3D sinueux

Les résultats suivants se réfèrent au modèle de microréacteur 3D sinueux dépendant de l'espace, que nous avons configuré à partir du modèle de microréacteur idéal. En suite nous avons résolu ce modèle 3D à l'aide de l'interface *Reaction Engineering* pour la configuration des interfaces de transport, la cinétique de réaction et nous avons utilisé la fonction de génération de modèle dépendant de l'espace (*Generate Space-Dependent Model*) pour configurer les interfaces de physique dépendant de l'espace et du temps. Cette fonction *Generate Space-Dependent Model* entraîne systématiquement dans le modèle 3D les interfaces de transport d'espèces diluées (*Transport of Diluted Species*) et écoulement laminaire (*Laminar Flow*)

La figure 4.8 montre la distribution du champ de vitesse de l'écoulement laminaire le long du microréacteur fonctionnant à la température de $T=363\text{K}$. L'écoulement est entraîné par une différence de pression de 1500Pa entre l'entrée et la sortie. La vitesse maximale résultante est d'environ 18mm/s .

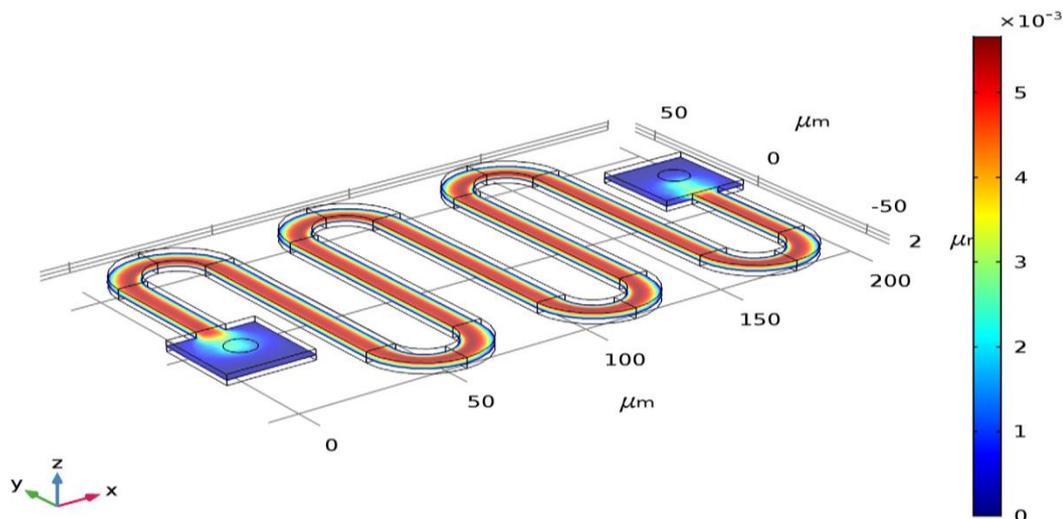
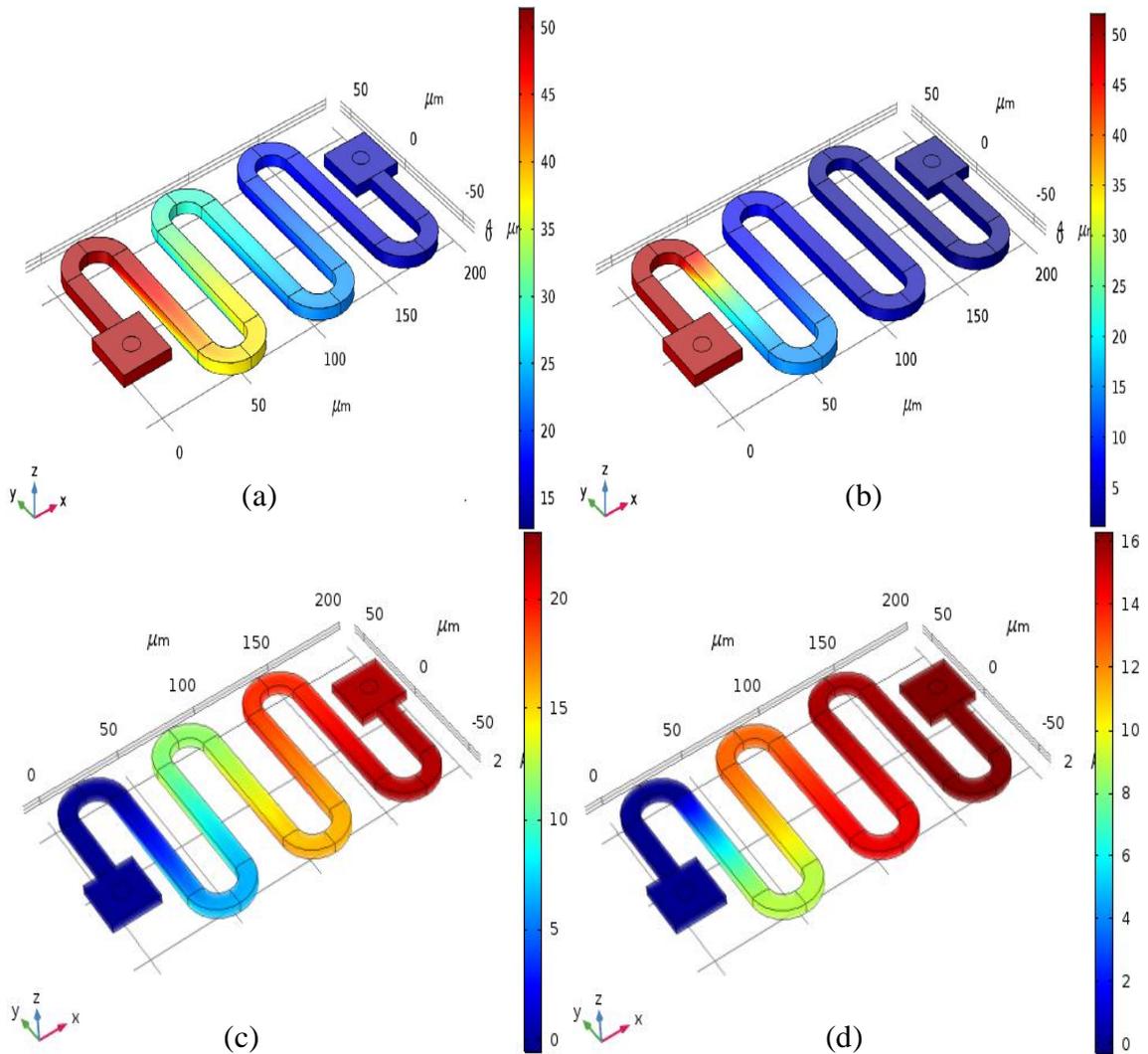


Figure 4.8: Champ de vitesse dans le microréacteur à $T=363\text{K}$

Les particules liquides de haute viscosité sont fortement liées, ce qui les rend moins capables de se déplacer. Sa viscosité augmente avec le contact du corps solide et peut être décrite comme un frottement interne entre les particules liquides. Et dans ce cas l'augmentation de la température de 288K à 363K diminue la viscosité de l'eau de $1,2 \cdot 10^{-3}$

à $3,2 \cdot 10^{-6}$ Pa. s. Ceci est automatiquement pris en compte par le paramètre dépendant de la température propriétés fluides.

Comme l'écoulement du fluide à travers le microréacteur est entraîné par une différence de pression constante, la vitesse augmente à mesure que la viscosité diminue. La viscosité dynamique d'un fluide indique la quantité de résistance du fluide pendant l'écoulement. Cette résistance est en rapport directe avec la température du liquide. Plus la température est élevée, moins la viscosité est cinétique. Lorsque le liquide est chauffé, les forces de cohésion entre les molécules qui occultent la transmission du moment moléculaire entre ces molécules, diminuent et donc les forces d'attraction entre elles diminuent, ce qui entraîne une diminution de la viscosité du liquide, cela conduit à une augmentation de la vitesse d'écoulement.



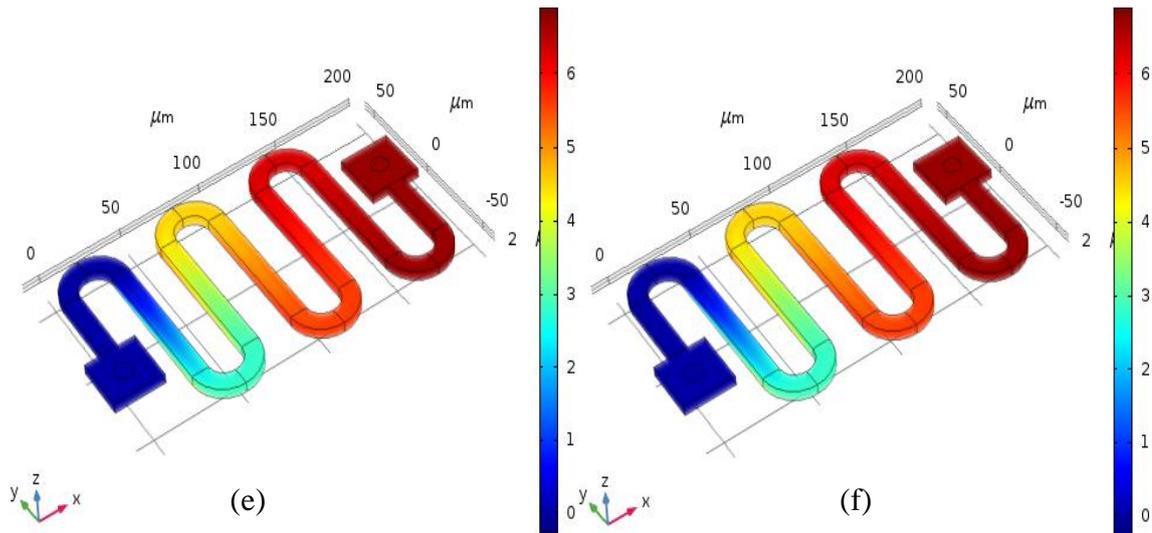


Figure 4.9 : Distribution de la concentration du réactif halogéné RBr, RH et RR, (a) RBr à $T=288\text{K}$, (b) RBr à $T=363\text{K}$, (c) à RH à $T=288\text{K}$, (d) RH à $T=363\text{K}$, (e) à RR à $T=288\text{K}$, (f) RR à $T=363\text{K}$.

Dans la figure 4.9 nous montrons les distributions de la concentration du réactif RBr, RH et RR dans le microréacteur sinueux et les propriétés de transport et les vitesses de réaction sont évaluées à des températures de 288K et de 363K . En faisant fonctionner le microréacteur à une température $T=288\text{K}$, la concentration de RBr en sortie est de $11,1\text{mol/m}^3$. Alors qu'à une température relativement élevée, $T=363\text{K}$, la concentration de RBr à la sortie est de $7,4\text{mol/m}^3$. Pour la concentration de RH en sortie est de $23,2\text{mol/m}^3$ à une température $T=288\text{K}$, mais pour une température relativement élevée, $T=363\text{K}$, la concentration à la sortie est de $15,3\text{mol/m}^3$. Ainsi que pour le réactif RR à une température $T=288\text{K}$, sa concentration en sortie est de $6,9\text{mol/m}^3$. Alors qu'à une température relativement élevée, $T=363\text{K}$, la concentration à la sortie est de 7mol/m^3 . Alors nous concluons que l'augmentation de la température influence sur la concentration des réactifs RBr et RH, mais elle n'influe pas sur la concentration de RR. Cela veut dire que l'augmentation de la température est un facteur essentiel pour l'élimination des groupes halogènes des hydrocarbures dans ces réactions.

4.4.3 Influence de la surface catalytique

Dans les sections droites du microréacteur, les parois des canaux sont partiellement recouvertes de platine catalyseur comme montré dans la figure 4.10 lorsque l'eau contenant de petites quantités d'un hydrocarbure bromé traverse le microréacteur, des réactions de déshalogénéation se produisent au niveau des surfaces catalytiques.

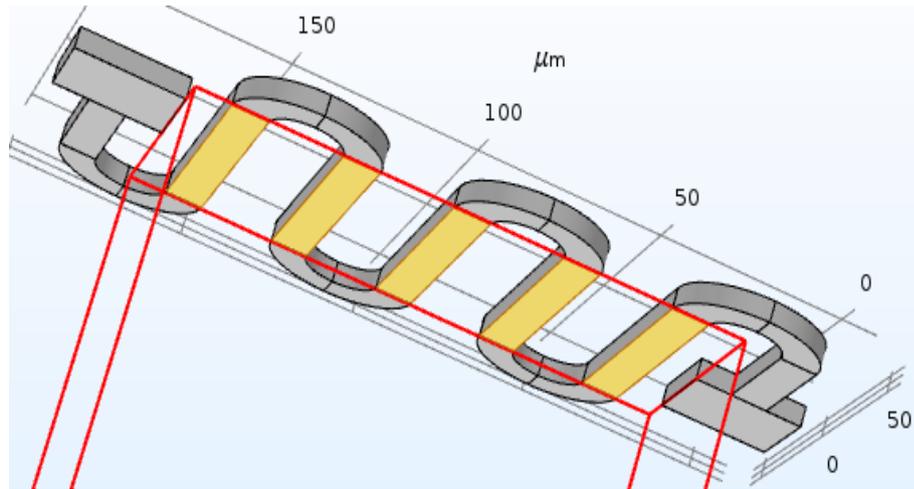


Figure 4.10: les catalyseurs du platine.

Aucune réaction de l'élimination des groupes halogènes de l'hydrocarbure n'est à basse température en l'absence de catalyseur. D'une part chauffer le milieu réactionnel à haute température est peu pratique (quoi que faisable), et d'autre part certains composés organiques ne peuvent supporter une température élevée. La solution privilégiée consiste donc à utiliser un catalyseur.

L'adsorption d'hydrocarbures halogénés à la surface d'un catalyseur au platine conduit au clivage de la liaison carbone-halogène. Les fragments d'hydrocarbures subissent ensuite soit des réactions d'hydrogénation ou de couplage.

- ✓ L'hydrogénation est une réaction chimique qui consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène (H₂) à un autre composé, Cette réaction est habituellement employée pour saturer des composés organiques. Le catalyseur va se lier à la fois au dihydrogène et au composé insaturé, et ainsi les aider à réagir ensemble comme illustré dans la relation suivante :



- ✓ une réaction de couplage, en chimie organique, est une transformation qui permet l'association de deux radicaux hydrocarbures, Cette réaction plus sensible à la température que la réaction d'hydrogénation comme illustré dans la relation suivante :



4.4.4 Diffusion des molécules

Comme mentionné précédemment, la différence de température contribue à la modification de la propagation des molécules, tel que décrit dans la relation (4.11).

(En résumé les valeurs de diffusion en fonction de la température dans la figure 4.11) Ce graphe il montre la valeur de diffusion en fonction de la température. La diffusion des molécules (RR, RH, RBr) augmente plus rapidement que la température élevée. Où nous avons conclu que la température élevée l'énergie cinétique des particules du matériau augment, donc il y a une relation proportionnelle entre la température élevée et la propagation des molécules.

À travers les résultats de simulation du modèle de microréacteur idéal, on pourrait s'attendre à un effet de la température plus prononcé, étant donné que la vitesse de réaction et la diffusivité des espèces réactives augmentent considérablement à des températures plus élevées. La raison de cette influence modérée sur la conversion est que la température élevée affecte également le débit.

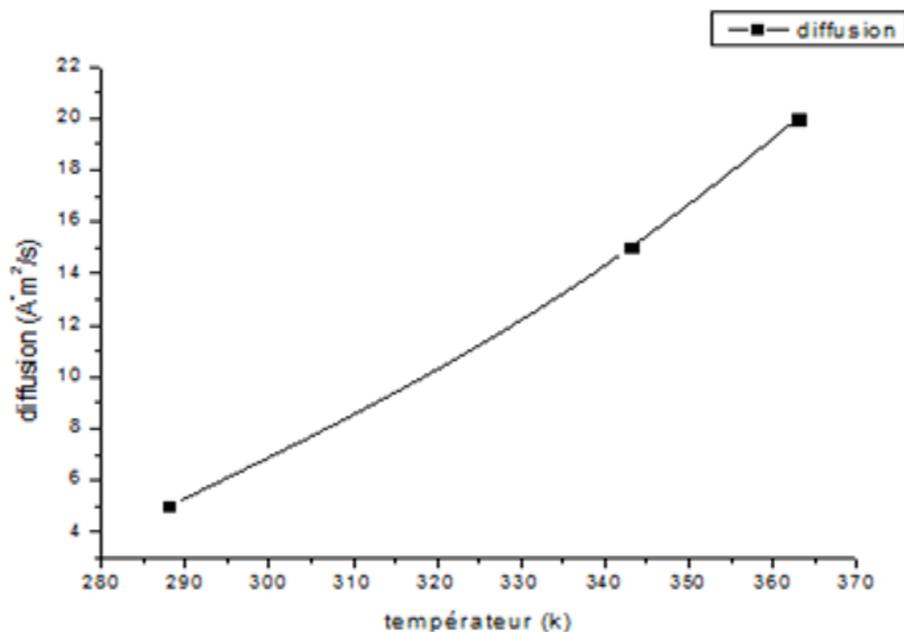


Figure 4.11: la valeur de diffusion en fonction de la température

4.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté les hypothèses considérées pour développer ce modèle de microréacteur. Après, nous avons détaillé les étapes et la procédure de simulation par éléments finis avec le logiciel COMSOL pour le microréacteur idéal et le microréacteur sinueux 3D. Ensuite, les résultats de simulations obtenus à l'échelle micrométrique ont été analysés et discutés, pour valider ce modèle, à l'aide de l'interface Réaction Engineering.

Grâce à cette étude, nous concluons que la présence de la surface catalytique et l'augmentation de la température sont deux facteurs essentiels pour l'élimination des groupes halogènes des hydrocarbures. La scission de la liaison carbone-halogène est activée par des catalyseurs à base de platine, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et donc un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. L'augmentation de la température influence sur la viscosité du fluide dans le dispositif à microréacteur. Donc plus la température est élevée, moins la viscosité est cinétique, cela conduit à une augmentation de la vitesse d'écoulement et une augmentation de la température, qui signifie que le temps de la réaction diminue.

CONCLUSION GENERALE

Un microréacteur ou microréacteur microstructure est un dispositif confiné de dimensions inférieures à 1 mm dans lequel se déroule une réaction chimique. Il est fabriqué avec des méthodes différentes et à matériaux stables et inertes (par exemple, verre, silicium, acier inoxydable, céramique ou polymères). L'étude des écoulements de fluides au sein de ces dispositifs fait appel à différentes notions de mécanique des fluides regroupées sous le nom de microfluidique en lien avec les microdébits appliqués. Ces microréacteurs offrent de nombreux avantages, tels que l'amélioration de l'efficacité énergétique de réaction via des phénomènes de transferts de chaleur, de matière, etc. Le microréacteur sinueux de déshalogénéation peut être utilisé pour la purification des eaux (le cas de notre modèle proposé). Le principe d'utilisation de ces nouveaux dispositifs est relativement simple.

Dans une première étape, nous avons fait un état de l'art sur le domaine de la microfluidique. Ensuite, nous avons présenté une idée générale sur la technologie des microréacteurs, ainsi que les principaux avantages, applications et les types de ces dispositifs. Par la suite nous avons proposé et présenté la description détaillée du concept de modèle, de son principe de fonctionnement du dispositif, des matériaux utilisés, de la géométrie du système de réaction de la déshalogénéation ainsi que son flot de conception pour la possibilité de réalisation de ce dispositif.

Dans ce travail, nous nous sommes appuyés sur des simulations par éléments finis d'un microréacteur MEMS en utilisant le logiciel Comsol Multiphysics. Nous concluons que la présence de la surface catalytique et l'augmentation de la température sont deux facteurs essentiels pour l'élimination des groupes halogènes des hydrocarbures.

Un catalyseur est une substance, solide, liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée enfin de réaction chimique. Le rôle des catalyseurs à base de platine est l'activation de scission de liaison carbone-halogène. Donc, les fragments d'hydrocarbures subissent ensuite soit des réactions d'hydrogénation (l'addition d'une molécule de dihydrogène (H₂)), ou des réactions de couplage qui permet l'association de deux radicaux hydrocarbures.

De plus, la température est un facteur très important qui influe sur le mouvement du fluide dans le microréacteur, elle a un effet sur la viscosité des fluides et la diffusion des molécules chimiques, donc elle influence sur la vitesse d'écoulement. L'augmentation de la température influence sur la viscosité du fluide dans le dispositif à microréacteur. Donc plus la température est élevée, moins la viscosité est cinétique, cela conduit à une augmentation de la vitesse d'écoulement et à une augmentation de la diffusion des molécules chimiques et l'augmentation de la température, qui signifie que de temps de la réaction diminue.

D'immenses perspectives dans le domaine des microdispositifs de réactions chimiques sont utilisées dans l'ingénierie et les laboratoires. Nous prévoyons de pousser l'exploration sur l'aspect de conception de ce système et la possibilité d'améliorer son rendement à des températures plus basses et des surfaces catalytiques avec d'autres matériaux moins chers afin d'optimiser le coût de réalisation. Aussi, l'étape à venir sera la réalisation d'un prototype expérimental de ce microréacteur de géométrie sinueuse afin de procéder à sa caractérisation et sa validation finale pour son utilisation.

ANNEXE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

AND	: L'acide désoxyribo nucléique
BioMEMS	: Biological Micro Electro Mechanical System
CAO	: Conception Assistée par Ordinateur
CVD	: Dépôt chimique en phase vapeur
COMSOL	: with the lumped models often lead to very time-consuming simulation duration times
DRIE	: Deep Ion Reactive Etching.
FEM	: La méthode des éléments finis.
HPLC	: Chromatographie liquide à haute performance
i-STAT	: intégrée de test au point de service terminal de poche
LOC	: Laboratoires sur puce
LIGA	: Lithographie
μ TAS	: Microsystèmes d'analyse totale
Mtas	: Micro Total Analysis System
MEMS	: Microsystème électromécanique
PGMEA	: Propylène glycol monoéther acétate
PDMS	: Polydiméthylsiloxane:
PMMA	: Polyméthylméthacrylate
PTFE	: Le polytétrafluoroéthylène
PEEK	: Le polyéther éther cétone
Pt	: Platine
Pd	: Palladium
TMR	: La technologie des microréacteurs
Ti	: Titane

UV	: Ultraviolette
A	: La section de passage de la conduite (m^2)
A_j	: Le facteur de fréquence
C_i	: La concentration en espèces (Unité SI: mol / m^3)
D_v	: Le débit volumique ($m^3.s^{-1}$)
D	: Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
E	: L'énergie d'activation (unité SI: J mol).
f	: Le débit molaire (unité SI: mol / s)
F	: Le coefficient de perte de charge
\bar{h}	: Coefficient d'échange thermique moyen du fluide
K_f	: Conductivité thermique du fluide ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
K_j	: Constantes de vitesse:
L	: La longueur caractéristique de canal (m)
LC	: Distance caractéristique de la section de conduit (m)
Nu	: Nombre de Nusselt
P	: La pression (Pa)
ΔP	: Gradient de pression sur la longueur de conduit L (Pa)
Q	: Quantité de chaleur ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
r	: rayon (coordonnée cylindrique) (m)
R	: Rayon interne de la conduite (m)
Re	: Le nombre de Reynolds
R_H	: La résistance hydraulique (Ω)
Ri	: Le terme net de réaction (unité SI: $mol / (m^3 \cdot s)$)
S	: Surface de la paroi solide (m^2)
T	: Température dans le fluide (C°)
τ	: Temps de séjour (S)
U	: La vitesse du fluide (m/s)
V	: volume du microréacteur (unité SI: m^3)

ρ : La masse volumique du fluide (kg/m^3)

μ : La viscosité dynamique ($\text{kg} \cdot \text{s} / \text{m}$)

ν : La viscosité cinématique du fluide (m^2/s)

η : La viscosité de l'eau (m^2/s)

$u(r)$: Vitesse du fluide au rayon r ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

REFERENCES

1. F.Rémy « Etude et développement d'une plateforme microfluidique dédiée à des applications biologiques Intégration d'un actionneur magnétique sur substrat souple» novembre 2009
2. Squires et Quake « Microfluidics : fluid physics at the nanoliter scale » Review of Modern Physics, 77 (2005) 977
3. https://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/kohl/Thermo/Pression/pres_1.htm
4. W. L. Buehner, J. D. Hill, T. H. Williams, et J. W. Woods, « Application of Ink Jet Technology to a Word Processing Output Printer », IBM Journal of Research and Development, vol. 21, no. 1, p. 2 -9, janv. 1977.
5. S. C. Terry, J. H. Jerman, et J. B. Angell, « A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer », Electron Devices, IEEE Transactions on, vol. 26, no. 12, p. 1880 - 1886, December . 1979.
6. A. Manz, N. Graber, et H. M. Widmer, « Miniaturized Total Chemical Analysis Systems: a Novel Concept for Chemical Sensing », Sensors and Actuators, B, vol. 1, no. 1-6, p. 244-248, 1990.
7. D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, et G. M. Whitesides, « Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane) », Analytical Chemistry, vol. 70, no. 23, p. 4974-4984, October. 1998.
8. M. A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, et S. R. Quake, « Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography », Science, vol. 288, p. 113-116, 2000.
9. T. Fujii, « PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications », Microelectronic Engineering, vol. 61-62, p. 907-914, 2002.
10. D. J. Beebe, G. A. Mensing, et G. M. Walker, « PHYSICS AND APPLICATIONS OF MICROFLUIDICS IN BIOLOGY », Annual Review of Biomedical Engineering, vol. 4, p. 261-286, 2002.
11. G. M. Whitesides, « The origins and the future of microfluidics », Nature, vol. 442, no. 7101, p. 368-373, Juillet. 2006.
12. R. B. Fair, « Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible? », Microfluidics And Nanofluidics, vol. 3, p. 245-281.
13. S. Haeberle et R. Zengerle, «Microfluidicplatforms for lab-on-a-chip applications », Lab on a Chip, 2007.

14. P. Puget et Y. Fouillet, « La microfluidique ou l'art de manipuler des petits volumes de liquides », Clefs C.E.A., no. 52, p. 107-110.
15. T. M. Squires et S. R. Quake, « Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale », REVIEWS OF MODERN PHYSICS, vol. 77, p. 977-1026, juillet. 2005.
16. T. A. Franke, « Microfluidics for Miniaturized Laboratories on a Chip », ChemPhysChem, vol. 9, no. 15, p. 2140, janvier. 2008.
17. A. Doerr, « Microfluidics for the people », 2009.
18. M. Werts, H. V. Raimbault, V., Texier-Picard, R., Poizat, R., Français, O., Griscom, L., & Navarro, J. R. «Quantitative full-colour transmitted light microscopy and dyes for concentration mapping and measurement of diffusion coefficients in microfluidic architectures. Lab on a Chip », 12(4), 2012.
19. C.Garcia , «Biosensing for the analysis of raw milk", PhD Thesis, University of Bremen, Germany, (July 2014).
20. S. D. Senturia., «Microsystem Design, »Kluwer Academic Publishers, (2001).
21. O. Reynolds., « An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous and of the Law of Resistance in Parallel Channels»; Philosophical Transactions: Royal Society, vol. 174, (1883), 935-982.
22. J. P Brody., Yager P., «Diffusion-based extraction in a microfabricated device » Sensors and Actuators A: Physical, vol. 58, n°.1, (1997), 13-18.
23. A. Hatch., Kamholz A. E., Hawkins K. R., Munson M. S., Schilling E. A., Weigl B. H., Yager P., A« rapid diffusion immunoassay in a t-sensor, »Nature Biotechnology, vol. 19, n°. 5, (2001), 461-465.
24. S. Beeby, Ensell G., Kraft M., White N., »MEMS Mechanical Sensors, » ARTECH HOUSE, (2004).
25. M. Aumeerally, R. Sitte., L«ayered fluid model and flow simulation for microchannels using electrical networks » Simulation Modeling Practice and Theory, vol. 14, (2006), 82-94.
26. S. Sathe., R. Benney, R. Charles., E. Doucette., J. Milette., M. Senga., K. Stein., T. E. Tezduyar., « Fluid–structure interaction modeling of complex parachute designs with the space–time finite element techniques »Computers & Fluids, vol. 36, (2007), 127-135.
27. K. R. Stein., R. J. Benney., T. E. Tezduyar., J. W. Leonard., M. L. Accorsi., «FluidStructure Interactions of a Round Parachute: Modeling and Simulation Techniques, » Journal of Aircraft, vol. 38, n°. 5, (2001), 800-808.
28. N. Lorber, «Acquisition de données en conditions non-conventionnelles par l'utilisation de gouttes comme microréacteur de polymérisation dans un réseau

- millifluidique, »Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, France, Octobre 2011.
29. T. R. Dietrich, A. Freitag., R. Scholz., «Production and characteristics of microreactors made from glass » ;Chemical Engineering Technology, vol. 28, (2005), 477-483.
 30. M. Anduze., «Etude experimentale et numerique de microecoulements liquides dans les microsystemes fluidiques » Thèse doctorat, INSAT, Université de Toulouse, France, Février 2000.
 31. C. M. Goff, S. H. Chao, R. H. Johnson, D. R. Meldrum, “Surface tension-controlled threedimensional water molds: theory and applications”, Microfluidics Nanofluidics, 2012, 13, 891- 897
 32. S. C. Jacobson, R. Hergenroder, A. W. J. Moore, et J. M. Ramsey, « Precolumn Reactions with Electrophoretic Analysis Integrated on a Microchip », Anal. Chem., vol. 66, no. 23, p. 4127-4132, 1994.
 33. C. L. Hansen, E. Skordalakes, J. M. Berger, et S. R. Quake, « A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion », ProcNatlAcadSci U S A, vol. 99, no. 26, p. 16531-16536, déc. 2002.
 34. I. Nachamkin, N. J. Panaro, M. Li, H. Ung, P. K. Yuen, L. J. Kricka, et P. Wilding, « Agilent 2100Bioanalyzer for Restriction Fragment Length Polymorphism Analysis of the Campylobacter jejuniFlagellin Gene », J. Clin. Microbiol., vol. 39, no. 2, p. 754-757, janv. 2001.
 35. K. L. Drake, K. D. Wise, J. Farraye, D. J. Anderson, et S. L. BeMent, « Performance of planar multisite microprobes in recording extracellular single-unit intracortical activity », Biomedical Engineering, IEEE Transactions on, vol. 35, no. 9, p. 719 - 732, sept. 1988.
 36. M. Kajjout, C. Rolando, et S. le Gac, « Microréacteurs microfluidiques et sélectivité en chimie organique », La Houille Blanche, no. 2, p. 83-88, mars 2006.
 37. Y. Lecoffre, « Une application de la microfluidique à la parfumerie ». Le Picodrop
 38. M. Anduze., « Etude experimentale et numerique de microecoulements liquides dans les microsystemes fluidiques », Thèse doctorat, INSAT, Université de Toulouse, France, (Février 2000).
 39. H. T. C., Van Lintel , F. C. M., Bouwstra S., «A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon» ; Sensors and Actuators, vol. 15, (1988), 153-167
 40. J.Tiren., L. Tenerz., B. Hok., «A batch-fabricated non-reverse valve with cantilever beam manufactured by micromachining of silicon » ; Sensors and Actuators A, vol. 18, (1989), 389-396

41. R. Zengerle , J .Ulrich., S. Kluge., M .Richter, A.Richter A« bidirectional silicon micropump » Sensors and Actuators A, vol.50, (1995), 81-8646.Ohnstein T., Fukiura T., Ridley J., Bonne U., "Micromachined silicon microvalve", IEEE, (1990), 95-98
42. M., Esashi S. Shojj A. Nakano «Normally closed microvalve and micropump fabricated on a silicon wafer »Sensors and Actuators A, vol. 20, (1989), 163-169.
43. T.Ohnstein., T. Fukiura., J .Ridley., U. Bonne., «Micromachined silicon microvalve, » IEEE, (1990), 95-98.
44. W. K .Schomburg., J. Vollmer, B. Bustgens., J .Fahrenberg. H. Hein, W. Menz.,«Microfluidic components in LIGA technique »Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 4, (1994), 186-191.
45. M. J. Zdeblick , J. B .Angell., «A microminiature electric-to-fluidic valve », Technical Digest of Transducers, (1987), 827-829.
46. J. H .Jerman.,«Electrically-activated, micromachined diaphragm valves » ;Proceedings of Micro System Technologies, (1990), 806-811.
47. S.Shoji., Esashi M., Van Der Schoot B., De Rooij N., A« study of a high-pressure micropump for integrated chemical analysis systems » Sensors and Actuators A, vol. 32, (1992), 335-339.
48. R.Rapp., W. K. Schomburg., D. Maas., J .Schulz., W Stark., «LIGA micropump for gases and liquids, » Sensors and Actuators A, vol. 40, (1994), 57-61
49. G .Kumara Guruparan., M .Sathish., N SankaraSubramaniam., T .Sorna Kumar., «Design and Fabrication of Micro Channels for MEMS Applications, » Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, vol. 36, n° 2, (2006), 185-191.
50. M .Gaudet.,«Conception, réalisation et caractérisation des microcanaux pour les applications microfluidiques » Thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille 1, France, (Novembre 2006).
51. Manz, Graber etWidmer« Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing Sensors and actuators B: Chemical 1 (1990) 244
52. DeMello«Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems Nature » 442 (2006) 394
53. Hatch, Kamholz, Hawkins, Munson, Schilling, Weigl et Yager« A rapid diffusion immunoassay in a T-sensor Nature Biotechnology » 19 (2001) 461
54. Ziober, Mauk, Falls, Chen, Ziober et Bau, «Lab-on-a-chip for oral cancer screening and diagnosis » Head & Neck 30 (2008) 111
55. <http://www.gene-quantification>.

56. <http://mswebs.naist.jp>
57. N. JUDIT., B. SÓVÁGÓ, MÁTÉ. « Microreactors :a new concept for chemical synthesis and technological feasibility»(Review) *Materials Science and Engineering*, Volume 39, No. 2 (2014), pp. 89–101
58. K. F. Jensen, «Microreaction engineering- is small better? » *Chemical Engineering Science*, 56 293- 303. (2001).
59. Carvalho, A., T., Lima, R., R., Silva, L., M., Simões, E., W., Silva M., L., P. (2009). «Three-dimensional Microchannels as a Simple Microreactor ». *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137 1 393-402.
60. A., Drinkenburg, A. A. H. (2004) «Process Intensification: History, Philosophy, Principles. In *Re-engineering the chemical processing plant: Process intensification*.
61. S. Flavie ;« Microréacteur diphasiques pour le développement rapide des procédé », novembre 2006
62. BOUDJEMAA. Y, « Etude de simulation de la synthèse de méthane dans un microréacteur tubulaire submillimétrique » , Avril 20014
63. S. Haeberle ET R. Zengerle, «Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications », *Lab on a Chip*, 2007
64. J. Wacker ,V. K., Parashar ,M. A. M., Gijs « Influence of oil type and viscosity on droplet size in a flow focusing microfluidic device » *Proc. Chemistry*, vol. 1, (2009), 1083-1086
65. A. Manz, N. Graber, H. M. Widmer. «Miniaturized Total Chemical Analysis System: a Novel Concept for Chemical Sensing » *Sensors and Actuators B*, vol. 1, (1990), 244-248
66. A. Marcati., «Génération de particules de polymères à structure contrôlée par la microfluidique » ; Thèse de doctorat, INPT, Université de Toulouse, France, (Novembre 2009)
67. Reuse, P. (2003). *Production d'hydrogène dans un microréacteur microstructuré : Couplage thermique entre le steamreforming et l'oxydation totale du méthanol*. Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse..
68. K. J. Land., M. B. Mbanjwa., K. Govindasamy., J. G. Korvink., « Lowcost fabrication and assembly process for re-usable 3D polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic networks » ; *Biomicrofluidics*, vol. 5, (2011), 036502
69. C. Aubert., (« Ecoulements compressibles de gaz dans les microcanaux : Effets de raréfaction, effets ; 1999. instationnaires ». Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier (Toulouse). France.
70. P. Reuse., « Production d'hydrogène dans un microréacteur microstructuré : Couplage thermique entre le steamreforming et l'oxydation totale du méthanol ».

Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse, 2003.

71. M. Luther, «Fasttemperaturecycling of the catalytic CO oxidationusing microstructure reactors ». Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse 2008.
72. T.-H. S.-H .Yoon; K.-I Park, Min, X Zhang, S. J .Haswell,.; D.-P .Kim,. « Lab on a Chip 2008, 8, 1454
76. D. Wilms, J .Klos, H. Frey,« Macromolecular Chemistry and Physics » 2008, 209, 343.
74. J.-F. Chen, G.-Z .Chen, J.-X .Wang,.; Shao, L.; Li, P.-F. AICh E Journal 2011, 57, 239.
75. <https://www.neoteryx.com/microsampling-blog/capillary-blood-can-it-yield-quality-results>
- 76 . N. T .Nguyen,.; Z .Wu,. «Journal of Micromechanics and Microengineering » 2005, 15, R1.
77. S. K. Ajmera,.; C .Delattre.; M. A .Schmidt, K. F .Jensen,. « Sensors and Actuators B: Chemical »2002, 82, 297.
78. P .Watts,, S. J. Haswell, («The application of microreactors for small scale organic synthesis ». Chemical Engineering Technology, 28 (3) 290-301; 2005.
79. J.F .Jenck,«Impact of Microtechnologies on Chemical Processing, In: Dietrich, T.R., Microchemical Engineering in Practice ». Wiley Chap 1, 3-28; 2009.
80. K., M..Nikolajsen, « Novel structured adsorber and oxidation catalysts for the removal of VOCs in low concentration ». Thèse de doctorat.ÉcolePolytechniqueFédérale de Lausanne. Suisse; 2007.
- 81 . Dessimoza, Anne-Laure–Cavinb, Laurent–Renkena, Albert–Kiwi-Minsker, «Lioubov: Liquid –liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors ». Chemical Engineering Science, 63. pp. 4035–4044 (2008)
- 82 . M.N. Kashid, I.Gerlach, S.Goetz, J..Franzke, J.F .Acker,. F .Platte, D.W .Agar, S.Turek, «Internal circulation within the liquid slugs of a liquid–liquid slug flow capillary microreactor. Industrial and Engineering » Chemistry Research, 44, 5003–5010, 2005.
83. D. I. Fletcher, Paul. Haswell, Stephen J.–Pombo-Villar, Esteban–Warrington, Brian H.– Watts, Paul–Wong, Stephanie Y. F.–Zhang, Xunli: «Micro reactors: principles and applications in organic synthesis ». Tetrahedron, 58 (2002) 4735–4757.
84. Wirth, Thomas: «Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis. Wiley-VCH, 2008.

85. F. Ladeveze « Microreacteurs en synthèse chimique rôle de l'hydrodynamique et effets de la miniaturisation », octobre 2005
86. R. Marilyn . « micromicroréacteur pour la catalyse hétérogène Application : stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures filtre pour capteur gaz » october 201588.
87. J. Jovanovic J. « Eindhoven University of Technology », Ph.D 2011, 151
88. Schwalbe, T.; Autze, V.; Hohmann, M.; Stirner, W. «Organic Process Research and Development 2004, 8, 440.
89. J. Lynch . «Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels :manuel pratique de caractérisation » .Editions Technip.2001
90. L. Nicolas. « Acquisition de données en conditions non-conventionnelles par l'utilisation de gouttes comme microréacteur de polymérisation dans un réseau millifluidique » ,octobre 2011
91. <https://sites.google.com/site/maelpenhoathomepage/introduction-a-la-technologie-microreacteur>
92. T. Sarbu,.; K. Matyjaszewski,. «Macromolecular Chemistry and Physics » 2001, 202, 3379.
93. N. Schwesinger, A. Freitag,«Microreactors constructed from insulating materials and semiconductors In: Dietrich, T.R., Microchemical Engineering in Practice ». Wiley Chap 3, 47-64. 2009.
94. A. S. K. Sinha,., V. Shankar, « Low-Temperature Catalysts for Total Oxidation of n-Hexane. Industrial & Engineering Chemistry Research », 1061-1065. 1993.
95. M., V. Twigg,« Roles of catalytic oxidation of vehicle exhaust emissions. CatalysisToday », 117 407-418.2006.
96. C., M. Tibirna,« Développement de catalyseurs pour l'incinération catalytique. Mémoire pour l'obtention du grade de Maître des Sciences. Faculté des études supérieures de l'université Laval. Canada ;1997
97. J.O. Olowolafe, R.E. Jones, A.C. Campbell, R.I. Hegde and C.J. Mogab ; « Effects of anneal ambients and Pt thickness on Pt/Ti and Pt/Ti/TiN interfacial reactions; J. Appl. Phys., 73 (4), (1993), pp. 1764-1772
98. G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers and P.K. «Larsen – Stresses in Pt/Pt(Zr,Ti)O₃/Pt thin-film stacks for integrated ferroelectric capacitors; J. Appl. Phys., 78 (1), (1995), pp. 1926-1933
99. COMSOL Multiphysics 5.3a User's Guide, Copyright. (1998-2017), COMSOL. <http://www.mscs.dal.ca/cluster/manuals/comsol/modeling.pdf>

100. <http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/>