Développement d'un système micro/millifluidique sous pression pour l'étude et la mesure de propriétés d'écoulement diphasique : application au binaire CO2 supercritique - BMimPF6

Nayane Macedo Portela da Silva

▶ **To cite this version:**

Nayane Macedo Portela da Silva. Développement d'un système micro/millifluidique sous pression pour l'étude et la mesure de propriétés d'écoulement diphasique : application au binaire CO2 supercritique - BMimPF6. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. Français. NNT : 2014EMAC0003 . tel-01079222

HAL Id: tel-01079222

https://theses.hal.science/tel-01079222

Submitted on 31 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
l'École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

Présentée et soutenue le *vendredi 28 mars 2014* **par :**

NAYANE MACEDO PORTELA DA SILVA

Développement d'un système micro-millifluidique sous pression pour l'étude et la mesure de propriétés d'écoulement diphasique : application au binaire CO_2 supercritique - $BMimPF_6$.

JURY

JEAN-MICHEL HERRI	Professeur, École des Mines de Saint-Etienne	Président du Jury
NADINE CANDONI	Professeur, Aix-Marseille Université (AMU) – POLYTECH, Marseille	Rapporteur
MANUEL NUNES DA PONTE	Professeur, New university of Lisbon, Portugal	Rapporteur
EDUARDO LINS DE BARROS NETO	Professeur, UFRN-DEQ-Departamento de Engenharia Química, Brésil	Examinateur
LAURENT PRAT	Professeur, Université de Toulouse, INP-ENSIACET	Examinateur
JEAN-JACQUES LETOURNEAU	Maître assistant, École des Mines d'Albi-Carmaux	Co-Directeur
FABIENNE ESPITALIER	Professeur, École des Mines d'Albi-Carmaux	Directeur

École doctorale et spécialité :
MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement
Unité de Recherche :
Centre RAPSODEE, CNRS - UMR 5302, École des Mines d'Albi-Carmaux
Directeur(s) de Thèse :
Jean-Jacques LETOURNEAU et *Fabienne* ESPITALIER
Rapporteurs :
Nadine CANDONI et *Manuel* NUNES DA PONTE

Dar um paço na direção desejada já é chegar.
"Donner un pas vers la direction souhaitée c'est déjà être arrivé."
Pe. Fabio de Melo

À mes parents (Admilson et Maria do Céu), à ma talentueuse sœur Megg pour leur soutien inconditionnel et leur patience inépuisable. Tous les obstacles ont été surmontés avec l'aide de l'amour que je ressens pour ces trois étoiles.

Remerciements

Je comprends que la réussite est construite par l'effort, par la création et par le soutien. Je comprends aussi que le soutien mérite les remerciements. Aucune réussite ne peut être atteinte sans la participation d'autres personnes, que ce soit directement ou indirectement. Je suis fière de vous dire que de nombreuses personnes ont participé à la réalisation de ce projet. Ils ont tous cru que terminer ce travail, serait possible, en prononçant des mots d'encouragement et de soutien. Dans ce voyage, j'ai rencontré des personnes qui m'ont surpris par la main tendue, par l'encouragement qui m'a permis de croire en moi même, par la volonté de m'aider, de me guider et de me montrer d'autres voies ou d'autres possibilités.

Afin de remercier pour leur soutien, ma famille et mes amis, tous les intellectuels, les membres du laboratoire et de l'institution dans laquelle j'ai réalisé cette thèse, je tisse ce remerciement sous la forme d'un tissu, chaque maille représentant mon sourire et ma gratitude.

Je remercie l'École des Mines d'Albi (EMAC) et le centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement (RAPSODEE), les machines destinées à tisser, et à reposer ce tissu sur le métier dans cette aventure scientifique.

Mes plus vifs remerciements vont à mes directeurs de thèse (Fabienne Espitalier et Jean-Jacques Letourneau) : ils étaient le fil de trame de ce tissu. Ils ont donné le mouvement et la noblesse à ce travail. La partie du tissu qui nécessite de la création et de l'intelligence. Un grand merci à Fabienne, pour sa patience, pour sa compréhension, pour son regard de mère, pour sa disponibilité, pour sa volonté de me faire apprendre et pour son grand positivisme. Une personne que j'admire, que m'inspire, et que je garderai pour toujours dans une place très spéciale de mon cœur. Je remercie également Jean-Jacques, pour le savoir intensif qu'il m'a transmis (Matlab, modélisation, thermodynamique...), pour ses brillantes idées, pour sa joie de vivre, pour ses blagues et aussi son enthousiasme. Au-delà de mes encadrants directs, cette thèse doit beaucoup à Bruno Boyer qui a énormément participé à ce travail. Merci Bruno, pour ton amitié, ta patience, ton efficacité, pour le soutien chaque fois qu'un dispositif n'a pas fonctionné. Tu as toujours été positif et souriant. Vous trois avez formé une équipe de travail exceptionnelle.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury. Je tiens à remercier M. Jean-Michel Herri, professeur à l'École de Mines de St. Etienne, pour avoir accepté

de présider le jury de ma thèse ainsi que les rapporteurs (Mme. Nadine Candoni et M. Manuel Nunes da Ponte) qui m'ont fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, et pour le temps consacré à lire et à commenter mon manuscrit de manière très positive. Je tiens à remercier le Professeur Laurant Prat, pour tout son engagement, ses conseils et sa disponibilité pendant le développement de cette thèse. Je vous suis très reconnaissante pour tout ce que vous m'avez appris. Je remercie de façon très chaleureuse mon Professeur du Brésil, M. Eduardo Lins, pour son déplacement et sa gentillesse, et pour avoir passé du temps à la correction très détaillée et constructive de mon manuscrit.

Je tiens encore à remercier l'ensemble du personnel du centre RAPSODEE qui m'ont fait vivre trois années de bonne humeur, dans une ambiance de travail très agréable et heureuse. Je remercie très sincèrement à Fabien Baillon pour sa disponibilité de façon très ouverte, aux réponses à toutes les questions concernant Matlab et Latex. Une pensée tout spéciale à Claudine Sablayrolles, à Elisabeth Rodier, à Laurence Galet, à Maria Inês Ré, à Olivier Fudym, à Olivier Louisnard et à Rachel Calvet pour leur sourire, pour leur disponibilité, pour leur professionnalisme et pour leur amitié. Je ne peux pas oublier de remercier notre équipe de techniciens extraordinaires pour leur sens humain et professionnel. Merci pour tout Laurent, Philippe, Séverine et Sylvie. Un grand merci à Anne Marie Fontes, pour sa volonté, sa grande disponibilité, sa présence, et surtout pour son sourire et son amabilité. Un merci à mon stagiaire Shamick qui m'a aidé pour certaines expériences. Je remercie d'ailleurs pour l'ambiance amicale tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires. Je vous remercie pour tous les moments inoubliables avec une mention spéciale à Antoinette, Ariane, Claire Mayer, Claire Gendre, Christophe, Fredj, Lonaard, Graziela, Haithem, Haroun, Ingrid, Julia, Lucia, Ludovic, Jocelyn, Maxim, Marta, Michelle, Santiago, Sarah, Tassadite, Renaud, Zhao et Zenia.

Enfin, je remercie toute ma famille et mes amis qui ont été le fil de chaîne, c'est-à-dire une série de fils longitudinalement étirés, qui ont servi de base et de support pour la réalisation de cette thèse.

« Qui se ressemble, s'assemble » :

Un merci bien sincère et spécial à mes amis, qui resteront toujours dans ma vie et qui ont font partie de mon histoire ici en France. Merci pour chaque mot de compréhension, pour chaque geste d'affection, d'amitié, d'admiration et de respect. Merci Analice, Jacqueline, Naomi et Suênia. Jacques et Su, je n'ai pas de mots pour remercier votre soutien dans les moments les plus difficiles. Un merci très ensoleillé à mes souriants amis Andrea, Bruna et Paulo pour les moments de pause, de rigolades, pour toute leur aide, leur disponibilité et leur très bonne humeur. Vous êtes également très spéciaux et j'aurai toujours de très belles pensées de vous. Je ne peux pas oublier de remercier Rafaelle et Benjamin, les copains de mes copines mais qui ont été toujours disponibles, agréables et aussi amis même dans des moments très difficiles. Raffa, merci pour tes délicieux plats italiens. Ils ont beaucoup d'histoire qui seront inoubliables pour moi. Un merci très reconnaissante à mes copines françaises : Audrey, Fanny, Marie, pour leur amitié, bonne humeur et sincérité. Je vous apprécie et je vous admire beaucoup. Bien sûr, un merci bien affectueux à mes amis chiliens : Graciela, William et Tânia. Vous avez fait partie de ma vie ici et je n'ai que de bons

et très beaux souvenirs que je garderai dans un coin de mon cœur. Merci à Aline et Wellington de m'avoir ouvert chaleureusement leurs portes et qui m'ont intégré dans leur famille dès le départ. Un grand merci aussi à Hongyu, qui comme moi a traversé des moments difficiles en travaillant avec la microfluidique sous haute pression. Un grand merci à Moussa, pour sa complicité, sa simplicité et pour les cours de français et de cuisine. Avec toi, j'ai appris à mieux respecter, à admirer et à comprendre le « différent ». Maintenant, je vois que le différent est, en effet, synonyme d'identique. Vous tous, avez rendu ma vie plus heureuse !!!

Enseignants, personnels de l'École, doctorants, amis, famille ... tant de gens qui se tenaient à côté de moi et quand j'ai eu besoin de soutien, ils m'ont jamais refusé de m'aider. À ces personnes toute ma gratitude, pour la vie !

Résumé

Développement d'un système micro/millifluidique sous pression pour l'étude et la mesure de propriétés d'écoulement diphasique : Application au binaire CO_2 supercritique - $BMImPF_6$

Ce travail est dédié à l'étude d'écoulement diphasique sous pression en micro et milli-capillaires pour permettre la mesure efficace de propriétés de mélanges sous pression. Dans un premier temps, un montage expérimental comprenant un micro-dispositif pour des applications allant jusqu'à des pressions de 25 MPa a été développé. Ce micro-dispositif à faible coût et transparent, permet la visualisation de l'écoulement grâce à une caméra rapide. Dans un second temps, l'étude du système diphasique du système CO_2 supercritique / liquide ionique (1-Butyl-3-Méthyl-Imidazolium hexafluorophosphate, [BMIm][PF_6]) sous pression est présentée. L'écoulement est réalisé dans des tubes cylindriques de silice de diamètre intérieur de 536 micromètres. Parmi les différents régimes d'écoulements diphasiques, nous nous sommes intéressés aux écoulements périodiques intermittents ou « Taylor flow ». La zone de conditions opératoires couvertes est la suivante : [308 K - 318 K] × [9 MPa - 18 MPa]. Les films de la caméra rapide sont traités par analyse d'image. Le logiciel « μcap2phase » développé pour traiter les films permet d'accéder aux caractéristiques géométriques de l'écoulement (volume et aire de chaque phase, longueur du motif, longueur de la phase dispersée et vitesse de la phase dispersée). Un comportement atypique est observé avec ce binaire. En effet le transfert unidirectionnel du CO_2SC dans le [BMIm][PF_6] induit des changements importants des propriétés physico-chimiques de la phase continue : abaissement de la viscosité (divisée par 10) et augmentation de la masse volumique (multiplié par 1,5). Ces changements impliquent une modification de la forme et de la taille des bulles au cours de l'écoulement. Une importante vitesse de glissement a été identifiée. Elle est générée par la présence d'un film épais de viscosité plus élevée au niveau des parois du capillaire. Un modèle de transfert de matière prenant en compte certaines des observations expérimentales (variations de la taille du film, de la taille des bulles, et des propriétés de la phase continue tout au long du capillaire) a été développé. Ce modèle intégrera dans le futur la tension interfaciale bulle/phase continue et le facteur de forme de la bulle.

Mots clés : Écoulement diphasique, Micro-capillaire, Haute pression, Transfert de matière, Liquide ionique, CO_2, Supercritique, Microfluidique, Analyse d'image.

Abstract

Development of micro/millifluidic system to study and measure two-phase flow properties under pressure : Application to the supercritical CO_2 - $BMImPF_6$ binary.

The present work deals with the study of two-phase flow in micro-capillaries under high-pressure to enhance properties measurement. As a first step, an experimental setup consisting of a micro-device has been developed for microfluidics high-pressure applications ($P < 25$ MPa). The set-up combines good optical access, high-pressure resistance, homogeneous operating conditions, fast process control and detection, and the ability to generate a stable two-phase flow. In the following step, we focused our work on the hydrodynamics features of two-phase flow between supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) and ionic liquid (1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafuorophosphate) ([BMIm][PF_6]) . The two-phase flow system is observed with a high-speed camera. The flow is conducted in silica capillary tubing with inner diameter of 536 micrometers. Among the two-phase flow patterns, ours relates to Taylor flow. The range of operating conditions are : [308 K - 318 K] × [9 MPa - 18 MPa]. An image analysis home-made soft, « μcap2phase », has been developed in order to access to the geometric properties and to the velocities of the dispersed phase from images. The two-phase flow presents an unexpected behaviour. In fact, the unidirectional transfer of SC-CO_2 in [BMIm][PF_6] induces significant changes in physico-chemical properties of continuous phase : viscosity decreases (divided by ten) and density increases (1.5 fold). Due to the wide variations of the continuous phase properties along the capillary, size and shape of the dispersed phase bubbles are simultaneously modified. A significant slip velocity has been identified located between a thick liquid film (at the wall of capillary) and a Taylor flow region (at the center). A mass transfer taking into account some experimental observations (changes in film thickness, in bubble size, and in properties of the continuous phase throughout the capillary) is developed. Further, this model will integrate the interfacial tension between bubbles and continuous phase.

Keywords : Two-phase flow, Micro-capillary, High-pressure, Mass transfer, Ionic liquid, Supercritic, CO_2, Microfluidics, Image processing.

Table des matières

Contexte et introduction **1**

1 État de l'art : microtechnologie, fluide supercritique et liquide ionique **5**
1.1 Micro technologie : vision générale . . . 6
1.1.1 Différents types de dispositifs . . . 6
1.1.2 Augmentation du rapport de l'aire sur volume . . . 8
1.1.3 Hydrodynamique . . . 9
1.2 Intensification des transferts de matière . . . 12
1.2.1 Intensification du transfert de chaleur . . . 13
1.3 Systèmes diphasiques en microfluidique . . . 13
1.3.1 Applications des micro-systèmes diphasiques . . . 14
1.3.2 Formation d'écoulements diphasiques en micro-canal . . . 15
1.3.3 Formation de bulles/gouttes - types de connections . . . 17
1.4 Écoulement dispersé - (Taylor flow/slug flow) . . . 19
1.4.1 Génération des dispersions (bulles/gouttes) en micro-canal . . . 20
1.4.2 Épaisseur du film formé en écoulement intermittent dans un micro-canal . . . 21
1.4.3 Caractéristiques de la vitesse de la phase dispersée . . . 23
1.5 Les liquides ioniques . . . 26
1.5.1 Présentation . . . 26
1.5.2 Propriétés physico-chimiques . . . 27
1.5.3 Domaines d'application . . . 30
1.6 Fluides Supercritiques . . . 31
1.6.1 Présentation . . . 31
1.6.2 Propriétés physico-chimiques . . . 32
1.6.3 Domaines d'application . . . 34
1.7 Conclusion . . . 34

2 Matériel et méthodes **37**
2.1 Fabrication de systèmes microfluidiques sous pression . . . 38
2.1.1 Systèmes microfluidiques sous pression en Silicium/Verre . . . 38
2.1.2 Systèmes microfluidiques sous pression en Métal . . . 43
2.1.3 Systèmes microfluidiques sous pression à base de capillaires . . . 44
2.2 Fabrication du micro-dispositif coaxial . . . 51
2.2.1 Matériels . . . 51

2.2.2 Étapes de fabrication . . . 52
2.2.3 Exemples de difficultés rencontrées pendant les étapes de fabrication et l'avantage de la méthodologie adoptée . . . 56
2.3 Montage expérimental à haute pression . . . 59
2.3.1 Alimentation du système microfluidique : Injection des fluides 59
2.3.2 Contrôle de la pression . . . 61
2.3.3 Contrôle de la température . . . 61
2.4 Système optique . . . 61
2.5 Système de traitement des images . . . 64
2.6 Conclusion . . . 71

3 Étude du binaire CO_2/[BMIm][PF_6] 73
3.1 Propriétés du mélange binaire CO_2 supercritique / 1-Butyl-3-Méthyl Hexafluorophosphate . . . 74
3.2 Étude expérimentale du système diphasique . . . 78
3.2.1 Produits . . . 78
3.2.2 Alimentation du micro dispositif . . . 79
3.2.3 Procédure expérimentale . . . 80
3.2.4 Positionnement de la caméra . . . 80
3.2.5 Conditions opératoires . . . 81
3.2.6 Stabilité de l'écoulement diphasique . . . 84
3.3 Reconstruction des données - particularités du système diphasique étudié . . . 87
3.4 Caractéristiques de l'écoulement diphasique . . . 93
3.4.1 Les nombres adimensionnels . . . 93
3.4.2 Cartographie de l'écoulement . . . 96
3.5 Génération de bulles dans le micro-dispositif coaxial . . . 98
3.5.1 Influence des débits des phases sur la taille de bulle . . . 98
3.5.2 Adimensionnalisation de la taille de bulle . . . 100
3.6 Vitesse de bulles . . . 106
3.7 Bilan de matière sur la phase continue . . . 110
3.8 Conclusion . . . 113

4 Transfert de Matière pour le système diphasique [BMIm][PF_6] - CO_2 119
4.1 Transfert de matière : Quelques généralités . . . 120
4.2 Transfert de matière en micro-dispositifs . . . 123
4.3 Transfert de matière entre du liquide ionique [BMIm][PF_6] et du CO_2 supercritique en micro-canal . . . 134
4.3.1 Caractéristiques du système diphasique . . . 134
4.4 Construction du modèle . . . 139
4.4.1 Transfert de matière entre les interfaces des trois zones . . . 148
4.5 Modèle : les équations et les inconnues . . . 151
4.6 Le comportement du transfert de matière du système diphasique [BMIm][PF_6] / CO_2 supercritique . . . 153
4.6.1 Évolution de la fraction massique au cours du capillaire . . . 154
4.7 Conclusions . . . 158

Conclusion générale et perspectives **161**

A Propriétés du CO_2, du [BMIm][PF_6] et du mélange **165**
A.1 Propriétés du CO_2 pur 165
A.2 Masse volumique du [BMIm][PF_6] pur 168
A.3 Viscosité du [BMIm][PF_6] pur 168
A.4 Solubilité du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6]– CO_2 169
A.5 Tension de surface du mélange [BMIm][PF_6]– CO_2 saturé 170
A.6 Viscosité du mélange CO_2-[BMIm][PF_6] 170

B Conditions Opératoires des manipulations **173**

C Expérience de cristallisation des hydrates **181**

D Photos d'écoulement diphasique **185**

Nomenclature **189**

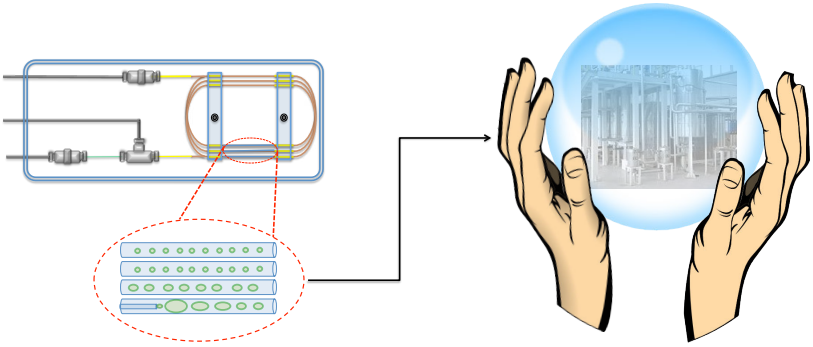
Table des figures **193**

Liste des tableaux **201**

Bibliographie **203**

Contexte et introduction

Intégration de la microtechnologie à haute pression : outil prometteur pour l'ouverture de nouvelles frontières pour l'étude et le développement des procédés



Parmi les équipes de recherche de l'UMR RAPSODEE à l'École des Mines d'Albi certaines ont dédiées leur activité majeure de recherche à la génération de solide et aux procédés sous pression recourant à l'utilisation de fluides supercritiques.

Les propriétés d'un fluide dans sa région supercritique combinent celles des liquides et des gaz. Il possède des caractéristiques typiques des liquides comme une masse volumique suffisamment élevée capable de solubiliser de nombreux composés de faible à moyenne polarité. Ils présentent une diffusion moléculaire élevée. Le principal avantage de l'utilisation de fluides supercritiques tient au fait qu'ils peuvent remplacer de nombreux solvants nocifs pour l'environnement actuellement utilisés dans l'industrie. Le dioxyde de carbone supercritique est particulièrement intéressant en raison de son abondance, de son faible coût et de sa non-toxicité (Mitsutoshi, 2004, Nalawade, Picchioni et Janssen, 2006,J. Kobayashi, Mori et S. Kobayashi, 2005).

Différentes opérations utilisant des fluides supercritique sont étudiées dans le laboratoire : les procédés type SAS (Supercritical AntiSolvent), PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions) et RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solution) où le CO_2SC est utilisé comme anti-solvant, soluté ou solvant. D'une façon plus large l'influence directe ou indirecte de la pression sur la génération de solide devient un

thème important de l'équipe au sein de laquelle est menée l'étude ici présentée. Les données et les propriétés nécessaires pour mettre au point et étudier ces procédés sont rares et « coûteuses » à obtenir. Régulièrement des études ont été menées dans le laboratoire comportant des mesures de mélanges sous pression comportant du CO_2SC. On peut citer la thèse de Calvignac, 2009 pour la mesure de la viscosité d'un mélange beurre de cacao CO_2SC, ou encore celle de Common, 2011 pour le développement d'un procédé propre assisté par le CO_2SC pour la production de particules de polyamide, ou Adamou, 2006 pour les mesures de solubilité, de tension superficielle et de viscosité dans un mélange liquide ionique et du CO_2SC. Toutes ces études ont montré qu'obtenir des valeurs de propriétés de mélanges sous pression était consommateur de temps, que les quantités de produit nécessaires étaient importantes et que les appareils utilisés représentaient un investissement lourd.

Parallèlement le développement des solvants dits « verts » ou plutôt « environmentally friendly » touche tous les secteurs. Les liquides ioniques sont des milieux totalement ionisés présentant des points de fusion généralement en dessous de la température ambiante. Ils présentent une grande stabilité thermique. Ils sont donc liquides dans une large gamme de température. Ils font indéniablement partie de cette nouvelle génération de solvants dits verts du fait notamment de leur pression de vapeur négligeable et de leur non-inflammabilité. La combinaison du CO_2SC, solvant apolaire avec des LIs, solvants non volatiles et polaires, donne un comportement intéressant de phase. En effet, le CO_2SC est très soluble dans les liquides ioniques, mais les liquides ioniques sont insolubles dans le CO_2SC. Ce binaire forme donc des systèmes diphasiques inhabituels. La viscosité du liquide ionique diminue fortement avec la dissolution du CO_2SC.

Les liquides ioniques sont utilisés dans nos études de cristallisation. On peut citer par exemple les thèses de Viçosa, 2010 et de Resende de Azevedo (soutenue en 2014) qui utilise des procédés de recristallisation d'un principe pharmaceutique dissous dans un liquide ionique par effet anti-solvant avec de l'eau. Là encore les propriétés de mélanges liquides ioniques/soluté sont rares, voire même inexistantes. Si la pression n'apparaît pas systématiquement dans ces études elle est quand même souvent évoquée. En effet les mélanges liquide ionique/soluté sont très visqueux et le CO_2SC peut avantageusement être utilisé comme fluidifiant facilitant ainsi par exemple la dispersion dans un anti-solvant. Le problème est le choix du liquide ionique en fonction de la nature du solide à cristalliser. Ils sont très nombreux et leur coût est très élevé.

La question est donc : comment obtenir des mesures de propriétés des mélanges liquide ionique/CO_2SC ou liquide ionique/ CO_2SC / soluté en changeant souvent de liquide ionique (screening) et en utilisant peu de produit ?

Pour cela, nous devions concevoir et développer un micro-dispositif capable de supporter de hautes pressions (< 25 MPa) en vue de l'étude de nouveaux procédés. L'effort technologique a porté sur des stratégies expérimentales afin de mettre en place le micro-dispositif en question : accès optique (observation du phénomène), conditions de fonctionnement homogène (contrôle des paramètres opératoires : pression, température et débits volumiques), contrôle et détection de processus rapide (acquisition et traitement de données - analyse d'image/possibilité de l'étude du phénomène),

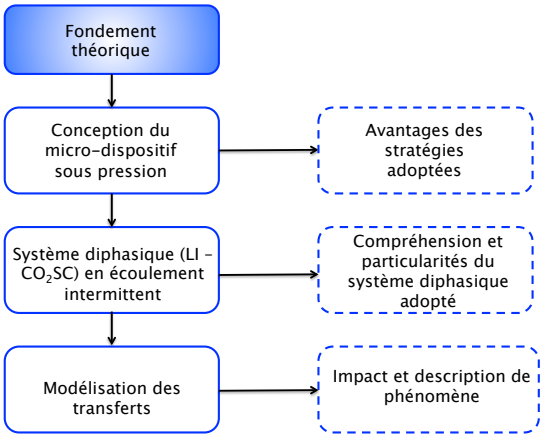


Fig. 1 – Schéma de la thèse

résistance à la pression (étude des procédés sous pression - lié au développement des procédés), stabilité de l'écoulement diphasique (paramètre clé dans les applications de la microfluidique diphasique).

Un dispositif est conçu pour l'étude du comportement du système diphasique sous pression, CO_2SC /liquide ionique et sur l'étude du transfert de matière entre les deux phases formées. L'innovation du travail porte donc sur le système diphasique mis en jeu. En effet, il est particulièrement différents des systèmes diphasiques liquide-liquide et gaz-liquide rencontrés dans la littérature.

Cette thèse est articulée autour de quatre chapitres (figure 1).

Le **premier chapitre** aborde de manière générale la microtechnologie avec ses avantages. Elle permet au lecteur d'entrer dans ce « micro-monde » à partir de définitions et de descriptions des phénomènes induits par la réduction de taille. Les phénomènes propres aux écoulements diphasiques en micro-canal sont également détaillés.

Le **deuxième chapitre** traite principalement des stratégies adoptées pour le développement du micro-système. Tout d'abord, une description des technologies de fabrication de micro-dispositif sous pression trouvés dans la littérature est reportée.

Les étapes de fabrication du micro-dispositif à base de capillaires sont détaillées ainsi que les connectiques mises au point afin d'intégrer le micro-dispositif à l'environnement extérieur.

La description du montage expérimental et du système optique mis en place est donnée. Un traitement d'image développé afin de déterminer les paramètres géométriques caractérisant l'écoulement diphasique en micro-canal est présenté.

Dans le **troisième chapitre**, nous présentons les données sur le binaire [BMIm][PF_6] - CO_2SC. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons aux résultats sur l'étude hydrodynamique dans le micro-canal ainsi qu'aux caractéristiques observées pour cet écoulement diphasique. Les paramètres opératoires sont choisis pour avoir un régime d'écoulement stable et intermittent. Ensuite, les paramètres influençant la

génération de bulles sont également décrits. L'étude du comportement de l'écoulement diphasique dans le micro-canal a été décisif pour le développement du chapitre 4 car l'hydrodynamique et le transfert sont des mécanismes intimement liés.

Le **quatrième chapitre** porte sur la modélisation du transfert de matière dans le micro-canal. La première partie de ce chapitre présente une recherche bibliographique sur les modèles de transfert de matière en micro-canal liquide-liquide pour les écoulements gaz-liquide. Dans une deuxième partie, le modèle et les hypothèses sont donnés. Celui-ci est développé à partir des observations intrinsèques de notre système : changement de taille et de forme de la structure diphasique au cours de l'écoulement, variation de la viscosité de la phase continue grâce au transfert unidirectionnel du CO_2SC, et variation de la taille de film considérable. Ces caractéristiques ne sont pas observées à partir des modèles d'écoulement classique issus de la littérature microfluidique (« Taylor flow / slug flow »). La validation du modèle à partir des résultats expérimentaux est ensuite étudiée.

1

État de l'art : microtechnologie, fluide supercritique et liquide ionique

Sommaire

1.1 Micro technologie : vision générale 6
1.2 Intensification des transferts de matière 12
1.3 Systèmes diphasiques en microfluidique 13
1.4 Écoulement dispersé - (Taylor flow/slug flow) 19
1.5 Les liquides ioniques 26
1.6 Fluides Supercritiques 31
1.7 Conclusion 34

Ce chapitre a pour but de conduire le lecteur à la perception du champ dénommé microtechnologie et de lui faire découvrir les principaux avantages de la miniaturisation d'une opération.

Dans une première partie, une approche générale de la microtechnologie est proposée, ainsi que les phénomènes induits par la réduction de la taille.

La deuxième partie porte principalement sur l'étude des écoulements gaz-liquide et liquide-liquide en micro-canaux. Un état de l'art est mené à partir d'une approche fondamentale sur les écoulements diphasiques en micro-échelle. Puis, un regard plus intuitif sur les structures hydrodynamiques particulièrement intéressantes pour l'étude et le développement de micro-procédés est proposé. Pour terminer ce chapitre, la dernière partie portera sur l'étude et les applications des liquides ioniques et des fluides supercritiques.

1.1 Micro technologie : vision générale

1.1.1 Différents types de dispositifs

La miniaturisation de procédés chimiques a des effets réels sur l'homme et l'environnement (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). La miniaturisation peut présenter certains avantages comme l'utilisation optimale de matériaux et d'énergie, la réduction du coût, les conditions de sécurité et de gestion des déchets. (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). Ces avantages permettent à l'ingénierie des micro-procédés de répondre aux exigences de la chimie verte et de l'intensification de procédés.

Tout d'abord, la microtechnologie concerne la conduite chimique ou physique (opérations unitaires) à l'intérieur de petits volumes. Usuellement, les phénomènes se produisent au sein de canaux de diamètre inférieur à 1000 μm (micro-canal). Ces processus sont généralement effectués en continu avec la possibilité de faire du génie des micro-procédés un outil d'analyse dans différents domaines (Chang et al., 2008).

La technologie des micro-systèmes (MST) est considérée comme une stratégie générale de succès, non seulement pour les composants électroniques, mais aussi pour une grande variété mécanique, optique, acoustique, thermique, fluidique, chimique ou biochimique des unités fonctionnelles (M. Abraham et al., 1998). Cependant, de nombreuses études mélangent les deux termes microtechnologie et micro-système.

D'une part un micro-système peut être défini comme un système intelligent de détection miniaturisé comprenant, le traitement et/ou commande des fonctions intégrées à un module unique (micropuce) ou à un multichip (boîtier électronique spécialisé intégré à plusieurs circuits électroniques) (M. Abraham et al., 1998). D'autre part, la microtechnologie est un outil, avec lequel une structure géométrique particulière peut être produite. Les dimensions de cette structure se trouvent dans la région du micromètre (Menz, Mohr et Poul, 2001). D'une façon générale, par le biais de la microtechnologie, il est possible de fabriquer des micro-composants et de les intégrer à des matrices. Ces matrices font partie intégrante des micro-systèmes, capable de faire le traitement du signal et du contrôle, et de fournir des interfaces avec l'extérieur du micro-dispositif (Menz, Mohr et Poul, 2001).

La miniaturisation des composants électroniques s'est développée à partir des années 1960 avec le développement des circuits intégrés et du traitement de l'information. Cette technologie a permis la miniaturisation d'un grand nombre de systèmes, qu'ils soient mécaniques, fluidiques, électromécaniques ou thermiques. Depuis la fin des années 1970, l'essor de la technologie du silicium a permis le développement de dispositifs conçus à partir de la micro-électromécanique (MEMS).

Les systèmes micro-électromécaniques, les micro-systèmes d'analyses chimiques (μTAS), également appelés « lab-on-a-chip » et la microtechnologie à base de systèmes énergétiques et chimiques (MECS) sont des exemples de micro-systèmes. Spearing, 2000 a défini les MEMS comme des dispositifs dans lesquels les composants mécaniques et électriques sont intégrés dans une seule puce de silicium (ou une structure équivalente). Ces systèmes possèdent une capacité à contrôler le transport des fluides

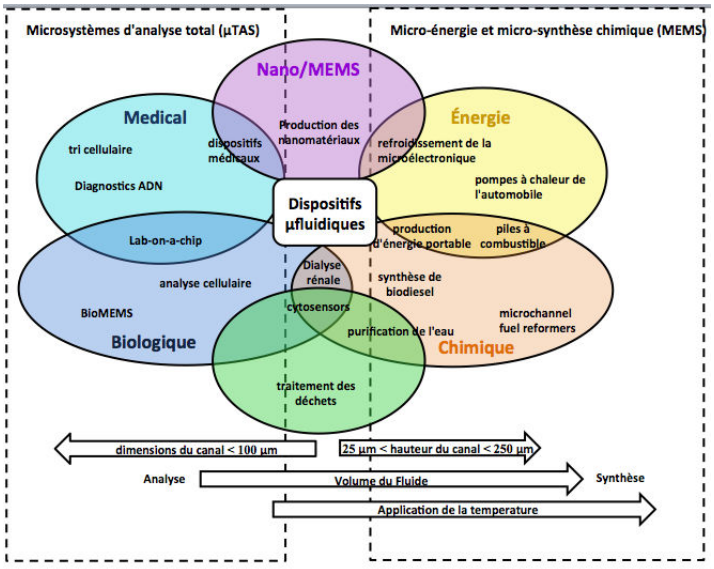


Fig. 1.1 – Représentation des divers dispositifs microfluidiques dans les différentes applications.

dans les micro-canaux grâce à des micro-pompes (Chow, 2002). Les μTAS représentent une extension naturelle des dispositifs de la technologie de micro-fabrication en biologie et en chimie, avec des applications en chimie combinatoire, criblage à haut débit, et mesures analytiques (Charpentier, 2005). Ces dispositifs permettent le pré-traitement d'échantillons, ainsi que la séparation et la détection pour l'analyse chimique (Chow, 2002).

Enfin, les dispositifs des systèmes MECS ont la capacité de traiter de grandes quantités de fluide visant à décentraliser et à fabriquer des systèmes portables comme les pompes à chaleur et les usines chimiques. Ces systèmes permettent une amélioration des transferts de chaleur et de masse en raison de la valeur élevée du rapport surface-volume des micro-canaux. La figure 1.1 (adaptée de Chang et al., 2008.) montre différentes applications des micro-systèmes.

Selon le terme micro-système, les micro-réacteurs sont définis en général comme des systèmes de réaction utilisant, au moins en partie, les méthodes de la microtechnologie (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). Ces dispositifs permettent de réaliser des réactions chimiques à l'échelle du micromètre. Ils se composent d'un certain nombre d'interconnexions de micro-canaux dans lesquels de petites quantités de réactifs sont manipulées et mélangées pendant une période de temps spécifique (Chang et al., 2008, Zhang et al., 2006). Ces systèmes miniaturisés à réaction chimique ont des dimensions transversales entre 10-500 μm et sont normalement fabriqués avec différentes variétés de substrats tels que le verre, les polymères, les céramiques et les métaux (Zhang et al., 2006).

La miniaturisation des réacteurs chimiques offre de nombreux avantages fondamentaux et pratiques pour la protection de l'environnement car ces micro-dispositifs permettent une utilisation optimale du matériel et de l'énergie. De plus, le processus

Tab. 1.1 – Effet d'échelle sur les propriétés de transport. Adapté de Mae et al., 2004. (ici α signifiant « proportionnel à »)

	nm	μm	mm	m
Longueur (L)	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1
Surface (L^2)	10^{-18}	10^{-12}	10^{-6}	1
Volume (L^3)	10^{-27}	10^{-18}	10^{-9}	1
Surface spécifique S/V (L^{-1})	10^{9}	10^{6}	10^{3}	1
Forces d'inertie (αL^4)	10^{-36}	10^{-24}	10^{-12}	1
Forces visqueuses (αL^2)	10^{-18}	10^{-12}	10^{-6}	1
Tension surface (αL)	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1
Forces visqueuses/force d'inertie (αL^{-2})	10^{18}	10^{12}	10^{6}	1
Tension surface/force d'inertie (αL^{-3})	10^{27}	10^{18}	10^{9}	1

dans des micro-dispositifs est beaucoup plus efficace car, par exemple, les étapes de nettoyage sont simplifiées (Nguyen et Wereley, 2006). En effet, il est aisé de changer les conditions opératoires (T, P, concentrations...) sans étapes de nettoyage des canaux. Les micro-réacteurs présentent des opérations uniques par rapport aux réacteurs discontinus conventionnels. Par exemple, ils ont un ratio surface/volume élevé ce qui renforce le transfert de chaleur et de matière. Ces dispositifs permettent un contrôle spatial et temporel des réactifs et des produits, mais également la génération de gradients de concentration et la possibilité d'intégrer des systèmes de mesure automatisés (Zhang et al., 2006).

Il est essentiel de connaître l'effet d'échelle dans les micro-dispositifs afin de comprendre les phénomènes induits par la réduction de la taille. Le tableau 1.1 montre certains de ces effets. Il faut noter que dans les micro-dispositifs, la tension de surface et les forces visqueuses sont relativement dominantes par rapport aux forces d'inerties (Mae et al., 2004). D'autres effets induits par la réduction de la taille seront illustrés par la suite.

1.1.2 Augmentation du rapport de l'aire sur volume

La surface S et le volume V d'un système sont respectivement proportionnels au carré et au cube d'une longueur déterminée alors que le rapport S/V est inversement proportionnel à la longueur. Cette valeur est fortement élevée dans les micro-systèmes en raison de la diminution de la couche de fluide. La surface spécifique dans les micro-canaux est d'environ 10 000 à 50 000 m^2/m^3 . Par contre dans les réacteurs classiques cette surface ne dépasse pas 1000 m^2/m^3 (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). Par conséquent, les forces motrices pour le transfert de chaleur, le transfert de matière ou de flux diffusionnelle augmentent lors de l'utilisation des micro-dispositifs.

Les zones d'interface pour les micro-systèmes diphasiques comme pour les systèmes gaz-liquide peuvent être à 9 000 m^2/m^3. Cette valeur dépasse d'un ou de deux

Tab. 1.2 – Comparaison des surfaces spécifiques dans les différents contacteurs gaz-liquide. Adapté de Yue et al., 2007a.

Type de contacteur	Surface spécifique (m^2/m^3)
Colonne à bulles	50 – 600
Colonne remplie co-courant	10 – 1700
Colonne remplie à contre-courant	10 – 350
Colonne de pulvérisation	75 – 150
Cuve agitée	100 – 2000
Mélangeur statique	100 – 1000
Réacteur tubulaire	100 – 2000
Contacteur gaz-liquide en micro-canal	3400 – 9000

ordres de grandeur les valeurs dans les colonnes à bulles et dans les contacteurs classiques industriels gaz-liquide (Yue et al., 2007a). Le tableau 1.2 présente la surface spécifique pour différents contacteurs gaz-liquide illustrés dans les travaux de Yue et al., 2007a.

En dehors des avantages du transfert de chaleur et de matière mentionnés ci-dessus, le ratio surface/volume a une grande influence lors du redimensionnement d'un réacteur classique jusqu'à l'échelle du micromètre. Le ratio S/V peut augmenter jusqu'au point où les parois du récipient peuvent effectivement influencer l'hydrodynamique dans le canal fluidique. Dans ce contexte, il est essentiel d'explorer la performance de la surface sur le processus de transport de fluides au sein de ces micro-canaux (Zhang et al., 2006).

1.1.3 Hydrodynamique

Le terme microfluidique est en général utilisé dans les situations où l'échelle de petite taille cause des changements dans le comportement des fluides. Le principal avantage de la microfluidique résulte de ce changement d'échelle qui provoque des effets et une meilleure performance sur les transfert de matière et de chaleur (Nguyen et Wereley, 2006). Ces phénomènes sont liés à la miniaturisation de l'espace où le fluide doit être transporté. Par conséquent, la taille de l'instrumentation et le matériau dont le dispositif est fait ne sont pas important.

L'écoulement de fluide dans des micro-canaux a un comportement différent de celui de l'écoulement dans des macro-canaux. Les dispositifs macroscopiques présentent un écoulement turbulent dans la plupart des cas, alors que dans les dispositifs microscopiques l'écoulement est laminaire. Le nombre adimensionnel caractérisant cette différence de comportement est le **nombre de Reynolds**. Il correspond au rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Les forces visqueuses sont complètement négligeables pour les réacteurs macroscopiques. Par contre, ces

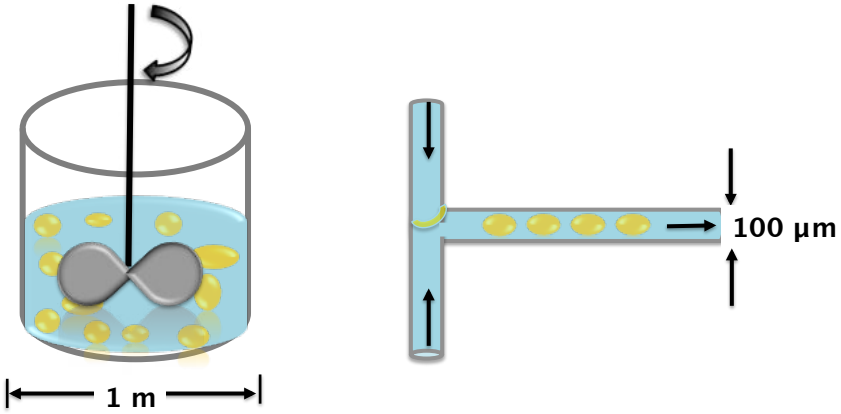


Fig. 1.2 – Représentation schématique d'une cuve agitée et d'un micro-dispositif. Les deux appareils peuvent être utilisés pour des opérations liquide/liquide ou gaz/liquide.

forces ont le même ordre de grandeur que les forces inertielles pour les réacteurs microscopiques (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000).

Il est important d'évaluer les différents phénomènes physiques pertinents dans la technologie standard et dans les micro-processus. Pour l'écoulement, il a été démontré que le micro-réacteur continu est un outil idéal pour permettre un balayage des paramètres. Ces opérations peuvent être exécutées en mode continu beaucoup plus rapidement qu'en mode batch (Pohar et Plazl, 2009). La figure 1.2 montre le transport de bulles de gaz à partir de deux types d'opérations : en réacteur batch et en micro-réacteur. Contrairement à la technologie standard, qui est généralement de type batch, l'emploi du micro-dispositif permet le traitement de l'écoulement de façon continue.

Les forces qui agissent sur les fluides changent considérablement de la macro à la micro-échelle. Avec la réduction d'échelle, les forces gravitationnelles et les forces d'inerties sont de moins en moins importantes. En revanche, les forces visqueuses et les forces de tension de surface deviennent de plus en plus prédominantes (Nguyen et Wereley, 2006).

Les effets de la réduction d'échelle sur l'écoulement dans des micro-canaux peuvent être vérifiés à partir de nombres adimensionnels. La tableau 1.3 page ci-contre donne les principaux nombres adimensionnels qui caractérisent l'écoulement en réacteur classique (cuve agitée) et en micro-dispositif. Les dimensions géométriques respectives de 1 m et de 100 μm ont été utilisées comme dimension caractéristique L. La vitesse d'écoulement a été prise égale à 1 m.s^{-1} pour la cuve agitée et 0,01 m.s^{-1} pour le micro-dispositif.

Les forces gravitationnelles et les forces de tension de surface peuvent être comparées grâce au nombre de Bond (Bo). Dans les macro et micro-dispositifs, les forces gravitationnelles peuvent généralement être négligées par rapport aux forces de tension de surface (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). Le nombre capillaire est utilisé afin d'estimer le rapport entre les forces visqueuses et les forces de tension

Tab. 1.3 – Comparaison des nombres adimensionnels dans une cuve agitée et dans un micro-dispositif. Adapté de Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). L - Dimension caractéristique , ρ - masse volumique du fluide , g - accélération de la gravité, μ - viscosité dynamique du fluide , σ - tension de surface , u - vitesse d'écoulement. Données du système diphasique eau-air : $T = 293{,}15$ K , $P = 0{,}1$ MPa, $\sigma = 72,7\ 10^{-3}$ N.m^{-1}, $g = 9{,}81$ m s^{-1}, $\rho_{H_2O} = 998{,}21$ kg m^{-3}, $\mu_{H_2O} = 1,002\ 10^{-3}$ Pa.s, $\rho_{air} = 1{,}188$ kg.m^{-3}, $\mu_{air} = 18{,}24\ 10^{-6}$ Pa.s.

Nombres adimensionnels	**Définition**	**Équation**	**Valeur typique macro**	**Valeur typique micro**
Bond	$\frac{Gravitationnelle}{Interfaciale}$	$Bo = \frac{(\rho_1-\rho_g)L^2 g}{\sigma}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Capillaire	$\frac{Gravitationnelle}{Interfaciale}$	$Ca = \frac{\mu u}{\sigma}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Froude	$\frac{Gravitationnelle}{Interfaciale}$	$Fr = \frac{\rho_g u^2}{(\rho_1-\rho_g)gL}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Reynolds	$\frac{Gravitationnelle}{Interfaciale}$	$Re = \frac{\rho L u}{\mu}$	$1 \cdot 10^{6}$	1
Weber	$\frac{Gravitationnelle}{Interfaciale}$	$We = \frac{\rho_g L u^2}{\sigma}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$

de surface. Ce nombre adimensionnel est le plus utile pour décrire les phénomènes d'écoulement diphasiques en microfluidique (Shui, Eijkel et Berg, 2007). Le nombre de Froude (Fr) correspond à l'effet des forces gravitationnelles en comparaison avec les forces inertielles. Finalement, le nombre de Weber (We) est utilisé pour prédire la rupture d'une interface sous l'action des forces d'inertie. Plus précisément, le nombre de Weber est le rapport des forces d'inertie et des forces de tension de surface. Dans les deux cas, les forces de tension surface sont plus importantes pour l'écoulement.

1.2 Intensification des transferts de matière

L'augmentation du rapport surface/volume dans les applications microfluidiques peut avoir des effets significatifs sur le transfert de matière. En général, le régime d'écoulement dans les micro-dispositifs est typiquement laminaire ($Re < 10$). Par conséquent, le transfert de matière entre les phases se produit principalement par diffusion (Shui, Eijkel et Berg, 2007).

Le transfert de matière entre les phases par la diffusion moléculaire peut être modélisée par la loi de Fick :

$$\overrightarrow{j_A} = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A \tag{1.2.1}$$

Où $\overrightarrow{j_A}$ est la densité de flux de matière du constituant A, D_{AB} est le coefficient de diffusion de A dans B, ω_A sa fraction massique en A. Le signe négatif signifie que l'écoulement se produit dans le sens des concentrations les plus fortes vers les concentrations les plus petites. Pour estimer en combien de temps le transfert de matière se produit dans les systèmes où la diffusion est le phénomène limitant, on peut utiliser l'équation simplifiée proposée par (Zhang et al., 2006) :

$$L = (2D_{AB}.t)^{1/2} \tag{1.2.2}$$

où L est la distance de diffusion et t le temps de diffusion de la molécule A considérée.

D'après l'équation (1.2.2), une diminution de la taille du système conduit à un temps plus court de diffusion complète.

En dépit d'un temps de diffusion plus court dans les micro-dispositifs, plusieurs études ont été menées afin d'intensifier le micro-mélange dû à la laminarité de l'écoulement. Deux principes de base sont respectés pour induire le mélange à l'échelle microscopique. En premier lieu, l'apport d'énergie à partir de l'extérieur du micro-dispositif est utilisé, ces micro-dispositifs sont appelés « micro-mélangeurs actifs ». Par exemple, les instabilités dans l'écoulement sont créées par l'utilisation d'ultrasons, par la variation périodique de débit, ou par l'intégration de micro-vannes ou micro-pompes. Le deuxième moyen d'activer le mélange est de restructurer l'écoulement afin d'intensifier le micro-mélange de façon passive.

Les « micro-mélangeurs passifs » font partie intégrante du micro-dispositif. Ces mélangeurs sont caractérisés par différents types de connections entre les fluides (assemblages en T, en Y ou coaxial - assemblages présentés par la suite), par l'utilisation d'obstacles dans le micro-canal, ou par restructuration des micro-canaux. Ces

mélangeurs sont intégrés aux micro-dispositifs afin d'intensifier les turbulences dans le système (Hessel, Löwe et Schönfeld, 2005).

Un exemple de mélange passif a été étudié par Wang, Iovenitti et al., 2001. Ils ont utilisé un outil commercial de dynamique des fluides (FlumeCAD) et ont étudié l'influence de l'implémentation d'obstacles cylindriques dans un micro-dispositif en forme de Y pour rediriger et étirer l'écoulement afin de réduire le chemin de diffusion. Le mélange utilisé pour les simulations était composé d'eau et d'éthanol à 20 °C. Les résultats de la simulation ont montré que le flux dans le micro-canal est déformé avec l'utilisation d'obstacles. La redirection du flux affecte le mélange et l'effet de convection des lignes de courant du mélange augmente avec le nombre d'obstacles.

Une autre méthode pour augmenter le micro-mélange dans les micro-dispositifs est d'utiliser des systèmes diphasiques. Ce type de système est décrit plus loin.

1.2.1 Intensification du transfert de chaleur

L'augmentation du rapport surface/volume peut également améliorer sensiblement les conditions de transfert thermique dans les micro-canaux. Le transfert de chaleur par convection au sein des micro-canaux est amélioré par une augmentation de la surface d'échange par unité de volume. Ensuite, le faible volume du fluide prend relativement peu de temps pour atteindre une température homogène. L'amélioration du transfert de chaleur peut influencer le taux de conversion et la sélectivité du produit. La faible masse thermique et la dissipation rapide de la chaleur dans les micro-réacteurs, en raison de leur faible diamètre, permet la réalisation de réactions potentiellement explosives ou hautement exothermique en toute sécurité (Chow, 2002, Zhang et al., 2006).

1.3 Systèmes diphasiques en microfluidique

Un fluide (un liquide ou un gaz) est défini comme une substance amorphe dont les molécules se déplacent librement. De plus il a tendance à prendre la forme du récipient qui le contient. La phase est un état distinct de la matière dans un système, dans laquelle la matière possède une composition chimique et un état physique uniformes dans la frontière de la phase. D'une façon générale, les systèmes diphasiques sont des systèmes dans lesquels il y a au moins deux fluides différents et partiellement immiscibles. Les deux fluides peuvent avoir des compositions chimiques différentes - liquide/liquide, ou des états physiques différents - gaz/liquide (Shui, Eijkel et Berg, 2007).

Les micro-systèmes diphasiques sont une sous-catégorie de la microfluidique dans laquelle le système peut créer des volumes discrets à partir de phases immiscibles. Chaque dispersion générée par ce type de système est généralement traitée comme un réacteur individuel « batch ». Par conséquent, ces systèmes peuvent générer des unités qui peuvent être individuellement transportées, mélangées et analysées (Shui, Eijkel et Berg, 2007).

Ces dispersions peuvent être classées comme des réacteurs chimiques idéaux caractérisés par un rapide transfert thermique, un mélange efficace, un temps de séjour réduit et une absence de dispersion hydrodynamique (Günther et Jensen, 2006).

Compte tenu de ce qui a été mentionné précédemment, la microfluidique des systèmes diphasiques possède la possibilité de former des bulles/gouttes (selon le système - gaz/liquide ou liquide/liquide) uniformes avec un contrôle précis de la taille et de la forme. En écoulement diphasique en micro-canal, la mise en place de trains de gouttes/bulles offre également la possibilité d'utiliser un grand nombre de petits volumes réactionnels contrôlés.

Ce comportement est directement lié aux applications de transfert de chaleur et de matière, des réactions chimiques, des mélanges, et des émulsions... De plus, l'emploi de ces systèmes diphasiques renforce les performances des micro-systèmes monophasiques (Zhao, He, S. Qiao et al., 2011).

1.3.1 Applications des micro-systèmes diphasiques

Le maîtrise du type d'écoulement dans le micro-dispositif est d'une importance capitale.

Une sous-catégorie de micro-systèmes à partir de systèmes diphasiques est celle capable de former des dispersions de taille bien uniformes et monodisperses qui agissent comme des véhicules de réaction et de transport (Schneider, Kreutz et Chiu, 2013). Le contrôle des structures bien uniformes offre différentes possibilités pour une grande variété d'applications. Une dispersion de taille et de forme bien contrôlée, alternée avec des segments liquides non miscibles, améliore le mélange, augmente le transfert de matière à travers les frontières de phases et réduit la dispersion de l'écoulement.

Les réactions chimiques effectuées dans des micro-réacteurs à partir de systèmes diphasiques segmentés ont été amplement étudiées. Ce type d'écoulement permet de mener des études parallèles de changement des conditions opératoires de réaction en changeant progressivement la composition des bulles/gouttes. De plus, il offre la possibilité de manipuler individuellement des bulles/gouttes ainsi que l'analyse en ligne du système. Par exemple, ces systèmes permettent l'isolement de solutions de protéines dans des études de cristallisation (figure 1.3 (A)) (Ildefonso, Candoni et Veesler, 2012, Zheng, Gerdts et R. F. Ismagilov, 2005). Des réactions sont réalisées également dans les systèmes gaz-liquide afin de créer une recirculation dans la phase liquide et d'éliminer la dispersion axiale. Le confinement de réactifs dans la phase continue permet de synthétiser des nanoparticules de silice avec des distributions de taille étroites (cf. figure 1.3 (B)) (Khan et al., 2004).

En plus du contrôle de la taille des gouttes, la combinaison de variables hydrodynamiques et thermodynamiques permet la formation de dispersions avec des morphologies intéressantes pour la formation de capsules par gélification de la coque des gouttes en utilisant des polymères synthétiques et biologiques (figure 1.3 (C)) (Tumarkin et Kumacheva, 2009). La micro-encapsulation par les micro-systèmes diphasiques réside dans la présence d'une membrane, qui isole et protège le contenu

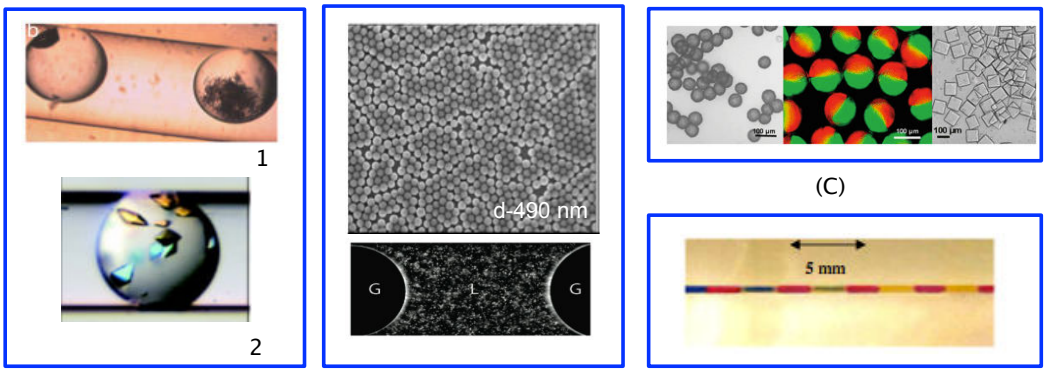


Fig. 1.3 – Quelques applications utilisant des micro-systèmes diphasiques : (A) cristallisation de protéines - (1) Ildefonso, Candoni et Veesler, 2012 - (2) Zheng, Gerdts et R. F. Ismagilov, 2005 ; (B) synthèse de nanoparticules de silice (Khan et al., 2004) ; (C) formation des capsules (Tumarkin et Kumacheva, 2009) ; (D) étude du transfert de matière (Dessimoz et al., 2008).

du milieu extérieur avec une distribution bien uniforme. Cette technique est d'un grand intérêt pour les chimistes, les biologistes cellulaires et les pharmaciens.

Les systèmes diphasiques avec des segments de taille contrôlée ont été utilisés dans le domaine du transfert de matière entre les phases grâce à la recirculation entre les phase. Cette recirculation toroïdale augmente effectivement le transfert de matière dans des systèmes gaz-liquides (Baten et Krishna, 2004,Vandu, Liu et Krishna, 2005, Berčič et Pintar, 1997). L'étude du transfert de matière en systèmes liquide-liquide a également été réalisée (Burns et Ramshaw, 2001, Dessimoz et al., 2008, Di Miceli et al., 2008), principalement à partir de réactions de titration en utilisant un indicateur de pH afin de visualiser le mélange comme le montre la figure 1.3(D).

En conclusion, le mode d'écoulement dans les micro-dispositifs peut être contrôlé et manipulé d'une manière précise.

1.3.2 Formation d'écoulements diphasiques en micro-canal

Configurations d'écoulement

Lorsque deux fluides immiscibles sont injectés simultanément dans une conduite, leur interface peut prendre des formes variées, cataloguées par les observateurs en configurations, cartographies ou régimes d'écoulement. La configuration de l'écoulement observé dépend de la mouillabilité d'un des fluides sur la paroi du canal, de la géométrie du canal (type de connections et forme du canal - section carrée ou circulaire), inclinaison de la conduite, et principalement de la « vitesse superficielle » terme traduit de l'anglais « superficial velocity » (Völkel, 2009, Tsaoulidis et al., 2013, Zhao, He, S. Qiao et al., 2011).

En microfluidique, l'effet de la gravité est négligeable car le nombre de Bond est inférieur à un. Par conséquent, l'inclinaison de la conduite n'est pas considérée. La

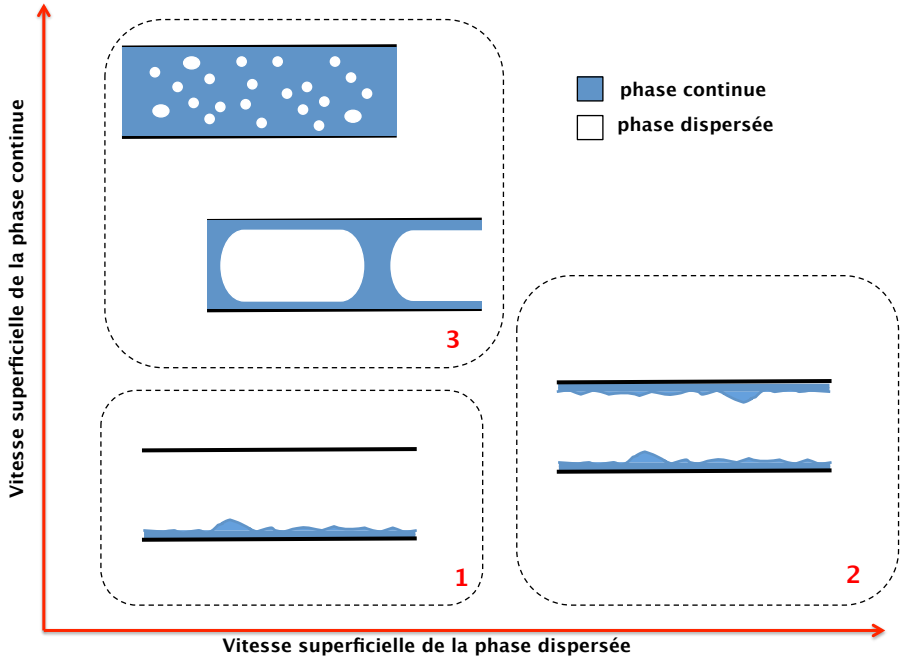


Fig. 1.4 – Classification des écoulements en micro-canal.

vitesse superficielle est définie comme le rapport du débit volumique de chaque phase et de la section de passage dans le canal.

L'étude de la cartographie de l'écoulement est généralement utilisée car certaines caractéristiques de l'écoulement diphasique sont liées à la configuration de d'écoulement diphasique formé dans le micro-canal. Comme, par exemple, le transfert de chaleur et de matière et la perte de charge dans le micro-dispositif.

Dans une conduite horizontale, trois configurations d'écoulement peuvent être observées. Ces configurations sont présentées dans la figure 1.4. L'interface entre les types d'écoulement n'est pas clairement définie comme on peut le voir dans cette figure. L'illustration est donnée seulement à titre d'exemple :

1. Écoulement stratifié (« stratified flow ») : À faible vitesse des deux phases, les deux fluides s'écoulent à proximité des parois sous la forme d'une surface continue séparant les deux phases.
2. Écoulement annulaire (« annular flow ») : À forte vitesse de la phase dispersée, cette dernière forme un filet continu. La deuxième phase mouille complètement la paroi, en formant un film annulaire autour du filet continu.
3. Écoulement dispersé (« Taylor/slug flow, bubble flow ») : À vitesses intermédiaires des deux phases, un des fluides forme des gouttes/bulles (phase dispersée) en fonction du système diphasique considéré (gaz-liquide ou liquide-liquide). La dispersion est donc entraînée par la phase continue dans la canalisation. Le fluide entourant les gouttes/bulles est appelé *phase continue* et le fluide formant la goutte/bulle est appelé *phase dispersée*.

Pour l'écoulement dispersé, trois types de dispersion peuvent être formés. On peut notamment citer :

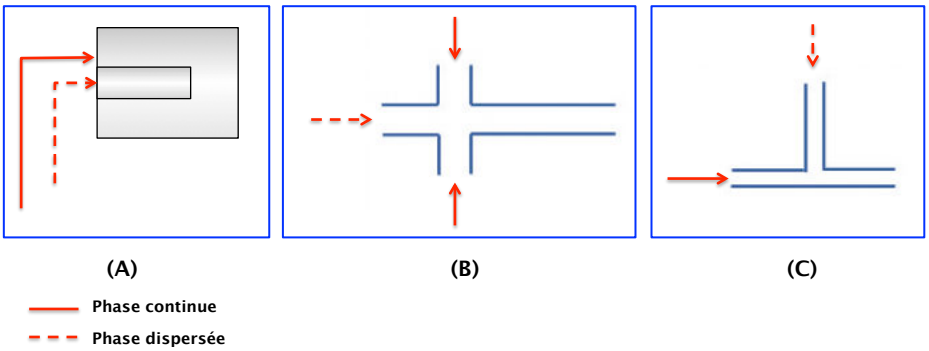


Fig. 1.5 – Types d'assemblages pour le mélange de deux phases dans des micro-dispositifs à base de capillaire : (A) coaxial ; (B) écoulement focalisé ; (C) jonction en T.

— Écoulement intermittent (« Taylor flow/bubble flow ») : La longueur de la phase dispersée est plus grande que le diamètre du canal. L'écoulement est constitué d'une séquence de poches de la phase dispersée qui semblent flotter sur un film mince de la phase continue. Ces poches sont séparées par des bouchons de phase continue. Ce type de configuration favorise la recirculation interne dans la phase dispersée. Cet écoulement est également appelé écoulement à poches et bouchons (« slug flow ») ou écoulement de Taylor (« Taylor flow »).
— Écoulement à bulles/gouttes : Les dispersions formées sont parfaitement sphériques et ont une dimension égale ou inférieure à celles du canal.
— Écoulement à bulles/gouttes dispersées (« dispersed bubbles ») : La caractéristique majeure de ce type de configuration est que la phase continue entraîne la phase dispersée sous forme de petites bulles/gouttes (Chen, Tian et Karayiannis, 2006).

1.3.3 Formation de bulles/gouttes - types de connections

Le mélange des deux phases dans des micro-dispositifs peut se faire selon trois assemblages principaux (figure 1.5) : coaxial (A), focalisé (B), jonction en T (C) ou jonction Y.

Dans la configuration en T (C), la phase continue circule directement dans le canal principal et la phase dispersée est amenée perpendiculairement par un canal secondaire. Pour les écoulements focalisés « flow-focusing » (B), la phase continue est injectée au milieu de deux entrées de la phase continue et l'ensemble de ces trois courants est dirigé vers un rétrécissement. La configuration en Y est similaire à celle en T. La rencontre des deux fluides se fait à partir de canaux formant un angle inférieur à 90°.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la génération d'un écoulement diphasique en micro-dispositif avec un mélange coaxial des deux phases (A). La configuration coaxiale permet une homogénéisation rapide des réactifs grâce à la focalisation

de l'écoulement. Le capillaire intérieur peut être positionné au centre du canal en terme de dimensions longitudinale et latérale. Le capillaire intérieur apporte la phase à disperser et dans le capillaire de plus grande taille s'écoule la phase continue. Lorsqu'une goutte/bulle est formée avec ce type de dispositif, elle est soumise à un certain nombre de forces (force visqueuse, tension de surface, pression de Laplace, pompage de la phase dispersée, poussée et gravité). Cependant, le processus de formation de gouttes/bulles, la croissance et le détachement dépendent essentiellement du résultat de la concurrence entre la force de traction par cisaillement et la tension de surface (Umbanhowar, Prasad et Weitz, 2000).

Les forces de poussée et de gravité sont négligées, même dans le cas de différence importante de masses volumiques entre les deux fluides (Umbanhowar, Prasad et Weitz, 2000). L'origine de la force de tension de surface résulte de l'interaction entre les molécules qui composent le fluide (force de Van der Waals) : l'interaction entre les molécules tend à maintenir la cohésion du fluide. Cependant, à l'interface, l'interaction est différente car ces molécules interagissent non seulement avec les molécules de la phase considérée, mais aussi avec celles qui sont dans la seconde phase à la frontière des deux fluides. Par conséquent, quand une molécule à tendance à quitter le fluide, les autres molécules exercent un travail afin de réduire son énergie cinétique. Elles ont donc tendance à rester en contact avec le même volume ce qui revient à réduire la surface entre les fluides à son minimum. Ce travail par unité de surface est appelé tension de surface ou tension interfaciale ou tension superficielle (Pashley et E., 2004).

La force due au glissement visqueux provient du fait qu'une ou les deux phases sont constituées par des fluides visqueux. Cette force est exercée de façon tangentielle à la goutte et sa résultante se trouve dans le sens de l'écoulement (sens dans lequel les phases sont pompées). Cette force est opposée à la force de tension de surface (Cramer, Fischer et Windhab, 2004).

Finalement, la force de pression de Laplace est due à la différence de pression entre le côté concave et le côté convexe quand il existe une courbure à l'interface.

Les forces agissant sur la goutte/bulle ont un effet direct sur l'écoulement formé à l'intérieur du dispositif coaxial. Le fluide injecté dans l'orifice intérieur formera des dispersions à partir de deux mécanismes. À faibles débits, la phase dispersée émerge du canal intérieur en forme de bulles/gouttes. À débits plus rapides, la phase continue forme un jet mince qui se brise en gouttes à une certaine distance de l'orifice (Utada, Fernandez et al., 2007). La transition du régime gouttes/bulles au régime jet est modifiée par la viscosité des phases, par le rapport entre les débits, par les masses volumiques des fluides, par la tension de surface et par la géométrie du canal.

Utada, Fernandez et al., 2007 ont étudié la transition du régime de jet à régime de gouttes dans un dispositif coaxial. Le canal intérieur possède une géométrie cylindrique avec un diamètre intérieur de 20 μm et un diamètre extérieur de 30 μm. Le capillaire extérieur présente une géométrie carrée de 1 mm de côté. La figure 1.6 page suivante montre des images obtenues lors du travail de ces auteurs.

Dans les dispositifs coaxiaux, l'écoulement à bulles est atteint avec la diminution des débits des deux phases. Il est caractérisé par la formation périodique de bulles

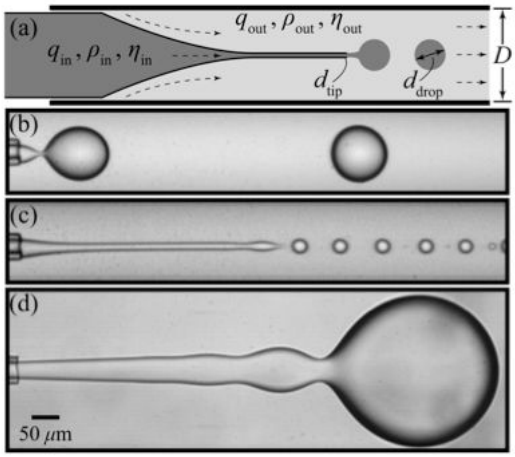


Fig. 1.6 – (a) Géométrie du dispositif, (b) Écoulement à bulle, (c) Jet à haut débit de phase continue par rapport au débit de phase dispersée. (d) Jet à haute débit de la phase dispersée par rapport à la phase continue. (Utada, Fernandez et al., 2007)

individuelles qui sont directement détachées du canal intérieur (cf. figure 1.6(a)). Utada, Fernandez et al., 2007 ont observé deux classes différentes de transition du régime gouttes/bulles au régime jet. La première transition est due au débit du fluide externe. Au fur et à mesure qu'il augmente, les bulles formées à l'extrémité du canal intérieur diminuent en taille jusqu'à la formation d'un jet. La rupture se produit en aval de l'extrémité du jet mince (cf. figure 1.6(c)). Dans ce régime, les forces de traction visqueuses du fluide extérieur dominent. Dans la seconde classe de transition, le débit de la phase dispersée contrôle l'écoulement. Au fur et à mesure qu'il augmente, la bulle poussée en aval est comprimée, ce qui entraîne la formation d'un jet.

Afin d'unifier ces deux transitions, les auteurs ont analysé l'équilibre des forces sur la goutte immédiatement après la transition. Dans le premier régime, lorsque les jets deviennent plus minces, les contraintes de cisaillement visqueux sur la goutte doivent être équilibrées par la tension de surface. Cet équilibre est donné par le nombre capillaire du fluide externe. Quand le nombre capillaire est faible, les forces de tension de surface dominent, et le système a tendance à générer des gouttes juste après le canal intérieur. En revanche, quand le nombre capillaire est important, la force de tension de cisaillement est suffisamment grande pour surmonter la force de tension de surface, conduisant à la formation d'un jet. Dans le deuxième cas, les forces d'inertie du fluide intérieur sont équilibrées par les forces de tension de surface. Ce rapport des forces d'inertie et de tension de surface est donné par le nombre de Weber.

1.4 Écoulement dispersé - (Taylor flow/slug flow)

Le modèle d'écoulement diphasique le plus dominant dans le domaine de la microfluidique est l'écoulement intermittent (Taylor flow - systèmes gaz-liquide). Ce type

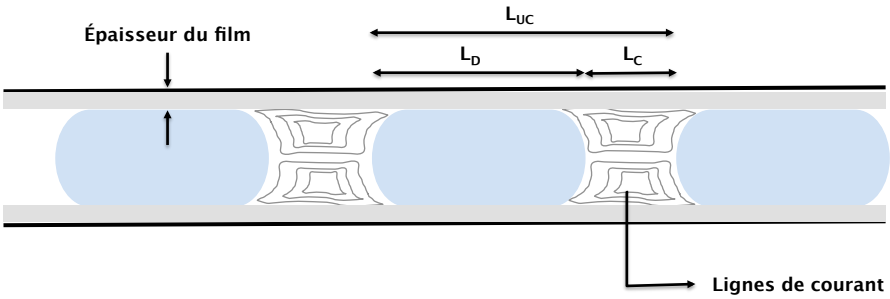


Fig. 1.7 – Représentation des caractéristiques géométriques de l'écoulement intermittent, L_{UC} : taille du motif ; L_D : longueur de la phase dispersée.

d'écoulement est caractérisé par une occurrence périodique de bulles/gouttes allongées avec un diamètre équivalent plus grand que le diamètre intérieur du micro-canal. Les dispersions sont séparées par des bouchons de liquide, tandis qu'un film mince (généralement beaucoup plus petit que le diamètre intérieur du canal) existe entre les dispersions et la paroi du canal (Angeli et Gavriilidis, 2008).

L'écoulement intermittent a été reporté pour intensifier le transfert de matière et de chaleur et pour réduire la dispersion axiale de l'écoulement par rapport à l'écoulement laminaire. Ce phénomène est observé grâce à la convection forcée qui s'instaure dans les tronçons de la phase continue (Dore, Tsaoulidis et Angeli, 2012, D. Qian et Lawal, 2006, Irandoust et Andersson, 1989b).

Le motif « unit cell », se compose de la phase continue, de la phase dispersée, et de l'épaisseur du film. Il est normalement utilisé pour l'analyse de l'écoulement intermittent (figure 1.7).

Les caractéristiques des transferts de matière et de chaleur sont intrinsèquement liées à certaines caractéristiques de l'écoulement comme la forme et la taille de la phase dispersée, le profil de vitesse et l'épaisseur du film formé.

1.4.1 Génération des dispersions (bulles/gouttes) en micro-canal

Le contrôle de la formation de bulles/gouttes dépend de la compréhension des phénomènes mis en jeu sur l'écoulement diphasique en micro-canal.

La dynamique de formation de bulles/gouttes en micro-canal est déterminée, entre autre, par les variables suivantes :

— Géométrie, structure et propriétés du canal : Dans ces paramètres, on peut citer le type de canal utilisé, c'est-à-dire, canal de section carrée ou circulaire, dimension et caractère hydrophile ou hydrophobe du canal ;
— Propriétés des fluides : tension de surface entre les fluides, masse volumique et viscosité des phases ;
— Conditions opératoires du micro-système : Pression, température et débit volumique des phases.

Ces grandeurs sont généralement utilisées pour le calcul de différents nombres adimensionnels tels que le nombre de Reynolds, le nombre capillaire et le rapport entre les débits des phases.

Les bulles/gouttes se déforment de manière significative à mesure qu'elles grandissent et se rapprochent de la paroi du canal, s'éloignant de la forme sphérique. Plusieurs corrélations basées sur des expériences ont été développées afin d'expliquer la formation de dispersions en micro-canal. Certaines de ces corrélations seront abordées dans le Chapitre 3. La plupart des corrélations sont basées sur l'utilisation du rapport entre les débits volumiques des deux phases.

Garstecki et al., 2006 décrivent le processus de formation des gouttes dans un micro-canal de section carrée avec une jonction T. La taille des bulles est liée aux rapports entre les débits volumiques des phases. Elle est trouvée indépendante des propriétés des fluides.

Contrairement à Garstecki et al., 2006, plusieurs auteurs ont signalé l'influence des propriétés des fluides (Di Miceli, 2009) mais aussi les caractéristiques du micro-dispositif (Marcati, 2009) sur la génération de bulles/gouttes en micro canal. Des coefficients sont alors déterminés pour ajuster les données expérimentales avec la loi empirique.

Le mécanisme de formation des bulles en systèmes gaz-liquides est similaire à celui rencontré en systèmes liquide-liquide. La principale différence est liée à l'instabilité des systèmes gaz-liquides. En effet, ces systèmes sont généralement plus instables et plus difficiles à contrôler (Zhao, He, S. Qiao et al., 2011).

1.4.2 Épaisseur du film formé en écoulement intermittent dans un micro-canal

Une bulle se déplaçant à travers un micro-canal de section circulaire a une forme asymétrique et est entourée d'un film liquide d'épaisseur constante. En raison de la présence du film liquide, la phase dispersée (bulles/gouttes) se déplace à travers une surface de section transversale inférieure à celle de la vrai section intérieure du micro-canal. La vitesse des bulles/gouttes est donc plus grande que la vitesse superficielle totale dans le canal.

Pour fournir une explication plus fiable à la vitesse de bulle/goutte observée, il est essentiel de connaître la fraction transversale occupée par le film liquide. Cela nécessite que la distribution d'épaisseur du film liquide autour du canal soit connue.

L'épaisseur du film dépend de l'importance relative des effets visqueux et interfaciaux. Cette épaisseur est donc directement liée à la mouillabilité de la phase continue avec la paroi du micro-canal et au nombre capillaire (Bretherton, 1961, Dore, Tsaoulidis et Angeli, 2012). La mouillabilité traduit le caractère d'un fluide à interagir avec la paroi environnante. Pour qu'un fluide soit dispersé plus facilement, il faut que sa mouillabilité soit faible sur la paroi. Pour le fluide dispersant (phase continue), il est nécessaire d'avoir une très bonne mouillabilité avec la paroi. La corrélation obtenue pour le calcul de l'épaisseur du film en fonction du nombre capillaire particulier, Ca_d, prend en compte la vitesse de la phase dispersée. Elle est

définie par :

$$Ca_d = \frac{\mu_C U_D}{\sigma} \tag{1.4.1}$$

où μ_C est la viscosité de la phase continue, U_D la vitesse de la bulle/goutte et σ la tension de surface entre les fluides. Cette définition est très contradictoire, et plusieurs exemples dans la littérature montrent que le nombre Ca est calculé par rapport à la somme des vitesses superficielles des phases (rapport de la somme des débits volumiques et de la section de passage du canal).

Dans la littérature, de nombreuses corrélations expérimentales et théoriques donnant l'épaisseur du film liquide sont disponibles pour des écoulements horizontaux. Bretherton, 1961 a montré que l'épaisseur du film de liquide est fonction du nombre capillaires dans des conduites avec une section transversale circulaire. Son modèle est valable pour les systèmes dans lesquels la taille du film est négligeable devant le diamètre de la bulle, et les forces d'inertie et gravitationnelles sont également négligeables. Pour des nombres Ca plus petit que 0,005, il a proposé la corrélation suivante :

$$\frac{e_{film}}{D_c} = 0,66Ca^{2/3} \tag{1.4.2}$$

où e_{film} et D_c représentent respectivement l'épaisseur du film et le diamètre intérieur du canal. Le facteur 2/3 sur le nombre Ca est appliqué pour les systèmes où la phase continue a une viscosité considérablement plus élevée que celle de la phase dispersée.

Aussillous et Quéré, 2000 ont élargi la théorie de Bretherton, 1961 pour des nombres capillaires compris entre 0,0001 et 1 en prenant en compte aux effets d'inertie. Ils ont également considéré que l'épaisseur du film de liquide est non négligeable par rapport au diamètre de bulles et aux effets d'inertie. Ils ont également indiqué que l'effet épaississant est superposé par un effet géométrique : l'épaisseur du film de liquide converge vers une valeur limite. Cependant, ils ne fournissent aucune analyse quantitative pour la prédiction de cette limite. La corrélation est présentée de la façon suivante :

$$\frac{e_{film}}{D_c} = \frac{0,66Ca^{2/3}}{1 + 3,33Ca^{2/3}} \tag{1.4.3}$$

Irandoust et Andersson, 1989a ont mesuré l'épaisseur du film pour différents systèmes gaz-liquides (air-eau, air-éthanol et air-glycérol). Ils ont pris en compte les effets de tension de surface, d'inertie et les effets visqueux en faisant varier la vitesse de bulles (0,04 - 0,66 m.s^{-1}) dans des micro canaux transparents de différents diamètres (1-2 mm) et de 0,4 m de longueur. Les résultat obtenus ont indiqué que les données expérimentales peuvent être corrélées avec un Ca compris entre 0,00095 et 1,9, de la façon suivante :

$$\frac{e_{film}}{D_c} = 0,18[1 - exp(-0,486Ca^{0,54})] \tag{1.4.4}$$

Il est important de souligner qu'il est généralement difficile de déterminer expéri-

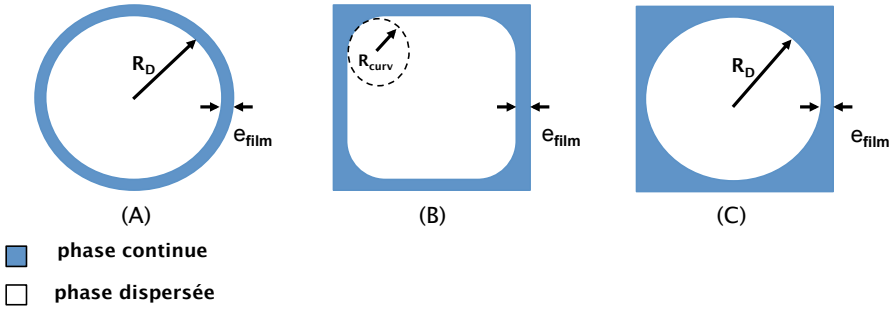


Fig. 1.8 – Forme du film liquide dans différentes géométries de micro-canal : (A) canal de section circulaire - configuration axisymétrique ; (B) canal de section carrée - configuration non-axisymétrique ; (C) canal de section carrée - configuration axisymétrique. R_D représente le rayon de la phase dispersée et R_{curv} représente le rayon de courbure de l'interface dans les coins du canal. Adaptée de Yue, Luo et al., 2009.

mentalement l'épaisseur du film de liquide en particulier pour les canaux avec une section transversale rectangulaire ou carrée. Pour ce type de canal, le film liquide peut prendre une forme axisymétrique ou non-axisymétrique (figure 1.8). Par conséquent, la forme et le volume des bulles/gouttes en section carrée ne peuvent pas être obtenues directement à partir de l'analyse d'images 2-D en micro-canal. Dans ces travaux, nous avons choisi de travailler avec un micro-canal de section circulaire afin de pouvoir obtenir les valeurs de forme et de volume des bulles formées directement par analyse d'image.

1.4.3 Caractéristiques de la vitesse de la phase dispersée

Une caractéristique particulière de l'écoulement intermittent est le mouvement de recirculation créé dans les bouchons de liquide. Cette recirculation est due à la différence entre la vitesse de la bulle et la vitesse moyenne de l'écoulement. La différence entre ces vitesses est nommée vitesse de glissement. Dans le repère lié à une bulle, la phase continue présente une zone de stagnation en amont et en aval de la bulle, phase autour de laquelle se crée un mouvement de recirculation toroïdale sur toute la longueur du bouchon de liquide (Völkel, 2009).

Vitesse de glissement

La différence entre la vitesse de bulle/goutte et la vitesse moyenne d'écoulement est due à la présence du film liquide entre la paroi du canal et la phase dispersée. La vitesse de la phase dispersée est généralement supérieure à la vitesse de l'écoulement. Cette différence de vitesse est appelée vitesse de glissement. En général les corrélations utilisent la valeur adimensionnalisée de cette vitesse, alors ramenée à la valeur de la vitesse de la phase dispersée :

$$u_{gliss} = \frac{U_D - \overline{U}}{U_D} \tag{1.4.5}$$

où $\overline{U}$ est la vitesse moyenne de l'écoulement, également appelée vitesse superficielle « superficial velocity », définie comme le rapport de la somme des débits volumiques de chaque phase divisée à la section transversale du canal. U_D est la vitesse de la phase dispersée.

Afin d'analyser la vitesse de glissement dans des tubes de petit diamètre, Fairbrother et Stubbs, 1935 ont proposé la corrélation suivante en considérant que les forces de tension de surface sont dominantes par rapport à la gravité :

$$u_{gliss} = Ca^{1/2} \tag{1.4.6}$$

La corrélation est valide pour des nombres de Ca plus petits que 0,015. Fairbrother et Stubbs, 1935 ont effectué des expériences pour déterminer les taux d'écoulement de liquide à travers de longs tubes capillaire de 1 m et 2,5 mm de diamètre. Ils ont remarqué que les bulles se déplaçaient plus rapidement que le liquide en raison de la présence d'un film liquide entourant la bulle.

Bretherton, 1961 a étudié la vitesse des bulles, dans le cas où la phase dispersée présente une viscosité négligeable et la viscosité de la phase continue est faible. Ces mêmes auteurs ont proposé une corrélation pour des valeurs de Ca plus petites que 0,003 :

$$u_{gliss} = 1,29(3Ca)^{2/3} \tag{1.4.7}$$

Bretherton, 1961 a analysé que dans le cas d'un film statique et mince ($\frac{e_{film}}{R_D} = 0,01$) la vitesse de la bulle est égale à la vitesse moyenne des deux phases dans le micro-canal.

Plus récemment Kreutzer et al., 2005 ont trouvé une relation entre la vitesse de la phase continue et la vitesse de la phase dispersée pour de faibles valeurs du nombre Ca ($< 0,04$) dans le cas de micro canaux de section circulaire :

$$\frac{U_D}{U_C} = 1 + \frac{4e_{film}}{D_c} \tag{1.4.8}$$

Pour des valeurs de $Ca > 0,04$, le film s'épaissit et la vitesse de glissement est encore plus importante. La vitesse de glissement est donc directement liée au nombre Ca. Donc, si la viscosité de la phase continue augmente, l'épaisseur du film a tendance à augmenter.

Lignes de courant de l'écoulement

Afin de comprendre les caractéristiques d'un écoulement diphasique en micro-canal, les profils de vitesse dans les phases ont été largement étudiés. Plusieurs auteurs ont exploité le profil de vitesse en écoulement gaz-liquide. Ce profil de vitesse a été amplement étudié en fonction du nombre Ca (Thulasidas, M. A. Abraham et Cerro, 1995, Taha et Cui, 2004).

Taha et Cui, 2004 ont utilisé des simulations CFD afin d'étudier le profil de vitesse dans un écoulement intermittent gaz-liquide dans un micro-canal de section circulaire.

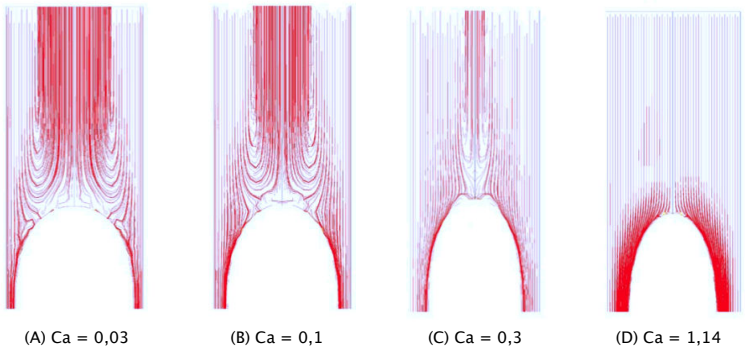


Fig. 1.9 – Lignes de courant obtenues dans les travaux de Taha et Cui, 2004 pour différents nombres Ca.

Les profils de vitesses pour différents nombres Ca sont illustrés sur la figure 1.9. On peut observer, que lors d'une augmentation de la vitesse des bulles (augmentation du nombre Ca), les lignes de recirculation se déplacent vers l'axe central du canal, conduisant à une réduction du mouvement à l'intérieur de la phase continue. Ce processus se déroule jusqu'à ce que la vitesse de bulle soit égale à la vitesse maximum du liquide sur l'axe central du canal ($U_{max} = 2\overline{U}$). On peut observer également que dans la région du film (proche de la paroi), les lignes de courant sont rectilignes. Dans le film, la recirculation est négligeable même pour de faibles valeurs du nombre Ca.

Le profil de vitesse en systèmes liquide-liquide a été également étudié (Kashid et al., 2005, Dore, Tsaoulidis et Angeli, 2012, Sarrazin et al., 2008). Pendant les travaux de thèse de Sarrazin, 2006, l'impact des différentes structures hydrodynamiques sur les profils de vitesse dans les gouttes circulant dans un micro-canal de section carrée a été analysé. Pour ceci, des simulations ont été réalisées pour des fluides Newtoniens, incompressibles et sans changement de phase. Pour l'écoulement intermittent étudié, deux sous-catégories ont été analysées :

— Bulles/gouttes confinées : le rapport entre la longueur et la largeur des dispersions est supérieur à « 1 ».
— Bulles/gouttes non confinées : le rapport entre la longueur et la largeur des dispersions est inférieur à « 1 ».

Ce rapport est appelé facteur de forme.

Afin de vérifier l'influence du confinement dans le micro-canal, des gouttes ayant des volumes constants ont été simulées dans des canaux de différentes largeurs. Les résultats sont illustrés sur la figure 1.10 page suivante. Quand la goutte est très confinée (touche la paroi du canal - figure 1.10) (A)), une zone stagnante autour du nœud de recirculation apparaît. Dans le cas où il existe un espace entre la goutte et la paroi comme le montre la figure 1.10 (B), la goutte bénéficie d'une grande surface de contact avec la paroi et des mouvements de convection forcée sont créés, facilitant ainsi le mélange. Lorsque la taille du canal augmente, la goutte prend une forme circulaire. Son interface s'éloigne des bords du canal. Si des interactions entre la paroi et la goutte existent (cf. 1.10 (C)), la moitié avant de la goutte est homogénéisée. En

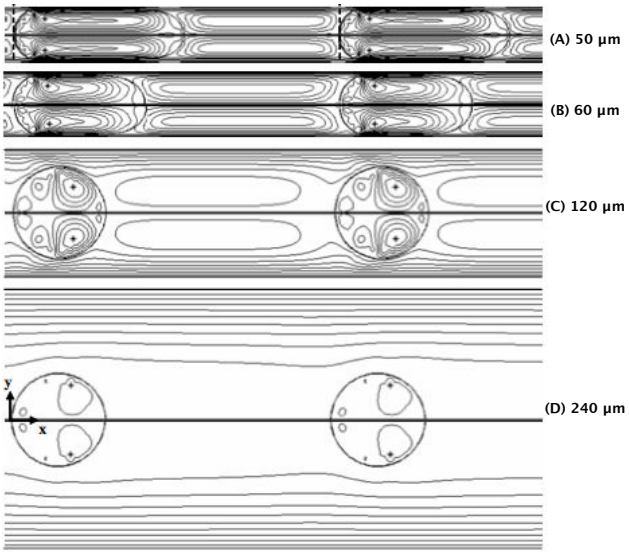


Fig. 1.10 – Lignes de courant obtenues dans les travaux de Sarrazin, 2006 pour des gouttes de moins en moins confinées.

revanche si le film devient trop important (cf. 1.10 (D)), il n'y a pas de recirculation à l'arrière de la goutte.

L'écoulement intermittent est caractérisé principalement par trois mouvements caractéristiques :

1. dans la phase dispersée : l'hydrodynamique est caractérisée par des mouvement de convection forcée ;
2. Quand les lignes de courant sont rectilignes (région du film liquide) : le mouvement moléculaire est prédominant ;
3. Entre l'intervalle de deux bulles/gouttes : les lignes de courant sont caractérisées par des boucles de recirculation et donc un mouvement de convection forcé est observé.

1.5 Les liquides ioniques

1.5.1 Présentation

Les liquides Ioniques (LI) appartiennent à une catégorie de sels ayant une température de fusion inférieure à 100 °C (373 K) (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition d'eau). Il est à noter qu'un grand nombre d'entre eux est liquide à température ambiante (« Room Temperature Ionic Liquids ») (Keskin et al., 2007, Kroon, 2006). Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques : « sels fondues », « liquides organiques » ou « liquides ioniques à température ambiante », entre autres (Bachir, 2011).

Un liquide ionique est uniquement composé d'ions chargés positivement et négativement, comme un sel fondu. Un LI contient au moins un ion organique en général

relativement grand et asymétrique comparé à un ion métallique. Cette caractéristique justifie le caractère liquide de ces sels à la température ambiante.

En se basant sur cette définition, une grande quantité de combinaisons de cations et d'anions peuvent être assemblés pour ainsi former des liquides ioniques. Cependant, le choix des ions constituant les liquides ioniques doit satisfaire le concept initial de ces milieux : être liquide à une température proche de l'ambiante. Pour satisfaire à cette condition, les liquides ioniques sont constitués le plus souvent d'ions asymétriques, univalents et volumineux. Généralement, les liquides ioniques sont constitués d'un anion organique ou inorganique et d'un cation organique volumineux (Jacquemin, 2006).

Les anions plus fréquemment employés sont des anions atomiques inorganiques (chlore $[Cl]^-$, iode $[I]^-$ et brome $[Br]^-$), des anions fluorés et sulfoniques tels que : le trifluorométhanesulfonate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate ou encore le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (Jacquemin, 2006). Les liquides ioniques à base d'anion $[PF_6^-]$ sont généralement utilisés en tant que solvant d'extraction grâce à leur non-miscibilité avec l'eau (systèmes diphasiques). Les anions contenant du chlorure, du bromure ou du trifluoroacétate, donnent des liquides ioniques hydrophiles. Ces anions sont également très étudiés pour leur stabilité thermique (Gutel, 2007, Keskin et al., 2007). Les cations les plus communs sont l'ammonium, le sulfonium, le phosphonium, le pyridinium et l'imidazolium. La figure 1.11 page suivante montre les anions et cations le plus souvent utilisés pour la formation de liquides ioniques. Le choix du cation a un effet important sur les liquides ioniques. Par exemple, le cation 1-n-butyl-3-méthyl-imidazolium avec l'anion hexafluorphosphate $[PF_6^-]$ forme des liquides ioniques non miscibles avec l'eau tandis que ce cation avec l'anion tétrafluoroborate $[BF_4^-]$ est soluble dans l'eau (Keskin et al., 2007).

Cet exemple représente une propriété intrinsèque des liquides ioniques, définie par le terme « Design Solvents ». La combinaison de différentes paires d'ions et cations permet ainsi de moduler leurs propriétés physiques et chimiques. En changeant d'anion, l'hydrophobicité, la viscosité, la masse volumique et la solvatation du système peuvent être modifiées.

Dans le choix du cation et de l'anion intervient également la miscibilité sélective avec de nombreux composés organiques ou inorganiques. Les LI ont la possibilité de dissoudre une grande variété de matériaux incluant des sels, des graisses, des protéines, des acides aminés, des tensioactifs, des sucres et des polysaccharides (Keskin et al., 2007). Ils peuvent dissoudre une large gamme de solides organiques ou minéraux et sont miscibles avec des solvants polaires et non-polaires. Leur non-miscibilité avec certains solvants permet de réaliser des opérations diphasiques non-aqueuses. Des opérations diphasiques eau-liquide ionique sont également possibles.

1.5.2 Propriétés physico-chimiques

Le fait de choisir tels ou tels ions pour former un liquide ionique va conditionner ses propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, pouvoir solvant ...).

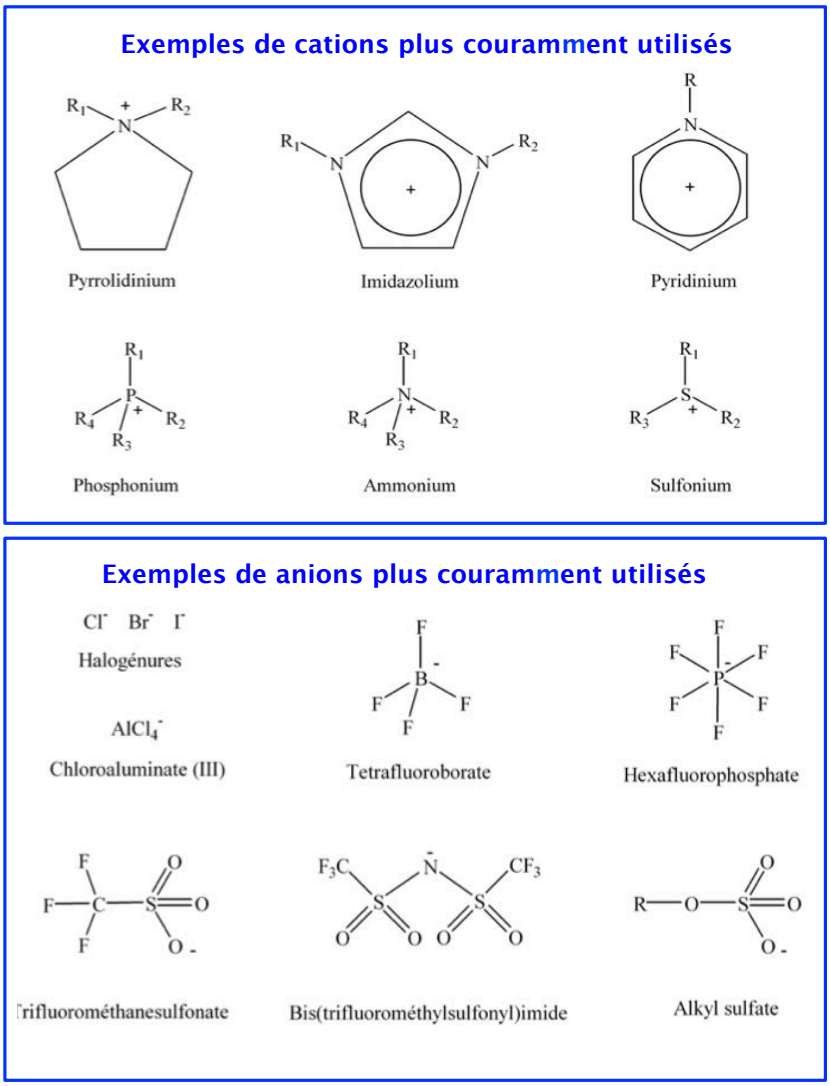


Fig. 1.11 – Exemples de cations et d'anions composant couramment les liquides ioniques (Jacquemin, 2006).

Les liquides ioniques possèdent d'autres caractéristiques physico-chimiques intéressantes comme une grande stabilité chimique et thermique permettant leur utilisation pour des applications à hautes température dans l'air ou dans une atmosphère inerte, ainsi que complètement non-volatiles à pressions minimes et à hautes températures jusqu'à celle de leur décomposition chimiques (>573 K) (Earle et al., 2006).

Ils possèdent également une forte conductivité ioniques de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1}, un grand potentiel électrochimique et des propriétés catalytiques (Jacquemin, 2006). Les mélanges avec d'autres composés présentent aussi des conductivités élevées. Par exemple, la conductivité d'un mélange eau-LI peut attendre 86 mS.cm−1, alors que la conductivité du même LI pur est de 36 mS.cm^{-1} (Stoppa, Hunger et Buchner, 2009).

Il est important d'informer que la présence de contaminants tels que l'eau et/ou des ions halogénures a un effet sur leurs propriétés physico-chimiques.

Les liquides ioniques sont généralement denses et visqueux.

Masse volumique

La masse volumique des LI est fonction de la nature de l'anion. À l'exception des tétraalkylborates qui sont moins denses que l'eau, ils peuvent avoir des valeurs de masse volumique allant de 1 000 à 2 300 kg.m^{-3} pour les liquides fluorés. Cette propriété dépend fortement de la taille du cation, de la longueur de la chaîne alkyle du cation, de la symétrie des ions et des forces d'interaction entre le cation et l'anion.

La mesure de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température a fait l'objet de plusieurs travaux présentés dans la littérature. La variation de la masse volumique avec la température a été rapportée comme linéaire (Rodríguez et Brennecke, 2006, Tokuda et al., 2005, Adamou, 2006). La corrélation suivante a été proposée afin d'estimer cette propriété physique en fonction de la température (cf. annexe A.2 page 168) :

$$\rho_{LI}^{(pur)} = b_{LI} - a_{LI}T \tag{1.5.1}$$

La masse volumique des liquides ioniques est une fonction décroissante de la température.

Les mesures réalisées dans les travaux de Adamou, 2006 pour le liquide ionique [BMIm][PF_6] ont permis d'identifier ces deux paramètres : $a_{LI} = 0{,}90$ kg.m^{-3}.K^{-1} et $b_{LI} = 1678$ kg.m^{-3}.

La composition en eau peut avoir un effet direct sur la mesure de masse volumique des liquides ioniques. En augmentant la composition en eau dans les systèmes, la dépendance avec la température est non-linéaire, en particulier à haute teneur en eau. Cela n'est pas surprenant puisque la masse volumique de l'eau pure est bien connu pour montrer un comportement non linéaire avec la température (Rodríguez et Brennecke, 2006).

Viscosité

Par rapport aux solvants organiques typiques, les liquides ioniques sont beaucoup plus visqueux. La viscosité d'un LI est en général comprise entre 10 et 500 mPa.s à température ambiante. Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 298,15 K sont respectivement égales à 0,89, 16,1 et 934 mPa.s (Singh et al., 2012).

La viscosité des liquides ioniques est due à leur tendance à former des liaisons hydrogènes et aux forces d'interactions type *Van der Waals*.

Adamou, 2006 a effectué les mesures de viscosité du [BMIm][PF_6] à pression atmosphérique entre 293 et 338 K, en utilisant un viscosimètre de type cône-plan. Ces mesures ont été confrontées à celles de la littérature. Le relation suivante a été rapportée (cf. annexe A.3 page 168) :

$$\mu_{LI}^{(\mathrm{pur})}(T,P) = \mu_0 e^{-c(\frac{T}{T_0}-1)} \tag{1.5.2}$$

où $\mu_{LI}^{(pur)}(T,P)$ est la viscosité du liquide ionique à la température T et la pression P et où $\mu_0 = \mu_{LI}^{(pur)}(T_0,P)$ ($\simeq \mu_{LI}^{(pur)}(T_0)$ dans la gamme de pressions étudiées).

Les impuretés ont une forte influence sur la viscosité des liquides ioniques. Le caractère hygroscopique des liquides ioniques fait qu'ils peuvent absorber facilement de l'eau jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,2 à 2 mol.L^{-1} en fonction de type du liquide ionique, de l'humidité relative et de la température. L'augmentation de la teneur en eau a pour effet une diminution très importante de la viscosité (Yannis, 2006).

1.5.3 Domaines d'application

La grande polyvalence des liquides ioniques a permis d'élaborer plusieurs applications pour ces composés.

En guise d'exemple, les liquides ioniques ont été développés au départ dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. L'intérêt de ces fluides en tant qu'électrolytes a été mis en évidence grâce à leur non-inflammabilité, leur haute conductivité ionique et leur stabilité thermique (Singh et al., 2012).

De plus, ces nouveaux milieux ont connu un grand essor dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Ils ont été utilisés comme milieu réactionnel pour la catalyse homogène dans le cas de réaction d'hydrogénation en tant que solvants organiques (Bourbigou et Magna, 2002). Par exemple, Chauvin, Mussmann et Olivier, 1996 ont reporté la réaction d'hydrogénation du 1-pentène dans [BMIm][PF_6] en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Le rendement de cette réaction dans le liquide ionique est cinq fois plus élevé que celui obtenu dans l'acétone (solvant conventionnel).

D'autres applications émergentes dans les bioprocédés pour la biocatalyse ont été proposées (Y. Fan et J. Qian, 2010). Compte tenu du fait que la stabilité des

enzymes est généralement beaucoup plus élevée dans des milieux organiques que dans des solutions aqueuses, les liquides ioniques sont une bonne alternative pour la stabilisation des enzymes. Il a été reporté que l'activité de différents enzymes (thermolysine, estérase, alpha-chymotrypsine) a été bien conservée et même augmentée dans les liquides ioniques ([BMIm][PF_6]) et [BMIm][PF_4]) par rapport à celle observée dans les solvants organiques traditionnels (acétate d'éthyle et hexane) (Yang et Pan, 2005).

Actuellement, les liquides ioniques sont souvent cités pour le pré-traitement de la biomasse ligno-cellusique dans les procédés de valorisation de la biomasse. Une fois la biomasse traitée, la cellulose et l'hémicellulose sont hydrolysées en monomères de sucre qui par la suite sont convertis en alcools par des opérations de fermentation sur des plateformes biochimiques. Costa Lopes et al., 2013 ont développé une nouvelle méthode de fractionnement en utilisant l'acétate de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium)([EMIm][CH_3COO]) comme un agent de pré-traitement. La méthode mise au point a permis de convertir la paille de céréales en cellulose de grande pureté, en hémicellulose et en lignine. De plus, le liquide ionique a été recyclé.

Les liquides ioniques sont considérés comme des solvants pour la « chimie verte » car ils sont non volatiles et non-inflammables et donc non-polluants pour l'atmosphère. Ces caractéristiques les rendent plus sûrs et moins dommageables envers l'environnement que les solvants volatiles traditionnels. Cependant, plusieurs études ont démontré leur toxicité et leur pouvoir irritant. Ce comportement est généralement lié à leur décomposition en présence d'eau. Néanmoins, ils ont la potentialité de rendre les processus chimiques moins nocifs pour l'environnement en réduisant la production de déchets et la consommation d'énergie.

1.6 Fluides Supercritiques

1.6.1 Présentation

Les courbes d'équilibre de phase d'un corps pur, visibles sur le diagramme de phase en deux dimensions (pression versus température) (Figure 1.12), démontrent l'existence d'équilibre thermodynamique dans des régions correspondant à trois états physiques différents : gazeux, liquide et solide. En modulant la température et la pression, un changement d'état peut avoir lieu. Sur le diagramme de phase, les courbes d'équilibre délimitent ces changements d'état. Ces trois phases peuvent aussi coexister entre elles au point triple (P_T).

La courbe de vaporisation (liquide-gaz) présente un point d'arrêt dit point critique correspondant à un couple de pression - température. Au delà d'une certaine température et d'une certaine pression définissant le point critique (T_c, P_c), l'interface liquide/gaz disparaît et on est alors en conditions supercritiques.

Un fluide supercritique (FSC) est donc un fluide porté à une température supérieure à sa température critique et une pression supérieure à sa pression critique. Il présente alors des propriétés intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide. Le domaine

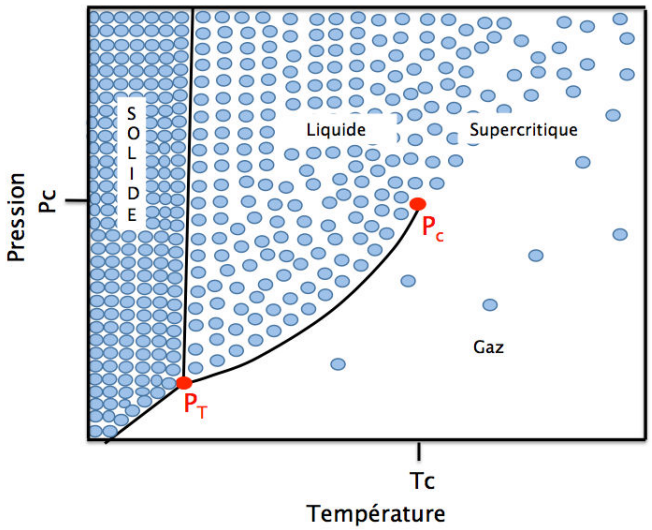


Fig. 1.12 – Diagramme de phase d'un corps de comportement classique.

de FSC est caractérisé pour la première fois en 1822, suite aux travaux menés par le physicien Cagniard de La Tour.

1.6.2 Propriétés physico-chimiques

Les FSC offrent la particularité d'avoir des propriétés ajustables non seulement en fonction de la température, mais aussi en fonction de la pression. À une température constante, une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la masse volumique et donc une augmentation de leur pouvoir solvant. À pression élevée, le fluide est relativement incompressible. Par contre, à des pressions intermédiaires proches de la pression critique, le fluide est hautement compressible et une faible augmentation de température provoque une forte diminution de la masse volumique.

Les propriétés d'un FSC dépendent de sa structure moléculaire. Les composants polaires avec de fortes forces intermoléculaires dues aux liaisons hydrogène tels que l'eau, l'ammoniac et le méthanol ont des propriétés critiques élevées par rapport à des composants apolaires comme le méthane, l'éthane et le CO_2. Les solvants avec des propriétés critiques élevées présentent des conditions de travail plus dures et des solutions d'ingénierie plus difficiles. Les principales caractéristiques de ces composants sont regroupés dans le Tableau 1.4. Le CO_2 possède la zone supercritique la plus facilement atteignable.

Le Tableau 1.5 compare les ordres de grandeur de quelques propriétés physiques du CO_2 à l'état gaz, dans la région supercritique et à l'état liquide :

— Masse volumique : Les fluides supercritiques ont une masse volumique proche de celle d'un liquide. C'est pour cela que ces fluides sont généralement utilisés en tant que solvant. Plus la masse volumique est élevée, plus le pouvoir solvant est important. La masse volumique du CO_2 supercritique augmente fortement avec la pression et diminue avec la température dans la zone proche du point

Tab. 1.4 – Points critiques de quelques fluides.

—	T_c [K]	P_c [MPa]
Dioxyde de Carbone	304,13	7,377
Éthane	305	4,9
Propane	370	4,3
Eau	647	22,1
Ammoniac	406	11,4

Tab. 1.5 – Propriétés du CO_2 liquide, supercritique et vapeur.

—	ρ [kg.m^{-3}]	μ [Pa.s]	D [cm^2.s^{-1}]
Gaz	0.6 - 2	10^{-5} - 3.10^{-4}	10^{-1} - 4.10^{-1}
Supercritique	200 - 500	10^{-5} - 3.10^{-5}	7.10^{-5}
Liquide	60 - 1600	2.10^{-4} - 3.10^{-3}	2.10^{-6} - 2.10^{-5}

critique (fluide compressible). Aux températures légèrement supérieures à la température critique, la masse volumique varie beaucoup pour de faibles variations de pression. Aux températures plus élevées ce changement est moins brusque et se manifeste à pressions plus élevées. Par conséquent, il est plus difficile de bien contrôler la masse volumique autour de la température critique.

— Viscosité : Les fluides supercritiques ont une viscosité légèrement supérieure à celle d'un gaz mais inférieure à celle des liquides. La faible viscosité améliore le transfert de matière par une meilleure pénétration en milieux poreux et elle permet de diminuer l'apport énergétique nécessaire pour déplacer le fluide.

— Diffusivité : Les fluides supercritiques ont une diffusivité supérieure à celle d'un gaz mais inférieure à celle d'un liquide. Les transferts de matière sont donc plus favorables dans des conditions supercritiques que dans un liquide. Le pouvoir solvant du CO_2 supercritique diminue avec la température en raison de la diminution de la masse volumique du fluide.

Le CO_2 supercritique (CO_2SC) est couramment employé dans la recherche et l'industrie. Ses propriétés justifient sa vaste utilisation :

— Coordonnées caractéristiques critiques facilement accessibles (T_c = 304,13 K ; P_c = 7,377 MPa) ;

— Non toxique, non inflammable, inodore et chimiquement stable et donc respectueux de l'environnement ;

— Composant apolaire. Il a un potentiel solvant pour les composés apolaires ou peu polaires. La solubilité dans le CO_2 diminue lorsque la masse molaire du composé augmente. Néanmoins, de nombreuses applications nécessitent l'utili-

sation de mélanges (ajout d'un co-solvant : composé organique de volatilité intermédiaire entre le soluté et le fluide supercritique). Ce co-solvant sert à modifier le comportement thermodynamique et à améliorer la solubilité et la sélectivité de ces composants ;
— Une élimination aisée : il redevient gazeux pour des conditions ambiantes de pression et de température. Cette propriété permet de le récupérer et de le recycler en fin de procédé.

1.6.3 Domaines d'application

Les propriétés uniques des fluides supercritiques leur donnent un intérêt grandissant dans un grand nombre d'applications. La principale application relatée sur les fluides supercritiques est la décaféination du café et du thé à l'aide de CO_2SC dans la fin des années 70 et 80. Plus tard, plusieurs procédés d'extraction et de séparation de composés organiques classiques ont été développés. L'extraction supercritique est aujourd'hui utilisée dans les domaines de l'alimentaire, de la pharmacie et de la cosmétique. Il est ainsi utilisé pour l'extraction de composés antioxydants naturels d'épices ou de plantes aromatiques (Señoráns et al., 2001, Herrero, Cifuentes et Ibañez, 2006), mais aussi pour l'extraction d'arômes comme la baie rose, le gingembre, ou la vanille (Reverchon, 1997).

Dans le domaine de la pharmacie, la génération de principe actif pharmaceutique solide par voie supercritique a reçu une attention particulière grâce à leur capacité à générer des particules de faible taille, de surface spécifique élevée et dont on peut contrôler la morphologie et le polymorphisme en vue d'améliorer la biodisponibilité (Fages et al., 2004, Jung et Perrut, 2001). La technologie des FSC comprend plusieurs types de procédés permettant de réduire la taille des particules, le fluide étant utilisé comme : solvant de pulvérisation (procédé RESS « Rapid Expansion of Supercritical Solutions »), anti-solvant de pulvérisation (procédé SAS « Supercritical Anti-Solvent ») ou soluté (procédé PGSS « Particle from Gas-Saturated Solutions »).

1.7 Conclusion

La micro technologie offre de nombreux avantages par rapport aux technologies conventionnelles. Les micro-réacteurs ont un ratio surface/volume élevé et améliore les transferts de chaleur et de masse. Ces dispositifs permettent un contrôle spatial et temporel des réactifs et des produits. Ils ont aussi un grand impact sur l'homme et son environnement. Ils permettent également de générer des gradients de concentration et d'intégrer les systèmes de mesure de manière automatisée. Par conséquent, l'utilisation de ces micro-dispositifs permet un contrôle précis des processus mis en jeu.

D'une façon générale, l'utilisation des systèmes microfluidiques présente les avantages suivants :
— Un traitement plus précis et efficace ;
— Un contrôle des réactions rapides en raison de la réduction des temps caractéristiques ;

- Une économie due à la réduction de la consommation des matières premières ou réactifs ;
- Une opération sûre qui respecte l'environnement ;
- Une amélioration des transferts de masse et de chaleur en raison du grand ratio surface/volume important (Marre et Jensen, 2010, Zhao, He, S. Z. Qiao et al., 2011, Chan, Alivisatos et Mathies, 2005).

La mise en place d'écoulement diphasique en micro-réacteurs est une alternative à la micro technologie. Elle permet un bon contrôle du système et permet de considérer chaque bulle générée dans le système comme une structure indépendante transportée à vitesse constante.

Plusieurs régimes d'écoulement peuvent apparaître dans les micro-dispositifs : écoulement stratifié, annulaire et dispersé. Ces différents régimes dépendent : des propriétés des fluides, de la vitesse d'écoulement et de la géométrie du micro-dispositif. Le modèle d'écoulement dominant dans le domaine de la microfluidique est l'écoulement dispersé nommé écoulement intermittent (Taylor/plug flow). Ce type d'écoulement présente certaines caractéristiques :

- Une occurrence périodique des bulles/gouttes avec un diamètre équivalent plus grand que le diamètre intérieur du micro-canal ;
- La formation d'un film mince entre la paroi et la phase dispersée ;
- Une convection forcée instaurée dans les tronçons de la phase continue grâce au gradients de vitesse entre la bulle et le film.

Les liquides ioniques (LI) et les fluides supercritiques, plus particulièrement le CO_2SC (T_c = 304,13 K, P_c = 7,377 MPa) ont été décrits comme des solvants propres pour les procédés chimiques. La polyvalence des liquides ioniques permettent d'élaborer différentes applications dans le domaine de l'électrochimique, de la synthèse organique et dans les bioprocédés entre autres. Les fluides supercritiques ont été cités comme des fluides capables d'innover les procédés classiques d'extraction, de séparation et de génération de particules.

La combinaison du 1-butyl-3-méthyl-imidazolium hexafluorophosphate et du CO_2-SC donne un comportement diphasique intéressant. Le chapitre suivant est consacré au développement d'un micro-dispositif capable de supporter les hautes pressions (<25 MPa) et donc de permettre l'accès à la microfluidique supercritique. Une fois le micro-dispositif et le micro-système conçus, le comportement du système diphasique d'intérêt est mené dans le chapitre 3. Le chapitre 4 est consacré au développement d'un modèle de transfert de matière à partir des observations du comportement du système diphasique en question.

2

Matériel et méthodes

Sommaire

2.1 Fabrication de systèmes microfluidiques sous pression . 38
2.2 Fabrication du micro-dispositif coaxial 51
2.3 Montage expérimental à haute pression 59
2.4 Système optique 61
2.5 Système de traitement des images 64
2.6 Conclusion 71

Ce chapitre présente la méthodologie adoptée afin de développer un dispositif microfluidique sous pression. Tout d'abord, l'état de l'art sur la fabrication de ces systèmes microfluidiques est présenté. Cette partie est dédiée à la présentation des méthodologies et matériels adoptés par différents travaux qui ont employé la microtechnologie afin d'étudier des procédés sous pression. Un intérêt particulier est porté sur les avantages et les inconvénients des méthodes courantes.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les étapes de fabrication du micro-dispositif (résistant à la pression et à base de capillaires) qui ont été développé pendant ces travaux. Les stratégies appliquées surmontent la limitation de l'accès optique et de toutes les instabilités rapportées par les connexions microfluidiques à haute pression.

La troisième partie porte sur le développement du montage expérimental qui permet d'établir un écoulement diphasique sous pression stable et de contrôler les conditions de pression et de température du système étudié. Les quatrième et cinquième parties sont dédiées respectivement à la description du système optique adopté et au traitement d'image développé afin de calculer les variables géométriques globales caractéristiques d'un écoulement diphasique en micro-capillaire.

2.1 Fabrication de systèmes microfluidiques sous pression

La fabrication de micro-systèmes dépend principalement des propriétés intrinsèques du matériau (nature de la surface, conductivité thermique, propriétés électriques et caractéristiques optiques) et aussi des conditions opératoires du système (température et pression) (McDonald et al., 2000, Brandner, 2008). Pour les systèmes microfluidiques sous pression le principal challenge est de développer une méthodologie de fabrication capable de supporter les conditions de pression et aussi de température désirées sans détruire le micro-système.

Actuellement les micro-dispositifs peuvent être préparés à partir d'une grande variété de matériaux avec des tailles de canaux s'étalant de 100 μm à 1000 μm. On peut notamment citer : les micro-dispositifs en polymères (PDMS - Polydimethylsiloxane, THV - fluorure de vinylidène, PFA - Perfluoroalkoxy, PEEK - Polyether ether ketone), en métal (acier inoxydable et Hastelloy), en Silicium/Verre ou en Verre/Verre, et finalement en capillaires de silice fondue ou en quartz. Cependant, les micro-dispositifs sous pression utilisent principalement la technologie de fabrication pour les micro systèmes en Silicium/Verre, en métal et en capillaire. Le tableau 2.1.3 page 48 résume les conditions, les caractéristiques des micro-dispositifs et les applications des micro-systèmes sous pression selon différents auteurs.

2.1.1 Systèmes microfluidiques sous pression en Silicium/Verre

Le silicium est l'élément le plus abondant après l'oxygène dans la croûte terrestre. Cet élément amorphe est obtenu par réduction du sable (SiO_2) avec du carbone. Il ne réagit pas en présence d'oxygène, d'eau ou d'acide (à l'exception de l'acide fluorhydrique) mais se dissout en milieu alcalin chaud. Le principal avantage du silicium est la possibilité d'appliquer des opérations de micro-usinage jusqu'à une échelle inférieure au micron grâce à leur propriétés mécaniques excellentes (Ladeveze, 2005). Trachsel, Hutter et Rohr, 2008 ont cité les avantages de ce matériau pour la fabrication de micro-dispositifs sous pression :

- Il existe une connaissance approfondie sur les techniques de micro-fabrication pour le silicium.
- Les propriétés mécaniques du silicium mono-cristallin sont favorables pour les applications à haute température et pression (température de transition vitreuse d'approximativement 1100 K et une contrainte à la rupture de 1000 MPa à 308 K).
- Le silicium possède une conductivité thermique élevée.

La méthodologie de fabrication utilisée pour les micro-dispositifs sous pression en verre prend en compte trois étapes principales : la photolithographie pour créer le motif de base à partir d'une résine et d'un substrat de silicium, la gravure pour définir la géométrie de canalisation souhaitée et une étape de scellement (fixation chimique entre les plaques) (Tiggelaar et al., 2007, Trachsel, Hutter et Rohr, 2008, Marre, Adamo et al., 2010). Ces étapes sont illustrées dans la figure 2.1 page suivante.

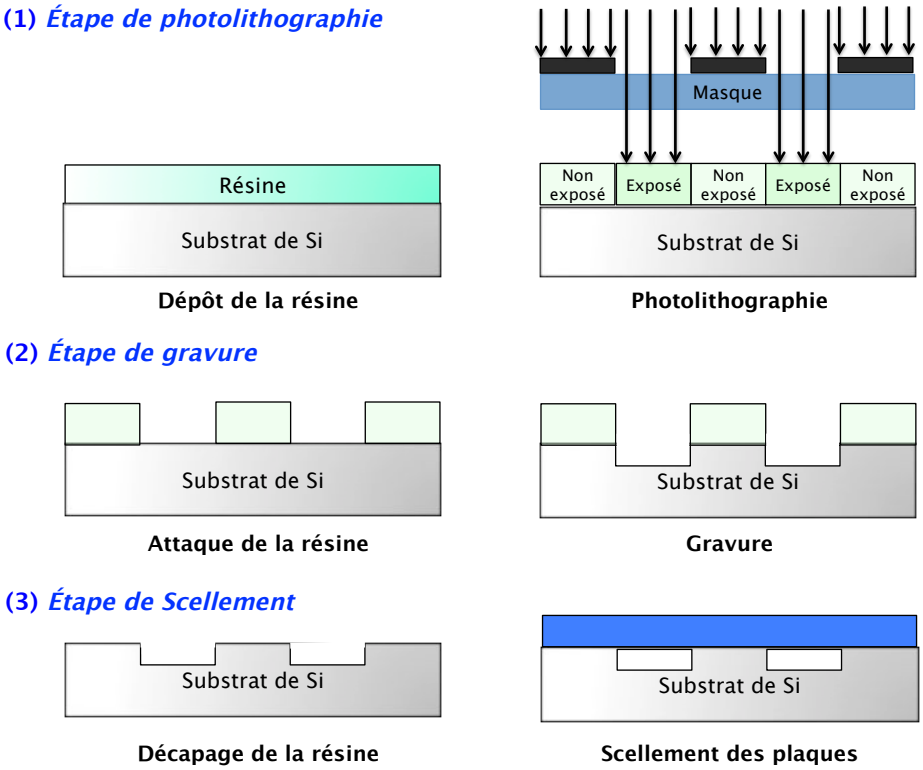


Fig. 2.1 – Étapes de conception d'un micro-dispositif sur support de silicium.

Étape de photolithographie :

Le procédé de photolithographie, commun à plusieurs techniques de gravure de volume ou de surface, permet de reproduire un motif désiré sur un substrat de verre ou de silicium pour définir la zone délimitant de la gravure (McCreedy, 2000).

Un promoteur d'adhérence est préalablement déposé sur le substrat de silicium avant la déposition d'une couche de résine. La résine photosensible aux rayonnements ultraviolets est déposée uniformément par centrifugation sur le substrat de silicium par un disque tournant. Le temps et la vitesse de rotation sont contrôlés afin d'obtenir une épaisseur souhaitée. L'ensemble du substrat de silicium et de la résine sont ensuite précuits sur une plaque chauffante afin d'évaporer les solvants piégés.

La résine peut être du type positif ou négatif, selon l'objectif désiré (répliques positifs : motifs de canaux en creux ou négatifs : motifs des canaux en relief). Ensuite, le masque de la photogravure est aligné au dessus du substrat de silicium et de la couche de résine.

La procédure de la mise en place de la résine sert de protection pour l'étape de gravure du silicium. Pour cette étape, un masque pour la photogravure est aligné au dessus du substrat de silicium et de la couche de résine. Une insolation, par rayonnement ultraviolet à travers les zones transparentes du masque est réalisée pour réticuler la résine. À l'issue de l'insolation, la résine est de nouveau cuite afin de figer les motifs. Le dépôt métallique sur le masque étant totalement opaque, seule

la résine visible à partir des parties transparentes du masque est modifié. Les zones exposées sont ensuite dissoutes dans un bain de propylène glycol de méthyl éther acétate (PGMEA) sous agitation afin de dissoudre la partie de la résine non réticulée.

Étape de gravure du silicium :

L'étape de gravure définira la forme des canaux. Cette étape peut être réalisée par des méthodes isotropes ou anisotropes, que ce soit en milieu humide ou dans des modes de gravure à sec (Oosterbroek et al., 2000). La gravure faite de façon isotrope génère des canaux de forme sphérique car la vitesse de gravure est identique dans toutes les directions de l'espace. Quant à la gravure anisotrope, elle peut générer des canaux triangulaires (deux vitesses de gravure) ou trapézoïdaux (plusieurs vitesses de gravure dans des directions spécifiques).

La gravure ionique réactive à sec (DRIE : Deep Reactive Ion Etching) est la méthodologie la plus couramment utilisée pour la fabrication de micro-dispositifs sur des surfaces de silicium/verre (Trachsel, Hutter et Rohr, 2008, Marre, Adamo et al., 2010, Assmann, Kaiser et Rudolf von Rohr, 2012a). Le principe de cette technique est l'alternance d'une étape de gravure par bombardement d'un plasma de gravure et d'un plasma de protection. La couche de protection ne résiste pas à l'attaque directe des ions mais est suffisante pour limiter la gravure latérale grâce à des réflexions. La gravure en milieu humide a été utilisée par Tiggelaar et al., 2007 afin de reproduire des canaux de forme sphérique de façon isotrope sur une superficie de verre. La surface de la puce est alors plongée dans une solution d'acide fluorhydrique qui n'attaquera pas la résine, mais uniquement le verre. La durée du bain déterminera la profondeur des canaux obtenus.

Étape de Scellement :

Le dernier aspect technique de cette méthode de fabrication est le scellement de la plaque de silicium avec la plaque de verre borosilicatée (Pyrex®, Borofloat®). Les techniques les plus utilisées sont la soudure anodique (anodic bonding) et la diffusion thermique (fusion bonding). La première technique consiste à mettre en contact à haute température (400 °C) la plaque de silicium et la plaque de verre, puis à appliquer une différence de potentiel de plusieurs centaines de volts entre elles. La deuxième consiste à chauffer les deux plaques en verre au-dessus de la température de transition vitreuse. Une fois revenues à température ambiante, les couches superficielles des deux substrats ont fusionné, ce qui assure l'étanchéité du système. Cette technique nécessite l'utilisation de matériaux ayant un même coefficient d'expansion thermique et un bon état de surface.

Du fait de ses propriétés, un grand intérêt a été porté aux puces en Silicium-Verre dans les applications microfluidiques sous pression. Par exemple, Trachsel, Hutter et Rohr, 2008 ont utilisé ce type de micro-dispositif afin d'étudier l'influence de la pression et de la température sur la réaction d'hydrogénation du cyclohexène en utilisant le CO_2 supercritique. Le micro-dispositif est présenté dans la figure 2.2 page suivante (B). Le comportement du mélange et ses caractéristiques hydrodynamiques ont aussi été étudiés. Ce type de dispositif a été également employé par Assmann, Kaiser et Rudolf von Rohr, 2012b afin d'observer l'influence de la pression (80 - 110 bar) sur l'extraction de la vanilline à partir d'une solution aqueuse avec du CO_2 supercritique. Ces mêmes auteurs (Assmann, Werhan et al., 2013) ont travaillé sur l'extraction avec du CO_2 supercritique (une étape de purification) de produits d'oxydation de la lignine (cf. figure 2.2 page suivante (A)).

Ces micro-dispositifs sont connectés à l'environnement extérieur par différents types de connections. Il existe deux méthodes pour réaliser les connections sur des micro-puces : les connections permanentes ou les connections modulaires (interchangeables). Pour les connections permanentes, l'application de colles époxydes (Araldite Rapid et Loctite) entre la puce et les capillaires en silice fondue a été rapportée (Tiggelaar et al., 2007) (cf. figure 2.3 (A)). Ce type de connectivité doit être méticuleusement réalisée afin d'éviter le remplissage des capillaires et/ou de la micropuce. Les soudures en verre ou en métal sont des exemples des connections permanentes. La soudure est réalisée à partir de la déposition de couches métalliques sur la puce afin d'assurer le soudage (Trachsel, Hutter et Rohr, 2008) (cf. figure 2.3(B)). Cette procédure associe des étapes supplémentaires à la méthodologie de fabrication du micro-dispositif. Elles sont généralement compliquées. Les connections non permanentes telles que l'utilisation de pièces de compression sont également employées (cf. figure 2.3 page suivante(C)). Ces connexions modulaires sont constituées de pièces réutilisables comme un boîtier dans lequel un micro-dispositif est intégré. Un des enjeux pour ce type de connections est de vérifier l'étanchéité des joints toriques du système et de sa résistance mécanique face à la pression.

Les puces en Silicium/Verre ou en Verre/Verre permettent de créer des micro-dispositifs avec de fortes performances au niveau thermique et avec une grande résistance aux fortes pressions (jusqu'à 40 MPa et 673 K) . Ces dispositifs permettent également d'avoir un accès optique au niveau des micro-canaux. Cependant, la méthodologie de fabrication fait intervenir plusieurs étapes qui sont complexes. Ceci peut expliquer le coût de fabrication particulièrement élevé de ces micro-dispositifs. La réutilisation d'un même dispositif nécessite aussi un lavage méticuleux entre chaque utilisation. De plus, dans le cas de la génération de particules, le blocage non désiré du système peut rendre la puce complètement inutilisable (Ildefonso, Candoni et Veesler, 2012). Au delà des problèmes internes, un des principaux inconvénients pour la fabrication de puce en Silicium/verre est de gérer l'interface entre le macro et le micro environnement (« world-to-chip interface »). Les connexions de composants du système doit permettre d'attacher le micro-dispositif de forme mécaniquement stable et étanche. La création des connexions utilisées ajoute une étape complexe à la procédure de fabrication. (Tiggelaar et al., 2007, Trachsel, Hutter et Rohr, 2008, Trachsel, Tidona et al., 2009, Verboom, 2009).

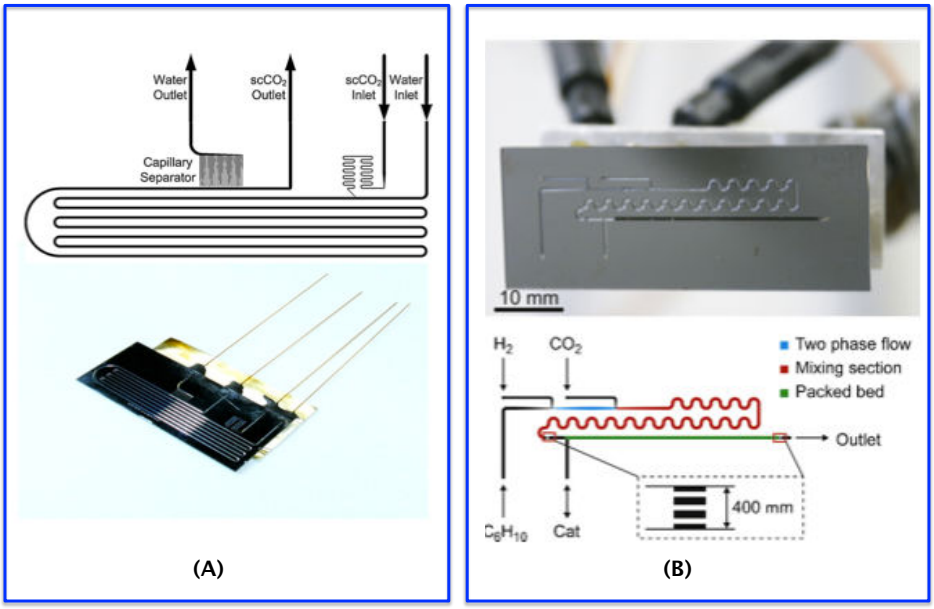


Fig. 2.2 – Exemple de micro-réacteurs en Silicium/Verre : (A) Application de ce type de micro-système dans le domaine de l'extraction d'un aldéhyde aromatique (vanilline) avec le CO_2 supercritique Assmann, Kaiser et Rudolf von Rohr, 2012b. (B) Micro réacteur pour l'investigation de l'hydrogénation du cyclohexène en utilisant du CO_2 supercritique comme solvant Trachsel, Hutter et Rohr, 2008.

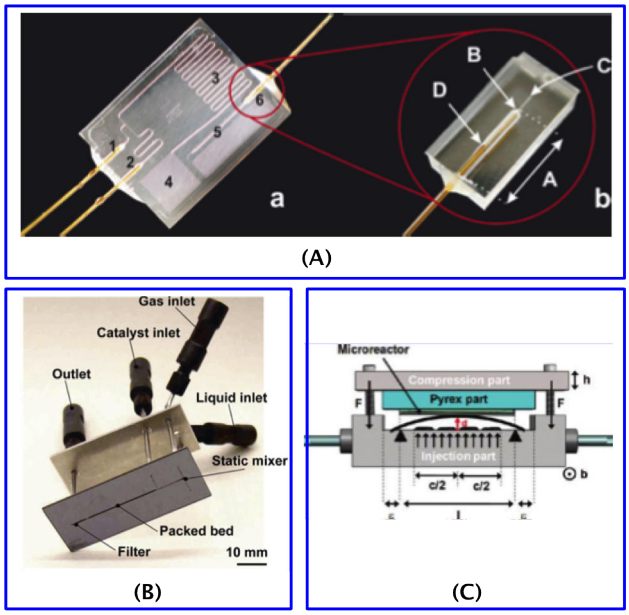


Fig. 2.3 – Types de connections pour les puces en Silicium/Verre : (A) Application de colles époxydes (Tiggelaar et al., 2007 ; (B) Connections à partir de soudures de tubes en en acier inoxydable (Trachsel, Hutter et Rohr, 2008 ; (C) Micro-dispositif connecté par de pièce de compression (Marre, Adamo et al., 2010).

2.1.2 Systèmes microfluidiques sous pression en Métal

Les métaux et les alliages métalliques sont les matériaux les plus souvent utilisés pour la conception de dispositifs en génie des procédés. Ces matériaux ont été choisis dans les applications microfluidiques grâce à leur compatibilité chimique et à la leur résistance thermique élevée. Ils ont été également utilisés dans le domaine de la microfluidique sous pression principalement pour la gazéification de la biomasse en utilisant de l'eau supercritique (Goodwin et Rorrer, 2010) ou pour la synthèse organique (Razzaq, Glasnov et Kappe, 2009b).

L'acier inoxydable et l'Hastelloy ont été choisis pour la conception de ces micro-dispositifs sous pression. Le premier est un alliage d'acier (de fer et de carbone) à base de chrome et de nickel qui peut résister à la corrosion en milieu acide et alcalin dans des conditions atmosphériques et à des températures et des pressions élevées. De plus, la majorité des aciers inoxydables peuvent être coupés, soudés, usinés et fabriqués facilement. L'Hastelloy de la même façon que l'acier inoxydable est un super alliage métallique contenant principalement du nickel, mais aussi plusieurs métaux comme le chrome, le magnésium, le fer et le titane. Ses propriétés mécaniques sont comparables à celles de l'acier inoxydable.

Ces micro-systèmes à hautes pression et température sont fabriqués à partir des tubes en acier inoxydable ou Hastelloy (disposés sous forme de serpentin) (Goodwin et Rorrer, 2010, Razzaq, Glasnov et Kappe, 2009b). Ces micro-réacteurs tubulaires de diamètre et de longueur bien spécifiques sont souvent incorporés dans un échangeur de chaleur destiné à maintenir une température de réaction constante (cf. figure 2.4 page suivante (A)).

Une configuration plus particulière utilisant l'Hastelloy comme matériau a été également rapportée. Ce micro réacteur est constitué de 14 micro-canaux rectangulaires parallèles intégrés par empilement, alignement et soudage par diffusion entre deux plaques collectrices (échangeur de chaleur) (cf. figure 2.4 page suivante(B)). Le soudage par diffusion est un procédé d'assemblage à l'état solide recouvrant une famille de procédés qui reposent sur la diffusion pour l'établissement de liaisons fortes entre deux pièces métalliques. Cette technique consiste à appliquer une force à chaud sur les pièces à souder pendant un temps donné. Grâce à de petites distances atomiques nécessaires à la formation de liaisons entre les surfaces d'assemblage, la préparation de surface doit être minutieuse. Il est donc essentiel de prendre en considération la rugosité, le parallélisme et la pureté de surface (Goodwin, 2010, Goodwin et Rorrer, 2011).

L'utilisation de la deuxième configuration a démontré des avantages par rapport au micro-réacteur tubulaire en termes d'échange de chaleur. Il est amélioré grâce au rapport surface-volume plus élevé. Par exemple, Goodwin et Rorrer, 2010 ont démontré que le coefficient d'échange pour la deuxième configuration est presque cinq fois plus grand que celui comparé à celle du micro-réacteur tubulaire. Le temps de séjour pour la conversion de composants organiques (xylose, mélange de xylose/phénol et glucose) en gaz riche en hydrogène est donc plus petit.

Ces dispositifs sont donc créés à partir de ces deux alliages. Les techniques de fabrication utilisant l'acier inoxydable et l'Hastelloy ont prouvé leur valeur grâce

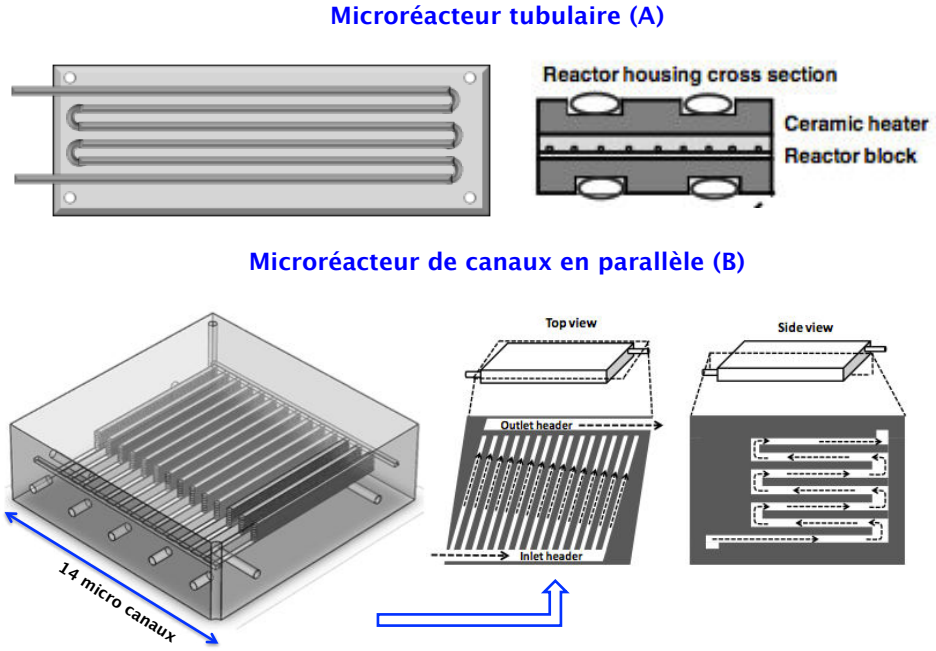


Fig. 2.4 – Configurations du micro-réacteur tubulaire (A) et du micro-réacteur en parallèle (B) pour la gazéification de composites organiques développé par Goodwin, 2010.

à des applications dans le domaine de la microfluidique en termes de résistances mécanique et thermique. Ces micro-systèmes permettent, par exemple, d'étudier les systèmes utilisant de l'eau supercritique donc les conditions de température et pression (647 K et 21,8 MPa) bien supérieures à celles du CO_2 supercritique (304 K et 7,38 MPa). Mais la restriction à l'accès optique supprime la possibilité d'observer, d'étudier et d'exploiter le comportement d'un processus continu pendant le temps de manipulation désiré.

2.1.3 Systèmes microfluidiques sous pression à base de capillaires

Les capillaires sont globalement définis comme de simples tubes de petit diamètre. Zhao, He, S. Qiao et al., 2011 ont défini un micro-dispositif à base de capillaires comme un réacteur tubulaire à échelle réduite. La taille de la section transversale de la conduite de l'écoulement doit être au niveau du micron.

Ce type de micro-dispositif a montré plusieurs avantages par rapport à d'autres types de technologie pour le développement de micro-systèmes tels que la simplicité, la grande flexibilité et la facilité de fabrication et d'exploitation. En plus, ils possèdent une hydrodynamique connue et une manipulation facile des paramètres de fonctionnement.

Ces capillaires sont fabriqués à partir de verre de silice, d'acier inoxydable ou de polymère. Les capillaires en polymère ne peuvent pas avoir une application dans le domaine de la microfluidique sous pression car ce type de matériel présente une

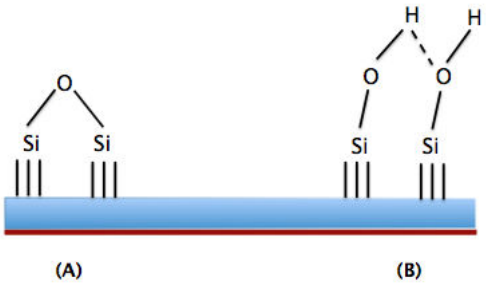


Fig. 2.5 – Surface intérieure du capillaire en silice fondue. (A) surface intérieure riche en ponts siloxanes et (B) groupes fonctionnels de silanol.

faible résistance aux hautes températures et pressions comme évoqué précédemment. Les capillaires en acier inoxydable et en Hastelloy utilisés ont été abordés dans la section sur les systèmes microfluidiques sous pression en métal. Les capillaires en silice fondue ou en quartz ont été également utilisés pour accéder à la microfluidique sous pression (Benito-Lopez et al., 2005, Razzaq, Glasnov et Kappe, 2009a, Marre, Aymonier et al., 2009, Luther et Braeuer, 2012, Maharrey et Miller, 2001).

Les capillaires en silice fondue sont disponibles commercialement avec des symétries carrés ou cylindriques. Ils existent dans une gamme de diamètres intérieurs allant de 1 à 2000 μm. Ces capillaires sont synthétisés par oxydation thermique du tétrachlorure de silicium de haute pureté avec une flamme produite par la combustion d'hydrogène et d'oxygène. Une fois le dioxyde de silicium formé, il est déposé sur une préforme tubulaire qui fournira la matière primaire. Des tubes similaires sont aussi manufacturés en quartz naturel ou verre borosilicaté selon le type de d'application souhaité. La majorité de ces capillaires disposent d'un revêtement de polyimide afin de les protéger contre l'humidité ou l'abrasion, et aussi d'améliorer leur flexibilité.

La surface intérieure du capillaire en silice fondue peut être considérée inerte grâce à la faible teneur en impuretés. Le capillaire est chauffé au dessus de 1500°C pendant sa conception. De cette manière, l'eau qui peut être absorbée chimiquement ou physiquement à sa surface est complètement éliminée. Il en résulte une surface intérieure riche en ponts siloxanes (Si-O-Si) (cf. figure 2.5 (A)). Une fois le capillaire ouvert à l'atmosphère humide ou rincé avec une solution aqueuse ces ponts siloxane vont réagir avec les molécules d'eau. L'incorporation chimique de cette molécule sur la surface résulte en la formation de groupes fonctionnels silanol. Ces groupes forment une surface polaire qui absorbe facilement les molécules d'eau, ainsi que d'autres composés polaires (cf. figure 2.5 (B)). Dans les dispositifs microfluidiques, les modifications des propriétés d'interface entre les phases et les surfaces solides influencent fortement les morphologies d'écoulement multiphasiques (Cubaud, Ulmanella et Ho, 2006). Ainsi, connaissant le type d'application souhaitée, un traitement de surface pour rendre le capillaire hydrophobe peut être primordial.

Les capillaires en silice fondue ont été identifiés comme outil permettant d'accéder aux pressions plus élevées dans la microfluidique. Pour la synthèse organique, Benito-Lopez et al., 2005 ont utilisé un capillaire en silice fondue placé dans un tube d'acier

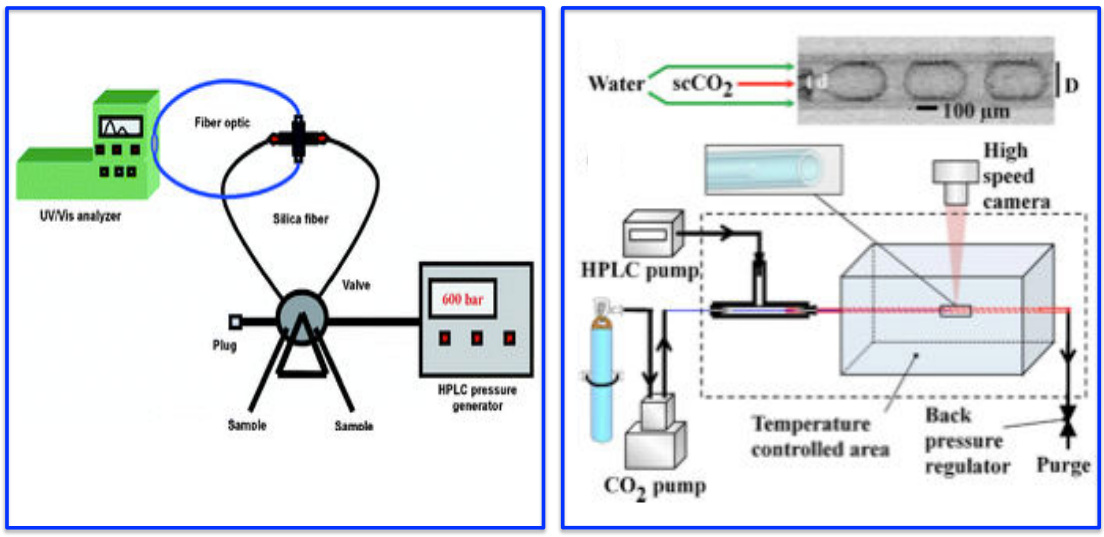


Fig. 2.6 – Exemples d'application de micro-dispositifs à base de capillaire en silice fondue : (A) Montage expérimental pour le suivi en ligne de réactions chimiques (Benito-Lopez et al., 2005) ; (B) Montage expérimental pour l'observation de la transition d'un jet et un régime de gouttes (Marre, Aymonier et al., 2009).

inoxydable afin d'étudier des réactions organiques, comme la réaction de substitution aromatique de l'halogène. Une pompe HPLC a été utilisée comme générateur de pression. Dans ce type de configuration, le produit formé a été suivi en ligne à l'aide d'un spectrophotomètre UV auquel les micro-dispositifs ont été directement connectés. Le montage expérimental de ce système est montré dans la figure 2.6 (A). Maharrey et Miller, 2001 ont étudié l'oxydation de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène dans l'eau supercritique dans un capillaire en quartz immergé dans un tube de tantale.

Les capillaires en silice fondue assemblés de forme coaxial ont été également utilisés afin d'accéder à la microfluidique sous pression. Marre, Aymonier et al., 2009 ont démontré les transitions entre un régime de jet et un régime de gouttes à partir de l'observation d'un système biphasique entre de l'eau et du CO_2 supercritique (cf. figure 2.6). Les fluides ont été injectés dans le micro-dispositif par des pompes à haute pression et la pression dans le système a été contrôlée par un déverseur « back pressure regulator » connecté à la sortie du micro-dispositif. Afin de contrôler la température, les capillaires ont été placés dans un bain thermostaté et le comportement de l'écoulement a été observé par une caméra rapide.

Roig et al., 2011 ont utilisé un système de flux coaxiaux pour synthétiser des nanoparticules de oxyde de zinc (ZnO) en milieu éthanol supercritique afin d'améliorer des caractéristiques morphologiques du solide. Luther et Braeuer, 2012 ont choisi de démontrer le potentiel de la microfluidique sous pression à partir de l'analyse du comportement diphasique d'émulsions afin de faire une étude du procédé d'extraction (Supercritical fluid extration of emulsions - SFEE). Les observations ont été réalisées à partir de la combinaison de trois types de capillaires en silice fondue afin de

comprendre le comportement du système.

En conclusion, l'emploi des capillaires en silice comme base pour une étude de la microfluidique sous pression a été rapportée plusieurs fois dans la littérature. Ce type de matériel a démontré des avantages par rapport à d'autres types de micro-systèmes grâce à sa simplicité, son faible coût et la possibilité d'intégrer l'accès optique. Malgré tous les avantages et applications, antérieurs à ce travail de thèse, aucune étude sur la méthodologie de fabrication de micro-dispositifs sous pression à base de capillaires en silice fondue n'a été rapportée ou détaillée. De la même manière, la façon de connecter le micro-dispositif à son environnement extérieur n'a jamais été présentée.

Tab. 2.1 – Application de la microfluidique sous pression

Conditions T_{max} et P_{max}	Taille Caractéristique	Type de connections	Accès optique	Application	Référence
Silicium / Verre					
T_{max} : 50 °C P_{max} : 9 MPa	Largeur : 200 μm Profondeur : 100 μm Longueur : 400 mm	–	Non	Réaction d'hydrogénation	Koboyashi *et al.*. 2005
T_{max} : 100 °C P_{max} : 40 MPa	Largeur : 20 μm Profondeur : 5 μm Longueur : 200 mm	Collage époxy	Oui	Formation d'acide benzylmethylcarbamique par réaction du N-benzylméthylamine et du CO_2	Tiggelaar M.R. *et al.*. 2006
T_{max} : 270 °C P_{max} : 5 MPa	Largeur : 400 μm Profondeur : 240 μm Longueur : 1000 mm	Soudure métallique	Oui	Réaction d'hydrogénation	Traschel F. *et al.*. 2008
T_{max} : 80 °C P_{max} : 14 MPa	Largeur : 400 μm Profondeur : 300 μm Longueur : 35 mm	Pièce de compression	Oui	Synthèse de CdSe	Marre S. *et al.*. 2008
T_{max} : 50 °C P_{max} : 14 MPa	Largeur : 400 μm Profondeur : 300 μm Longueur : 65 mm	Soudure métallique	Oui	Réaction d'hydrogénation	Traschel F S. *et al.*. 2009
T_{max} : 400 °C P_{max} : 25 MPa	Largeur : 100 - 400 μm Profondeur : 100 - 300 μm Longueur : 1 - 1000 mm	Pièce de compression	Oui	Procédé d'oxydation de l'eau - Diagramme de phase	Marre S. *et al.*. 2010
T_{max} : 400 °C P_{max} : 25 MPa	Largeur : 200 μm Profondeur : 100 μm Longueur : 1000 mm	Pièce de compression	Oui	Étude de la solubilité du CO_2 dans l'eau	Liu N. *et al.*. 2010

Conditions T_{max} et P_{max}	Taille Caractéristique	Type de connections	Accès optique	Application	Référence
T_{max} :50°C P_{max} : 14 MPa	Largeur : 80 μm Profondeur : 300 μm Longueur : 349 mm	Collage époxy	Oui	Extraction supercritique de la vanilline	Assmann N. *et al.*. 2012
T_{max} : 50°C P_{max} : 13 MPa	Largeur : 300 μm Profondeur : 302 μm Longueur : 336 mm	Collage époxy	Oui	Extraction supercritique des produits d'oxydation de lignine	Assmann N. *et al.*. 2013
Métal					
T_{max} : 350°C P_{max} : 20 MPa	Micro-réacteur tubulaire (tubes en acier inoxydable) D_I : 1000 μm longueur : 2000 mm	Connectiques HPLC	Non	Synthèse organique	Razzaq T. *et al.*. 2009
T_{max} : 650°C P_{max} : 25 MPa	Micro-réacteur tubulaire (tubes en acier inoxydable) D_I : 508 μm longueur : 2000 mm	Connectiques HPLC	Non	Étude de la gazéification de la biomasse en utilisant de l'eau supercritique	Goodwin T. *et al.*. 2009 Goodwin T. *et al.*. 2010
T_{max} : 750°C P_{max} : 25 MPa	Micro-réacteur de canaux en parallèle (Hastelloy -C - 276) D_I : 762 μm longueur : 2000 mm	Connectiques HPLC	Non	Étude de la gazéification de la biomasse en utilisant l'eau supercritique	Goodwin T. *et al.*. 2010 Goodwin T. *et al.*. 2011
Capillaires					
T_{max} : 530°C P_{max} : 25 MPa	D_I : 750 μm longueur : 330 mm	Connectiques HPLC	Non	Oxydation de l'acide acétique par l'eau supercritique	Maharrey S. P. *et al.*. 2001

Conditions T_{max} et P_{max}	Taille Caractéristique	Type de connections	Accès optique	Application	Référence
T_{max} : – P_{max} : 60 MPa	Volume de 3 μL	Connectiques HPLC	Non	Influence de la pression sur les réactions organiques	Benito Lopes F. *et al.*. 2005
T_{max} : 50°C P_{max} : 25 MPa	D_I : 250 μm longueur : 1000 mm	–	Oui	Étude de la transition entre un régime de jet et un régime de gouttes CO_2SC/eau	Marre S. *et al.*. 2009
T_{max} : 250°C P_{max} : 8 MPa	D_I : 250 μm longueur : 1000 mm	–	Oui	Synthèse de particules de ZnO	Roing Y. *et al.*. 2011
T_{max} : 38°C P_{max} : 8,5 MPa	D_I : 550 μm longueur : 215 mm	–	Oui	Étude qualitative par extraction avec du CO_2 SC	Luther K. S. *et al.*. 2012

2.2 Fabrication du micro-dispositif coaxial

Cette partie est consacrée aux étapes de fabrication du micro-dispositif sous pression. La fabrication et le design développés dans ce travail concerne la technologie à base de capillaires. Ainsi, deux types de design ont été réalisés. Le premier design a été développé afin d'effectuer des mesures de transfert de matière dans le cas d'un binaire CO_2 supercritique/liquide ionique (1- butyl-3-méthyl-imidazolium hexafluorophosphate). Ce dispositif possède une configuration en spirale (MDS) du capillaire permettant de faire une adaptation de sa longueur jusqu'à trois mètres. La deuxième configuration a été conçue en vue de la génération de particules. Ce dernier est constitué d'un capillaire droit de 375 mm de longueur. Il est nommé : MDD.

Trois étapes de fabrication sont nécessaires afin d'obtenir ces deux types de micro-dispositifs :

1. Configuration du châssis ;
2. Assemblage des micro-composants sur le châssis ;
3. Application de la résine sur les micro-composants.

2.2.1 Matériels

Les différents matériaux et composants sont données :

— **Plaque de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), verre acrylique** (fournie par ABAQUEPLAST, France) avec des dimensions de 250 x 100 x 15 mm pour le micro-dispositif en spirale et de 250 x 120 x 20 mm pour le droit. Le PMMA est un polymère thermoplastique transparent qui assure une excellente transparence et possède des applications potentielles dans des dispositifs optiques.

— **Deux types de capillaires en silice fondue** fournis par la société Polymicro, USA. Ces deux capillaires sont disposés de façon coaxiale. Le capillaire intérieur est cylindrique avec un diamètre intérieur D_I égal à 100 ± 4 μm et le diamètre extérieur D_E de 164 ± 6 μm. Le capillaire extérieur est également cylindrique avec un D_I égal à 536 ± 6 μm et un D_E de 665 ± 15 μm. Ces capillaires sont recouverts d'une gaine protectrice en polyimide qui leur offre solidité et flexibilité. De plus, cette gaine protège le capillaire contre les conditions environnementales, en particulier l'humidité et l'abrasion, et permet de réduire le risque de rupture.

— **Une résine époxy parfaitement transparente** (EP 601-LV, POLYTEC, France) a été utilisée. Les deux composants de la résine sont mélangés dans un rapport précis qui est détaillé dans les instructions du fabricant. La combinaison de la masse totale est de 150 g pour le micro-dispositif en spirale et de 95 g pour le micro-dispositif droit.

— **Trois raccords en acier inoxydable** (Upchurch Scientific, USA). Deux jonctions simple (U-428) et une jonction en T (U-402).

— **Trois tubes (1/16") en acier inoxydable** de 180, 150 et 100 mm de longueur avec un diamètre extérieur D_E de 1,59 mm et un diamètre intérieur D_I de 0,6 mm sont nécessaires pour le MDS et trois tubes de même dimension de 60 mm pour le MDD.

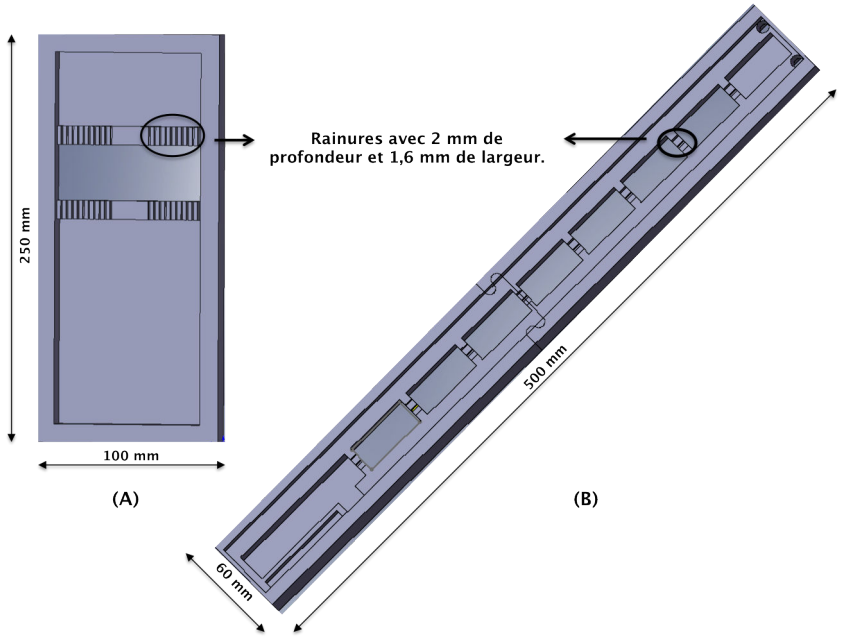


Fig. 2.7 – Configuration du châssis en PMMA (A) Configuration pour le micro-dispositif en spirale et (B) Configuration pour le micro-dispositif droit.

2.2.2 Étapes de fabrication

Configuration du Châssis

La fabrication du châssis est la première étape dans la conception du micro-dispositif. Ce support est conçu comme base afin d'accueillir tous les composants du micro-système. Dans cette optique, une partie a été préalablement configurée pour le positionnement du capillaire en silice fondue.

Pour les premiers micro-dispositifs, les châssis ont été fabriqués manuellement. Cependant, cette méthode demande un temps de travail relativement long et avec un résultat final non satisfaisant. Par la suite un microgravеur CharlyRobot-4U a été utilisé afin d'optimiser la configuration du châssis et d'obtenir des supports micro-gravés. Les configurations de ces supports pour les deux types de micro-dispositifs sont montrées dans la figure 2.7.

Le microgravеur est associé à trois logiciels :

- Un logiciel (SOLIDWORKS) sur lequel les dimensions exactes de la configuration désirée sont dessinées.
- Un logiciel (MAYKA) qui calcule le parcours de la fraise sur le prototype de la pièce désignée.
- un logiciel de pilotage (GPPILOTE) qui une fois les coordonnées renseignées assure la gravure du substrat automatiquement.

Les gravures sont réalisées sur des plaques de PMMA. Différentes opérations d'usinage sont menées : le balayage, la finition et le contournage. Il existe une large gamme de fraises (différents diamètres et géométries) pour réaliser des gravures différentes en

Tab. 2.2 – Types de fraises utilisées

Type de Fraise	Application
10 mm	Balayages et contournages de plaques
3 mm	Opérations de contournage
1,59 mm	Réalisation de gravures qui serviront de base pour aligner le capillaire

Tab. 2.3 – Paramètres d'ajustement de la gravure pour les différents types de fraise utilisés

Fraises	10 mm	3 mm	1,59 mm
Profondeur de Passe (mm)	0,5	0,5	0,5
fréquence de rotation (tr/min)	13000	19000	20000
Vitesse d'avancement (mm/s)	20	20	10
Vitesse de descente (mm/s)	10	2	2

fonction de l'opération d'usinage désirée. Nous avons utilisé trois types de fraises cylindriques en carbure de micrograin. Leurs caractéristiques sont détaillées dans le tableau 2.2.

Les paramètres d'usinage comme la fréquence de rotation, la vitesse d'avancement et la vitesse de descente sont reliés à la durée de vie des pièces usinées et à l'obtention d'un état de surface satisfaisant du matériau. Ainsi, ces paramètres doivent être optimisés et ajustés par rapport au type de matériau et de fraises impliqués. Le tableau 2.3 montre les paramètres d'usinage pour le PMMA en fonction du type de fraises utilisées.

Tous ces paramètres vont jouer sur l'état de surface de la gravure et sur la durabilité de la fraise. Plusieurs jeux de paramètres ont été essayés sur des plaques en Polypropylène et en Nylon 6. Pour le premier polymère, on a observé une forte augmentation de la température pendant le temps d'usinage malgré les différentes adaptations essayées pour la vitesse d'avancement de la broche. Un impact négatif sur l'état de la surface gravée a été détecté compte tenu de la fusion du polymère pendant l'usinage de la pièce. Le deuxième polymère a également montré plusieurs problèmes d'usinage (fusion du matériau, formation de fils au niveau des rainures destinées au positionnement du capillaire) malgré les différents paramètres d'usinages testés. En conséquence, on a

choisi de travailler avec le PMMA car on a réussi à établir les paramètres opératoires optimaux permettant d'obtenir un état de surface satisfaisant. Cinq heures d'usinage sont nécessaires pour la conception d'un châssis droit ou en spirale.

Assemblage des micro-composants sur le châssis

Cette étape est destinée à l'assemblage de tous les micro-composants sur le châssis.

Le capillaire est positionné sur le châssis avec un alignement précis une fois coupé à la longueur désirée (1 m pour le MDS et 375 mm pour le MDD). Dans le but d'établir la fixation du capillaire sur le châssis, deux plaques en PMMA de dimensions de de 80 x 10 x 2 mm sont vissées sur le châssis. Ces tubes (F-185X, D_I de 395 μm, Upchurch Scientific) de 1 cm de longueur sont placés dans les rainures destinées au positionnement du capillaire extérieur. Cette procédure est effectuée pour le MDS. Pour le MDD, 7 mm de ce tube sont coupés et fixés sur le châssis avec de la résine époxy. Les « sleeves » sont de petits cylindres creux qui se glissent sur le capillaire pour augmenter son diamètre externe, le rendant ainsi compatible avec une connectique. Par exemple, le capillaire devient compatible pour des connectiques conçues pour des tubes 1/16". Cette étape est illustrée dans la figure 2.8 page ci-contre (b).

Pour les premières générations de micro-dispositifs, les capillaires ont été noyés dans des agents collant comme de la colle Araldite ou des colles bicomposants au niveau des rainures. Cependant, on a observé une réactivité entre la résine et ces agents collants pendant le temps de réticulation.

Une fois le capillaire extérieur fixé sur le châssis, une extrémité est connectée à l'union en acier inoxydable, par des tubes « sleeves » (D_I de 685 μm). L'autre extrémité reçoit la configuration du capillaire intérieur (cf. figure 2.8 page suivante(c)). Pour cette configuration, le capillaire intérieur (105 mm de longueur pour le MDS et de 70 mm pour le MMD) est glissé dans la jonction en T et connecté par le tube « sleeves » (D_I de 395 μm). La deuxième extrémité du tube « sleeves » est connectée à la jonction simple en acier inoxydable. Pour le capillaire intérieur, 1 cm de la gaine de polyimide est supprimé afin d'améliorer la transparence optique. Cette opération doit être réalisée avec prudence par l'exposition répétée d'une flamme sur le bout du capillaire. Les cendres résiduelles sont éliminées au moyen d'un pinceau préalablement humidifié avec de l'eau distillée. La configuration du capillaire intérieur est ajustée au centre du capillaire extérieur.

Pour finaliser le dispositif, les tubes en acier inoxydable sont reliés aux jonctions en acier inoxydable. Le tube en acier inoxydable de 15 cm de longueur est connecté à l'union simple en acier inoxydable connecté au capillaire intérieur. Ce capillaire est utilisé pour l'entrée de la phase dispersée. Le tube de 18 cm de longueur est connecté à la jonction en T pour l'entrée de la phase continue. Le dernière tube, une fois connecté, est destiné à la sortie de l'écoulement (cf. figure 2.8 page ci-contre(d)).

Le principal facteur limitant pour effectuer des systèmes microfluidiques sous pression est la connexion à l'environnement extérieur en satisfaisant les contraintes d'étanchéité en pression et en température (Fredrickson et Z. H. Fan, 2004, Pattekar et

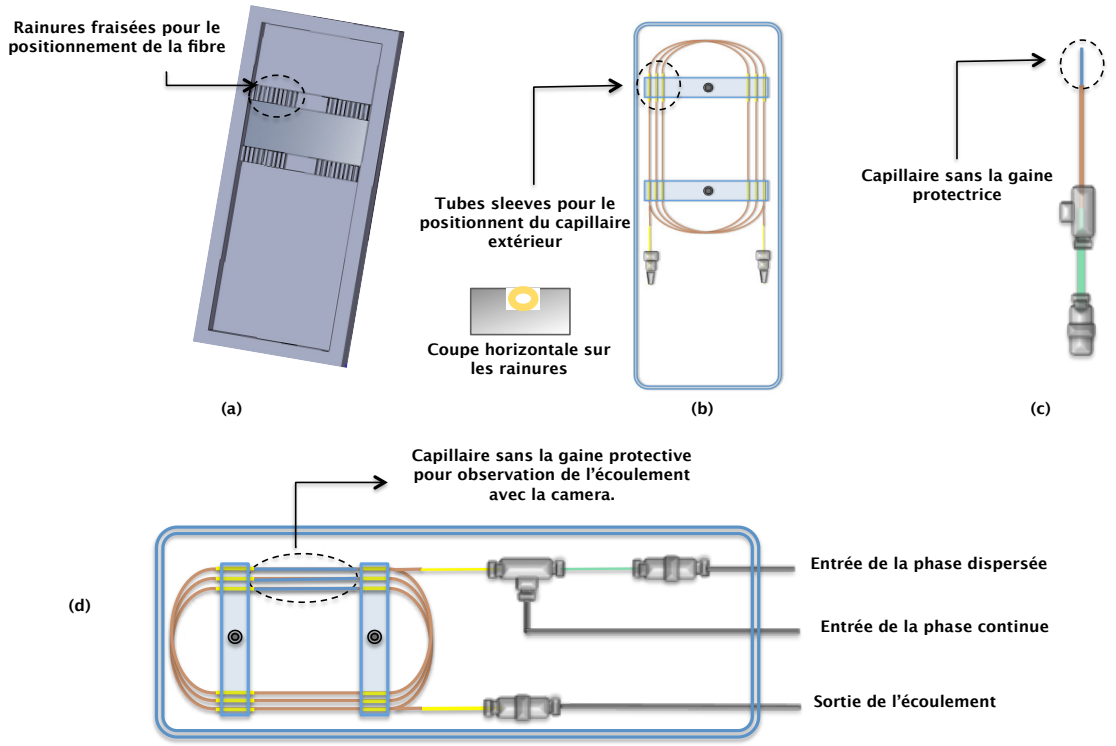


Fig. 2.8 – Les étapes de fabrication pour le MDS : (a) Configuration du châssis en PMMA ; (b) Capillaire extérieur fixé sur le châssis ; (c) Configuration du capillaire intérieur ; (d) Configuration finale du micro-dispositif.

Kothare, 2003). Les connexions microfluidiques mécaniquement stables à haute pression sont encore difficiles à fabriquer quand plusieurs types de matériaux ayant différents coefficients de dilatation thermique sont impliqués dans les étapes de fabrication Trachsel, Tidona et al., 2009. Dans ces travaux, les connexions sont directement reliées au micro-dispositif. Cette méthode est déjà englobée dans l'étape de fabrication du micro-dispositif. Cette procédure évite une étape complexe faisant intervenir l'interface entre les macro et micro composants.

Une fois que tous les éléments du micro-dispositif ont été placés sur le châssis, la gaine protectrice qui recouvre le capillaire extérieur est enlevée afin de créer une zone d'observation sur des endroits fixes. Ceci permettra l'observation de l'écoulement dans le micro-dispositif à l'aide d'une caméra rapide. Les capillaires ont été utilisés tels quels : la surface intérieure demeure non traitée.

Application de la résine sur les micro-composants

La dernière étape de fabrication consiste à l'application de la résine époxy sur les micro-composants assemblés car le capillaire en silice fondue sans la gaine protectrice est un système très fragile et vulnérable. La littérature a démontré plusieurs applications de ce type de technologie dans le domaine de la microfluidique sous pression. Ces travaux ont rapporté l'utilisation de ce type de matériel sans la gaine protectrice

pour l'observation du processus. Néanmoins, la résistivité nécessaire pour accéder à des hautes pressions n'est pas suffisante sans l'application d'une couche de résine transparente sous le micro-dispositif. L'utilisation de la résine permet d'avoir accès à la microfluidique sous pression à partir de la solidification du micro-dispositif incapable de résister même à des baisses pressions (1 - 5 bar).

Avant l'application de la résine époxy, une procédure de nettoyage est employée. Cette étape consiste à l'immersion des micro-composants dans un bêcher contenant de l'éthanol avant l'assemblage. Le bêcher est placé dans un bain à ultrasons (Elmasonic X-TRA) à une fréquence de 35 kHz à la température ambiante pendant 30 minutes. L'excès d'éthanol est éliminé et les composants sont séchés dans un four à 343 K (70 °C) pendant 24 heures. Cette procédure de nettoyage a été mise en place afin de réduire l'influence des contaminants (résidus organiques) qui sont responsables de l'apparition de vides ou bulles à l'interface pendant le temps de réticulation de la résine (Tiggelaar et al., 2007).

Une fois le mélange préparé, un processus de dégazage est effectué à 400 mbars et à température ambiante dans un dessiccateur qui est relié à une pompe pendant 30 minutes. Cette pression de fonctionnement a été choisie parce que le solvant de la résine pourrait s'évaporer sous des pressions plus faibles. Une fois le micro-dispositif rempli, il est placé dans un four à 308 K pendent 24 heures. Une élimination des bulles proches du capillaire dénudé à l'aide d'un pinceau pendant les 4 premières heures du temps de réticulation est essentiel à la résistance du micro-dispositif.

La résine époxy utilisée est constituée de deux composants. Un agent de réticulation (durcisseur) est employé afin de faire démarrer la réaction de polyaddition. La résine époxy choisie est transparente. Elle est utilisée pour des applications en optique, avec un indice de réfraction égal a 1,5338. Elle présente une bonne performance mécanique jusqu'à sa température de transition vitreuse (338 K) avec une contrainte à la rupture en traction égale à 80 $N.mm^{-2}$. Les résistances en traction, flexion et compression sont très bonnes pour ce matériau. Mais la résistance au choc constitue son point faible. Si on laisse tomber le micro-dispositif, il est bien rare qu'il ne casse pas. La résine possède une excellente adhérence au PMMA grâce à son pouvoir adhésif. Cette résine présentant une faible viscosité (240 mPa.s) permet de remplir de façon uniforme le micro-dispositif assemblé.

2.2.3 Exemples de difficultés rencontrées pendant les étapes de fabrication et l'avantage de la méthodologie adoptée

Pendant les étapes de fabrication, plusieurs difficultés ont été rencontrées. Les principales sont décrites ci-dessous :

— **Choix du matériau**. Plusieurs essais ont été effectués afin de choisir les matériaux employés principalement pour la configuration du châssis. Dans la première génération de micro-dispositifs (sans l'utilisation de la fraiseuse numérique), la combinaison de différents matériaux a été employée. Pour la configuration du châssis, une combinaison entre du verre et des plaques en Polycarbonate a été employée. Il a été observé que la combinaison de ces matériaux peut fragiliser le micro-système vu que leurs coefficients de

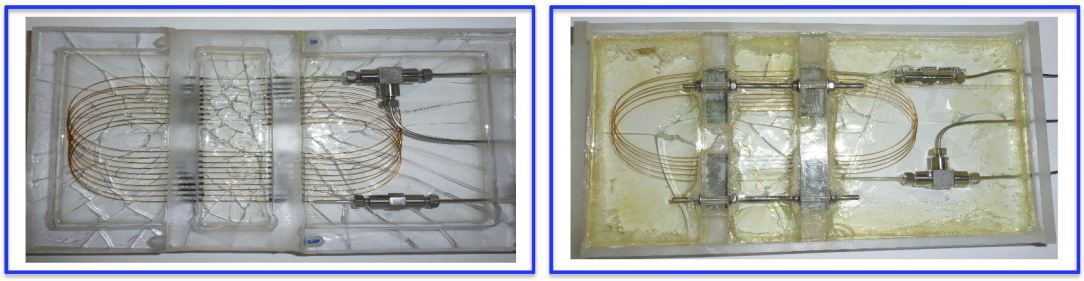


Fig. 2.9 – Exemples de micro-dispositifs avec une mauvaise méthodologie de fabrication (A) Différents types de matériaux employés pour la construction du châssis. (B) Utilisation d'agents collants pour fixer le capillaire sur le châssis.

dilatation thermique sont différents. Lors de ces essais, plusieurs brisures au niveau du châssis qui était en contact avec la résine ont été observées (exemple : figure 2.9(A)). Pour la deuxième génération de micro-dispositifs, comme cela a déjà été dit, le choix du polymère usiné a également causé plusieurs difficultés.

— **Méthodologie de fixation du capillaire sur le châssis sans le briser.** Compte tenu de la fragilité de la fibre une fois la gaine protectrice enlevée, cette étape se trouve encore plus délicate quand les agents collants, qui dans la majorité ne sont pas compatibles avec la résine, ne peuvent pas être employés. Les colles favorisent la réaction chimique avec la résine, ce qui peut rendre le micro-dispositif complètement inutilisable (exemple : figure 2.9 (B)). D'autre part, ces colles favorisent la nucléation de micro-bulles prêt des capillaires.

— **Apparition de bulles près du capillaire.** La durée de vie du micro-dispositif est proportionnelle à la présence de bulles près du capillaire dénudé. Ceci favorise la rupture du capillaire. L'utilisation d'agents collants favorisent également la nucléation de bulles. Ces agents ne sont plus employés dans la méthodologie de fabrication du micro-dispositif. Un exemple de ce type de phénomène est exemplifié dans la figure 2.10 page suivante.

— **Pression choisie pour l'étape de dégazage de la résine.** Cette problématique est reliée à l'apparition de bulles près du capillaire. Une étape de dégazage a été mise en œuvre afin d'enlever les micro-bulles présentes dans la résine. Cependant, afin d'éliminer les bulles, le dispositif a été placé dans une étuve à vide avec des pressions inférieures à 200 mbars. À ces pressions, il a été observé une évaporation de l'agent durcissant et une formation de bulles plus importante que celle observée initialement. Les micro-dispositifs conçus ne peuvent être utilisés (cf. figure 2.11 page suivante).

Les techniques décrites pour la conception du micro-dispositif sous pression surmontent toutes ces difficultés. La méthodologie de fabrication décrite dans ces travaux permet d'acquérir des micro-éléments alignés au micro-dispositif en utilisant un minimum d'outils et de connexions en assurant l'étanchéité aux conditions de fonctionnement et d'opération standard (T_{max} = 338 K ; P_{max} = 250 bar). De plus, ce dispositif permet à l'utilisateur de recueillir des données lorsque l'analyse sera

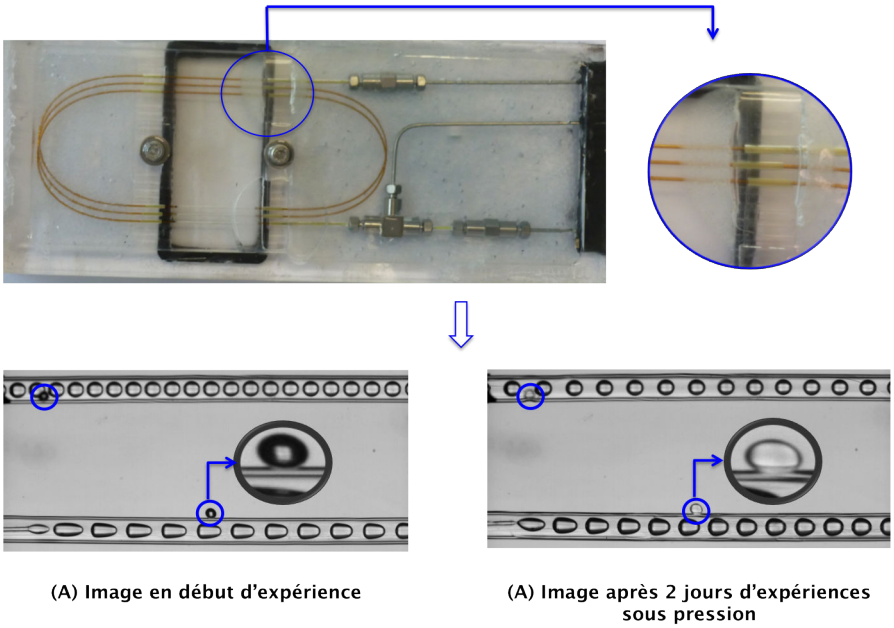


Fig. 2.10 – Fragilisation du micro-dispositif par l'apparition de bulles près du capillaire pendant le temps de réticulation de la résine. La photo montre un endroit où la résine a été brisée. Les photos montrent comment ces bulles commencent à éclater après un certain temps d'utilisation du micro-dispositif provocant la rupture du capillaire.

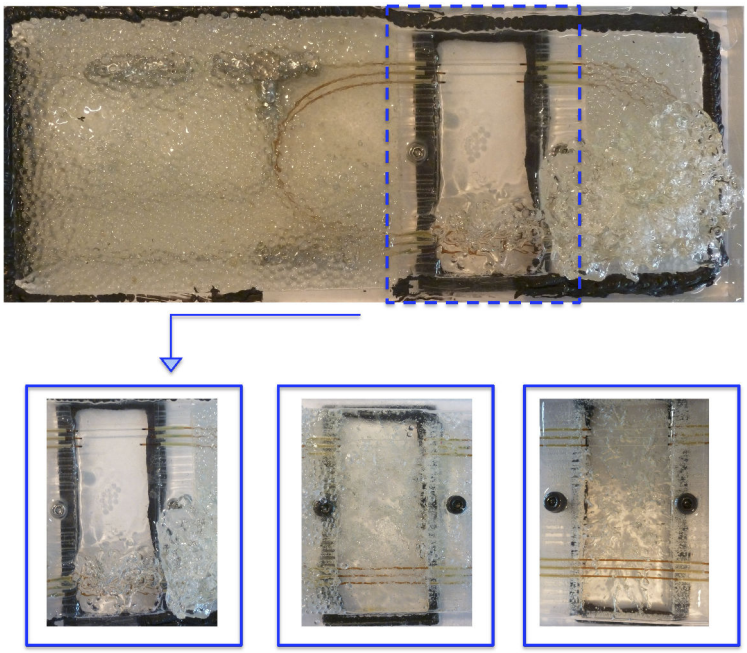


Fig. 2.11 – Exemples de micro-dispositifs conçus avec des pressions de dégazage inférieures à 200 mbars. La pression de dégazage favorise l'évaporation de l'agent durcisseur. Les trois exemples montrent les différentes bulles sur la surface de la résine pendant le temps de réticulation.

effectuée de manière optique. Le processus peut être détecté de manière continue à partir d'une caméra rapide. L'observation du comportement du système est possible dans les endroits où la gaine protectrice du capillaire a été enlevée.

Par conséquent, la technique de fabrication du micro-dispositif présenté ici répond à presque tous les critères requis pour intégrer une interface entre le micro et macro-système « macro-to-micro interface » de façon simple et efficace. Les critères demandés afin d'incorporer un micro-système dans son environnement extérieur avec les caractéristiques souhaitées sont décrits dans les travaux de Fredrickson et Z. H. Fan, 2004.

Le développement de cette stratégie permettant la fabrication du micro-dispositif de façon simple et peu coûteuse peut être appliqué à une grande combinaison de géométries de canaux et de longueurs.

2.3 Montage expérimental à haute pression

Cette étape est dédiée à l'intégration du micro-dispositif dans une installation expérimentale à haute pression. Au cours de ce travail, plusieurs méthodologies ont été adaptées afin d'obtenir un réglage individuel des débits de la phase continue, et de la phase dispersée en générant un écoulement diphasique stable. Le montage expérimental nécessite, en plus du micro-dispositif, différents équipements spécifiques afin de contrôler la pression, les conditions d'injection sous faibles débits et hautes pressions et la température. Le montage expérimental à haute pression complet utilisé dans ces travaux est illustré dans la figure 2.12 page suivante.

2.3.1 Alimentation du système microfluidique : Injection des fluides

Pour la pressurisation et le transport des fluides, deux pompes seringues indépendantes à haute pression (ISCO 100 HLX et ISCO 260D) ont été utilisées. Ces pompes injectent en permanence la phase continue et la phase dispersée dans le micro-dispositif à la température et la pression requises. Les gammes de débits pour la phase continue et dispersée sont : 1,17 - 2,17 $mm^3\,s^{-1}$ (70 - 130 $\mu l\,min^{-1}$) et 1,17 - 3,83 $mm^3\,s^{-1}$ (70 - 230 $\mu l\,min^{-1}$).

Les fluides se rencontre à la sortie du tube coaxial intérieur générant un flux segmenté dans le micro-dispositif. Des tubes en acier inoxydable (D_E = 1,59 mm, D_I = 0,6 mm), des vannes manuelles à haute pression et des interconnexions à haute pression sont utilisés pour la distribution du fluide. Les pompes sont raccordées au micro-dispositif par des tubes en acier inoxydable et par des port-connecteurs à haute pression (cf. figure 2.13 page suivante (A)).

Un système de sécurité a été mis en œuvre afin d'empêcher un possible colmatage ou une contamination par des particules résiduelles ou reflux des fluides vers les lignes de conduite. Ce système est illustré dans les figures 2.13 page suivante (B) (ligne de conduite de la phase dispersée) et (C) (ligne de conduite de la phase continue). À cet effet, un clapet anti-retour et un fritté avec un diamètre de pores de 0,5 μm

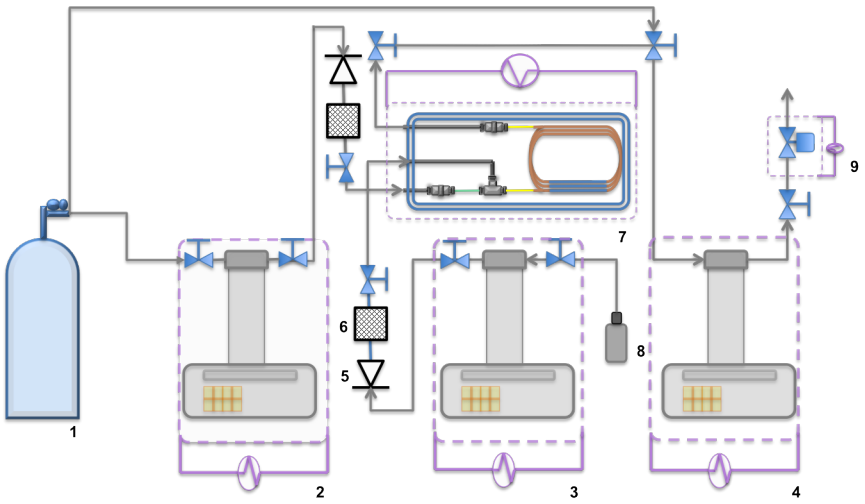


Fig. 2.12 – Vue schématique du montage utilisé pour le micro-système d'écoulement biphasique à haute pression : (1) bouteille de dioxyde de carbone ; (2) pompe seringue à haute pression pour l'alimentation en CO_2 ; (3) pompe seringue à haute pression pour l'alimentation liquide ; (4) pompe seringue à haute pression pour le contrôle de la pression du système ; (5) clapet anti-retour ; (6) filtre fritté ; (7) le micro-dispositif ; (8) solution d'alimentation pour la pompe de liquide ; (9) régulateur de pression.

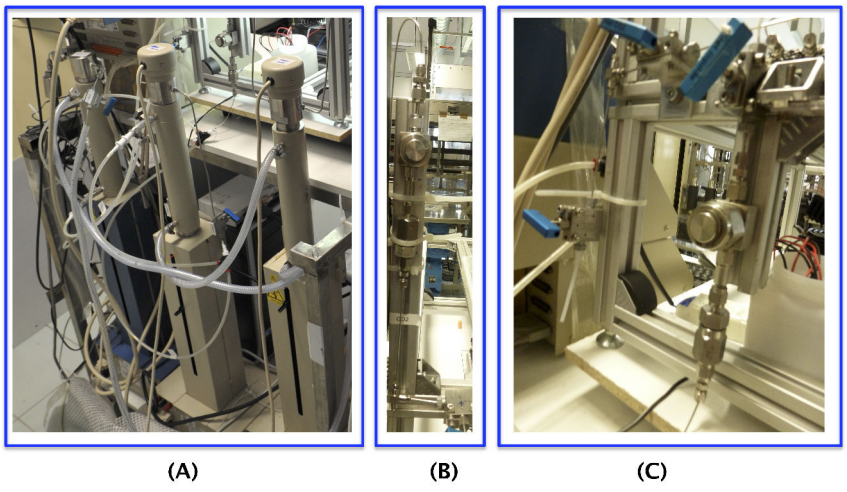


Fig. 2.13 – Vue schématique du montage utilisé pour l'injection de fluides : (A) Deux pompes pour l'injection des phases continue et dispersée, et une troisième destinée au contrôle de pression ; (B) Configuration pour la distribution de la phase dispersée (tube en acier inoxydable, clapet anti-retour et filtre positionnés afin d'éviter un reflux) ; (C) Configuration pour la distribution de la phase continue.

sont installés avant l'entrée dans le capillaire sur chaque ligne. La première vanne est installée juste après les pompes et permet de stopper l'écoulement en sens inverse.

Le tube en acier inoxydable en amont des clapets est positionné de manière à éviter une accumulation de liquide avant la pompe de liquide et après la pompe de gaz, en empêchant le reflux. Dans cette configuration, la gravité agit comme un clapet anti-retour. Le filtre en forme de T est monté en aval du clapet anti-retour afin de réduire le risque de colmatage ou de la contamination due aux impuretés.

2.3.2 Contrôle de la pression

La pression à l'intérieur du système microfluidique est commandée par une troisième pompe seringue indépendante (ISCO 260D) qui maintient une pression constante. Un régulateur de pression est positionné après la troisième pompe. Cet équipement est chauffé à une température constante afin d'éviter la formation de solides due au brusque refroidissement par expansion adiabatique du CO_2, qui peuvent provoquer le bouchage du montage pendant la dépressurisation de la troisième pompe.

Dans la littérature, tous les montages expérimentaux décrivent l'utilisation d'un régulateur de pression afin de contrôler la pression dans le système. Au cours de ce travail, nous avons également essayé ce type de méthode afin de contrôler la pression dans le micro-dispositif. Dans un premier temps, nous avons installé un régulateur et un capteur de pression à la sortie du micro-dispositif. Un capteur de pression a été placé entre le micro-dispositif et le régulateur. Ce régulateur a été piloté manuellement afin d'acquérir la pression souhaitée. Cependant, nous avons constaté la formation « d'à-coups » durant les expériences. Ce phénomène n'était pas favorable à l'établissement d'un écoulement stable et périodique. Le remplacement du régulateur par une troisième pompe a été effectué afin d'éviter le phénomène observé.

2.3.3 Contrôle de la température

Plusieurs parties du montage nécessitent un contrôle de la température. Le MDS a été immergé dans un bain d'eau connecté directement à un bain thermostaté (JULABO F10). Dans notre laboratoire, nous avons fabriqué le système pour le bain de l'eau. Pour le MDD, nous avons développé une double enveloppe autour du micro-dispositif. La température dans le micro-dispositif est mesurée à l'aide d'une sonde (Testo 925) installée au plus proche de la sortie de la double enveloppe.

Le contrôle de la température des pompes a été réalisé à partir d'un circuit fermé connecté à un bain thermostaté (Lauda Ecoline Staredition - RE 104).

2.4 Système optique

Le micro-dispositif est éclairé en lumière transmise grâce à des lampes LED. L'ensemble de ces composants opto-électroniques émettent une puissance électrique totale

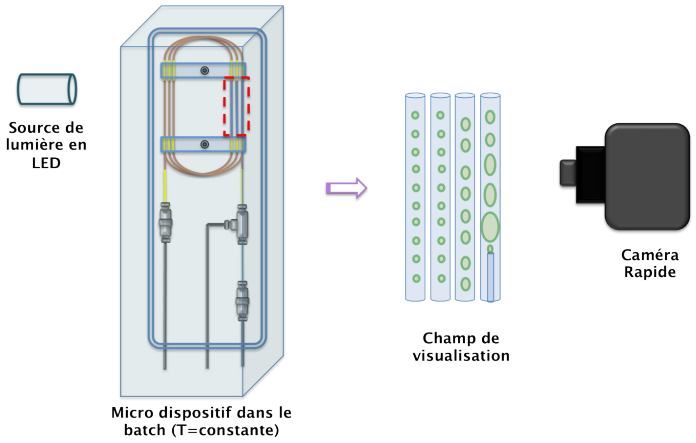


Fig. 2.14 – Exemple de l'observation et de la détection de l'écoulement dans le micro-dispositif par un éclairage en lumière transmise.

de l'ordre de 2200 lumens. L'ensemble du système optique développé est illustré dans la figure 2.15 page ci-contre.

L'acquisition d'images ou des films de l'écoulement dans le micro-dispositif s'effectue à l'aide d'une caméra rapide (Baumer HXC13) avec une résolution de 1280 x 1021 pixel^2. Les vidéos sont acquises avec 500 images par seconde. Un objectif macro de la caméra et un tube d'extension sont insérés afin d'obtenir une macrophotographie. Ce type de photographie permet d'acquérir des images de sujets de petite taille avec un rapport de grossissement supérieur à 1 : 1. La figure 2.14 montre la disposition de la caméra par rapport à la fenêtre de visualisation de l'écoulement du micro-dispositif.

La distance entre la lentille de la caméra et le sujet (image à l'intérieur du capillaire), et le champ de vision et la résolution de l'image sont liés. Les valeurs de ces grandeurs sont les suivantes :

- La distance entre la lentille de la caméra et le sujet (plan de détection du capillaire) est de 120 mm. Cette distance permet de produire une image claire seulement à l'intérieur du capillaire ;
- Le champ de vision est égal à 8 x 6 mm^2 ;
- La résolution de l'image R_{ima} est approximativement 6 μm par pixel.

Ces paramètres doivent être bien adaptés pour éviter, par exemple, la distorsion en barillet (courbure des lignes droites en bordure d'image - aberration géométrique).

Pour un traitement d'image automatique, l'éclairage doit être uniforme dans tout le champ d'observation. Les lampes LED, ou plus précisément les LEDs blanches sont un bon choix pour adapter un système d'éclairage puissant et froid. Dans notre configuration, le champ d'observation reçoit 30 % de la puissance lumineuse des quatre LEDs installées. Ces lumières sont disposées sur une surface concave afin d'améliorer la répartition de la lumière (cf. figure 2.16). Donc, tous les angles de l'image reçoivent la même intensité lumineuse. Cette procédure élimine presque tous les effets optiques liés aux contours de l'interface (épaississement de la frontière, obscurité de l'image) (cf. figure 2.17 page 64 (B) et (C)) entre les deux phases ou entre le capillaire et le fluide. La distance entre la source de lumière et le sujet doit

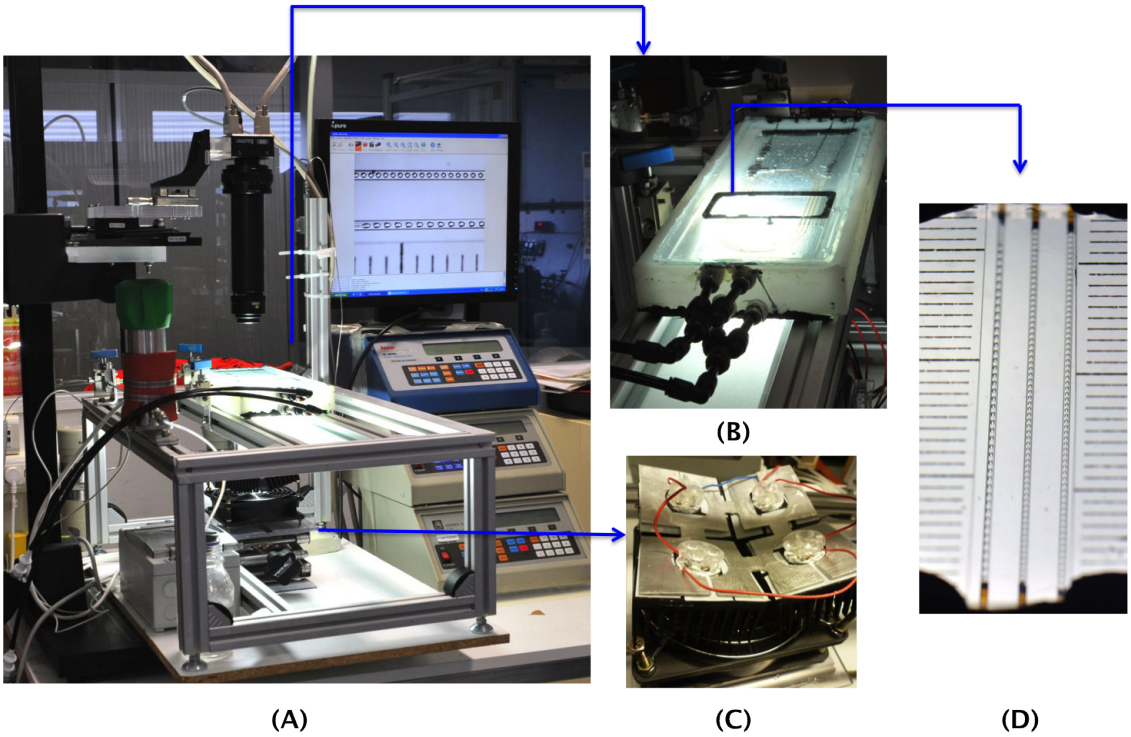


Fig. 2.15 – Le système optique (A) Photo de l'ensemble du Montage expérimental ; (B) Le micro-dispositif placé dans le bain éclairé par les LED ; (C) Configuration de l'ensemble des LEDs positionnés sur le plan concave ; (D) exemple d'écoulement.

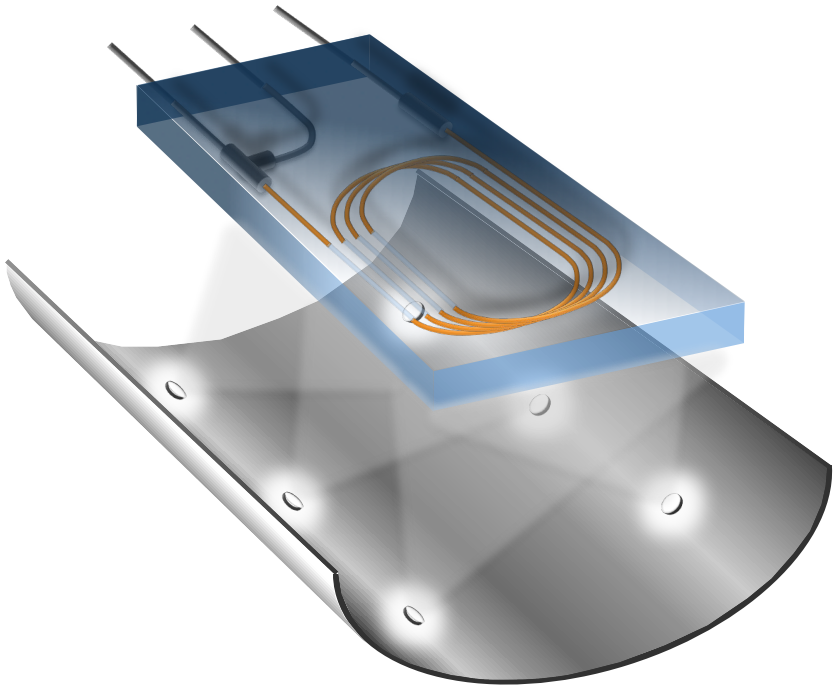
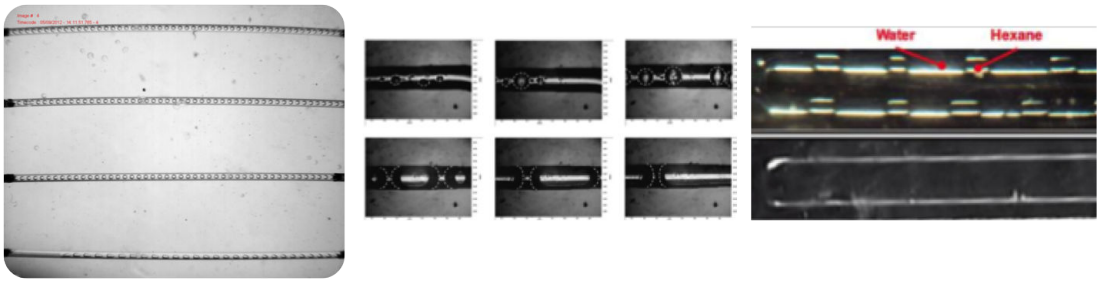


Fig. 2.16 – LEDs disposées sur une surface concave : amélioration de la distribution de la lumière sur le plan de détection.



(A) Distorsion en barillet et vignettage

(B) Vignettage et effets optiques liées aux contours de l'interface

(C) effets optiques liées aux contours de l'interface

Fig. 2.17 – Exemples de certains problèmes d'adaptation du système d'éclairage : (A) photographie d'une des nos expériences éclairée par une seule LED (550 lumens) ; (B) Images du comportement de la réaction de hydrogénation du cyclohexane en utilisant le CO_2 supercritique comme solvant observées dans le travaux de Trachsel, Tidona et al., 2009 ; (C) Écoulement entre de l'hexane et de l'eau montrées dans les travaux de Marre, Adamo et al., 2010.

être également adaptée dans le but d'éviter les effets de vignettage (assombrissement de la périphérie d'une photo) (cf. figure 2.17 (A)) .

Le temps d'exposition t_{expo} [s] peut être estimé en fonction de la vitesse de gouttes U_D [m.s^{-1}] et non pas en fonction de l'intensité de la lumière. Cette procédure est mise en place afin d'obtenir une image nette et pour éviter le flou dû au mouvement. À cet effet, la résolution optique maximale R_{OM} doit être égale à 0,5 pixel lors de la capture d'image. Le temps d'exposition peut être estimé comme suit :

$$t_{expo} = \frac{R_{OM}[pix] * R_{ima}[m \cdot pix^{-1}]}{U_D[m \cdot s^{-1}]} \tag{2.4.1}$$

Durant nos expériences, la vitesse de gouttes maximale observée est de 50 mm.s^{-1}. Par conséquent, le temps d'exposition doit être inférieure à 60 μs. La profondeur de champ est également un paramètre important. Par exemple, un artefact externe au-dessus ou au-dessous de l'image peut rendre l'image flou. Afin d'éliminer ce type d'artefact sur l'image, la distance focale effective ou longueur focale (focus ou f number) peut être ajustée. Dans nos travaux, cette valeur est ajustée à $f/2{,}4$ afin d'obtenir une image claire que sur le plan capillaire.

L'ensemble de tous ces paramètres mentionnés peuvent contribuer à l'obtention d'images de bonne qualité pour un traitement d'image automatique.

2.5 Système de traitement des images

Dans ces travaux, l'étude de l'écoulement diphasique liquide ionique - CO_2 supercritique a été menée.

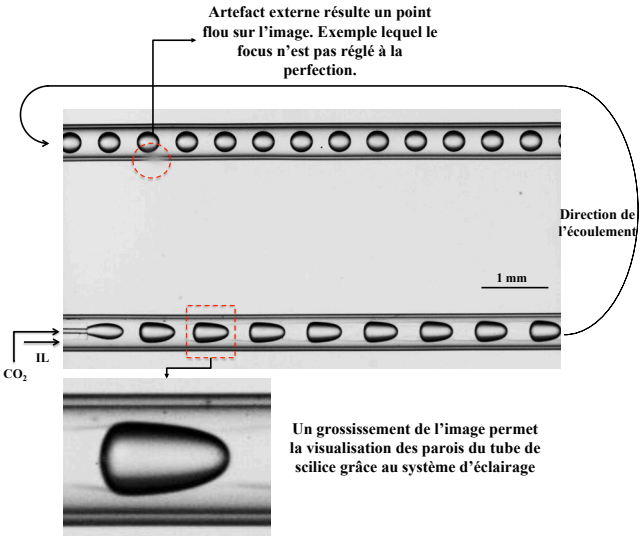


Fig. 2.18 – Image d'écoulement diphasique rencontré lors des expériences montrant des changements dans les caractéristiques d'écoulement le long de son chemin. Le système optique est choisi pour conduire à un traitement automatique.

Dans les micro-canaux, certaines données géométriques doivent être spécifiées afin de caractériser et de comprendre ce type d'écoulement. Un logiciel ,« μcap2phase », a été développé pour calculer tous les paramètres géométriques de notre système diphasique.

Les images enregistrées pendant les expériences sont traitées ultérieurement de manière à calculer les paramètres suivants :

— longueur, aire et volume de la phase continue (L_C) ;
— longueur, aire et volume de la phase dispersée (L_D) ;
— longueur du motif « Unit Cell » (L_{UC}) ;
— volume et aire de chaque phase ;
— la vitesse de la phase dispersée.

Ce logiciel utilise des fonctions qui sont dans la bibliothèque « Image Processing Toolbox » de Matlab®. Le traitement d'image permet l'introduction d'un moyen de mesure rapide et fiable. Une image peut être aussi appelée structure de données « maillées ». Les images usuelles s'appuient sur un support dont la topologie est un maillage carré 2D régulier. Ce maillage est habituellement assimilé à un rectangle, dans lequel chaque élément de la matrice correspond à un seul pixel dans l'image affichée Guigues, 2002.

Pour l'étude géométrique de nos données, la séquence de routines utilisée est décrite ci-dessus :

1. **Rognage et détection des bords :** Une région rectangulaire d'intérêt qui contient une partie du capillaire est sélectionnée et l'ensemble des images est rogné. L'image moyenne est obtenue à partir de la somme de toutes ces images grises. Ce procédé permet de détecter les bords intérieurs et extérieurs

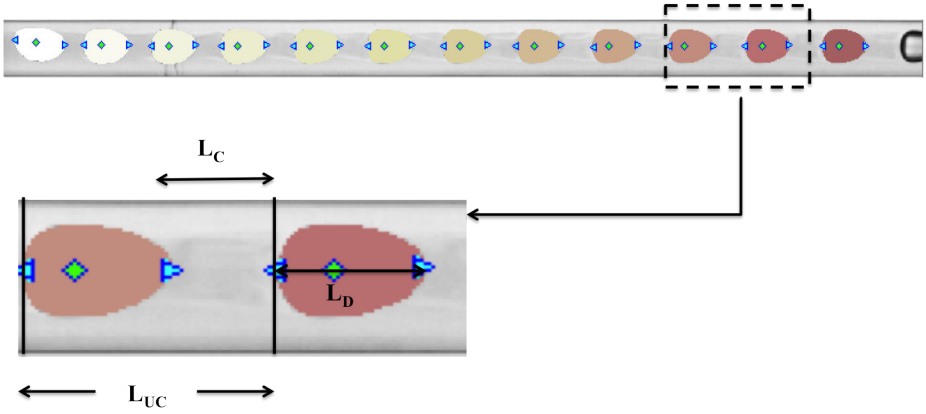


Fig. 2.19 – Représentation schématique de caractéristiques globales de l'écoulement diphasique : Longueur de phase continue (L_C), longueur de la phase dispersée (L_D) et de la longueur du motif (L_{UC}).

du capillaire. La détection de bords est réalisée en utilisant l'algorithme de Canny, 1986. Cette fonction recherche les endroits dans l'image où l'intensité change rapidement en utilisant deux seuils différents (pour détecter des bords forts et faibles).

2. **Redressement :** Si l'objectif de la caméra est bien adapté à la configuration expérimentale, les bords sont des lignes droites qui permettent de calibrer et de redresser toutes les images de la séquence choisi. La fonction Radon de Matlab® permet de détecter les lignes droites de l'image originale. Ces lignes sont représentées par des pics plus importants (thêta) dans la matrice transformée de Radon. Les angles sont corrigés (90° moins l'angle thêta) et l'image finale est redressée.

3. **Rehausse et Segmentation :** Les bords du capillaire sont supprimés après détection. La zone interne (écoulement diphasique) est extraite pour toute la séquence d'images. Ensuite, les écarts entre les gouttes et la surface interne du capillaire sont exagérés par des filtres « bot-hat » et « top-hat » afin de maximiser le contraste entre les éléments et d'accentuer leur contour. Ces opérations sont réalisées par moyens de filtrage et des opérations arithmétiques (fonction ienhance Matlab®). Cette étape améliore nettement le résultat du seuillage de l'image pour obtenir une image binaire (image comportant uniquement deux valeurs, noir ou blanc).

4. **Transformations morphologiques :** D'autres opérations morphologiques (érosion et/ou dilatation, remplissage d'objets géométriquement définies, suppression d'objets situés en bordure d'image) sont effectuées sur toutes les images seuillées afin de faire disparaître des points isolés ou de remplir des petits trous à l'intérieur des éléments d'intérêt. L'enveloppe convexe de la phase dispersée est déterminée. Cette enveloppe est calculée à partir de la

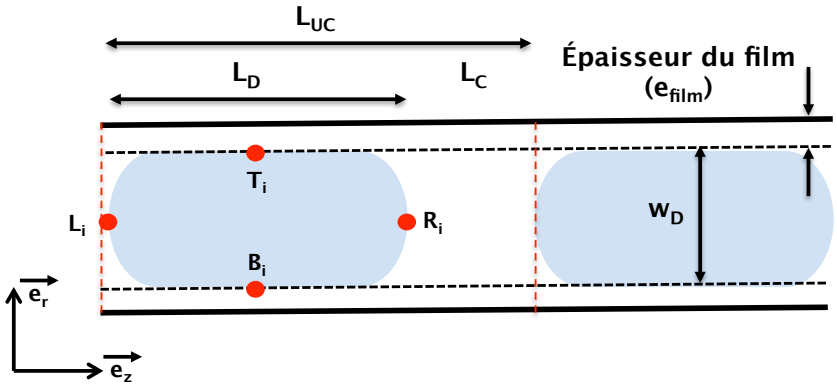


Fig. 2.20 – Représentation des points externes obtenues afin d'obtenir les caractéristique globales de l'écoulement diphasique. L'indice « i » donne le numéro du motif (ou *unit cell*).

partie convexe plus petite qui englobe l'objet.

5. **Détection des zones limites :** Les points externes (positions avant et arrière) de chaque phase sont détectés en utilisant les informations statistiques « Extrema » implémentés par la commande Regionprops de Matlab®. Cette opération permet de détecter les points de la frontière entre les phases et le centre de masse géométrique de la phase dispersée.

Les caractéristiques géométriques de l'écoulement sont obtenues à partir de l'étape 5. La figure 2.20 représente les points obtenues à partir des informations statistiques obtenues à partir de la commande Regionpros de Matlab®. De cette manière on est capable de calculer les caractéristiques de l'écoulement diphasique suivantes :

Taille du motif (sur $\overrightarrow{e}_z$) :

$$L_{UC} = L_{i+1,z} - L_{i,z} \tag{2.5.1}$$

Taille de la phase dispersée (sur $\overrightarrow{e}_z$) :

$$L_D = L_{i,z} - R_{i,z} \tag{2.5.2}$$

Largeur de la phase dispersée (sur $\overrightarrow{e}_r$) :

$$w_D = T_{i,r} - B_{i,r} \tag{2.5.3}$$

Taille de l'épaisseur du film (sur $\overrightarrow{e}_r$) :

$$e_{film} = \frac{D_c - w_D}{2} \tag{2.5.4}$$

où D_c représente le diamètre intérieur du capillaire.

Un exemple de résultat brut avec les mesures en pixel de tous ces points est présentée en annexe B.8 page 178.

Le théorème de Guldin Pappus est employé afin de calculer le volume et l'aire de la phase dispersée à partir des informations bidimensionnelles qui ont été obtenues par la visualisation de l'écoulement.

Le premier théorème de Guldin établi que l'aire A d'une surface de révolution engendrée par la rotation d'une courbe autour d'un axe est égal au produit de la longueur d'arc s de la courbe génératrice, de la distance à l'axe du barycentre de la courbe $d_{G\Delta}$ et de l'angle de rotation. Dans le cas d'une rotation complète on obtient :

$$A = 2\pi s d_{G\Delta} \tag{2.5.5}$$

De la même manière, le second théorème établit la mesure du volume V comme le produit de la surface S en rotation autour de l'axe, de la distance à l'axe du barycentre de la courbe $d_{G\Delta}$ et de l'angle de rotation. Dans le cas d'une rotation complète on obtient :

$$V = 2\pi S d_{G\Delta} \tag{2.5.6}$$

Sur l'axe horizontal, la phase dispersée a été divisée en deux courbes. L'aire et volume de chaque unité sont calculées selon la valeur moyenne obtenue à partir de chaque courbe.

Cette méthode de calcul peut être appliquée parce que nous sommes dans le cas d'un capillaire cylindrique et les bulles de la phase dispersée présentent un profil de révolution axisymétrique (Thulasidas, M. A. Abraham et Cerro, 1995, Kreutzer et al., 2005).

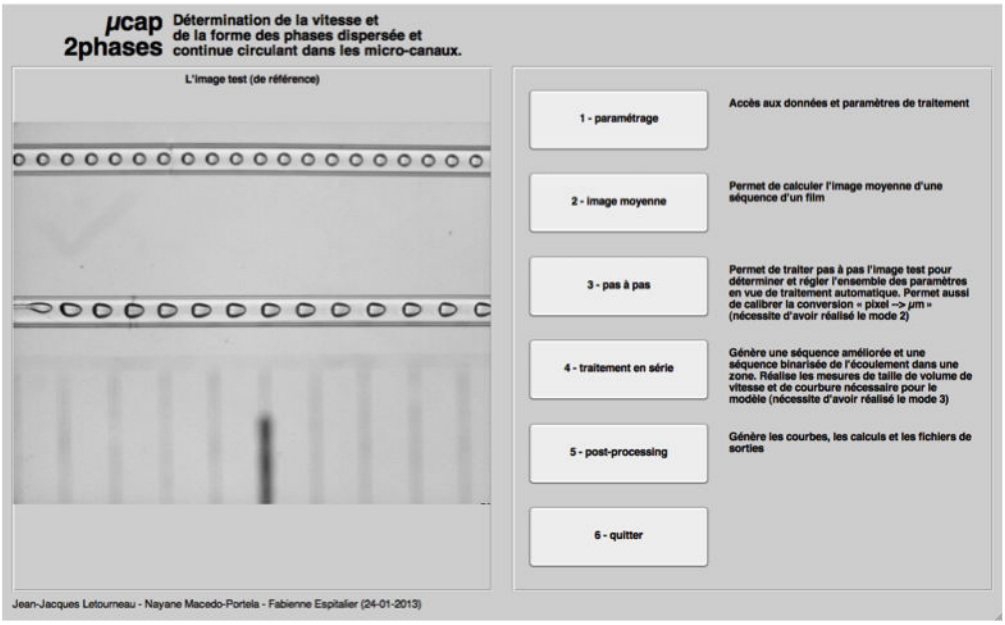
La vitesse de la phase dispersée a été déterminé à partir des films en enregistrant le temps requis pour une bulle pour parcourir une distance. La distance parcourue $\Delta L_{i,z}$ par une bulle entre deux images est mesurée directement en considérant les deux images, elle permet de calculer la vitesse moyenne de phase dispersée par la relation :

$$U_D = \Delta L_{i,z} \times f_{ips} \times R_{ima} \tag{2.5.7}$$

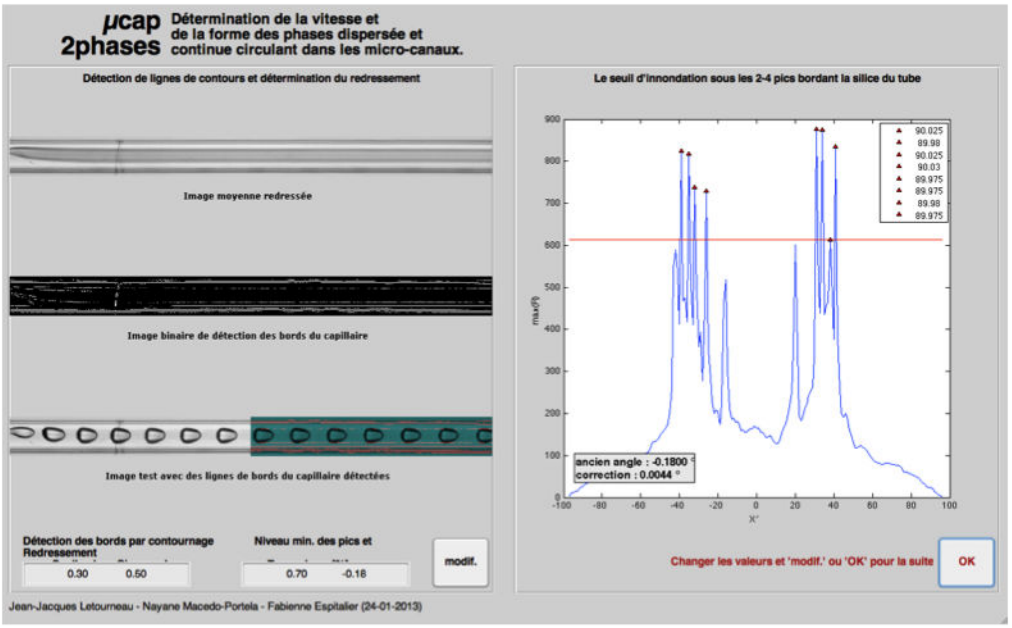
où f_{ips} est la fréquence de la caméra et R_{ima} est la résolution d'image. Par exemple pour une distance parcourue par le point L_i de 10 pixel, une fréquence de 500 images par seconde et une résolution de 7 µm·pix^{-1} on obtient une vitesse de goutte $U_D = 35\,\mathrm{mm\,s^{-1}}$.

Pour chaque condition opératoire (débits, pression et températures fixes), une séquence d'au moins 900 images est analysée (cf. annexe B.8 page 178). Les données de vitesse de bulles sont obtenues à partir de l'ajustement d'une courbe qui donne la valeur moyenne et l'écart tout le long du capillaire.

Les images stockées qui sont traitées peuvent impliquer le passage d'environ 50 bulles au-dessus d'un point fixe du capillaire. Ceci a un impact direct sur la qualité et la fiabilité de la mesure de données.



(A)



(B)

Fig. 2.21 – (A) L'interface du logiciel « μcap2phase » ; (B) exemple de l'étape de redressement de l'image.

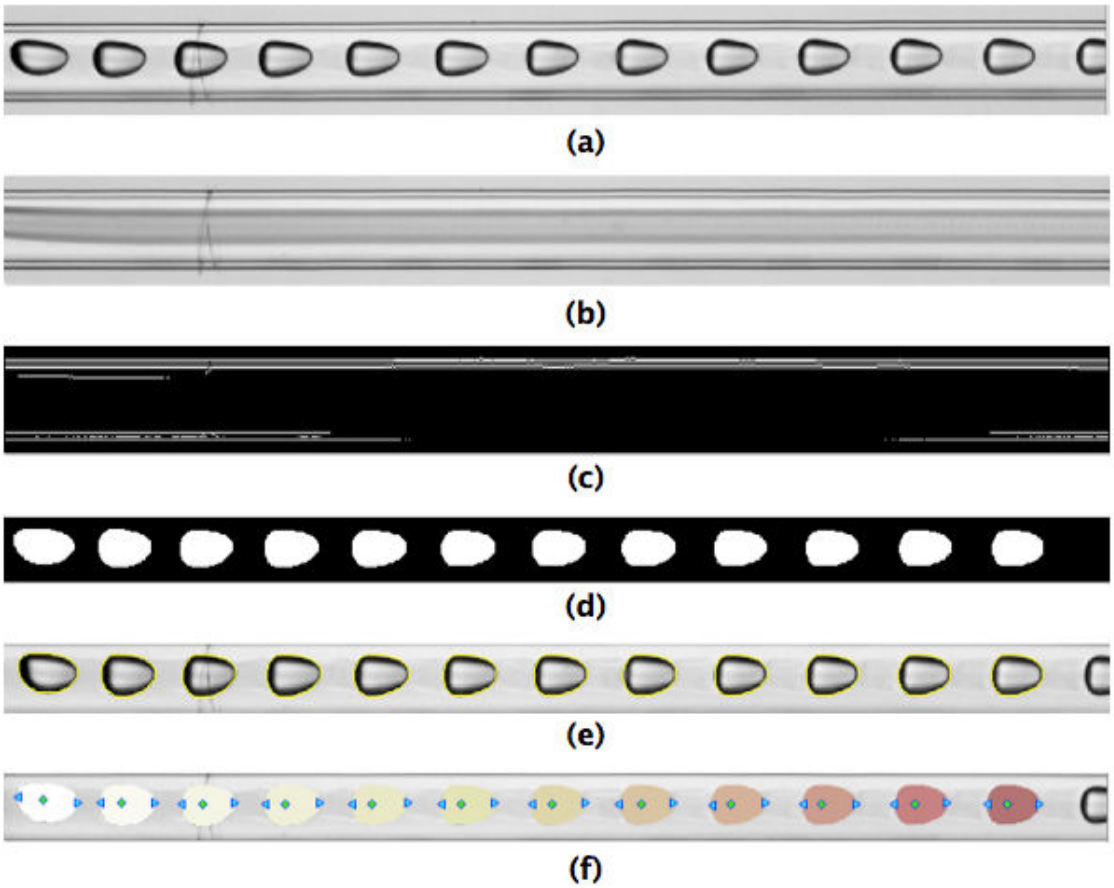


Fig. 2.22 – Les étapes du traitement d'image : (a) image originale rognée ; (b) Image moyenne générée par l'ensemble des images enregistrées ; (c) détection des bords pour le redressement ; (d) soustraction des bords du capillaire et seuillage de l'image ajustée ; (e) bords des bulles après le calcul de l'enveloppe convexe et superposition de l'image originale ; (f) détection des zones limites entre les phases.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on voit l'intérêt croissant porté aux procédés microfluidiques en utilisant des fluides sous pression mais aussi, les méthodes de fabrication de ces micro-dispositifs.

Nous avons démontré la faisabilité d'un micro-dispositif pour des applications à haute pression de faible coût (environ 200 euros hors coûts salariaux et investissements de la fraiseuse numérique). Le micro-dispositif a été fabriqué en utilisant des capillaires. La méthodologie adaptée permet de créer une interface simple entre les micro et macro composants du système à partir de connections intégrées. Une résine époxy est appliquée sur le micro dispositif afin de combiner la transparence optique et la résistance mécanique requises. De plus, ce micro-dispositif permet une réduction significative de l'énergie et du taux de débit massique nécessaires pour atteindre les conditions supercritiques.

Une fois le micro-dispositif conçu, un montage expérimental à haute pression a été développé. La méthodologie de fabrication adoptée a permis l'utilisation d'une instrumentation standard comme par exemple : pompes seringues à haute pression, interconnexions, vannes manuelles, clapets anti-retour et filtres. L'installation a été mise en place pour générer un écoulement diphasique stable sous pression à partir d'un réglage de pression et de température du système. Ce système permet un contrôle rapide du processus, ainsi que la capacité à produire des conditions homogènes. De cette manière, la configuration décrite dans ces travaux peut être dite optimale pour une étude rapide de processus.

Une caméra rapide est utilisée pour la visualisation et la détection de l'écoulement. Un système optique avec un temps d'exposition inférieure à 100 μs, une distance focale effective de 120 mm et un éclairage transmis par des lampes en LEDs placées sur une surface concave ont été mis en œuvre. Cette combinaison a été utilisée afin d'éviter les imperfections extérieures, ce qui pourrait conduire à une limitation sur le traitement automatique. Un traitement automatique est effectuée à partir de l'écoulement diphasique visuelle. Les images sont traitées par étapes afin de calculer les caractéristiques globales de l'écoulement diphasique.

Le montage expérimental développé permettra l'étude d'opérations à haute pression dans la suite. Par exemple, l'étude du transfert de matière du CO_2 supercritique vers un liquide ionique et la faisabilité de la génération de particules en micro-canal.

3

Étude du binaire CO_2/[BMIm][PF_6]

Sommaire

3.1 Propriétés du mélange binaire CO_2 supercritique / 1-Butyl-3-Méthyl Hexafluorophosphate 74
3.2 Étude expérimentale du système diphasique 78
3.3 Reconstruction des données - particularités du système diphasique étudié 87
3.4 Caractéristiques de l'écoulement diphasique 93
3.5 Génération de bulles dans le micro-dispositif coaxial . . 98
3.6 Vitesse de bulles 106
3.7 Bilan de matière sur la phase continue 110
3.8 Conclusion 113

Ce chapitre a pour objectif de décrire les aspects et le comportement d'un écoulement diphasique. Le binaire choisi pour cette étude est le mélange CO_2 supercritique / 1-Butyl-3-Méthyl Hexafluorophosphate. Dans un premier temps, un état de l'art sur les propriétés physiques du mélange binaire CO_2 supercritique / 1-Butyl-3-Méthyl Hexafluorophosphate est présenté.

Dans un deuxième temps, l'étude expérimentale de l'écoulement diphasique dans le micro-dispositif conçu est menée. Les conditions opératoires permettant l'obtention d'un écoulement intermittent stable sont aussi déterminées.

Enfin, l'étude hydrodynamique des écoulements dans le micro-capillaire est abordée. L'objectif est de déterminer le comportement de l'écoulement en fonction des conditions opératoires afin de proposer des explications sur les phénomènes mis en jeu. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de la génération de bulles et à leur vitesse dans le micro-dispositif. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés physiques et des conditions opératoires sur cette génération de bulles.

3.1 Propriétés du mélange binaire CO_2 supercritique / 1-Butyl-3-Méthyl Hexafluorophosphate

Le CO_2SC et les liquides ioniques ont été souvent décrits comme des solvants verts. Cependant leurs propriétés sont très différentes. Par exemple, les liquides ioniques sont non-volatiles et présentent généralement un caractère polaire. Tandis que le CO_2 est gazeux ou supercritique et apolaire (Kroon, 2006).

La combinaison de ces deux solvants conduit à des caractéristiques uniques. Les premières études du comportement de phase entre le 1-Butyl-3-Méthyl-Imidazolium Hexafluorophosphate - [BMIm][PF_6] et du CO_2SC ont montré que ces systèmes sont des systèmes diphasiques très inhabituels. En effet, aucune quantité mesurable de liquide ionique est soluble dans la phase riche en CO_2, même si une grande quantité de CO_2 est dissoute dans la phase riche en LI (Blanchard, Gu et Brennecke, 2001a, Blanchard, H. et al., 1999). La dissolution du CO_2 diminue fortement la viscosité du mélange. Bien que de grandes quantités de CO_2 se dissolvent dans la phase de liquide ionique, son volume est invariable. Ce phénomène a été expliqué par les forces de Coulomb entre les ions, ce qui indique un « volume libre » ou un « espace vide » disponible dans la phase LI. En raison de ce phénomène unique, les systèmes CO_2 - LI restent diphasiques, même à de très hautes pressions.

Ces propriétés fournissent une opportunité unique d'utiliser le binaire CO_2SC et le liquide ionique dans le développement de techniques de récupération de produits et dans les procédés d'extraction.

Ce système diphasique a été appliqué dans l'extraction des composants organiques comme le naphtalène en milieu liquide ionique [BMIm][PF_6] et CO_2SC. Blanchard et Brennecke, 2001 ont obtenu une récupération de 94 - 96 % du naphtalène à 313 K et 13,8 MPa sans résidu du LI. Ce procédé présente des avantages par rapport aux applications conventionnelles d'extraction avec des solvants organiques. Ceci est expliqué par le fait que l'étape d'évaporation des solvants de l'extrait et les contaminations croisées des solvants sont éliminées.

Des procédés combinant les liquides ioniques comme milieu réactionnel ont également été employés. Cette stratégie permet de récupérer le produit formé par l'extraction avec du CO_2SC. Brown et al., 2001 ont étudié l'hydrogénation asymétrique de l'acide tiglique (acide 2-méthylbut-2-énoïque) dans le [BMIm][PF_6] en présence d'un catalyseur. Après la réaction, le produit formé a été extrait du LI avec du CO_2SC. Le procédé de séparation s'est montré propre et inclus la récupération du catalyseur. Il a été réutilisé sans altération significative de son énantiosélectivité ni de son pouvoir de conversion.

Nous allons maintenant détailler certaines propriétés physiques comme la solubilité du CO_2 dans le liquide ionique, la masse volumique, la viscosité du mélange et la tension de surface de ce système diphasique. Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés à ces propriétés par rapport au liquide ionique [BMIm][PF_6] car il a été choisi comme système de référence pour nos données expérimentales.

Solubilité du CO_2 dans le [BMIm][PF_6]

La compréhension de la solubilité du CO_2 dans les liquides ioniques est nécessaire afin d'évaluer la faisabilité de la séparation ou de l'extraction d'espèces dissoutes dans un LI.

L'équilibre de phase liquide-vapeur à haute pression du système CO_2 - [BMIm][PF_6] est mesurée en utilisant deux types de systèmes (statique et dynamique). Pour le premier système, des quantités connues de CO_2 sont injectées dans une cellule en verre tout en agitant pour atteindre rapidement l'équilibre. La composition de la phase liquide est calculée sur la base des quantités connues de CO_2 en supposant que la phase vapeur ne contient que du CO_2 pur. Pour le système dynamique, un extracteur à haute pression détermine la solubilité du LI dans la phase de CO_2. La description détaillée de ces appareils et procédés expérimentaux peuvent être trouvées dans la littérature (Anthony, Maginn et Brennecke, 2002, Kim et al., 2005, Blanchard, Gu et Brennecke, 2001a, Adamou, 2006).

Les résultats de ces travaux montrent une forte croissance de la solubilité du CO_2 dans le LI proportionnelle à l'augmentation de la pression. Dans les travaux d'Adamou, 2006 une dissolution de 80, 70 et 65% molaire de CO_2 dans le [BMIm][PF_6] à 308, 313 et 318 K respectivement a été atteinte. La solubilité du CO_2 dans le [BMIm][PF_6] diminue avec la température comme pour la solubilité d'un gaz dans un liquide.

La présence d'eau diminue la solubilité du CO_2 dans le liquide ionique. Scurto, Aki et Brennecke, 2003 ont montré que dans le cas d'un mélange d'eau et d'un liquide ionique hydrophobe par exemple, le [BMIm][PF_6] qui présente une faible solubilité dans l'eau, de l'ordre de 0,129 mol.ml^{-1}) placé sous pression de CO_2, une seconde phase liquide apparaît. Le dioxyde de carbone est partagé entre les deux phases respectivement riches en eau et en liquide ionique. On obtient donc une solubilité du CO_2 dans le LI humide moins importante que celle dans le LI sec.

Les équations d'état cubiques, comme l'équation de Peng Robinson (Peng et Robinson, 1976), et la loi d'Henry sont des modèles classiquement utilisés pour estimer la solubilité du CO_2SC dans un liquide ionique.

Dans les travaux d'Adamou, 2006, l'équation d'état de Peng Robinson (3.1.1) a été utilisée afin d'estimer le nombre de moles de CO_2 dissous dans le [BMIm][PF_6]. Ces équations tentent de prendre en compte l'écart à l'idéalité du mélange LI/CO_2SC :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2+2bV-b^2} \tag{3.1.1}$$

où P, T, V et R sont respectivement la pression, la température, le volume et la constante de gaz parfaits. Les deux paramètres caractéristiques a, b (co-volume) représentent les paramètres d'attraction et de répulsion.

Il est étonnant que de telles équations donnent des résultats relativement bons alors qu'en fait de binaire le système est ternaire (CO_2, $BMIm^+$ et PF_6^-) et fortement ionique.

Anthony, Maginn et Brennecke, 2002 ont étudié la solubilité de différents gaz (CO_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4 et O_2) dans le [BMIm][PF_6]. Ils ont utilisé la loi d'Henry

afin de pouvoir calculer les données d'équilibres de phase fluide supercritique/liquide ionique. La relation entre la solubilité et la pression est généralement linéaire :

$$H(P,T) = \lim_{x \to 0} \frac{f^L}{x} \approx \frac{P}{x} \tag{3.1.2}$$

où $H(T,P)$, x, f^L et P sont respectivement la constante de Henry, la fraction du gaz dans la phase liquide, la fugacité et la pression.

Masse volumique

Blanchard, Gu et Brennecke, 2001a et Adamou, 2006 ont présenté la masse volumique du mélange [BMIm][PF_6]/CO_2 en fonction de la pression. Il a été vérifié que la masse volumique augmente avec la pression, et diminue en fonction de la température. Ce résultat était attendu puisque le volume du mélange ne subit qu'une légère dilatation lors de la dissolution de CO_2. Ainsi la masse de CO_2 dans le liquide ionique augmente avec la pression, et diminue avec la température.

L'estimation de la masse volumique du mélange [BMIm][PF_6]/CO_2 par Adamou, 2006 est effectué à partir des masses du liquide ionique et du dioxyde de carbone, et du volume de l'échantillon obtenu par les mesures de solubilité. Pour le mélange, les résultats expérimentaux ont montré qu'avec du [BMIm][PF_6] et dans l'intervalle de température étudié [308 K, 328 K], aucun changement de volume de la phase [BMIm][PF_6]+CO_2 n'apparaissait lorsque nous augmentons de façon quasi statique et isotherme la pression de CO_2 de 0,1 à 50 MPa. La masse volumique a été calculé selon la relation suivante :

$$\rho^*_{mel} = \frac{m_{CO_2} + m_{LI}}{V^*_{mel}} \tag{3.1.3}$$

où m_{CO_2}, m_{LI} et V^*_{mel} sont respectivement la masse de CO_2, de liquide ionique et le volume du mélange à l'équilibre. Comme, à température et pression données il y a invariabilité du volume de mélange [BMIm][PF_6]-CO_2 :

$$\begin{aligned}
V^*(T,P) &= V^{(pur)}_{LI}(T, P^{(std)}) \\
\frac{m^0_{LI} + m^*_{CO_2}}{\rho^*(T,P)} &= \frac{m^0_{LI}}{\rho^{(pur)}_{LI}(T, P^{(std)})} \\
\rho^*(T,P) &= \frac{\rho^{(pur)}_{LI}(T, P^{(std)})}{1 - \omega^*_{CO_2}(T,P)}
\end{aligned}$$

Comme le [BMIm][PF_6] pur est incompressible, la masse volumique du [BMIm][PF_6] est assimilée à sa masse volumique à T et $P^{(std)}$: $\rho^{(pur)}_{LI}(T)$. Ainsi, la relation suivante devient :

$$\rho(T,P,\omega^*_{CO_2}(P,T)) = \frac{\rho^{(pur)}_{LI}(T)}{1 - \omega^*_{CO_2}(P,T)}$$

À composition et température constantes, la pression n'a aucune influence sur la masse volumique du mélange :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T,\omega} = 0$$

Ainsi,

$$\rho(T, P, \omega_{CO_2}) = \rho(T, P^*(T, \omega_{CO_2}), \omega_{CO_2})$$

Et finalement on obtient la loi de comportement suivante :

$$\rho(T, P, \omega_{CO_2}) = \frac{\rho_{LI}^{(pur)}(T)}{1 - \omega_{CO_2}} \tag{3.1.4}$$

Les valeurs nécessaires de la solubilité de CO_2 sont présentés en annexe A.4 page 169.

La masse volumique de ce liquide ionique pur a été linéarisée en fonction de la température à partir des données présentées par Adamou, 2006. Les mesures ont été confrontées à celles de la littérature qui préconise le modèle linéaire suivant :

$$\rho_{LI}^{(pur)}(T) = b_{LI} - a_{LI}T \tag{3.1.5}$$

dont les valeurs, ajustées pour notre domaine de température opératoire, sont respectivement égal à : a_{LI}=0,9 kg m^{-3} K^{-1} et b_{LI} = 1678 kg m^{-3}.

La dilatation des liquides à partir de la dissolution du CO_2 est la base du processus SAS (fluide supercritique utilisé comme anti-solvant dans le procédé de génération de particules). La dilatation non significative du liquide ionique lorsque le dioxyde de carbone est dissous pourrait expliquer la difficulté de précipiter des solutés par des techniques SAS à partir des liquides ioniques. Blanchard, Gu et Brennecke, 2001b ont étudié l'équilibre solide-liquide-vapeur, à partir de mélanges de liquides ioniques avec des solvants organiques. Dans ces mélanges, un soluté a été dissous (NH_4Br, NH_4Cl et $Zn(CH_3CO_2)$). Ils ont observé la dilatation du mélange des solvants lors de la dissolution du CO_2 sous pression provoquant l'abaissement de la solubilité du solide et, par conséquence, sa précipitation. Cependant, la précipitation de ces solutés dans le liquide ionique avec du CO_2 n'a pas été observée.

Tension interfaciale

Adamou, 2006 a réalisé des mesures de tension interfaciale CO_2SC/[BMIm][PF_6] par la méthode de la goutte pendante. À l'intérieur d'une cellule immergée dans l'eau pour assurer la régulation de température une goutte de [BMIm][PF_6] formée est maintenue assez longtemps sous pression de CO_2 jusqu'à saturation. Les photos des gouttes sont traitées par analyse d'image pour en extraire l'enveloppe. La valeur de la tension superficielle est ajustée pour faire coïncider l'enveloppe à la résolution du système différentiel décrivant la forme de la goutte.

Des mesures de tension interfaciale ont été effectuées avec du [BMIm][PF_6] dans une atmosphère de CO_2 à 308, 313 et 318 K. Les résultats de ces mesures sont présentés

en annexe A.5 page 170. Pour les trois températures, la tension diminue fortement avec la pression dans la zone sous-critique, avec des valeurs très proches pour les trois températures. Dans la zone supercritique du CO_2, la tension interfaciale ne varie pas beaucoup mais l'effet de la température est marqué. La tension interfaciale diminue avec la température. L'évolution de la tension interfaciale du [BMIm][PF_6] en fonction de la pression de CO_2 est lié à la solubilité. Plus il y a de CO_2 dissout dans le liquide ionique, plus la tension de surface est faible.

La corrélation suivante montre la tension de surface du binaire en fonction de la pression avec un coefficient de corrélation égal à 0,996 :

$$\sigma = -2{,}1915 \times 10^{9} \quad P[\mathrm{Pa}] + 0{,}04 \qquad [\mathrm{N\,m^{-1}}] \tag{3.1.6}$$

Viscosité

La viscosité du liquide ionique diminue remarquablement avec l'augmentation de la pression. Ce comportement est lié à la grande solubilité du CO_2 dans le liquide ionique. Par contre la raison n'est pas encore clairement connue. Les valeurs de viscosité déterminées par Adamou, 2006 ont été obtenues par mesure de la vitesse terminale de chute d'une bille dans le mélange [BMIm][PF_6]/CO_2 saturé à des isothermes de 308 et 318 K (cf. annexe A.6 page 171). Aux faibles pressions, la solubilité du CO_2 dans le liquide ionique est faible et l'effet de la température est dominant. À hautes pressions, l'effet du CO_2 dissous sur la viscosité est significatif. Comme la concentration du CO_2 dans la phase liquide est plus importante à basses températures, on observe une inversion de l'évolution de la viscosité en fonction de la température : à haute pression la viscosité du mélange saturé diminue avec la diminution de température.

3.2 Étude expérimentale du système diphasique

Dans cette section, nous nous concentrons sur la procédure expérimentale adoptée afin d'étudier le système diphasique sous pression.

3.2.1 Produits

Liquide ionique

Le liquide ionique 1-Butyl-3-Méthyl-Imidazolium Hexafluorophosphate ([BMIm][PF_6]), de pureté 99,99 %, est fourni par Solvionic SA. La figure 3.1 page ci-contre représente la structure chimique de ce liquide ionique. Le tableau 3.1 page suivante résume ses propriétés. Le liquide ionique fourni par Solvionic a été utilisé sans étapes de purification supplémentaires. Après injection dans le micro-dispositif, il est récupéré et dégazé dans un dessiccateur relié à une pompe fonctionnant à 20 Pa (200 mbars) et à 423 K pendant 3 heures. L'indice de l'eau a été mesuré par un dessiccateur infrarouge (MB 35 - Ohaus).

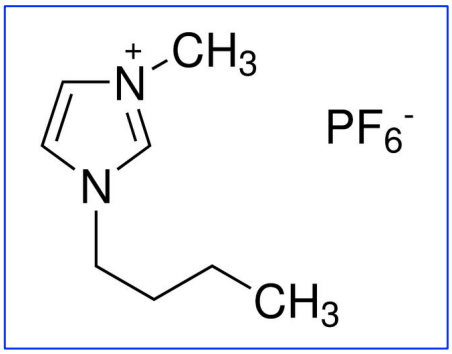


Fig. 3.1 – Structure chimique du [BMIm][PF_6] : $C_8H_{15}N_2PF_6$.

Tab. 3.1 – Propriétés des produits : données fournisseurs.

Constituant	Pureté (%)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$) à 20 °C
[BMIm][PF_6]	99,99	284,18	1370
CO_2	99,995	44,01	1,81

Dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone avec une pureté de 99,995 % a été fourni par Air Liquide. Quelques unes de ces propriétés sont données dans la table 3.1.

3.2.2 Alimentation du micro dispositif

L'écoulement de fluides immiscibles ou partiellement miscibles dans un micro-capillaire est contrôlé par les effets de mouillage. Dans une configuration coaxiale, la phase dispersée est injectée dans le capillaire intérieur tandis que la phase continue est injectée dans le capillaire principal. Les bulles ou gouttes formées se déplacent dans la continuité de la phase porteuse (cf. figure 3.2).

Les micro-canaux utilisés pour cette étude ont une section circulaire. Les capillaires sont en silice fondue. Le capillaire de plus grande taille a un diamètre intérieur de 536 μm. Il est dédié à l'entrée de la phase continue et le capillaire plus petit, de diamètre intérieur 100 μm, permet l'injection de la phase dispersée.

On a observé que le liquide ionique mouille préférentiellement les parois. Le liquide ionique utilisée, le [BMIm][PF_6], a un caractère hydrophobe. La surface intérieure du capillaire en silice fondue est riche en points de siloxanes, et donc possède un caractère hydrophobe. Ainsi, ce liquide ionique a tendance à interagir avec la paroi du capillaire pour la « mouiller » assez facilement.

Jiang et al., 2003 ont étudié l'interaction capillaire - liquide ionique. L'état de surface de la paroi du capillaire est modifié par des interactions électrostatiques entre

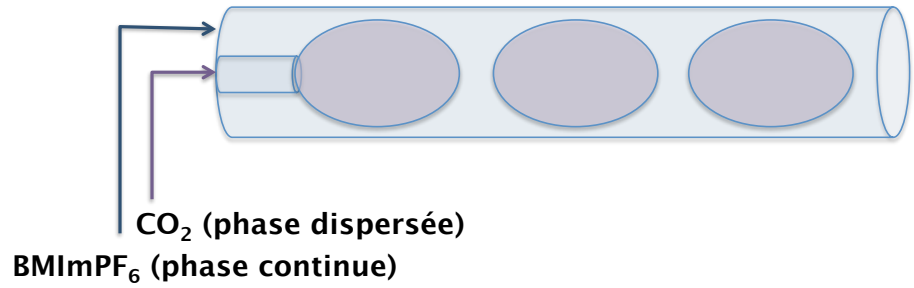


Fig. 3.2 – Génération de la phase dispersée lors d'une injection coaxiale.

le cation et les groupements silanol de la paroi en silice fondue. La saturation de la paroi en liquide ionique stabilise cette dernière et conduit à une inversion de sa charge de surface.

3.2.3 Procédure expérimentale

Les étapes suivantes décrivent le mode opératoire d'une expérience. Tout d'abord, le micro-dispositif est conditionné en faisant circuler du liquide ionique avec un débit minimum de 0,001 mL.min^{-1} (0,017 mm^{3}s^{-1}) pendant au moins 48 heures. Ce traitement du capillaire assure que le liquide ionique constituera la phase continue durant expérience. Il permet une reproductibilité des conditions expérimentales.

Comme la pression du système est régulée à l'aide de la pompe de sortie, le débit volumique de liquide ionique est d'abord augmenté à 0,1 mL.min^{-1} jusqu'à atteindre une pression de 4 MPa. À cette pression, la vanne d'entrée du liquide ionique est fermée et le CO_2 est introduit dans le système en augmentant progressivement le débit jusqu'à l'observation de l'apparition de bulles de CO_2. Le CO_2 pénètre dans le micro-dispositif par le capillaire intérieur. Initialement, il traverse le micro-dispositif de façon instable et chaotique. La vanne de liquide ionique est alors ouverte et le débit est ajusté afin d'atteindre la pression souhaitée. L'écoulement est ajusté petit à petit en jouant sur les débits des deux fluides. Environ une heure est nécessaire pour être sûr que les conditions opératoires soient stables (température, pressions et débits).

Une fois que le régime d'écoulement est stable, tout changement de débit à la même pression de sortie et à la même température s'établit et se stabilise presque instantanément.

3.2.4 Positionnement de la caméra

Une caméra rapide (Baumer HXC13) a été utilisée pour visualiser les processus à l'intérieur du système microfluidique à des emplacements différents. La caméra est placée de manière à détecter l'écoulement où le capillaire a été dénudé. Cette région est appelée « fenêtre de visualisation ». Le micro-dispositif avec une configuration

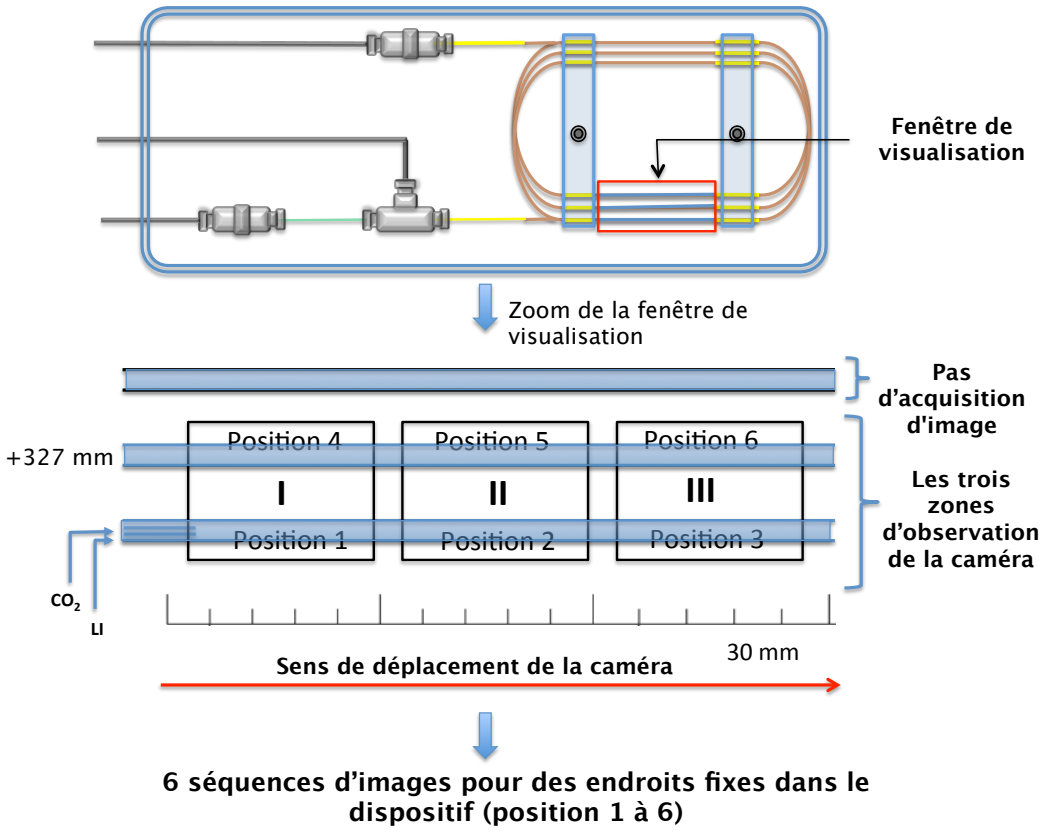


Fig. 3.3 – Acquisition d'images dans différentes fenêtres de visualisation.

en spirale (MDS) a été utilisé pour l'étude de l'écoulement diphasique. La longueur totale du capillaire dans cette configuration est de 1 m.

Pour réaliser l'acquisition d'images dans les différents lieux de la fenêtre de visualisation, la caméra est déplacée trois fois dans le sens de l'écoulement pour chaque expérience à température, pressions et débits de phases donnés. Cette procédure permet de visualiser au moins six localisations différentes de l'écoulement. La Figure 3.3 montre les trois lieux d'observation utilisés par la caméra pour une expérience donnée. Un exemple d'images obtenues pour les 6 segments de capillaire est montré dans la figure 3.4 page suivante.

Les paramètres d'acquisition de la caméra rapide choisis pour observer l'écoulement dans le micro-capillaire sont présentés dans la table 3.2 page suivante.

3.2.5 Conditions opératoires

Différentes conditions opératoires ont été choisies pour répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, les conditions de débits doivent être telles que l'écoulement observé dans le micro-capillaire soit intermittent périodique. Ainsi nous ne nous sommes pas intéressés aux autres types d'écoulement (jet, écoulement stratifié ou annulaire).

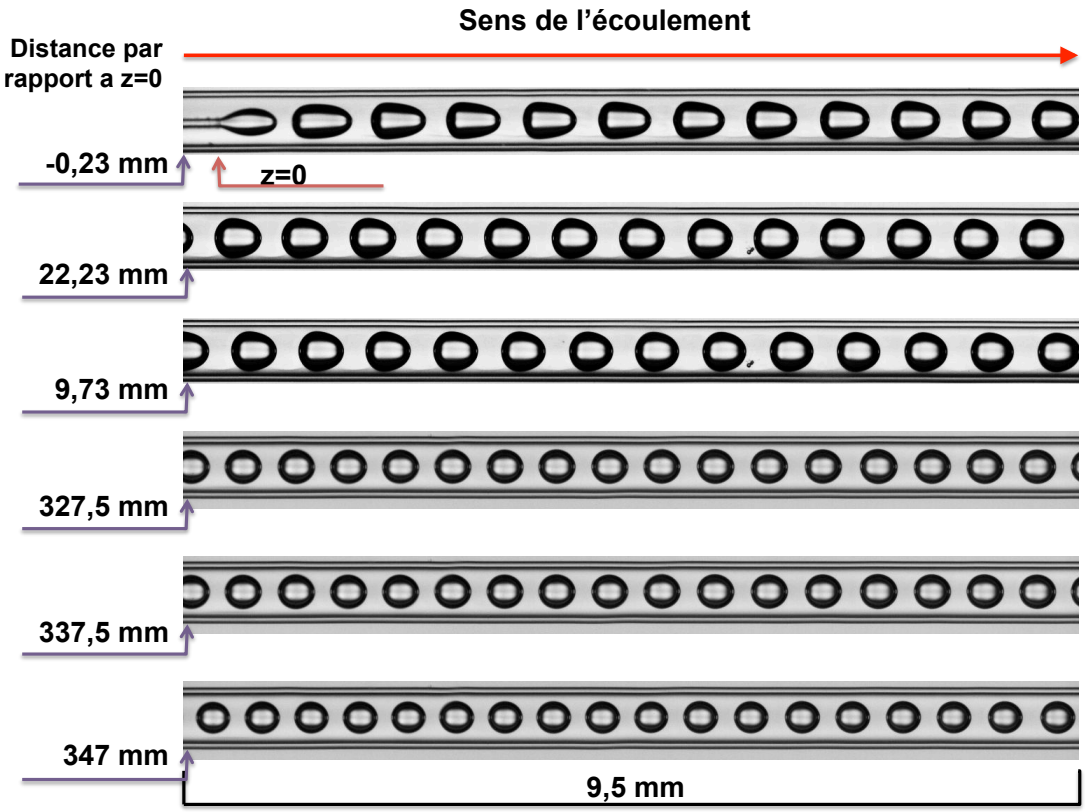


Fig. 3.4 – Exemple d'images à différents endroits du capillaire pour une manipulation donnée (P = 9,8 MPa ; T = 318 K ; $\dot{V}_{CO_2}$ = 0,09 mL.min^{-1} (1,5 mm^3.s^{-1}) ; $\dot{V}_{LI}$ = 0,11 mL.min^{-1}) (1,83 mm^3.s^{-1}).

Tab. 3.2 – Paramètres d'acquisition de la caméra.

Distance focale	f 2.4
Temps d'exposition (shutter speed) (μs)	60
Fréquence d'acquisition (images/s)	501
Durée d'acquisition (s)	1
Intervalle entre deux images (ms)	20

Tab. 3.3 – Gammes des débits d'alimentation et propriétés des phases continue (LI pur) et dispersée (CO_2 pur) pour les différentes conditions opératoires.

—	$\dot{V}$ **(mL.min^{-1})**	ρ**(kg.m^{-3})**	μ **(Pa.s)**	σ **(N.m^{-1})**
T = 308 K et P = 9 MPa				
phase dispersée	0,07 - 0,13	659,4	5,12 x 10^{-5}	0,0211
phase continue	0,07 - 0,21	1400	0,1321	-
T = 308 K et P = 12 MPa				
phase dispersée	0,07 - 0,13	766,9	6,55 x 10^{-5}	0,0205
phase continue	0,06 - 0,17	1400	0,1321	-
T = 313 K et P = 9 MPa				
phase dispersée	0,07 - 0,13	485,66	3,5 x 10^{-5}	0,0158
phase continue	0,07 - 0,23	1396	0,0895	-
T = 313 K et P = 12 MPa				
phase dispersée	0,07 - 0,13	717,5	5,85 x 10^{-5}	0,0161
phase continue	0,07 - 0,23	1396	0,0895	-

Par ailleurs, les débits d'alimentation minimum et maximum de chaque phase doivent respecter un régime d'écoulement stable. Le débit d'alimentation de la phase dispersée ($\dot{V}_{CO_2}$) varie de 0,07 mL.min^{-1} à 0,13 mL.min^{-1} (1,167 mm^3.s^{-1} - 2,167 mm^3.s^{-1}) et le débit de d'alimentation la phase continue ($\dot{V}_{LI}$) varie de 0,06 - 0,23 mL.min^{-1} (1 mm^3.s^{-1} - 3,83 mm^3.s^{-1}). Dans tous les cas, le débit de liquide ionique est maintenue constant lorsque le débit de CO_2 est augmenté ou diminué.

Afin d'évaluer l'influence des propriétés des fluides sur les caractéristiques de l'écoulement, différentes plages de débits ont été choisies pour quatre conditions opératoires différentes :

(1) température de 308 K et pression de 9 MPa ;
(2) température de 308 K et pression de 12 MPa ;
(3) température de 313 K et pression de 9 MPa ;
(4) température de 313 K et pression de 12 MPa.

Les gammes des débits d'alimentation dans différentes conditions de température et de pression sont présentées dans la table 3.3. Le débit d'alimentation de la phase continue, à débit de phase dispersée constant, a été augmentée jusqu'à la disparition complète de la phase dispersée. Au-delà de ces valeurs l'écoulement n'est pas stable et une augmentation du débit de la phase dispersée est alors effectuée.

L'observation de la disparition de la phase dispersée a été effectuée sur la sixième position d'enregistrement de la caméra. La figure 3.5 page suivante montre ce comportement. Le valeur maximale du débit d'alimentation de phase continue est de 0,13 mL.min^{-1} (2,17 mm^3.s^{-1}) pour un débit d'alimentation constant de 0,07 mL.min^{-1} (1,67 mm^3.s^{-1}) de CO_2.

Dans d'autres cas de manipulation, les températures et les débits ont été maintenus constants et différentes pressions ont été imposées au système. Trois isothermes

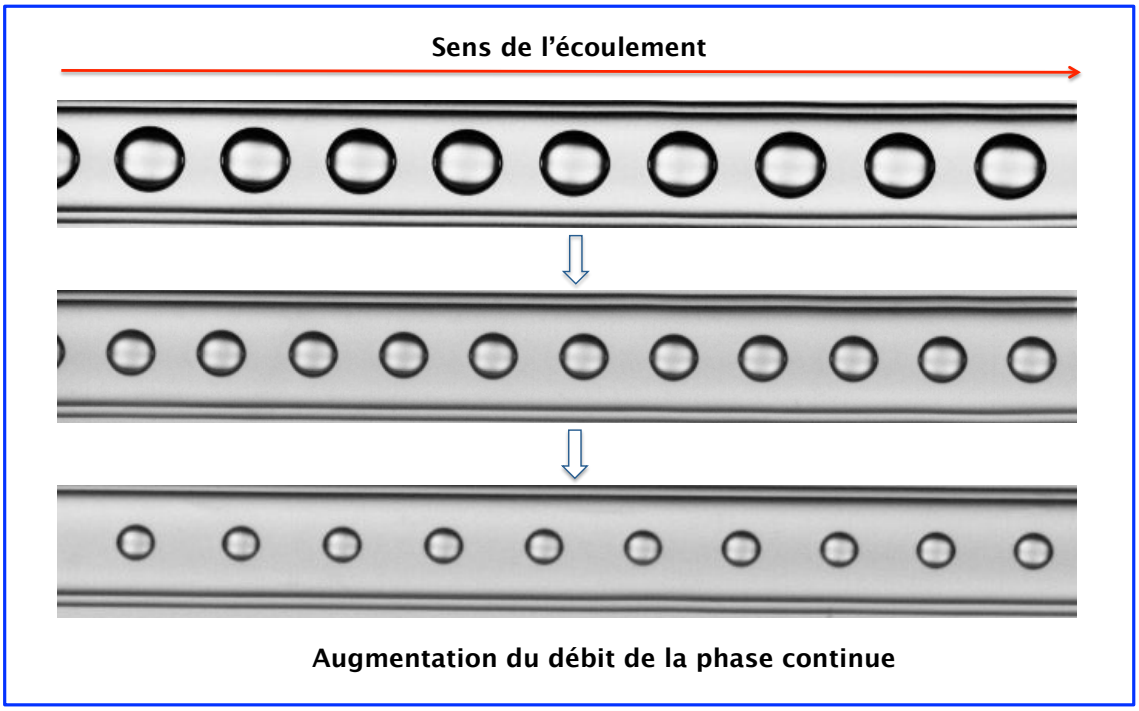


Fig. 3.5 – Image de la phase dispersée en position 6 pour trois différents débits de CO_2 (0,07 - 0,11 et 0,13 mL.min^{-1}) (1,67 - 1,83 et 2,17 mm^3.s^{-1}).

ont été choisies (308, 313 et 318 K). Différentes pressions ont été appliquées au système : 9 ; 9,8 ; 10,6 ; 11,4 ; 12,3 ; 13,2 ; 14,2 ; 15,3 ; 16,5 et 18 MPa. Pour toutes ces pressions un débit de 0,11 mL.min^{-1} (1,83 mm^3.s^{-1}) de phase dispersée et de 0,09 mL.min^{-1} (1,5 mm^3.s^{-1}) de la phase continue ont été utilisées. Cette gamme de débit a été choisie car nous avons observé une très bonne stabilité du régime d'écoulement pendant les essais de balayage des débits. Une modification de la plage des débits a été effectuée seulement pour les conditions opératoires de pression et température ne permettant pas de générer un écoulement stable. La table 3.4 résume la gamme de propriétés physiques des fluides dans ces conditions. On peut voir à partir de la table 3.4 que les propriétés de la phase continue sont indépendantes de la pression en $z = 0$ alors qu'elles changent complètement lorsque la phase continue est saturée.

3.2.6 Stabilité de l'écoulement diphasique

Comme indiqué précédemment, le montage expérimental a été conçu afin de générer un écoulement diphasique stable dans des conditions de haute pression (9 - 2,5 MPa). Afin de vérifier cette affirmation, la stabilité de nos mesures au cours des expériences doit être démontrée.

Trois pompes seringues sont utilisées pour mesurer la pression dans le micro-système. La pompe connectée à la sortie du micro-dispositif maintient une pression constante à des conditions de travail établies. Pour les mesures de pression d'entrée, nous utilisons les données enregistrées par la pompe qui injecte le CO_2 dans le micro-

Tab. 3.4 – Propriétés de la phase continue en $z = 0$ ([BMIm][PF_6] pur), en $z = \infty$ ([BMIm][PF_6] saturé) et de la phase dispersée (CO_2 pur) (Excepté pour le CO_2 pur, les valeurs sont interpolées à partir de points expérimentaux).

—	ρ [kg.m^{-3}]		μ [Pa.s]		σ [N.m^{-1}]	
T = 308 K						
—	9 MPa	18 MPa	9 MPa	18 MPa	9 MPa	18 MPa
phase cont. pure	1401	1401	0,1321	0,1321		
phase cont. sat.	1916	2196	0,0206	0,0132	0,0165	0,0211
phase disp.	659,4	851,5	0,0512	0,0806		
T = 313 K						
phase cont. pure	1396	1396	0,0895	0,0895	-	
phase cont. sat.	1728	1936	0,0253	0,0202	0,0158	0,0205
phase disp.	766,9	820,9	0,0655	0,0747		
T = 318 K						
phase cont. pure	1392	1392	0,0607	0,0607	-	
phase cont. saturée	1646	1729	0,0301	0,0272	0,0134	0,0152
phase disp.	349,86	791,96	0,0259	0,0667		

dispositif. Nous pouvons montrer que la perte de charge entre la pompe et l'entrée dans le micro-dispositif est inférieure à 0,1 kPa. Cette perte de charge a été calculée pour une longueur de tube 1/16" (diam. int. =0,6 mm) de 2 mètres par l'équation Hagen-Poiseuille (3.2.1). Le plus grand débit d'alimentation et la viscosité la plus élevée de la phase dispersée ont été choisis (2,17 mm^3.s^{-1} soit 0,13 mL.min^{-1} ; 6,55 x 10^{-5} Pa.s) pour effectuer le calcul.

$$\Delta P = \frac{8\mu L\dot{V}}{\pi R^4} \tag{3.2.1}$$

où ΔP, μ, L, $\dot{V}$ et R sont respectivement les valeurs de la perte de charge (Pa), de la viscosité du fluide (Pa.s), de la longueur caractéristique (m), du débit volumique (m^3.s^{-1}) et du rayon du tube (m).

La pression est mesurée pour différents débits des deux phases en fonction du temps d'expériences. La pression mesurée dans la pompe est présentée sur la figure 3.6. Les variations de pression sont très faibles en cours d'expérience (cf. figure 3.7 page suivante). La pression est constante quelque que soit les débits de phases continue et dispersée. Donc, la pression est également stable au cours de l'acquisition d'une série de paramètres (pression, température et débit de chaque phase constants) (cf. figure 3.6). Ce comportement confirme la stabilité des données de pression pour nos expériences.

Une autre manière d'observer la stabilité d'écoulement est d'observer la position d'une bulle dans le micro-capillaire au cours du temps. La figure 3.8 représente cette position pendant une expérience donnée (T = 313 K ; P = 12 MPa ; $\dot{V}_{CO_2}$ = 1,83

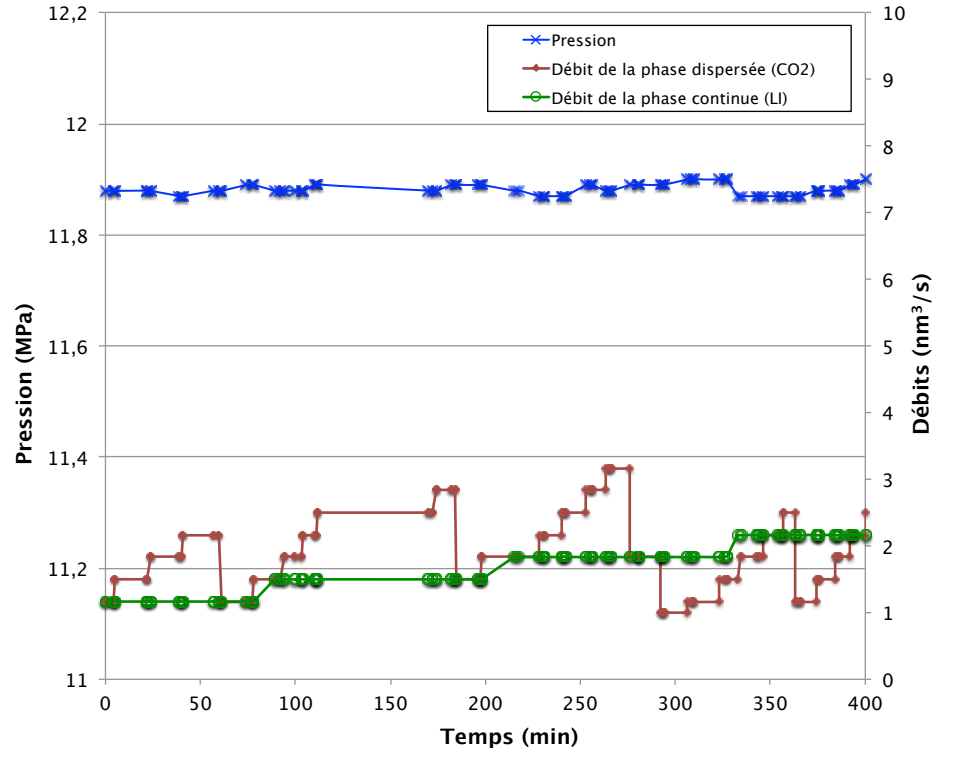


Fig. 3.6 – Évolution de la pression au cours du temps en fonction des débits d'alimentation $\dot{V}_{CO_2}$ et $\dot{V}_{LI}$.

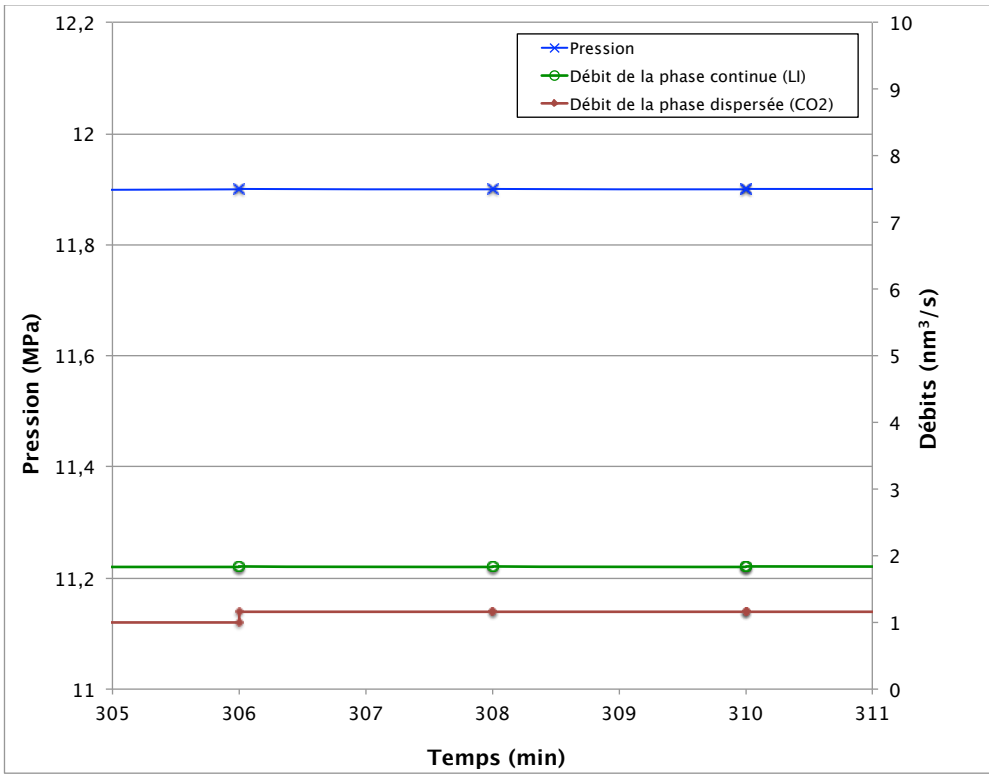


Fig. 3.7 – Exemple d'évolution de la pression au cours de l'acquisition d'une série de paramètres.

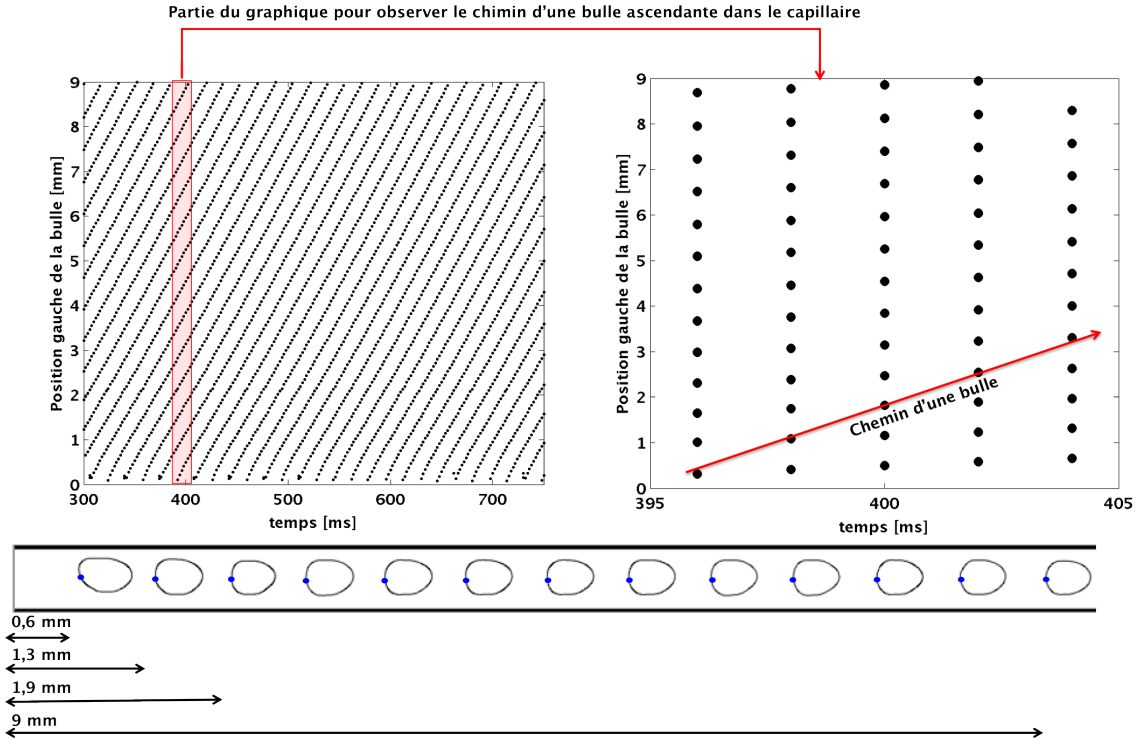


Fig. 3.8 – Position des bulles en fonction du temps (T = 313 K ; P = 12 MPa ; $\dot{V}_{CO_2}$ = 1,83 mm^3.s^{-1} ; $\dot{V}_{LI}$ = 3,5 mm^3.s^{-1}).

mm^3.s^{-1} ; $\dot{V}_{LI}$ = 3,5 mm^3.s^{-1}). La position gauche de la bulle est mesurée à partir du logiciel μcap2phase. Les mesures des positions de la bulle sont représentées dans la partie gauche de la figure 3.8. Chaque point de cette figure représente la position d'une bulle à un instant donné. Les courbes inclinées quasi-rectilignes représentent le chemin parcourue par une bulle dans le micro-capillaire. À partir des pentes de ces courbes, on est capable de calculer la vitesse de déplacement de la bulle (distance parcourue/temps de parcours). Dans cet exemple, la vitesse de la bulle est égale à 0,045 m.s^{-1}. La vitesse et la pente sont les mêmes pour toutes les courbes. Cela signifie que le système est stable. La partie droite de la figure 3.8 montre en détail les positions des bulles. Pour un instant donné (exemple : 400 ms) les points noirs représentent les positions de la bulle pour une seule image prise.

3.3 Reconstruction des données - particularités du système diphasique étudié

Les systèmes diphasiques en microfluidique sont généralement caractérisés quand deux fluides immiscibles ou partiellement miscibles sont mis en contact. Pour les systèmes diphasiques gaz-liquides, les dispersions (phase dispersée) sont habituellement appelées « bulles » alors que dans des systèmes liquides-liquides elles sont nommées « gouttes ».

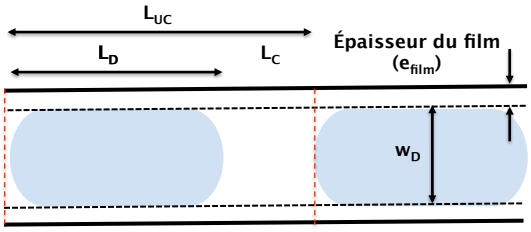


Fig. 3.9 – Données caractéristiques de l'écoulement diphasique

Notre système est un cas particulier de système diphasique car le CO_2 est en condition supercritique. Il est donc intermédiaire entre un système gaz-liquide et un système liquide-liquide. Dans cette étude, nous considérons le système diphasique comme un système gaz-liquide car la viscosité de la phase dispersée est plus proche de celle d'un gaz. Les entités de la phase dispersée sont donc appelés « bulles ».

Dans les systèmes diphasiques classiques, la taille des dispersions stable est constante tout au long du capillaire. Pour le système diphasique étudié dans ces travaux, on observe une deuxième particularité : la taille des bulles diminue tout le long du capillaire. Ce comportement est observé car le CO_2 transfère vers la phase continue de manière unidirectionnelle. Par ailleurs, le liquide ionique ne transfère pas vers la phase CO_2. La phase dispersée sera donc toujours constituée de CO_2 pur. La phase de CO_2 pur correspond à la phase dispersée et la phase constituée d'un mélange liquide ionique + CO_2 correspond à la phase continue.

Le comportement particulier du système adopté peut être vérifié à partir des différents paramètres mesurés au cours de la conduite de l'écoulement dans le capillaire : longueur (L_D), volume de la phase dispersée (V_D) et (α) le facteur de forme. La figure 3.9 présente certaines caractéristiques de l'écoulement diphasique.

Pour montrer les particularités du système on a choisi une expérience donnée avec des débits d'alimentation de phase dispersée et continue respectivement égaux à 0,11 mL.min^{-1} et 1,83 mm^3.s^{-1} (T =308 K et P = 9 MPa). La figure 3.10 page ci-contre montre la longueur (taille) de la phase dispersée en fonction de la position dans la longueur du capillaire. Chaque endroit énuméré sur la figure représente une position d'observation du capillaire, position présentée dans la figure 3.3 page 81. Chaque point noir [1] représente une mesure de taille de chaque bulle de la séquence passant par une abscisse donnée.

La courbe continue représente le lissage des points par une équation exponentielle décroissante d'équation :

$$L_D = ae^{-bz} + c \tag{3.3.1}$$

Pour l'expérience de la figure 3.10 page ci-contre on peut observer deux types de dispersions : des bulles allongées qui se forment au début de l'écoulement et des

1. On distingue difficilement chaque point car il y en a environ 14000 sur la figure ! leur regroupement donne l'aspect de petit segment séparés par une distance de 1 pixel, soit environ 7 μm

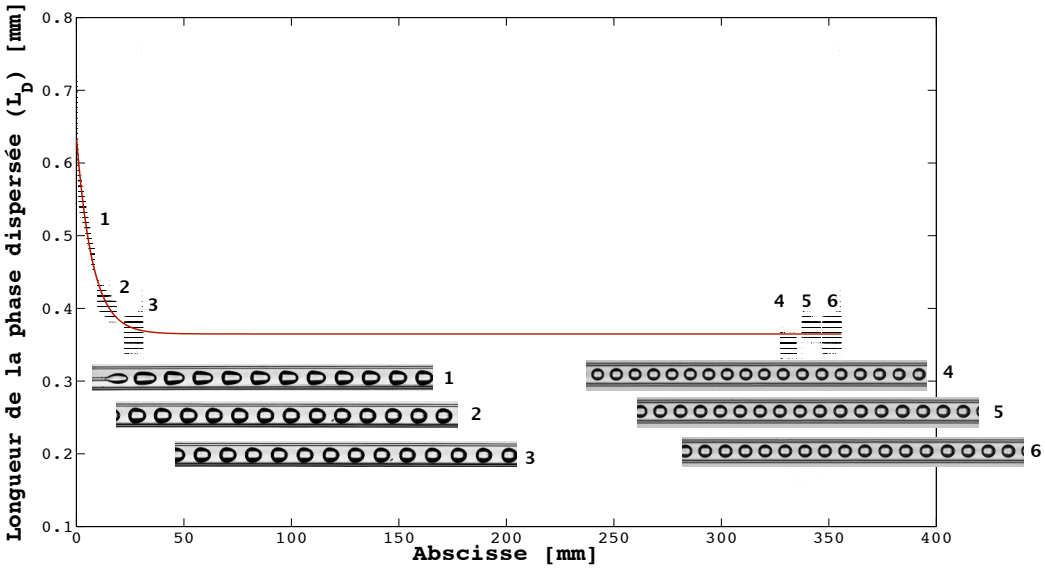


Fig. 3.10 – Longueur de la phase dispersée en fonction de l'abscisse dans le capillaire. (•) points expérimentaux ; (—) (rouge dans la figure) exponentielle décroissante de paramètres : a = 0,25 mm ; b = 69,8 m^{-1} et c = 0,37 mm (équation (3.3.1)).

bulles sphériques qui se forment à la fin de l'écoulement. On peut observer que la taille de la bulle diminue fortement pour les trois premières séquences (diminution approximative de 40 % de la valeur initiale de la taille de bulle). La taille semble constante à partir de la quatrième séquence. Un comportement similaire est observé pour le volume de la phase dispersée. Ces données sont représentées sur la figure 3.11 page suivante.

On peut constater sur cette figure que les valeurs de nos mesures sont « bruitées ». Ce comportement peut être expliqué par deux facteurs. D'une part, nous sommes dans un cas proche d'un écoulement gaz-liquide et d'autre part l'étude de l'écoulement diphasique a été réalisé dans un micro-dispositif avec des virages ou coudes. Un écoulement diphasique gaz-liquide est généralement plus instable qu'un écoulement liquide-liquide ceci étant dû à la différence de masse volumique des fluides. Les virages peuvent également avoir une influence sur la distance entre les bulles. La force centrifuge déplace les bulles vers l'intérieur du virage et donc les bulles se rapprochent. La somme de ces deux phénomènes peut apporter un effet sur l'écoulement appelé « effet accordéon ». Cet effet se présente comme une lente fluctuation de la distance entre les bulles principalement après les virages. Un exemple de cet effet est montré dans la figure 3.12 page suivante. Dans cette figure, on observe qu'en un même lieu la distance entre les bulles peut être différente à différents moments de capture de l'écoulement. La variation de la distance entre les bulles affecte directement les calculs sur la phase dispersée et donc affecte leur précision. Si les vitesses et écartements des bulles sont affectés par ce phénomènes d'accordéon, ce n'est pas le cas de la taille des bulles. En effet, une analyse de l'histogramme qui représente la distribution du volume pour une abscisse donnée a été faite (cf. figure 3.13 page 91). Une distribution

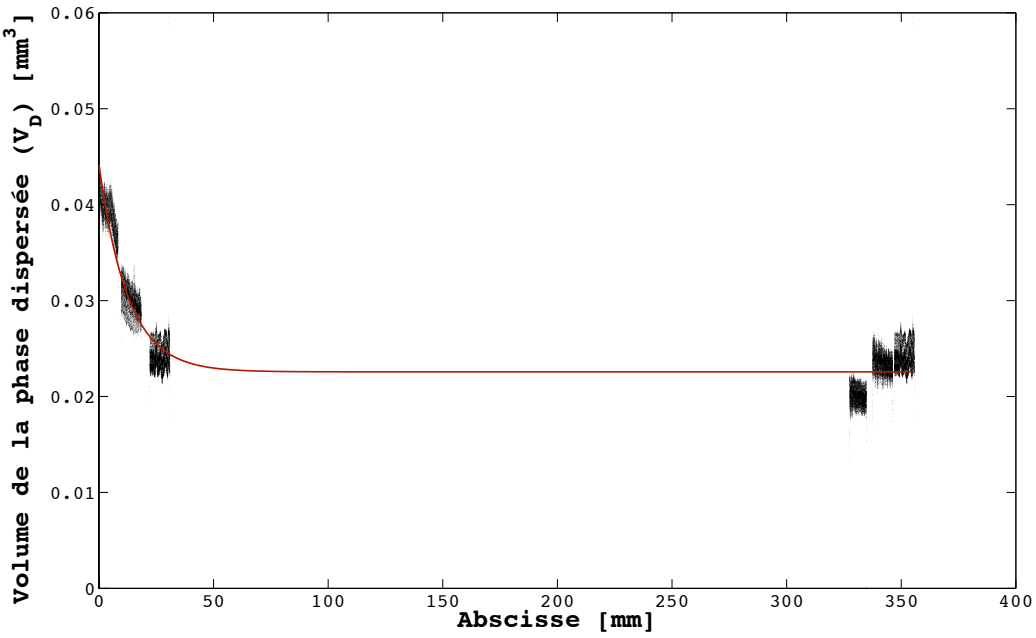


Fig. 3.11 – Volume de la phase dispersée en fonction de l'abscisse dans le capillaire. (•) points expérimentaux ; (—) (rouge dans la figure) exponentielle décroissante de paramètres : a = 0,0134 mm^3 ; b = 55,35 et c = 0,0275 mm^3 (équation (3.3.1)).

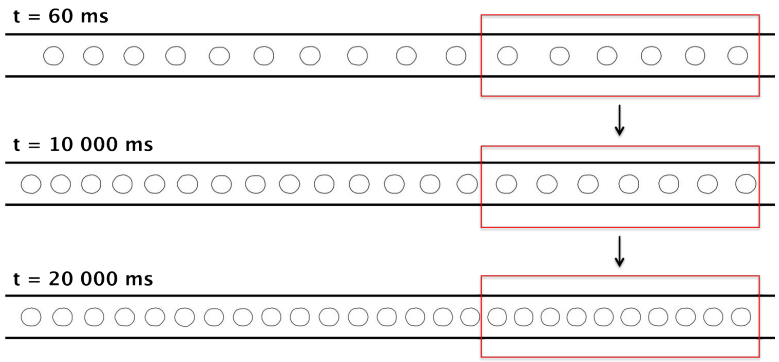


Fig. 3.12 – Distance entre les bulles affectées par « l'effet accordéon ».

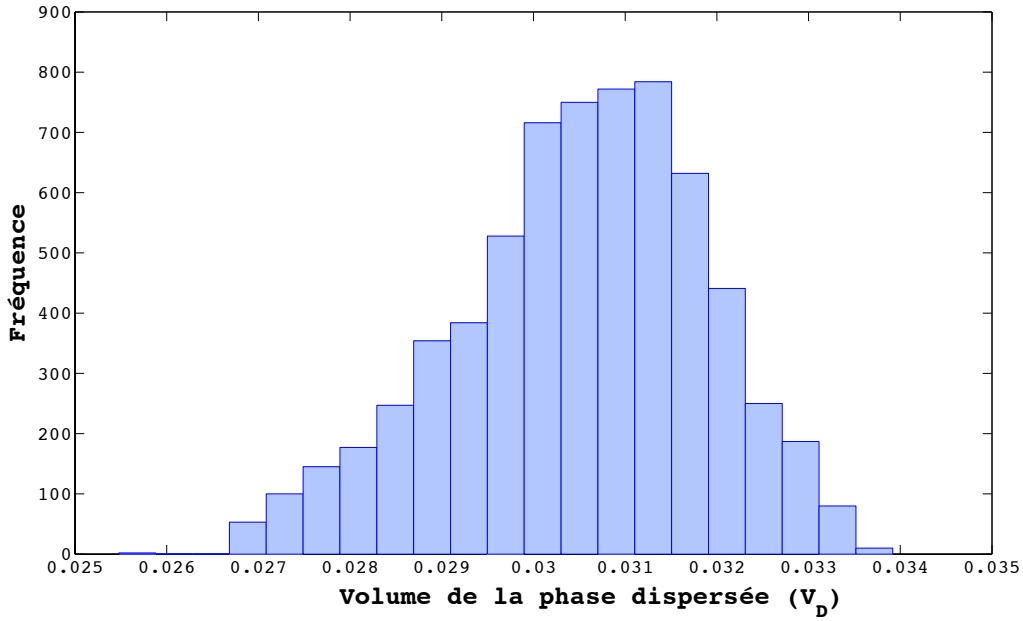


Fig. 3.13 – Histogramme des mesures du volume des bulles en une abscisse donnée.

normale est observée : distribution symétrique et unimodale. On trouve une valeur moyenne du volume de la phase dispersée égal a 0,031 mm^3 et un écart type égal à 0,0014 mm^3. Afin d'estimer l'erreur de la mesure, on considère que le volume de la phase dispersée est représenté par une sphère. Avec ce modèle on obtient un rayon minimum et un rayon maximum respectivement égaux à 0,1909 et 0,1967 mm . Donc, la déviation calculée à partir de la différence entre ces deux valeurs est de l'ordre de 0,0058 mm soit ~ 6 μm. L'écart est donc très faible et correspond à la mesure d'un pixel d'après notre résolution d'image qui est de 7 à 8 μm par pixel.

La diminution de volume des bulles le long du capillaire est influencée par les différents paramètres opératoires. Le taux de diminution de ce volume, ΔV, en fonction de la longueur du capillaire peut être définie de la façon suivante :

$$\Delta V(\%) = \frac{V_D|_{z=0} - V_D|_{z=\infty}}{V_D|_{z=0}} \tag{3.3.2}$$

où $z = 0$ représente les valeurs du volume de la phase dispersée juste après la rencontre des fluides et $z = \infty$ les valeurs de volume pour des données plus loin dans le capillaire.

La figure 3.14 page suivante montre ΔV pour différentes conditions opératoires de température et de pression à débit de CO_2 constant (0,09 $mL.min^{-1}$) pour trois débits différents de [BMIm][PF_6] (0,09 ; 0,11 et 0,15 $mL.min^{-1}$). Les résultats montrent que la diminution en volume pour les quatre conditions opératoires est plus grande pour les plus hautes valeurs de débits de phase continue. Ce comportement était prévisible car plus de liquide ionique pour une même quantité de CO_2 est mis en contact. Pour les températures constantes $T = 308$ K ou $T = 313$ K, on observe que la diminution en volume est plus forte pour les plus hautes pressions. Ce comportement

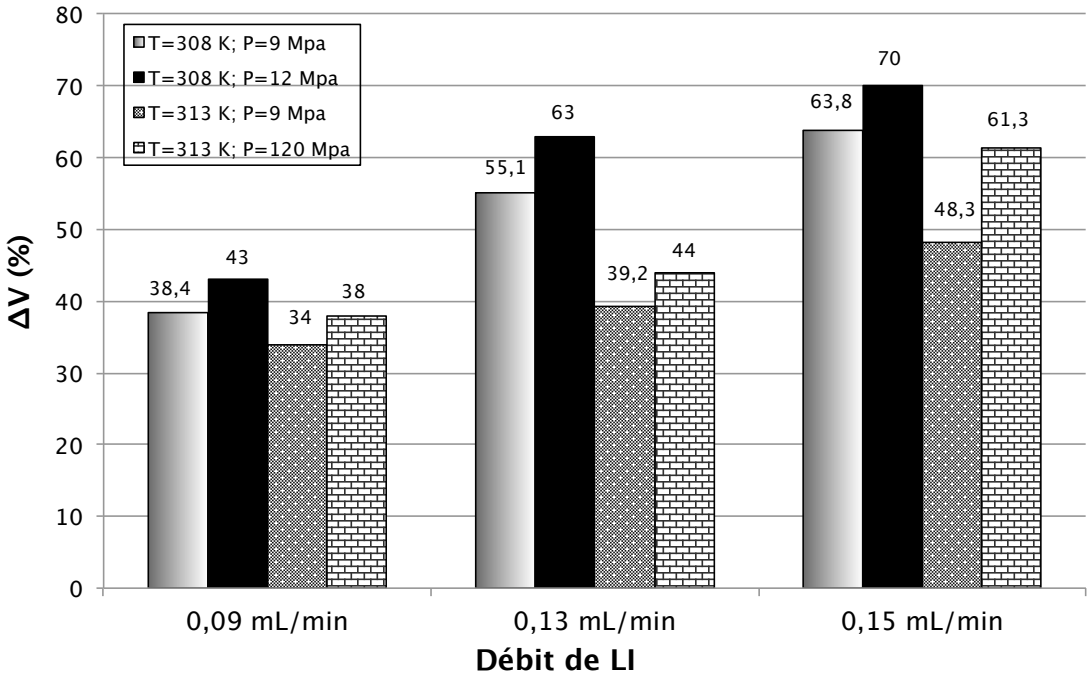


Fig. 3.14 – Taux de diminution du volume des bulles pour différents débits d'alimentation de la phase continue.

est vérifié pour les trois débits de phase continue. Ceci peut être expliqué par la croissance relative de la solubilité du CO_2 dans le liquide ionique pour les plus hautes pressions. Maintenant, si on considère une même pression, on peut remarquer que la diminution en volume est plus grande pour les températures les plus basses. En effet, le comportement classique d'augmentation de la solubilité d'un gaz dans un liquide dont la température baisse est vérifié pour le binaire étudié. La particularité de notre système diphasique par rapport à la diminution de la taille de la dispersion au cours de l'écoulement peut être observée par le facteur de forme. Le facteur de forme α est défini comme le rapport entre la longueur et la largeur de bulles :

$$\alpha = \frac{L_D}{w_D} \tag{3.3.3}$$

Ce facteur a un rapport direct avec le mouvement du fluide dans les bulles. Ainsi, pour un facteur de forme grand devant 1, les bulles touchent les parois du capillaire, ce qui génère des mouvements internes de convection plus important. La figure 3.15 indique le comportement de ce paramètre en fonction de la longueur du capillaire. On peut observer que le facteur de forme pour les endroits plus proches de la rencontre des fluides est de égal à 2. Ce paramètre diminue jusqu'à une valeur de l'ordre de 1 (cas de la sphère).

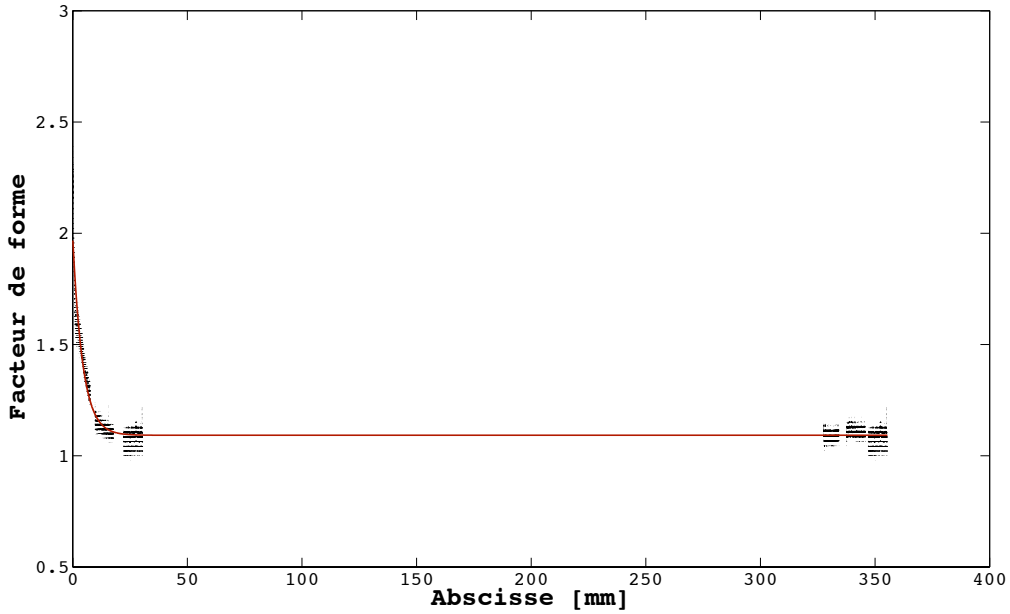


Fig. 3.15 – Facteur de forme en fonction de l'abscisse du capillaire. (•) points expérimentaux ; (—) (rouge dans la figure) exponentiel décroissante. Paramètres : a = 0,88 ; b = 80,8 m^{-1} et c = 1,095 (équation (3.3.1)).

3.4 Caractéristiques de l'écoulement diphasique

Les caractéristiques de l'écoulement dans les micro-canaux sont liés aux propriétés physiques du micro-dispositif tels que le type de mise en contact des fluides et l'état de surface du micro-capillaire. La dynamique de formation des bulles est liée au mécanisme de génération et croissance des bulles. Ce mécanisme peut être expliqué à partir des forces exercées sur la bulle. L'influence de ces forces est comparée à partir des nombres adimensionnels. Il est important de remarquer que les mécanismes de formation de bulles dans ces travaux sont étudiés uniquement en régime intermittent et en dispositif coaxial.

3.4.1 Les nombres adimensionnels

L'étude de la formation de bulles en système diphasique doit tenir compte d'un grand nombre de paramètres pertinents (les débits, la viscosité, la masse volumique de chaque phase et la tension de surface).

Les nombres adimensionnels vont permettre de montrer l'influence de ces paramètres. Les écoulements diphasiques sont déterminés par l'équilibre des forces d'inertie, des forces visqueuses et des forces de tension de surface. Les principaux nombres adimensionnels décrivant la mécanique de formation des bulles en micro-capillaire sont les suivants :

• **Nombre de Reynolds** : le nombre de Reynolds compare les forces d'inertie aux

forces visqueuses.

$$Re_J = \frac{\rho_J U_J D_c}{\mu_J} \tag{3.4.1}$$

D_c étant le diamètre intérieur du capillaire. L'indice J se réfère soit à la phase continue C soit à la phase dispersée D.

La vitesse moyenne de chaque phase est définie par :

$$U_J = \frac{\dot{V}_J}{S_c} \tag{3.4.2}$$

S_c étant l'aire de la section transversale du capillaire.

• **Nombre capillaire** : le nombre capillaire est paramètre majeur en microfluidique. Il compare les effets visqueux et interfaciaux.

$$Ca_J = \frac{\mu_J U_J}{\sigma} \tag{3.4.3}$$

• **Nombre de Bond** : le nombre compare l'effet des forces extérieures (gravitationnelles ou centrifuges) et les forces de tension de surface.

$$Bo = \frac{\Delta\rho g D_c^2}{\sigma} \tag{3.4.4}$$

où $\Delta\rho$ est la différence entre la masse volumique des fluides et g est l'accélération de la gravité [2]

Plusieurs auteurs ont défini les nombres de Re et Ca de l'écoulement diphasique par rapport aux propriétés physiques de la phase continue (Umbanhowar, Prasad et Weitz, 2000, Erriguible, Vincent et Subra-Paternault, 2012, Dore, Tsaoulidis et Angeli, 2012). La vitesse de l'écoulement est définie comme la vitesse moyenne ou vitesse débitante (somme des débits des phases continue et dispersée divisée par l'aire de la section transversale du capillaire).

Dans les tableaux 3.5 page suivante et 3.6 page ci-contre les valeurs des nombres adimensionnels pour l'ensemble des essais sont listées. La première table : 3.5, montre les nombres adimensionnels pour les manipulations avec différentes plages de débits tandis que le deuxième (3.6 page suivante) montre les nombre adimensionnels pour les essais réalisés à différentes pressions pour une même plage de débit.

Les valeurs du nombre de Bo calculés sont inférieurs à 1. Ce qui signifie que, les effets de la gravité sur la formation et le comportement de l'écoulement diphasique est négligeable.

Les valeurs du nombre Ca sont inférieurs à 0,2. Tice, Adam et F. R. Ismagilov, 2004 ont expliqué l'influence de ce paramètre sur la formation du type d'écoulement à

2. Dans le cas de virage à rayon de courbure faible, on doit remplacer g par l'accélération centrifuge. Exemple : pour un rayon de courbure de 1 mm et une vitesse de 10 cm.s^{-1}, l'accélération est de 10 m.s^{-2} comme celle de la pesanteur. Notre micro-dispositif n'est pas concerné car son rayon de courbure est égal à 3 cm avec une vitesse maximale de 7 cm.s^{-1}.

Tab. 3.5 – Les nombres adimensionnels des phases continue et dispersée pour différentes plages de débits.

	T = 308 K		T = 313 K	
—	**P = 9 MPa**	**P = 120 MPa**	**P = 9 MPa**	**P = 120 MPa**
Re_D	35,47 - 65,74	32,34 - 50, 83	38,28 - 70,70	33,92 - 62,81
Re_C	0,02937 - 0,07973	0,02518 - 0,071345	0,0432 - 0,142	0,0432 - 0,142
Re	0,05875 - 0,1259	0,05456 - 0,1175	0,0866 - 0,222	0,0866 - 0,222
Ca_D	1,28 - 1,28 x 10^{-5}	1,66 - 2,61 x 10^{-5}	1,23 - 2,37 x 10^{-5}	1,89 - 3,53 x 10^{-5}
Ca_C	0,03214 - 0,08733	0,02839 - 0,0805	0,02816 - 0,09626	0,028615- 0,09392
Ca	0,0643 - 0,1379	0,0586 - 0,1326	0,0572 - 0,1507	0,0572 - 0,147
Bo	0,16678 - 0,16698	0,17207 - 0,17230	0,2140 - 0,2147	0,18040 - 0,18074

Tab. 3.6 – Les nombres adimensionnels des phases continue et dispersée pour une même plage de débit avec variation de la pression.

T = 308 K		
Re_D	Re_C	Re
32,38 - 65,79	0,03778 - 0,0546	0,0839 - 0,0923
Ca_D	Ca_C	Ca
1,28 - 2,62 x 10^{-5}	0,0413 - 0,0635	0,0918 - 0,1074
T = 313 K		
Re_D	Re_C	Re
33,88 - 70,79	0,0556 - 0,0679	0,8179 - 2,1033
Ca_D	Ca_C	Ca
1,60 - 3,53 x 10^{-5}	0,0347 - 0,0460	0,0771 - 0,0837
T = 318 K		
Re_D	Re_C	Re
49,42 - 60,28	0,0817 - 0,136	0,1816 - 0,2179
Ca_D	Ca_C	Ca
1,14 - 4,03 x 10^{-5}	0,0266 - 0,0444	0,0591 - 0,071

partir du rapport entre la tension de surface et la viscosité. Ils ont nommé ce rapport comme la vitesse à laquelle les deux phases peuvent se déplacer. Le déplacement est effectué avec des forces de tension de surface qui résistent aux forces visqueuses. Si la vitesse de l'écoulement est inférieur à la vitesse définie par le rapport σ/μ, les forces de tension de surface sont dominantes et les bulles se détachent facilement. Dans nos conditions, les valeurs du nombre Ca (<1) indiquent que la vitesse d'écoulement est plus petite que la vitesse (σ/μ). Ce comportement est lié aux conditions opératoires choisies.

Les nombre de Reynolds de la phase continue et de l'écoulement sont plus petits que 1. Ces valeurs sont dans la plage des nombres Re classiquement rencontrés en microfluidique (Tice, Adam et F. R. Ismagilov, 2004). Les faibles valeurs de Reynolds indique un effet négligeable sur le mélange à l'intérieur de la bulle. Le nombre de Re de la phase dispersée (< 71) est beaucoup plus élevé mais on est encore en régime laminaire ($Re < 2100$ pour un cylindre). À cause des particularités de la zone supercritique du CO_2, le Re_D peut changer brusquement même pour un faible changement des conditions de température et de pression. L'utilisation de ce type de fluide en microfluidique peut résulter d'un écoulement en régime laminaire ou turbulent. Pour le premier cas, des structures hydrodynamiques stables sont créées (cas de notre étude). Toutefois, si l'objectif de l'étude était d'améliorer le mélange des fluides à partir d'un régime d'écoulement turbulent, le CO_2SC dans les micro-dispositifs pourrait également être utilisé.

3.4.2 Cartographie de l'écoulement

En fonction des différents débits d'écoulement et des propriétés physiques des fluides, différents régimes d'écoulement peuvent être observés. Ces types d'écoulement sont caractérisés à partir d'une cartographie d'écoulement.

L'influence des débits de chaque phase sur l'écoulement a été étudiée. Nous nous sommes intéressés à un seul type d'écoulement : l'écoulement intermittent et stable. La figure 3.16 illustre le jeu de débits utilisées afin de caractériser les zones limites (débits minimaux et maximaux) permettant d'obtenir le type d'écoulement désiré.

L'écoulement intermittent est caractérisé par la formation périodique de gouttes/bulles individuelles qui sont directement détachées du capillaire intérieur. Pour des débits encore plus faibles (0,06 $mL.min^{-1}$ - 0,07 $mL.min^{-1}$) (1 $mm^3.s^{-1}$ - 1,167 $mm^3.s^{-1}$) un écoulement stratifié risque d'apparaître. Plusieurs travaux s'intéressent au régime d'écoulement en jet. Ce type de régime apparaît au fur et à mesure que le débit de la phase continue et dispersée augmente. Le régime en jet est en général irrégulier, ce qui entraîne des bulles polydispersées. C'est pour cette raison que nous ne nous sommes pas intéressés à ce type de régime.

Utada, Lorenceau et al., 2005 ont expliqué que la transition d'un régime d'écoulement dispersé à un régime en jet apparaît quand le nombre Ca de la phase continue est égal à 1. La figure 3.17 page ci-contre montre le nombre Ca en fonction du débit de la phase continue à $T = 313$ K ; $P = 12$ MPa. On peut observer que le nombre Ca le plus grand est de l'ordre de 0,1. Cette valeur est 10 fois inférieure à la valeur du

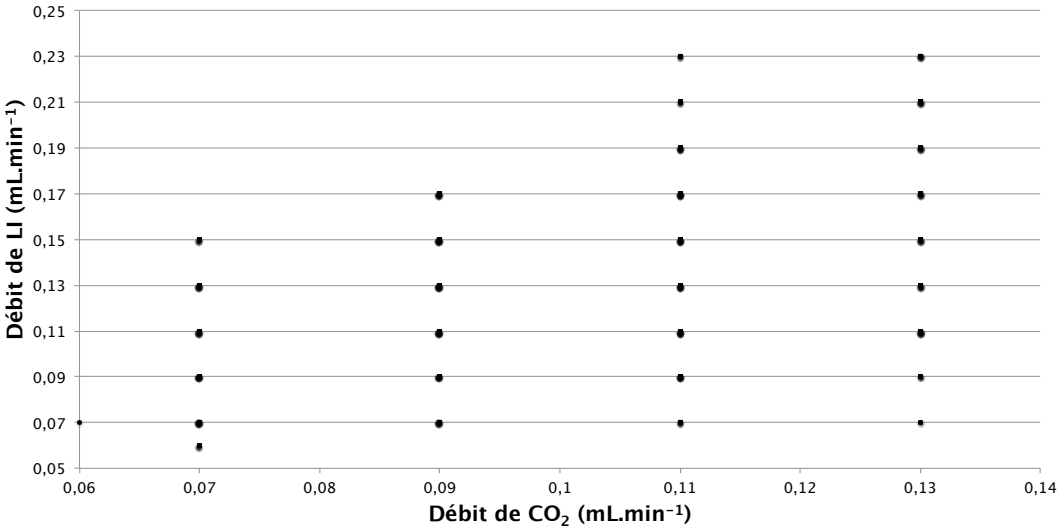


Fig. 3.16 – Débits d'alimentation de la phase continue en fonction du débit d'alimentation de la phase dispersée.

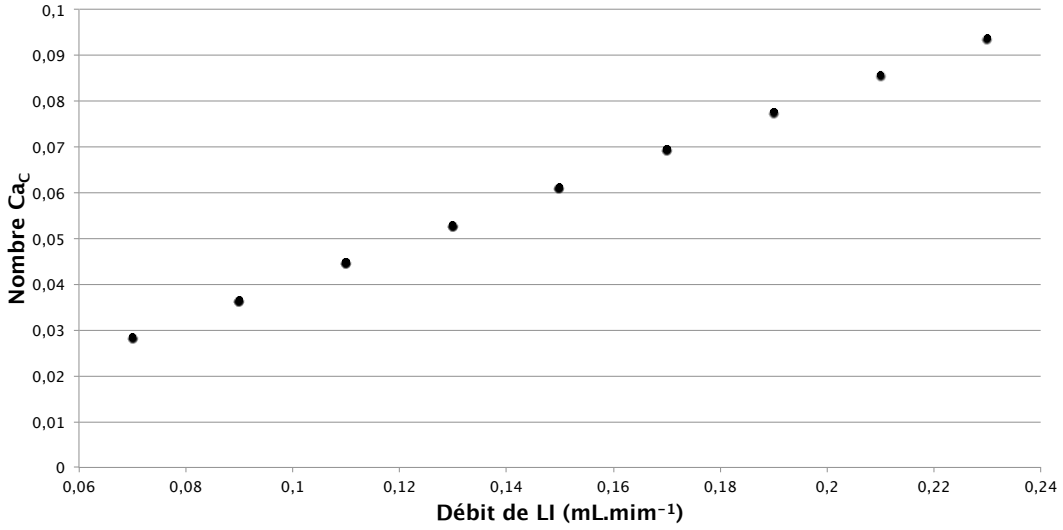


Fig. 3.17 – Nombre Ca_C pour les différents débits d'alimentation de la phase continue à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa.

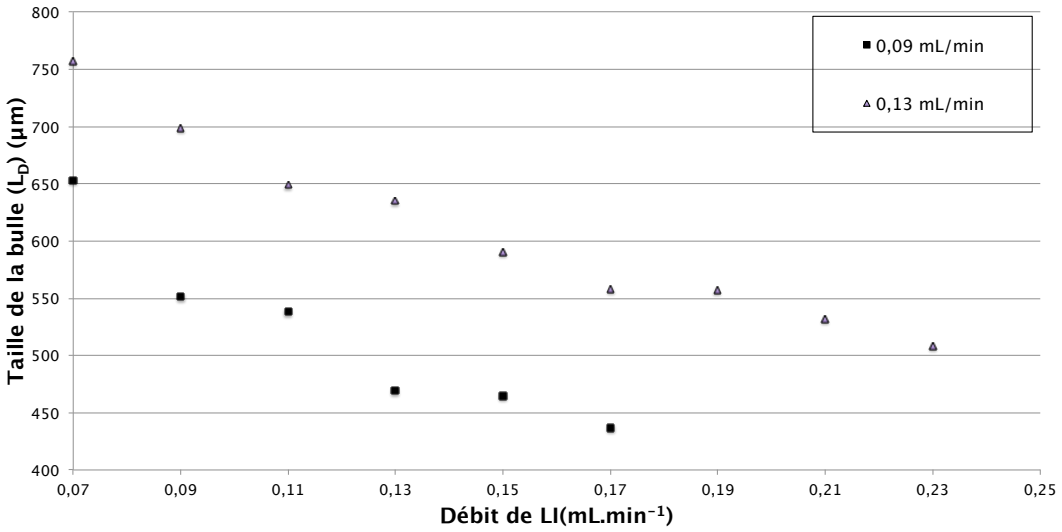


Fig. 3.18 – Taille de bulles en fonction des débits d'alimentation de la phase continue à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa.

nombre capillaire permettant d'atteindre le régime de transition. Ceci peut expliquer la non observation de régime de jet pendant nos expériences.

3.5 Génération de bulles dans le micro-dispositif coaxial

3.5.1 Influence des débits des phases sur la taille de bulle

L'influence du débit de la phase dispersée sur la longueur/taille de bulle formée est représentée dans la figure 3.18. On observe une diminution de la taille de bulle avec une augmentation du débit d'alimentation de la phase continue à débit d'alimentation constant de CO_2. Cette figure montre aussi que les tailles des bulles formées à un débit $\dot{V}_{LI}$ d'alimentation de la phase continue de 0,11 mL.min^{-3} (1,83 mm^3.s^{-1}) sont approximativement 15 % plus grande que celles des bulles formées à un débit $\dot{V}_{LI}$ de 0,09 mL.min^{-3} (1,5 mm^3.s^{-1}).

Ce comportement peut être expliqué par rapport à l'équilibre entre les forces hydrodynamiques qui est dû au pompage de la phase dispersé avec les forces de tension de surface. L'équilibre entre ces deux forces est atteint plus rapidement avec un débit de phase dispersée plus grand. De cette manière, le temps pour la rupture est plus petit. Ceci est engendré par une croissance de la force de traction. En conséquence, des temps plus courts de détachement sont attendus et moins de fluide de la phase dispersée s'accumule pour la croissance de la bulle. Le diamètre des bulles diminue de façon monotone avec une augmentation du débit d'alimentation de la phase continue (Cramer, Fischer et Windhab, 2004).

Le temps de détachement peut être lié à la fréquence de bulles. La fréquence de bulles est inversement proportionnelle au temps nécessaire pour que la bulle

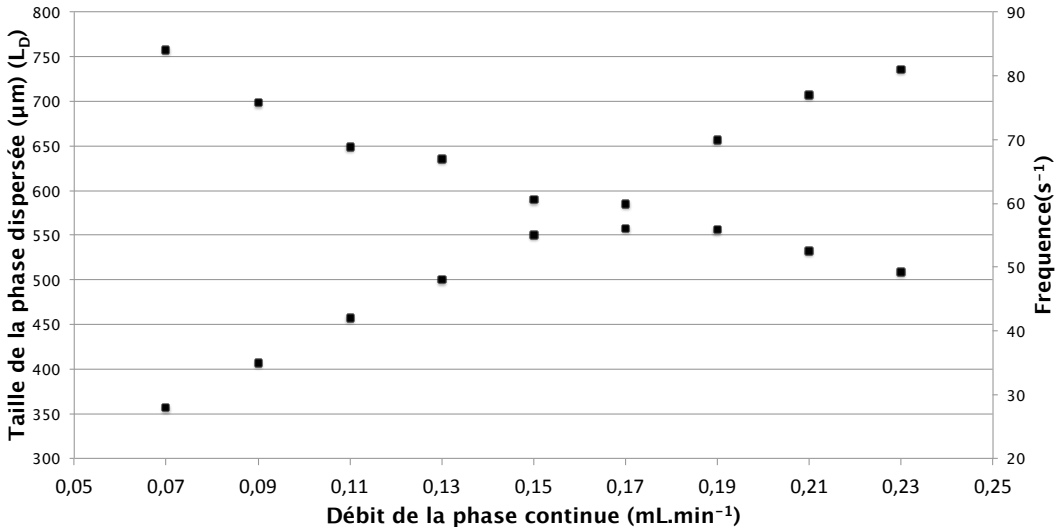


Fig. 3.19 – Taille de bulles en fonction des débits de la phase continue à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa et des fréquences (s^{-1}) avec un débit constant de la phase dispersée égal à 0,13 $mL.min^{-1}$ (2,17 $mm^3.s^{-1}$).

traverse entièrement la longueur du motif. Donc, pour des fréquences plus grandes, le détachement des bulles est plus rapide et la taille des bulles formées est plus petite. En effet, la fréquence f [s^{-1}] représente la quantité de bulles qui traversent un endroit fixe du capillaire par unité de temps. D'après la figure 3.19 on peut observer que plus les fréquences sont grandes, plus petite est la taille des bulles formées. La fréquence de bulles augmente avec le débit d'alimentation de la phase continue car, la taille de bulles formées est plus petite.

La figure 3.20 page suivante illustre la variation de la taille de bulle en fonction du débit d'alimentation de la phase dispersée pour deux débits de phase continue 0,07 $mL.min^{-3}$ et 0,11 $mL.min^{-3}$ (1,17 - 1,83 $mm^3.s^{-1}$). Les résultats montrent une augmentation de la taille de bulle avec une augmentation du débit de la phase dispersée. Pour des débits $\dot{V}_{LI}$ d'alimentation de la phase continue plus petits : 0,07 $mL.min^{-3}$ (1,17 $mm^3.s^{-1}$), la taille des bulles formées est plus grande que celles formées à plus grand débit de phase continue : 0,11 $mL.min^{-3}$ (1,83 $mm^3.s^{-1}$).

L'accumulation de fluide dans la phase dispersée détermine le temps de formation de bulle. Pour de faibles débits d'alimentation de la phase dispersée, le temps d'accumulation de cette phase dans le capillaire intérieur est plus petit. Ainsi, moins de fluide s'accumule dans la phase dispersée. Des bulles de plus petites tailles sont donc formées. Pour de plus grands débits de phase $\dot{V}_{CO_2}$, le temps de rupture devient plus grand et donc l'accumulation de fluide dans la phase dispersée est plus grand. Ce comportement favorisent la formation de bulles de plus grandes tailles.

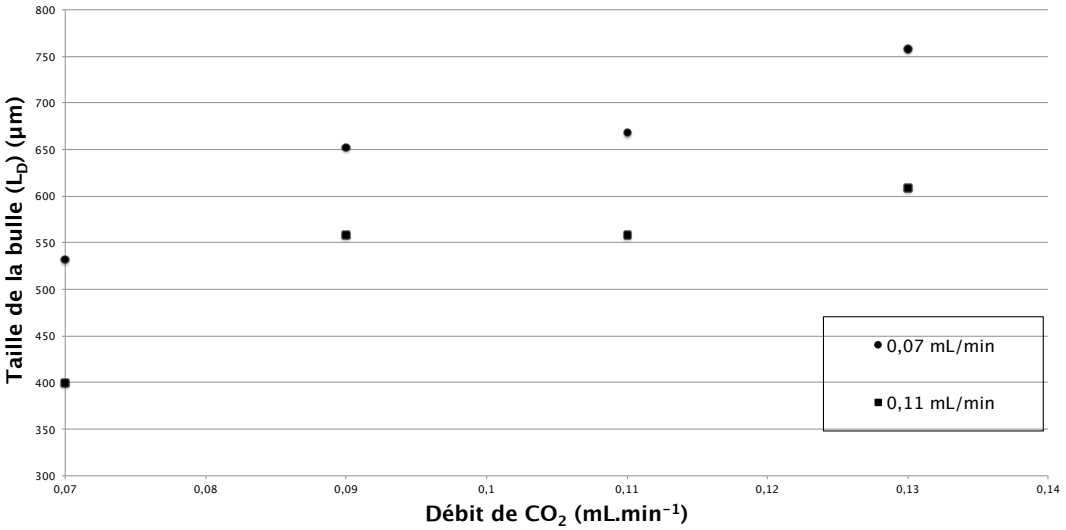


Fig. 3.20 – Taille de bulles en fonction du débit $\dot{V}_{CO_2}$ d'alimentation de la phase dispersée à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa.

3.5.2 Adimensionnalisation de la taille de bulle

L'écoulement diphasique dans des dispositifs microfluidiques a été largement étudié, mais un contrôle complet sur le comportement de l'écoulement diphasique nécessite une compréhension des mécanismes de formation des bulles. La dynamique de formation d'une bulle est principalement régie par certaines variables telles que la géométrie du capillaire, les propriétés des fluides et les paramètres de fonctionnement. Le comportement de formation de dispersions en système liquide-liquide ou gaz-liquides sont similaires dans des circonstances comparables (Zhao et Middelberg, 2011).

Dans la littérature, plusieurs modèles donnant la taille de bulle en fonction de nombres adimensionnels ont été détaillés. Trois modèles de complexité croissante sont utilisées dans la suite pour calculer le rapport de la taille de bulle à la génération et d'une taille caractéristique du capillaire (L_D/D_c). Pour chacun de ces modèles nous avons identifié les paramètres intervenant dans les corrélations en minimisant le critère suivant :

$$Critère = \sum_{ensembledesexpériences} ((L_D/D_c)_{calc} - (L_D/D_c)_{exp})^2 \tag{3.5.1}$$

Le rapport calculé par les modèles sera comparé au rapport expérimental grâce à l'erreur relative (%) :

$$\text{erreur relative} = \frac{(L_D/D_c)_{calc} - (L_D/D_c)_{exp}}{(L_D/D_c)_{exp}} \tag{3.5.2}$$

où les indices *calc* et *exp* représentent respectivement les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales.

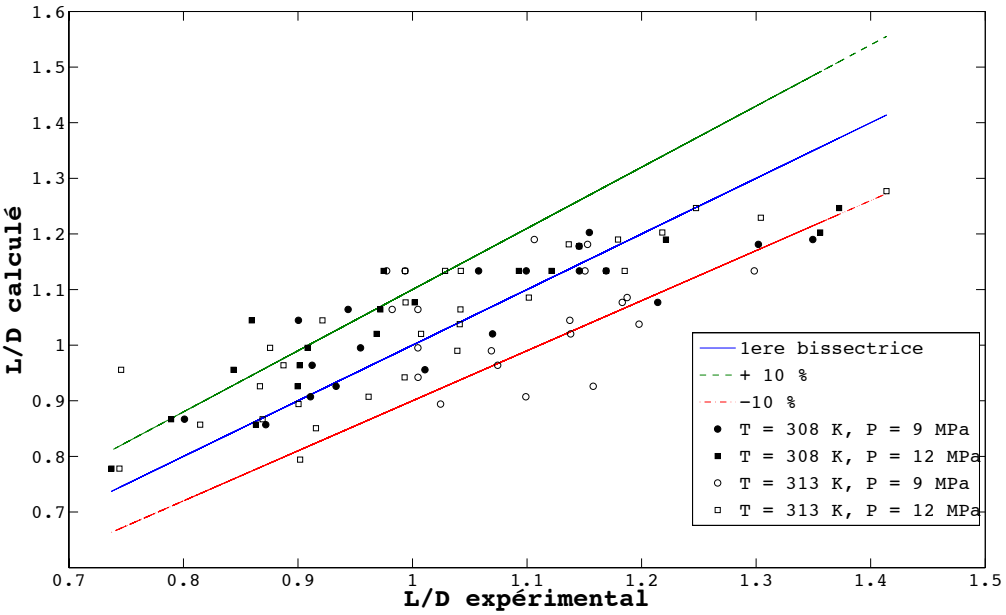


Fig. 3.21 – Taille de bulle à la génération en fonction du ratio entre les débits.

Le premier modèle propose de calculer la taille de bulle en fonction du ratio des débits des deux phases. Par exemple, J. H. Xu, Li et al., 2008 propose un modèle uniquement dépendant du rapport des débits d'alimentation :

$$\frac{L_D}{D_c} = A + B\frac{\dot{V}_D^0}{\dot{V}_C^0} \tag{3.5.3}$$

où L_D, D_c, $\dot{V}_D^0$, $\dot{V}_C^0$ sont respectivement la longueur (taille) de la bulle, la largeur du capillaire et les débits d'alimentation de la phase dispersée et continue. Afin d'adapter l'équation à notre système (capillaire circulaire), nous avons remplacé l_c par le diamètre intérieur de notre capillaire.

La comparaison entre nos résultats expérimentaux et la corrélation proposée est illustrée dans la figure 3.21. La ligne au milieu symbolise la correspondance entre les données expérimentales et les données calculées, les lignes à l'extrémité représentent un écart de plus ou moins 10% par rapport aux valeurs expérimentales. La meilleur représentation a été obtenue avec A =1,45 et B = -0,3110.

La figure 3.22 page suivante montre les erreurs relatives entre les valeurs de L/D calculées et les données expérimentales. Nous pouvons observer que les valeurs des mesures peuvent arriver jusqu'à une erreur de 30 % à partir de la corrélation (3.5.2). Ce comportement peut être justifié car J. H. Xu, Li et al., 2008 se trouvent dans un cas où la rencontre des fluides a été faite par une jonction en T dans un micro-dispositif de section carré.

Ainsi l'utilisation seules des débits d'alimentation des phases ne semblent pas être suffisants pour prévoir la taille de bulle dans des micro-canaux. D'autres paramètres comme la viscosité, la tension de surface et la masse volumique de chaque

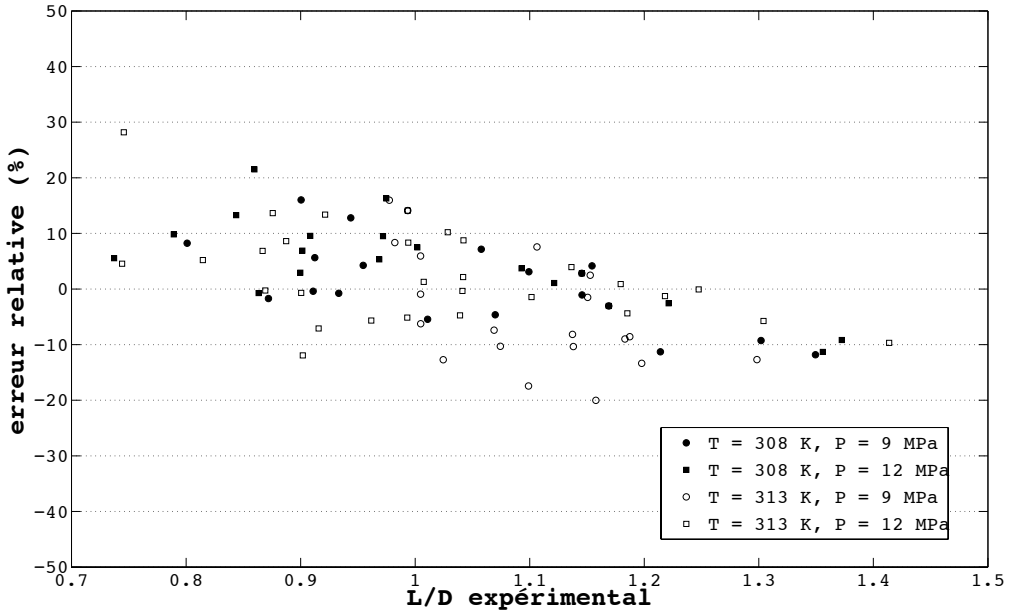


Fig. 3.22 – Erreurs relatives avec la corrélation (3.5.3) de J. H. Xu, Li et al., 2008.

phase peuvent avoir une grande influence sur le comportement et la génération de l'écoulement diphasique.

Afin de prendre en compte ces paramètres sur l'écoulement diphasique, Di Miceli, 2009 a proposé l'équation suivante :

$$\frac{L_D}{D_c} = A(Ca_C)^{\alpha_1}(We_C)^{\alpha_2}(We_D)^{\alpha_3}\left(\frac{\mu_D}{\mu_C}\right)^{\alpha_4} \tag{3.5.4}$$

où A est une constante et où le nombre adimensionnel de Weber, We, compare les effets d'inertie avec les forces de tension de surface à partir de la relation suivante :

$$We = ReCa \tag{3.5.5}$$

La représentation de nos données expérimentales et les valeurs calculées avec cette équation est donnée dans la figure 3.5.4. La corrélation a été également adaptée a un micro-dispositif de section circulaire.

Les valeurs des constantes calculées de la corrélation (3.5.4) sont données dans le tableau 3.7 page suivante.

On peut voir que le coefficient α_1 prend en compte l'impact positif de la viscosité de la phase continue par rapport à la tension de surface du système sur la génération de bulles de plus grandes tailles. Le coefficient α_2 traduit le fait que les forces de tension de surface de la phase continue a un plus grand impact sur la formation de la bulle par rapport a la masse volumique de la phase continue. Ce comportement c'est pas le même pour la phase dispersée (α_3). Le coefficient α_4 montre que des bulles de plus grand taille seront formées quand la viscosité de la phase dispersée augmente.

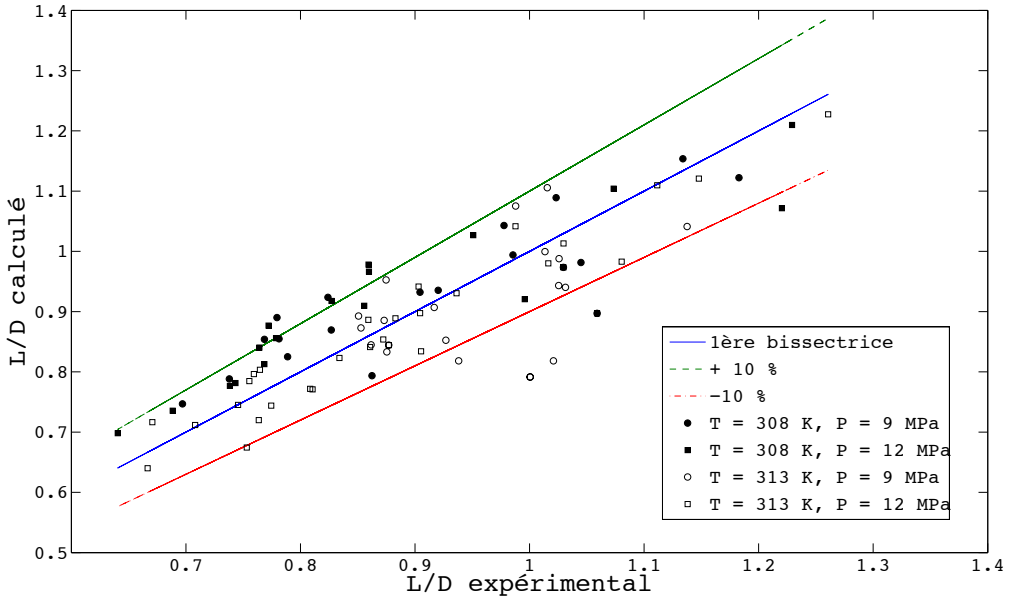


Fig. 3.23 – Taille de bulle à la génération avec la corrélation (3.5.4).

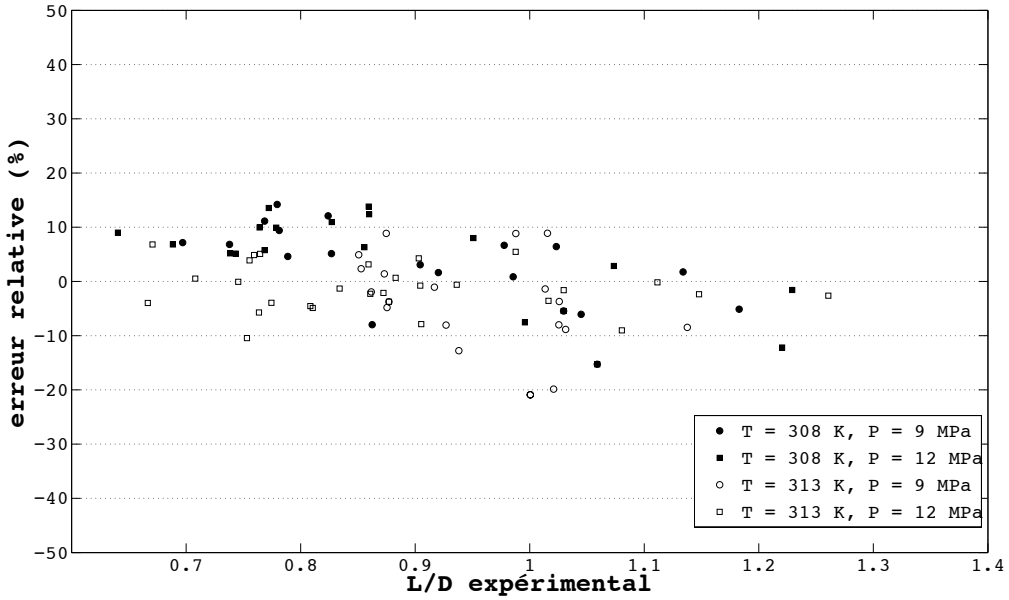


Fig. 3.24 – Erreurs relatives avec la corrélation (3.5.4).

Tab. 3.7 – Constantes du modèle de l'équation (3.5.4).

A	α_1	α_2	α_3	α_4
2,55	0,087	-0,216	0,280	0,0091

Tab. 3.8 – Constantes du modèle de l'équation (3.5.6).

A	α_1	α_2	α_3	α_4
3,42	1,24	-0,81	-0,39	0,47

On peut observer à partir de la figure 3.24 page précédente que la plupart de nos données expérimentales diffèrent de moins de 10 % en relatif des données calculées. Approximativement, 20 % de nos données expérimentales ont un écart de plus de 10 %. Les erreurs relatives globales sont toujours plus petites que 20 %. Il semble donc que cette corrélation peut correctement représenter la taille des bulles générées dans le micro-dispositif coaxial développé.

Toutefois, nous avons voulu avoir une meilleure représentation des tailles de bulles obtenues expérimentalement à partir d'une corrélation générale qui prend en compte la taille de la section circulaire des capillaires intérieur et extérieur.

Marcati, 2009 a réalisé une étude de la génération de dispersions dans différents types de micro-dispositifs. Pendant ces travaux, différents paramètres pour un système diphasique ont été analysés (nature de chaque phase, débits, propriétés physico-chimiques et différents types de matériaux pour la conception du micro-dispositif). Les principaux paramètres qui influent sur la formation de l'écoulement diphasique en micro-capillaire ont été regroupés au sein de nombres adimensionnels tels que le nombre capillaire et le nombre de Reynolds de chaque phase. Le $3^{ème}$ et dernier modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{L_D}{D_c} = A \left(\frac{D_c}{D_D}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{\mu_C}{\mu_D}\right)^{\alpha_2} (Ca_C)^{\alpha_3} (Re_D)^{\alpha_4} \tag{3.5.6}$$

où L_D et D_c sont respectivement la taille de la bulle et la taille du capillaire. Le paramètre A tient compte des effets non quantifiés comme les effets de mouillage sur les parois. Les coefficients α_2, α_3 et α_4 tiennent compte des paramètres comme l'impact de chaque débit ou les propriétés physico-chimiques de chaque phase. L'auteur a proposé d'ajouter un terme prenant en compte les diamètres intérieur et extérieur du canal d'injection. Cette influence peut être observée sur la valeur du coefficient α_1.

Le modèle de l'équation (3.5.6) permet donc de réunir un grand nombre de données obtenues sur différents systèmes et différents micro-dispositifs, à domaine de validité limité à un facteur L_D/D_c inférieur à 3.

La comparaison des valeurs calculées par le modèle de l'équation (3.5.6) et les données expérimentales est représentée sur la figure 3.25. Les constantes de l'équation sont ajustées par la méthode des moindres carrés en initialisant avec une valeur de 1 tous les paramètres. Ces valeurs optimales sont données dans la table 3.8.

Une grande partie des données calculées par le modèle de l'équation (3.5.6) reste dans une marge d'erreur inférieure à 5 % par rapport aux valeurs expérimentales. Le facteur L_D/D_c se trouve entre la plage de 0,6 et 1,3. Pour ces données, les rapports

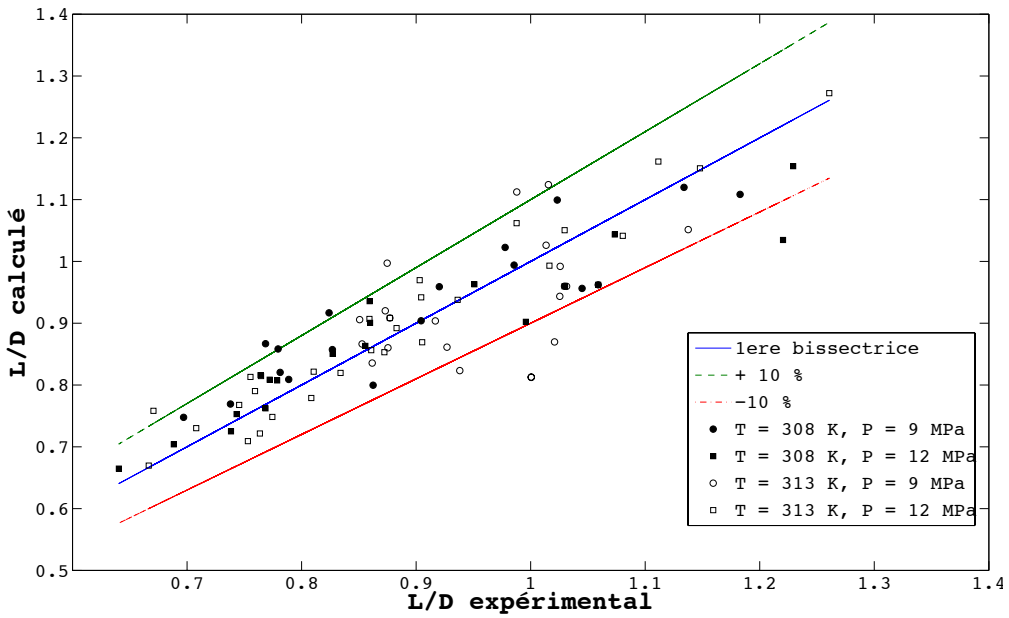


Fig. 3.25 – Taille de bulle à la génération en fonction du ratio entre les débits.

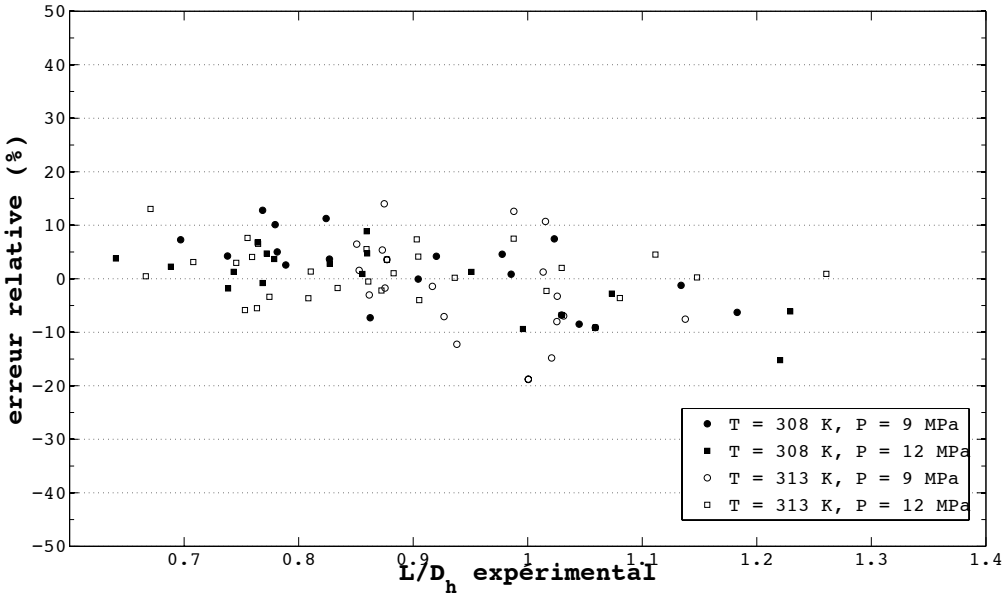


Fig. 3.26 – Erreurs relatives avec la corrélation (3.5.6).

de débits de la phase continue sur la phase dispersée sont inférieurs à 2. Un faible rapport $\dot{V}_C^0/\dot{V}_D^0$ entraîne la génération des bulles bien plus longues que larges. Le coefficient α_1 montre l'impact positif de l'utilisation d'un capillaire de phase dispersée de dimension inférieure au capillaire principal pour la formation de bulles de plus petite taille. Le coefficient α_2 traduit le fait qu'il est plus simple d'avoir un rapport $\mu_C/\mu_D>1$ pour générer des bulles de plus petites dimensions. Le coefficient α_3 prend en compte l'impact du débit de la phase continue et la tension de surface. α_4 prend compte l'impact du débit de la phase dispersée sur la génération de bulles.

La figure 3.26 montre les erreurs relatives des nos mesures par rapport à la correction développée par Marcati, 2009. On observe que la plupart des données ont une erreur plus petite que 10 % et que seulement 11 % des données ont une erreur plus grande que 10 % et inférieure à 15 %.

Le modèle donné par l'équation (3.5.6) semble donc être bien adapté au calcul de la taille de bulle générée dans notre micro-dispositif.

3.6 Vitesse de bulles

La vitesse débitante (moyenne) de l'écoulement dans le capillaire peut est définie par la relation suivante :

$$\overline{U} = \frac{\dot{V}_D + \dot{V}_C}{S_c} \tag{3.6.1}$$

où $\dot{V}_D$ et $\dot{V}_C$ représentent respectivement les débits volumiques de la phase dispersée et continue en une abscisse donnée et S_c la surface intérieur du capillaire.

La vitesse de bulles U_D représente la vitesse moyenne relevée sur les films expérimentaux. Cette vitesse est calculée à partir du rapport entre la distance parcourue par une bulle entre deux images et l'intervalle de temps entre ces deux images (20 ms à 500 fps).

La figure 3.27 page ci-contre montre que la vitesse de bulle est bien supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Donc, les bulles s'écoulent plus rapidement que l'écoulement moyen. La différence de vitesse entre les deux phases est appelée « vitesse de glissement ».

D'après la figure 3.27 on observe un plus grand écart entre la vitesse moyenne et la vitesse de bulles pour les vitesses moyennes d'écoulement les plus élevées. L'écart le plus petit entre ces deux vitesses est 1,5 fois plus grand que la vitesse moyenne d'écoulement. Pour les vitesses les plus importantes, la vitesse de bulles est 3 fois supérieure à la valeur de la vitesse moyenne. On observe que la vitesse de bulle augmente avec la vitesse moyenne de l'écoulement.

L'écoulement intermittent (Taylor flow) est effectivement caractérisé par une vitesse de glissement grâce à la présence d'un film liquide qui se déplace sur les bords micro-capillaire. En raison de la présence du film, la phase dispersée se déplace à l'intérieur d'un «tube» d'une section transversale de taille inférieure à celle du

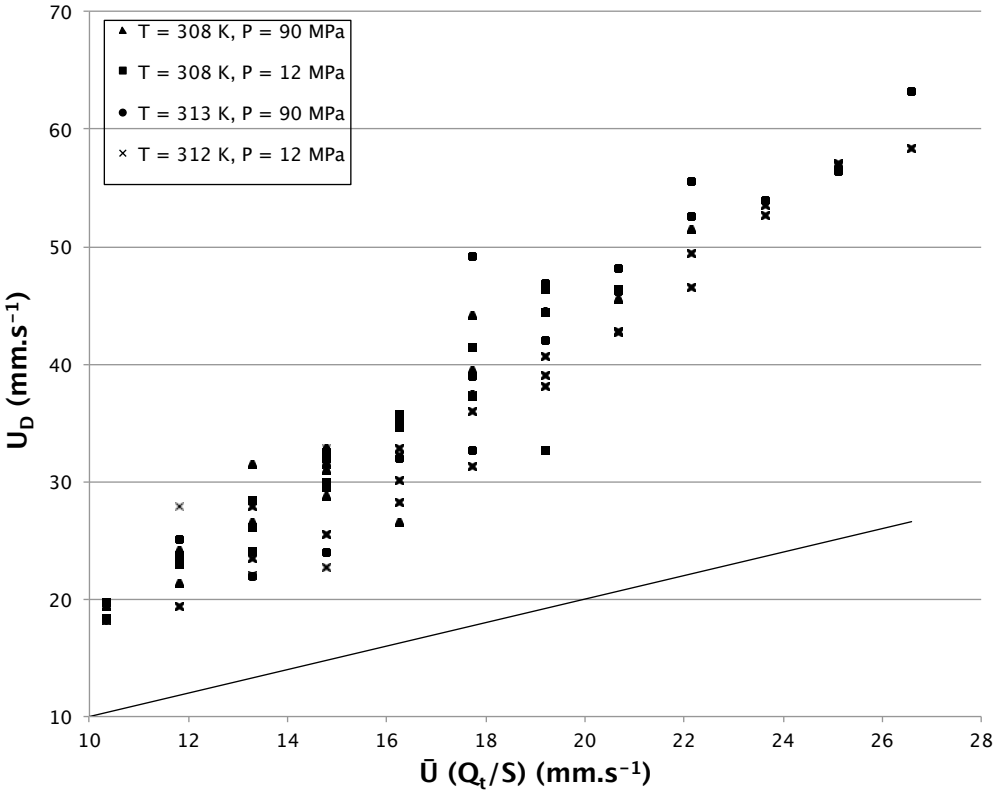


Fig. 3.27 – Vitesse de la phase dispersée en fonction de la vitesse débitante.

capillaire. Comme cela a été montré dans le Chapitre 1, l'épaisseur du film est directement proportionnelle au nombre Ca_D particulier. La figure 3.28 page suivante montre l'épaisseur du film adimensionnalisée ($\frac{e_{film}}{R_c}$) en fonction du nombre de Ca_D pour différents modèles et valeurs expérimentales.

Le meilleur modèle d'épaisseur de film qui représente nos résultats expérimentaux est celui de Irandoust et Andersson, 1989a. Par contre, il n'y a pas de corrélations dans la littérature permettant de calculer l'épaisseur du film pour le système fluidique utilisé dans cette étude. Des corrélations sont disponibles pour les systèmes gaz-liquide, qui fournissent des films plus minces que les résultats obtenus. Les épaisseurs de film présentées dans cette étude peuvent être expliquées par un nombre de Ca_D élevé dû à une vitesse de bulles et une viscosité de la phase continue élevées.

Pour notre système, le volume de la bulle est calculé par analyse d'image et par bilan de matière. Pour le volume de bulles formé, nous pouvons poser :

$$\dot{V}_D = V_D \times f \tag{3.6.2}$$

où $\dot{V}_D$, V_D et f sont respectivement le débit volumique de la phase dispersée, le volume de la phase dispersée et la fréquence de bulles.

La figure 3.29 page 109 illustre le volume de phase dispersée estimé par analyse d'image et le volume de phase dispersée calculé par l'équation (3.6.2). Les résultats

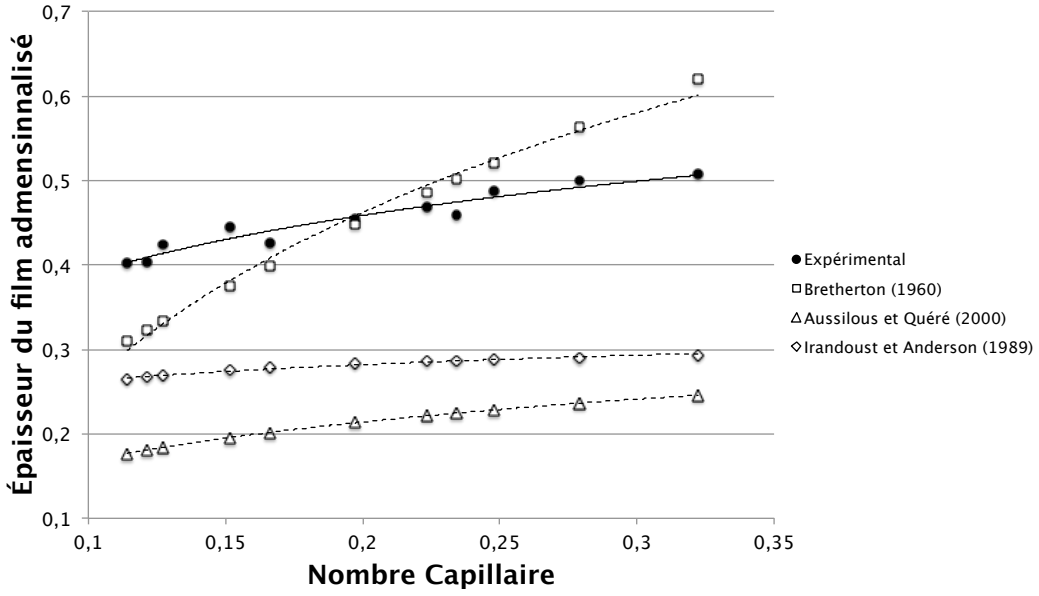


Fig. 3.28 – Épaisseur du film adimensionnalisée en fonction du nombre de Ca_D (T= 308 K et P = 9 MPa). Comparaison avec les modèles trouvés dans la littérature. La courbe d'ajustement a pour équation : $\frac{e_{film}}{R_c} = 0,0997 \ln Ca_D + 0,6194$ avec un coefficient de détermination : $r^2 = 0,93$.

sont obtenus pour un débit fixe de phase continue à cinq différents débits de phase dispersée pour T=308 K et P=9 MPa. D'après les résultats, on peut voir que les volumes estimés par analyse d'image sont inférieurs à ceux calculés par bilan. Cette observation est liée à la particularité de notre système diphasique (transfert unidirectionnel et rapide du CO_2 vers le liquide ionique). La première bulle a un facteur de forme supérieur à 1 et donc une recirculation toroïdale dans les phases continue et dispersée est mise en place. De cette manière, le transfert de matière commence dès la première goutte. Ce phénomène explique la différence de volume obtenu par analyse d'image et par bilan de matière. Il explique également les fortes valeurs d'épaisseur de film obtenues pendant nos expériences.

L'influence du transfert de CO_2 à partir de la première bulle peut être vérifié à partir de la figure 3.30 page suivante. Cette figure représente les courbes de volume de la phase dispersée à trois pressions différentes et avec un même débit d'alimentation de phase continue et dispersée (respectivement égal à 0,11 mL.min^{-1} et 0,09 mL.min^{-1}). D'après cette figure, nous pouvons voir que le volume formé de la phase dispersée est plus petit pour des valeurs de pression plus grandes.

La formation de bulles dans le micro-capillaire est principalement liée aux caractéristiques physiques des fluides (viscosité, masse volumique et tension de surface) et aux conditions opératoires du système, comme la température et la pression. Pour une température donnée la viscosité et la masse volumique du liquide ionique pur ne varie quasiment pas avec la pression puisqu'il est incompressible. Par contre l'influence indirecte de la pression est liée à la quantité de CO_2 transférée vers le liquide ionique. En effet, plus on augmente en pression, plus grande est la fraction massique de CO_2

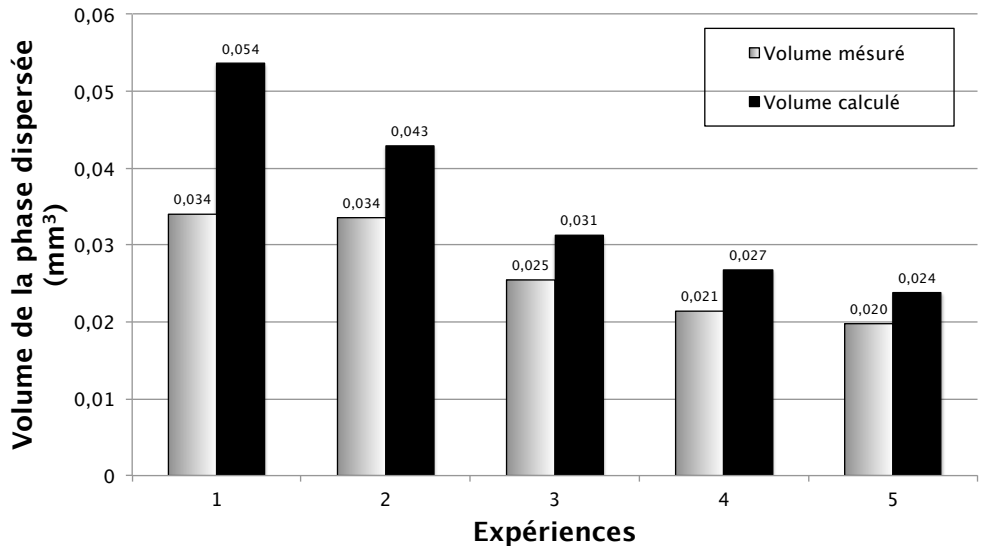


Fig. 3.29 – Volume de la phase dispersée obtenues par mesure (analyse d'image) et par bilan de matière pour des mesures à T= 308 K, P = 9 MPa à débit $\dot{V}_{LI}$ d'alimentation de la phase continue constant = 0,09 mL.min^{-1} et pour différents débits $\dot{V}_{CO_2}$ d'alimentation de phase dispersée : (1) :0,07 mL.min^{-1} ; (2) :0,09 mL.min^{-1} ; (3) :0,11 mL.min^{-1} ; (4) :0,13 mL.min^{-1} ; (5) :0,15 mL.min^{-1} .

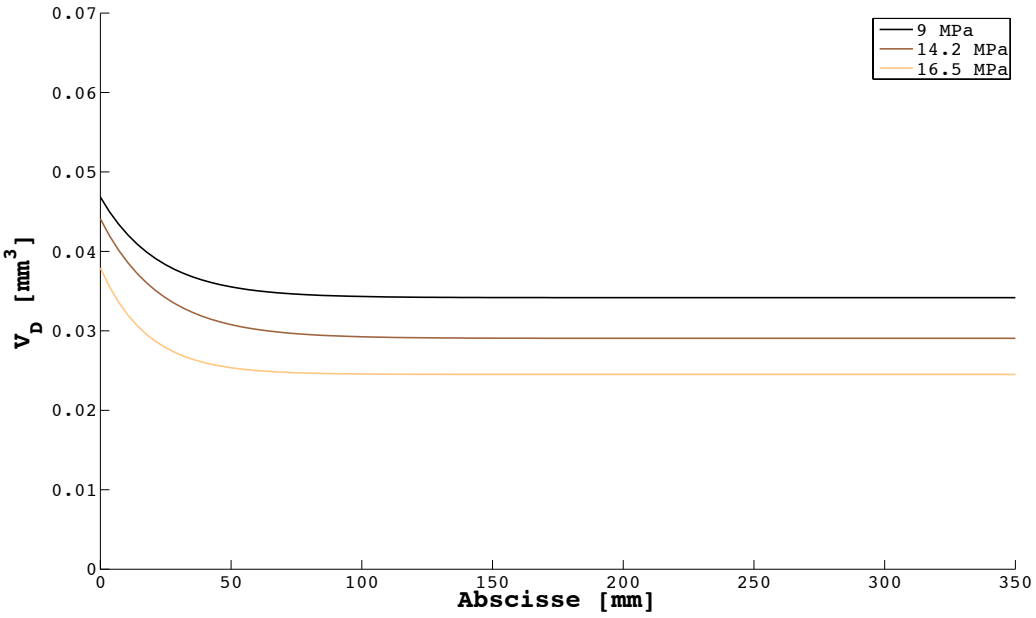


Fig. 3.30 – Influence de la pression sur le volume de la phase dispersée.

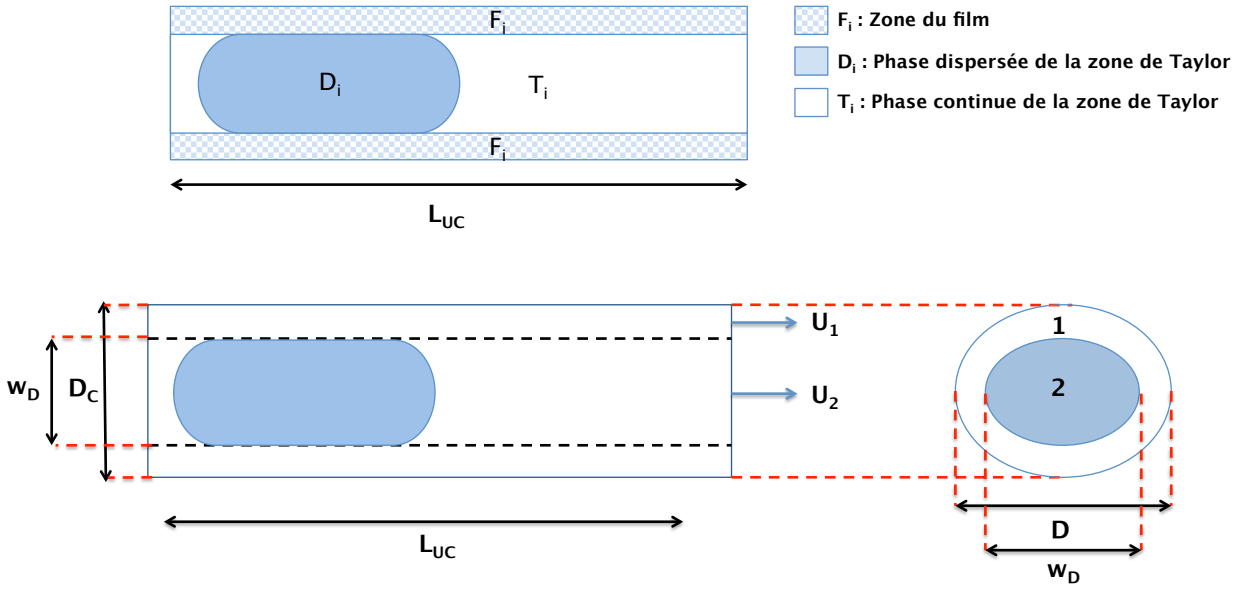


Fig. 3.31 – Géométrie de l'écoulement.

en équilibre avec le liquide ionique : à 9 MPa $\omega_{CO_2} = 0,269$, à 14,2 MPa $\omega_{CO_2} = 0,332$ et à 16.5 MPa $\omega_{CO_2} = 0,352$ (cf. annexe A.4 page 169). Cette caractéristique du système peut expliquer le comportement observé sur la figure 3.30 page précédente. La figure montre que le volume de la phase dispersée formée est plus petit pour les plus hautes pressions (16,5 MPa - $V_{CO_2} = 0{,}038$ mm^3) comparé à celui obtenu à plus faible pression (9 MPa - $V_{CO2} = 0{,}047$ mm^3).

3.7 Bilan de matière sur la phase continue

Nous avons pu vérifier que la vitesse de bulle est beaucoup plus grande que la vitesse moyenne de l'écoulement. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un film autour du capillaire. Ce film possède une vitesse plus lente que la vitesse des bulles. La différence entre ces valeurs de vitesse peut être expliquée par la différence de viscosité entre les deux couches de fluides. Cette différence de viscosité entraîne la formation d'une couche de liquide ionique autour des parois du capillaire qui induit une résistance à un l'écoulement uniforme avec une vitesse plus petite que la vitesse développée par les bulles.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les deux vitesses (la vitesse du film et la vitesse de bulles) à partir d'un bilan de matière sur la phase continue. La figure 3.31 montre un exemple de valeur de ces deux vitesses. U_D représente la vitesse de la bulle et U_F la vitesse du film en m.s^{-1}.

Le bilan de matière du liquide ionique dans notre système est établie à partir de trois régions distinctes (également représentés dans la figure 3.31). Le bilan est réalisée

pour la période de temps $\Delta t = \frac{1}{f}$:

$$\rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})V_{T_i} + \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})U_{F_i}S_{F_i}\frac{1}{f} = \dot{m}_{LI}\frac{1}{f} \tag{3.7.1}$$

où ω, ρ, S, V, U représentent respectivement les valeurs de la fraction massique de CO_2, de la masse volumique, de l'aire d'une section, du volume et de la vitesse de chaque zone. Et $\dot{m}_{LI}$ représente le débit massique de liquide ionique. Le bilan de liquide ionique est nul sur la zone D_i car la phase dispersée est toujours pure en CO_2.

Comme le liquide ionique [BMIm][PF_6] a la propriété d'invariabilité de volume pour n'importe quelle quantité de CO_2 y étant dissous, on a montré (cf. équation (3.1.4)) que sa loi de comportement s'exprime de la façon suivante :

$$\rho(T, P, \omega_{CO_2}) = \frac{\rho_{LI}^{(pur)}(T)}{1-\omega_{CO_2}} \tag{3.7.2}$$

Ainsi,

$$fV_{T_i} + U_{F_i}S_{F_i} = \frac{\dot{m}_{LI}}{\rho_{LI}} = \dot{V}_{LI} \tag{3.7.3}$$

Où, $\dot{V}_{LI}$ représente le débit volumique de la pompe de liquide ionique. En remplaçant par les caractéristiques géométriques exemplifiés dans la figure 3.31 page ci-contre, nous obtenons l'équation suivante :

$$\dot{V}_{LI} = \frac{\pi}{4}\left[U_{F_i}(D_c^2 - w_{D_i}^2) + f\left(L_{UC_i}w_{D_i}^2 - \frac{4V_{D_i}}{\pi}\right)\right] \tag{3.7.4}$$

équation dans laquelle les paramètres sont les suivants :

- U_{Fi} : Vitesse du film dans la cellule i ($m.s^{-1}$)
- U_{Di} : Vitesse de la phase dispersée dans la cellule i ($m.s^{-1}$)
- S_{Fi} : Superficie de la couronne du film (m^2)
- S_{Di} : Superficie de la section de la phase dispersée (m^2)
- V_{DT_i} : Volume de la cellule moins celle du film (m^3)

Pour cela, nous avons posé :

$$U_{Di} = L_{UC_i}f \tag{3.7.5}$$

où f représente la fréquence de l'écoulement.

$$S_{F_i} = \frac{\pi(D_c^2 - w_{D_i}^2)}{4} \tag{3.7.6}$$

$$S_{D_i} = \frac{\pi w_{D_i}^2}{4} \tag{3.7.7}$$

$$V_{DT_i} = \frac{\pi L_{UC_i}}{4}w_{D_i}^2 \tag{3.7.8}$$

De cette manière on peut définir la vitesse du film par l'équation suivante :

$$U_{F_i} = \frac{\frac{4\dot{V}_{LI}}{\pi} - f\left(L_{UC_i}w_{D_i}^2 - \frac{4V_{D_i}}{\pi}\right)}{D_c^2 - w_{D_i}^2} \tag{3.7.9}$$

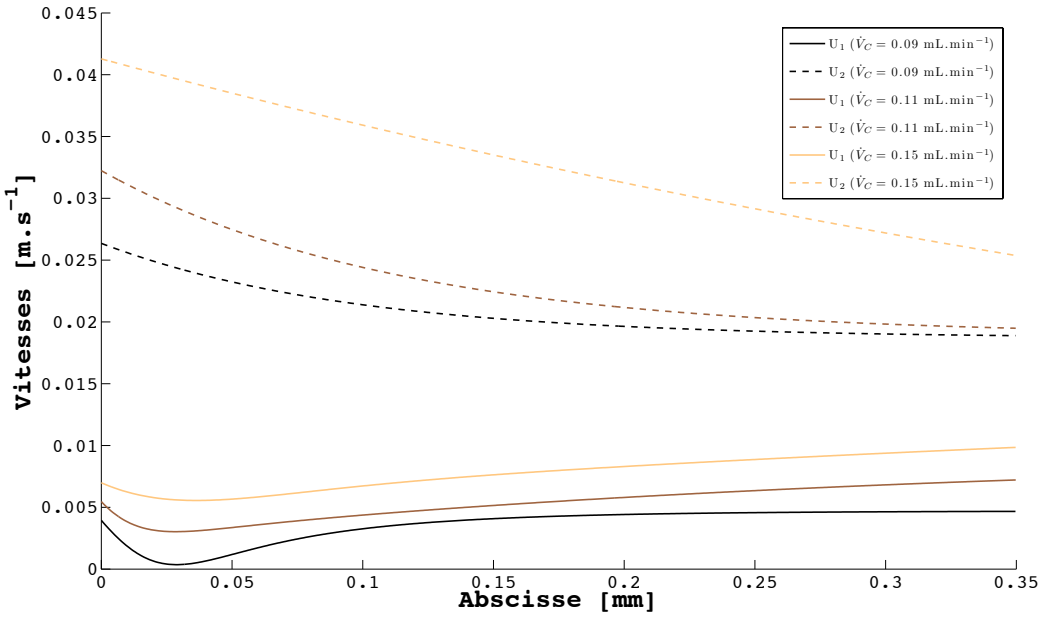


Fig. 3.32 – Vitesse de la phase dispersée et de la vitesse du film au cours de l'écoulement pour différent débits d'alimentation de la phase continue - 0,09 (f = 35 s^{-1}), 0,11 (f = 42 s^{-1}) et 0,15 mL.min^{-1} (f = 52 s^{-1}) à débit d'alimentation constant de la phase dispersée égal à 0,09 mL.min^{-1}.

Pendant nos expériences nous avons observé deux comportements distincts. Le premier est observé pour des faibles débits de CO_2 (0,06 - 0,09 mL.mim^{-1}) (1 - 1,5 mm^3.s^{-1}) et correspond à l'augmentation de la taille du film au cours de l'écoulement. Le deuxième comportement est caractéristique des forts débits d'alimentation de CO_2 (0,11 et 0,13 mL.mim^{-1}) (1,83 - 2,17 mm^3.s^{-1}) pour lesquels la taille du film est pratiquement constante au cours de l'écoulement. Afin de vérifier ces deux types de comportement sur la vitesse du film au cours de l'écoulement, nous avons tracé deux types de courbes de vitesse (à fort et à faible débit de CO_2).

La figure 3.32 montre le comportement des vitesses de bulle et film en fonction de la longueur du micro-capillaire pour un débit constant de la phase dispersée égal à 0,09 mL.min (1,5 mm^3.s^{-1}) et trois débits d'alimentation différents de liquide ionique (0,09, 0,11 et 0,15 mL.min^{-1}) (1,5, 1,83 et 2,5 mm^3.s^{-1}). Ces vitesses ont été calculées par les équations (3.7.5) et (3.7.9). Le résultat montre que la vitesse de bulle diminue au cours de l'écoulement alors que la vitesse du film augmente. Les valeurs de vitesses présentent un fort changement (augmentation - diminution) après la génération de l'écoulement diphasique jusqu'à une longueur de capillaire de (10 mm). Plus loin de la zone de génération la vitesse de bulle diminue et la vitesse du film augmente de manière approximativement constante.

La diminution de la vitesse de bulle et l'augmentation de la vitesse du film peuvent être expliquée par le comportement particulier de notre système diphasique. Comme il a été préalablement montré, l'écoulement étudié présente un changement de ses

données géométriques le long de la longueur du capillaire. Les propriétés géométriques utilisées dans l'équation (3.7.9) ($V_D(z)$, $L_{UC}(z)$, $w_D(z)$) sont montrées dans la figure 3.33. Nous pouvons observer que le volume de la phase dispersée ($V_D(z)$ - figure 3.33 (a)), la longueur du motif ($L_{UC}(z)$ - figure 3.33 (b)) et largeur de la bulle ($w_D(z)$- figure 3.33 (c)) changent au cours de l'écoulement. La variations la plus forte ayant lieu juste après la génération.

D'après la figure 3.33 (c), nous pouvons remarquer que la largeur de la bulle reste constante pour les plus grands débits de phase continue. Ainsi à fort débit la bulle qui est allongée dans la zone de génération, se réduit en longueur (V_D diminue) mais pas en largeur, tout se passe comme si plus le débit de phase continue est important moins le film est affecté par le transfert de CO_2SC. Le film se comporte un peu comme un nouveau capillaire rigide. En particulier pour le plus fort débit de liquide ionique de 0,15 mL.min^{-1} (2,5 mm^3.s^{-1}) la largeur de la bulle est constante tout au long de l'écoulement.

Une fois que le film s'écoule dans le capillaire avec une vitesse effectivement petite par rapport à la vitesse moyenne de l'écoulement, les bulles traversent le capillaire avec une vitesse plus grande que la vitesse moyenne. Ce comportement est attendu car la vitesse des bulles comme la vitesse du film augmente avec le débit de liquide ionique

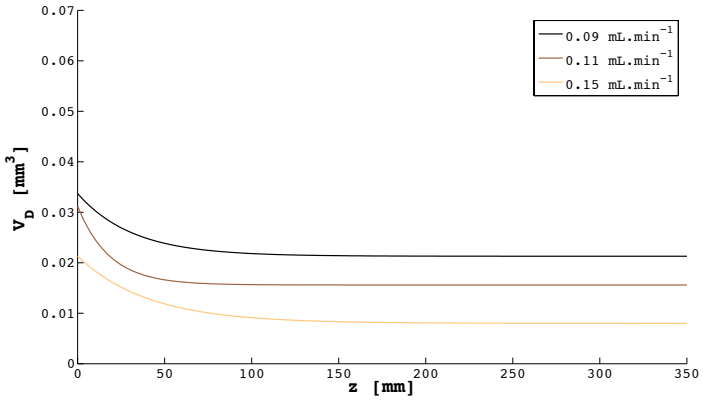
Afin de compléter nos observations sur la vitesse du film et de la bulle le long du capillaire, nous avons tracé les vitesses pour un plus fort débit d'alimentation de CO_2 égal à 0,11 mL.min^{-1} (1,83 mm^3.s^{-1}) et trois débits d'alimentation différents de [BMIm][PF_6] (0,11, 0,13 et 0,19 mL.min^{-1}) (1,83, 2,17 et 3,16 mm^3.s^{-1}). Ces vitesses sont présentées dans la figure 3.34 page 115. Nous pouvons observer un comportement compatible à celle observées figure 3.32 page précédente. Les vitesses du film et des bulles augmentent avec le débit de la phase continue, comportement toujours lié au changement des données géométriques le long du capillaire présentées sur la figure 3.35 page 116.

Nous pouvons remarquer que l'évolution de la largeur de la bulle (cf. figure 3.35 (c)) n'est pas influencée par le débit d'alimentation de [BMIm][PF_6] : pour les grand forts débits de CO_2, l'épaisseur du film est indépendante de la gamme de débit de [BMIm][PF_6] testée. Par contre la figure 3.36 montre que la largeur de la bulle présente une faible diminution le long de la conduite (les courbes pour les débits d'alimentation 0,09 et 0,11 mL.min^{-1} sont presque superposées). On peut toutefois noter que la largeur de la bulle subit un changement légèrement plus grand (approximativement 30 μm) pour un plus grand débit de liquide ionique (0,19 mL.min^{-1}).

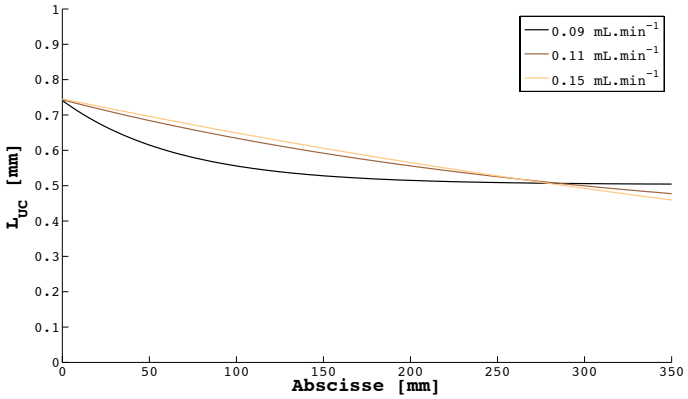
3.8 Conclusion

L'étude expérimentale du système diphasique réalisée dans le micro-dispositif sous pression, a permis de connaître son comportement au cours de l'écoulement et de visualiser les effets des conditions opératoires sur les propriétés du système.

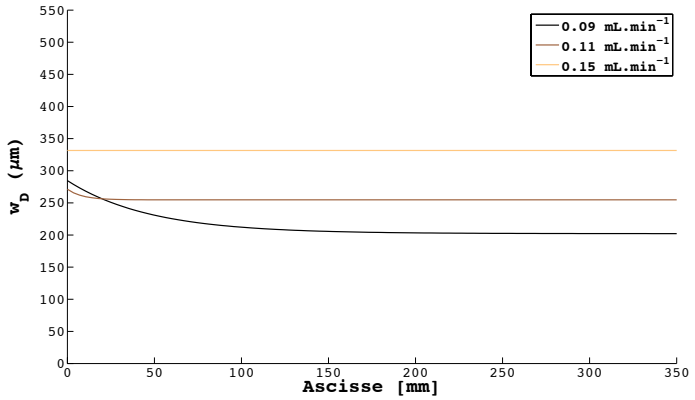
Nous avons tout d'abord vérifié que la déviation de nos mesures de taille et de volume correspond bien à une erreur d'environ un pixel (résolution d'image).



(a) Volume de la phase dispersée (V_D)



(b) Taille du motif (L_{UC})



(c) Largeur de bulle (w_D)

Fig. 3.33 – Caractéristiques de l'écoulement à faible débit d'alimentation de CO_2 (0,09 mL.min^{-1}).

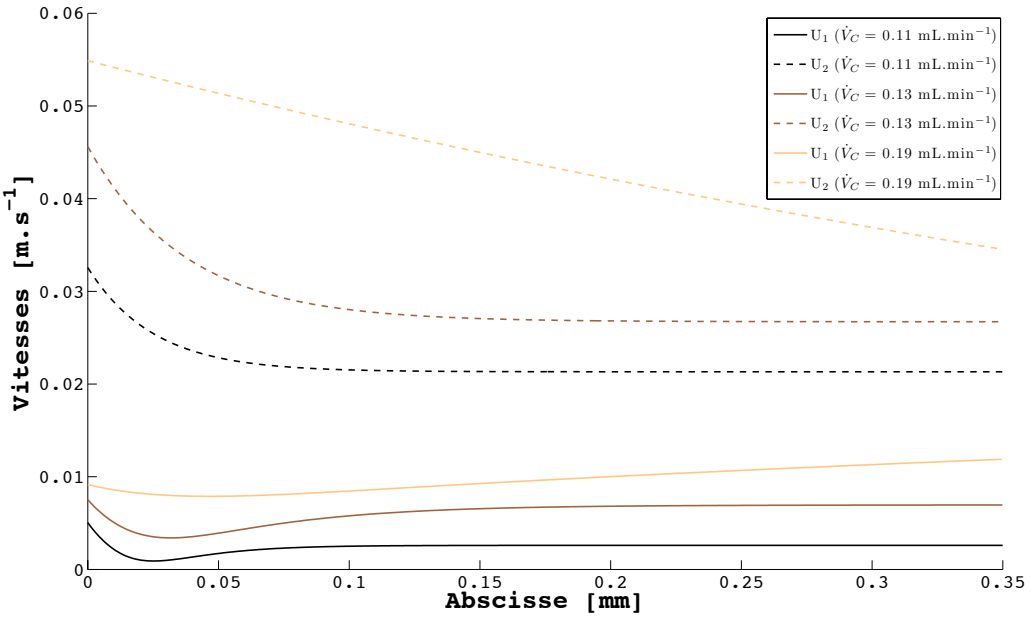
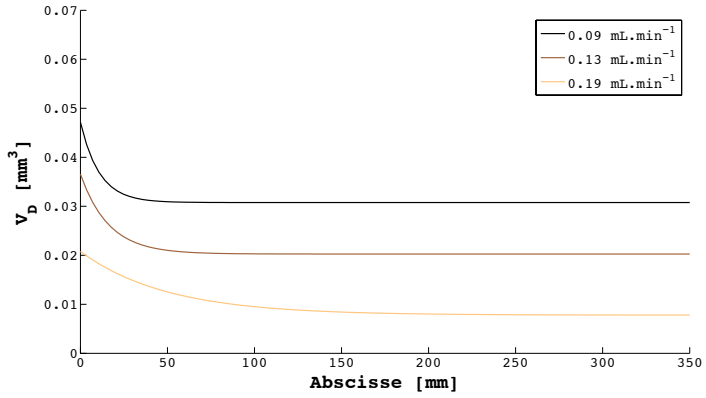


Fig. 3.34 – Représentation de la vitesse de la phase dispersée et de la vitesse du film au cours de l'écoulement pour différent débits d'alimentation de [BMIm][PF_6] - 0,11 (f = 42 s^{-1}), 0,13 et 0,19 mL.min^{-1} (f = 52 s^{-1}) à débit d'alimentation constant de la phase dispersée égal à 0,11 mL.min^{-1} (f = 70 s^{-1}).

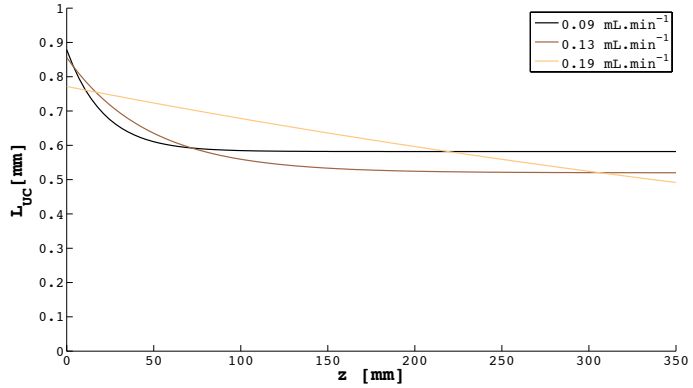
Ensuite nous avons proposé des conditions opératoires favorables à l'obtention d'un écoulement intermittent et stable à partir d'un balayage de débits de chaque phase dans différentes conditions opératoires de température et de pression. Notamment, la stabilité du système a été validée à partir de la mesure de la pression dans la pompe d'alimentation du CO_2 pour différents débits des deux phases en fonction du temps d'expériences. La stabilité de la pression au cours de l'acquisition d'une série de paramètres a été constatée.

Puis nous nous sommes intéressés à la reconstruction des données à partir de l'acquisition d'images dans différents endroits du micro-dispositif. Le but de cette étape était de vérifier le comportement des différentes variables géométriques mesurables des deux phases au cours de l'écoulement. Les résultats observés montrent que la longueur, le volume et le facteur de forme de la phase dispersée diminuent tout au long du capillaire. Ce comportement était attendu car le CO_2 se transfère vers le liquide ionique.

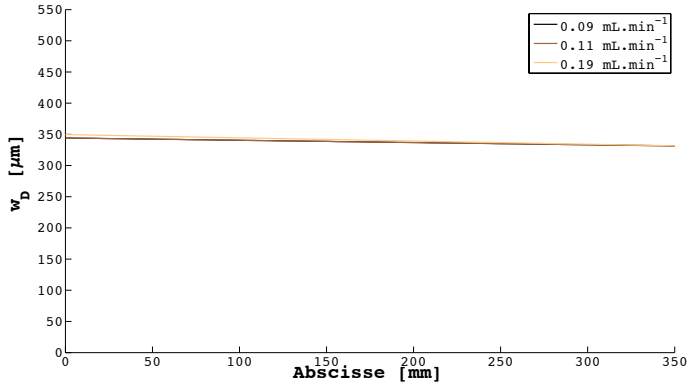
L'étude hydrodynamique de notre système nous a permis de caractériser l'influence des conditions opératoires sur la taille des bulles après génération. À partir de l'adimensionnalisation de la taille de bulles nous avons vérifié que différents paramètres doivent être pris en compte : les débits, les propriétés physico-chimiques de chaque phase et le type de matériau du micro-dispositif. La corrélation (3.25) proposée par Marcati, 2009 est le modèle le plus adapté à notre système car il prend en compte la dépendance du rapport des diamètres du capillaire de la phase dispersée et de la phase continue.



(a) Volume de la phase dispersée (V_D)



(b) Taille du motif (L_{UC})



(c) Largeur de bulle (w_D)

Fig. 3.35 – Caractéristiques de l'écoulement pour $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}11$ mL.min^{-1}.

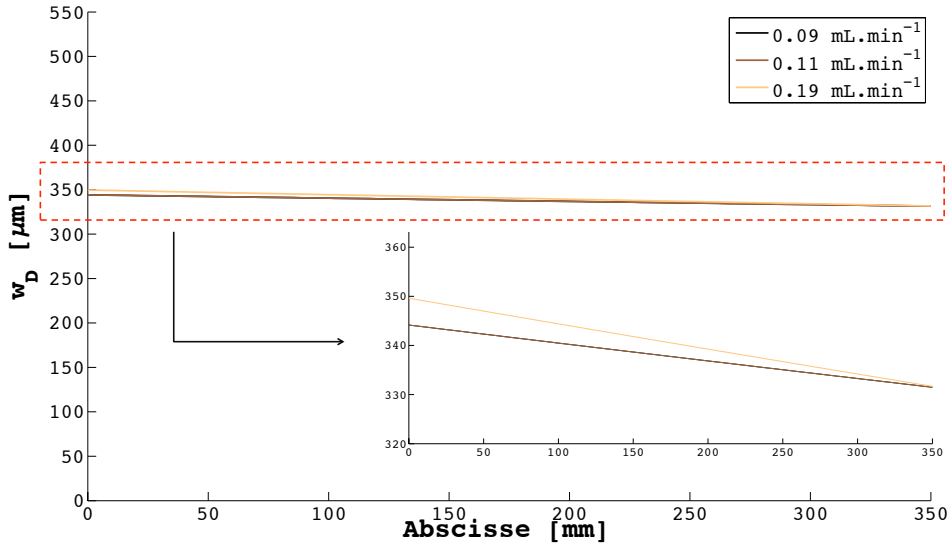


Fig. 3.36 – Représentation de la vitesse de la phase dispersée et de la vitesse du film au cours de l'écoulement pour différent débits d'alimentation de [BMIm][PF_6] - 0,11, 0,13 et 0,19 mL.min^{-1} à débit constant de CO_2 à 0,11 mL.min^{-1}.

L'écart entre la vitesse des bulles et la vitesse moyenne de l'écoulement a mis en évidence une importante vitesse de glissement. En effet, la vitesse de bulles est plus grande que la vitesse attendue. Une des origines de ce phénomène est probablement liée à la différence importante de viscosité entre les deux phases et du transfert de matière de la phase dispersée vers la phase continue qui commence dès la génération de la première bulle. On propose donc que le film et les bulles traversent le capillaire avec deux vitesses différentes. La vitesse du film au cours de l'écoulement augmente tandis que la vitesse des bulles diminue. Ce comportement est expliqué dans le chapitre 4 à partir de l'étude du transfert de matière entre les phases.

4

Transfert de Matière pour le système diphasique [BMIm][PF_6] - CO_2

Sommaire

4.1 Transfert de matière : Quelques généralités 120
4.2 Transfert de matière en micro-dispositifs 123
4.3 Transfert de matière entre du liquide ionique [BMIm][PF_6] et du CO_2 supercritique en micro-canal 134
4.4 Construction du modèle 139
4.5 Modèle : les équations et les inconnues 151
4.6 Le comportement du transfert de matière du système diphasique [BMIm][PF_6] / CO_2 supercritique 153
4.7 Conclusions 158

Ce dernier chapitre concerne la construction d'un modèle regroupant les bilans qui permettront de simuler les phénomènes observés et plus particulièrement le transfert du CO_2 vers la phase continue constituée du mélange [BMIm][PF_6]/CO_2.

Tout d'abord, l'étude bibliographique sur le transfert de matière en systèmes gaz-liquide/liquide-liquide au sein des micro-canaux est menée.

Dans une deuxième étape de ce chapitre nous décrirons le modèle développé avec en première partie le choix de variables et l'écriture des bilans conservatifs, et en seconde partie le choix des modèles décrivant le transfert.

4.1 Transfert de matière : Quelques généralités

Le transfert de matière se caractérise par le mouvement spatial de la matière. Pour un système multi-constituants ce phénomène a deux origines, la convection et la diffusion. Notre étude concerne les systèmes où le moteur de la diffusion prend classiquement son origine dans les gradients de concentration. Le transfert de matière par diffusion se produit des zones à forte concentration vers les zones où la concentration du constituant spécifique considéré est plus faible.

L'équation de continuité ou de conservation de la matière d'un constituant i à partir d'un bilan sur un volume fixe non-réactif dans l'espace exprimé en unité massique s'exprime de la façon suivante (Bird, Stewart et Lightfoot, 2007) :

$$\frac{\partial \rho \omega_A}{\partial t} + \nabla \cdot \overrightarrow{n}_A = 0 \tag{4.1.1}$$

Le premier terme à gauche est le terme d'accumulation, le deuxième terme est la divergence de la densité de flux de matière combiné (diffusion + convection). Dont, ω_A est en kg.kg^{-1}, $\overrightarrow{n}_A$ en kg.m^{-2}.s^{-1}

Le transfert de matière se fait par convection et par diffusion moléculaire :

- La première loi de Fick donne l'expression du flux de matière dû à la diffusion moléculaire dans les fluides où les interactions entre les molécules interviennent même en absence de mouvement visible à l'échelle macroscopique. Cette loi traduit la proportionnalité de la densité de flux de matière d'un constituant A dans un mélange binaire $A - B$ avec son gradient de concentration. Le coefficient de proportionnalité est le coefficient de diffusion D_{AB} :

  $$\overrightarrow{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A \tag{4.1.2}$$

  avec D_{AB} en m^2.s^{-1}.
- Le transport par convection se fait par le mouvement moyen du fluide et peut être naturel ou forcé. Le moteur de la convection naturelle est dû à la présence d'un gradient de masse volumique. La convection forcée est provoquée par la mise en mouvement artificielle ou forcé, du fluide. La densité de flux de matière convectif est donnée par :

  $$\overrightarrow{n}_A = \rho \omega_A \overrightarrow{U} \tag{4.1.3}$$

  où $\overrightarrow{U}$ est la vitesse moyenne du constituant A (m.s^{-1}) avec une concentration ω_A sur le volume considéré.

La densité de flux combiné (transport par diffusion et convection) est définie par l'équation suivante :

$$\overrightarrow{n}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A + \omega_A (\overrightarrow{n}_A + \overrightarrow{n}_B) \tag{4.1.4}$$

Le transfert de matière d'un constituant A entre deux phases dépend des propriétés physico-chimiques du système, des conditions hydrodynamiques et de la différence

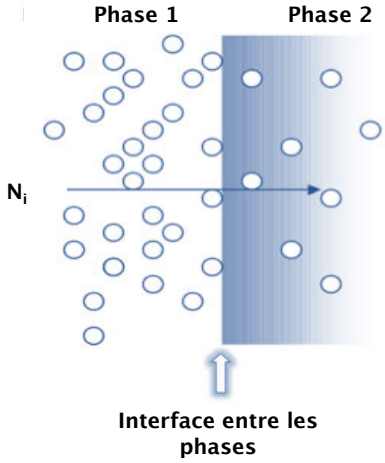


Fig. 4.1 – Transfert de matière entre deux phases.

de concentration de A entre deux phases. À titre d'exemple, ce phénomène intervient lorsqu'un courant de gaz est en contact avec un liquide, quand deux liquides non miscibles ou partiellement miscibles sont mis en contact ou encore quand un fluide s'écoule sur un solide. Plusieurs modèles d'estimation des coefficients de transfert de matière entre deux phases ont été élaborés. Pour ces modèles, le transfert de matière entre deux phases (1 et 2) se décompose en trois étapes principales (illustré dans la figure 4.1) :

1. Transfert de matière dans la phase 1 à l'interface entre les phases (diffusion) ;
2. Transfert à travers l'interface vers la phase 2 (convection) ;
3. Transfert dans la deuxième phase la 2 (diffusion).

Comme nous l'avons déjà mentionné, le transfert de matière dans chaque phase est dû à l'existence d'un gradient de concentration. Le potentiel de transfert particulier dans chaque phase peut être exprimé par la différence entre la concentration moyenne du constituant A dans la phase ϕ, $\overline{\omega}^{\phi}_{A}$, et sa concentration à l'interface $\overline{\omega}^{i}_{A,\phi}$. À toute expression définissant le potentiel de transfert correspond un **coefficient de transfert**. En génie des procédés les coefficients de transfert sont généralement définis comme :

$$n_{A,\phi} = \rho_{\phi} k_{\phi} \Delta\omega_{A,\phi} \tag{4.1.5}$$

où $\Delta\omega_{A,\phi} = (\overline{\omega}^{i}_{A,\phi} - \overline{\omega}_{A,\phi})$ représente la force motrice du transfert ou potentiel de transfert dans la phase ϕ.

Parmi les modèles de prévision des coefficients de transfert de matière, le modèle de la couche limite est dû à Lewis et Whitman, 1924. Ils considèrent que la résistance au transfert de matière est localisé entre les deux phases à partir d'une couche mince au voisinage de l'interface, dite couche limite, où le fluide est en équilibre et en écoulement laminaire. Le transfert de matière est gouverné dans cette couche par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire. Au cœur des phases on suppose

que la concentration est homogène, grâce par exemple à une agitation. Le coefficient de transfert global, noté k, est donné par la corrélation suivante :

$$k = \frac{D_{AB}}{\delta} \tag{4.1.6}$$

Le modèle de la couche limite fournit un coefficient de transfert proportionnel à D_{AB}. La valeur de l'épaisseur du film (δ) est caractérisée par l'hydrodynamique de la phase considérée.

Le modèle dit de « pénétration » fut initialement abordé par Higbie, 1935. Pendant ses expériences, il a mis en contact du dioxyde de carbone avec un film d'eau ruisselant dans une colonne verticale en verre de 3 mm de diamètre. Son modèle tient compte du mouvement du liquide en contact avec la phase gazeuse. Les éléments viennent à l'interface pour un temps de séjour identique au cours duquel le transfert est réalisé par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnel, avant de retourner se mélanger au le cœur de la phase. D'une façon simplifiée, le flux molaire du gaz dans le sens d'écoulement du film est contrôlée principalement par la convection. En revanche, dans la direction radiale le transport est contrôlée par la diffusion. On suppose que l'équilibre est réalisé à l'interface (gaz-liquide).

Ainsi selon cette théorie, dite pénétration, le coefficient de transfert est donné par la relation suivante :

$$k = 2.\sqrt{\frac{D_{AB}}{t_{contact}.\pi}} \tag{4.1.7}$$

Cette équation montre que le coefficient de transfert de matière est proportionnel à la racine carrée du temps de diffusion et est inversement proportionnel à la racine carré du temps de contact entre les phases. Le temps de contact est calculé à partir de la longueur caractéristique de la surface parcourue dans le sens de l'écoulement (L) et de la vitesse maximale atteinte par la phase liquide (v_{max}), $t_{contact} = L/v_{max}$. Ce modèle est plutôt adapté aux systèmes dans lesquels les échanges s'effectuent par des contacts de courte durée.

Les modèles classiques de transfert de matière entre deux phases supposent que les volumes des deux phases sont parfaitement grands. Ils supposent également que les cœurs des phases sont parfaitement agités. Ces hypothèses ne sont pas satisfaites lorsque l'une des phases est dispersée dans l'autre sous forme de gouttes, de bulles ou de particules poreuses. Ces dispersions sont fréquemment rencontrées dans le opérations de distillation ou d'extraction liquide-liquide.

Le transfert avec ce type de dispersions peut être décrit par le modèle de pénétration. En effet, il y a une faible pénétration du soluté dans la phase dispersée et la dispersion peut être considérée comme un milieu infini. Par contre, le transfert pendant l'étape où la dispersion garde un volume sphérique, ne peut pas être décrit par le modèle de pénétration. Pour être plus précis, le modèle de Higbie, 1935 est adapté à notre problématique dans seulement toutes les premiers zones où la déformation de la bulle s'accompagne d'un mouvement convectif interne.

Une fois que la circulation a cessée dans et autour de la bulle, le transfert de matière se produit par mécanismes moléculaires classique. Pour savoir quand la circulation doit être prise en compte, il convient de comparer le temps caractéristique de diffusion (t_D) et le temps caractéristique de circulation (t_C) par convection à partir du nombre de Péclet, ($Pe = t_D/t_C$). Pour un $Pe \ll 1$, la diffusion est très rapide devant la convection, donc le modèle de la goutte rigide est mieux adaptée. Lorsque le transfert a lieu vers l'intérieur de la goutte le temps de mélange correspond au temps de diffusion :

$$t_D = \frac{w_D^2}{8D_{AB}} \tag{4.1.8}$$

où w_D est la largeur de la goutte/bulle. Dans ce cas, le temps de mélange t_D correspond au temps de diffusion sur la demi-largeur de la goutte (Sarrazin, 2006).

Pour un $Pe \gg 1$, la diffusion peut être négligée devant la convection. Le temps de circulation est défini comme le temps moyen pour déplacer la matière de l'une à l'autre des extrémités de la goutte. Il représente le temps mis par une goutte pour parcourir sa propre longueur.

$$t_C = \frac{L_D}{U_D} \tag{4.1.9}$$

où L_D et U_D correspondent respectivement à la longueur et à la vitesse de la bulle.

4.2 Transfert de matière en micro-dispositifs

Le ratio élevé surface sur volume dans les applications micro fluidiques peut avoir des effets significatifs sur le transfert de matière. En général, le régime d'écoulement dans les micro-dispositifs est typiquement laminaire. Par conséquent, le transfert de matière se produit principalement par diffusion (Shui, Eijkel et Berg, 2007). Malgré la diffusion efficace dans les micro-dispositifs, l'emploi de systèmes diphasiques intensifie le micro mélange grâce à la convection forcée. Ces systèmes formés de fluides immiscibles sont séparés pas des interfaces qui sont individuellement transportés et mélangés (Shui, Eijkel et Berg, 2007). Une recirculation est générée à l'interface et est stimulée par le cisaillement entre le fluide stagnant sur la paroi du capillaire et l'axe central dans la bulle/goutte. Le mouvement convectif du fluide dans ces dispersions est établi et un gradient de concentration dans la direction radiale s'établit (Burns et Ramshaw, 2001). Le phénomène de transfert de matière en systèmes diphasiques à écoulement intermittent est présenté dans la figure 4.2 page suivante.

Dans les micro-dispositifs à écoulement diphasique deux mécanismes de transport sont observés : convection et diffusion. La convection est due aux circulations internes au sein de chaque phase en raison de l'action du cisaillement entre l'axe de la phase continue et la paroi capillaire. La diffusion est due à des gradients de concentration entre deux phases dispersées ou deux portions de phases continues consécutives. Les circulations internes au sein des deux phases renouvellent en partie la concentration à l'interface et améliore la diffusion de pénétration (B. Xu et al., 2013) (Figure 4.2).

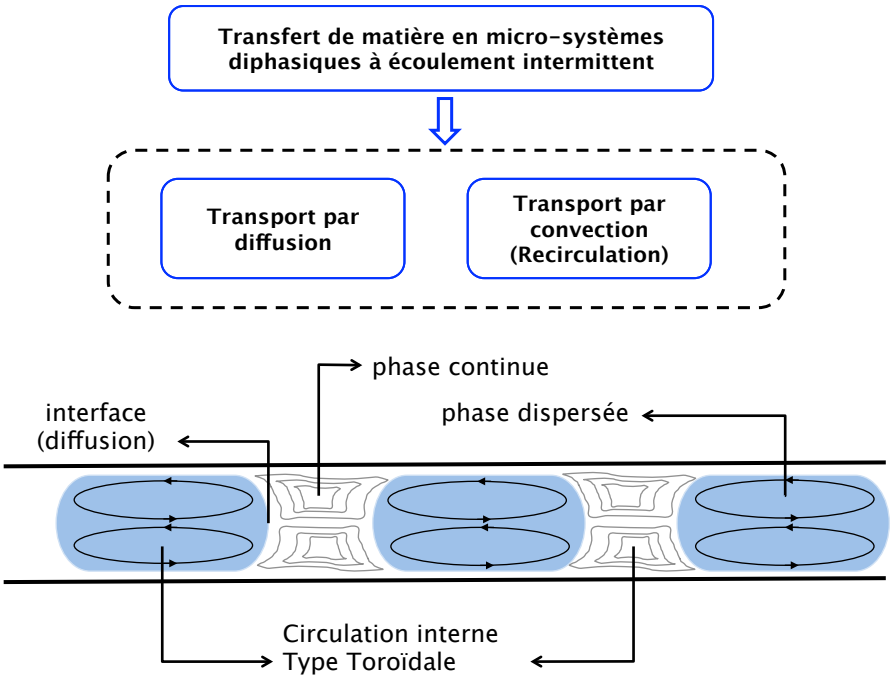


Fig. 4.2 – Transfert de matière en micro-systèmes diphasiques.

La plupart des études sur le transfert de matière gaz-liquide ou liquide-liquide en micro-dispositifs adoptent le régime d'écoulement intermittent périodique. Un avantage significatif d'avoir ce type d'écoulement est d'avoir une importante aire de contact entre les phases, ce qui améliore le transfert de matière (amélioration du transport moléculaire entre l'interface liquide-gaz/liquide-liquide). Avec ce type d'écoulement, les concentrations dans les fluides sont majoritairement mélangés dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. D'une manière générale, les fluides se déplacent comme une série de mini-volume ou mini-réacteur le long du canal. Dans ce type d'écoulement, chaque volume de phase dispersée ou continue est considéré uniforme et traité comme un réacteur parfaitement agité (Warfvinge, 2009/10).

Transfert de matière en micro-systèmes gaz-liquide

Il a été montré dans la littérature que le coefficient de transfert dans les systèmes diphasiques gaz-liquide est significativement affecté par des paramètres de l'écoulement diphasique. Parmi ces paramètres, on peut notamment citer : la longueur de la phase continue L_C et celle de la phase dispersée L_D, la vitesse de la bulle U_D, ε_G taux de rétention de la phase gazeuse (volume d'une bulle sur le volume du motif) et l'épaisseur du film liquide e_{film}.

Berčič et Pintar, 1997 ont étudié l'absorption du méthane dans l'eau et ont développé une équation basée sur le modèle d'un réacteur piston dit «PFR» (*Plug flow reactor*). Les essais ont été menés dans des capillaires circulaires en verre avec différent diamètres (1,5, 2,5 et 3,1 mm) et avec une longueur fixe de 1,2 mètres. Le

mélange des fluides a été réalisé par une jonction en T. Dans leur travail, ils ont montré l'influence de la vitesse moyenne d'écoulement, de la taille de bulles et de la fraction de gaz. Afin de séparer les phases, les flux de poches de gaz et de bouchons de liquide sortant du capillaire ont était connecté sur un séparateur de phases. Ils ont calculé le coefficient de transfert de masse à partir de l'intégration de l'équation du modèle d'écoulement intermittent pour un réacteur du type CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*).

$$k_L a = \frac{U}{L} ln\left(\frac{C^* - C_{in}}{C^* - C_{out}}\right) \tag{4.2.1}$$

où k_L, a, U, L, C^*, C_{in} et C_{out} sont respectivement la valeur du coefficient de transfert gaz-liquide ($m.s^{-1}$), l'aire spécifique en m^2/m^3, la vitesse moyenne de l'écoulement ($m.s^{-1}$), la longueur du capillaire (m) et les concentrations du méthane à l'équilibre, à l'entrée et à la sortie du canal.

Après avoir montré l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le coefficient de transfert de matière, ils ont proposé une corrélation donnant $k_L a$ en fonction des vitesses de phases, du taux de rétention ε_G et de la longueur du motif :

$$k_L a = 0,111 \frac{{U_D + U_C}^{1,19}}{\left((1 - \varepsilon_G) L_{UC}\right)^{0,57}} \tag{4.2.2}$$

Cette équation ne montre pas la dépendance du coefficient de transfert avec le diamètre du canal.

Yue et al., 2007b ont étudié l'absorption du dioxyde de carbone dans l'eau dans un micro-canal rectangulaire avec un diamètre hydraulique de 667 μm. Un séparateur a été utilisé afin de mesurer la quantité de CO_2 absorbé par l'eau en sortie du canal. Pour calculer le coefficient de transfert de matière, ils ont utilisé un modèle de réacteur du type PFR (*Plug Flow Reactor*).

À partir de leur données expérimentales, ils ont donné une corrélation exprimant le coefficient de transfert de matière en fonction de la perte de charge ΔP et de la longueur L du micro-canal. La corrélation est la suivante :

$$k_L a = 0,0863 \left(\frac{\Delta P}{L}\right)^{0,881} \tag{4.2.3}$$

Les auteurs ont aussi réalisé une analyse dimensionnelle et ont régressé leur données expérimentales. Les corrélations ont été élaborés pour les différents modèles d'écoulement.

$$Sh_L.aD_h = 0,084 {Re_D}^{0,213} {Re_C}^{0,937} {Sc_D}^{0,5} \tag{4.2.4}$$

où Sh, le nombre adimensionnel de Sherwood, donne le rapport entre le transfert de matière combiné pour une longueur caractéristique donnée et le transfert par diffusion :

$$Sh_L = \frac{k_C D_h}{D_{AB}} \tag{4.2.5}$$

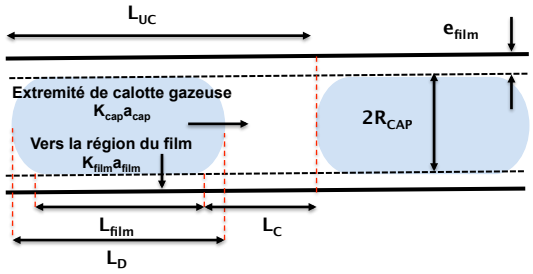


Fig. 4.3 – Illustration des contributions du transfert de matière gaz-liquide à écoulement intermittent par le modèle développé par Baten et Krishna, 2004.

Dans ce cas, D_h le diamètre hydraulique du canal. Ce facteur peut également représenter la longueur caractéristique du système étudié qui peut être le diamètre d'une goutte ou d'une bulle, la taille du canal, etc.

Dans la corrélation (4.2.4) apparaît Sc, le nombre adimensionnel de Schmidt, qui représente le rapport de la diffusion de quantité de mouvement cinématique sur la diffusion de matière (diffusivité) :

$$Sc_L = \frac{\mu_C}{\rho_C D_{AB}} \tag{4.2.6}$$

De façon plus théorique, le transfert de matière en micro-canal à écoulement intermittent a été étudié par Baten et Krishna, 2004. Pendant leurs travaux, ils ont estimé le coefficient de transfert à partir de deux contributions, illustrées dans la figure 4.3 :

- Une première contribution concerne le transfert de la phase gaz vers la phase liquide à partir des calottes pseudo-hémisphérique (avant - arrière) de la dispersion (cap - calottes[1]).
- Une seconde traduit le transfert de la phase gaz vers le film liquide.

Ces auteurs ont choisi de différencier les échanges entre les interfaces film-bulle et calottes-phase continue. Il est apparu plus précis d'utiliser des coefficients de transfert de matière gaz-liquide séparés. Le coefficient global de transfert de matière peut être calculé de la façon suivante :

$$k_L a = k_{L,cap} a_{cap} + k_{L,film} a_{film} \tag{4.2.7}$$

Une corrélation a été établie à partir des résultats de simulations CFD (*Computational Fluid Dynamics*). L'influence de la vitesse de la bulle, de la taille du motif ou « unit cell », de la taille du film et du diamètre du canal a été étudiée.

Le coefficient de transfert $k_{L,cap}$ est formulé selon la théorie de la pénétration Higbie, 1935 (cf. corrélation (4.1.7) page 122). Le coefficient $k_{L,film}$ est décrit à partir de l'équation développée par Sherwood, Pigford et Wilke, 1975 dans le cas d'un canal cylindrique.

$$k_{L,film} = \frac{\dot{V}_{film}}{\pi D L_{film}} ln \frac{1}{\Delta} \tag{4.2.8}$$

1. *cap* est utilisée en indice pour designer les calottes frontale et arrière.

avec :

$$\begin{aligned}\Delta =& 0.7857\ e^{-5.121Fo} + 0.1001\ e^{-39.21Fo} + 0.0360\ e^{-105.6Fo} \\ &+ 0.1081\ e^{-204.7Fo} + \ldots\end{aligned} \tag{4.2.9}$$

où $\dot{V}_{film}$ et L_{film} sont respectivement le flux volumique du film ($m^3.s^{-1}$) et la longueur du film en contact avec la goutte. Le nombre de Fourrier Fo est défini par :

$$Fo = \frac{D_{AB}}{t_{film} e_{film}^2} \tag{4.2.10}$$

La longueur de contact entre la calotte et la phase liquide est égal à πR_{cap} (w_D est le diamètre de la bulle). Donc, le temps de contact du liquide avec la partie frontale et arrière de la poche gazeuse, est égal à :

$$t_{cap} = \frac{\pi R_{cap}}{U_D} \tag{4.2.11}$$

Le temps de contact avec la région du film peut être estimé à partir du ratio entre la longueur de la bulle et sa vitesse :

$$t_{film} = \varepsilon_G \frac{L_C + L_D}{U_D} \tag{4.2.12}$$

où L_C représente la longueur moyenne du volume de la phase continue et L_D celle de la phase dispersée.

Les coefficients de transfert du film et des calottes sont ensuite multipliés par l'aire spécifique de chaque contribution afin d'obtenir le coefficient de transfert volumique($m^3.m^{-2}s^{-1}$). L'aire spécifique a_{cap} est calculée à partir de l'extrémité des bulles comme celle de deux demi-sphères :

$$a_{cap} = \frac{4\pi R_{cap}^2}{\pi {R_c}^2 L_{UC}} \simeq \frac{4}{L_{UC}} \tag{4.2.13}$$

où L_{UC} représente la longueur du motif, R_{cap} le rayon de demi-sphère ($=w_D/2$) et R_c le rayon équivalent du canal ($=D_c/2$).

L'aire spécifique côté film est estimée de la façon suivante :

$$a_{film} = \frac{L_{film} 2\pi R_{cap}}{\pi {R_c}^2 L_{UC}} \simeq \frac{2L_{film}}{R_c L_{UC}} = 4\frac{L_{film}}{D_c L_{UC}} \tag{4.2.14}$$

Baten et Krishna, 2004 ont obtenu un excellent accord entre les prédictions de l'équation (4.2.7) page 126 et les simulations CFD pour le transfert de matière en écoulement intermittent dans des capillaires circulaires de diamètre de 1,5, 2,5 et 3 mm. Ils ont conclu que le transfert de la phase gaz vers le film liquide représente la part la plus importante sur le transfert de matière. En accord avec les valeurs expérimentales et les valeurs simulées. Pour établir la valeur de k_La, ils ont utilisé l'équation (4.2.7) dans laquelle la partie concernant les calottes est établie grâce aux

équations (4.1.7), (4.2.11) et (4.2.13) et la partie film est donnée par les équations (4.2.14) et (4.2.9).

Vandu, Liu et Krishna, 2005 ont développé une corrélation basée sur la théorie suggérée par Baten et Krishna, 2004, en supposant que la contribution du film sur le transfert de matière est dominante. Vandu, Liu et Krishna, 2005 ont fait une série d'expériences sur le transfert de matière gaz-liquide entre de l'air et de l'eau en écoulement intermittent. Ils ont utilisé des capillaires en verre Pyrex avec des géométries circulaires et carrées avec des dimensions dans la gamme de 1-3 mm. L'objectif principal de ce travail était de vérifier l'influence du diamètre du capillaire sur le coefficient de transfert de matière contrairement au modèle développé par Berčič et Pintar, 1997. Une caméra rapide capable de faire une acquisition de 30 à 4500 images/s en mode de plein écran et de 9000 à 45 500 images/s en mode de trame segmentée a été positionné entre l'entrée et la sortie du capillaire.

Ils ont attendu l'établissement de l'état intermittent stable et périodique pour vérifier la fréquence des bulles (nombre de bulles qui traverse un certain point du capillaire par unité de temps) et la vitesse des bulles (temps nécessaire pour qu'une bulle traverse une distance connue).

La fréquence f, la longueur d'un motif et la vitesse de la bulle sont reliées par :

$$L_{UC} = \frac{U_D}{f} \tag{4.2.15}$$

Les coefficients de transfert (k_L) pour l'aire de contact avec le film et pour les calottes de la phase dispersée sont estimées à partir du modèle de transfert de matière développée par Higbie, 1935. Ils ont estimé l'aire spécifique des calottes avant et arrière en supposant une forme hémisphérique et que le diamètre de la bulle était approximativement égal au diamètre du canal pour redonner l'équation (4.2.13) page 127. Pour l'aire spécifique dans la région du film, il a été supposé que la longueur de contact est approximativement égale à la taille de bulle :

$$a_{film} = \frac{4\varepsilon_G}{D_{AB}} \tag{4.2.16}$$

Ainsi, en partant de la relation (4.2.7), dans laquelle les surfaces sont données par (4.2.13) et (4.2.14), et dans laquelle les coefficients de transfert sont établis par les relations (4.1.7), (4.2.11) et (4.2.11), on arrive à établir la valeur suivante du coefficient de transfert :

$$k_L a = \frac{8}{L_{UC}} \sqrt{\frac{D_{AB} U_D}{\pi D_c}} \left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} + \sqrt{\frac{\varepsilon_G L_{UC}}{D_c}} \right] \tag{4.2.17}$$

Le coefficient de transfert de matière a été établi à partir de mesures en oxygène dissous dans l'eau par une technique dynamique. Une électrode d'oxygène est placée à la sortie du micro-dispositif afin de mesurer le changement de la concentration en oxygène dissous. La valeur du coefficient de diffusion expérimental a été calculée à partir du modèle d'écoulement intermittent. Le schéma pris en compte pour le

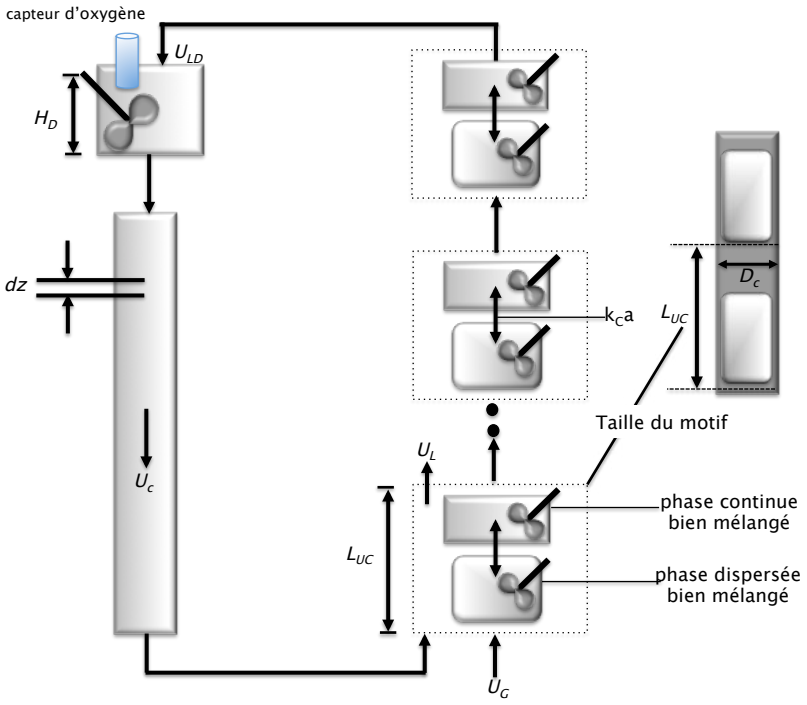


Fig. 4.4 – Représentation schématique de Vandu, Liu et Krishna, 2005 pour le développement du modèle afin de calculer le coefficient de transfert.

développement du modèle afin de calculer le coefficient de transfert est représenté dans la figure 4.4.

Ils ont comparé les résultats expérimentaux avec le modèle développé par Berčič et Pintar, 1997 et ont montré que l'équation de Berčič et Pintar, 1997 sous-estime leurs valeurs expérimentales car dans ce modèle il n'y a aucune dépendance de k_L avec la taille du diamètre du canal choisi. L'étude expérimentale de Vandu, Liu et Krishna, 2005 est réalisé sur de petites longueurs de motif (entre 0,005 et 0,06 m) comparé à celles des expériences de Berčič et Pintar, 1997 (0,22m). De plus, ils ont balayé une grand plage de vitesses des phases dispersée et continue (entre 0,09 et 0,64 m.s^{-1}).

Afin de montrer la dépendance avec le diamètre du canal ils ont considéré l'approche plus complète du transfert de matière en écoulement intermittent développé par Baten et Krishna, 2004. Ils ont simplifié l'approche en considérant que la contribution du terme d'échange de matière avec le film est prédominant. La forme simplifiée obtenue est la suivante :

$$k_L a = 4,5\sqrt{\frac{D_{AB}U_D}{L_{UC}}}\frac{1}{D_c} \tag{4.2.18}$$

Le bon accord entre les données expérimentales de $k_L a$ et $k_{L,film}\ a_{film}$ confirme que la contribution du film est dominante dans la gamme des conditions opératoires étudiées. La dépendance de ce modèle avec le diamètre du capillaire a aussi été confrontée avec succès aux résultats expérimentaux.

Tab. 4.1 – Coefficients de transfert de matière gaz-liquide modélisé par différents auteurs

Auteurs et année	Coefficient de transfert de matière)
Berčič et Pintar, 1997	$k_La = 0,111\frac{U_D+U_C{}^{1,19}}{((1-\xi_G)L_{UC})^{0,57}}$
Yue et al., 2007b	$k_La = 0,0863(\frac{\Delta P_F}{L})^{0,881}$
Yue et al., 2007b	$Sh.a.D_h = 0,084{Re_D}^{0,213}{Re_C}^{0,937}{Sc_C}^{0,5}$
Baten et Krishna, 2004	$k_La = \frac{8}{L_{UC}}\sqrt{\frac{D_{AB}U_D}{\pi D_c}}\left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} + \sqrt{\frac{\varepsilon_G L_{UC}}{D_c}}\right]$
Vandu, Liu et Krishna, 2005	$k_La = 4.5\sqrt{\frac{DU_D}{L_{UC}}}\frac{1}{D_c}$

Plus récemment, Roudet et al., 2011 ont réalisé une étude expérimentale sur le transfert matière entre de l'eau et de l'oxygène dans des micro-dispositifs en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle). Afin de mesurer la quantité d'oxygène transféré vers la phase liquide, ils ont mis en place deux micro-capteurs situées à quelques centimètres avant l'entrée et la sortie des canaux. Pour le calcul du coefficient de transfert expérimental, ils ont considéré l'approche de Lewis et Whitman, 1924 en prenant en compte que la résistance est localisée dans la région du film. L'intégration du flux de matière à travers l'interface a été effectuée afin d'évaluer les valeurs de coefficient de transfert de matière expérimental :

$$\frac{C}{C^*} = 1 - exp\left(\frac{k_L a L}{U_C}\right) \tag{4.2.19}$$

où C^*, L et U_C sont respectivement la concentration en oxygène dissous dans l'eau à l'équilibre (kg.m^{-3}), la taille du canal (m) et la vitesse moyenne de la phase liquide (m.s^{-1}).

Leurs valeurs expérimentales de k_L ont été comparées avec le modèle développé par Baten et Krishna, 2004 et ils ont montré que le modèle donne de bons ordres de grandeur du coefficient de transfert, mais il les surestime.

Le tableau 4.1 résume les équations pour les différents modèles trouvés dans la littérature pour le calcul du coefficient de transfert de matière gaz-liquide.

Transfert de matière en micro-systèmes liquide-liquide

Dans les écoulements liquide-liquide, des réactions de titrage acide/base ont été réalisées afin d'étudier les comportements du transfert de matière en micro-systèmes

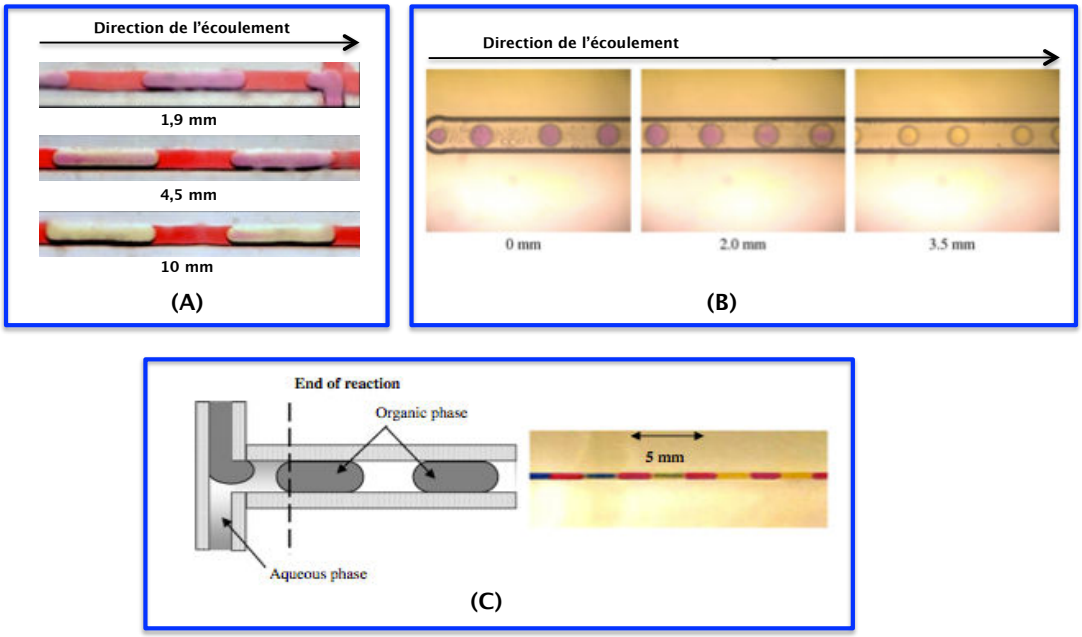


Fig. 4.5 – Photographies typiques de changement de couleur à l'intérieur de la goutte au cours des processus de transfert de matière : (A) Réaction de neutralisation entre de l'hydroxyde de potassium et l'acide acétique (Burns et Ramshaw, 2001, (B) Réaction de neutralisation entre l'hydroxyde de sodium et le n-butanol (J. H. Xu, Tan et al., 2008 ; (C) Réaction de neutralisation entre l'hydroxyde de sodium et l'acide trichloracétique (Dessimoz et al., 2008).

diphasiques (Burns et Ramshaw, 2001, Harries et al., 2003, J. H. Xu, Tan et al., 2008, Dessimoz et al., 2008). La nitration de composés aromatiques monocycliques a été également reportée par Dummann et al., 2003.

La technique d'analyse volumétrique de titrage a pour but de mesurer la concentration d'une solution par sa réaction avec une autre solution de concentration connue. Les réactions acide-base ont été employées dans les systèmes diphasiques car la progression est contrôlée par la diffusion des réactifs entre les phases. Les indicateurs de pH ont été utilisés pour suivre la progression de la réaction par une simple analyse optique grâce à la distinction photographique entre les phases. L'acide est généralement dissous dans la phase dispersée (organique). Il doit être soluble dans les deux phases. La base appartient à la phase continue (aqueuse). Un indicateur de pH est également ajouté. La figure 4.5 montre le comportement visuel des réactions acide-base menées dans des micro-réacteurs.

L'observation du comportement entre les phases avec le changement de couleur permet d'établir le temps de mélange dans les micro-gouttes. Le temps de diffusion d'une espèce jusqu'à l'interface et le temps de partage entre les phases a été modélisé par Harries et al., 2003. Ils ont utilisé un code CFD afin de représenter les structures internes de l'écoulement liquide-liquide et le transfert d'espèces dissoutes dans les segments et à travers les interfaces.

Considérant que le micro-réacteur est représenté par un réacteur idéal PFR, le bilan

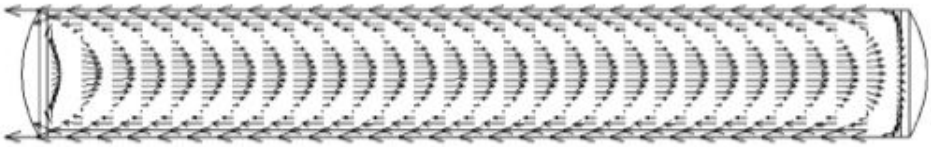


Fig. 4.6 – Circulation interne de la phase dispersée présenté par Dummann et al., 2003 obtenue par simulation numérique.

de matière est exprimé par :

$$\frac{dC_C}{dt_R} = k\ a\ \Delta C \tag{4.2.20}$$

où t_R est le temps nécessaire pour compléter la réaction acide-base, a l'aire interfaciale spécifique (m^2/m^3) à travers laquelle le transfert a lieu, et k le coefficient de transfert de matière pour le système. ΔC représente la force motrice à partir de la différence de concentration entre la phase continue et dispersée ($C_C - C_D$). En raison de la réaction instantanée qui a lieu dans la phase aqueuse, la concentration de l'acide dans la phase dispersée, devient nulle à proximité de l'interface. En conséquence ΔC est remplacé par C_C.

L'influence de la vitesse de l'écoulement a été analysée sur le transfert de matière dans les micro-systèmes liquide-liquide. Il a été observé (Dessimoz et al., 2008, J. H. Xu, Tan et al., 2008, Harries et al., 2003) une augmentation du coefficient de transfert avec la vitesse de l'écoulement. Ce comportement peut être expliqué par deux effets distincts : (1) augmentation de l'aire interfaciale spécifique, (2) Une augmentation de la circulation interne.

Une augmentation de la vitesse moyenne conduit à une diminution de la longueur des dispersions et, par conséquent, à une augmentation de l'aire interfaciale. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse moyenne linéaire augmente la circulation interne toroïdale, impliquant, un transfert de matière plus élevé (Dessimoz et al., 2008).

Dummann et al., 2003 ont également observé une augmentation des coefficients de transfert pour des vitesses d'écoulement plus élevées. L'amélioration du transfert de matière peut être interprétée en termes de flux de circulation interne dans les phases. Des simulations CFD ont corroboré ces observations. Il a été suggéré que l'augmentation de la vitesse améliore le transfert de matière en induisant une circulation interne plus forte dans chaque goutte formée. La figure 4.6 montre une goutte de l'écoulement diphasique dans lequel un schéma de circulation interne est induite par son mouvement dans le canal. Les expériences ont été menées dans un micro-capillaire en polytétrafluoroéthylène entouré d'une enveloppe thermostatée. Ce micro-dispositif a été utilisé pour l'étude de la nitration des composés aromatiques monocycliques à partir d'un écoulement segmenté.

Di Miceli et al., 2008 ont réalisé des simulations numériques en 2-D afin d'étudier le transfert de matière dans des micro-canaux carrés de 50 à 960 μm de profondeur. Cette étude révèle que les structures de l'écoulement ont un impact majeur sur

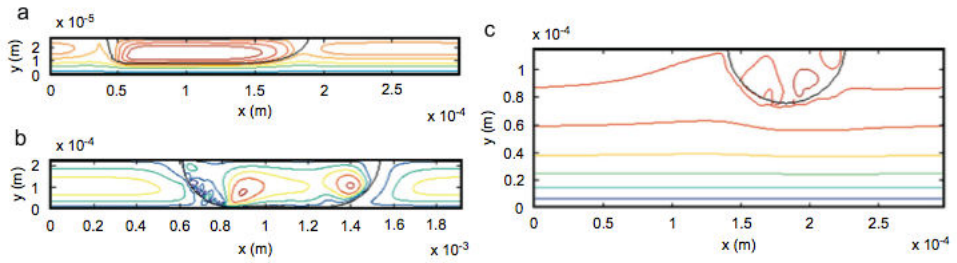


Fig. 4.7 – Différentes structures de l'écoulement analysées par Di Miceli et al., 2008.

l'estimation du coefficient de transfert de matière. Les trois structures dynamiques sont présentées dans la figure 4.7. Les structures (a) et (b) sont caractérisés par des grandes boucles de recirculation, par contre le transfert avec le type de structure (a) est plus rapide qu'avec la structure (b). Ce comportement est expliqué par la multiplicité de vortex dans la goutte avec un film très fin qui tend à accélérer le mélange dans le volume. Pour une structure type (c), la distinction entre le film et l'intervalle n'est plus pertinente et le transfert de matière est lent.

L'influence de différents paramètres d'écoulement sur le coefficient de transfert de matière a été étudiée : vitesse de gouttes, longueur du motif (L_{UC}), et propriétés physiques des phases. Ils ont proposé en se basant sur des résultats de simulation, la corrélation suivante :

$$k_L w_D = \alpha \varepsilon^{0,17} (U_C l_c)^{0,69} \left(\frac{U_C}{\sigma}\right)^{-0,07} \left(\frac{l_c}{w_D}\right)^{0,75} \tag{4.2.21}$$

où w_D, ε, α, l_c et σ sont respectivement la valeur du diamètre équivalent des gouttes, le ratio entre les volumes d'une goutte et d'une période, un paramètre d'ajustement dépendant du type de structure observée (a) ou (b), la largeur du canal et la tension interfaciale. Le système eau-toluène a été choisi comme système de référence. Cette étude a permis de valider la corrélation suggérée.

L'impact de différents paramètres sur le transfert de matière en systèmes liquide-liquides a été également rapporté par B. Xu et al., 2013 : vitesse de la phase dispersée, taille et diamètre du canal. L'étude du transfert de matière a été analysé sur des réactions d'hydrolyse dans des micro-dispositifs de section carrée en PTFE (polytétrafluoroéthylène) avec différents diamètres et longueurs (diamètres : 0,6 ; 0,8 et 1 mm - longueurs : 1,5 ; 2 et 2,5 mètres). L'avancement de la réaction a été mesuré par titration en collectant les produits à la sortie du micro-dispositif. L'étude expérimentale a démontré que pour une vitesse donnée de la goutte, le coefficient de transfert augmente avec la diminution de la taille du canal. Pour une concentration donnée de réactifs, ils ont vérifié que le coefficient de transfert diminue le long du canal capillaire. Plus large est le canal, plus petit est le coefficient de transfert de matière. Par rapport à la vitesse de gouttes, ils ont vérifié que plus fortes sont les vitesses, plus grand est le coefficient de transfert et le terme de convection forcée devient prépondérant. Ils ont proposé une corrélation entre la vitesse de gouttes et le

nombre de Sherwood :

$$Sh = b{U_D}^{0,7} \tag{4.2.22}$$

où b est un paramètre dépendant de la taille du canal.

4.3 Transfert de matière entre du liquide ionique [BMIm][PF_6] et du CO_2 supercritique en micro-canal

L'étude du transfert de matière pour les systèmes diphasiques intermittent liquide-liquide « slug flow » ou gaz-liquide « Taylor flow » a été amplement étudié. Ces systèmes sont caractérisés par des boucles de recirculation interne et externe à la phase dispersée. Un film mince existe entre les dispersions et la paroi du canal, film caractérisé par des lignes de courant parallèles. De plus, les structures diphasiques ont la même taille au cours de l'écoulement.

Notre système diphasique a des caractéristiques particulières par rapport aux systèmes diphasiques trouvés dans la littérature :

1. Les conditions opératoires de température et surtout de pression sont au dessus du point critique du CO_2 (P_c = 7,4 MPa et T_c = 304 K).
2. La phase dispersée possède des propriétés physiques (masse volumique, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celle d'un liquide et celle d'un gaz.
3. La forte solubilité du CO_2 dans la phase continue entraîne un changement de taille de la phase dispersée au cours de l'écoulement.
4. La viscosité de la phase continue varie d'un ordre de grandeur au cours de l'écoulement (saturation du liquide ionique avec le CO_2) (μ_C à l'entrée = 10 x μ_C à la sortie).
5. Il y a formation d'un film de taille importante lié à la grande viscosité du liquide ionique et son adhésion à la paroi du capillaire.

Le comportement atypique observé est directement lié au système diphasique utilisé ([BMIm][PF_6]- CO_2SC). Un transfert unidirectionnel est mis en place une fois que le CO_2SC est en contact avec le [BMIm][PF_6]. Ce transfert provoque un fort changement des propriétés de la phase continue et surtout de la viscosité. Le changement des propriétés va jouer sur l'hydrodynamique de notre système : vitesse de l'écoulement et forme des structures hydrodynamiques.

Dans cette étape, nous proposons un modèle de transfert de matière du système diphasique en question. Le modèle adopté prend en compte les phénomènes hydrodynamiques observés. L'objectif majeur de ce modèle est de pouvoir estimer le coefficient de diffusion du CO_2SC dans le [BMIm][PF_6] à partir du micro-dispositif sous pression développé pendant ces travaux.

4.3.1 Caractéristiques du système diphasique

Dans cette section, nous présenterons certaines hypothèses prises en compte pour le développement du modèle de transfert de matière entre un liquide ionique et du CO_2SC en micro-canal :

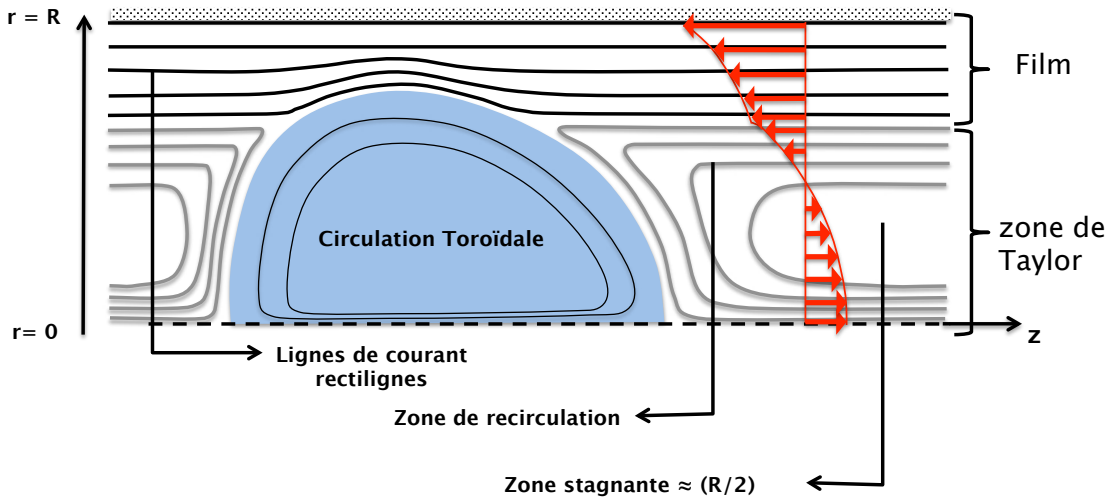


Fig. 4.8 – Illustration de l'hydrodynamique de l'écoulement diphasique (représentation Lagrangienne).

Le liquide ionique retenu pour l'expérimentation est le 1-n-butyl-3-méthyl-imidazolium hexafluorophosphate ([BMIm][PF_6]). Le CO_2SC y est très soluble et partiellement miscible. Les premières mesures de propriétés de ce binaire sont celles de Blanchard, Gu et Brennecke, 2001a complétées largement grâce aux travaux de Adamou, 2006.

Lorsque la phase dispersée se déplace à travers le capillaire, les circulations internes toroïdales (boucles de recirculation) apparaissent entre les dispersions (bouchons de liquide) et dans la phase dispersée. On a choisi d'appeler *zone Taylor* le tube de courant dans lequel circule les dispersions et les zones de phase continue en recirculation toroïdale. Cette zone est divisée en deux sous-zones : phase dispersée de la zone de Taylor (D_i) et phase continue de la zone de Taylor (T_i). Les circulations dans le bouchons de liquide (T_i) sont illustrés schématiquement sur la figure 4.8. La région T_i contient aussi une zone stagnante (cœur), où la vitesse est effectivement nulle dans le référentiel lié au mouvement de la bulle.

Nous avons montré au chapitre 3 la présence systématique d'un film de taille importante qui entoure la région de Taylor. Sa présence est aussi liée aux propriétés de mouillage de la phase continue avec le matériau de la paroi du capillaire (silice fondue). L'écoulement présente ainsi trois zones : Le film (F), la phase dispersée de la zone de Taylor (D) et la phase continue de la zone de Taylor (T). Le film proche de la paroi n'est pas stagnant. La phase dispersée exerce une contrainte de cisaillement qui maintient son déplacement à faible vitesse comme un écoulement de Couette. La zone de Taylor se déplace à une vitesse supérieure à la vitesse d'écoulement moyenne. Dans le film, les lignes de courant sont rectilignes et parallèles (pas de recirculation). C'est cette caractéristique intrinsèque (lignes de courant sans recirculation) qui détermine cette zone d'observation : zone du film (F_i) (cf. figure 4.8). Les trois zones dans chaque cellule sont représentées dans la figure 4.9 page suivante.

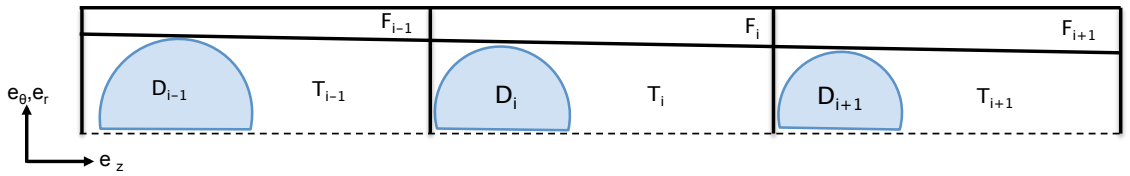


Fig. 4.9 – Représentation de trois régions distinctes pour le système choisi.

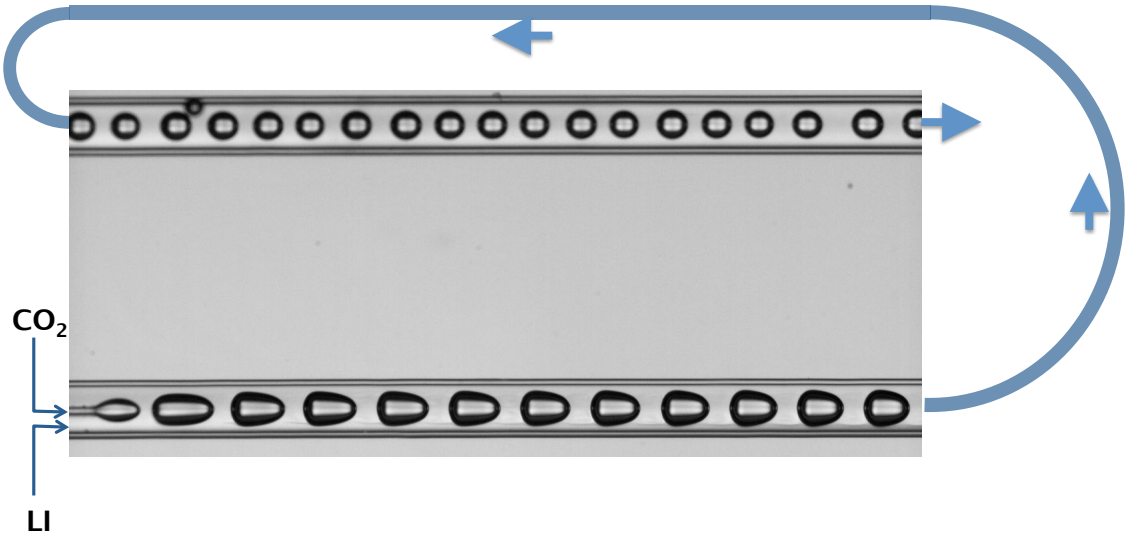


Fig. 4.10 – Représentation de la diminution de la taille de la phase dispersée observée pendent une des expériences à 9.8 MPa, 318 K ($\dot{V}_{LI} = 0{,}11$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}09$ mL.min^{-1})

Donc, la première hypothèse [2] pour la construction du modèle est : **H.1** Trois régions de l'écoulement seront retenues pour l'étude du transfert :

- F : zone du film.
- D : phase dispersée de la zone de Taylor.
- T : phase continue de la zone de Taylor.

Au cours de l'écoulement, il a été observé que la phase dispersée diminue en taille, comme représenté dans la figure 4.10, en raison de la solubilité du CO_2 dans le [BMIm][PF_6]. Donc, la distance entre la paroi interne du micro-capillaire et la phase dispersée augmente. Il a été montré dans le chapitre trois que la vitesse de la phase continue diminue le long du capillaire, tandis que la vitesse du film augmente. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation de la quantité de CO_2 dans le film qui occasionne une diminution de la viscosité de la phase continue. L'augmentation de la taille du film entraîne une augmentation de sa vitesse moyenne. À partir de ces observations, et des zones définies, notre système présente trois volumes de contrôle représentés dans la figure 4.9.

Les régions ont été choisies par rapport à des lignes de courant dans l'écoulement et par la composition de chaque phase. D'une manière générale le transfert de matière

2. Les hypothèses du modèle sont notées H.i dans le manuscrit

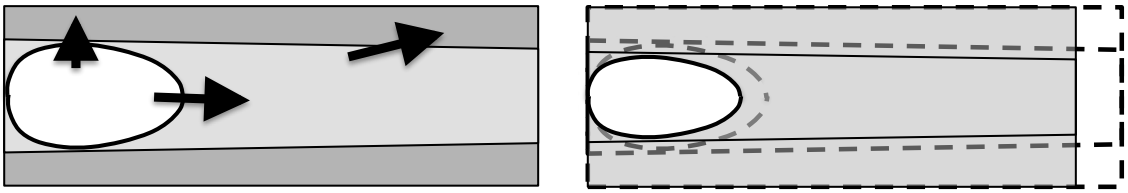


Fig. 4.11 – Représentation du transfert de matière entre les trois zones. Les lignes pontillées représentent l'ancienne configuration i dans l'emplacement $i+1$.

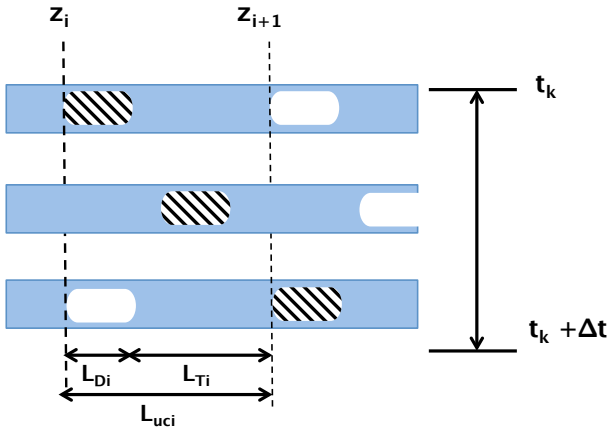


Fig. 4.12 – Représentation de la période de l'écoulement diphasique.

entre les phases est présenté dans la figure 4.11.

H.2 Un régime stationnaire intermittent est atteint.

Les conditions opératoires (Chapitre 3), ont été choisies de façon à obtenir un régime d'écoulement intermittent périodique stable. La définition de la période (Δt) de l'écoulement est liée au temps nécessaire pour que la phase dispersée (D_i) traverse entièrement la longueur d'un motif (L_{UC}). Pour un écoulement périodique dans les systèmes diphasiques, l'observation de l'écoulement depuis un point fixe (représentation Eulérienne) montre que les caractéristiques de la cellule (position et forme) sont exactement les mêmes dans une période de temps (Δt), temps nécessaire pour que la phase dispersée i traverse entièrement la longueur d'un motif (L_{UC}) (figure 4.12) .

La figure 4.13 page suivante montre le schéma du système diphasique étudié. Chaque motif est composé par la phase dispersée (D_i) de la zone de Taylor, par la phase continue de la phase de Taylor (T_i) et par la zone du film (F_i) :

H.3 La température est uniforme, constante et égale à T.

Le micro-dispositif est plongé dans une enceinte contrôlée en température.

H.4 La pression est uniforme, constante et égale à P.

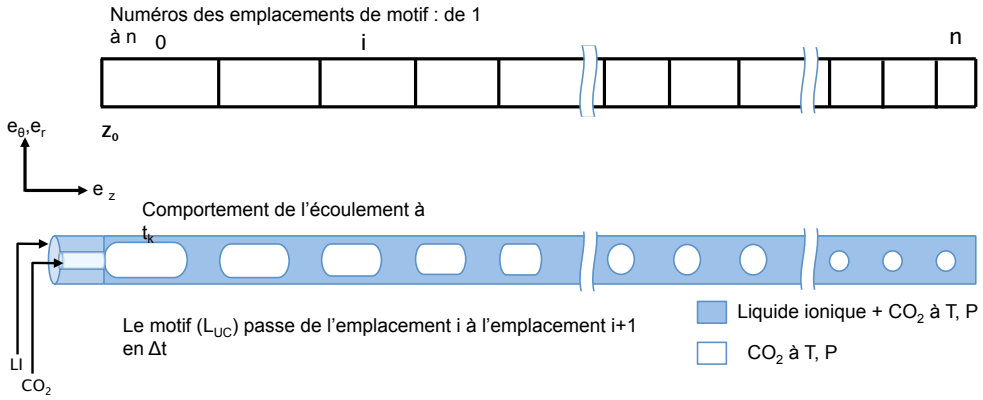


Fig. 4.13 – Schéma du système avec la numérotation des emplacements.

Tab. 4.2 – Propriétés de la phase continue à l'entrée et sortie du micro-dispositif à T=308 K

	P (MPa)	ρ_C (kg.m^{-3})	μ_C (Pa.s)	σ_C	ω^*
Entrée du micro-dispositif					
	9,14	1400	0,1321	0,0213	–
	18,14	1400	0,1321	0,0200	–
Sortie du micro-dispositif					
sans ΔP	9	1920	0,0204	0,0213	0,2712
avec ΔP	9,14	1914	0,026	0,0213	0,2688
sans ΔP	18	2194	0,0132	0,02	0,3620
avec ΔP	18,14	2197	0,0132	0,02	0,3627

Nous avons négligé la prise en compte de la perte de charge dans notre système et nous considérons une pression constante. La plus grande perte de charge observée, estimée à partir de la différence de pression entre la pompe de CO_2 et la pompe de sortie, est égale à 0,14 MPa (T=308 K, P = 9 MPa). Afin de vérifier l'impact de la perte de charge, nous avons vérifié que le plus grand écart entre l'entrée et la sortie n'influe pas sur les propriétés en un endroit donné du capillaire. Cet écart a été testé pour les conditions de 9 MPa et 18 MPa (pression minimale et maximale pour les conditions opératoires testées). Dans le tableau 4.2 on représente les propriétés de la phase continue à l'entrée et à la sortie du micro-dispositif sans et avec la prise en compte de la perte de charge :

À partir du tableau 4.2 on peut observer que les propriétés de la phase continue ne changent quasiment pas et cela justifie l'hypothèse 4, vu la faiblesse de l'impact de la prise en compte des pertes de charge sur les propriétés de la phase continue.

Par contre, les propriétés de la phase continue changent complètement entre l'entrée et la sortie du capillaire car le CO_2 a transféré dans la phase continue tout au long

du capillaire.

À l'entrée du micro-dispositif le liquide ionique est pur, ses propriétés (viscosité, masse volumique et tension de surface) ne changent pas avec la pression d'une manipulation à l'autre et changent peu sur la gamme de température étudiée. Par contre en sortie du micro-dispositif, les propriétés de la phase continue sont presque celles du mélange saturée en CO_2. La figure 4.14 page suivante montre les changements de viscosité (4.14 (a)), de masse volumique (4.14 (b)) et du coefficient de diffusion (4.14 (c)) en fonction de la fraction massique en CO_2 dans le liquide ionique. On peut constater que l'influence majeure de la quantité de CO_2 dissoute porte sur la viscosité qui est divisée par 10.

Une des conséquences importantes de la variation de la viscosité le long du capillaire est d'entraîner une probable et forte variation de la diffusivité. En effet en première approximation le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité, cette dépendance est donnée par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_{AB} = \frac{\kappa T}{6\pi\mu_B r_A} \tag{4.3.1}$$

où κ, μ_B et r_A sont respectivement la constate de Boltzmann, la viscosité de la phase dans laquelle la molécule A transfert, et le rayon de la molécule A (Reid, Prausnitz et Sherwood, 1977). Si la viscosité de la phase qui reçoit le soluté (le soluté étant le CO_2 ici) se situe entre 0,5 et 5000 cP, ce qui est notre cas, alors :

$$D_{AB} \propto \mu_B^{-2/3} \tag{4.3.2}$$

En effet la viscosité du liquide ionique varie entre 2 cP (liquide ionique saturé) à 17 cP (pur), on se placera donc dans ce cas. La figure 4.14 page suivante(c) est construite avec l'équation (4.3.2) en utilisant l'exposant -2/3. Ainsi, on peut présager que les coefficients de transfert vont fortement changer le long du capillaire.

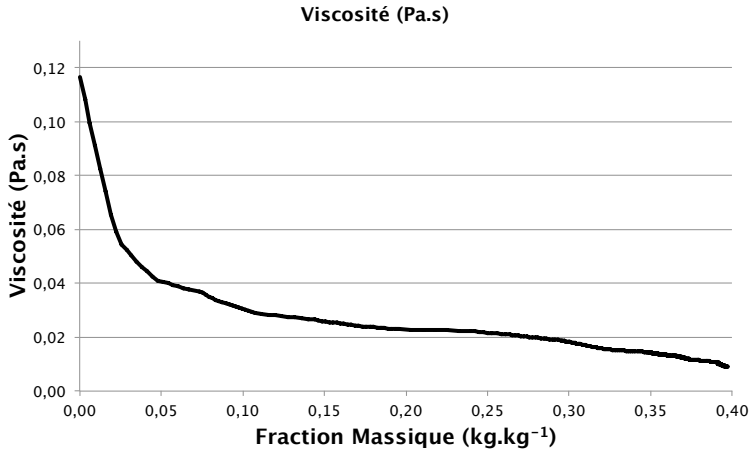
4.4 Construction du modèle

Pour ce système binaire non-réactif nous pouvons écrire a priori 4 bilans de conservation de la masse de CO_2, de la masse de [BMIm][PF_6], de l'énergie et de la quantité de mouvement.

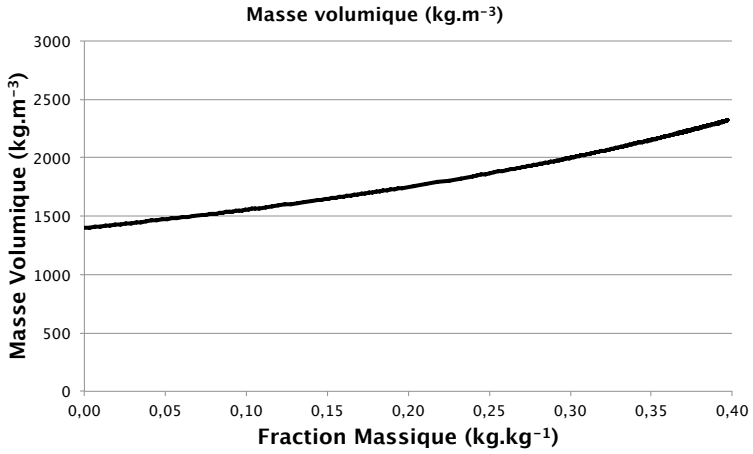
Comme nous allons considérer les volumes macroscopiques V_{F_i}, V_{D_i} et V_{T_i} seule la composante unidirectionnelle des vitesses moyennes, après intégration sur le volume, sera considérée. Ainsi pour un volume donné le bilan de quantité de mouvement sera réduit à sa composant sur $\overrightarrow{e}_z$.

H.5 La vitesse moyenne de chaque volume est considérée unidirectionnelle.

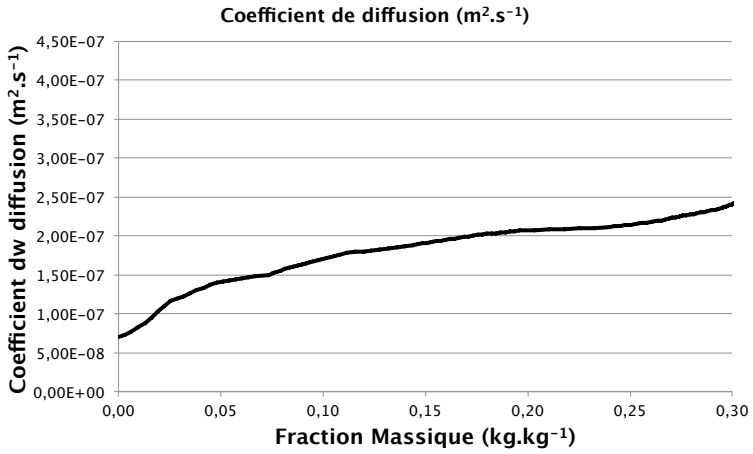
Ainsi, et classiquement, pour chacun des volumes d'une cellule, les équations considérées sont au nombre de 6 :



(a) Viscosité en fonction de la fraction massique de CO_2 mesuré.



(b) Masse volumique en fonction de la fraction massique de CO_2 mesuré.



(c) Coefficient de diffusion en fonction de la fraction massique de CO_2 calculé par (4.3.2).

Fig. 4.14 – Propriétés du [BMIm][PF_6] en fonction de la fraction massique de CO_2 à 308 K.

1. Bilan de matière partiel pour le CO_2 (BMP_{CO_2})
2. Bilan de matière pour le [BMIm][PF_6] (BMP_{LI})
3. Bilan d'énergie (BEN)
4. Bilan de quantité de mouvement (BQM)

Nous rajoutons une loi de comportement (LC) reliant les variables d'état du système ($\rho = f$ (P, V, T et ω_i) et une équation de sommation sur les fractions massiques (SOM) :

$$\omega_{CO_2} + \omega_{LI} = 1$$

Les inconnues associées à ce système sont T, P, ρ, $\overrightarrow{U}$ (vitesse moyenne sur $\overrightarrow{e}_z$), ω_{CO_2} et ω_{LI}. Soit 6 inconnues en supposant que toutes les conditions extérieures soient données.

En intégrant sur un volume V correspondant à une des zones considérées nous rajoutons V comme variable du problème :

— Inconnues (7) : T, P, V, ρ, $\overrightarrow{U}$, ω_{CO_2}, ω_{LI}.
— Équations (6) : BMP_{CO_2}, BMP_{LI}, BEN, BQM, LC et SOM.

Comme le système est supposé isobare et isotherme avec P et T connues, on enlève les équations de bilan de quantité de mouvement et d'énergie associées à ces deux variables.

De plus, comme il s'agit d'un système binaire, nous ne parlons que de la composition en CO_2 et nous éliminons la variable ω_{LI} et l'équation de sommation. Donc, il reste les variables suivantes : ρ, ω_{CO_2}, $\overrightarrow{U}$ et V. Avec les deux équations de bilan de matière et la loi de comportement. Ainsi :

— Inconnues (4) :ρ, ω_{CO_2}, $\overrightarrow{U}$ et V.
— Équations (3) : BMP_{CO_2}, BMP_{LI} et LC.

Loi de comportement du mélange [BMIm][PF_6] - CO_2

À T et P donnés, il y a invariabilité de volume [BMIm][PF_6] saturé en CO_2.

Pour le mélange, nous nous basons sur les résultats expérimentaux de Adamou, 2006. Le [BMIm][PF_6] pur est incompressible et nous pouvons assimiler la masse volumique du [BMIm][PF_6] à sa masse volumique à T et $P^{(std)}$: $\rho_{LI}^{(pur)}(T)$. La loi de comportement pour le liquide ionique en question est la suivante :

$$\rho(T, P, \omega_{CO_2}) = \frac{\rho_{LI}^{(pur)}(T)}{1 - \omega_{CO_2}} \tag{4.4.1}$$

La masse volumique de ce liquide ionique pur a été linéarisée en fonction de la température à partir des données présentées par Adamou, 2006. Les mesures ont été confrontés à celles de la littérature qui préconise le modèle linéaire suivante :

$$\rho_{LI}^{pur}(T) = b_{LI} - a_{LI}T \tag{4.4.2}$$

dont les valeurs des paramètres ont été ajustées avec nos données pour la gamme de température considérée : $a_{LI} = 0{,}9\,\mathrm{kg\,m^{-3}\,K^{-1}}$ et $b_{LI} = 1678\,\mathrm{kg/m^3}$.

On ne fait pas apparaître la loi de comportement comme l'équation du modèle en considérant que la masse volumique du liquide ionique ou celle de la phase continue sont implicitement fonctions des données T et P et de la variable ω_{CO_2}. Ainsi, pour un volume donné V :

— Inconnues (3) : ω_{CO_2}, $\overrightarrow{U}$ et V.
— Équations (2) : BMP_{CO_2}, BMP_{LI}

Dans cette étape, on ajoute l'hypothèse suivante :

H.6 La vitesse de la phase dispersée est égale à la vitesse de la phase continue de la zone de Taylor.

Donc, $\overrightarrow{U}_{F_i} = \overrightarrow{U}_{D_i}$ (noté $\overrightarrow{U}_i$). Il nous reste donc les variables : ω_{F_i}, ω_{T_i}, $\overrightarrow{U}_i$, $\overrightarrow{U}_{F_i}$, V_{F_i}, V_{D_i} et V_{T_i} avec 5 équations :

— Inconnues (7) : $\overrightarrow{U}_i$, ω_{F_i}, ω_{T_i}, $\overrightarrow{U}_{F_i}$, V_{F_i}, V_{D_i} et V_{T_i}.
— Équations (5) : BMP_{CO_2,D_i} ; BMP_{CO_2,T_i}, BMP_{LI,T_i}, BMP_{CO_2,F_i}, BMP_{LI,F_i}

Le volume de phase continue de la zone de Taylor, V_{T_i} subit une grande déformation au cours d'une période car la bulle le traverse. Donc, plutôt que de raisonner sur T_i seul, nous remplaçons les 2 bilans sur T_i par 2 bilans sur $T_i \cup D_i$.

Il faut rajouter les trois équations à l'interface qui relient les flux de matière s'échangeant entre les trois volumes de contrôle considérés :

— $\overrightarrow{n}_{TF}$: densité de flux de matière de la phase continue de la zone de Taylor vers le film.
— $\overrightarrow{n}_{DF}$: densité de flux de matière de la phase dispersée vers le film.
— $\overrightarrow{n}_{DT}$: densité de flux de matière de la phase dispersée vers la phase continue de la zone de Taylor.

Nous verrons plus loin que la densité de flux $\overrightarrow{n}_{TF}$ est convective et peut donc être décrite sans intervention d'inconnues supplémentaires. Les flux $\overrightarrow{n}_{DF}$ et $\overrightarrow{n}_{DT}$ sont diffusifs et serons décrits plus loin. Ils font intervenir la diffusivité comme propriété essentielle.

Les résultats expérimentaux directement issus de l'analyse des images des films figurent : $U_{D_i} = U_i$ (vitesse des bulles), V_{D_i} (volume des bulles), L_{D_i} (longueur des bulles) et L_{UC_i} (la longueur des cellules ou motif). L'écoulement étant périodique et stable, la période, la longueur L_{UC_i} et la vitesse U_i sont liés par la relation (équation sur la période (PER)) :

$$U_i \Delta t = L_{UC_i} \tag{4.4.3}$$

Ainsi, nous avons à ce moment, les équations suivantes (9 par motif) :

— BMP_{CO_2,D_i} ;
— $\mathrm{BMP}_{CO_2,D_i} \cup V_{T_i}$;
— $\mathrm{BMP}_{LI,D_i} \cup V_{T_i}$;
— BMP_{CO_2,F_i} ;
— BMP_{LI,F_i} ;

— Interface $(D_i \cap T_i)$;
— Interface $(D_i \cap F_i)$;
— Interface $(T_i \cap F_i)$;
— PER (cf. équation (4.4.3)).

Avec les inconnues suivantes : V_{D_i}, V_{F_i}, V_{T_i}, U_i, U_{F_i}, ω_{T_i}, ω_{F_i}, $\overrightarrow{n}_{TF}$, $\overrightarrow{n}_{DF}$ et $\overrightarrow{n}_{DT}$, Δt, soient 11 par motif + 1.

Bilan de Matière

Le bilan de matière ou équation de la continuité de l'espèce i sur un volume élémentaire est la suivante :

$$\frac{\partial \rho \omega_i}{\partial t} = -\nabla . \overrightarrow{n}_i$$

où la densité de flux combiné $\overrightarrow{n}_i$ se décompose d'un terme convectif et d'un terme diffusif :

$$\overrightarrow{n}_i = \rho \omega_i \overrightarrow{U} + \overrightarrow{j}_i$$

On intègre sur un volume V macroscopique pour lequel il faut connaître les conditions extérieures du système (entrée de matière convective et diffusive, entrée d'énergie par transfert thermique, forces extérieures, etc). Le théorème de Green-Ostrogradski fait apparaître les échanges à l'interface (notée ∂V) :

$$\iiint_V \frac{\partial \rho \omega_i}{\partial t} dV = \iint_{\partial V} (\rho \omega_i \overrightarrow{U} + \overrightarrow{j}_i) . \overrightarrow{n} dS$$

Pour le système diphasique en question, on considère le bilan de matière des deux constituants (CO_2 et [BMIm][PF_6]) sur la zone du film (F_i) et dans la zone de Taylor (T_i).

Bilan sur le liquide ionique dans le film

On applique ce bilan conservatif sur le volume du film V_{F_i} :

$$\iiint_{V_{F_i}} \frac{\partial \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})}{\partial t} dV = -\iint_{\partial V_{F_i}} \overrightarrow{n}_{F_i} \cdot \overrightarrow{n} dS - \iiint_{S_{F_i}} \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{n} dS \tag{4.4.4}$$

La fraction massique de CO_2 dans le film est représentée par ω_{F_i}.

Le volume V_{F_i} est un cylindre dans lequel nous avons enlevé le cône tronqué dont l'angle donne l'augmentation de l'épaisseur du film (représenté dans la figure 4.15). La surface interne donnant sur la zone de Taylor est notée : A_{F_i}. Ce volume est aussi limité en entrée pour la couronne $S_{F_{i-1}}$ et en sortie par la couronne S_{F_i}.

Ainsi ∂V_{F_i} = parois $\bigcup S_{F_i} \bigcup A_{F_i} \bigcup S_{F_{i-1}}$.

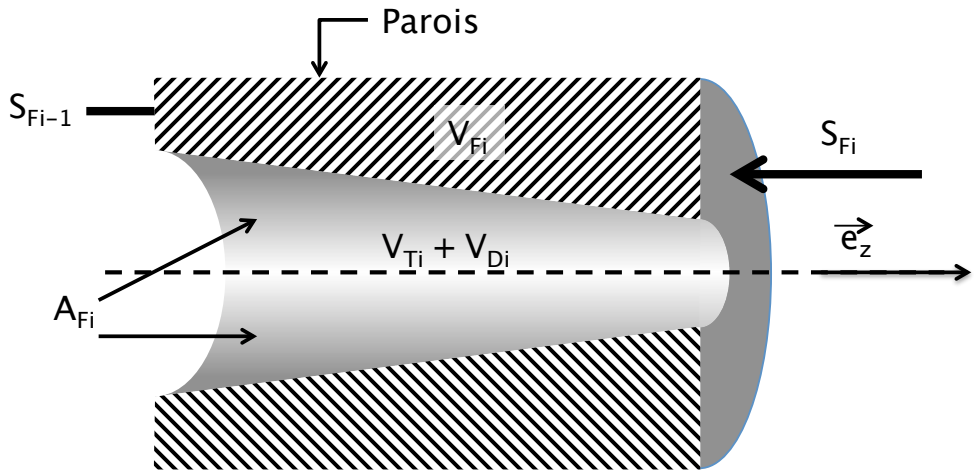


Fig. 4.15 – Le volume V_{F_i} est représenté par un cône tronqué

L'aire A_{F_i} se décompose aussi en deux parties A_{TF_i} et A_{DF_i} qui correspondent respectivement à l'interface $V_{F_i} \cap V_{T_i}$ et $V_{F_i} \cap V_{D_i}$.

Sur la parois $\overrightarrow{n}_{F_i} \cdot \overrightarrow{n} = 0$ évidement. Sur les couronnes S_{F_i} et $S_{F_{i-1}}$ on ne prend en compte que la partie convective du flux $\overrightarrow{n}_{F_i}$.

Un calcul d'ordre de grandeur du nombre de Peclet est effectué afin de vérifier quel phénomène est dominant sur la région du film. Pour ce calcul on considère que le coefficient de diffusion (D_{AB}) du CO_2 dans le [BMIm][PF_6] est de l'ordre de 10^{-8} $m^2.s^{-1}$, que la vitesse du film (U_{F_i}) est de l'ordre de 10^{-2} $m.s^{-1}$ et que la longueur caractéristique (D_{cap}) de l'ordre de 10^{-4} m.

$$Pe = \frac{D_{cap}U}{D_{AB}} \tag{4.4.5}$$

L'ordre de grandeur de ce nombre adimensionnel est de 100. Comme $Pe > 1$, on considère que le phénomène de convection est prédominant. Donc, nous ne prenons pas en compte le terme de diffusion dans les sections d'entrée $S_{F_{i-1}}$ et de sortie S_{F_i}.

De la même façon sur A_{TF_i} il y a entrée de matière. Là encore on néglige $\overrightarrow{j}_{TF_i} \cdot \overrightarrow{n}$ devant $\overrightarrow{U}_i \cdot \overrightarrow{n}$. Par contre sur A_{DF_i} il n'y a que de la diffusion de CO_2 de la phase dispersée vers la zone du film (terme qui n'intervient pas dans le bilan sur le liquide ionique).

Passons au terme à gauche de l'équation. Nous considérons que ρ_{F_i} comme ω_{F_i} sont uniformes sur V_{F_i}. Ainsi :

$$\iiint_{V_{F_i}} \frac{\partial \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})}{\partial t} dV = \frac{\partial \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})}{\partial t} V_{F_i} \tag{4.4.6}$$

L'équation de bilan se présente donc sous la forme :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})}{\partial t}V_{F_i} =& -\iint\limits_{S_{F_i}\cup S_{F_{i-1}}\cup A_{TF_i}} \rho(1-\omega)\overrightarrow{U}\cdot\overrightarrow{n}\,dS \\ =& -\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})U_{F_i}S_{F_i}+\rho_{F_{i-1}}(1-\omega_{F_{i-1}})U_{F_{i-1}}S_{F_{i-1}} \\ &+\iint\limits_{A_{TF_i}}\overrightarrow{n}_{TF_i}\cdot\overrightarrow{n}\,dS\end{aligned} \tag{4.4.7}$$

De cette manière, pour un intervalle de temps égal à Δt avec des valeurs de masse volumique et de vitesse de film constantes, le bilan de matière sur le liquide ionique dans le film est représenté de la façon suivante :

• **Entrée de liquide ionique :**

L'intégration est réalisée sur une période, entre t et $t+\Delta t$:

$$\int_t^{t+\Delta t}\iint\limits_{S_{F_i}}\left(\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})\overrightarrow{U_F}.\overrightarrow{n}.dS\right)dt = -\rho_{Fi-1}(1-\omega_{Fi-1})U_{Fi-1}S_{Fi-1}\Delta t \tag{4.4.8}$$

• **Sortie de liquide ionique (intégration sur une période) :**

$$\int_t^{t+\Delta t}\iint\limits_{S_{F_i}}\left(\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})\overrightarrow{U_F}.\overrightarrow{n}.dS\right)dt = \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})U_{F_i}S_{F_i}\Delta t \tag{4.4.9}$$

• **Taux d'augmentation de la matière dans F_i :**

Comme l'intégration est réalisée sur une période, le premier terme à gauche de l'équation (4.4.4) deviendra :

$$\begin{aligned}\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial \rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})}{\partial t}V_{F_i}dt =& V_{F_i}\left[\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})|_{t+\Delta t}-\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})|_t\right] \\ =& 0\end{aligned} \tag{4.4.10}$$

• **Flux convectif de T_i vers F_i :**

On note $W_{TF_i,LI}$ ce flux convectif total de [BMIm][PF_6] ($kg\cdot s^{-1}$) traversant l'interface A_{TF_i} :

$$W_{TF_i,LI} = \iint\limits_{A_{TF_i}}\overrightarrow{n}_{TF_i,LI}\cdot\overrightarrow{n}\,dS \tag{4.4.11}$$

Ce terme est détaillé plus loin. Donc, le bilan pour le composant liquide ionique dans le film est représenté de la manière suivante :

$$\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})U_{F_i}S_{F_i}\Delta t-\rho_{F_{i-1}}(1-\omega_{F_{i-1}})U_{F_{i-1}}S_{F_{i-1}}\Delta t-W_{TF_i,LI}\Delta t=0 \tag{4.4.12}$$

Bilan de CO_2 sur le film

Le CO_2 est transféré vers le film par les courants d'entrée et de sortie du film, par la zone de Taylor ($\overrightarrow{n}_{TFi}$) mais aussi par le transfert réalisé à l'interface entre la bulle et le film ($\overrightarrow{n}_{DFi}$). Pour le bilan du CO_2 sur le film, une procédure identique a été appliquée, ainsi :

$$\rho_{F_i}\omega_{F_i}U_{F_i}S_{F_i}\Delta t-\rho_{F_{i-1}}\omega_{F_{i-1}}U_{F_{i-1}}S_{F_{i-1}}\Delta t-W_{TF_i,CO_2}\,\Delta t-W_{DF_i,CO_2}\,\Delta t=0 \quad (4.4.13)$$

où W_{TF_i,CO_2} et W_{DF_i,CO_2} sont respectivement les flux totaux de CO_2 traversant les interfaces A_{TF_i} et A_{DF_i} :

$$W_{TF_i,CO_2}=\iint\limits_{A_{TF_i}}\overrightarrow{n}_{TF_i,CO_2}\cdot\overrightarrow{n}\,dS \quad (4.4.14)$$

$$W_{DF_i,CO_2}=\iint\limits_{A_{DF_i}}\overrightarrow{n}_{DF_i,CO_2}\cdot\overrightarrow{n}\,dS \quad (4.4.15)$$

Bilan sur le Liquide ionique dans la zone de Taylor ($V_{D_i}\cup V_{T_i}$ fixe)

Pour le bilan sur le liquide ionique dans la zone de Taylor, l'intégration est aussi réalisée sur une période. Ainsi :

$$\rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})V_{T_i}-\rho_{T_{i-1}}(1-\omega_{T_{i-1}})V_{T_{i-1}}+W_{TF_i,LI}\,\Delta t=0 \quad (4.4.16)$$

Bilan sur le CO_2 dans la zone de Taylor ($V_{D_i}\cup V_{T_i}$ fixe)

Le CO_2 est transféré vers la zone de Taylor par les courants d'entrée et de sortie de cette zone, par l'entrée et la sortie de la phase dispersée et par transfert entre la phase dispersée en contact avec le film. Le bilan pour le CO_2 dans la zone de Taylor est le suivant :

$$\begin{aligned}\rho_{T_i}\omega_{T_i}V_{T_i}+\rho_{D_i}V_{D_i}-&\rho_{Ti-1}\omega_{Ti-1}V_{Ti-1}-\rho_{D_{i-1}V_{Di-1}}\\&+W_{TF_i,CO_2}\,\Delta t+W_{DF_i,CO_2}\,\Delta t=0\end{aligned} \quad (4.4.17)$$

Bilan sur le CO_2 dans la phase dispersée V_{D_i} par approche Lagrangienne

Pour identifier le transfert de matière du CO_2 dans la bulle vers les zones de Taylor et le film, on a établi trois hypothèses supplémentaires :

H.7 La diffusion de CO_2 est unidirectionnelle ;
H.8 La fraction massique de CO_2 dans le cœur des zones V_{F_i} et V_{T_i} est uniforme ;
H.9 À l'interface le mélange est saturée en CO_2.

Si nous suivons une bulle de la phase continue pendant Δt entre sa position de base dans la cellule $i-1$ jusqu'à celle de i, la fraction massique en CO_2 dans la phase continue passe de la valeur ω_{i-1} à ω_i par le transfert CO_2 depuis la phase dispersée par les deux surfaces de la bulle. Il s'agit d'un bilan en approche Lagrangienne.

Au cours du temps, la quantité de CO_2 dans la phase dispersée diminue. La théorème de Leibnitz permet de décomposer le taux de variation de masse par rapport au temps comme cela est présenté par Fabre et Legendre, 2007 :

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V_D(t)} \rho_D dV = \iiint_{V_D(t)} \frac{\partial \rho_D}{\partial t} dV + \iint_{\partial V_D(t)} (\rho_D(\overrightarrow{u} - \overrightarrow{v}) + \overrightarrow{j}_{CO_2}).\overrightarrow{n}\, dS$$

où $\overrightarrow{u}$ et $\overrightarrow{v}$ sont respectivement la vitesse du fluide à l'interface de la bulle et la vitesse de l'interface. Comme la bulle diminue de taille, la vitesse à l'interface $\overrightarrow{v}$ n'est pas nulle dans le référentielle lié à la bulle.

Comme la masse volumique de CO_2 est constante au cours du temps, on peut considérer que le premier terme à droite de l'égalité est nul. Ainsi l'équation devient :

$$\frac{d}{dt}\iiint_{V_D(t)} \rho_D dV = -\iint_{S_D(t)} (\rho_D(\overrightarrow{u} - \overrightarrow{v}) + \overrightarrow{j}_{CO_2}).\overrightarrow{n}\, dS$$

La loi de conservation de CO_2 à l'interface entre les deux phases nous montre que :

$$\rho_D(\overrightarrow{u}_D - \overrightarrow{v}).\overrightarrow{n} = \rho_T \omega_T(\overrightarrow{u}_T - \overrightarrow{v}).\overrightarrow{n} \tag{4.4.18}$$

Pour le bilan de [BMIm][PF_6] à l'interface, nous avons :

$$0 = \rho_T(1-\omega_T)(\overrightarrow{u}_T - \overrightarrow{v}).\overrightarrow{n} \tag{4.4.19}$$

car il n'y a pas de liquide ionique dans la bulle, c'est une condition d'étanchéité : La différence $\overrightarrow{u}_T - \overrightarrow{v}$ forme un vecteur perpendiculaire à la $\overrightarrow{n}$ et donc le produit scalaire est égal à zéro (cf. figure 4.16 page suivante).

La nullité de ce terme issu de l'équation (4.4.19) est reportée dans l'équation (4.4.18) et permet de constater que :

$$(\overrightarrow{u}_D - \overrightarrow{v}).\overrightarrow{n} = 0 \tag{4.4.20}$$

La vitesse normale du CO_2 à la traversée de l'interface est nulle, au fur et à mesure que le CO_2 diffuse hors de la bulle, l'interface se déplace et la bulle diminue.

On retrouve que le CO_2 franchi l'interface seulement par diffusion. D'autre part la bulle de CO_2 étant pure, ρ_D ne dépend que de la température et de la pression. Donc, le bilan se simplifie en :

$$\frac{d}{dt}\rho_D\left(\iiint_{V_D(t)} dV\right) = -\iint_{\partial V_D(t)} \overrightarrow{j}_{CO_2} \cdot \overrightarrow{n}\, dS \tag{4.4.21}$$

Le transfert par diffusion ($\overrightarrow{j}_{CO_2}$) de la phase dispersée regroupe le transfert des hémisphères ($\overrightarrow{n}_{DT_i}$) et le transfert de contact avec le film ($\overrightarrow{n}_{DF_i}$) . Sur chacune de

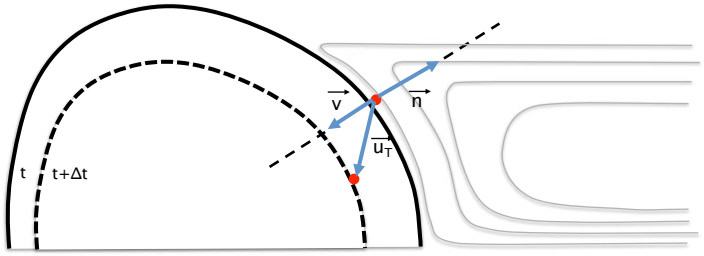


Fig. 4.16 – Représentation des vecteurs de vitesse sur la superficie de la phase dispersée pendant une période Δt

ses surfaces on admet que $\overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{n}$ est uniforme, ainsi la variation de masse de la bulle se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(\rho_D V_D\right) = -\iint_{\partial V_D(t)} \overrightarrow{j}_{CO_2} \cdot \overrightarrow{n}\, dS - n_{DF_i} A_{DF_i}$$

Nous linéarisons l'équation ci-dessus pour obtenir finalement :

$$\rho_{D_i}(V_{D_i} - V_{D_{i-1}}) = -W_{DT_i}\Delta t - W_{DF_i}\Delta t \tag{4.4.22}$$

4.4.1 Transfert de matière entre les interfaces des trois zones

Nous avons besoin de préciser les valeurs géométriques de la cellule. En particulier il faut établir quelles sont les valeurs des surfaces de contact entre V_{D_i} et V_{T_i} et entre V_{D_i} et V_{F_i}.

Pour ce faire, nous allons modéliser la forme de la bulle pour donner une estimation de la surface de contact entre la bulle et le film. Le corps de la phase dispersée est considéré cylindrique et fermé aux extrémités par deux calottes (« cap - en anglais ») hémisphériques (figure 4.17 page suivante). Les régions de transfert de la phase dispersée vers le film et de contact entre calotte de la bulle et film ont également été reportées par Baten et Krishna, 2004.

Le volume V_{D_i} mesuré et la longueur L_{D_i} mesurés servent à cette estimation. Nous avons considéré que le volume de la bulle et sa longueur devaient être conservés :

$$V_{D_i} = \pi R_{cap_i}^2 L_{cyl_i} + \frac{4}{3}\pi R_{cap_i}^3 \tag{4.4.23}$$

$$L_{D_i} = L_{cyl_i} + 2R_{cap_i} \tag{4.4.24}$$

Cette valeur R_{cap_i} qui diminue le long du capillaire traduit l'augmentation de la taille du film. La surface des deux calottes hémisphériques correspond à A_{DT_i}, et la surface du cylindre correspond à A_{DF_i}.

Les densités de flux entre les interfaces sont représentées par : $\overrightarrow{n}_{TF_i}$, $\overrightarrow{n}_{DT_i}$, $\overrightarrow{n}_{DF_i}$ et les flux totaux par : W_{TF_i},W_{DF_i} et W_{DT_i}. Chacun étant indicé pour préciser s'il s'agit de transfert de CO_2 ou de [BMIm][PF_6] pour le flux convectif.

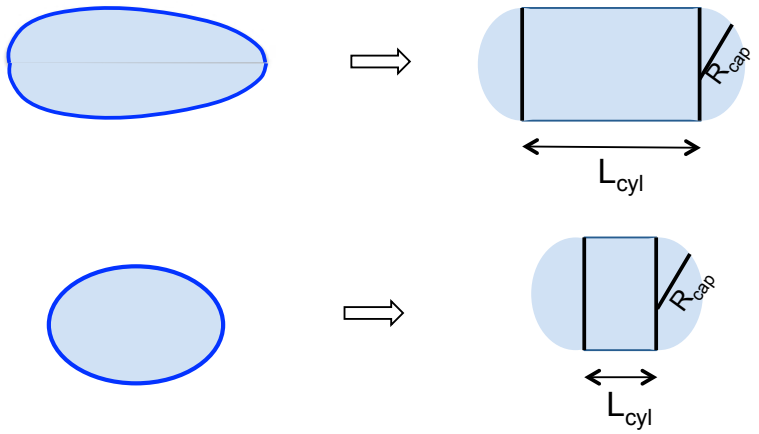


Fig. 4.17 – Représentation de la forme de la phase dispersée afin d'estimer la surface de contact avec le film.

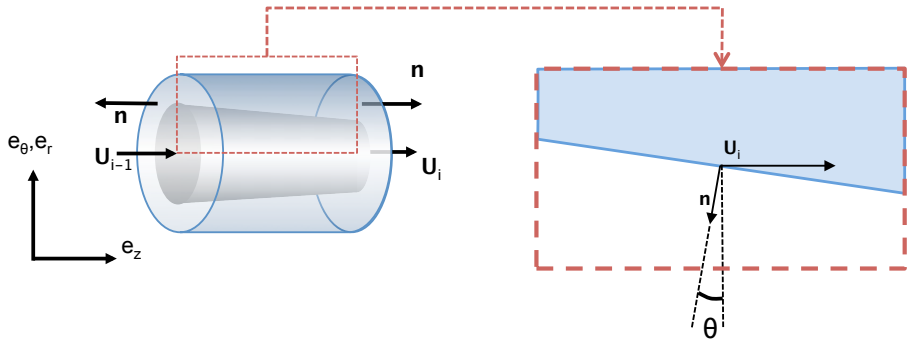


Fig. 4.18 – Quantité de liquide ionique entrante et sortante de la zone du film dans l'emplacement i.

• Calcul du flux de matière de la phase continue de la zone de Taylor vers le film :

La phase continue traverse la région du film par convection à partir de la zone de Taylor par la surface représentée dans les figures 4.17 et 4.18.

La surface d'entrée de ce transfert dans le film est celle du cône tronqué intérieur moins l'aire de contact $V_{D_i} \cap V_{F_i}$. Cette aire évolue sur une période de la façon suivante :

$$A_{TF_i} = \pi(R_{cap_i} + R_{cap_{i-1}})L_{cyl_i}\left(1 - \frac{L_{cyl_i}}{L_{UC_i}}\right) \tag{4.4.25}$$

Ainsi, la quantité de liquide ionique de la de la zone de Taylor qui a traversée la zone du film est donnée par :

$$\begin{aligned} W_{TF_i}\Delta t = &\int_t^{t+\Delta t}\left(\iint_{A_{TF_i}} \overrightarrow{n}_{TF_i} \cdot \overrightarrow{n}\, dS\right) dt \\ =&\rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})U_{TF_i}A_{TF_i}\sin\theta\Delta t \end{aligned}$$

où U_{TF_i} est la vitesse à l'interface $V_{T_i} \bigcap V_{F_i}$ et où le terme $\sin\theta$ apparaît comme conséquence du produit scalaire entre la vitesse et le vecteur normal (cf. figure 4.18 page précédente).

U_{TF_i} est une nouvelle variable, nous avons estimé que sa valeur devait probablement être comprise entre $2U_{F_i}$ et U_i. L'expression finale est la suivante :

$$W_{TF_i}\Delta t = \rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})U_{TF_i}A_{TF_i}sin\theta\Delta t \tag{4.4.26}$$

avec $W_{TF_i}\Delta t$ en kg par période.

• Calcul du flux de matière de la phase dispersée vers le film de la phase continue : Les flux entre la phase dispersée et le film et la zone de Taylor de la phase continue sont exprimés en termes de coefficient de transfert par :

$$W_{DF_i} = \rho_{F_i}k_{DF_i}A_{DF_i}(\omega^* - \omega_{F_i}) \tag{4.4.27}$$

$$W_{DT_i} = \rho_{T_i}k_{DT_i}A_{DT_i}(\omega^* - \omega_{T_i}) \tag{4.4.28}$$

Afin d'exprimer le coefficient de transfert entre les phases nous nous sommes basées sur le modèle dû à Higbie, 1935, concernant l'absorption d'un gaz par un film liquide que s'écoulant sur une plaque verticale (cf. équation (4.1.7) page 122).

Nous avons vu que $t_{contact}$ le temps d'exposition de la phase liquide ou plutôt de contact entre les phases et est estimé par le ratio entre la longueur de contact entre les phases et la vitesse la phase liquide. Dans notre cas, le temps d'exposition entre les extrémités de la bulle et la phase continue de la zone de Taylor et entre le film et la partie cylindrique de la phase dispersée ont été choisis pour être les suivants :

$$t_{DTi} = \frac{2\pi R_{cap}}{U_{T_i}} \tag{4.4.29}$$

$$t_{DFi} = \frac{L_{cyl}}{U_{F_i}} \tag{4.4.30}$$

Ainsi, les coefficients de transfert associés peuvent être estimés :

• Le **coefficient de transfert de la phase dispersée vers le film** est donc donné par :

$$k_{DF_i} = \sqrt{\frac{4D_{AB}U_{F_i}}{\pi L_{cyl_i}}} \tag{4.4.31}$$

• Et **le coefficient de transfert de la phase dispersée vers la zone de Taylor** est donné par :

$$k_{DT_i} = \sqrt{\frac{2D_{AB}U_i}{\pi^2 R_{cap_i}}} \tag{4.4.32}$$

C'est l'occasion de rappeler que le coefficient de diffusion dépend de la viscosité (cf. (4.3.1) et (4.3.2) page 139) avec une puissance comprise entre -1 et -2/3. Et comme la viscosité du mélange peut perdre un ordre de grandeur entre le début et la fin du micro-capillaire, alors ces deux coefficients de transfert peuvent être multipliés par 3 sur le parcours.

4.5 Modèle : les équations et les inconnues

Nous avons établi les équations et les inconnues du système diphasique étudié. A priori, nous avons 5 bilans de matières par motif. Mais avant de reprendre la liste précédente il faut regarder celle des inconnues que nous allons choisir. Les données expérimentales permettent d'obtenir les valeurs des variables suivantes :

— Vitesse de la zone de Taylor (considérée égal à de la phase dispersée) : U_i ;
— Volume de la phase dispersée : V_{D_i} ;
— Longueur de la phase dispersée : L_{D_i} ;
— Longueur du motif : L_{UCi}.

Si le système est stable L_{UCi} et U_i permettent d'obtenir la période de l'écoulement :

$$L_{UCi} = U_i \Delta t \tag{4.5.1}$$

Nous avons montré au chapitre 3 que cette valeur était constante $\forall i$.

Ainsi le système définissant R_{cap_i} et L_{cyl_i} peut être résolu $\forall i$:

$$V_{D_i} = \frac{4\pi}{3} R_{cap_i}^3 + \pi R_{cap_i}^2 L_{cyl_i} \tag{4.5.2}$$

$$L_{D_i} = 2R_{cap_i} + L_{cyl_i} \tag{4.5.3}$$

Connaissant ces valeurs ont peu calculer les aires des interfaces :

$$A_{TF_i} = \pi(R_{cap_i} + R_{cap_{i-1}}) L_{cyl_i} \left(1 - \frac{L_{cyl_i}}{L_{UC_i}}\right) \tag{4.5.4}$$

$$A_{DF_i} = \pi(R_{cap_i} + R_{cap_{i-1}}) L_{cyl_i} \tag{4.5.5}$$

$$A_{DT_i} = \frac{4}{3}\pi(R_{cap_i}^2 + R_{cap_i} R_{cap_{i-1}} + R_{cap_{i-1}}^2) \tag{4.5.6}$$

puis la section d'entrée/sortie de la zone du film :

$$S_{F_i} = \pi(R_c^2 - R_{cap_i}^2) \tag{4.5.7}$$

et enfin les volumes des zones T_i et F_i :

$$V_{T_i} = \frac{\pi}{3} L_{UC_i}(R_{cap_i}^2 + R_{cap_i} R_{cap_{i-1}} + R_{cap_{i-1}}^2) - V_{D_i} \tag{4.5.8}$$

$$V_{F_i} = \pi R^2 L_{UC_i} - V_{T_i} - V_{D_i} \tag{4.5.9}$$

Nous avons donc les $5n$ inconnues suivantes, n étant le nombre de cellule :
- la fraction massique de CO_2 dans la zone de Taylor : ω_{T_i} ;
- la fraction massique de CO_2 dans la zone du film : ω_{F_i} ;
- la vitesse de la zone du film : U_{F_i} ;
- la vitesse à l'interface F_i T_i : U_{TF_i} ;
- la diffusivité D_{AB}

Les $5n$ équations associées étant les suivantes :

• **Bilan de matière du liquide ionique sur le film ($\mathbf{BMP_{LI,F_i}}$) :**

$$\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})U_{F_i}S_{F_i}\Delta t - \rho_{F_{i-1}}(1-\omega_{F_{i-1}})U_{F_{i-1}}S_{F_{i-1}}\Delta t - W_{TF_i,LI}\,\Delta t = 0 \tag{4.5.10}$$

• **Bilan de matière du CO_2 dans le film ($\mathbf{BMP_{co_2,F_i}}$) :**

$$\rho_{F_i}\omega_{F_i}U_{F_i}S_{F_i}\Delta t - \rho_{F_{i-1}}\omega_{F_{i-1}}U_{F_{i-1}}S_{F_{i-1}}\Delta t - W_{TF_i,CO_2}\,\Delta t - W_{DF_i,CO_2}\,\Delta t = 0 \tag{4.5.11}$$

• **Bilan de matière du liquide ionique dans la zone de Taylor ($\mathbf{BMP_{LI,DT_i}}$) :**

$$\rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})V_{T_i} - \rho_{T_{i-1}}(1-\omega_{T_{i-1}})V_{T_{i-1}} + W_{TF_i,LI}\,\Delta t = 0 \tag{4.5.12}$$

• **Bilan de matière du CO_2 sur la zone de Taylor ($\mathbf{BMP_{co_2,DT_i}}$) :**

$$\rho_{T_i}\omega_{T_i}V_{T_i} + \rho_{D_i}V_{D_i} - \rho_{T_{i-1}}\omega_{T_{i-1}}V_{T_{i-1}} - \rho_{D_{i-1}}V_{D_{i-1}} + W_{TF_i,CO_2}\,\Delta t + W_{DF_i,CO_2}\,\Delta t = 0 \tag{4.5.13}$$

• **Bilan de CO_2 pour la phase dispersée ($\mathbf{BMP_{co_2,D_i}}$) :**

$$\rho_{D_i}\left(V_{D_i} - V_{D_{i-1}}\right) + W_{DF_i,CO_2}\,\Delta t + W_{DT_i,CO_2}\,\Delta t = 0 \tag{4.5.14}$$

Les flux étant donnés par :

$$W_{TF_i} = \rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})U_{TF_i}A_{TF_i}sin\theta \tag{4.5.15}$$

$$W_{DF_i} = \rho_{F_i}k_{DF_i}A_{DF_i}(\omega^* - \omega_{F_i}) \tag{4.5.16}$$

$$W_{DT_i} = \rho_{T_i}k_{DT_i}A_{DT_i}(\omega^* - \omega_{T_i}) \tag{4.5.17}$$

et pour les coefficients de transfert :

$$k_{DF_i} = \sqrt{\frac{4D_{AB}U_{F_i}}{\pi L_{cyl_i}}} \tag{4.5.18}$$

$$k_{DT_i} = \sqrt{\frac{2D_{AB}U_i}{\pi^2 R_{cap_i}}} \tag{4.5.19}$$

Quelques remarques sur le modèle :

— On peut choisir d'estimer la valeur de U_{TF_i} entre U_i et U_{F_i} et ainsi remplacer le couple d'inconnues (D_{AB}, U_{TF_i}) par (k_{DF_i}, k_{DT_i}). Cela permet de déterminer les valeurs des coefficients de transfert pour vérifier si le modèle de pénétration est adapté ;

— On peut avantageusement d'un point de vue numérique remplacer l'équation BMP_{CO_2,DT_i} par la somme des équations BMP_{CO_2,F_i} + BMP_{CO_2,DT_i}, qui correspond au bilan sur le CO_2 de la cellule i et en faire la somme pour les cellule 1 à i :

$$\rho_{F_i}\omega_{F_i}U_{F_i}S_{F_i}\Delta t + \rho_{T_i}\omega_{T_i}V_{T_i} + \rho_{D_i}V_{D_i} = \dot{m}_{CO_2}\Delta t \tag{4.5.20}$$

— De la même façon, on peut remplacer l'équation BMP_{LI,DT_i} par la somme des équations BMP_{LI,F_i} + BMP_{LI,DT_i}, qui correspond au bilan sur le liquide ionique de la cellule i et en faire la somme pour les cellule 1 à i :

$$\rho_{F_i}(1-\omega_{F_i})U_{F_i}S_{F_i}\Delta t + \rho_{T_i}(1-\omega_{T_i})V_{T_i} = \dot{m}_{LI}\Delta t \tag{4.5.21}$$

— Cette dernière équation permet de retrouver l'équation (3.7.3). En effet la loi de comportement permet de simplifier la relation :

$$\rho_{LI}U_{F_i}S_{F_i}\Delta t + \rho_{LI}V_{T_i} = \dot{m}_{LI}\Delta t \tag{4.5.22}$$

$$U_{F_i}S_{F_i} + fV_{T_i} = \dot{V}_{LI} \tag{4.5.23}$$

4.6 Le comportement du transfert de matière du système diphasique [BMIm][PF_6] / CO_2 supercritique

Par rapport aux modèles existant, notre système comporte plusieurs originalités qui le rendent différent au niveau de la forme mais aussi au niveau des résultat calculés. En particulier, on peut citer :

1. Les changements de pression opératoires bouleversent le comportement du système : À 9 MPa le CO_2 est proche du point critique et se comporte comme un gaz. À 18 MPa, il ressemble à un liquide. Donc, les valeurs des propriétés changent.
2. La concentration de CO_2 dans la phase continue modifie les propriétés physiques du système tout au long du capillaire. En particulier, la viscosité est divisée par un facteur 10, la masse volumique est multipliée par 1,5 et le coefficient de diffusion du CO_2 est multiplié par 5.

3. La taille de film formé est importante. Elle peut même devenir majoritaire à faible débit de CO_2, les bulles disparaissent.
4. Le modèle prend en compte les changements de taille de la bulle et du film, ce qui implique des termes convectifs d'échanges qui n'existent habituellement pas avec les autres modèles trouvés dans la littérature.

Par ailleurs, nous avons rencontré certains obstacles :

1. Pendant la génération, le CO_2 se dissout avec un fort et non-estimé coefficient de transfert.
2. Les fluctuations de l'écoulement (effet accordéon exemplifié dans le Chapitre 3) rendent certaines manipulations peu exploitable et induisent un biais numérique qui empêche le modèle de converger.
3. Nous n'avons pas intégré dans le modèle, le changement du type de transfert entre le début du micro-capillaire (zone de Taylor avec recirculation) et la fin du micro-capillaire (transfert type « sphère rigide » en écoulement laminaire).

4.6.1 Évolution de la fraction massique au cours du capillaire

Comme nous l'avons précédemment exposé certains bilans de matière partiel du modèle peuvent être sommés sur l'ensemble des cellules de 1 à i afin d'obtenir une forme globale.

$$\rho_{D_i} V_{D_i} + \rho_{T_i} \omega_{T_i} V_{T_i} + \rho_{F_i} \omega_{F_i} U_{F_i} S_{F_i} \Delta t = \dot{m}_{CO_2} \Delta t \tag{4.6.1}$$

Comme le modèle ne fonctionne pas encore et afin de regarder l'évolution générale, nous considérons que la fraction massique est la même sur toute la phase continue, alors :

$$\rho_{D_i} V_{D_i} + \rho_{T_i} \omega_{M_i} V_{T_i} + \rho_{F_i} \omega_{M_i} U_{F_i} S_{F_i} \Delta t = \dot{m}_{CO_2} \Delta t \tag{4.6.2}$$

Prenons l'exemple de la manipulation réalisée à $P = 9$ MPa, $T = 308$ K, $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}07$ mL.min^{-1}, pour laquelle on a calculé la fraction massique en CO_2 calculée avec ou sans tenir compte de la présence du film. D'après la figure 4.19 page suivante nous pouvons observer que l'allure de la courbe pour le bilan en considérant le film est bonne, mais il y a bien une grande différence entre la fraction massique transférée et la fraction massique en équilibre. Ce comportement démontre qu'il y a bien une différence importante de concentration entre le film et la zone de Taylor.

Une deuxième hypothèse a été également testée : si nous négligeons l'épaisseur du film liquide et considérons uniquement le bilan total sur la phase continue. Alors :

$$\rho_{D_i} V_{D_i} + \rho_{C_i} \omega_{C_i} (V_{UC} - V_{D_i}) = \dot{m}_{CO_2} \Delta t \tag{4.6.3}$$

Cette deuxième hypothèse est encore plus fantaisiste bien évidement car la fraction massique à la fin du capillaire n'est pas constante et très loin des valeurs expérimentales.

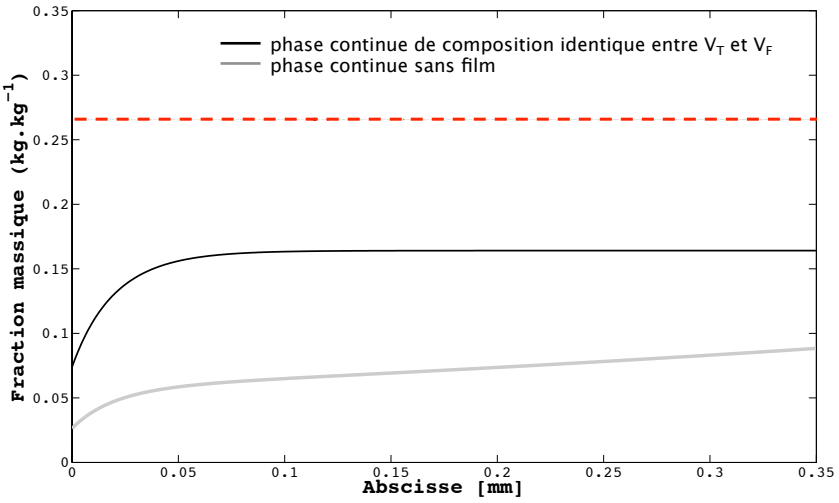


Fig. 4.19 – Représentation des fractions massiques calculées par les bilan en considérant ou non le film. (- -) (rouge dans la figure) représente la valeur de la fraction massique en équilibre.

Malgré l'écart entre l'équilibre et la fraction massique trouvée en considérant une uniformité du mélange, nous avons analysé le transfert de matière pour certaines conditions opératoires afin de comprendre certains phénomènes mis en jeu lors du transfert dans le micro-capillaire.

Imaginons que l'on soit parfaitement à l'équilibre à la fin du micro-dispositif. Alors, la fraction massique dans toute la phase continue est égale à la fraction massique d'équilibre ($\omega_{T_i} = \omega^*$). Donc :

$$\rho_{D_i} V_{D_i} + \rho^* \omega^* V_{T_i} + \rho^* \omega^* U_{F_i} S_{F_i} \Delta t = \dot{m}_{CO_2} \Delta t \tag{4.6.4}$$

La résolution de l'équation (4.6.4) conduit à la fraction massique en CO_2 dans le [BMIm][PF_6] à l'équilibre. Ceci a été appliqué à différentes expériences afin d'observer l'évolution de cette fraction massique de CO_2 à la sortie du micro-dispositif en supposant l'équilibre à la sortie. Les résultats ont été comparés avec la fractions massique de CO_2 dans le [BMIm][PF_6] à l'équilibre.

D'après la figure 4.20 nous pouvons voir que la fraction massique de CO_2 est vraiment inférieur à l'équilibre à la fraction massique à l'équilibre. Nous pouvons également observer qu'une augmentation du débit de phase continue, augmente cet écart.

Nous pouvons observé d'après la figure 4.22 que le volume de la phase dispersée (V_D) semble constant pour l'abscisse z = 350 mm, et donc, pour ces expériences, les valeurs de la fraction massique calculée par l'équation (4.6.4) devrait être égales à la fraction d'équilibre. Mais en réalité, nous avons un écart de plus en plus fort avec la variation de la phase continue. Afin de comprendre le transfert de matière pour cette série de manipulations, nous avons émis les hypothèses suivantes sur la compétition de plusieurs phénomènes :

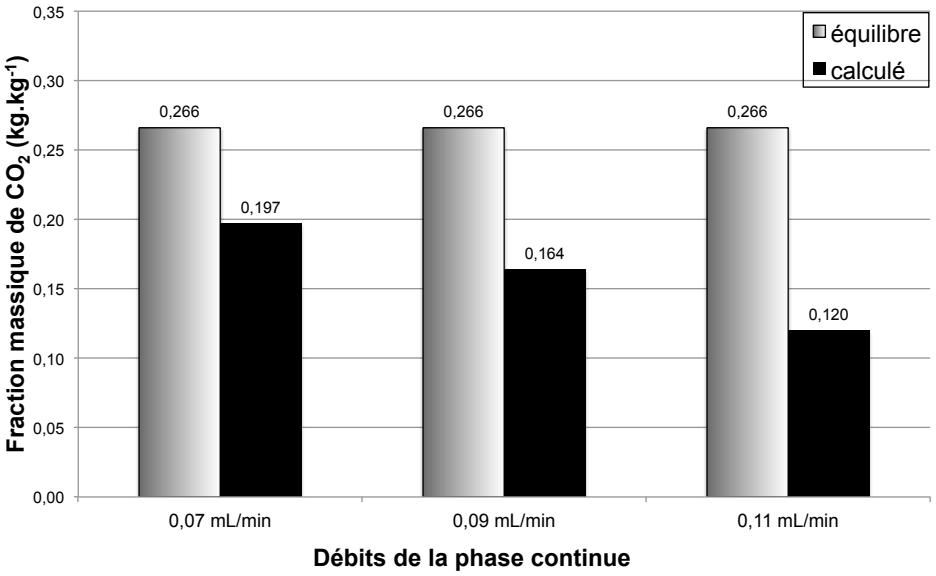


Fig. 4.20 – Évolution de la fraction massique à un débit d'alimentation contant de CO_2 ($P = 9$ MPa, $T = 308$ K).

1. Augmentation de la vitesse moyenne de l'écoulement. Si la vitesse moyenne de l'écoulement est plus grande, le coefficient de transfert est également plus grand. Ceci favorise donc le flux global de matière. Par contre, pour une plus haute vitesse, la phase continue reste moins de temps en contact avec la phase dispersée et donc moins de temps est laissé à la réalisation du transfert ;
2. Taille de la phase dispersée : Pour un débit donné de CO_2, l'augmentation du débit de liquide ionique conduit à moins de bulles par unité de volume. Donc, ces bulles sont destinées à devenir plus petites car il y a plus de liquide ionique totale pour accepter le CO_2. Or, si la bulle devient petite, l'aire total d'échange ($A_{DF} + A_{DT}$) sera très faible ce qui rend quasi nul le transfert du CO_2. Avec l'augmentation des débits de liquide ionique, les bulles deviennent de moins en moins confinées, et donc, la recirculation et l'échange avec la phase continue sont quasi nuls (Sarrazin et al., 2008, Di Miceli, 2009). La compétition de tous ces facteurs peut justifier le plus grand écart à l'équilibre pour les débits plus forts de liquide ionique.

La figure 4.21 page ci-contre montre le comportement de l'écoulement à différents débits de la phase continue.

Ce comportement révèle un problème majeur dans le modèle car avec nos valeurs expérimentales nous ne pouvons pas déterminer des valeurs réalistes de coefficient de transfert. Nous avions soupçonné une pollution dans le liquide ionique au niveau de l'alimentation par le CO_2 qui aurait franchit la barrière du clapet anti-retour pour se dissoudre dans l'alimentation de liquide ionique. Mais d'après les figures 4.23 et 4.24 nous pouvons observer que nous avons le même comportement à l'équilibre que celui de la figure 4.20. Il est important de noter que l'écart observé entre la fraction massique calculée et la fraction massique à l'équilibre dans la phase continue ne

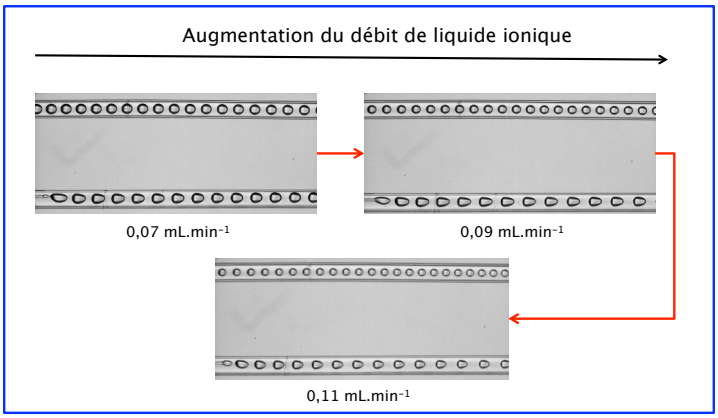


Fig. 4.21 – Comportement de l'écoulement à différents débits d'alimentation de la phase continue avec un débit fixe de CO_2 égal à 0,07 mL.min^{-1} (P = 9 MPa, T = 308 K).

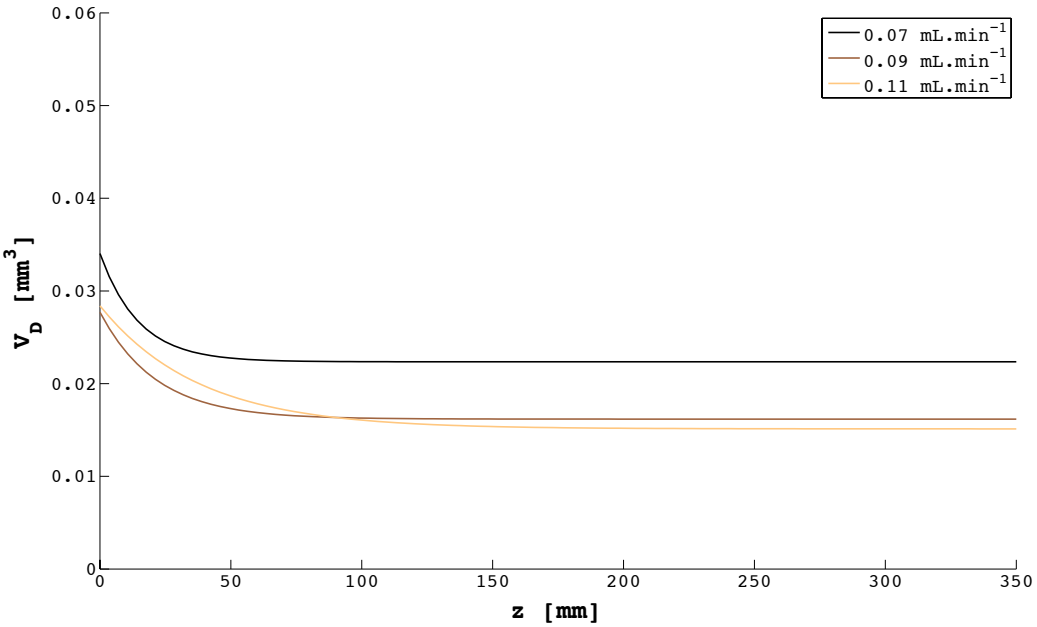


Fig. 4.22 – Évolution du volume de la phase dispersée à trois débits d'alimentation différents de la phase continue. (P = 9 MPa, T = 308 K).

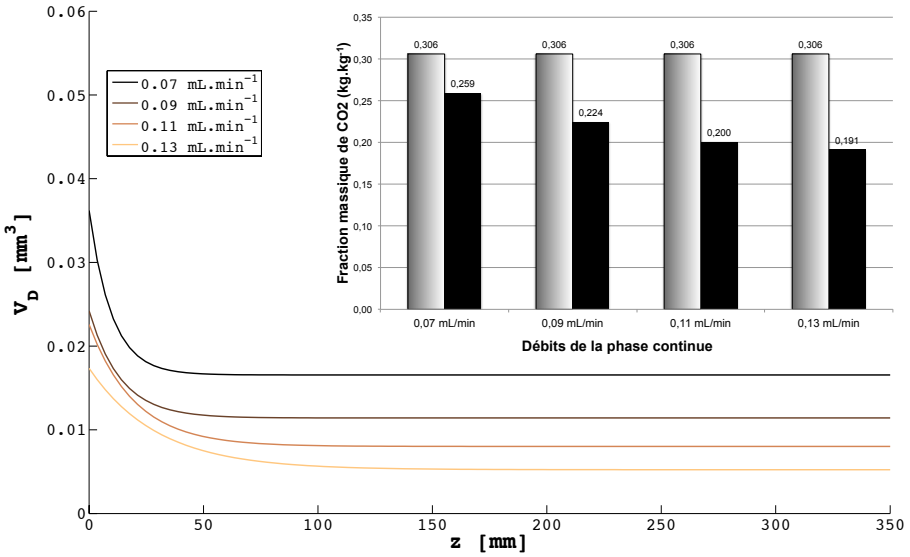


Fig. 4.23 – Évolution de la fraction massique d'après l'équation (4.6.4) à un débit contant de CO_2 et du volume de la phase dispersée ($P = 12$ MPa, $T = 308$ K).

dépend pas des dates de réalisation des expériences.

En effet si il y avait « pollution », une manipulation faites tardivement devrait avoir un écart plus grand que les manipulations faites juste après remplissage des pompes. Pour les trois comparaison de manipulations 4.23, 4.24, 4.21 , le liquide ionique dans la pompe était le même.

Cet écart entre les fractions massiques par rapport à l'équilibre doit donc trouver une explication ailleurs, comme démontré par les figures 4.24, 4.23. Il est possible que nous n'ayons pas du tout atteint l'équilibre à z=350 mm, contrairement à ce qui a été observé.

Pour le modèle que nous avons développé, nous avons négligé de faire intervenir la propriété de la tension superficielle dans nos équations. Pourtant, lorsque que les bulles deviennent très petites, les phénomènes tels que la résistance aux transfert et la pression interne dans les bulles devraient être prises en compte dans le modèle.

4.7 Conclusions

Le modèle dans sa version actuelle n'est pas en mesure de représenter correctement les phénomènes mise en jeu dans cet écoulement. Ceci vient probablement de la non prise en compte de la variation de la tension interfaciale bulle/liquide ionique et de la déformation de la bulle. En effet nous avons pu constater que parfois la déformation de la bulle entraînait la réduction du film (figure 4.25 page suivante).

La masse volumique du CO_2 est plus élevée à haute pression. Donc le volume de chaque bulle ne diminue pas autant qu'à basse pression pendant la saturation de

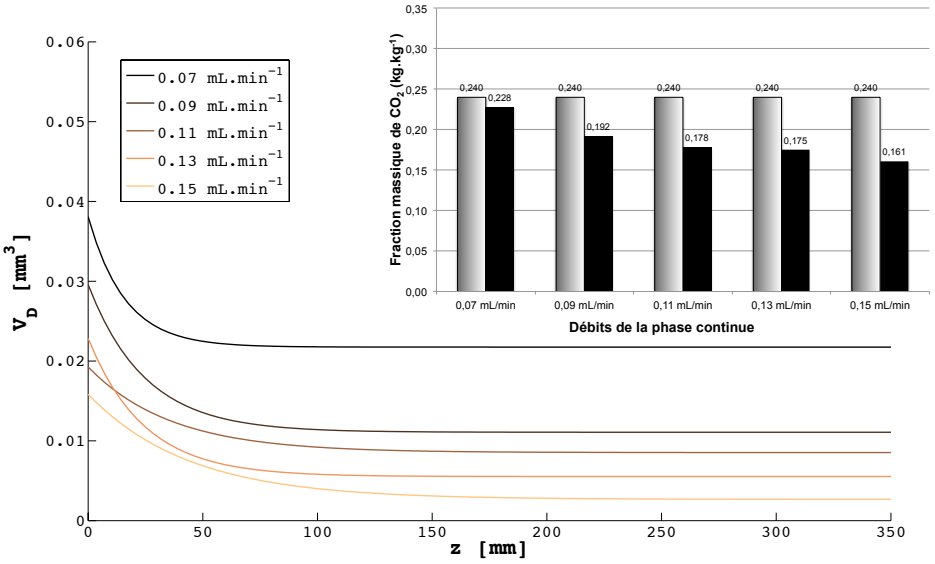


Fig. 4.24 – Évolution de la fraction massique d'après l'équation (4.6.4) à un débit contant de CO_2 et du volume de la phase dispersée ($P = 12$ MPa, $T = 313$ K).

Fig. 4.25 – Exemple de la diminution de la taille du film.

la phase continue. Parallèlement le film devenant moins visqueux il devient plus « tendre » et la bulle peut alors, sous effet des forces interfaciales, évoluer vers une forme plus sphérique. Se faisant, la largeur de la bulle augmente et la bulle « rabote » le film qui se réduit.

Notre modèle ne prévoit pas ce phénomène. Actuellement si $V_{D_1} > V_{D_i}$ alors $R_{cap_1} > R_{cap_i}$ et donc $e_1 < e_i$. Il faudrait donc rajouter deux contributions dans l'estimation de la taille du film, la contribution actuelle (Δ_V) et une autre (Δ_σ) qui fait intervenir un facteur de forme lié à la tension interfaciale ou plutôt au nombre de Weber :

$$
\begin{aligned}
&R_{cap_i} = R_{cap_{i-1}} + \Delta_V + \Delta_\sigma \\
&\Delta_V < 0 \qquad \text{si : } V_{D_i} < V_{D_{i-1}} \\
&\Delta_\sigma > 0 \qquad \text{si : } Convexité_{D_i} < Convexité_{D_{i-1}}
\end{aligned}
$$

Le choix que nous avons fait de l'estimation de la taille du film n'est donc pas adapté, il est trop simpliste. Bien sûr ces deux phénomènes se compensent et nous aurions

pu négliger le second si à haute pression il n'était pas devenu prédominant. Mais il est toujours présent. Ainsi la décroissance du film est surestimée par le modèle. Si la taille du film est surestimée l'influence est importante sur les flux de matière et donc sur les concentrations.

Conclusion générale et perspectives

La conception de nouveaux procédés nécessite des temps d'essais et des caractérisations qui présentent certains inconvénients, comme coûts élevés d'implémentation, forte consommation de matière, d'énergie et des temps d'essais et de traitement longs. L'utilisation de micro-dispositifs permet de surmonter en partie ces inconvénients grâce au changement d'échelle mais aussi à la modification des temps caractéristiques des phénomènes. La microtechnologie et les fluides supercritiques présente un grand potentiel dans l'intensification des processus chimiques, les rendant plus sûrs, plus propres et plus efficaces. La microtechnologie est donc un outil qui ouvre de nouvelles voies pour le développement de procédés de façon économique, innovatrice et intensifié. La conception de micro-dispositifs est une voie capable d'intégrer avec performance une technologie sûre, moins chère, compacte, et durable avec un grand rendement énergétique (Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000, Chang et al., 2008). Cette technologie joue un rôle de plus en plus important dans la recherche et le développement des procédés grâce à des avantages décisifs sur la macrotechnologie classique. Le grand ratio surface/volume améliore les transfert de chaleur et de matière. Ces transferts peuvent être encore intensifiés par des systèmes diphasiques de flux segmentés (écoulement intermittent). Ces dispositifs permettent un contrôle spatial et temporel des réactifs et des produits. Ils permettent également la possibilité d'intégrer les processus et les systèmes de mesure de manière automatisée. Par conséquent, l'utilisation de ces micro-dispositifs permet un contrôle précis du processus (Zhao, He, S. Z. Qiao et al., 2011, Chan, Alivisatos et Mathies, 2005). Un autre avantage de la microtechnologie est son potentiel pour des applications à haute pression grâce à la réduction des contraintes mécaniques sur le matériel du micro-dispositif. Par conséquent, une grande épaisseur de paroi n'est pas nécessaire pour la stabilité mécanique. De plus, toute rupture due à la pression est peu dangereux étant donné que seules de petites quantités de matériaux sont impliqués. Ainsi, les micro-dispositifs à haute pression ont le pouvoir d'enrichir les espaces de synthèse impliquant des fluides supercritiques (Trachsel, Tidona et al., 2009,Wang, P. Xu et al., 2005, Marre, Roig et Aymonier, 2012).

Dans la littérature, plusieurs types de dispositifs sous pression sont présentés (Trachsel, Hutter et Rohr, 2008, Goodwin, 2010, Tiggelaar et al., 2007). Les technologies de fabrication font intervenir des techniques élaborés et compliqués qui sont la plupart du temps inaccessibles. Par ailleurs, la description précise de la conception et de l'application de micro-dispositifs à base de capillaires n'est pas présentée.

Nos travaux proposent le développement d'un micro-dispositif qui soit à la fois résistant et accessible. Le deuxième chapitre de cette thèse a porté sur la description du montage expérimental : le micro-dispositif transparent à base de capillaire résistant à la pression, l'interface avec son macro-environnement, le système optique et l'analyse d'image. Le micro-dispositif développé présente les avantages suivants :

- Résistance à la pression (< 25 MPa) ;
- Transparence optique ;
- Adapté pour une interface simple entre les micro et macro composants du système à partir de connections intégrées ;
- Faible coût (environ 200 euros) ;
- Contrôle de température.

Ce micro-dispositif permet une réduction significative de l'énergie et du débit massique nécessaires pour atteindre les conditions supercritiques. Par contre, la mise au point du procédé de fabrication du micro-dispositif a été complexe. Elle a demandé beaucoup de temps et d'ajustements. La conception complète du micro-dispositif fait intervenir plusieurs étapes. Elle prend au total une semaine, en dehors de la mise en place dans le montage complet. Notre montage expérimental développé présente l'avantage majeur de permettre le contrôle des paramètres opératoires tels quels la température, la pression et les débits de phases. De plus, il permet d'établir un écoulement intermittent et stable sous pression dans le micro-dispositif. Le système optique adopté permet d'obtenir des images de qualité et d'éviter les imperfections extérieurs, ce qui permet un traitement automatique des images. Une fois, le montage expérimental conçu et adapté, les manipulations menées dans le micro-dispositif sont généralement rapides. Il est possible par exemple de balayer 20 paramètres opératoires (avec une température constante) dans une journée. Ceci montre bien l'avantage de l'application de la microtechnologie : économie des réactifs, de l'énergie et possibilité de faire un balayage opératoire dans un temps relativement court. Notre logiciel « μcap2phase » développé permet d'accéder aux paramètres géométriques de l'écoulement diphasiques de façon précise. On peut notamment citer : le volume et l'aire de chaque phase, la longueur du motif (L_{UC}), la longueur de la phase dispersée (L_D), la longueur de la phase continue (L_C) et la vitesse de la phase dispersée. Les images acquises à partir des manipulations qui ont été décrites ont consommé approximativement 1 téraoctet de mémoire RAM. Le traitement de toutes les images a pris approximativement 300 heures pour caractériser 1,5 millions de motifs. Pour chaque manipulation donnée (température, pression et débits des phases constants) six positions différentes dans le micro-capillaire sont analysées.

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, nous avons associé la microfluidique sous pression avec l'étude de l'écoulement diphasique du binaire CO_2SC/[BMIm][PF_6]. Nous nous sommes intéressés au modèle d'écoulement diphasique le plus dominant dans le domaine de la microfluidique : l'écoulement intermittent « Taylor flow ». Ce type d'écoulement est caractérisé par une occurrence périodique de bulles allongées avec un diamètre équivalent plus grand que le diamètre intérieure du micro-canal. Les dispersions sont séparées par des bouchons de liquide, tandis qu'un film mince existe entre les dispersions et la paroi du canal. L'étude expérimentale du système diphasique a permis de connaître son comportement au cours de l'écoulement et de visualiser les effets des conditions opératoires. La reconstruction des données dans

différents endroits du micro-capillaire a été réalisée afin de vérifier le comportement des différents données géométriques des deux phases au cours de l'écoulement. Nous avons également étudié la génération des bulles au sein du micro-dispositif. La corrélation développée par Marcati, 2009 semble être la plus adaptée. L'étude hydrodynamique de l'écoulement a permis de mettre en évidence la formation d'une importante vitesse de glissement. Ce phénomène est probablement expliqué par la différence de viscosité entre les deux fluides. L'étude expérimentale de l'écoulement diphasique en question a permis d'établir les caractéristiques de notre système diphasique :

- La forte solubilité du CO_2 dans la phase continue entraîne un changement de la taille de la phase dispersée au cours de l'écoulement ;
- La viscosité de la phase continue varie au cours de l'écoulement en recevant du CO_2 tout au long du capillaire ;
- Il y a formation d'un film de taille importante lié à la grande viscosité du liquide ionique et à son adhésion à la paroi du capillaire.

Le comportement atypique observé est directement lié au système diphasique étudié : [BMIm][PF_6]- CO_2SC. Un transfert unidirectionnel est mis en place une fois que le CO_2SC est en contact avec le [BMIm][PF_6]. Ce transfert provoque de fort changement de propriétés de la phase continue. Le changement de ces propriétés joue sur l'hydrodynamique de notre système : vitesse d'écoulement et forme des structures hydrodynamiques.

Nous nous sommes, dans le dernier chapitre de la thèse, intéressés aux transferts de matière au sein du micro-dispositif, en prenant en compte, les conditions supercritiques et les particularités du systèmes diphasique étudié. Nous avons proposé un modèle de transfert de matière pour le système en question. Ce modèle prend en compte, les modifications géométriques du système telles que la variation de la taille du film et de la taille de la phase dispersée tout au long du capillaire et les modifications des propriétés de la phase continue dû au transfert. Le modèle présenté est très simpliste par rapport aux écoulements observés.

La principale raison pour laquelle le modèle dans sa version actuelle n'est pas en mesure de représenter les phénomènes mis en jeu dans le micro-dispositif sous pression est lié à la non prise en compte de la tension interfaciale de la bulle/phase continue et de la déformation de la bulle. Le modèle n'est pas encore fini, il est encore en développement, toutefois il a permis de mettre en évidence certains phénomènes et surtout plusieurs originalités qui n'ont jamais été présentées dans la littérature.

Dans l'ensemble, les résultats de cette recherche ont montré de façon concluante que le micro-dispositif sous pression proposé est bien adapté pour faire l'étude d'opérations diphasiques sous pression. Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour faire suite à ces travaux.

Au niveau du montage expérimental, nous proposons l'installation de capteur de pression à l'entrée et à la sortie du micro-dispositif afin de mesurer la perte de charge exacte dans le micro-capillaire et de vérifier l'applicabilité des modèles de perte de charge en écoulement diphasique trouvés dans la littérature.

Nous proposons l'installation de gazomètres à l'entrée et à la sortie du micro-dispositif. Ils permettraient d'évaluer la quantité exacte de CO_2 dans le liquide

ionique à l'entrée et à la sortie du micro-dispositif. Cette mesure pourrait confirmer une possible contamination ou non du liquide ionique par du CO_2, principalement à hautes pressions. Elle donnerait de plus la possibilité de vérifier si avec les conditions opératoires imposées au système, l'équilibre est atteint.

Le système de la caméra peut être également amélioré. Entre autres il faudrait allonger fortement le temps d'acquisition quitte à diminuer la fréquence d'acquisition de façon à intégrer les fluctuations. En effet, les périodes de l'effet « accordéon » sont plus grandes, de l'ordre de la seconde.

Pour le modèle proposé, son amélioration est plutôt liée à la prise en compte de la tension interfaciale bulle/phase continue et de la déformation de la bulle. Par ailleurs, le modèle doit également intégrer les phénomènes mis en jeu quand les bulles sont de moins en moins confinées : modèle sphère rigide (recirculation quasiment inexistantes).

Nous proposons également, qu'une étude hydrodynamique CFD soit menée pour mieux caractériser la compétition entre transfert diffusif et convectif dans les différentes zones de chaque cellule, transfert qui varie tout au long du capillaire.

Le micro-dispositif droit (MDD) présenté dans le chapitre deux, a été développé afin de faire un étude de génération de particules en micro-canal. Comme le dispositif résiste à la pression, une étude a été réalisée sur la formation d'hydrates[3] de CO_2 en micro-canal. Pour ces études sur la génération de solides, nous proposons, une approche en flux segmenté diphasique au sein des gouttes, afin d'une part de minimiser les interactions entre les particules et la paroi du tube et de réduire les interactions entre particules pouvant conduire au colmatage du micro-canal. Cette solution est cependant limitée dans son utilisation puisque les solvants doivent rester immiscibles et compatibles avec les réactifs. Une nouvelle recherche avec le laboratoire SPIN de Saint-Étienne sur la génération d'hydrates de gaz a été entamée.

Nous souhaitons également, l'intégration de techniques d'analyse, comme par exemple, la spectrométrie micro-Raman afin de suivre le phénomènes étudiés.

Cette étude a permis de continuer une collaboration avec les membres d'une équipe du LGC (Toulouse) qui travaillent sur les micro-systèmes et l'intensification rapide de procédés. Leurs compétences sur les mélanges diphasiques classiques circulant dans des micro-canaux ont été mis à profit dans cette étude (Sarrazin, 2006, Di Miceli, 2009, Marcati, 2009) .

3. composés cristallins, non stœchiométriques, formés à partir de molécules d'eau disposées en cages, pouvant contenir des molécules de CO_2.

A

Propriétés du CO_2, du [BMIm][PF_6] et du mélange

Sommaire

A.1 Propriétés du CO_2 pur 165
A.2 Masse volumique du [BMIm][PF_6] pur 168
A.3 Viscosité du [BMIm][PF_6] pur 168
A.4 Solubilité du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6]– CO_2 . 169
A.5 Tension de surface du mélange [BMIm][PF_6]– CO_2 saturé 170
A.6 Viscosité du mélange CO_2-[BMIm][PF_6] 170

A.1 Propriétés du CO_2 pur

Les données présentées dans la table A.1 page suivante ont été extraites de la base *Webbook of Chemistry* de *NIST Standard Reference Data* disponible à l'adresse : http://webbook.nist.gov/chemistry/. Elles ont été calculées grâce à l'équation semi-empirique de Span et Wagner, 1996, et à celle Fenghour, Wakeham et Vesovic, 1998 pour la viscosité. Elles sont presentées pour permettre des interpolations rapides pour le calcul de valeurs des propriétés de CO_2.

Tab. A.1 – Quelques propriétés du CO_2 pur phase vapeur et supercritique, pour T = 308 K, 313 K et 318 K

T	P	ρ	u	s	c_P	v_S	η
308	0,1	1,7	456,4	2,77	0,86	272,7	15,4
308	1,1	19,9	450,0	2,29	0,93	265,5	15,5
308	2,1	40,1	443,1	2,15	1,02	258,0	15,7
308	3,1	63,0	435,3	2,05	1,14	249,9	15,9
308	4,1	90,0	426,4	1,97	1,32	241,2	16,3
308	5,1	122,0	415,9	1,89	1,60	231,6	17,0
308	6,1	164,0	402,5	1,81	2,16	220,5	18,0
308	7,1	229,6	382,5	1,70	3,85	206,3	20,1
308	8,1	508,5	314,4	1,42	27,40	188,8	36,4
308	9,1	672,0	283,4	1,31	5,31	284,4	52,5
308	10,1	718,5	274,2	1,28	3,87	334,2	58,4
308	11,1	748,1	268,2	1,25	3,31	369,7	62,6
308	12,1	770,4	263,5	1,24	2,99	398,4	66,0
308	13,1	788,6	259,7	1,22	2,79	423,0	69,0
308	14,1	803,9	256,4	1,21	2,63	445,0	71,6
308	15,1	817,3	253,4	1,20	2,52	464,4	74,0
308	16,1	829,2	250,8	1,19	2,43	482,3	76,2
308	17,1	840,0	248,4	1,18	2,36	498,9	78,3
308	18,1	849,8	246,2	1,18	2,29	514,3	80,2
308	19,1	858,9	244,2	1,17	2,24	528,8	82,1
308	20,1	867,3	242,3	1,16	2,20	542,5	83,9
308	21,1	875,2	240,5	1,16	2,16	555,4	85,6
308	22,1	882,6	238,8	1,15	2,12	567,8	87,3
308	23,1	889,6	237,2	1,14	2,09	579,5	88,9
308	24,1	896,2	235,7	1,14	2,06	590,8	90,5
308	25,1	902,5	234,2	1,13	2,04	601,7	92,0
308	26,1	908,5	232,8	1,13	2,01	612,2	93,5
308	27,1	914,3	231,5	1,12	1,99	622,3	95,0
308	28,1	919,8	230,2	1,12	1,97	632,0	96,4
308	29,1	925,1	229,0	1,11	1,96	641,5	97,8
308	30,1	930,2	227,8	1,11	1,94	650,7	99,2
313	0,1	1,7	459,7	2,78	0,86	274,7	15,6
313	1,1	19,5	453,6	2,31	0,93	267,9	15,7
313	2,1	39,2	447,0	2,16	1,01	260,8	15,9
313	3,1	61,3	439,6	2,07	1,12	253,3	16,2
313	4,1	86,5	431,3	1,99	1,27	245,4	16,5
313	5,1	116,5	421,7	1,91	1,50	236,8	17,1
313	6,1	153,7	410,0	1,84	1,89	227,3	18,0
313	7,1	204,6	394,7	1,75	2,72	216,7	19,5
313	8,1	291,7	370,3	1,64	5,61	203,7	23,0

T[K] - P[MPa] - ρ[kg m^{-3}] - u[kJ kg^{-1}] - s, c_P[kJ kg^{-1} K^{-1}] - v_S[m s^{-1}] - η[µPa s]
État de référence : Liquide saturé u et s nulles à T = 273.16 K

suite page suivante

propriétés du CO_2 supercritique suite de la page précédente

T	P	ρ	u	s	c_P	v_S	η
313	9,1	517,2	318,7	1,44	11,68	211,8	37,3
313	10,1	638,8	295,0	1,35	5,34	277,2	48,9
313	11,1	689,6	284,9	1,31	3,96	322,4	54,9
313	12,1	722,2	278,3	1,29	3,37	356,5	59,1
313	13,1	746,6	273,2	1,27	3,03	384,5	62,6
313	14,1	766,3	269,1	1,26	2,81	408,9	65,5
313	15,1	782,9	265,6	1,24	2,66	430,5	68,2
313	16,1	797,3	262,4	1,23	2,54	450,1	70,6
313	17,1	810,0	259,7	1,22	2,44	468,1	72,8
313	18,1	821,5	257,1	1,21	2,37	484,8	74,8
313	19,1	831,9	254,8	1,21	2,30	500,4	76,8
313	20,1	841,5	252,7	1,20	2,25	515,0	78,7
313	21,1	850,4	250,7	1,19	2,20	528,8	80,4
313	22,1	858,7	248,8	1,18	2,16	541,9	82,1
313	23,1	866,5	247,0	1,18	2,12	554,3	83,8
313	24,1	873,9	245,4	1,17	2,09	566,2	85,4
313	25,1	880,8	243,8	1,17	2,06	577,6	86,9
313	26,1	887,4	242,3	1,16	2,04	588,6	88,4
313	27,1	893,7	240,8	1,15	2,01	599,1	89,9
313	28,1	899,7	239,4	1,15	1,99	609,3	91,3
313	29,1	905,5	238,1	1,14	1,97	619,2	92,7
313	30,1	911,0	236,8	1,14	1,95	628,8	94,1
318	0,1	1,7	463,1	2,79	0,87	276,7	15,9
318	1,1	19,2	457,2	2,32	0,93	270,2	16,0
318	2,1	38,4	450,8	2,18	1,01	263,6	16,1
318	3,1	59,7	443,9	2,08	1,10	256,6	16,4
318	4,1	83,8	436,1	2,01	1,24	249,3	16,7
318	5,1	111,8	427,2	1,94	1,42	241,5	17,2
318	6,1	145,5	416,8	1,87	1,72	233,3	18,0
318	7,1	188,5	404,0	1,79	2,24	224,6	19,2
318	8,1	249,2	386,8	1,71	3,38	215,4	21,4
318	9,1	353,8	359,9	1,59	6,61	208,4	26,4
318	10,1	517,0	324,2	1,45	7,75	229,8	37,5
318	11,1	612,7	305,2	1,38	5,02	276,5	46,4
318	12,1	663,9	295,0	1,35	3,92	315,2	52,0
318	13,1	698,2	288,0	1,32	3,37	346,8	56,1
318	14,1	724,2	282,6	1,30	3,04	373,7	59,6
318	15,1	745,1	278,3	1,29	2,82	397,4	62,5
318	16,1	762,7	274,5	1,27	2,66	418,7	65,1
318	17,1	778,0	271,3	1,26	2,54	438,1	67,5
318	18,1	791,5	268,3	1,25	2,45	456,0	69,7

T[K] - P[MPa] - ρ[kg m^{-3}] - u[kJ kg^{-1}] - s, c_P[kJ kg^{-1} K^{-1}] - v_S[m s^{-1}] - η[µPa s]
État de référence : Liquide saturé u et s nulles à $T = 273.16$ K

suite page suivante

propriétés du CO_2 supercritique							suite de la page précédente
T	P	ρ	u	s	c_P	v_S	η
318	19,1	803,6	265,7	1,24	2,37	472,6	71,8
318	20,1	814,6	263,3	1,23	2,30	488,2	73,7
318	21,1	824,7	261,0	1,23	2,25	502,8	75,5
318	22,1	834,0	259,0	1,22	2,20	516,6	77,3
318	23,1	842,7	257,0	1,21	2,16	529,7	79,0
318	24,1	850,9	255,2	1,20	2,12	542,2	80,6
318	25,1	858,6	253,4	1,20	2,09	554,2	82,2
318	26,1	865,8	251,8	1,19	2,06	565,6	83,7
318	27,1	872,7	250,2	1,19	2,03	576,7	85,2
318	28,1	879,3	248,7	1,18	2,01	587,3	86,6
318	29,1	885,5	247,3	1,18	1,99	597,5	88,0
318	30,1	891,5	245,9	1,17	1,97	607,4	89,4

T[K] - P[MPa] - ρ[kg m^{-3}] - u[kJ kg^{-1}] - s, c_P[kJ kg^{-1} K^{-1}] - v_S[m s^{-1}] - η[µPa s]
u et s nulles pour le liquide saturé à 273.16 K

A.2 Masse volumique du [BMIm][PF$_6$] pur

Les mesures de la masse volumique réalisées pendent les travaux de Adamou, 2006 sont présentés dans le tableau A.2 : Ces mesures ont été confrontées à celles de la

Tab. A.2 – Masse volumique du [BMIm][PF_6] pur

T	P	ρ_{LI}
K	MPa	kg m^{-3}
305	0,1	1392
310	0,1	1385
315	0,1	1381

littérature qui préconise le modèle linéaire :

$$\rho_{LI}^{(pur)}(T) = b_{LI} - a_{LI}T$$

Les paramètres de cette corrélation ont été ajusté pour notre gamme de conditions opératoires. On trouve :

$$a_{LI} = 0,90 \text{kg/m}^3/\text{K}$$
$$b_{LI} = 1678 \text{kg/m}^3$$

A.3 Viscosité du [BMIm][PF$_6$] pur

Les mesures de viscosité du liquide ionique pur (Adamou, 2006) ont été réalisées en utilisant le rhéomètre RS150. Le modèle choisit est le suivant :

$$\mu_{LI}^{(pur)}(T, P^{(std)}) = \mu_0 e^{-c\left(\frac{T}{T_0}-1\right)} \tag{A.3.1}$$

dont les paramètres ajustés sont donnés dans le tableau A.3.1.

Tab. A.3 – Paramètres du modèle (A.3.1)

μ_0	T_0	c
mPa s	K	––
16.982	298.15	23,21

A.4 Solubilité du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6]– CO_2

Les mesures de solubilité du CO_2 dans ce liquide ionique à différents valeurs de pression et température sont listés dans le tableau A.4.

Tab. A.4 – Solubilité du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6] – CO_2

308 K			313 K			318 K		
P	$x^*_{CO_2}$	$\omega^*_{CO_2}$	P	$x^*_{CO_2}$	$\omega^*_{CO_2}$	P	$x^*_{CO_2}$	$\omega^*_{CO_2}$
2,3	0,3380	0,0733	2,5	0,2823	0,0574	2,6	0,2682	0,0537
4,0	0,4379	0,1076	3,8	0,3714	0,0838	5,7	0,4754	0,1230
4,9	0,5206	0,1439	4,3	0,4117	0,0978	8,0	0,5282	0,1477
7,2	0,6114	0,1959	6,2	0,5156	0,1415	11,0	0,5644	0,1671
7,8	0,6705	0,2396	9,6	0,5855	0,1795	18,0	0,6104	0,1952
8,7	0,6980	0,2635	11,4	0,6171	0,1997	27,5	0,6497	0,2231
10,5	0,7298	0,2949	15,0	0,6505	0,2237	35,0	0,6688	0,2382
13,0	0,7512	0,3186	25,1	0,6731	0,2417			
15,1	0,7747	0,3474	30,0	0,6920	0,2581			
18,8	0,7885	0,3660						
22,0	0,7937	0,3733						
25,0	0,8055	0,3907						
26,7	0,8060	0,3915						
30,5	0,8099	0,3975						

P en MPa ; $x*_{CO_2}$ en mol mol^{-1} ; $\omega*_{CO_2}$ en kg kg^{-1}

A.5 Tension de surface du mélange [BMIm][PF_6]– CO_2 saturé

Les mesures de tension de surface sont présentées dans le tableau A.5 :

Tab. A.5 – Tension de surface du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6] – CO_2 saturé

308 K		313 K		318 K	
P	σ	P	σ	P	σ
MPa	$mN\,m^{-1}$	MPa	$mN\,m^{-1}$	MPa	$mN\,m^{-1}$
1,94	32,62	1,63	33,86	0,10	39,90
2,10	32,13	3,25	31,63	3,35	30,13
3,06	30,34	5,62	24,90	5,67	22,47
3,24	29,35	8,58	15,76	8,60	15,65
5,22	24,12	9,96	15,85	10,04	14,06
6,00	21,93	14,13	16,50	14,26	13,31
15,50	19,89	19,69	16,60	19,84	14,39
18,70	20,00	28,96	16,67	24,81	14,50
20,50	20,16				
25,50	21,20				
27,50	20,53				
30,50	21,50				

A.6 Viscosité du mélange CO_2-[BMIm][PF_6]

Nos valeurs de viscosité ont été déterminées à partir de mesures de la vitesse terminale de chute d'une bille dans le mélange saturé grâce à une technique qui passe par la simulation de l'expérience. Cette technique est présentée par Calvignac, 2009. Quant au valeurs de viscosité, elles sont présentées dans la table A.6.

Tab. A.6 – Mesures de viscosité du binaire [BMIm][PF_6] – CO_2 saturé

308 K		318 K	
P MPa	μ Pa s	P MPa	μ Pa s
0,10	0,1166	0,1000	0,0761
0,12	0,1147	0,1217	0,0750
0,15	0,1125	0,1482	0,0735
0,18	0,1097	0,1804	0,0719
0,22	0,1064	0,2196	0,0698
0,27	0,1023	0,2673	0,0674
0,33	0,0974	0,32547	0,0646
0,40	0,0913	0,39621	0,0613
0,48	0,0840	0,4823	0,0577
0,59	0,0751	0,5871	0,0539
0,71	0,0642	0,7148	0,0505
0,87	0,0550	0,8702	0,0480
1,06	0,0511	1,059	0,0461
1,29	0,0463	1,290	0,0444
1,57	0,0412	1,570	0,0430
1,91	0,0393	1,911	0,0417
2,33	0,0369	2,326	0,0402
2,83	0,0337	2,832	0,0383
3,45	0,0311	3,448	0,0367
4,20	0,0284	4,197	0,0349
5,11	0,0260	5,109	0,0335
6,22	0,0240	6,220	0,0321
7,57	0,0225	7,572	0,0312
9,22	0,0203	9,218	0,0299
11,2	0,0180	11,22	0,0291
13,7	0,0152	13,66	0,0285
16,6	0,0137	16,63	0,0277
20,2	0,0124	20,24	0,0263
24,6	0,0109	24,64	0,0246
30,0	0,0090	30,00	0,0226

B

Conditions Opératoires des manipulations

Les tableaux suivants présentent les valeurs de balayage de débits , de pression et de température réalisés.

Tab. B.1 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à $T = 308$ K ; $P = 9$ MPa				
$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
0,07	0,07	566,93	0,0194	27
0,07	0,09	482,6	0,0242	34
0,07	0,09	482,6	0,0242	34
0,07	0,11	541,77	0,0315	44
0,07	0,13	429,32	0,0328	48
0,09	0,07	618,78	0,0214	28
0,09	0,09	589,23	0,0265	35
0,09	0,11	505,84	0,0287	35
0,09	0,13	511,65	0,0357	48
0,09	0,15	500,24	0,0395	56
0,09	0,17	467,36	0,0445	63
0,11	0,09	723,33	0,031	35
0,11	0,11	614,08	0,0265	42
0,11	0,13	650,72	0,0441	52
0,11	0,15	573,43	0,0467	58
0,11	0,17	489,04	0,0455	58
0,11	0,19	488,24	0,0514	70
0,13	0,11	697,82	0,0374	45

Tab. B.2 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à $T = 308$ K ; $P = 12$ MPa				
$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
0,07	0,07	626,59	0,01839	26
0,07	0,09	609,63	0,02505	38
0,09	0,09	523,90	0,02187	32
0,09	0,11	538,50	0,03254	42
0,09	0,13	538,50	0,03462	48
0,09	0,15	620,55	0,04913	60
0,11	0,09	592,96	0,02399	35
0,11	0,11	616,74	0,03202	42
0,11	0,13	634,13	0,03898	50
0,11	0,15	620	0,042	55
0,11	0,17	575,81	0,04811	62
0,11	0,19	589	0,05551	70
0,13	0,11	617,93	0,03264	42
0,13	0,13	695,93	0,04691	52
0,13	0,15	636,41	0,0462	57
0,13	0,17	641,99	0,05261	62
0,13	0,19	572,91	0,05392	70
0,13	0,21	538,60	0,05641	85
0,13	0,23	549,12	0,0632	83

Tab. B.3 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à $T = 313$ K ; $P = 9$ MPa				
$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
0,07	0,06	614	0,0177	25
0,07	0,07	601,03	0,020	27
0,07	0,09	460,79	0,023	35
0,07	0,11	452,24	0,028	42
0,07	0,13	423,04	0,032	45
0,07	0,15	395,12	0,035	48
0,09	0,07	726,76	0,024	30
0,09	0,09	522,48	0,026	35
0,09	0,11	520,96	0,03	35
0,09	0,13	486,89	0,036	50
0,09	0,15	482,24	0,041	56
0,09	0,17	462,72	0,044	65
0,11	0,07	735,60	0,025	30
0,11	0,09	654,60	0,0295	36
0,11	0,11	585,79	0,0346	44
0,11	0,13	537,02	0,0372	49

suite du tableau — Conditions opératoires à T = 313 K ; P = 9 MPa

$\dot{V}_{CO_2}$	$\dot{V}_{LI}$	L_D	U_D	f
0,11	0,15	519,18	0,0327	56
0,11	0,17	483,22	0,0463	62

Tab. B.4 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à T=313 K et P=12 MPa				
$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
0,07	0,06	614	0,018	25
0,07	0,07	601,0	0,020	27
0,07	0,09	460,79	0,023	35
0,07	0,11	452,24	0,028	42
0,07	0,13	423,04	0,032	45
0,07	0,15	395,12	0,035	48
0,09	0,07	726,76	0,024	30
0,09	0,09	522,48	0,026	35
0,09	0,11	520,96	0,03	35
0,09	0,13	486,89	0,036	50
0,09	0,15	482,24	0,0412	56
0,09	0,17	462,72	0,0444	65
0,11	0,07	735,60	0,024	30
0,11	0,09	654,60	0,029	36
0,11	0,11	585,79	0,035	44
0,11	0,13	537,02	0,037	49
0,11	0,15	519,18	0,033	56
0,11	0,17	483,22	0,046	62
0,07	0,07	626,60	0,018	26
0,07	0,09	609,63	0,025	38
0,09	0,09	523,90	0,022	32
0,09	0,11	538,50	0,033	42
0,09	0,13	538,50	0,035	48
0,09	0,15	620,55	0,049	60
0,11	0,09	592,96	0,024	35
0,11	0,11	616,74	0,032	42
0,11	0,13	634,13	0,040	50
0,11	0,15	620	0,042	55
0,11	0,17	575,81	0,048	62
0,11	0,19	589	0,056	70
0,13	0,11	617,93	0,033	42
0,13	0,13	695,93	0,047	52
0,13	0,15	636,41	0,046	57
0,13	0,17	641,99	0,053	62
0,13	0,19	572,91	0,054	70
0,13	0,21	538,60	0,056	85

suite du tableau — conditions opératoires à T=313 K et P=12 MPa

$\dot{V}_{CO_2}$	$\dot{V}_{LI}$	L_D	U_D	f
0,13	0,23	549,12	0,063	83
0,07	0,07	532,49	0,018	26
0,07	0,09	493,84	0,024	35
0,07	0,11	399,63	0,028	35
0,07	0,13	465,86	0,031	44
0,07	0,15	398,84	0,032	45
0,09	0,07	652,88	0,019	30
0,09	0,09	551,24	0,023	33
0,09	0,11	558,44	0,032	40
0,09	0,13	469,36	0,033	45
0,09	0,15	464,58	0,037	52
0,09	0,17	436,63	0,040	56
0,11	0,07	668,64	0,022	56
0,11	0,09	632,18	0,026	35
0,11	0,11	558,6	0,030	40
0,11	0,13	532,78	0,036	40
0,11	0,15	539,98	0,039	53
0,11	0,17	475,65	0,043	63
0,11	0,19	515,47	0,049	70
0,11	0,21	490,8	0,053	73
0,11	0,23	483,39	0,057	78
0,13	0,07	757,81	0,023	28
0,13	0,09	698,98	0,028	35
0,13	0,11	609,13	0,031	42
0,13	0,13	635,27	0,038	48
0,13	0,15	590,44	0,043	55
0,13	0,17	558,11	0,047	60
0,13	0,19	556,96	0,053	70
0,13	0,21	532,31	0,057	76
0,13	0,23	482,68	0,058	81

Tab. B.5 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à T = 308 K					
P MPa	$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
18	0,11	0,09	613	0,0271	33
16,5	0,11	0,09	606	0,0262	32
15,3	0,11	0,09	662	0,0678	32
14,2	0,11	0,09	714	0,0734	33
13,1	0,11	0,09	696	0,0293	38
12,3	0,11	0,09	637	0,029	34
11,4	0,11	0,09	566	0,026	33
10,6	0,11	0,09	608	0,0256	34

suite du tableau — Conditions opératoires à $T = 308$ K

P	$\dot{V}_{CO_2}$	$\dot{V}_{LI}$	L_D	U_D	f
9,8	0,11	0,09	527	0,0246	33
9	0,11	0,09	687	0,023	36

Tab. B.6 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à $T = 313$ K					
P MPa	$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
18	0,11	0,09	612	0,0303	34
16,5	0,11	0,09	511	0,0241	28
14,2	0,11	0,09	508	0,0244	35
13,2	0,11	0,09	619	0,0606	48
13,2	0,11	0,09	619	0,0606	48
12,3	0,11	0,09	603,2	0,0243	35
11,4	0,11	0,09	813	0,0427	37
10,6	0,11	0,09	711	0,031	36
9,8	0,11	0,09	790	0,0338	33
9	0,09	0,11	642	0,041	48
9	0,11	0,09	656	0,0312	36

Tab. B.7 – Conditions Opératoires des manipulations

Conditions opératoires à $T = 318$ K					
P MPa	$\dot{V}_{CO_2}$ mL.min^{-1}	$\dot{V}_{LI}$ mL.min^{-1}	L_D m.s^{-1}	U_D m.s^{-1}	f s^{-1}
18	0,11	0,09	460	0,0235	32
16,5	0,11	0,09	581	0,0258	35
15,3	0,11	0,09	658	0,0312	32
14,2	0,11	0,09	662	0,0259	33
13,2	0,11	0,09	783	0,0451	37
12,2	0,11	0,09	729	0,035	36
11,3	0,11	0,09	735	0,031	37
10,6	0,11	0,09	770	0,0511	35
10,6	0,11	0,11	642	0,035	45
9,8	0,09	0,11	655	0,04	49
9,8	0,09	0,15	606	0,043	52

Tab. B.8 – Extrait d'un fichier de résultat $T = 308{,}2\,\mathrm{K}$, $P = 12{,}21\,\mathrm{MPa}$, $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}07\,\mathrm{ml\,min^{-1}}$ et $\dot{V}_{LI} = 0{,}11\,\mathrm{ml\,min^{-1}}$

date de création :	21-Oct-2013
répertoire des images brutes :	../Sequence_2013_06_19_11_42
Fichier des paramètres :	DATA/Sequence_2013_06_19_11_42_I
Nom générique des images :	ImageXXX.tif
Echelle de conversion :	7.7749 μm/pix
nbr ligne x nbr colonne	65 pix 1234 pix

image	bulle	x_{left}	y_{left}	x_{right}	y_{right}	x_{bot}	y_{bot}	x_{top}	y_{top}	$peri_{2D}$	$surf_{2D}$	$peri_{revol}$	$surf_{revol}$
#	#	pix	pix	pix	pix	pix	pix	pix	pix	pix^2	pix^2	pix^3	pix^3
100	1	44.5	24.5	103.5	29.5	76.5	47.5	66.0	10.5	159.88	1760	6408.44	45449.76
100	2	127.5	30.0	179.5	31.0	151.5	50.5	146.5	11.5	149.30	1633	6127.43	43926.11
100	3	208.5	32.5	258.5	30.5	229.5	51.5	228.5	12.5	145.88	1568	5934.76	42102.88
100	4	291.5	31.5	342.5	31.0	312.5	51.5	312.0	12.5	149.05	1625	6122.18	43889.15
100	5	377.5	31.0	427.5	31.0	397.5	51.5	397.0	12.5	147.64	1590	6018.86	42820.21
100	6	465.5	32.0	515.5	31.5	485.0	51.5	486.5	13.5	146.23	1568	5902.35	41460.15
100	7	553.5	31.5	603.5	31.0	573.5	51.5	574.5	13.5	145.64	1554	5853.92	40991.59
100	8	643.5	31.0	693.5	31.0	663.5	50.5	665.0	13.5	143.05	1506	5648.62	38776.53
100	9	734.5	32.0	782.5	30.5	753.0	51.5	753.5	12.5	143.05	1510	5768.49	40429.61
100	10	825.5	32.0	873.5	31.5	844.5	50.5	846.0	13.5	140.81	1470	5557.50	37978.48
100	11	916.5	32.5	965.5	31.0	936.5	50.5	937.5	13.5	141.05	1462	5534.83	37687.19
100	12	1009.5	32.0	1057.5	31.0	1029.0	50.5	1029.0	12.5	140.47	1459	5549.02	38112.77
100	13	1105.5	32.5	1152.5	31.5	1125.5	50.5	1125.5	13.5	138.23	1407	5342.31	36001.83
101	1	51.5	24.5	109.5	29.5	82.0	47.5	71.5	10.5	157.88	1736	6338.40	44873.39
101	2	133.5	30.0	185.5	31.5	157.5	50.5	154.5	12.5	148.47	1624	6050.58	42958.35
101	3	216.5	32.0	265.5	30.5	236.0	50.5	235.5	13.5	144.57	1501	5645.63	38650.43
101	4	298.5	32.0	349.5	31.0	319.5	51.5	318.0	12.5	148.47	1608	6080.31	43410.22
101	5	384.5	31.5	434.5	31.0	404.5	51.5	405.0	13.5	146.23	1569	5919.24	41650.58
101	6	472.5	31.5	522.5	31.0	492.0	51.5	493.5	13.5	146.23	1569	5917.97	41637.09
101	7	560.5	32.0	610.5	31.5	580.5	51.5	582.0	13.5	145.05	1539	5796.35	40436.77
101	8	650.5	31.0	701.5	31.0	671.0	50.5	672.0	13.5	145.05	1521	5691.38	39078.66
101	9	741.5	32.0	790.5	31.0	760.5	51.5	762.0	13.5	143.05	1500	5698.00	39491.38
101	10	832.5	31.5	881.5	31.5	852.0	50.5	852.5	12.5	142.47	1485	5620.94	38737.72
101	11	924.5	32.0	972.5	31.0	944.0	50.5	945.5	13.5	139.05	1439	5448.61	36943.60
101	12	1016.5	31.5	1065.5	31.5	1036.5	50.5	1037.5	13.5	141.05	1456	5508.36	37457.41
101	13	1113.5	32.5	1161.5	32.0	1133.5	50.5	1133.5	13.5	139.05	1427	5397.98	36469.88
102	1	58.5	24.5	115.5	30.0	88.5	48.5	78.0	10.5	156.71	1716	6307.21	44981.14
102	2	140.5	30.0	192.5	31.0	163.5	51.5	161.5	12.5	149.88	1637	6153.35	44209.46
102	3	223.5	32.0	270.5	31.5	243.0	50.5	242.0	13.5	141.15	1463	5569.87	38096.41
102	4	305.5	31.5	356.5	31.0	326.0	51.5	325.5	12.5	149.05	1622	6128.18	43924.98
102	5	391.5	31.5	441.5	31.5	411.0	51.5	412.0	13.5	146.23	1555	5868.32	41075.05
102	6	479.5	31.5	530.5	32.0	500.0	51.5	500.5	13.5	146.47	1564	5872.65	41153.61
102	7	567.5	32.0	618.5	31.0	587.5	51.5	589.0	13.5	145.88	1552	5834.66	40776.22
102	8	658.5	31.5	708.5	31.0	678.5	50.5	680.0	13.5	143.05	1504	5639.18	38680.23
102	9	748.5	31.5	797.5	31.5	767.5	51.5	770.0	13.5	142.47	1499	5670.47	39255.98
102	10	839.5	31.5	889.5	31.5	859.5	51.5	859.5	12.5	144.12	1515	5738.56	40065.71
102	11	932.5	32.0	980.5	31.0	951.0	50.5	953.0	13.5	139.64	1445	5473.35	37155.18
102	12	1024.5	31.5	1072.5	31.0	1044.5	50.5	1045.5	13.5	139.05	1434	5430.12	36765.20
102	13	1121.5	32.0	1168.5	32.0	1140.5	50.5	1141.5	13.5	138.81	1418	5396.58	36477.73
103	1	65.5	25.5	121.5	30.0	94.5	48.5	85.0	10.5	155.88	1719	6334.15	45349.04
103	2	147.5	31.0	198.5	31.0	170.5	51.5	167.5	12.5	148.47	1633	6154.97	44229.29
103	3	229.5	32.0	278.5	31.0	251.0	50.5	249.0	13.5	141.05	1471	5557.78	37928.57
103	4	312.5	31.5	363.5	30.5	332.5	51.5	333.0	12.5	148.47	1611	6084.65	43490.41
103	5	398.5	31.5	449.5	31.0	418.5	51.5	419.0	13.5	147.64	1581	5952.26	41882.93
103	6	487.5	32.0	537.5	31.0	507.0	51.5	508.0	13.5	145.64	1557	5865.12	41085.22
103	7	575.5	31.5	625.5	31.0	595.0	51.5	596.0	13.5	145.05	1541	5808.91	40532.38
103	8	665.5	31.5	714.5	30.5	686.0	50.5	687.0	13.5	141.64	1479	5572.86	38109.04
103	9	756.5	32.0	805.5	31.5	775.5	51.5	777.0	13.5	143.05	1501	5701.87	39513.56
103	10	847.5	32.0	896.5	31.0	867.0	51.5	868.0	13.5	142.47	1496	5662.33	39176.68
103	11	939.5	32.0	988.5	31.0	959.0	50.5	960.5	13.5	141.05	1462	5517.65	37570.47
103	12	1032.5	32.0	1080.5	31.5	1051.5	50.5	1053.0	13.5	139.05	1434	5422.80	36693.80
103	13	1128.5	32.0	1176.5	32.0	1148.5	50.5	1149.0	13.5	139.05	1416	5368.70	36179.38
104	1	72.5	26.0	127.5	30.5	100.5	48.5	93.5	11.5	153.05	1673	6156.19	43361.53
104	2	153.5	31.0	205.5	31.0	176.5	51.5	174.5	12.5	149.30	1641	6154.10	44249.37
104	3	236.5	32.0	285.5	31.0	258.0	51.5	257.0	13.5	141.88	1494	5656.76	39165.44
104	4	319.5	31.5	370.5	31.0	339.5	51.5	339.5	12.5	149.05	1613	6109.50	43665.06
104	5	405.5	31.5	456.5	31.5	426.0	51.5	426.5	13.5	146.47	1564	5864.97	41081.52
104	6	494.5	31.5	544.5	31.5	514.0	51.5	515.5	13.5	145.64	1552	5839.94	40845.80
104	7	582.5	31.5	632.5	31.0	602.0	51.5	603.5	13.5	145.05	1537	5787.15	40338.61
104	8	673.5	32.0	722.5	31.0	693.5	50.5	694.5	13.5	143.40	1506	5689.15	39188.22
104	9	763.5	32.0	812.5	31.0	783.0	51.5	784.5	13.5	143.05	1505	5697.68	39551.80
104	10	854.5	31.5	903.5	31.0	874.0	51.5	875.0	12.5	143.88	1511	5748.85	40216.18
104	11	947.5	32.0	995.5	31.0	967.0	50.5	968.5	13.5	140.23	1459	5513.45	37573.69
104	12	1040.5	32.0	1088.5	31.5	1059.5	50.5	1060.5	13.5	140.23	1447	5495.76	37355.42
104	13	1136.5	32.5	1183.5	31.5	1156.5	50.5	1157.0	13.5	138.23	1411	5357.10	36165.92
105	1	79.5	27.0	134.5	30.5	106.0	49.5	100.0	11.5	153.30	1687	6247.21	44585.97
105	2	160.5	31.5	211.5	31.0	183.0	51.5	180.5	12.5	148.47	1635	6154.82	44309.54
105	3	243.5	32.0	291.5	30.5	263.0	51.5	263.5	13.5	141.05	1471	5577.60	38404.83
105	4	326.5	31.5	377.5	30.5	346.5	51.5	346.0	12.5	148.47	1611	6079.95	43425.14
105	5	412.5	31.5	463.5	31.0	433.0	51.5	434.0	13.5	147.05	1571	5891.36	41326.89
105	6	501.5	31.5	551.5	31.0	521.0	51.5	522.5	13.5	145.05	1548	5818.67	40675.31
105	7	590.5	31.5	640.5	30.5	609.5	51.5	610.5	13.5	145.05	1536	5802.91	40441.16
105	8	680.5	31.5	730.5	31.5	700.5	50.5	701.5	13.5	143.64	1513	5687.56	39108.88
105	9	771.5	32.0	820.5	31.5	790.5	51.5	791.5	13.5	143.05	1501	5694.69	39437.83
105	10	862.5	31.5	911.5	31.0	882.0	51.5	881.5	12.5	143.30	1507	5740.40	40120.49
105	11	954.5	32.0	1003.5	31.0	974.5	50.5	975.5	13.5	141.05	1458	5509.75	37467.96
105	12	1047.5	32.0	1095.5	31.5	1067.5	50.5	1068.0	13.5	140.23	1441	5458.49	37026.84
105	13	1144.5	32.0	1191.5	32.0	1164.0	50.5	1164.0	13.5	137.64	1399	5303.84	35621.57
106	1	86.5	27.5	140.5	30.5	112.0	49.5	106.5	11.5	152.47	1679	6231.35	44498.43
106	2	166.5	31.5	218.5	31.0	189.0	51.5	188.0	12.5	149.88	1655	6212.79	44845.03

num. image ; num. bulle ; positions dans l'image (x,y) des extrémités gauche, droite, haute et basse de la bulle ; périmètre de la bulle ; aire 2D de la bulle ; surface de révolution ; volume de révolution

suite page suivante

Extrait d'un fichier de résultat suite de la page précédente

image	bulle	x_{left}	y_{left}	x_{right}	y_{right}	x_{bot}	y_{bot}	x_{top}	y_{top}	$peri_{2D}$	$surf_{2D}$	$peri_{revol}$	$surf_{revol}$
#	#	pix	pix	pix	pix	pix	pix	pix	pix	pix^2	pix^2	pix^3	pix^3
106	3	250.5	32.0	298.5	30.5	269.5	50.5	270.0	13.5	140.23	1445	5457.81	36938.62
106	4	333.5	32.0	384.5	31.0	353.5	51.5	354.0	12.5	149.05	1607	6066.92	43261.52
106	5	420.5	32.0	470.5	31.5	440.0	51.5	441.0	13.5	146.23	1563	5884.06	41255.69
106	6	509.5	32.0	559.5	31.5	529.0	51.5	530.0	13.5	145.05	1548	5835.00	40788.06
106	7	597.5	32.0	647.5	31.0	617.0	51.5	618.0	13.5	146.23	1546	5834.40	40757.82
106	8	687.5	31.5	737.5	31.5	708.5	50.5	708.0	12.5	145.05	1535	5780.20	40308.85
106	9	778.5	31.0	827.5	31.0	798.0	51.5	797.5	12.5	143.88	1513	5760.97	40308.38
106	10	870.5	31.5	919.5	31.5	889.5	51.5	891.0	13.5	142.47	1493	5659.57	39096.59
106	11	962.5	31.5	1011.5	31.0	982.0	50.5	982.0	12.5	142.47	1482	5620.99	38728.15
106	12	1055.5	32.0	1103.5	31.5	1075.5	50.5	1076.0	13.5	139.64	1442	5447.69	36968.03
106	13	1152.5	32.0	1199.5	32.0	1171.5	50.5	1172.0	13.5	137.64	1392	5287.35	35460.05
107	1	93.5	27.5	146.5	30.0	118.5	49.5	113.0	11.5	151.05	1653	6165.90	43925.80
107	2	173.5	31.0	225.5	31.0	195.5	51.5	194.5	12.5	149.88	1651	6205.73	44766.08
107	3	257.5	31.5	305.5	30.5	276.0	51.5	276.0	13.5	142.81	1476	5629.72	38746.87
107	4	340.5	31.0	391.5	31.0	361.0	51.5	360.5	12.5	149.05	1616	6103.33	43678.05
107	5	427.5	31.5	478.5	31.0	447.0	51.5	448.5	13.5	147.05	1578	5938.33	41747.44
107	6	516.5	32.0	566.5	31.0	536.0	51.5	537.5	13.5	145.64	1553	5851.96	40950.29
107	7	604.5	31.0	654.5	31.0	624.0	51.5	626.0	13.5	144.47	1534	5771.37	40209.79
107	8	695.5	31.0	745.5	31.0	716.0	50.5	715.5	12.5	144.47	1527	5772.78	40168.79
107	9	786.5	31.5	835.5	31.5	805.5	51.5	806.0	12.5	143.88	1524	5802.20	40696.71
107	10	877.5	32.0	927.5	32.0	897.0	51.5	897.5	12.5	144.71	1525	5785.02	40524.43
107	11	969.5	31.0	1018.5	31.0	990.0	50.5	990.0	12.5	143.05	1496	5660.71	39180.41
107	12	1063.5	32.0	1111.5	31.0	1083.0	50.5	1083.5	13.5	139.64	1435	5444.98	36873.79
107	13	1160.5	32.0	1206.5	31.5	1179.5	50.5	1180.0	13.5	136.81	1377	5245.54	35075.40
108	1	8.5	21.5	77.5	27.5	51.5	43.5	40.0	11.5	168.71	1695	5984.48	38331.20
108	2	99.5	28.0	153.5	30.5	125.0	49.5	120.0	11.5	151.30	1656	6150.78	43721.56
108	3	180.5	31.5	231.5	30.5	202.0	51.5	201.5	12.5	149.05	1635	6164.77	44370.47
108	4	263.5	33.5	312.5	30.5	282.0	51.5	282.0	13.5	144.81	1519	5794.07	40252.80
108	5	347.5	31.5	398.5	31.0	367.5	51.5	368.0	12.5	148.47	1603	6037.23	42991.33
108	6	434.5	31.5	485.5	31.5	455.0	51.5	455.0	12.5	148.47	1603	6040.21	43048.72
108	7	523.5	31.5	574.5	31.5	543.5	51.5	545.5	13.5	146.47	1560	5871.03	41123.77
108	8	612.5	31.5	662.5	31.0	631.5	51.5	633.5	13.5	145.05	1536	5798.04	40445.19
108	9	702.5	32.0	752.5	31.0	723.5	50.5	723.0	12.5	144.47	1532	5765.46	40192.63
108	10	793.5	31.5	842.5	31.0	813.5	50.5	815.0	13.5	141.05	1476	5564.97	38015.45
108	11	885.5	32.0	934.5	31.5	905.0	50.5	906.5	13.5	141.05	1470	5537.63	37753.11
108	12	977.5	31.5	1026.5	31.0	997.5	50.5	997.0	12.5	141.88	1474	5585.30	38381.22
108	13	1071.5	32.0	1118.5	31.5	1090.5	50.5	1091.5	13.5	138.23	1401	5326.54	35801.15
108	14	1168.5	32.0	1214.5	31.5	1187.5	50.5	1188.0	13.5	135.64	1363	5181.99	34490.22
109	1	19.5	22.0	84.5	28.0	57.5	44.5	46.0	10.5	167.05	1809	6421.25	43712.73
109	2	106.5	28.5	159.5	31.0	131.5	49.5	127.0	11.5	149.88	1644	6109.15	43394.89
109	3	186.5	32.0	238.5	30.5	209.0	51.5	208.0	12.5	150.47	1647	6199.94	44694.27
109	4	269.5	32.5	320.5	30.5	290.0	51.5	290.0	12.5	149.05	1617	6103.35	43653.44
109	5	354.5	31.0	405.5	31.0	375.0	51.5	374.5	12.5	148.47	1600	6027.52	42906.04
109	6	441.5	31.5	492.5	31.0	461.5	51.5	461.5	12.5	148.47	1598	6023.72	42860.44
109	7	531.5	31.5	581.5	31.0	550.5	51.5	551.0	12.5	145.88	1552	5879.24	41427.00
109	8	619.5	31.5	669.5	31.0	639.0	51.5	641.0	13.5	145.05	1537	5796.52	40440.97
109	9	709.5	32.0	759.5	31.0	730.5	50.5	730.5	12.5	144.47	1535	5769.90	40237.69
109	10	801.5	32.0	850.5	31.5	820.5	50.5	822.5	13.5	142.23	1488	5628.56	38557.73
109	11	893.5	32.0	942.5	31.0	913.0	50.5	914.5	13.5	141.05	1467	5532.64	37669.77
109	12	985.5	32.0	1033.5	31.0	1005.0	50.5	1006.0	13.5	140.81	1456	5518.94	37599.00
109	13	1078.5	31.5	1126.5	31.5	1098.0	50.5	1099.0	13.5	139.05	1417	5369.68	36183.51
109	14	1176.5	32.5	1222.5	31.5	1195.0	50.5	1195.0	13.5	135.64	1361	5185.59	34485.44
110	1	27.5	23.0	91.5	28.0	63.5	45.5	52.0	10.5	165.88	1813	6481.28	44897.78
110	2	112.5	28.5	165.5	30.5	137.5	50.5	132.0	11.5	150.71	1650	6162.28	44224.15
110	3	193.5	31.5	245.5	30.5	215.0	51.5	214.5	12.5	149.88	1641	6174.18	44398.32
110	4	277.5	31.5	326.5	30.5	297.0	51.5	297.5	13.5	143.64	1512	5720.98	39708.39
110	5	361.5	31.5	412.5	31.0	382.0	51.5	382.0	12.5	148.47	1603	6031.25	42941.35
110	6	449.5	31.5	499.5	31.0	469.0	51.5	469.0	12.5	147.05	1581	5973.39	42362.22
110	7	538.5	32.0	588.5	31.0	558.5	50.5	559.5	13.5	144.81	1531	5757.44	39766.43
110	8	626.5	31.0	677.5	31.0	646.5	51.5	648.0	13.5	145.88	1541	5804.68	40481.88
110	9	717.5	32.0	767.5	31.5	738.5	50.5	737.5	12.5	145.05	1538	5804.29	40552.59
110	10	808.5	31.5	857.5	31.0	827.5	51.5	828.5	12.5	142.71	1494	5676.53	39461.03
110	11	900.5	32.0	949.5	31.0	920.5	50.5	921.5	13.5	141.64	1481	5579.72	38160.72
110	12	992.5	31.5	1041.5	31.5	1012.5	50.5	1013.0	12.5	141.88	1474	5584.68	38414.47
110	13	1086.5	32.0	1134.5	31.5	1106.0	50.5	1107.5	13.5	140.23	1441	5461.75	37072.08
110	14	1183.5	32.5	1230.5	31.5	1202.5	50.5	1203.0	13.5	135.88	1355	5153.60	34144.09

... **11867 lignes** ...

995	2	155.5	30.5	206.5	31.0	178.0	51.5	176.5	12.5	147.88	1612	6074.25	43507.77
995	3	238.5	32.0	286.5	30.5	258.5	50.5	258.5	13.5	139.05	1434	5426.02	36738.71
995	4	320.5	31.5	371.5	30.0	341.0	51.5	341.0	12.5	147.30	1585	5986.12	42526.91
995	5	407.5	31.5	457.5	30.5	427.0	51.5	428.0	12.5	146.47	1562	5905.10	41701.29
995	6	495.5	31.5	545.5	31.0	515.5	51.5	515.5	12.5	146.47	1563	5905.50	41706.65
995	7	584.5	31.0	634.5	31.0	604.5	50.5	604.0	12.5	144.47	1534	5777.59	40223.39
995	8	674.5	31.5	724.5	31.0	695.0	50.5	695.0	12.5	143.88	1526	5740.35	39916.84
995	9	764.5	32.0	813.5	31.0	784.5	50.5	784.5	12.5	143.05	1508	5716.69	39693.75
995	10	855.5	32.0	905.5	31.5	875.0	51.5	876.0	12.5	144.71	1525	5781.72	40481.82
995	11	948.5	32.0	997.5	31.0	968.5	50.5	968.0	12.5	142.47	1488	5636.80	38923.48
995	12	1040.5	31.5	1089.5	31.5	1060.5	50.5	1061.0	12.5	141.88	1475	5592.61	38498.76
995	13	1134.5	31.5	1182.5	31.5	1154.5	50.5	1155.5	13.5	139.64	1446	5468.29	37164.77
996	1	81.5	27.0	135.5	30.5	108.0	48.5	102.5	11.5	150.47	1627	6029.31	42248.86
996	2	162.5	31.0	212.5	31.0	184.5	51.5	183.5	12.5	147.05	1605	6073.46	43495.09
996	3	245.5	32.0	293.5	31.0	264.5	51.5	265.5	13.5	140.47	1450	5516.20	37730.76
996	4	328.5	31.0	378.5	30.0	348.0	51.5	348.5	12.5	147.05	1583	6001.52	42661.90
996	5	414.5	31.5	464.5	30.5	435.0	50.5	435.0	12.5	145.64	1548	5828.40	40730.60
996	6	502.5	31.5	552.5	31.0	522.5	51.5	523.0	12.5	146.47	1567	5920.25	41895.64
996	7	591.5	31.5	641.5	31.0	612.0	50.5	611.5	12.5	145.05	1537	5791.05	40342.44

num. image ; num. bulle ; positions dans l'image (x,y) des extrémités gauche, droite, haute et basse de la bulle ; périmètre de la bulle ; aire 2D de la bulle ; surface de révolution ; volume de révolution

suite page suivante

Extrait d'un fichier de résultat suite de la page précédente

image #	**bulle** #	$\mathbf{x}_{\text{left}}$ pix	$\mathbf{y}_{\text{left}}$ pix	$\mathbf{x}_{\text{right}}$ pix	$\mathbf{y}_{\text{right}}$ pix	$\mathbf{x}_{\text{bot}}$ pix	$\mathbf{y}_{\text{bot}}$ pix	$\mathbf{x}_{\text{top}}$ pix	$\mathbf{y}_{\text{top}}$ pix	$\mathbf{peri}_{\mathbf{2D}}$ pix^2	$\mathbf{surf}_{\mathbf{2D}}$ pix^2	$\mathbf{peri}_{\mathbf{revol}}$ pix^3	$\mathbf{surf}_{\mathbf{revol}}$ pix^3
996	8	681.5	31.5	731.5	31.0	702.0	50.5	702.5	12.5	145.05	1534	5791.48	40391.48
996	9	771.5	31.5	820.5	31.0	790.5	51.5	792.0	12.5	144.47	1526	5808.56	40819.76
996	10	863.5	31.5	912.5	31.0	883.5	50.5	883.5	12.5	142.47	1506	5700.06	39531.65
996	11	955.5	31.0	1004.5	31.0	976.0	50.5	976.0	12.5	143.05	1504	5700.43	39589.94
996	12	1048.5	32.0	1096.5	31.0	1068.5	50.5	1068.5	12.5	141.64	1476	5613.49	38785.73
996	13	1142.5	32.0	1190.5	32.0	1162.5	50.5	1163.0	13.5	140.23	1443	5466.88	37132.24
997	1	88.5	27.5	141.5	30.0	114.0	48.5	109.0	11.5	149.05	1606	5957.72	41553.59
997	2	168.5	30.5	219.5	31.0	190.5	51.5	189.5	12.5	147.88	1614	6102.59	43728.98
997	3	252.5	31.5	299.5	30.5	270.5	50.5	270.5	12.5	139.64	1440	5507.49	37605.23
997	4	334.5	31.0	385.5	30.5	355.0	51.5	355.0	12.5	147.88	1593	6015.93	42826.57
997	5	421.5	31.0	471.5	31.0	442.5	50.5	441.5	12.5	145.64	1551	5836.75	40863.41
997	6	509.5	31.5	559.5	31.0	530.0	50.5	530.0	12.5	145.64	1555	5857.02	41049.30
997	7	598.5	31.0	649.5	30.5	618.0	51.5	618.5	12.5	146.71	1555	5875.22	41328.57
997	8	689.5	31.0	738.5	30.5	709.5	50.5	709.5	12.5	144.23	1531	5800.08	40532.68
997	9	778.5	31.0	828.5	31.5	798.5	51.5	799.0	12.5	144.71	1526	5794.36	40595.64
997	10	870.5	31.5	920.5	31.5	891.0	50.5	891.0	12.5	144.47	1517	5730.53	39777.66
997	11	963.5	31.5	1012.5	31.0	983.0	50.5	983.5	12.5	142.47	1499	5674.45	39281.79
997	12	1055.5	32.0	1104.5	31.5	1075.5	50.5	1076.5	12.5	141.88	1480	5614.44	38734.41
997	13	1150.5	32.0	1197.5	32.0	1170.0	50.5	1170.0	13.5	138.23	1419	5383.92	36368.12
998	1	4.5	20.5	72.5	27.5	48.0	42.5	36.0	11.5	167.05	1618	5723.03	35522.18
998	2	95.5	28.0	147.5	30.0	120.0	49.5	115.5	11.5	148.47	1602	5984.65	42165.15
998	3	175.5	31.5	225.5	30.5	197.0	51.5	196.0	12.5	147.05	1600	6063.78	43411.25
998	4	258.5	32.0	306.5	30.5	277.5	50.5	277.0	13.5	141.40	1443	5503.25	37292.94
998	5	341.5	31.0	392.5	30.5	362.0	51.5	362.0	12.5	147.88	1589	6007.70	42736.11
998	6	428.5	31.0	479.5	31.0	449.0	50.5	448.5	12.5	146.47	1565	5878.25	41172.21
998	7	517.5	31.5	567.5	31.0	537.5	50.5	537.0	12.5	145.05	1542	5816.46	40580.15
998	8	606.5	31.5	655.5	30.5	626.0	50.5	626.5	12.5	144.23	1523	5765.50	40164.03
998	9	696.5	31.0	746.5	31.0	717.0	50.5	716.5	12.5	144.47	1527	5770.27	40179.32
998	10	786.5	31.5	835.5	31.0	805.0	51.5	806.5	12.5	144.47	1532	5847.14	41159.14
998	11	878.5	31.5	927.5	31.5	898.5	50.5	898.0	12.5	143.05	1508	5724.32	39729.79
998	12	970.5	31.5	1019.5	31.5	991.0	50.5	991.5	12.5	143.64	1511	5728.60	39855.26
998	13	1063.5	32.0	1111.5	31.5	1083.5	50.5	1083.5	12.5	141.64	1477	5614.65	38793.81
998	14	1157.5	32.5	1204.5	31.5	1177.0	50.5	1178.0	13.5	138.81	1421	5395.80	36522.07
999	1	13.5	21.5	79.5	27.5	53.0	44.5	41.5	10.5	167.30	1774	6301.73	42473.43
999	2	101.5	28.0	153.5	30.5	126.5	49.5	121.5	11.5	147.88	1611	6004.36	42429.62
999	3	181.5	31.5	232.5	30.5	203.0	51.5	203.0	12.5	147.30	1604	6043.01	43147.35
999	4	264.5	34.0	313.5	30.5	284.0	50.5	284.0	13.5	143.98	1498	5679.84	38962.33
999	5	348.5	31.5	399.5	31.0	368.5	51.5	369.0	12.5	147.30	1581	5954.87	42168.04
999	6	435.5	31.0	485.5	31.0	456.0	50.5	456.0	12.5	145.64	1556	5857.53	41055.89
999	7	524.5	31.5	574.5	31.0	544.0	51.5	544.5	12.5	146.47	1559	5904.74	41708.84
999	8	613.5	31.0	663.5	31.0	633.5	50.5	633.0	12.5	144.47	1529	5762.68	40067.46
999	9	703.5	31.5	753.5	30.5	724.0	50.5	724.5	12.5	144.47	1533	5769.23	40207.41
999	10	793.5	31.5	842.5	31.0	813.0	50.5	813.5	12.5	143.05	1502	5691.03	39413.79
999	11	885.5	32.0	934.5	31.0	905.5	50.5	905.5	12.5	143.05	1505	5701.82	39570.29
999	12	978.5	31.5	1027.5	31.0	998.5	50.5	998.0	12.5	142.47	1495	5660.10	39143.45
999	13	1070.5	32.0	1119.5	31.0	1090.5	50.5	1091.0	12.5	141.88	1474	5584.21	38414.19
999	14	1165.5	32.0	1212.5	31.5	1185.0	50.5	1185.5	13.5	138.23	1406	5342.55	35978.34

num. image ; num. bulle ; positions dans l'image (x,y) des extrémités gauche, droite, haute et basse de la bulle ; périmètre de la bulle ; aire 2D de la bulle ; surface de révolution ; volume de révolution

C

Expérience de cristallisation des hydrates

La cristallisation en solution est un changement d'état au cours duquel un corps va passer de l'état dissous à l'état de solide cristallin. Cette opération peut être menée en micro-dispositif.

Les hydrates de gaz, sont des composés cristallins de la famille des clathrates dans lesquels des molécules d'eau se relient entre elles par des liaisons d'hydrogène pour former des cavités. Ces cavités peuvent contenir différents types des molécules et l'ensemble est stabilisé par les forces de Van der Waals entre les molècules piégées (dans notre cas le CO_2) et les molécules d'eau (Bouchemoua, 2012).

Tout d'abord, des expériences sur la formation des hydrates ont été réalisées dans une cuve sous pression à volume variable (20-70 mL) (Sitec) avec le système eau-CO_2 afin d'identifier expérimentalement les conditions de cristallisation de l'hydrate de CO_2 en température et en pression.

Une masse d'eau de 25 g a été utilisée. Pour des pressions comprises entre 38 et 205 bars, l'effet de la température (entre 3 et 15°C) a été observé sur la formation du solide.

Expérimentalement, il a été observé que pour des pressions entre 40 et 100 bars, les hydrates de CO_2 se forment en dessous de 10°C conformément la littérature (Diamond et Akinfiev, 2003). Une fois ces conditions vérifiées, l'opération de cristallisation des hydrates en micro-dispositif a été menée. L'objectif premier de cet expérience est de déterminer des conditions de cristallisation de l'hydrate dans le micro-dispositif. En effet, il est bien connu que le volume a un effet non négligeable sur le temps induction une fois que la saturation est crée.

Pour cette expérience le MDD a été utilisé. Dans le cas de l'étude de la cristallisation des hydrates un système de double enveloppe a été créé autour du micro-dispositif

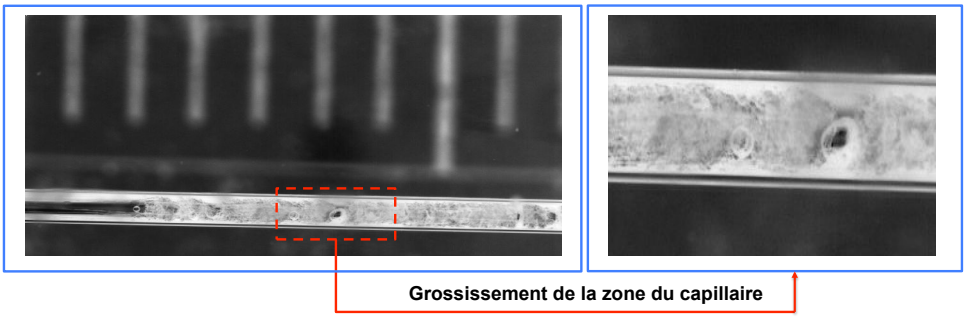


Fig. C.1 – Formation des hydrates à 6° et 10 MPa.

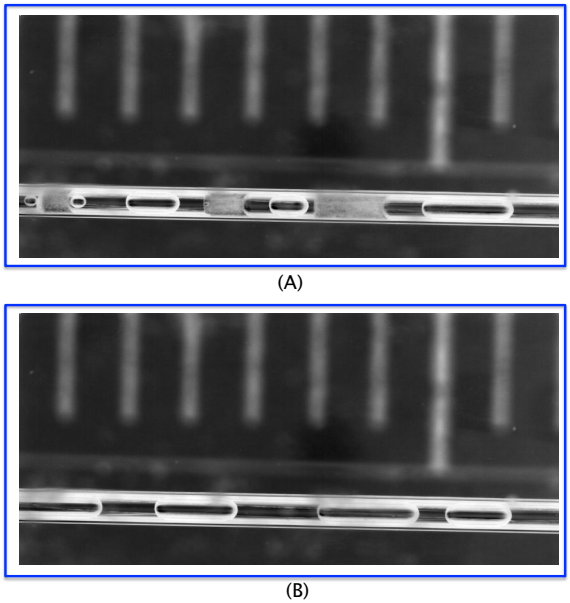


Fig. C.2 – (A) Dissolution partielle des cristaux après réchauffement du micro-dispositif avec apparition de gouttes de CO_2. (B) Dissolution totale des cristaux après réchauffement micro-dispositif, écoulement diphasique eau/CO_2.

dans laquelle circule un fluide froid. La température dans la double enveloppe est mesurée à l'aide d'une sonde installée au plus proche de la sortie de ce fluide.

L'eau contenue dans la pompe seringue (177 mL) est saturée en CO_2 à 17 °C et 600 bars. Dans ces conditions, la fraction molaire en CO_2 dans l'eau est de l'ordre de 0,035 (Diamond et Akinfiev 2003). Avant l'injection, la pression dans la pompe est rééquilibrée à 100 bars. Cette phase aqueuse est injectée dans le micro-dispositif à 0,01 $mL.min^{-1}$ à 100 bars et 6 °C. La sursaturation par rapport à l'hydrate de gaz est créée par refroidissement. Aucune cristallisation n'étant observée dans la journée, la circulation de l'eau saturée en CO_2 est stoppée pendant la nuit. L'hydrate de CO_2 a cristallisé durant la nuit en statique. La cristallisation a provoqué la formation de fissures sur les parois du micro-capillaire.

La figure C.1 montre des photos des hydrates dans le capillaire. On observe l'aspect granité de la suspension. La suspension a ensuite réchauffée jusqu'à 20 °C, afin de dissoudre les cristaux formés. L'élévation de température dans le micro-capillaire a entraîné la dissolution des cristaux et la formation de gouttes de CO_2 liquide. Ce comportement est montré dans la figure C.2.

D

Photos d'écoulement diphasique

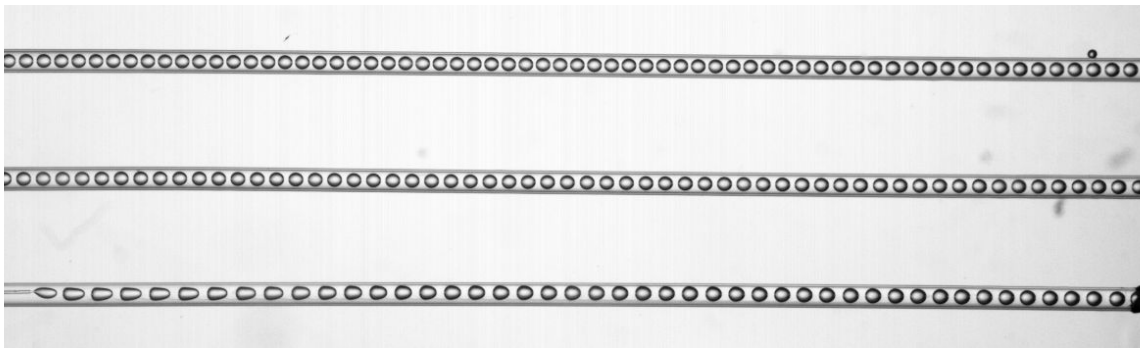


Fig. D.1 – Photo de la fenêtre de visualisation complète.

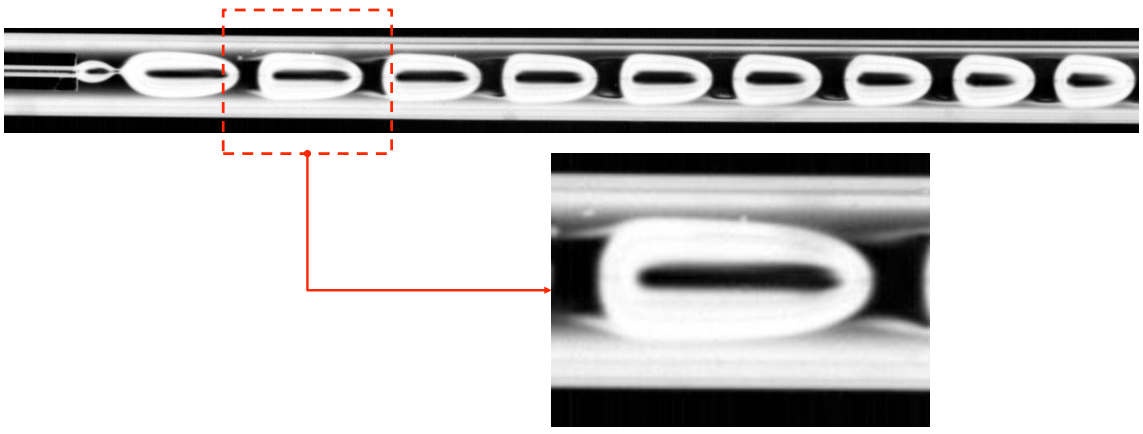


Fig. D.2 – Tentative de changement d'éclairage pour mieux voir le film. Mise en évidence de l'évolution du film.

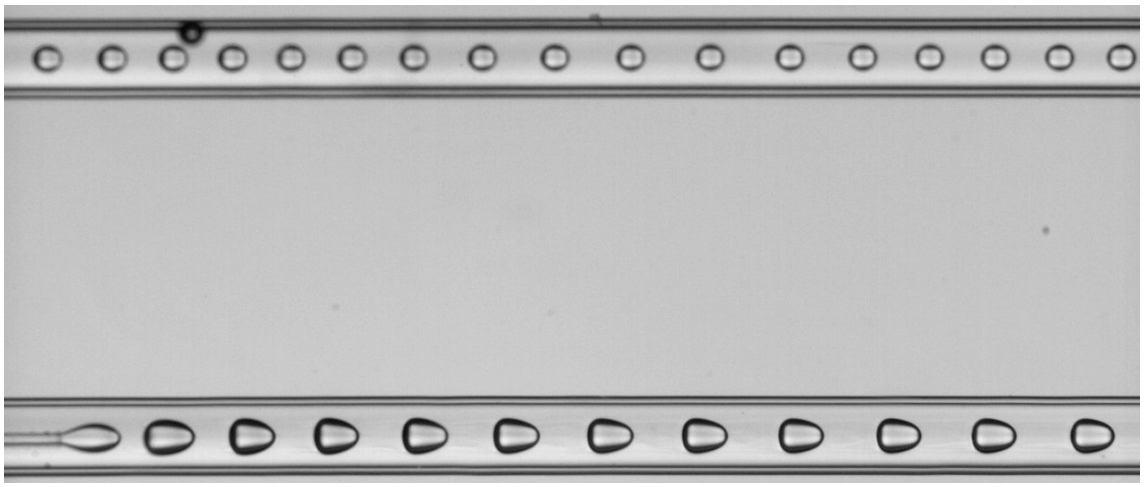


Fig. D.3 – Photo de l'écoulement à $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}13$ mL.min^{-1} ($P = 18$ MPa et $T = 308$ K).

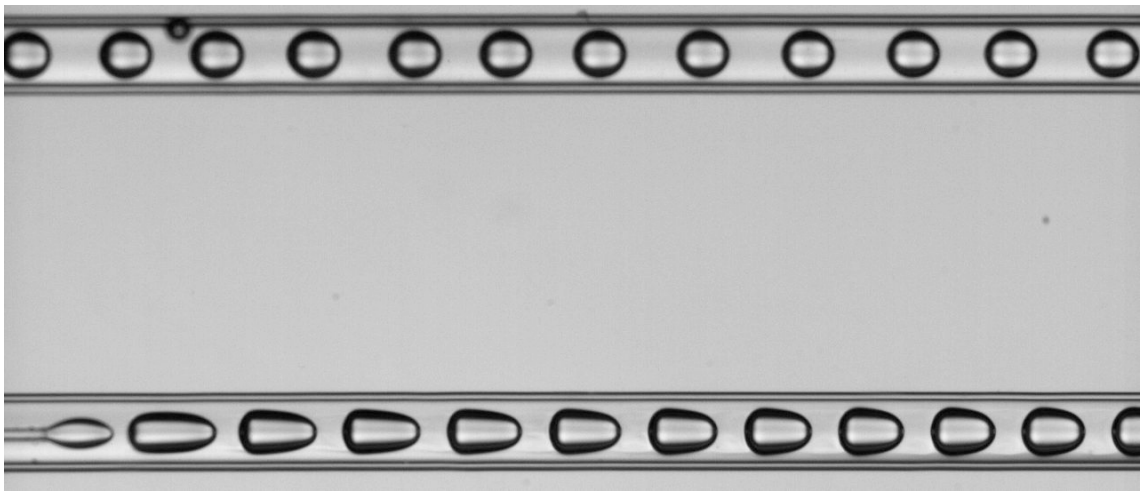


Fig. D.4 – Photo de l'écoulement à $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}11$ mL.min^{-1} ($P = 11{,}4$ MPa et $T = 313$ K).

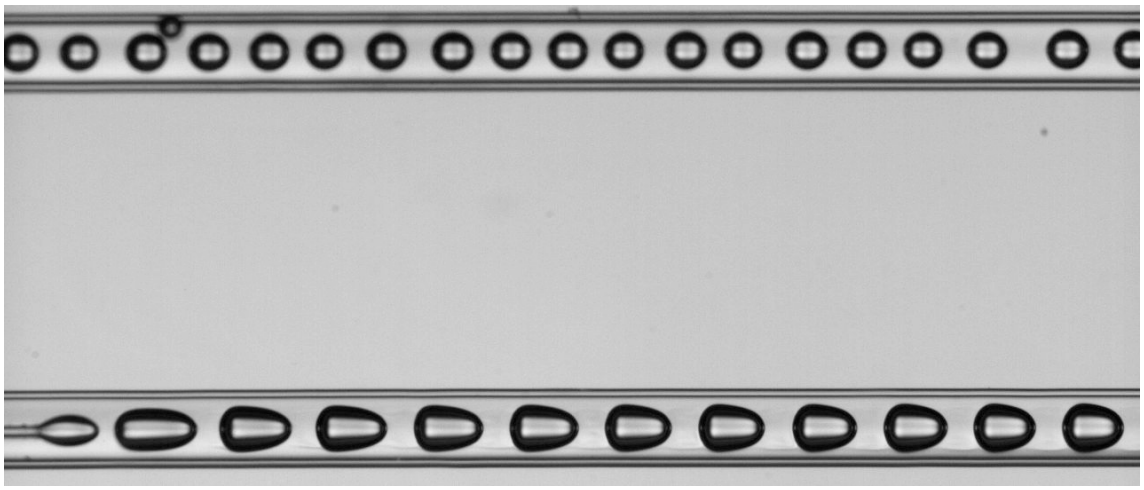


Fig. D.5 – Photo de l'écoulement à $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}11$ mL.min^{-1} ($P = 11{,}4$ MPa et $T = 318$ K).

Nomenclature

Exposants :

*	la propriété est prise à l'équilibre
$^{(pur)}$	la propriété se réfère au constituant pur
$^{(std)}$	la propriété est considérée à l'état standard

Indices :

$_{A}$	constituant A
$_{AB}$	mélange binaire A-B
$_{B}$	constituant B
$_{C}$	relatif à la phase continue
$_{c}$	canal ou capillaire
$_{calc}$	fait référence à une grandeur calculée
$_{cap}$	calottes hémisphérique frontale ou arrière de la bulle
$_{CO_2}$	la propriété se réfère au CO_2
$_{cyl}$	partie de la phase dispersée en contact avec le film
$_{D}$	relatif à la phase dispersée
$_{DF}$	interface : bulle - film
$_{DT}$	interface : bulle - phase cont. zone de Taylor
$_{exp}$	référence à une grandeur expérimentale
$_{F}$	relatif à la région du film
$_{film}$	relatif au film
$_{G}$	se réfère aux propriétés de la phase gazeuse
$_{in}$	entrée d'une cellule
$_{L}$	se réfère aux propriétés de la phase liquide
$_{LI}$	la propriété se réfère au [BMIm][PF_6]
$_{out}$	sortie d'une cellule
$_{T}$	relatif à la phase continue de la zone de Taylor
$_{TF}$	relatif à l'interface : zone de Taylor - film
$_{UC}$	Relatif à un motif, « unit cell »

Acronymes :

BEN	bilan d'énergie
BMP_{CO_2}	bilan de matière partiel pour le CO_2
BMP_{LI}	bilan de matière partiel pour le LI
BQM	bilan quantité de mouvement
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
EMAC	École des Mines d'Albi
FSC	fluide supercritique
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
LC	loi de comportement
LED	light-emitting diode
LI	liquide ionique
LGC	Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse)
MDD	Micro-dispositif à capillaire droit
MECS	Micro-Système énergétique et chimique
MEMS	Micro-electromacanic Systems
MDS	Micro-dispositif à capillaire en spirale
μTAS	Microsystème pour l'analyse chimique
PGSS	Particles from Gas Saturated Solution
RAPSODEE	Centre de Recherche d'Albi en Génie des Procédés du SOLide Divisé, de l'Énergie et de l'Environnement
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Solution
SAS	Supercritical AntiSolvent
SFEE	Supercritical fluid extration of emulsions
SOM	Équation de Somation des fractions massiques
UMR	Unité Mixte de Recherche CNRS
UV	Ultra-Violet

Chimie :

$[BMIm][PF_6]$	hexafluorophosphate de 1-n-butyl-3-methyl imidazolium
CO_2	dioxyde de carbone
CO_2SC	dioxyde de carbone supercritique
[EMIm][CH3CO(	acétate de 1-éthyl-3-methyl imidazolium
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEEK	Polyether ether ketone
PFA	Perfluoroalkoxy
PGMEA	Méthyl éther acétate de propylène glycol
THV	Fluorure de Vinylidène
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle

Variables :

A	surface (aire - enveloppe)	m^2
a	aire interfaciale spécifique	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{m}^{-3}$
C	concentration	$\mathrm{kmol}\,\mathrm{m}^{-3}$
D	diamètre	m
D_{AB}	coefficient de diffusion massique de A dans le mélange binaire AB	$\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}$
D_E	diamètre extérieur du capillaire	m
D_c	diamètre intérieur du capillaire	m
D_h	diamètre hydraulique	m
e_{film}	épaisseur du film	m
f	fréquence	s^{-1}
f_{ips}	fréquence de la caméra	images^{-1}
g	accélération de la pesanteur	$\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-2}$
$\overrightarrow{j}_i$	densité de flux massique de transfert diffusif du constituant i	$\mathrm{kg}\,\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$
k	coefficient de transfert de matière	$\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$
L	longueur	m
l_c	largeur du canal	m
m	masse	kg
$\dot{m}$	débit massique	$\mathrm{kg}\,\mathrm{s}^{-1}$
$\overrightarrow{n}_i$	densité de flux massique du constituant i	$\mathrm{kg}\,\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$
P	pression	Pa
P_c	pression critique	Pa
R	constante des gaz parfaits	$\mathrm{J}\,\mathrm{mol}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$
R_{curv}	rayon de courbure	m
R_D	rayon de la phase dispersée	m
R_{ima}	Résolution de l'image	$\mathrm{m{\cdot}pixel}^{-1}$
R_{OM}	Résolution optique maximale	pixel
S	surface (section)	m^2
T	température	K
t	temps	s
T_c	température critique	K
t_c	temps de contact avec l'interface	s
t_{expo}	temps d'exposition	s
U	vitesse moyenne	$\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$
u_{gliss}	ratio vitesse de glissement - vitesse moyenne	–
$\overrightarrow{u}$	vitesse	$\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$
V	volume	m^3
$\overrightarrow{v}$	vitesse de l'interface	$\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$
$\dot{V}$	débit volumique	$\mathrm{m}^3\,\mathrm{s}^{-1}$
W	flux massique total	$\mathrm{kg}\,\mathrm{s}^{-1}$
w_D	largeur de la phase dispersée	m
z	abscisse le long du capillaire	m
z_i	abscisse de début du ième motif	m

Variables (Lettres grecques) :

α	facteur de forme (L_D/w_D)	–
γ	tension interfaciale	$\mathrm{N\,m^2}$
δ	épaisseur du film	m
ΔP	perte de charge	Pa
Δt	période de l'écoulement intermittent	s
ε_G	taux de rétention de la phase gazeuse	—
μ	viscosité dynamique	$\mathrm{Pa\,s}$
ρ	masse volumique	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$
σ	tension interfaciale	$\mathrm{N\,m^2}$
θ	angle de variation de la taille du film	rad
ω	fraction massique	$\mathrm{kg\,kg^{-1}}$

Nombre adimensionnels :

Bo	nombre de Bond	—
Ca	nombre capillaire	—
Fo	nombre de Fourrier	—
Pe	nombre de Peclet	—
Re	nombre de Reynolds	—
Sc	nombre de Schimidt	—
Sh	nombre de Sherwood	—
We	nombre de Weber	—

Table des figures

1 Schéma de la thèse 3

1.1 Représentation des divers dispositifs microfluidiques dans les différentes applications. 7

1.2 Représentation schématique d'une cuve agitée et d'un micro-dispositif. Les deux appareils peuvent être utilisés pour des opérations liquide/liquide ou gaz/liquide. 10

1.3 Quelques applications utilisant des micro-systèmes diphasiques : (A) cristallisation de protéines - (1) Ildefonso, Candoni et Veesler, 2012 - (2) Zheng, Gerdts et R. F. Ismagilov, 2005 ; (B) synthèse de nanoparticules de silice (Khan et al., 2004) ; (C) formation des capsules (Tumarkin et Kumacheva, 2009) ; (D) étude du transfert de matière (Dessimoz et al., 2008). 15

1.4 Classification des écoulements en micro-canal. 16

1.5 Types d'assemblages pour le mélange de deux phases dans des micro-dispositifs à base de capillaire : (A) coaxial ; (B) écoulement focalisé ; (C) jonction en T. 17

1.6 (a) Géométrie du dispositif, (b) Écoulement à bulle, (c) Jet à haut débit de phase continue par rapport au débit de phase dispersée. (d) Jet à haute débit de la phase dispersée par rapport à la phase continue. (Utada, Fernandez et al., 2007) 19

1.7 Représentation des caractéristiques géométriques de l'écoulement intermittent, L_{UC} : taille du motif ; L_D : longueur de la phase dispersée. 20

1.8 Forme du film liquide dans différentes géométries de micro-canal : (A) canal de section circulaire - configuration axisymétrique ; (B) canal de section carrée - configuration non-axisymétrique ; (C) canal de section carrée - configuration axisymétrique. R_D représente le rayon de la phase dispersée et R_{curv} représente le rayon de courbure de l'interface dans les coins du canal. Adaptée de Yue, Luo et al., 2009. 23

1.9 Lignes de courant obtenues dans les travaux de Taha et Cui, 2004 pour différents nombres Ca. 25

1.10 Lignes de courant obtenues dans les travaux de Sarrazin, 2006 pour des gouttes de moins en moins confinées. 26

1.11 Exemples de cations et d'anions composant couramment les liquides ioniques (Jacquemin, 2006). 28

1.12 Diagramme de phase d'un corps de comportement classique. 32

2.1 Étapes de conception d'un micro-dispositif sur support de silicium. . 39

2.2 Exemple de micro-réacteurs en Silicium/Verre : (A) Application de ce type de micro-système dans le domaine de l'extraction d'un aldéhyde aromatique (vanilline) avec le CO_2 supercritique Assmann, Kaiser et Rudolf von Rohr, 2012b. (B) Micro réacteur pour l'investigation de l'hydrogénation du cyclohexène en utilisant du CO_2 supercritique comme solvant Trachsel, Hutter et Rohr, 2008. 42

2.3 Types de connections pour les puces en Silicium/Verre : (A) Application de colles époxydes (Tiggelaar et al., 2007 ; (B) Connections à partir de soudures de tubes en en acier inoxydable (Trachsel, Hutter et Rohr, 2008 ; (C) Micro-dispositif connecté par de pièce de compression (Marre, Adamo et al., 2010). 42

2.4 Configurations du micro-réacteur tubulaire (A) et du micro-réacteur en parallèle (B) pour la gazéification de composites organiques développé par Goodwin, 2010. 44

2.5 Surface intérieure du capillaire en silice fondue. (A) surface intérieure riche en ponts siloxanes et (B) groupes fonctionnels de silanol. 45

2.6 Exemples d'application de micro-dispositifs à base de capillaire en silice fondue : (A) Montage expérimental pour le suivi en ligne de réactions chimiques (Benito-Lopez et al., 2005) ; (B) Montage expérimental pour l'observation de la transition d'un jet et un régime de gouttes (Marre, Aymonier et al., 2009). 46

2.7 Configuration du châssis en PMMA (A) Configuration pour le micro-dispositif en spirale et (B) Configuration pour le micro-dispositif droit. 52

2.8 Les étapes de fabrication pour le MDS : (a) Configuration du châssis en PMMA ; (b) Capillaire extérieur fixé sur le châssis ; (c) Configuration du capillaire intérieur ; (d) Configuration finale du micro-dispositif. . 55

2.9 Exemples de micro-dispositifs avec une mauvaise méthodologie de fabrication (A) Différents types de matériaux employés pour la construction du châssis. (B) Utilisation d'agents collants pour fixer le capillaire sur le châssis. 57

2.10 Fragilisation du micro-dispositif par l'apparition de bulles près du capillaire pendant le temps de réticulation de la résine. La photo montre un endroit où la résine a été brisée. Les photos montrent comment ces bulles commencent à éclater après un certain temps d'utilisation du micro-dispositif provocant la rupture du capillaire. . . 58

2.11 Exemples de micro-dispositifs conçus avec des pressions de dégazage inférieures à 200 mbars. La pression de dégazage favorise l'évaporation de l'agent durcisseur. Les trois exemples montrent les différentes bulles sur la surface de la résine pendant le temps de réticulation. 58

2.12 Vue schématique du montage utilisé pour le micro-système d'écoulement biphasique à haute pression : (1) bouteille de dioxyde de carbone ; (2) pompe seringue à haute pression pour l'alimentation en CO_2 ; (3) pompe seringue à haute pression pour l'alimentation liquide ; (4) pompe seringue à haute pression pour le contrôle de la pression du système ; (5) clapet anti-retour ; (6) filtre fritté ; (7) le micro-dispositif ; (8) solution d'alimentation pour la pompe de liquide ; (9) régulateur de pression. 60

2.13 Vue schématique du montage utilisé pour l'injection de fluides : (A) Deux pompes pour l'injection des phases continue et dispersée, et une troisième destinée au contrôle de pression ; (B) Configuration pour la distribution de la phase dispersée (tube en acier inoxydable, clapet anti-retour et filtre positionnés afin d'éviter un reflux) ; (C) Configuration pour la distribution de la phase continue. 60

2.14 Exemple de l'observation et de la détection de l'écoulement dans le micro-dispositif par un éclairage en lumière transmise. 62

2.15 Le système optique (A) Photo de l'ensemble du Montage expérimental ; (B) Le micro-dispositif placé dans le bain éclairé par les LED ; (C) Configuration de l'ensemble des LEDs positionnés sur le plan concave ; (D) exemple d'écoulement. 63

2.16 LEDs disposées sur une surface concave : amélioration de la distribution de la lumière sur le plan de détection. 63

2.17 Exemples de certains problèmes d'adaptation du système d'éclairage : (A) photographie d'une des nos expériences éclairée par une seule LED (550 lumens) ; (B) Images du comportement de la réaction de hydrogénation du cyclohexane en utilisant le CO_2 supercritique comme solvant observées dans le travaux de Trachsel, Tidona et al., 2009 ; (C) Écoulement entre de l'hexane et de l'eau montrées dans les travaux de Marre, Adamo et al., 2010. 64

2.18 Image d'écoulement diphasique rencontré lors des expériences montrant des changements dans les caractéristiques d'écoulement le long de son chemin. Le système optique est choisi pour conduire à un traitement automatique. 65

2.19 Représentation schématique de caractéristiques globales de l'écoulement diphasique : Longueur de phase continue (L_C), longueur de la phase dispersée (L_D) et de la longueur du motif (L_{UC}). 66

2.20 Représentation des points externes obtenues afin d'obtenir les caractéristique globales de l'écoulement diphasique. L'indice « i » donne le numéro du motif (ou *unit cell*). 67

2.21 (A) L'interface du logiciel « μcap2phase » ; (B) exemple de l'étape de redressement de l'image. 69

2.22 Les étapes du traitement d'image : (a) image originale rognée ; (b) Image moyenne générée par l'ensemble des images enregistrées ; (c) détection des bords pour le redressement ; (d) soustraction des bords du capillaire et seuillage de l'image ajustée ; (e) bords des bulles après le calcul de l'enveloppe convexe et superposition de l'image originale ; (f) détection des zones limites entre les phases. 70

3.1 Structure chimique du [BMIm][PF_6] : $C_8H_{15}N_2PF_6$. 79

3.2 Génération de la phase dispersée lors d'une injection coaxiale. 80

3.3 Acquisition d'images dans différentes fenêtres de visualisation. 81

3.4 Exemple d'images à différents endroits du capillaire pour une manipulation donnée (P = 9,8 MPa ; T = 318 K ; $\dot{V}_{CO_2}$ = 0,09 mL.min^{-1} (1,5 mm^3.s^{-1}) ; $\dot{V}_{LI}$ = 0,11 mL.min^{-1}) (1,83 mm^3.s^{-1}). 82

3.5 Image de la phase dispersée en position 6 pour trois différents débits de CO_2 (0,07 - 0,11 et 0,13 mL.min^{-1}) (1,67 - 1,83 et 2,17 mm^3.s^{-1}). 84

3.6 Évolution de la pression au cours du temps en fonction des débits d'alimentation $\dot{V}_{CO_2}$ et $\dot{V}_{LI}$. 86

3.7 Exemple d'évolution de la pression au cours de l'acquisition d'une série de paramètres. 86

3.8 Position des bulles en fonction du temps (T = 313 K ; P = 12 MPa ; $\dot{V}_{CO_2}$ = 1,83 mm^3.s^{-1} ; $\dot{V}_{LI}$ = 3,5 mm^3.s^{-1}). 87

3.9 Données caractéristiques de l'écoulement diphasique 88

3.10 Longueur de la phase dispersée en fonction de l'abscisse dans le capillaire. (•) points expérimentaux ; (—) (rouge dans la figure) exponentielle décroissante de paramètres : a = 0,25 mm ; b = 69,8 m^{-1} et c = 0,37 mm (équation (3.3.1)). 89

3.11 Volume de la phase dispersée en fonction de l'abscisse dans le capillaire. (•) points expérimentaux ; (—) (rouge dans la figure) exponentielle décroissante de paramètres : a = 0,0134 mm^3 ; b = 55,35 et c = 0,0275 mm^3 (équation (3.3.1)). 90

3.12 Distance entre les bulles affectées par « l'effet accordéon ». 90

3.13 Histogramme des mesures du volume des bulles en une abscisse donnée. 91

3.14 Taux de diminution du volume des bulles pour différents débits d'alimentation de la phase continue. 92

3.15 Facteur de forme en fonction de l'abscisse du capillaire. (•) points expérimentaux ; (—) (rouge dans la figure) exponentiel décroissante. Paramètres : a = 0,88 ; b = 80,8 m^{-1} et c = 1,095 (équation (3.3.1)). 93

3.16 Débits d'alimentation de la phase continue en fonction du débit d'alimentation de la phase dispersée. 97

3.17 Nombre Ca_C pour les différents débits d'alimentation de la phase continue à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa. 97

3.18 Taille de bulles en fonction des débits d'alimentation de la phase continue à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa. 98

3.19 Taille de bulles en fonction des débits de la phase continue à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa et des fréquences (s^{-1}) avec un débit constant de la phase dispersée égal à 0,13 mL.min^{-1} (2,17 mm^3.s^{-1}). 99

3.20 Taille de bulles en fonction du débit $\dot{V}_{CO_2}$ d'alimentation de la phase dispersée à $T = 313$ K et $P = 12$ MPa. 100

3.21 Taille de bulle à la génération en fonction du ratio entre les débits. . . 101

3.22 Erreurs relatives avec la corrélation (3.5.3) de J. H. Xu, Li et al., 2008. 102

3.23 Taille de bulle à la génération avec la corrélation (3.5.4). 103

3.24 Erreurs relatives avec la corrélation (3.5.4). 103

3.25 Taille de bulle à la génération en fonction du ratio entre les débits. . . 105

3.26 Erreurs relatives avec la corrélation (3.5.6). 105

3.27 Vitesse de la phase dispersée en fonction de la vitesse débitante. . . . 107

3.28 Épaisseur du film adimensionnalisée en fonction du nombre de Ca_D (T= 308 K et $P = 9$ MPa). Comparaison avec les modèles trouvés dans la littérature. La courbe d'ajustement a pour équation : $\frac{e_{film}}{R_c} = 0,0997 \ln Ca_D + 0,6194$ avec un coefficient de détermination : $r^2 = 0,93$. 108

3.29 Volume de la phase dispersée obtenues par mesure (analyse d'image) et par bilan de matière pour des mesures à T= 308 K, $P = 9$ MPa à débit $\dot{V}_{LI}$ d'alimentation de la phase continue constant = 0,09 mL.min^{-1} et pour différents débits $\dot{V}_{CO_2}$ d'alimentation de phase dispersée : (1) :0,07 mL.min^{-1} ; (2) :0,09 mL.min^{-1} ; (3) :0,11 mL.min^{-1} ; (4) :0,13 mL.min^{-1} ; (5) :0,15 mL.min^{-1} 109

3.30 Influence de la pression sur le volume de la phase dispersée. 109

3.31 Géométrie de l'écoulement. 110

3.32 Vitesse de la phase dispersée et de la vitesse du film au cours de l'écoulement pour différent débits d'alimentation de la phase continue - 0,09 (f = 35 s^{-1}), 0,11 (f = 42 s^{-1}) et 0,15 mL.min^{-1} (f = 52 s^{-1}) à débit d'alimentation constant de la phase dispersée égal à 0,09 mL.min^{-1}. 112

3.33 Caractéristiques de l'écoulement à faible débit d'alimentation de CO_2 (0,09 mL.min^{-1}). 114

3.34 Représentation de la vitesse de la phase dispersée et de la vitesse du film au cours de l'écoulement pour différent débits d'alimentation de [BMIm][PF_6] - 0,11 (f = 42 s^{-1}), 0,13 et 0,19 $mL.min^{-1}$ (f = 52 s^{-1}) à débit d'alimentation constant de la phase dispersée égal à 0,11 $mL.min^{-1}$ (f = 70 s^{-1}). 115

3.35 Caractéristiques de l'écoulement pour $\dot{V}_{CO_2}$ = 0,11 $mL.min^{-1}$. 116

3.36 Représentation de la vitesse de la phase dispersée et de la vitesse du film au cours de l'écoulement pour différent débits d'alimentation de [BMIm][PF_6] - 0,11, 0,13 et 0,19 $mL.min^{-1}$ à débit constant de CO_2 à 0,11 $mL.min^{-1}$. 117

4.1 Transfert de matière entre deux phases. 121

4.2 Transfert de matière en micro-systèmes diphasiques. 124

4.3 Illustration des contributions du transfert de matière gaz-liquide à écoulement intermittent par le modèle développé par Baten et Krishna, 2004. 126

4.4 Représentation schématique de Vandu, Liu et Krishna, 2005 pour le développement du modèle afin de calculer le coefficient de transfert. 129

4.5 Photographies typiques de changement de couleur à l'intérieur de la goutte au cours des processus de transfert de matière : (A) Réaction de neutralisation entre de l'hydroxyde de potassium et l'acide acétique (Burns et Ramshaw, 2001, (B) Réaction de neutralisation entre l'hydroxyde de sodium et le n-butanol (J. H. Xu, Tan et al., 2008 ; (C) Réaction de neutralisation entre l'hydroxyde de sodium et l'acide trichloracétique (Dessimoz et al., 2008). 131

4.6 Circulation interne de la phase dispersée présenté par Dummann et al., 2003 obtenue par simulation numérique. 132

4.7 Différentes structures de l'écoulement analysées par Di Miceli et al., 2008. 133

4.8 Illustration de l'hydrodynamique de l'écoulement diphasique (représentation Lagrangienne). 135

4.9 Représentation de trois régions distinctes pour le système choisi. . . . 136

4.10 Représentation de la diminution de la taille de la phase dispersée observée pendent une des expériences à 9.8 MPa, 318 K ($\dot{V}_{LI}$ = 0,11 $mL.min^{-1}$ et $\dot{V}_{CO_2}$ = 0,09 $mL.min^{-1}$) 136

4.11 Représentation du transfert de matière entre les trois zones. Les lignes pontillées représentent l'ancienne configuration i dans l'emplacement $i+1$. 137

4.12 Représentation de la période de l'écoulement diphasique. 137

4.13 Schéma du système avec la numérotation des emplacements. 138

4.14 Propriétés du [BMIm][PF_6] en fonction de la fraction massique de CO_2 à 308 K. 140

4.15 Le volume V_{F_i} est représenté par un cône tronqué 144

4.16 Représentation des vecteurs de vitesse sur la superficie de la phase dispersée pendant une période Δt 148

4.17 Représentation de la forme de la phase dispersée afin d'estimer la surface de contact avec le film. 149

4.18 Quantité de liquide ionique entrante et sortante de la zone du film dans l'emplacement i. 149

4.19 Représentation des fractions massiques calculées par les bilan en considérant ou non le film. (- -) (rouge dans la figure) représente la valeur de la fraction massique en équilibre. 155

4.20 Évolution de la fraction massique à un débit d'alimentation contant de CO_2 (P = 9 MPa, T = 308 K). 156

4.21 Comportement de l'écoulement à différents débits d'alimentation de la phase continue avec un débit fixe de CO_2 égal à 0,07 mL.min^{-1} (P = 9 MPa, T = 308 K). 157

4.22 Évolution du volume de la phase dispersée à trois débits d'alimentation différents de la phase continue. (P = 9 MPa, T = 308 K). 157

4.23 Évolution de la fraction massique d'après l'équation (4.6.4) à un débit contant de CO_2 et du volume de la phase dispersée (P = 12 MPa, T = 308 K). 158

4.24 Évolution de la fraction massique d'après l'équation (4.6.4) à un débit contant de CO_2 et du volume de la phase dispersée (P = 12 MPa, T = 313 K). 159

4.25 Exemple de la diminution de la taille du film. 159

C.1 Formation des hydrates à 6° et 10 MPa. 182

C.2 (A) Dissolution partielle des cristaux après réchauffement du micro-dispositif avec apparition de gouttes de CO_2. (B) Dissolution totale des cristaux après réchauffement micro-dispositif, écoulement diphasique eau/CO_2. 182

D.1 Photo de la fenêtre de visualisation complète. 185

D.2 Tentative de changement d'éclairage pour mieux voir le film. Mise en évidence de l'évolution du film. 185

D.3 Photo de l'écoulement à $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}13$ mL.min^{-1} (P = 18 MPa et T = 308 K). 186

D.4 Photo de l'écoulement à $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}11$ mL.min^{-1} (P = 11,4 MPa et T = 313 K). 186

D.5 Photo de l'écoulement à $\dot{V}_{LI} = 0{,}09$ mL.min^{-1} et $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}11$ mL.min^{-1} ($P = 11{,}4$ MPa et $T = 318$ K). 187

Liste des tableaux

1.1 Effet d'échelle sur les propriétés de transport. Adapté de Mae et al., 2004. (ici α signifiant « proportionnel à ») 8

1.2 Comparaison des surfaces spécifiques dans les différents contacteurs gaz-liquide. Adapté de Yue et al., 2007a. 9

1.3 Comparaison des nombres adimensionnels dans une cuve agitée et dans un micro-dispositif. Adapté de Ehrfeld, Hessel et Loiwe, 2000). L - Dimension caractéristique , ρ - masse volumique du fluide , g - accélération de la gravité, μ - viscosité dynamique du fluide , σ - tension de surface , u - vitesse d'écoulement. Données du système diphasique eau-air : $T = 293{,}15$ K , $P = 0{,}1$ MPa, $\sigma = 72,7\ 10^{-3}$ N.m^{-1}, $g = 9{,}81$ m s^{-1}, $\rho_{H_2O} = 998{,}21$ kg m^{-3}, $\mu_{H_2O} = 1,002\ 10^{-3}$ Pa.s, $\rho_{air} = 1{,}188$ kg.m^{-3}, $\mu_{air} = 18{,}24\ 10^{-6}$ Pa.s. 11

1.4 Points critiques de quelques fluides. 33

1.5 Propriétés du CO_2 liquide, supercritique et vapeur. 33

2.1 Application de la microfluidique sous pression 48

2.2 Types de fraises utilisées 53

2.3 Paramètres d'ajustement de la gravure pour les différents types de fraise utilisés 53

3.1 Propriétés des produits : données fournisseurs. 79

3.2 Paramètres d'acquisition de la caméra. 82

3.3 Gammes des débits d'alimentation et propriétés des phases continue (LI pur) et dispersée (CO_2 pur) pour les différentes conditions opératoires. 83

3.4 Propriétés de la phase continue en $z = 0$ ([BMIm][PF_6] pur), en $z = \infty$ ([BMIm][PF_6] saturé) et de la phase dispersée (CO_2 pur) (Excepté pour le CO_2 pur, les valeurs sont interpolées à partir de points expérimentaux). 85

3.5 Les nombres adimensionnels des phases continue et dispersée pour différentes plages de débits. 95

3.6 Les nombres adimensionnels des phases continue et dispersée pour une même plage de débit avec variation de la pression. 95

3.7 Constantes du modèle de l'équation (3.5.4). 103

3.8 Constantes du modèle de l'équation (3.5.6). 104

4.1 Coefficients de transfert de matière gaz-liquide modélisé par différents auteurs 130

4.2 Propriétés de la phase continue à l'entrée et sortie du micro-dispositif à T=308 K 138

A.1 Quelques propriétés du CO_2 pur phase vapeur et supercritique, pour $T = 308$ K, 313 K et 318 K 166

A.2 Masse volumique du [BMIm][PF_6] pur 168

A.3 Paramètres du modèle (A.3.1) 169

A.4 Solubilité du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6] – CO_2 169

A.5 Tension de surface du CO_2 dans le mélange [BMIm][PF_6] – CO_2 saturé 170

A.6 Mesures de viscosité du binaire [BMIm][PF_6] – CO_2 saturé 171

B.1 Conditions Opératoires des manipulations 173

B.2 Conditions Opératoires des manipulations 174

B.3 Conditions Opératoires des manipulations 174

B.4 Conditions Opératoires des manipulations 175

B.5 Conditions Opératoires des manipulations 176

B.6 Conditions Opératoires des manipulations 177

B.7 Conditions Opératoires des manipulations 177

B.8 Extrait d'un fichier de résultat $T = 308{,}2\,\mathrm{K}$, $P = 12{,}21\,\mathrm{MPa}$, $\dot{V}_{CO_2} = 0{,}07\,\mathrm{ml\,min^{-1}}$ et $\dot{V}_{LI} = 0{,}11\,\mathrm{ml\,min^{-1}}$ 178

Bibliographie

Abraham, M. et al. (1998). « Microsystem technology: Between research and industrial application ». In : *Microelectronic Engineering* 41-42, p. 47–52 (cf. p. 6).

Adamou, A. (2006). « Caractérisation expérimentale des des propriétés physico-chimiques pour la modelisation des transferts do CO_2 supercritique dans un liquide ionique ». PhD Thesis. L'Institut National des Sciences Appliques de Toulouse (cf. p. 2, 29, 30, 75–78, 135, 141, 168).

Angeli, P. et A. Gavriilidis (2008). « Hydrodynamics of Taylor flow in small channels: A Review ». In : *Journal of Mechanical Engineering Science* 222, p. 737–751 (cf. p. 20).

Anthony, J. L., E. J. Maginn et J. F. Brennecke (2002). « Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.29, p. 7315–7320 (cf. p. 75).

Assmann, N., S. Kaiser et P. Rudolf von Rohr (2012a). « Supercritical extraction of vanillin in a microfluidic device ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 67, p. 149–154 (cf. p. 40).

— (2012b). « Supercritical extraction of vanillin in a microfluidic device ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 67, p. 149–154 (cf. p. 41, 42).

Assmann, N., H. Werhan et al. (2013). « Supercritical extraction of lignin oxidation products in a microfluidic device ». In : *Chemical Engineering Science* 99, p. 177–183 (cf. p. 41).

Aussillous, P. et D. Quéré (2000). « Quick deposition of a fluid on the wall of a tube ». In : *Physics of Fluids (1994-present)* 12.10, p. 2367–2371 (cf. p. 22).

Bachir, A. (2011). « Liquides ioniques : structure et dynamique these ». Thèse de doct. université d'Orléans (cf. p. 26).

Baten, J.M. van et R. Krishna (2004). « CDF simulations of mass transfer from Taylor bubbles rising in circular capillaries ». In : *Chemical Engineering Science* 59, p. 2535–2545 (cf. p. 15, 126–130, 148).

Benito-Lopez, F. et al. (2005). « Optical fiber-based on-line UV/Vis spectroscopic monitoring of chemical reaction kinetics under high pressure in a capillary microreactor ». In : *Chemical Communications* 22, p. 2857–2859 (cf. p. 45, 46).

Berčič, G. et A. Pintar (1997). « The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries ». In : *Chemical Engineering Science* 52, p. 3709–3719 (cf. p. 15, 124, 128–130).

Bird, R. B., W. E. Stewart et E. N. Lightfoot (2007). *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons (cf. p. 120).
Blanchard, L. A. et J. F. Brennecke (2001). « Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.1, p. 287–292 (cf. p. 74).
Blanchard, L. A., Z. Gu et J. F. Brennecke (2001a). « High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO_2 Systems ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 105.12, p. 2437–2444 (cf. p. 74–76, 135).
— (2001b). « High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO_2 Systems ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 105.12, p. 2437–2444 (cf. p. 77).
Blanchard, L. A., Dan H. et al. (1999). « Green processing using ionic liquids and CO2 ». In : *Nature* 399.6731, p. 28–29 (cf. p. 74).
Bouchemoua, A. (2012). « Etude du captage du CO_2 par la cristallisation des hydrates de gaz : Application au mélange CO_2-N_2 ». Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (cf. p. 181).
Bourbigou, O. H. et L. Magna (2002). « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions ». In : *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183, p. 419–437 (cf. p. 30).
Brandner, J. J. (2008). « Fabrication of Microreactors Made from Metals and Ceramics ». In : *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*. Sous la dir. de Thomas Wirth. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (cf. p. 38).
Bretherton, F. P. (1961). « The motion of long bubbles in tubes ». In : *Journal of Fluid Mechanics* 10.2, p. 166–188 (cf. p. 21, 22, 24).
Brown, R. A. et al. (2001). « Asymmetric Hydrogenation and Catalyst Recycling Using Ionic Liquid and Supercritical Carbon Dioxide ». In : *Journal of the American Chemical Society* 123.6, p. 1254–1255 (cf. p. 74).
Burns, J. R. et C. Ramshaw (2001). « The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries ». In : *Lab on a Chip* 1.1, p. 10–15 (cf. p. 15, 123, 131).
Calvignac, B. (2009). « Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées ». Thèse de doct. Paris, ENMP (cf. p. 2, 170).
Canny, J. (1986). « A Computational Approach to Edge Detection ». In : *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 8.6, p. 679–698 (cf. p. 66).
Chan, E. M., A. P. Alivisatos et R. A. Mathies (2005). « High-Temperature Microfluidic Synthesis of CdSe Nanocrystals in Nanoliter Droplets ». In : *Journal of the American Chemical Society* 127.40, p. 13854–13861 (cf. p. 35, 161).
Chang, C. et al. (2008). « Synthesis and post-processing of nanomaterials using microreaction technology ». In : *Journal of Nanoparticle Research* 10.6, p. 965–980 (cf. p. 6, 7, 161).
Charpentier, J. C. (2005). « Process Intensification by Miniaturization ». In : *Chemical Engineering & Technology* 28.3, p. 255–258 (cf. p. 7).
Chauvin, Y., L. Mussmann et H. Olivier (1996). « A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-

Dialkylimidazolium Salts ». In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 34.23-24, p. 2698–2700 (cf. p. 30).

Chen, L., Y. S. Tian et T. G. Karayiannis (2006). « The effect of tube diameter on vertical two-phase flow regimes in small tubes ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49.21–22, p. 4220–4230 (cf. p. 17).

Chow, A. W. (2002). « Lab-on-a-chip: Opportunities for chemical engineering ». In : *AIChE Journal* 48.8, p. 1590–1595 (cf. p. 7, 13).

Common, A. (2011). « Développement d'un procédé propre assisté par CO_2 supercritique pour la production de particules de polyamide : caractérisation et faisabilité ». PhD Thesis. Université de Touluse, INPT (cf. p. 2).

Costa Lopes, A. M. da et al. (2013). « Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: Wheat straw fractionation ». In : *Bioresource Technology* 142, p. 198–208 (cf. p. 31).

Cramer, C., P. Fischer et E. J. Windhab (2004). « Drop Formation in a co-flowing ambient fluid ». In : *Chemical Engineering Science* 59.1, p. 3045–3058 (cf. p. 18, 98).

Cubaud, T., U. Ulmanella et C. Ho (2006). « Two-phase flow in microchannels with surface modifications ». In : *Fluid Dynamics Research* 38.11, p. 772–786 (cf. p. 45).

Dessimoz, A. et al. (2008). « Liquid–liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors ». In : *Chemical Engineering Science* 63, p. 4035–4044 (cf. p. 15, 131, 132).

Di Miceli, R. N. (2009). « Transfert de matière liquide-liquide en micro-canal : application à la réaction chimique ». PhD Thesis (cf. p. 21, 102, 156, 164).

Di Miceli, R. N. et al. (2008). « Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid–liquid slug flow ». In : *Chemical Engineering Science* 63.22, p. 5522–5530 (cf. p. 15, 132, 133).

Diamond, L. W. et N. N. Akinfiev (2003). « Solubility of CO_2 in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling ». In : *Fluid Phase Equilibria* 208 (cf. p. 181).

Dore, V., D. Tsaoulidis et P. Angeli (2012). « Mixing patterns in water plugs during water/ionic liquid segmented flow in microchannels ». In : *Chemical Engineering Science* 80, p. 334–341 (cf. p. 20, 21, 25, 94).

Dummann, G. et al. (2003). « The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid–liquid reactions ». In : *Catalysis Today* 79–80, p. 433–439 (cf. p. 131, 132).

Earle, M. J. et al. (2006). « The distillation and volatility of ionic liquids ». In : *Nature* 439.7078, p. 831–834 (cf. p. 29).

Ehrfeld, W., V. Hessel et H. Loiwe (2000). *Chemical Micro Process Engineering*. Wiley (cf. p. 6–8, 10, 11, 161).

Erriguible, A., S. Vincent et P. Subra-Paternault (2012). « Numerical investigations of liquid jet breakup in pressurized carbon dioxide: Conditions of two-phase flow in Supercritical Antisolvent Process ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 63, p. 16–24 (cf. p. 94).

Fabre, J. et D. Legendre (2007). *Écoulements diphasiques*. Polycopié de cours Master (cf. p. 147).

Fages, J. et al. (2004). « Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology ». In : *Powder Technology* 141.3, p. 219–226 (cf. p. 34).
Fairbrother, F. et A. E. Stubbs (1935). « Studies in electro-endosmosis. Part VI. The bubble-tube method of measurement ». In : *Journal of the Chemical Society*, p. 527–529 (cf. p. 24).
Fan, Y. et J. Qian (2010). « Lipase catalysis in ionic liquids/supercritical carbon dioxide and its applications ». In : *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 66.1–2, p. 1–7 (cf. p. 30).
Fenghour, A., W. A. Wakeham et V. Vesovic (1998). « The viscosity of carbon dioxide ». In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 27.1, p. 31–44 (cf. p. 165).
Fredrickson, C. K. et Z. H. Fan (2004). « Macro-to-micro interfaces for microfluidic devices ». In : *Lab on a Chip* 4.6, p. 526–533 (cf. p. 54, 59).
Garstecki, P. et al. (2006). « Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction : scaling and mechanism of break-up ». In : *Lab on a Chip* 6.3, p. 437–446 (cf. p. 21).
Goodwin, A. K. (2010). « Conversion of biomass constituents to hydrogen-rich gas by supercritical water in a microchannel reactor ». Thèse de doct. Oregon State University (cf. p. 43, 44, 161).
Goodwin, A. K. et G. L. Rorrer (2010). « Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor ». In : *Chemical Engineering Journal* 163.1–2, p. 10–21 (cf. p. 43).
— (2011). « Modeling of Supercritical Water Gasification of Xylose to Hydrogen-Rich Gas in a Hastelloy Microchannel Reactor ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.12, p. 7172–7182 (cf. p. 43).
Guigues, L. (2002). « Modèles Multi-Échelles pour la segmentation d'images ». Français. Thèse de doct. Université de Cergy-Pontoise : École doctorale science et Ingénierie (cf. p. 65).
Günther, A. et K. F. Jensen (2006). « Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis ». In : *Lab on a Chip* 6.12, p. 1487–1503 (cf. p. 14).
Gutel, T. (2007). « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique ». Thèse de doct. Université Claude Bernard - Lyon I (cf. p. 27).
Harries, N. et al. (2003). « A numerical model for segmented flow in a microreactor ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46.17, p. 3313–3322 (cf. p. 131, 132).
Herrero, M., A. Cifuentes et E. Ibañez (2006). « Sub and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review ». In : *Food Chemistry* 98.1, p. 136–148 (cf. p. 34).
Hessel, V., H. Löwe et F. Schönfeld (2005). « Micromixers: a review on passive and active mixing principles ». In : *Chemical Engineering Science* 60.8–9, p. 2479–2501 (cf. p. 13).

Higbie, R. (1935). « The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure ». In : *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* 31, p. 365 (cf. p. 122, 126, 128, 150).

Ildefonso, M., N. Candoni et S. Veesler (2012). « A Cheap, Easy Microfluidic Crystallization Device Ensuring Universal Solvent Compatibility ». In : *Organic Process Research & Development* 16, p. 556–560 (cf. p. 14, 15, 41).

Irandoust, S. et B. Andersson (1989a). « Liquid film in Taylor flow through a capillary ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28.11, p. 1684–1688 (cf. p. 22, 107).

— (1989b). « Simulation of flow and mass transfer in Taylor flow through a capillary ». In : *Computers & Chemical Engineering* 13, p. 519–526 (cf. p. 20).

Jacquemin, J. (2006). « Etude thermodynamique de liquides ioniques non aqueux ». Thèse de doct. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II (cf. p. 27–29).

Jiang, T. et al. (2003). « Dynamically coating the capillary with 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids for separation of basic proteins by capillary electrophoresis ». In : *Analytica Chimica Acta* 479.2, p. 249–254 (cf. p. 79).

Jung, J. et M. Perrut (2001). « Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 20.3, p. 179–219 (cf. p. 34).

Kashid, M. N. et al. (2005). « Internal Circulation within the Liquid Slugs of a Liquid-Liquid Slug-Flow Capillary Microreactor ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.14, p. 5003–5010 (cf. p. 25).

Keskin, S. et al. (2007). « A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 43.1, p. 150–180 (cf. p. 26, 27).

Khan, S. A. et al. (2004). « Microfluidic Synthesis of Colloidal Silica ». In : *Langmuir* 20.20, p. 8604–8611 (cf. p. 14, 15).

Kim, Y.S. et al. (2005). « Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids ». In : *Fluid Phase Equilibria* 228–229, p. 439–445 (cf. p. 75).

Kobayashi, J., Y. Mori et S. Kobayashi (2005). « Hydrogenation reactions using $scCO_2$ as a solvent in microchannel reactors ». In : *Chemical Communications* 20, p. 2567–2568 (cf. p. 1).

Kreutzer, M. T. et al. (2005). « Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels ». In : *Chemical Engineering Science* 60.22, p. 5895–5916 (cf. p. 24, 68).

Kroon, M. C. (2006). *Combined reactions and separations using ionic liquids and carbon dioxide*. T. 68. 01 (cf. p. 26, 74).

Ladeveze, F. (2005). « Microréacteurs en synthèse chimique : rôle de l'hydrodynamique et effets de la miniaturisation ». PhD Thesis (cf. p. 38).

Lewis, W. K. et W. G. Whitman (1924). « Principles of Gas Absorption. » In : *Industrial & Engineering Chemistry* 16.12, p. 1215–1220 (cf. p. 121, 130).

Luther, S. K. et A. Braeuer (2012). « High-pressure microfluidics for the investigation into multi-phase systems using the supercritical fluid extraction of emulsions (SFEE) ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 65, p. 78–86 (cf. p. 45, 46).

Mae, K. et al. (2004). « Development of a new micromixer based on split/recombination for mass production and its application to soap free emulsifier ». In : *Chemical Engineering Journal* 101.1-3, p. 31–38 (cf. p. 8).
Maharrey, S. P. et D. R. Miller (2001). « Quartz capillary microreactor for studies of oxidation in supercritical water ». In : *AIChE Journal* 47.5, p. 1203–1211 (cf. p. 45, 46).
Marcati, A. (2009). « Génération de particules de polymères à structure contrôlée par la microfluidique ». PhD Thesis. France : Institut national polytechnique de Toulouse (cf. p. 21, 104, 106, 115, 163, 164).
Marre, S., A. Adamo et al. (2010). « Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.22, p. 11310–11320 (cf. p. 38, 40, 42, 64).
Marre, S., C. Aymonier et al. (2009). « Dripping to jetting transitions observed from supercritical fluid in liquid microcoflows ». In : *Applied Physics Letters* 95.13, p. 134105 (cf. p. 45, 46).
Marre, S. et K. F. Jensen (2010). « Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems ». In : *Chemical Society Reviews* 39.3, p. 1183 (cf. p. 35).
Marre, S., Y. Roig et C. Aymonier (2012). « Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 66, p. 251–264 (cf. p. 161).
McCreedy, T. (2000). « Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analytical systems ». In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19.6, p. 396–401 (cf. p. 39).
McDonald, J. C. et al. (2000). « Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) ». In : *Electrophoresis* 21.1, p. 27–40. issn : 0173-0835 (cf. p. 38).
Menz, W., J. Mohr et O. Poul (2001). *Microsystem Technology*. Wiley-VCH (cf. p. 6).
Mitsutoshi, J. (2004). « Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide ». In : *Journal of the Society of Rubber Industry, Japan* 77.8, p. 287–292 (cf. p. 1).
Nalawade, S. P., F. Picchioni et L. Janssen (2006). « Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications ». In : *Progress in Polymer Science* 31.1, p. 19–43 (cf. p. 1).
Nguyen, N. T. et S. T. Wereley (2006). *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. Artech House (cf. p. 8–10).
Oosterbroek, R.E. et al. (2000). « Etching methodologies in oriented silicon wafers ». In : *Journal of Microelectromechanical Systems* 9.3, p. 390–398 (cf. p. 40).
Pashley, R. et Karaman M. E. (2004). *Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons (cf. p. 18).
Pattekar, A. V. et M. V. Kothare (2003). « Novel microfluidic interconnectors for high temperature and pressure applications ». In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 13.2, p. 337 (cf. p. 54).
Peng, D. et D. B. Robinson (1976). « A New Two-Constant Equation of State ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1, p. 59–64 (cf. p. 75).

Pohar, A. et I. Plazl (2009). « Process intensification through microreactor application ». In : *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 23.4 (cf. p. 10).

Qian, D. et A. Lawal (2006). « Numerical study on gas and liquid slugs for Taylor flow in a T-junction microchannel ». In : *Chemical Engineering Science* 61, p. 7609–7625 (cf. p. 20).

Razzaq, T., T. N. Glasnov et C. O. Kappe (2009a). « Accessing Novel Process Windows in a High-Temperature/Pressure Capillary Flow Reactor ». In : *Chemical Engineering & Technology* 32.11, p. 1702–1716 (cf. p. 45).

— (2009b). « Continuous-Flow Microreactor Chemistry under High-Temperature/Pressure Conditions ». In : *European Journal of Organic Chemistry* 2009.9, p. 1321–1325 (cf. p. 43).

Reid, R. C., J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood (1977). *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill (cf. p. 139).

Reverchon, E. (1997). « Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 10.1, p. 1–37 (cf. p. 34).

Rodríguez, H. et J. F. Brennecke (2006). « Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water + Ionic Liquid ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 51.6, p. 2145–2155 (cf. p. 29).

Roig, Y. et al. (2011). « Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals Using Continuous Supercritical Microfluidics ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 50.50, p. 12071–12074 (cf. p. 46).

Roudet, M. et al. (2011). « Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels ». In : *Chemical Engineering Science* 66.13, p. 2974–2990 (cf. p. 130).

Sarrazin, F. (2006). « Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés ». Thèse de doct. Toulouse, France : INP Toulouse (cf. p. 25, 26, 123, 164).

Sarrazin, F. et al. (2008). « Hydrodynamic structures of droplets engineered in rectangular micro-channels ». In : *Microfluidics and Nanofluidics* 5, p. 131–137 (cf. p. 25, 156).

Schneider, T., J. Kreutz et D. T. Chiu (2013). « The Potential Impact of Droplet Microfluidics in Biology ». In : *Analytical Chemistry* 85, p. 3476–3482 (cf. p. 14).

Scurto, A. M., S. N. V. K. Aki et J. F. Brennecke (2003). « Carbon dioxide induced separation of ionic liquids and water ». In : *Chemical Communications* 5, p. 572–573 (cf. p. 75).

Señoráns, F. J. et al. (2001). « Isolation of Antioxidant Compounds from Orange Juice by Using Countercurrent Supercritical Fluid Extraction ». In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49.12, p. 6039–6044 (cf. p. 34).

Sherwood, T. K., R. L. Pigford et C. R. Wilke (1975). *Mass transfer*. McGraw-Hill (cf. p. 126).

Shui, L., J. C. T. Eijkel et A. van den Berg (2007). « Multiphase flow in microfluidic systems - Control and applications of droplets and interfaces ». In : *Advances in Colloid and Interface Science* 133.1, p. 35–49 (cf. p. 12, 13, 123).

Singh, V. V. et al. (2012). « Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors ». In : *International Journal of Electrochemistry* 2012 (cf. p. 30).
Span, R. et W. Wagner (1996). « A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa ». In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25.6 (cf. p. 165).
Spearing, S. M. (2000). « Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS) ». In : *Acta Materialia* 48.1, p. 179–196 (cf. p. 6).
Stoppa, A., J. Hunger et R. Buchner (2009). « Conductivities of Binary Mixtures of Ionic Liquids with Polar Solvents ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 54.2, p. 472–479 (cf. p. 29).
Taha, T. et Z. F. Cui (2004). « Hydrodynamics of slug flow inside capillaries ». In : *Chemical Engineering Science* 59.6, p. 1181–1190. (Visité le 18/01/2014) (cf. p. 24, 25).
Thulasidas, T. C., M. A. Abraham et R. L. Cerro (1995). « Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross section ». In : *Chemical Engineering Science* 50.2, p. 183–199 (cf. p. 24, 68).
Tice, J. D., D. L Adam et F. R. Ismagilov (2004). « Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channel ». In : *Analytica chimica acta* 507.1, p. 73–74 (cf. p. 94, 96).
Tiggelaar, R. M. et al. (2007). « Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips ». In : *Chemical Engineering Journal* 131.1–3, p. 163–170 (cf. p. 38, 40–42, 56, 161).
Tokuda, H. et al. (2005). « Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.13, p. 6103–6110 (cf. p. 29).
Trachsel, F., C. Hutter et P. R. von Rohr (2008). « Transparent silicon/glass microreactor for high-pressure and high-temperature reactions ». In : *Chemical Engineering Journal* 135, Supplement 1, S309–S316 (cf. p. 38, 40–42, 161).
Trachsel, F., B. Tidona et al. (2009). « Solid catalyzed hydrogenation in a Si/glass microreactor using supercritical CO_2 as the reaction solvent ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 48.2, p. 146–153 (cf. p. 41, 55, 64, 161).
Tsaoulidis, D. et al. (2013). « Flow patterns and pressure drop of ionic liquid–water two-phase flows in microchannels ». In : *International Journal of Multiphase Flow* 54, p. 1–10 (cf. p. 15).
Tumarkin, E. et E. Kumacheva (2009). « Microfluidic generation of microgels from synthetic and natural polymers ». In : *Chemical Society reviews* 38.8, p. 2161–2168 (cf. p. 14, 15).
Umbanhowar, P. B., V. Prasad et D. A. Weitz (2000). « Monodisperse Emultion Generation via Drop Break off on a Coflowing Stream ». In : *Langmuir* 16.1, p. 347–351 (cf. p. 18, 94).
Utada, A. S., N. A. Fernandez et al. (2007). « Dripping to Jetting Transitions in co-flowing liquid streams ». In : *Physical Review Letters* 99.9 (cf. p. 18, 19).

Utada, A. S., E. Lorenceau et al. (2005). « Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device ». In : *Science* 308.5721, p. 537–541 (cf. p. 96).

Vandu, C.O., H. Liu et R. Krishna (2005). « Mass transfer from Taylor bubbles rising in single capillaries ». In : *Chemical Engineering Science* 60.22, p. 6430–6437 (cf. p. 15, 128–130).

Verboom, W. (2009). « Selected Examples of High-Pressure Reactions in Glass Microreactors ». In : *Chemical Engineering & Technology* 32.11, p. 1695–1701 (cf. p. 41).

Viçosa, L. A. (2010). « Preparo, caracterização e desempenho de sistemas poliméricos nanoestruturados com ação tuberculostática ». PhD Thesis. UFRJ - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS (cf. p. 2).

Völkel, N. (2009). « Design and characterization of gaz-liquid microreactors ». Thèse de doct. Institut national polytechnique de Toulouse (cf. p. 15, 23).

Wang, H., P. Iovenitti et al. (2001). « Mixing of liquids using obstacles in microchannels ». In : 4590, p. 204–212 (cf. p. 13).

Wang, H., P. Xu et al. (2005). « Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities ». In : *Polymer Degradation and Stability* 87.2, p. 319–327 (cf. p. 161).

Warfvinge (2009/10). *Process Calculations and Reactor Calculations*. P. O. Box (cf. p. 124).

Xu, B. et al. (2013). « Mass transfer behavior of liquid–liquid slug flow in circular cross-section microchannel ». In : *Chemical Engineering Research and Design* 91.7, p. 1203–1211 (cf. p. 123, 133).

Xu, J. H., S. W. Li et al. (2008). « Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping ». In : *Microfluidics and Nanofluidics* 5.6, p. 711–717 (cf. p. 101, 102).

Xu, J. H., J. Tan et al. (2008). « Enhancement of mass transfer performance of liquid–liquid system by droplet flow in microchannels ». In : *Chemical Engineering Journal* 141.1–3, p. 242–249 (cf. p. 131, 132).

Yang, Z. et W. Pan (2005). « Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis ». In : *Enzyme and Microbial Technology* 37.1, p. 19–28 (cf. p. 31).

Yannis, F. (2006). « Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC ». Thèse de doct. Paris 6 (cf. p. 30).

Yue, J., L. Luo et al. (2009). « An experimental study of air–water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels ». In : *Chemical Engineering Science* 64.16, p. 3697–3708 (cf. p. 23).

Yue, J. et al. (2007a). « Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel ». In : *Chemical Engineering Science* 62.7, p. 2096–2108 (cf. p. 9).

— (2007b). « Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flow through a rectangular microchannel ». In : *Chemical Engineering Science* 62.7, p. 2096–2108 (cf. p. 125, 130).

Zhang, X. et al. (2006). « Microreactors as tools for chemical research ». In : *Chimica Oggi/Chemistry Today* 24, p. 43–45 (cf. p. 7–9, 12, 13).

Zhao, C., L. He, S. Z. Qiao et al. (2011). « Nanoparticle synthesis in microreactors ». In : *Chemical Engineering Science* 66.7, p. 1463–1479 (cf. p. 35, 161).
Zhao, C., L. He, S Qiao et al. (2011). « Nanoparticle synthesis in microreactors ». In : *Chemical Engineering Science* 66.7, p. 1463–1479 (cf. p. 14, 15, 21, 44).
Zhao, C. et A. P. J. Middelberg (2011). « Two-phase microfluidic flows ». In : *Chemical Engineering Science* 66.7, p. 1394–1411 (cf. p. 100).
Zheng, B., C. J Gerdts et R. F Ismagilov (2005). « Using nanoliter plugs in microfluidics to facilitate and understand protein crystallization ». In : *Current opinion in structural biology* 15.5, p. 548–555 (cf. p. 14, 15).

Résumé

Développement d'un système micro/millifluidique sous pression pour l'étude et la mesure de propriétés d'écoulement diphasique : Application au binaire CO_2 supercritique - $BMImPF_6$

Ce travail est dédié à l'étude d'écoulement diphasique sous pression en micro et milli-capillaires pour permettre la mesure efficace de propriétés de mélanges sous pression. Dans un premier temps, un montage expérimental comprenant un micro-dispositif pour des applications allant jusqu'à des pressions de 25 MPa a été développé. Ce micro-dispositif à faible coût et transparent, permet la visualisation de l'écoulement grâce à une caméra rapide. Dans un second temps, l'étude du système diphasique du système CO_2 supercritique / liquide ionique (1-Butyl-3-Méthyl-Imidazolium hexafluorophosphate, [BMIm][PF_6]) sous pression est présentée. L'écoulement est réalisé dans des tubes cylindriques de silice de diamètre intérieur de 536 micromètres. Parmi les différents régimes d'écoulements diphasiques, nous nous sommes intéressés aux écoulements périodiques intermittents ou « Taylor flow ». La zone de conditions opératoires couvertes est la suivante : [308 K - 318 K] × [9 MPa - 18 MPa]. Les films de la caméra rapide sont traités par analyse d'image. Le logiciel « μcap2phase » développé pour traiter les films permet d'accéder aux caractéristiques géométriques de l'écoulement (volume et aire de chaque phase, longueur du motif, longueur de la phase dispersée et vitesse de la phase dispersée). Un comportement atypique est observé avec ce binaire. En effet le transfert unidirectionnel du CO_2SC dans le [BMIm][PF_6] induit des changements importants des propriétés physico-chimiques de la phase continue : abaissement de la viscosité (divisée par 10) et augmentation de la masse volumique (multiplié par 1,5). Ces changements impliquent une modification de la forme et de la taille des bulles au cours de l'écoulement. Une importante vitesse de glissement a été identifiée. Elle est générée par la présence d'un film épais de viscosité plus élevée au niveau des parois du capillaire. Un modèle de transfert de matière prenant en compte certaines des observations expérimentales (variations de la taille du film, de la taille des bulles, et des propriétés de la phase continue tout au long du capillaire) a été développé. Ce modèle intégrera dans le futur la tension interfaciale bulle/phase continue et le facteur de forme de la bulle.

Mots clés : Écoulement diphasique, Micro-capillaire, Haute pression, Transfert de matière, Liquide ionique, CO_2, Supercritique, Microfluidique, Analyse d'image.

Abstract

Development of micro/millifluidic system to study and measure two-phase flow properties under pressure : Application to the supercritical CO_2 - $BMImPF_6$ binary.

The present work deals with the study of two-phase flow in micro-capillaries under high-pressure to enhance properties measurement. As a first step, an experimental setup consisting of a micro-device has been developed for microfluidics high-pressure applications ($P < 25$ MPa). The set-up combines good optical access, high-pressure resistance, homogeneous operating conditions, fast process control and detection, and the ability to generate a stable two-phase flow. In the following step, we focused our work on the hydrodynamics features of two-phase flow between supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) and ionic liquid (1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafuorophosphate) ([BMIm][PF_6]) . The two-phase flow system is observed with a high-speed camera. The flow is conducted in silica capillary tubing with inner diameter of 536 micrometers. Among the two-phase flow patterns, ours relates to Taylor flow. The range of operating conditions are : [308 K - 318 K] × [9 MPa - 18 MPa]. An image analysis home-made soft, « μcap2phase », has been developed in order to access to the geometric properties and to the velocities of the dispersed phase from images. The two-phase flow presents an unexpected behaviour. In fact, the unidirectional transfer of SC-CO_2 in [BMIm][PF_6] induces significant changes in physico-chemical properties of continuous phase : viscosity decreases (divided by ten) and density increases (1.5 fold). Due to the wide variations of the continuous phase properties along the capillary, size and shape of the dispersed phase bubbles are simultaneously modified. A significant slip velocity has been identified located between a thick liquid film (at the wall of capillary) and a Taylor flow region (at the center). A mass transfer taking into account some experimental observations (changes in film thickness, in bubble size, and in properties of the continuous phase throughout the capillary) is developed. Further, this model will integrate the interfacial tension between bubbles and continuous phase.

Keywords : Two-phase flow, Micro-capillary, High-pressure, Mass transfer, Ionic liquid, Supercritic, CO_2, Microfluidics, Image processing.