

Intensification des procédés

Laurent Falk (*coordinateur*), Claude de Bellefon, Christophe Gourdon et Christophe Serra

Résumé	Après avoir présenté les enjeux et les grands principes de l'intensification des procédés, cet article décrit un certain nombre d'exemples de recherches et de développements réalisés dans les principaux laboratoires impliqués dans le domaine de l'intensification et associés aux écoles de la Fédération Gay-Lussac. Ces travaux concernent plus spécifiquement : l'étude, la caractérisation et la mise en œuvre des écoulements et des transferts dans les microstructures et systèmes multi-échelles ; la microfluidique pour l'acquisition de données et la synthèse maîtrisée des produits ; le développement de réacteurs-échangeurs pour la maîtrise des réactions exothermiques catalysées ou non ; et le développement de contacteurs et de séparateurs performants.
Mots-clés	Intensification des procédés, développement durable, microfluidique, acquisition de données, nouveaux produits.
Abstract	Process intensification The paper presents the main stakes and features of process intensification, illustrated with several examples of studies carried out in the main research laboratories of the "Fédération Gay-Lussac" engineering schools involved in this topic. These works concern more specifically: the study and characterization of flows and transfers in micro- and multiscales structures; the microfluidic for data acquisition and control synthesis of products; and the development of heat exchanger-reactors for the control of exothermic reactions with or without catalyst.
Keywords	Process intensification, microfluidic, sustainable processes, data acquisition, new products.

L'intensification des procédés consiste, par le développement de méthodes, techniques et appareils adaptés, à concevoir des procédés plus compacts et plus économiques, dont la capacité de production est de plusieurs fois supérieure à celle d'un procédé conventionnel. Cette définition se résume de manière très synthétique par « faire plus avec moins ». L'intensification s'inscrit dans un contexte de développement durable et répond donc aux enjeux suivants :

- *environnementaux*, par la mise au point de procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants, et moins polluants ;
- *économiques*, grâce essentiellement à la miniaturisation qui permet de réduire l'intensité capitalistique des procédés (volume des installations et des bâtiments), de diminuer la durée et donc le coût des phases de conception (tests à haut débit) et d'extrapolation (par la technique d'extrapolation en nombre ou « numbering-up »). L'intensification est génératrice de nouveaux modèles de coûts (production sur place et à la demande, diminution des stocks, flexibilité par l'assemblage de modules) ;
- *sociétaux*, provenant des avantages techniques et économiques qui contribuent à la compétitivité de l'industrie chimique. La diminution des étapes de conception et d'industrialisation accélère la mise sur le marché de nouvelles molécules et de nouveaux produits. Les technologies intensifiées permettent de réaliser des produits de meilleure qualité ou même de nouveaux produits plus techniques.

Les objectifs applicatifs ci-dessus ne sont pas fondamentalement différents de ceux du génie des procédés en général, mais ils se présentent dans un contexte qui a évolué. Ainsi ces objectifs répondent à des enjeux sociétaux *nouveaux* et *intégratifs* liés au développement durable. Le chercheur et l'ingénieur de génie des procédés ne peuvent plus dissocier les performances techniques des impacts environnementaux,

ni oublier les aspects économiques des procédés. Ces travaux s'inscrivent également dans un contexte sociologique nouveau où les notions de rapidité et de flexibilité sont synonymes de performance (traiter plus d'information, développer plus rapidement un procédé, produire plus, accéder plus vite au marché). Le développement des microréacteurs catalytiques pour effectuer des *tests à haut débit* (rapides et en systèmes parallèles) de formulation et de conditions opératoires constitue un secteur phare dans ce domaine. L'idée d'intensification des procédés est également fortement liée à la technologie de systèmes microstructurés qui ouvre parallèlement de nombreuses perspectives pour l'élaboration de *nouveaux produits* (en particulier particules, capsules, etc.), dont la taille et la morphologie peuvent être contrôlées grâce à la microfluidique.

Principes

Les *moyens d'action* de l'intensification portent tant au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique :

- *L'intensification par miniaturisation* constitue l'une des voies qui connaît le plus fort développement. Les procédés de transformation de la matière et de l'énergie font intervenir de multiples phénomènes couplés à différentes échelles spatiales et temporelles. Les processus les plus lents ont les temps caractéristiques les plus élevés, ce qui traduit l'influence des phénomènes limitants. En pratique, ces limitations peuvent être partiellement levées par une intensification des transferts obtenue en dégradant un surplus d'énergie mécanique, mais cette forme d'intensification reste toutefois limitée. Ainsi pour augmenter d'un facteur 2 le transfert thermique dans une cuve agitée, il faut dépenser une puissance mécanique environ quinze fois plus importante. Une autre solution consiste à augmenter considérablement

les surfaces spécifiques de transfert en diminuant la taille caractéristique de l'écoulement. Grâce au développement considérable des microtechniques, on peut réaliser des microréacteurs de très faibles dimensions de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de millimètres. Les transferts de chaleur et de matière ainsi que les processus de mélange entre fluides réactifs sont particulièrement accélérés du fait de la très faible dimension des canaux [1]. En contrôlant mieux les conditions d'écoulement et de transfert, les réactions secondaires parasites peuvent être supprimées, permettant ainsi d'obtenir des produits de très grande pureté avec une grande sélectivité. Ces objets offrent de nouvelles possibilités pour les procédés de transformation en permettant une intensification sélective des processus physiques et chimiques : nouvelles voies de synthèse produisant moins d'effluents non valorisables, sécurisation d'installations à risque [2-3], diminution des taux de solvant, etc.

- *L'intensification par action sur les régimes spatio-temporels de fonctionnement* afin de modifier les couplages réaction/transfert [4], qui conduit aux réacteurs appelés « multifonctionnels », où dans une zone unique ou dans une zone différente du même équipement, on opère simultanément ou séquentiellement des opérations de réaction et de séparation.

- *L'intensification par apport d'énergie au système* dans laquelle on joue sur les modes d'apport, la localisation, la nature de l'énergie ou de la dissipation.

Dans l'ensemble de ces moyens d'action, la structure géométrique interne et externe de l'appareil joue un grand rôle, puisqu'elle permet un meilleur pilotage local des phénomènes par le contrôle des conditions d'écoulement, de transfert de chaleur (d'énergie) et de matière. C'est là une problématique importante de l'intensification qui conditionne la possibilité d'extrapolation à des procédés de grandes capacités.

L'intensification étant étroitement liée à la miniaturisation, il y a là une *innovation* potentielle très importante : celle d'extrapoler par multiplication et parallélisation, et non plus par augmentation d'échelle. Cette notion de parallélisation idéale, qui requiert une équidistribution parfaite des débits entre les échelles élémentaires [5], induit que si les conditions optimales de fonctionnement sur un élément peuvent être déterminées en laboratoire, alors les conditions de fonctionnement du réacteur industriel sont identiques. Cela sous-tend la révision complète de la méthodologie classique du génie des procédés (« voie royale »), où l'on procède par étapes (détermination des cinétiques intrinsèques chimiques et physiques, qualification des transferts couplés, etc.), de manière à construire un modèle permettant l'extrapolation par calcul. En réalité, l'imbrication d'échelles multiples dans des structures de grandes tailles crée de nouveaux couplages fonction de la dimension du système.

Les études menées par les laboratoires de recherche en relation avec les écoles de la Fédération Gay-Lussac dans le domaine de l'intensification concernent donc plusieurs points suivant les domaines auxquels ils se rattachent :

• **Microfluidique et caractérisation des phénomènes de transport et de transfert dans les microstructures**

Le but est d'étudier et de comprendre les écoulements (microfluidique) et les processus locaux de transport, de transfert, de mélange et de réaction dans les systèmes micro- et millimétriques. La maîtrise des forces capillaires à ces échelles est également un élément important qui conditionne l'amélioration des contacts gaz-liquide. Les

travaux associent études expérimentales et études de simulation fine des processus couplés.

• **Mise en œuvre des principes physiques pour la conception d'équipements microstructurés**

À partir des processus identifiés dans l'étape précédente, il s'agit ici de mettre en œuvre des processus couplés (hydrodynamique, de transfert de chaleur et de matière) dans des équipements dont l'échelle géométrique de structuration choisie confère des propriétés spécifiques pour diverses applications. La structuration du volume réactionnel offre ainsi :

- la conduite de réactions potentiellement explosives dans des conditions de pression et de température dangereuses en réacteur traditionnel. Le rapport surface/volume élevé offert par la microstructuration permet en effet le piégeage des radicaux « excédentaires » à la paroi, évitant ainsi le développement incontrôlé des réactions en chaînes ;
- des tests de catalyseurs ou des études de réactions ou de cinétiques, avec une quantité de matière très faible, ce qui est intéressant à la fois pour des raisons de sécurité, d'environnement et de coût. Ces « lab tools » seraient à la réaction ce que les μ -TAS (« micro total analysis systems ») sont à l'analyse chimique ;
- l'étude d'un procédé sur un élément structuré, l'unité étant construite par « empilement » de structure unitaire ;
- la conduite de procédés nécessitant des dynamiques très rapides (piégeage de réaction, changement de température rapide...), grâce à la très faible inertie des microréacteurs ;
- la construction d'unités de production très compactes et/ou miniaturisées pour la génération d'énergie (systèmes embarqués) ou pour la production délocalisée plus proche de l'utilisateur final ;
- la conduite de réactions et d'opérations physico-chimiques permettant de produire des produits présentant des propriétés d'usage spécifiques (synthèse de particules par précipitation, émulsification, encapsulation dont on contrôle précisément la distribution granulométrique ou d'autres propriétés spécifiques).

• **Multi-échelles et extrapolation**

Le principe de la parallélisation connu sous le terme de « numbering-up » reste pertinent, pourvu qu'il ne conduise pas à un nombre prohibitif de plaques ou de canaux à disposer en parallèle. Une fois un dessin optimisé à l'échelle pilote de quelques kg/h (diamètre hydraulique millimétrique), il convient donc, avant parallélisation, de procéder à une montée en échelle (centimétrique) qui permette d'atteindre un facteur 10 ou 100 sur les débits sans trop dégrader les performances, le facteur 1 000 n'étant ensuite accessible que par la parallélisation.

• **Méthodologie de l'intensification**

Microfluidique

Conception et caractérisation d'échangeur-réacteur à structure multi-échelles

Pour de nombreuses applications dans des canaux microstructurés, l'utilisation de systèmes de distribution de fluide devient indispensable pour assurer des temps de passage identiques dans tous les canaux du réacteur (principe du numbering-up).

Si un nombre N de canaux est nécessaire pour traiter un débit global donné, il est possible de mettre en parallèle ces canaux de multiples façons suivant au moins quatre échelles, la première étant le canal élémentaire. On

considère ainsi un nombre n_i de canaux parallèles sur une plaque (2^e échelle), un nombre n_j de plaques empilées constituant ainsi un module (3^e échelle), puis un nombre n_k de modules mis en parallèles (4^e échelle). Pour un tel agencement, il est nécessaire de concevoir des distributeurs et des collecteurs avec une géométrie adaptée pour assurer l'équipartition des débits dans chaque élément. L'étude théorique et les validations expérimentales associées [6] ont montré que cette égalité de débit dépend du mode d'arrangement des canaux entre eux et de la géométrie des distributeurs-collecteurs (figure 1). Le modèle théorique est basé sur un modèle hydrodynamique résistif simple qui permet d'identifier les règles de base de bon dimensionnement d'un système de canaux parallèles. Au-delà du problème de dimensionnement, cet outil a été exploité pour étudier la robustesse d'une telle structure multi-échelles face à des problèmes de bouchage partiel des microcanaux. La répartition du fluide au sein de la structure, suite à un bouchage, semble répondre à un « principe de solidarité » qui redistribue uniformément le fluide sur l'ensemble des échelles. La quantification de ces effets permet d'identifier des outils de diagnostic d'un tel bouchage ainsi que des stratégies pour y répondre sans détériorer la performance du système. Les résultats les plus récents, liés à l'étude des temps de passage dans la structure, montrent la complexité que peuvent représenter les structures multi-échelle dès lors que les transferts de matière et de chaleur sont pris en compte. Il apparaît que les règles de dimensionnement optimal sont totalement bouleversées lorsque ces phénomènes sont couplés à des réactions.



Figure 1 - Visualisation de l'écoulement dans un réseau de canaux parallèles en vue de la détection des effets de maldistribution.

Conception, modélisation, optimisation et fabrication de composants structurés multi-échelles

Un nouveau concept de contacteur possédant des propriétés intéressantes pour le mélange de fluides (y compris des poudres coulantes), et pour l'échange thermique entre fluides a été proposé. De ce fait, il est particulièrement adapté pour des réacteurs chimiques dans lesquels le contrôle de la température ainsi que la façon dont les réactifs sont mis en contact jouent un rôle important, mais aussi pour le mélange ou le pré-mélange ou l'homogénéisation de fluides ou poudres difficiles à mélanger. La caractéristique principale est d'ordre géométrique. Le principe de base est l'entrelacement, l'enchevêtrement de réseaux de canaux dans lesquels circulent les fluides (figure 2). Chaque fluide circule dans un réseau arborescent formé par divisions successives de la canalisation d'entrée de ce fluide, jusqu'à atteindre des canaux d'environ 1 mm de diamètre.

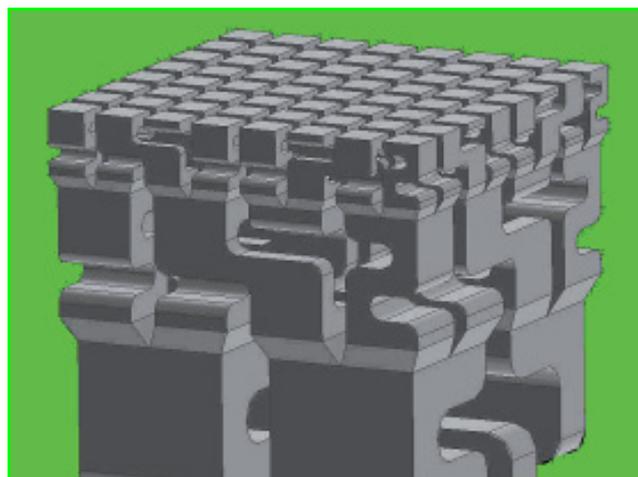


Figure 2 - Vue 3D d'un mélangeur basé sur le concept de canaux divisés et entrelacés.

Les branches des réseaux correspondant aux différents fluides sont entrelacées de telle sorte que chaque filet de fluide partage avec les filets voisins des autres fluides une paroi solide de grande surface spécifique (surface par unité de volume). Cette paroi permet un échange thermique intensifié à la fois du fait de la surface spécifique importante, mais aussi du fait des effets de promoteur de turbulence provoqués par la tortuosité des canaux. Le mélange de deux ou plusieurs fluides est réalisé par simple suppression des parois séparatrices entre les canaux appropriés, une fois atteint un niveau de division élevé. À partir de l'entrelacs le plus finement divisé, les canaux des différents fluides s'écoulent vers la sortie du dispositif subissent une « recombinaison » et un « délaçage » qui sont des opérations géométriquement inverses de celles décrites précédemment, et qui ont pour but de rassembler les filets de fluide de même nature et d'aboutir à une seule canalisation de sortie pour chacun des fluides. Une méthodologie de conception et de dessin CAO (« conception assistée par ordinateur ») de cette géométrie a été développée. La fabrication de prototypes de ces composants de géométrie 3D est effectuée par stéréolithographie qui permet de fabriquer des objets de géométrie complexe en polymère, métal ou céramique.

La microfluidique pour l'acquisition de données

La révision des conditions opératoires impose d'acquérir de nouvelles données thermocinétiques dans des conditions inaccessibles par batch et donc selon des modes en rupture également avec les outils traditionnels. L'outil microfluidique en continu s'impose désormais comme l'un des outils d'intensification de l'acquisition des données les plus pertinents et a l'avantage de préfigurer dès la paillasse les conditions opératoires du procédé final, accélérant ainsi le passage à l'industrialisation.

Outre l'aspect acquisition de données, les outils microfluidiques ouvrent des voies d'accès à de nouveaux produits.

Les microréacteurs sont devenus un outil clé pour l'acquisition de l'information pertinente avant le passage à l'échelle pilote car ils offrent la possibilité de réaliser un grand nombre d'expériences à partir d'une quantité très faible de produit, et une très bonne maîtrise des écoulements et des transferts (matière et chaleur).

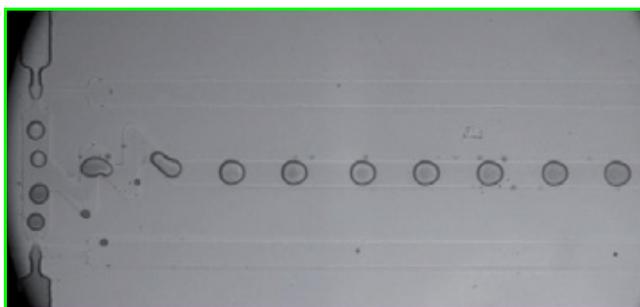


Figure 3 - Suivi du mélange interne après la coalescence de deux gouttes de concentrations différentes.

Dans de tels systèmes, il est alors possible de mettre en place des systèmes de mesures chimiques optiques (Raman, UV, proche infrarouge – NIR) ou thermiques (microcalorimétrie, caméra thermique), couplés à de la microscopie. En régime permanent, l'information est obtenue en intégrant le signal à une position donnée (donc à un temps donné, car la variable spatiale se substitue à la variable temporelle).

Ces technologies permettent ainsi la mise en place d'expériences préliminaires, sur de petites quantités de produits [7-9] (figure 3). Ces expériences préliminaires servent alors de guide (« go/nogo ») sur l'information nécessaire à obtenir pour dimensionner l'appareil final. Il est ainsi possible de déterminer quel est le niveau de dégagement de chaleur obtenu, les ordres de grandeur de la cinétique, ainsi que l'apparition de réactions secondaires indésirables (et souvent ignorées par le protocole batch). Dans un second temps, une fois le domaine expérimental et les principaux phénomènes identifiés, une acquisition plus précise peut être mise en place dans le même type d'outils.

Émulsions microfluidiques pour la synthèse de particules de polymères microstructurées

Une forte compétence a été développée dans la synthèse et la caractérisation de particules de polymères microstructurées, de taille comprise entre quelques micromètres et plusieurs centaines de micromètres, à partir d'émulsions microfluidiques. Par particules de polymères microstructurées, on entend des particules de polymères dont l'arrangement ou la

répartition des phases polymères en présence montre une structuration à l'échelle micrométrique. Par émulsions microfluidiques, on entend des dispersions liquide-liquide dont au moins l'une des phases est constituée de microgouttes polymérisables. Ces émulsions sont générées grâce à des systèmes microfluidiques dont l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre de la centaine de micromètres [10-12]. L'idée maîtresse de ce projet est d'utiliser les potentialités de ces systèmes microfluidiques quant à la génération de microgouttes monodisperses (coefficient de variation typiquement inférieur à 5 %), leur manipulation individuelle, et enfin leur coalescence et scission contrôlées, pour synthétiser des particules de polymères microstructurées.

Plusieurs dispositifs microfluidiques à flux co-courants, basés sur l'utilisation de capillaires de très faible diamètre (50-150 μm), ont été mis au point pour la génération d'émulsions polymérisables simples, binaires ou doubles (figure 4). La fabrication de ces dispositifs est simple et ne requiert aucun environnement particulier. Une fois générées, ces émulsions sont polymérisées par irradiation UV ou thermiquement pour donner naissance à une très grande variété de particules microstructurées de taille, distribution en taille, composition et morphologie contrôlées (figure 5).

Réacteurs

Une grande partie des travaux de recherche dans les laboratoires concernent les réacteurs chimiques, dont trois grands types sont actuellement développés : les réacteurs échangeurs, les réacteurs catalytiques et les réacteurs de polymérisation.

Réacteurs échangeurs

Dans la panoplie de ressources technologiques, l'échangeur-réacteur multifonctionnel occupe une place privilégiée, dans la mesure où l'innovation a consisté ici à détourner la technologie compacte d'échangeur à plaques, éprouvée industriellement pour le transfert thermique et donc bien connue des utilisateurs, en ayant le souci d'établir des règles de conception et de dimensionnement [13-14].

Dans les technologies qui nous intéressent, l'accent est mis sur des rapports surface/volume qui conduisent nécessairement à une relative miniaturisation des volumes

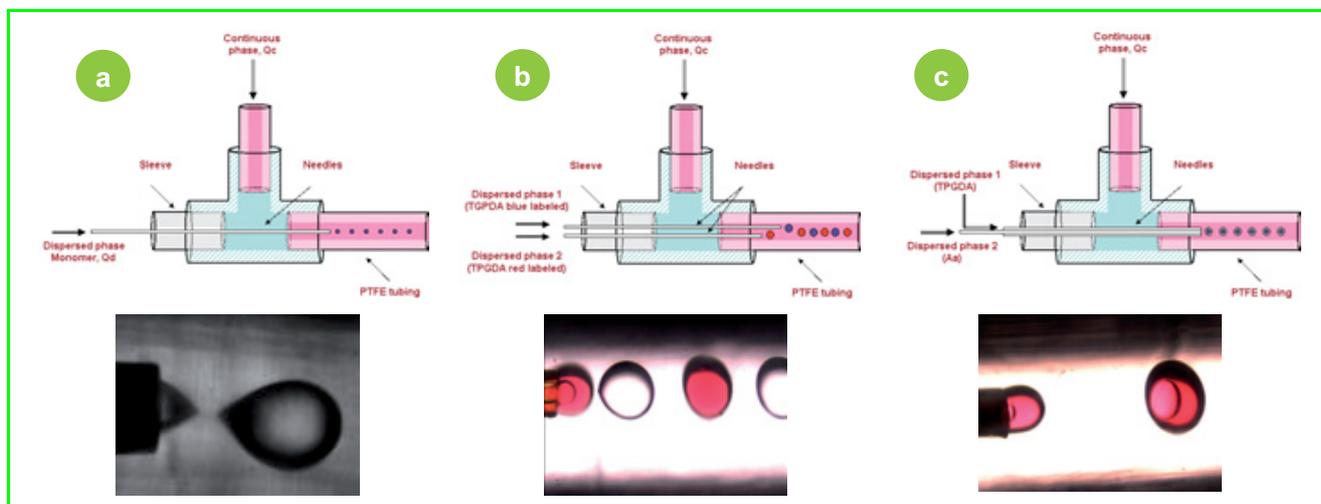


Figure 4 - Schémas de principe des différents systèmes à flux co-courants utilisés pour la génération d'émulsions (a) simple, (b) binaire et (c) double, et les images optiques des gouttelettes générées (en bas).

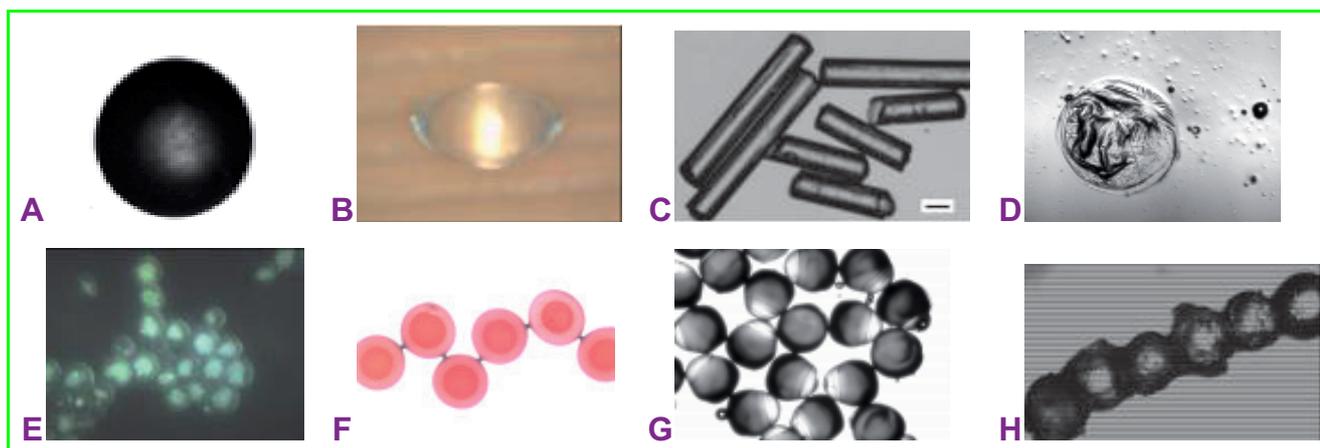


Figure 5 - Exemples de particules de polymères synthétisées : billes (A), particule sphérique à déformation anisotropique (B), bâtonnets (C), capsules (D), particules composites organique-inorganique (E), particules cœur-écorce (F), particules janus (G), collier de perles de polymère (H).

réactionnels, dans lesquels on a désormais à faire face à des régimes d'écoulement plutôt laminaires, voire transitionnels. Les verrous scientifiques sont alors les suivants :

- Comment garantir le caractère piston de l'écoulement en régime laminaire ?
- Comment assurer des cinétiques rapides de mélange et d'échange thermique sans avoir recours à la turbulence ?

On va donc rechercher comment le chaos, l'intermittence ou les conditions de paroi permettent d'accélérer les taux de disparition des gradients de scalaires (concentration, température). Notre préoccupation est de proposer des dessins originaux de canaux ou d'internes de façon à reproduire les champs de vorticités de l'écoulement propices aux cinétiques (de micro- et macromélange) recherchées. Les canaux ondulés permettent ainsi de créer des vortex de Dean extrêmement favorables à l'intensification des transferts et du mélange, même en régime laminaire. Parmi les autres verrous scientifiques, la question de l'extrapolation en est un à part entière. Appliqué à la technologie spécifique d'échangeur-réacteur, le principe de la parallélisation connu sous le terme de numbering-up reste pertinent pour une dizaine de plaques en parallèle. Pour parvenir à des débits plus importants, l'extrapolation d'échelle doit être faite de manière judicieuse afin de ne pas trop dégrader les performances d'échange de chaleur. À l'heure actuelle, nous sommes en train d'étudier, avec l'appui de mécaniciens des fluides, des dessins de canaux en 3D capables d'assurer des conditions chaotiques de l'écoulement qui, à l'extrapolation, permettent de maintenir l'intensification des transferts (chaleur et quantité de mouvement) recherchée (figure 6).

Le choix des matériaux et les contraintes d'élaboration (mise en forme, assemblage, traitement de surfaces) sont également cruciaux, les risques d'encrassement et de corrosion étant amplifiés de par les très grands rapports surface/volume. Ce choix doit être cependant également guidé par les contraintes de transfert thermique attendu. Or les

appareillages de production en chimie fine sont en majorité réalisés à base d'acier inoxydable, d'émail et/ou de verre. Ces matériaux classiques peuvent être sources de limitations dans l'optique d'une intensification de par leurs propriétés physiques et de tenue à la corrosion. Dans certains cas de chimies très réactives, il peut être intéressant de faire appel à d'autres types de matériaux, comme par exemple le carbure de silicium (SiC) qui offre des propriétés thermiques et de résistance chimique tout à fait exceptionnelles. En effet, les propriétés physiques du SiC, sa très forte conductivité thermique (170 W/m.K à l'ambiante, mais aussi dans une large gamme de températures) et sa résistance sous environnement corrosif prédisposent ce matériau pour des applications dans le domaine de la chimie intensifiée. Une nouvelle conception de réacteur-échangeur à plaques en SiC a été développée, en collaboration avec Boostec, une PME spécialiste du SiC. Un premier prototype a permis de réaliser avec succès quelques tests de faisabilité sur des réactions d'intérêt pour le compte de partenaires industriels (figure 7).

Le choix du matériau intervient aussi dans les questions de sécurité. De manière qui peut paraître contradictoire de prime abord, on a besoin d'avoir des matériaux à la fois aptes à évacuer rapidement l'exothermie des réactions pour éviter l'emballement du milieu réactionnel, mais aussi capables de l'absorber efficacement pour éviter de propager le risque à l'extérieur de l'appareil. Cet état de fait est en partie piloté par les phénomènes de conduction instationnaire, régis par une loi du type $b\sqrt{t} \approx Cte$, où b désigne l'effusivité⁽¹⁾ du matériau ($b = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot C_p}$). Plus l'effusivité est grande, plus le matériau impose à la fois sa température et sa dynamique au milieu qui est à son contact. La comparaison des valeurs des effusivités de divers matériaux standards, rappelées dans le tableau 1, montre tout l'intérêt d'un matériau tel que le SiC.

Le principe même de l'échangeur-réacteur offre alors des perspectives séduisantes d'assemblage de plaques réalisées en divers matériaux de façon à pouvoir répondre



Figure 7 - Réacteur-échangeur à plaques en SiC (prototype).

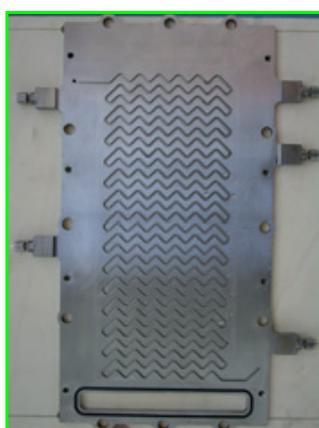


Figure 6 - Plaque d'écoulement constitutive d'un réacteur-échangeur en SiC (prototype).

Tableau I - Comparaison des valeurs des effusivités de divers matériaux standards.

Matériau	SiC	Acier	Verre
b ($J.s^{-1/2}.m^{-2}.K^{-1}$)	20 000	8 000	1 500

aux exigences de sécurité, aussi bien sur le plan de la dynamique que sur celui de l'inertie thermique.

Réacteurs catalytiques

Les réacteurs microstructurés polyphasiques présentent des structurations à l'échelle de quelques micromètres pour l'expérimentation de laboratoire, et à terme, pour l'intensification des procédés catalytiques stationnaires ou embarqués.

La simple réduction des dimensions spatiales d'un milieu réactif peut donc rendre non limitants certains phénomènes physiques vis-à-vis de la réaction chimique catalysée. Cette conclusion est la motivation principale pour l'intensification des procédés par utilisation de réacteurs structurés à l'échelle de quelques millimètres (mésostructuration), ou inférieure au millimètre (microstructuration). La chimie catalysée ou non, débarrassée ainsi des processus physiques limitants, revient au centre du procédé. Dès lors, l'amélioration de cette chimie conduirait directement à l'amélioration du procédé. Ce rêve, formulé plutôt par la communauté du génie chimique, n'est cependant traduit dans la réalité industrielle que pour un nombre extrêmement réduit d'exemples (synthèse de chimie fine chez Merck, oxydation sélective du propène chez Degussa...). Cependant, toutes les grandes entreprises de la chimie ont développé soit en interne, soit en collaboration, des recherches dans ce sens.

Dès 1999, la conception, la caractérisation et le fonctionnement de composants microstructurés pour des applications en réactions polyphasiques ont été entrepris [15-17]. N'ayant pas mission à intégrer des compétences en fabrication de composants microstructurés, un partenariat régional et international a été développé avec des équipes spécialisées comme l'Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM), le Central Research Laboratory de Londres, le Forschung Zentrum Karlsruhe (FZK) et le CEA-LETI de Grenoble. Les enjeux scientifiques et technologiques spécifiques des réacteurs microstructurés catalytiques concernent les points suivants :

- enduction de catalyseur solide en couche mince,
- contrôles et mesures adaptés aux très faibles débits et aux faibles volumes,
- démonstration des performances comme outils de laboratoire,
- démonstration comme outil de production.

Microréacteur G/S pour la génération d'hydrogène

Cette étude menée en collaboration avec le Laboratoire des Procédés en milieu granulaire de l'École des Mines de Saint-Étienne et le CEA-LETI de Grenoble vise à mettre en œuvre des microréacteurs en silicium, initialement conçus pour des applications en biologie, dans une réaction catalytique permettant de produire de l'hydrogène. La réaction choisie est la déshydrogénation du méthylcyclohexane. Les défis relevés pour cette étude ont concerné plusieurs points : le dépôt de catalyseur sur la microstructure, le chauffage du réacteur, la connectique du réacteur, et la mesure de la production chimique.

Dans le cadre du projet européen KEMICC, un contacteur gaz-liquide microstructuré a été conçu en utilisant le concept des réacteurs à film tombant en partenariat avec l'IMM (figure 8). Ce contacteur devait répondre aux contraintes de la chimie proposée – les hydrogénations catalytiques asymétriques –, c'est-à-dire des temps de séjour d'au moins quelques minutes, un encourt de réactifs faible (dizaine de μg) pour des liquides de type solvant organique et dans une gamme de pression large (1 à 5 MPa). Le dispositif retenu propose un film liquide tombant guidé par un microcanal de section largeur x profondeur 300 x 100 μm gravé sur un cylindre en acier. Grâce à cet enroulement, une longueur du canal de 50 cm est atteinte pour un volume réactionnel de 13 μL . Cette longueur associée à un angle de chute du film liquide de 27° conduit à un temps de séjour du liquide de 3 min pour un liquide très peu visqueux tel que le méthanol pour un encombrement réduit. Pour des opérations sous hydrogène, le cylindre est placé dans un compartiment en acier. Les systèmes d'introduction et de sortie du liquide ont fait l'objet d'une conception particulière pour éviter la formation de gouttes.



Figure 8 - Microcontacteur gaz-liquide à film tombant.

Le travail a porté sur l'évaluation de ce dispositif pour des hydrogénations asymétriques. Les critères cibles ont généralement été atteints avec en particulier des tests réalisés avec 0,1 μg de catalyseur.

Microcontacteur gaz-liquide et gaz-liquide-solide à grille microstructurée

Dans le cadre du projet européen KEMICC, un microcontacteur à grille a été conçu en partenariat puis fabriqué par des partenaires anglais du projet (CRL). Le dispositif comporte deux cavités de 100 μL de volume et de 100 μm de profondeur, séparées par une feuille de nickel comportant des trous de 5 μm avec un taux d'ouverture de 20 % – soit, à titre anecdotique, 2 225 000 ouvertures (figure 9). Il permet un contact entre deux phases fluides, gaz-liquide ou liquide-liquide, sans mélange, les forces capillaires s'exerçant au niveau des ouvertures étant suffisamment fortes pour permettre une régulation des pressions dans les deux cavités. La faible épaisseur du film liquide (100 μm) alliée à une aire d'interface importante (environ 2 000 m^2/m^3) doit potentiellement conduire à un transfert efficace des réactifs. Un système de vannes permet d'opérer en système ouvert ou fermé sur le liquide, ce qui offre une gamme de temps de séjour très large (de 30 s à 2 h) et permet d'étudier des réactions très variées.

L'un des objectifs a été d'évaluer ce dispositif pour des réactions gaz/liquide et gaz/liquide/solide [15]. Les caractéristiques de transfert gaz/liquide du réacteur ont été déterminées via la mise en œuvre de la réaction d'hydrogénation de l' α -méthylstyrène. Le coefficient volumétrique de transfert externe G/L + L/S ($K_L a$) est de l'ordre de 2 à 3 s^{-1} , donc plutôt meilleur que les autoclaves « classiques » de laboratoire. Le réacteur a pu être mis en œuvre avec succès dans les applications suivantes :

- l'hydrogénation asymétrique (G/L) du Z-acétamidocinnamate de méthyle catalysée par un complexe du rhodium ;

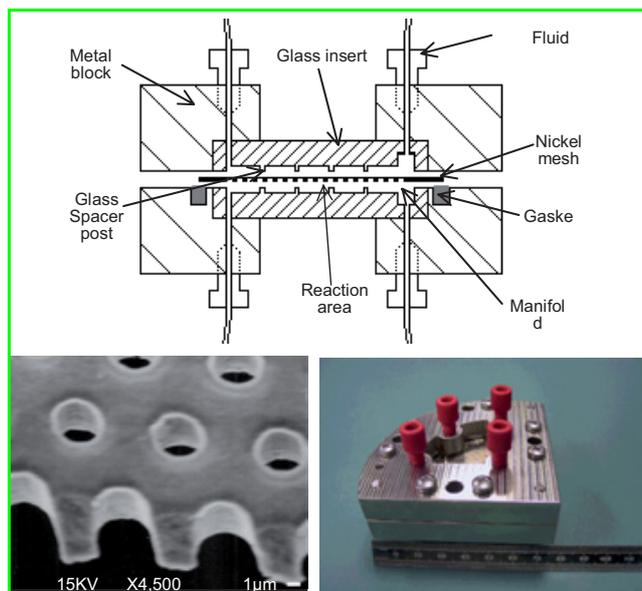


Figure 9 - Dessin en coupe du dispositif et photographies montrant la feuille de nickel microstructurée et le contacteur monté et équipé des connectiques.

l'objectif était de tester une variété de ligands du rhodium (voir le paragraphe « hydrogénation asymétrique ») ;

- l'hydrogénation asymétrique (G/L/S) du pyruvate d'éthyle catalysée par du $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modifié par des inducteurs chiraux ; l'objectif était de montrer qu'il est possible de tester une variété d'inducteurs chiraux en continu et sans qu'il soit nécessaire de démonter le réacteur.

Ce réacteur est, à notre connaissance, l'un des seuls microréacteurs qui permettent de mettre en œuvre des réactions G/L/S, et le seul à pouvoir opérer à de fortes pressions (4,5 MPa). Il permet d'étudier des systèmes catalytiques variés avec une très faible consommation de réactifs et/ou catalyseurs (10 µg).

Microcontacteur gaz-liquide « in silico » : vers les hautes pressions et températures

Il s'agit d'examiner les possibilités de structuration d'un réacteur d'oxydation gaz-liquide afin d'en augmenter le rendement, de limiter les risques d'explosion, et d'étendre le domaine d'investigation expérimentale au laboratoire. Cette étude est effectuée en partenariat avec le LETI, qui fournit des microstructures en silicium dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de la centaine de micromètres. La réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone (« olone »), intermédiaires dans la chaîne nylon, a été utilisée pour cerner les conditions expérimentales dans lesquelles seront réalisés les premiers tests. Les microstructures en silicium sont réalisées de telle manière à :

- stabiliser l'interface gaz-liquide par le jeu des forces capillaires,
- contrôler rigoureusement la température du milieu,
- assurer une expérimentation en toute sécurité,
- offrir une surface suffisante pour favoriser la recombinaison des radicaux responsables de l'explosion du mélange gazeux dans les conditions d'un réacteur macroscopique utilisé au-delà de la limite d'explosivité.

Les deux premières générations de microcomposants ont été conçues sur le principe du contacteur à film dans

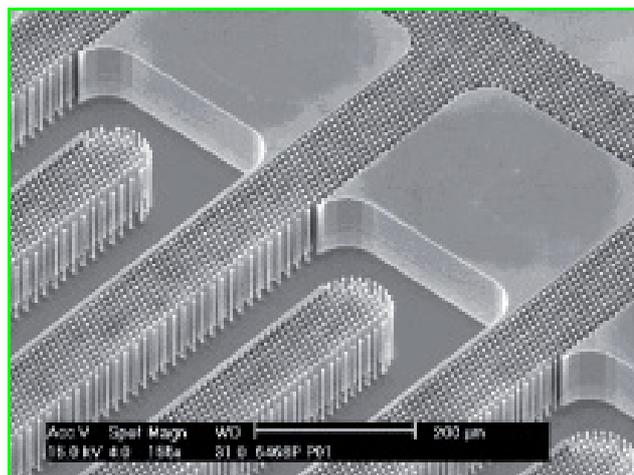


Figure 10 - Canaux structurés (gravure silicium) pour le contact gaz-liquide.

lequel les phases gaz et liquide s'écoulent parallèlement dans des canaux (taille caractéristique transversale : 100 µm) gravés dans le silicium (figure 10). Ces canaux sont recouverts d'une plaque de pyrex scellée qui assure l'étanchéité du composant. La stabilisation de l'interface repose sur la bonne utilisation des forces capillaires qui sont prédominantes à ces faibles dimensions. Les ménisques d'interface se stabilisent soit au niveau de piliers verticaux (génération 1, figure 11), soit sur une grille perforée de micro-ouvertures (génération 2) à l'image des réacteurs type « mesh ». En ce qui concerne les composants de génération 1, l'expérience a montré que le traitement hydrophobe de la surface interne des canaux fluidiques permet d'orienter efficacement l'écoulement de solution aqueuse jusqu'à des débits voisins de 100 µL/min. La nécessité de trouver un traitement de surface adapté aux fluides organiques limite actuellement l'utilisation de ces réacteurs. Une nouvelle génération de composants silicium a été conçue au laboratoire puis réalisée par le CEA-LETI.

Parallèlement aux travaux expérimentaux [17], une partie des activités de recherche concerne la validation de la mécanique des fluides numériques (MFN) comme outil d'aide à la conception de réacteurs microstructurés multiphasiques. Les calculs de validation ont montré une bonne adéquation entre la théorie et les résultats numériques, notamment en ce qui concerne le temps d'établissement des forces capillaires et la différence de pression capillaire de part et d'autre des interfaces gaz-liquide. La simulation de l'écoulement d'eau dans les composants de première génération a elle aussi donné des résultats satisfaisants et s'avère comparable aux observations expérimentales en termes de répartition des

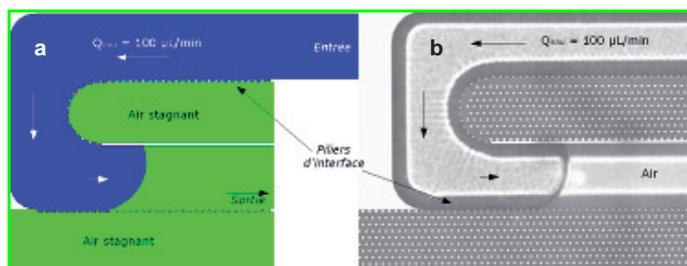


Figure 11 - Écoulement d'eau dans les composants de première génération. Comparaison simulation de mécanique des fluides numériques MFN (a) et expérience (b).

phases et de vitesse de progression dans les canaux, comme le montre la *figure 11*.

Récemment, un composant de ce type a été testé pour la réaction d'oxydation du cyclohexane à 200 °C sous 2 MPa, avec un régime d'écoulement de Taylor relativement stable. Les composants en silicium étant généralement réservés soit à des applications en sciences de la vie, soit aux réactions gaz-solide, ce résultat constitue, à notre connaissance, une *première mondiale* pour les réactions gaz-liquide.

Le diagramme de la *figure 12* montre que l'on peut par simple visualisation optique du composant suivre l'évolution de la réaction chimique se déroulant à 200 °C sous environ 3 MPa de pression totale, et avec une phase gaz composée d'un mélange hydrocarbure/oxygène en quantité comparable et donc en plein milieu de la zone d'explosivité. Ce composant sur silicium présentant un canal de 300 µm de section permet ainsi d'examiner la chimie de l'oxydation du cyclohexane dans des conditions extrêmes, à faibles coûts et en toute sécurité.

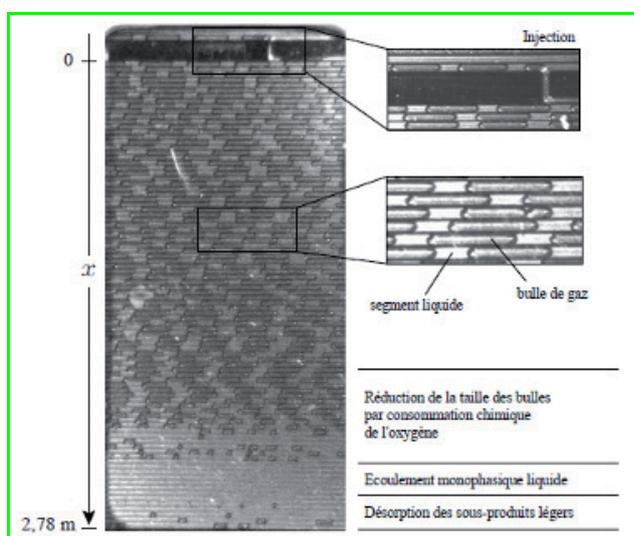


Figure 12 - Évolution de la taille des bulles le long d'un réacteur gaz-liquide à train de bulles.

Étude de la réaction de fluoration par le fluor moléculaire

La fluoration directe de composés organiques n'est actuellement pas employée dans des unités commerciales en raison de la grande réactivité du fluor, allant de pair avec des risques d'emballement et de faibles sélectivités. L'objectif de cette étude était de démontrer la faisabilité de cette voie de synthèse dans un outil de laboratoire approprié et d'en définir les conditions opératoires optimales.

Un réacteur à film tombant microrainuré équipé d'un échangeur de chaleur intégré (conçu à l'IMM) a été utilisé (*figure 13*). Le rainurage permet de générer des films ruisselants extrêmement minces allant de pair avec des débits de réactif liquide faibles et permettant de travailler à fortes conversions tout en restant dans des conditions de sécurité satisfaisantes.

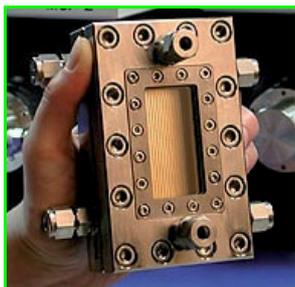


Figure 13 - Microréacteur à film tombant pour la fluoration directe d'un aromatique.

Ce réacteur expérimental a été caractérisé en termes de distribution des temps de séjour de la phase gazeuse, de transfert de matière gaz-liquide et de transfert de chaleur. Parallèlement, une installation de laboratoire hautement sécurisée et centrée sur le microréacteur a été mise en œuvre. Dans cette installation, la fluoration directe d'un composé organique choisi par notre partenaire industriel a été étudiée. Un plan d'expériences a été réalisé permettant d'étudier l'influence de quatre paramètres indépendants : la température du film, la composition du liquide, la composition du gaz et le rapport stœchiométrique des alimentations en réactif liquide et gazeux. Dans toutes les expériences, les fluorations avaient lieu à l'interface gaz-liquide. Malgré des cinétiques extrêmement rapides, un mécanisme réactionnel de type substitution nucléophile a pu être identifié et nous avons pu démontrer que la fluoration directe était très sélective.

Réacteurs intensifiés par pilotage local Étude d'un réacteur microstructuré pour l'électrosynthèse organique

Une étude théorique préliminaire a permis de montrer comment une segmentation de l'électrode de travail, associée à la réduction de la distance inter-électrodes, permet de concevoir un réacteur d'électrosynthèse organique à haute conversion et à une seule passe. Cette façon de procéder permet non seulement de simplifier le schéma global des procédés d'électrosynthèse organique en évitant le recyclage des réactifs, mais conduit également à une intensification de la réaction au sein du réacteur électrochimique.

Dans le cadre du programme européen IMPULSE, un réacteur pilote a été conçu puis fabriqué en collaboration avec l'IMM (*figure 14*). Il s'agit d'un réacteur à plaques d'une longueur de 10 cm et d'une distance inter-électrodes de 100 µm, équipé de dix anodes électriquement indépendantes placées en série. L'électrosynthèse sélectionnée pour étudier les performances du réacteur d'étude est la diméthoxylation anodique du 4-méthoxy-toluène [18]. La synthèse procède par deux étapes de méthylation successives et peut se poursuivre par une troisième méthylation, non désirée. Dans un premier temps, les cinétiques des trois réactions consécutives ont été déterminées expérimentalement sur un dispositif classique à électrode tournante. Ensuite, le fonctionnement du réacteur expérimental a été modélisé, ce qui a permis de montrer que ses performances dépendaient de seulement trois nombres adimensionnels indépendants. Le modèle a été validé avec succès par l'étude expérimentale menée dans le réacteur d'étude. Actuellement, nous testons un autre réacteur dans le cadre d'un travail postdoctoral ; il permet de travailler à des pressions très élevées afin de limiter l'impact défavorable de la forte génération d'hydrogène.

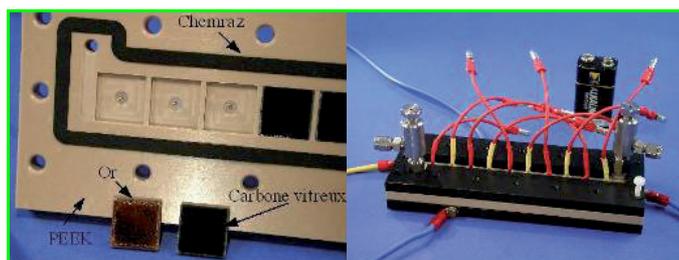


Figure 14 - Réacteur d'électrosynthèse organique ; à gauche : vue des électrodes (gauche).

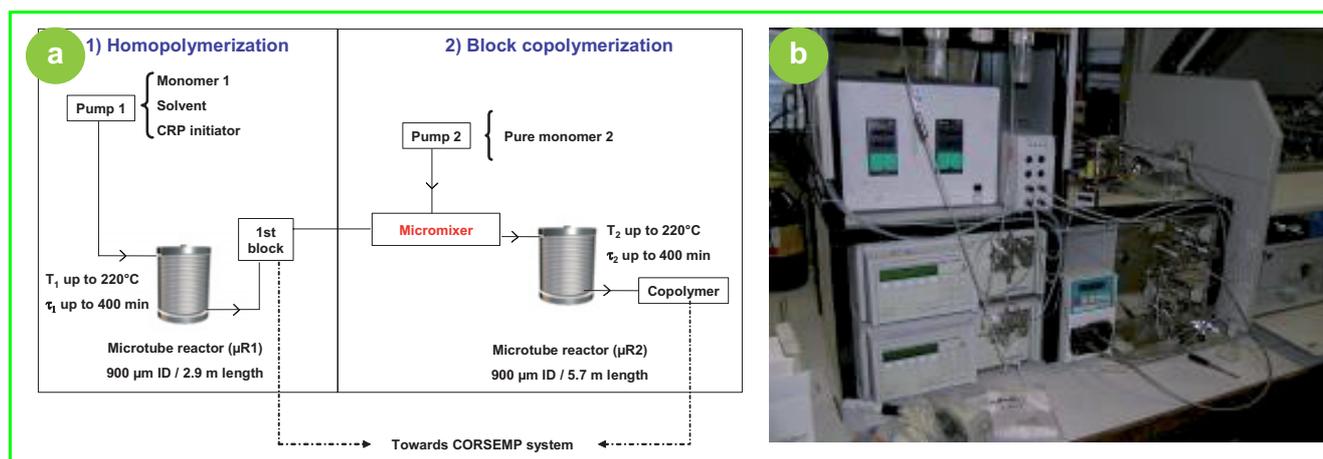


Figure 15 - Principe de la plate-forme de microprocédé pour la synthèse en continu de copolymères (a) et image de la plateforme (b).

Microréacteurs de polymérisation

Les caractéristiques des microréacteurs énumérées précédemment peuvent permettre d'améliorer de façon significative le contrôle des réactions de polymérisation [20]. En effet, ces dernières peuvent être très exothermiques puisque certaines enthalpies de réaction atteignent jusqu'à $-100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elles peuvent également être fortement tributaires des transports diffusionnels de matière, car d'une part, les cinétiques mises en jeu sont très rapides, et d'autre part, la viscosité du milieu réactionnel peut augmenter jusqu'à sept ordres de grandeur, comme dans le cas des procédés en masse (cas des polymérisations en chaîne et par étape). En conséquence, l'utilisation de ces microréacteurs permet d'éviter, ou tout au moins de réduire significativement, l'emballement thermique du réacteur et l'effet Trommsdorff. Ces deux phénomènes affectent de façon notable la masse molaire et la distribution des masses du polymère synthétisé – en augmentant l'indice de polymolécularité –, et entraînent ainsi une perte de contrôle de la synthèse macromoléculaire.

Les macromolécules, dans leur infinie diversité, continuent d'être le siège d'une recherche soutenue visant à synthétiser des polymères ayant de nouvelles architectures, ou à améliorer le contrôle de leur masse molaire et de leur distribution de masse. Dans cette quête, les microréacteurs s'affirment comme de nouveaux outils très performants permettant la synthèse en continu d'homo- et de copolymères à l'architecture contrôlée.

Dans cette optique, le LIPHT à Strasbourg a développé une plate-forme intensifiée de microprocédé de polymérisation pour la synthèse continue et la caractérisation en ligne de (co)polymères (figure 15). La partie synthèse de cette plate-forme comporte un ou plusieurs microréacteurs tubulaires ayant un diamètre interne de $900 \mu\text{m}$ enroulés autour d'un moyeu en acier et éventuellement un ou plusieurs micromélangeurs qui assurent le mélange des réactifs ou, dans le cas de la synthèse de copolymères à blocs, le mélange entre la solution visqueuse du premier bloc et le comonomère liquide (figure 15a). La partie caractérisation de cette plate-forme (figure 15b) est constituée d'une chromatographie d'exclusion stérique directement branchée en sortie des microréacteurs, qui permet ainsi de suivre en temps quasi réel l'évolution des masses molaires et de leur distribution.

Cette plate-forme a été utilisée avec succès pour la synthèse de bibliothèques de macromolécules d'architecture contrôlée (linéaire, à blocs, hyperbranchée) et pour des méthodes

de polymérisation radicalaires (conventionnelles ou contrôlées). Appliquée à la synthèse de copolymères à blocs de type poly(butylacrylate)-bloc-poly(styrène) (PBA-*b*-PS) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, cette plate-forme a permis d'étudier l'influence des dimensions du micromélangeur mais également de son principe de mélange, jonction en Té (BL) ou multilamination (ML), sur le contrôle de la distribution des masses molaires du copolymère synthétisé. Afin d'évaluer l'apport des outils microstructurés (réacteur et mélangeur), les résultats ont été en outre comparés avec ceux obtenus à l'aide d'un procédé discontinu utilisant un réacteur fermé (BR) [19]. Les résultats ont montré que le microréacteur tubulaire couplé au micromélangeur à multilamination permet l'obtention de copolymères dont l'indice de polymolécularité est significativement plus faible (figure 16a). Par ailleurs, il a été montré que cet indice suit une loi affine en fonction du nombre de Reynolds relatif (Re') caractéristique de l'écoulement au sein des micromélangeurs (figure 16b), la pente de cette droite diminuant au fur et à mesure que le flux molaire du comonomère augmente. Ce dernier résultat montre clairement qu'un paramètre aussi global que l'indice de polymolécularité est grandement affecté par les conditions de procédés et notamment par les dimensions et la nature du micromélangeur.

Contacteurs et séparateurs

L'intensification des procédés par microstructuration trouve également des applications dans le domaine des contacteurs, avec en particulier des objectifs de miniaturisation. Un type d'application développé au LSGC Nancy concerne l'épuration des composés organiques volatils (COV) de l'air pour les PME et PMI. Si les rejets émis individuellement sont faibles en volume et en intensité de pollution, la grande diversité et les dispersions de ces activités font néanmoins que la globalité des rejets est considérable. Les procédés microstructurés d'absorption et de distillation offrent une voie intéressante pour traiter les effluents en vue de la récupération des COV. Le travail effectué a consisté à développer un procédé de traitement de gaz par absorption de COV dans un liquide de lavage adapté, suivie d'une distillation du couple COV-liquide de lavage afin de régénérer le liquide de lavage dans le procédé et de valoriser le COV. Ces deux opérations s'effectuent dans des appareils microstructurés pour intensifier les transferts de chaleur et de matière entre les différentes phases et miniaturiser l'installation.

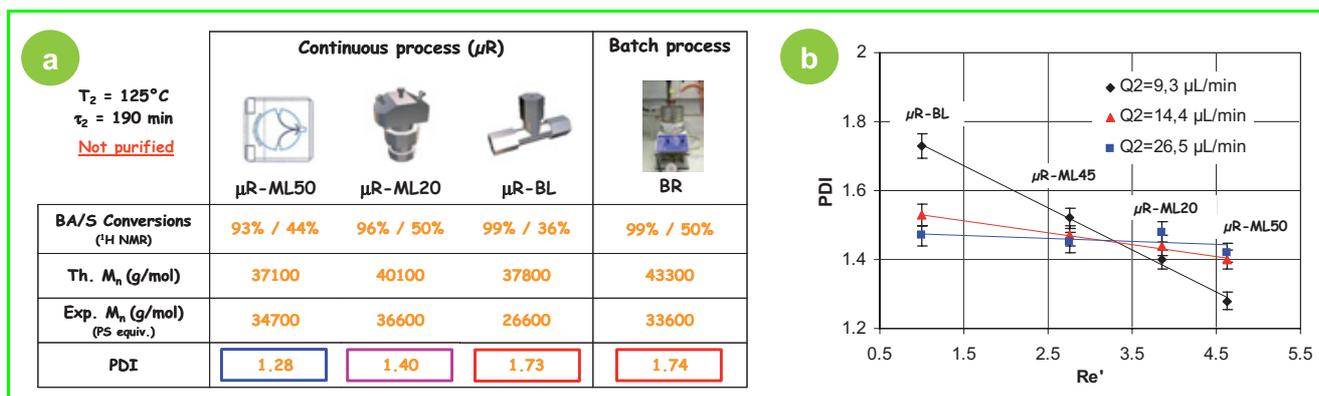


Figure 16 - (a) indice de polymolécularité (PDI) du copolymère PBA-b-PS obtenu en microprocédé continu (μR) avec deux micromélangeurs à multilamination ($\mu\text{R-ML}$) ou une simple jonction T ($\mu\text{R-BL}$) et en procédé discontinu dans un réacteur fermé (BR). (b) Variation de l'indice de polymolécularité (PDI) avec les nombres de Reynolds relatifs caractérisant les différents micromélangeurs pour plusieurs débits de comonomère (Q2).

Dans le cas où le rapport de débits volumiques gaz/liquide est grand, c'est-à-dire où une petite quantité de solvant suffit pour traiter les grands volumes d'air, l'absorption à film tombant sur une plaque microrainurée permet de miniaturiser le procédé en augmentant le flux de matière transféré par unité de volume. En effet, il est possible de travailler avec un film liquide très mince et de diminuer ainsi d'une part le taux de solvant et d'autre part, la résistance au transfert de matière.

Procédé microstructuré propre et sûr couplant l'absorption et la distillation pour le traitement de COV

Un absorbeur à film tombant utilisant une plaque microrainurée a été développé. Le solvant ruisselle sur la plaque par gravité alors que le gaz circule à contre-courant (absorption du perchloroéthylène (PCE) par le di(2-éthylhexyl adipate) (DEHA)). L'expérimentation du microabsorbeur a montré la faisabilité de l'absorption du PCE par le DEHA avec l'obtention d'efficacités d'épuration du gaz comparables à celles des procédés classiques (jusqu'à 97 %) sur un contacteur de seulement 6 cm de long. Les études expérimentales et théoriques associées de l'influence des paramètres géométriques du contacteur sur les performances de l'absorption montrent qu'il est possible de réduire encore substantiellement les dimensions de l'appareil, tout en conservant des performances très élevées.

Distillateur microstructuré : intensification des transferts de chaleur et de matière

La fabrication des garnissages microstructurés permet de former et de stabiliser des films liquides très minces en évitant la formation de zones sèches. L'aire interfaciale spécifique et l'efficacité de transfert de matière entre les deux phases liquide et gaz sont alors augmentées par rapport à un support classique. L'étude entreprise vise à concevoir et étudier le fonctionnement d'unités de distillation basées sur des films tombants ou d'autres modes de contact. La compacité des équipements peut présenter des inconvénients majeurs : la force motrice de gravité, indispensable à la séparation des phases, risque d'être très faible ; la grande conductivité thermique du matériau (métal) peut induire une homogénéité thermique du système au détriment de la gestion de gradients thermiques indispensable à une séparation efficace des constituants.

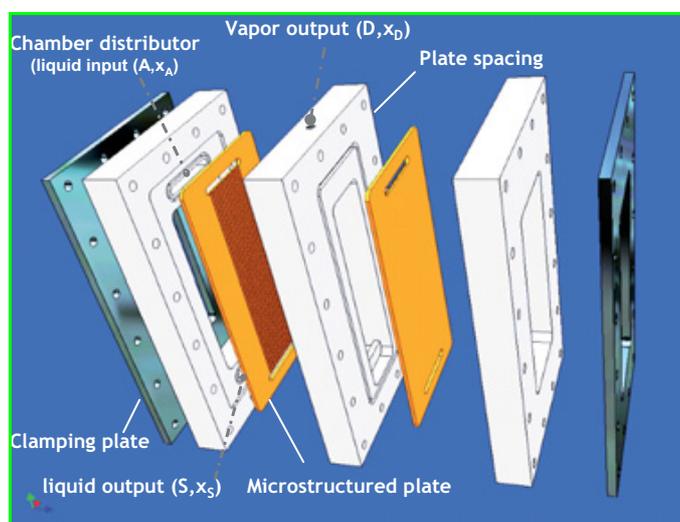


Figure 17 - Vue éclatée d'une unité de distillation à plaques doubles.

La forme géométrique de l'appareil est donc un paramètre essentiel à son bon fonctionnement (figure 17).

Conclusions

L'application des systèmes microstructurés pour l'intensification des procédés industriels nécessite évidemment de relever un certain nombre de défis, parmi lesquels la possibilité de traiter d'une part des débits importants et d'autre part des fluides visqueux et chargés. Pour autant, les équipes universitaires sont conscientes du fait que les travaux de la recherche académique contribuent à l'innovation à la condition qu'ils fassent l'objet d'un transfert de savoir-faire ou de technologie au bénéfice du secteur industriel. Dans cette chaîne continue de l'innovation, et avant le transfert technologique et l'industrialisation par les structures *ad hoc*, intervient une étape cruciale de démonstration pour valider les concepts résolument novateurs développés dans les laboratoires de recherche publique.

La prise en compte de cette étape est à l'origine de la création d'une plate-forme en 2007 : la Maison Européenne des Procédés Innovants (MEPI) à Toulouse. Un de ses points forts est de pouvoir combiner en un lieu unique des compétences pluridisciplinaires et des équipements de diverses natures, objets de programmes de R & D menés dans les laboratoires, sans être tributaires d'une relation client/

fournisseur forcément réductrice dans un processus d'innovation. La MEPI est une plate-forme technologique dédiée aux essais pilotes. De fait, elle constitue un exemple de partenariat public-privé associant étroitement universitaires, équipementiers et industriels et impliquant fortement l'État et les collectivités territoriales. La MEPI est le lieu où s'élaborent les échantillons de produits (de l'ordre de quelques grammes au kg) et les procédés du futur, en faisant appel à des méthodes et des moyens qui soient en rupture avec les pratiques usuelles, et dans des conditions de sécurité et d'environnement propres à un site industriel.

Pour les laboratoires de génie des procédés associés aux écoles de la Fédération Gay-Lussac, ces plates-formes technologiques constituent un point fort de leurs actions de recherche vers le domaine industriel, mais aussi une source d'inspiration de recherche plus fondamentale initiée de problèmes technologiques ou sociétaux.

Note et références

- (1) L'effusivité thermique d'un matériau caractérise sa capacité à échanger de l'énergie thermique avec son environnement.
- [1] Commenge J.-M., Falk L., Corriou J.P., Matlosz M., Analysis of microstructured reactor characteristics for process miniaturization and intensification, *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28(4), p. 446.
- [2] Benaissa W., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Elgue S., Demissy M., Evaluation of an intensified continuous heat-exchanger reactor for inherently safer characteristics, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2008**, 21(5), p. 528.
- [3] Benaissa W., Elgue S., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Demissy M., Dynamic behaviour of a continuous heat exchanger/reactor after flow failure, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2008**, 6, p. 1542.
- [4] Lomel S., Falk L., Commenge J.-M., Houzelot J.L., Ramdani K., The microreactor: a systematic and efficient tool for the transition from batch to continuous process?, *Chem. Eng. Res. & Des.*, **2006**, 84(A5), p. 363.
- [5] Luo L., Tondeur D., Optimal distribution of viscous dissipation in a multi-scale branched fluid distributor, *Int. J. Therm. Sci.*, **2005**, 44, p. 1131.
- [6] Saber M., Commenge J.-M., Falk L., Rapid design of multi-scale networks with minimum flow maldistribution, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2009**, 48(3), p. 723.
- [7] Sarrazin F., Prat L., Casamatta G., Joanicot M., Gourdon C., Christobal G., Mise en œuvre de micro-réacteurs à l'échelle de micro-gouttes : caractérisation du mélange, *La Houille Blanche*, **2006**, 3.
- [8] Rosenfeld C., Serra C., Brochon C., Hadziioannou G., High temperature nitroxide-mediated radical polymerization in a continuous microtube reactor: towards a better control of the polymerization reaction, *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, p. 5245.
- [9] de Bellefon C., Tanchoux N., Caravieilhès S., Grenouillet P., Hessel V., Microreactors for dynamic high throughput screening of fluid-liquid catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(19), p. 3442.
- [10] Ohm C., Serra C., Zentel R., A continuous flow synthesis of micrometer-sized actuators from liquid crystalline elastomer, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, p. 1.
- [11] Chang Z., Serra C., Bouquey M., Prat L., Hadziioannou G., Co-axial capillaries microfluidic device for synthesizing size- and morphology-controlled polymer core-polymer shell particles, *Lab. Chip.*, **2009**, 9, p. 3007.
- [12] Serra C.A., Chang Z., Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31(8), p. 1099.
- [13] Di Miceli Raimondi N., Prat L., Gourdon C., Cognet P., Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid-liquid slug flow, *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, 63(22), p. 5522.
- [14] Anxionnaz Z., Cabassud M., Gourdon C., Tochon P., Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: state-of-the-art, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2008**, 47(12), p. 2029.
- [15] Abdallah R., Meille V., Shaw J., Wenn D., de Bellefon C., Gas-liquid and gas-liquid-solid catalysis in a mesh microreactor, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 372.
- [16] Meille V., Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 315, p. 1.
- [17] Leclerc A., Alame M., Schweich D., Pouteau P., Delattre C., de Bellefon C., Gas-liquid selective oxidations with oxygen under explosive conditions in a micro-structured reactor, *Lab on Chip*, **2008**, 8, p. 814.
- [18] Attour A., Rode S., Ziogas A., Matlosz M., Lapique F., A thin-gap cell for selective oxidation of 4-methylanisole to 4-methoxy-benzaldehyde-dimethylacetal, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2008**, 38(3), p. 339.
- [19] Rosenfeld C., Serra C., Brochon C., Hadziioannou G., Influence of micromixer characteristics on polydispersity index of block copolymers synthesized in continuous flow microreactors, *Lab. Chip.*, **2008**, 8, p. 1682.
- [20] Serra C., Schlatter G., Sary N., Schönfeld F., Hadziioannou G., Free radical polymerization in multilaminated microreactors: 2D and 3D multiphysics CFD modelling, *Microfluid. Nanofluid.*, **2007**, 3(4), p. 451.



L. Falk

Laurent Falk (coordinateur)

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, ENSIC Nancy¹.

Claude de Bellefon

est directeur de recherche CNRS et dirige le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques à CPE Lyon².

Christophe Gourdon

est professeur au Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET Toulouse³.

Christophe Serra

est maître de conférences au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les hautes Technologies, ECPM-Université de Strasbourg⁴.

¹ LRGP, ENSIC Nancy, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

Courriel : laurent.falk@ensic.inpl-nancy.fr

² LGPC, CPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 82077, 69616 Villeurbanne Cedex.

³ LGC, ENSIACET Toulouse, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse.

⁴ LIPHT, ECPM-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex.

Ne manquez pas le prochain
numéro spécial en juin :

La chimie mène l'enquête