

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## Doctorat

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

par

**CHAOUCHE Fatma-Zohra**

Thème :

---

**Contribution à l'étude de l'hydrodynamique des écoulements et de la mise en œuvre de réaction chimique dans les réacteurs microstructurés**

---

Soutenue le 29 février 2024, devant le jury composé de :

ACHOUR Djilali	Pr. Université Hassiba Benbouali de Chlef	Président
BENSEBIA Bensaber	Pr. Université Hassiba Benbouali de Chlef	Directeur de thèse
KOUADRI MOUSTEFAÏ Soumia	Pr. Université Hassiba Benbouali de Chlef/ATRST	Codirectrice de thèse
HENINI Ghania	Pr. Université Hassiba Benbouali de Chlef	Examinatrice
BENAROUS Abdallah	Pr. Université Blida-1	Examinateur
HANINI Salah	Pr. Université de Médéa	Invité
DJAFER Lahcène	Pr. Université Hassiba Benbouali de Chlef	Invité



A mon défunt père.  
Que Dieu Le Tout-Puissant lui accorde son infinie miséricorde  
et l'accueille dans son vaste Paradis

A ma très chère mère.  
Que Dieu Le Tout-Puissant lui accorde santé et longue vie.

## Remerciements

**J**e tiens d'abord, à dire mes remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur BENSEBIA Bensaber, Professeur à l'Université de Chlef pour m'avoir accompagné et guidé tout au long de ces années. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour ses conseils et encouragements.

**C'**est également avec un grand plaisir que j'exprime ma gratitude à ma codirectrice de thèse Mademoiselle KOUAFRI MOUSTEFAÏ Soumia, Professeure, Directrice de l'Agence Thématique de Recherche en Science et Technologie, pour sa constante disponibilité et pour sa patience.

**J**e remercie Monsieur Le Professeur ACHOUR Djilali, Recteur, de l'Université de Chlef m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il témoigne, ainsi, à mon travail.

**Q**ue Madame HENINI Ghania, Professeure à l'Université de Chlef, trouve, ici, ma reconnaissance pour avoir aimablement acceptée d'examiner mon travail et de participer au jury de thèse.

**J**e remercie chaleureusement Monsieur HANINI Salah, Professeur à l'Université de Médéa, pour avoir accepté de juger mon travail.

**J**e tiens particulièrement à remercier Monsieur BENAROUS Abdallah, Professeur à l'Université de Blida, pour avoir accepté de participer au jury de thèse pour juger mon travail.

**J'**exprime à Monsieur DJAAFER Lahcène, Professeur à l'Université de Chlef, mes profonds remerciements pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en étant membre invité du jury de thèse.

**J**e souhaite exprimer aux membres de ma famille, ma reconnaissance pour le soutien mais surtout pour la patience dont ils ont fait preuve à mon égard durant la réalisation et la rédaction de ce travail. Cela a été pour moi un encouragement constant et parfois salutaire.

**J**e remercie également, Messieurs NAJARI Mohamed et MUTHANNA Bassam, doctorants, pour leur aide et leur soutien.

**J**e tiens à remercier tous les enseignants et le personnel de la Faculté de Technologie et du Département de Génie des Procédés pour leur aide et leur soutien.

**M**es remerciements vont aussi à Monsieur LAÏDANI Ykhlef, Directeur du Laboratoire Chimie Végétale-Eau-Energie pour m'avoir permis d'intégrer le laboratoire qu'il dirige, ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire.

**J**'exprime toute ma gratitude à toutes mes amies et je pense particulièrement à Nacera, Batoul, Kelthoum, Fatima et Kahina dont je suis très reconnaissante pour leurs soutiens et encouragements.

**Chaouche Fatma Zohra**

## ملخص

استخدام تقنيات التحليل الديناميكي للسوائل الحاسوبية (CFD) في تطوير النماذج الديناميكية والحركية لتفاعل نترات الفينول واحتراق الميثان في قناة دقيقة هو خطوة ضرورية لتنفيذ هذه التفاعلات المهمة، التي تتميز بخصائصها الحساسة مثل التفاعل الشديد للحرارة وخليط التفاعل غير متجانس. الهدف من هذا العمل هو دراسة تفاعل نترات الفينول في وجود حمض النتريك في مفاعل دقيق باستخدام المحاكاة من خلال تحليل تأثير سرعة تغذية المواد الخام وهندسة القناة. تم تنفيذ المحاكاة من خلال تشكيلين هندسيين مختلفين، T و Y. عرض قنوات التغذية والقناة المركزية هما 100 ملم و 200 ملم على التوالي. نماذج التدفق والحركية بالإضافة إلى الفرضيات المستخدمة في هذا العمل ساهمت في تطوير نموذج CFD مع الأخذ في الاعتبار الظواهر الديناميكية والفيزيوكيميائية لتفاعل نترات الفينول في القنوات الدقيقة. أظهرت نتائج المحاكاة أن العوامل الأكثر حساسية بالنسبة لتحويل الفينول هي معدلات التغذية والطول الطولي للقناة الدقيقة. وبالتالي، عند معدلات تغذية منخفضة، يتم الحصول على نسبة الكتلة للنيتروفينول أعلى وتصل إلى 0.847. أما نتائج محاكاة تفاعل الاحتراق الحفزي للميثان على سطح البلاتين؛ في مفاعل دقيق مستطيل الشكل بعرض 200 ميكرومتر وطول 30 مم؛ أشارت إلى توافق جيد بين درجات الحرارة وتوزيع نسب الكتلة للمواد. تم الوصول إلى أقصى احتراق للميثان في نفس الموقع، الذي يتوافق مع المنطقة حيث يكون التفاعل الاحتراقي أكثر كثافة. الاحتراق الحفزي للميثان يتزايد بارتفاع درجات الحرارة.

## Abstract

The use of CFD for the development of hydrodynamic and kinetic models for the nitration of phenol and the combustion of methane in a microchannel is a necessary step for the implementation of these important reactions, which present the delicate characteristics of high exothermicity and heterogeneity of the reaction mixture. The aim of this work was to firstly study the nitration of phenol with nitric acid in a microreactor by simulations through the analysis of the effect of reactant feed rates and channel geometry. . The simulations were performed in T-shaped and Y-shaped geometries. The widths of the feed channels and the central channel are 100 mm and 200 mm, respectively. The flow and kinetic models as well as the assumptions used in this work have enabled the development of a CFD model considering the hydrodynamic and physic-chemical phenomena of the phenol nitration reaction in microchannels. The simulation results showed that the most critical parameters for phenol conversion are the feed rates and the longitudinal length of the microchannel. Thus, at low feed rates, the mass fraction of nitrophenol obtained is higher and reaches up to 0.847 for some systems. The results of simulations of catalytic combustion reactions of methane on a platinum surface; in a rectangular microreactor with 200  $\mu\text{m}$  width and 30 mm length; indicated a good agreement between the temperature and mass fraction profiles of the species. Maximum methane conversion is reached at the same position, which corresponds to the zone where the combustion reaction is most intense. The catalytic combustion of methane is favored by high temperatures.

### Résumé

L'utilisation de la CFD pour le développement de modèles hydrodynamiques et cinétiques pour la nitration du phénol et la combustion du méthane dans un microcanal, est une étape nécessaire à la mise en œuvre de ces réactions importantes qui présentent des caractéristiques délicates de forte exothermicité et d'hétérogénéité du mélange réactionnel. Le but de ce travail était d'étudier en premier lieu, la nitration du phénol avec de l'acide nitrique dans un microréacteur par simulations grâce à l'analyse de l'effet des débits d'alimentation des réactifs et de la géométrie des canaux. Les simulations ont été réalisées dans des géométries en forme de T et de Y. Les largeurs des canaux d'alimentation et du canal central sont respectivement de 100 mm et 200 mm. Les modèles d'écoulement et cinétiques ainsi que les hypothèses utilisées dans ce travail ont permis le développement d'un modèle CFD considérant les phénomènes hydrodynamiques et physico-chimiques de la réaction de nitration du phénol dans les microcanaux. Les résultats de la simulation ont montré que les paramètres les plus critiques pour la conversion du phénol sont les vitesses d'alimentation et la longueur longitudinale du microcanal. Ainsi, à faibles débits d'alimentation, la fraction massique de nitrophenol obtenue est plus élevée et atteint jusqu'à 0,847 pour certains systèmes. Les résultats de simulations de la réaction de combustion catalytique du méthane sur une surface de platine, dans un microréacteur rectangulaire avec 200  $\mu\text{m}$  de largeur et 30 mm de longueur, ont indiqué une bonne concordance entre les profils de températures et de la fraction massique des espèces. La conversion du méthane maximale est atteinte à la même position qui correspond à la zone où la réaction de combustion est la plus intense. La combustion catalytique du méthane est favorisée par les hautes températures.

# Table de matières

	Page
Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Nomenclature	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux	XI
Introduction générale	1
	9
<b>Chapitre I : Intensification des procédés (IP)</b>	
I.1.Introduction	10
I.2. Aperçu historique	11
I.3. Définitions	12
I.4.Principes de l'Intensification des Procédés	14
I.5. Méthodes et équipements	15
I.5.1. Méthodes en Intensification des Procédés	17
I.5.1.1. Les réacteurs multifonctionnels	17
I.5.1.2. Les séparations hybrides	19
I.5.1.3. Distillation membranaire	19
I.5.1.3. Les sources d'énergie alternatives	19
I.5.2. Équipements en intensification des procédés	20
I.5.2.1. Microréacteurs	20
I.5.2.2. Dispositifs rotatifs	20
I.5.2.3. Mélangeurs rotor/stator	21
I.6. Intensification des procédés et développement durable	21
I.6.1. Avantages de l'intensification des procédés	22
I.6.1.1. Activités (Business)	23
I.6.1.2. Procédés	23
I.6.1.3. Environnement	24
I.6.2. Défis de l'intensification des procédés	24
I.7. Domaines d'applications de l'Intensification des Procédés	25
I.8. Conclusion	28
Références	29

<b>Chapitre II : Propriétés et utilisation des microréacteurs</b>	35
II.1. Introduction	36
II.2. Aperçu historique	38
II.3. Définitions	39
II.4. Caractéristiques des microréacteurs	40
II.4.1. Rapport surface/volume	41
II.4.2. Transfert de chaleur amélioré	41
II.4.3. Transfert de masse dominé par la diffusion	41
II.4.4. Caractéristiques physique des microréacteurs	42
II.5. Intérêts et avantages	42
II.6. Limitations des microréacteurs	43
II.7. Types de microréacteurs et techniques de fabrication	44
II.7.1. Types de microréacteurs	44
II.7.2. Micromélangeurs	49
II.8. Techniques de fabrication	51
II.8.1. Lithographie, galvano-formage et moulage (LIGA)	51
II.8.2. Processus de gravure (Etching)	52
II.8.3. Micro-coupe mécanique	53
II.8.4. Méthode de l'espaceur	54
II.9. Conclusion	54
Références	55
<b>Chapitre III : Mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal</b>	59
III.1. Introduction	60
III.2. Microfluidique	62
III.2.1. Microfluidique et génie chimique	63
III.2.2. Lois d'échelle en microfluidique	64
III.2.3. Forces agissant à l'échelle microscopique	66
III.2.4. Hydrodynamique et microfluidique	67
III.2.5. Mélange en microcanal	69
III.2.6. Transfert de chaleur en microcanal	70
III.2.7. Transfert de masse en microcanal	72
III.3. Modélisation et simulation des microréacteurs	73
III.4. Dynamique des fluides computationnelle (CFD)	75
III.5. Conclusion	76
Références	77

<b>Chapitre IV : Modélisation d'une réaction en phase liquide : Nitration du phénol</b>	81
IV.1. Introduction	82
IV.2. Matériel et méthodes	85
IV.2.1. Procédure	85
IV.2.2. Méthodes	87
IV.3. Résultats et discussion	93
IV.3.1. Hydrodynamique	93
IV.3.2. Transfert de masse	96
IV.3.3. Comparaison des performances des différentes configurations géométriques	106
IV.4. Comparaison des résultats de simulation avec les travaux antérieurs	109
IV.5. Conclusion	113
Références	114
<b>Chapitre V : Modélisation d'une réaction en phase gazeuse. Combustion du méthane</b>	121
V.1. Introduction	122
V.1.2. Utilisations du méthane	122
V.1.2.1. Matière première chimique	123
V.1.2.1.1. Méthodes indirectes d'utilisation du méthane	123
V.1.2.1.2. Méthodes directes d'utilisation du méthane	124
V.1.2.2. Carburant pour automobiles et fusées	125
V.1.3. Intérêt de l'oxydation du méthane	126
V.1.4. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation du méthane en en microcanal	129
V.1.5. Objectifs de l'étude	129
V.2. Configuration du problème	131
V.2.1. Maillage de la géométrie	131
V.3. Modélisation de la combustion du méthane. Model de turbulence k-ε	133
V.3.1. Résultats de simulation	137
V.3.2. Etude Hydrodynamique : désactivation des modèles de fermetures	137
V.3.2.1. Evolution des contours de température	137
V.3.2.2. Evolution des fractions massiques	137
V.3.3. Activation du modèle de turbulence k-epsilon	139
V.3.3.1. Evolution de la vitesse le long de l'axe du microréacteur	139
V.3.3.2. Evolution de la température	141
V.3.3.3. Evolution des fractions massiques des espèces chimiques	145

## Table de matières

---

V.4. Modalisation de la combustion du méthane. Modèle laminaire	150
V.4.1. Résultats de simulation	152
V.4.1.2. Evolution de la vitesse	152
V.4.1.3. Evolution de la température	153
V.4.1.4. Evolution de fractions massiques des espèces chimiques	155
V.5. Combustion catalytique du méthane	160
V.5.1. Description de l'étude	160
V.5.2. Modèle mathématique	161
V.5.3. Résultats de simulation	163
V.5.3.1. Profils et contours de vitesses	163
V.5.3.2. Evolution de la température	164
V.5.3.3. Evolution de fractions massiques des espèces chimiques	167
V.6. Comparaison des résultats de simulation avec les travaux antérieurs	170
V.6.1. Comparaison avec les travaux de B. Murali, selon le modèle de turbulence k-ε	171
V.6.2. Comparaison des résultats de simulation de la combustion catalytique du méthane	172
V.6.2.1. comparaison avec les travaux de Y. Yunfei	172
V.6.2.2 Comparaison avec les travaux de A. Mahammedi	173
V.6.3. Comparaison générale des résultats de simulation avec des travaux antérieurs.	174
V.7. Conclusion	176
Références	178
<b>Conclusion générale</b>	186

# Nomenclature

$A_r$ — Facteur Pré-exponentiel	-
$C$ —Concentration	$\text{mol.m}^{-3}$
$Ca$ — Nombre capillaire	Adimensionnelle
$C_{j_r}$ — Concentration molaire de l'espèce “j”	$\text{mol.m}^{-3}$
$C_{p_i}$ — Chaleur spécifique	$\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$D_h$ — Diamètre hydraulique	m
$D_{ij}$ — Diffusivité du soluté « i », dans un mélange binaire (i, j)	$\text{m}^2. \text{s}^{-1}$
$D_{i_m}$ — Diffusivité du composé « i » dans le mélange	$\text{m}^2. \text{s}^{-1}$
$D_T$ — Diffusivité turbulente	$\text{m}^2. \text{s}^{-1}$
$Da$ — Nombre de Damköhler	Adimensionnelle
$E$ —Energie	$\text{J.kmol}^{-1}$
$E_a$ —Energie activation	$\text{J.kmol}^{-1}$
$E_o$ — Nombre Eötvös	Adimensionnelle.
$E_r$ — Énergie d'activation de la réaction r	$\text{J.kg.mol}^{-1}$
$Fr$ — Nombre Froude	Adimensionnelle
$g$ — Accélération gravitationnelle	$\text{m.s}^{-2}$
$h$ — Enthalpie sensible	k.J
$h_i$ — Variation de l'enthalpie du composant “i”	k.J
$h_i^0$ — Enthalpie de formation du composant « i »	$\text{J.kmol}^{-1}$
$\Delta H_i^{BP}$ — Chaleur de vaporisation du soluté au point d'ébullition normale	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$\Delta H_j^{BP}$ — Chaleur de vaporisation du solvant au point d'ébullition normale	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$J_i$ — Flux de diffusion du composant « i »	$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$k$ —l'énergie cinétique de turbulence	$\text{J.kg}^{-1}$
$k_B$ — Constante de Boltzmann	$\text{J.K}^{-1}$

$K_n$ — Nombre de Knudsen	Adimensionnelle
$K_{N_L}$ — Nombre de Knudsen global	Adimensionnelle
$K_r$ — Constante de vitesse de la réaction	$s^{-1}$
$L$ — Largeur du microcanal	m
$L_C$ — longueur caractéristique	m
$M_{W_i}$ — Poids moléculaire de l'espèce « i »	$kg.mol^{-1}$
$M_{W,R}$ — Poids moléculaire des réactifs R	$kg.mol^{-1}$
$MI$ —L'efficacité du mélange	Adimensionnelle
$n_{j,r}$ — Ordre de la réaction par rapport à l'espèce « j »	-
$Nu$ — Nombre de Nusselt	Adimensionnelle
$N$ — Flux de masse total	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
$N_r$ — Nombre d'espèces impliquées dans la réaction r	-
$P$ —Pression	Pa
$Pe$ —Nombre de Peclet	Adimensionnelle
$R$ — Constante des gaz parfait	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$Re$ —Nombre de Reynold	Adimensionnelle
$R_{i,r}$ —Taux d'Arrhenius de création/destruction d'espèces i dans la réaction r	$kg.m^3.s^{-1}$
$Sct$ : Nombre de Schmidt turbulent	Adimensionnelle
$r_i$ — Taux de masse de réaction de l'espèce « i »	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
$\hat{r}_{i,r}$ —Taux molaire de réaction de l'espèce « i »	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
$T$ —Température	K
$t$ —Temps	s
$t_D$ —Temps de diffusion moléculaire	s
$T_{eb}$ — Température d'ébullition	K
$v_{alim}$ — Vitesse d'alimentation	$m.s^{-1}$
$v_c$ — Volume de phase continue	$m^3$
$V_d$ — Volume de phase dispersée	$m^3$
$V_i^{BP}$ — Volume molaire du soluté au point d'ébullition normal	$m^3.mol^{-1}$
$V_j^{BP}$ — Volume molaire du solvant au point d'ébullition normal	$m^3.mol^{-1}$

$v_r$ — Vitesse radiale	$m.s^{-1}$
$v_{max}$ — Vitesse maximale dans le canal central	$m.s^{-1}$
$V_t$ —Volume total ( $V_t=V_d+V_c$ )	$m^3$
We—Nombre de Weber	Adimensionnelle
$x_i$ — Fraction massique locale de l'espèce « i »	-
$x_j$ — Fraction massique locale de l'espèce « j »	-
$y_i$ — Fraction massique de toute espèce de produit	-
$y_R$ —Fraction massique d'un réactif particulier	-
<b>Lettres grecques</b>	
$\beta$ — Facteur de dispersion	$m^3.m^{-3}$
$\alpha$ — diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
$\beta_r$ —Exposant de température	-
$\varepsilon$ —Taux de dissipation	$m^2.s^3$
$\lambda$ — conductivité thermique	$w.m^{-1}.k^{-1}$
$u_{i_r}$ —Coefficient stœchiométrique de l'espèce « i »	-
$v_{LM}$ — Longueurs intermoléculaires	Å
$\rho$ —Densité	$kg.m^{-3}$
$\rho_a$ — Densité apparente de dispersion	$kg.m^{-3}$
$\rho_d$ — Densité de phase dispersée	$kg.m^{-3}$
$\rho_c$ — Densité de phase continue	$kg.m^{-3}$
$\mu_a$ — Viscosité dynamique apparente de dispersion	Pa.s
$\mu_c$ — Viscosité dynamique de la phase continue	Pa.s
$\mu_m$ — Viscosité du mélange dynamique	Pa.s
$\mu_t$ — Viscosité turbulente	Pa.s
$\eta$ — Viscosité cinématique du mélange	$m^2.s^{-1}$
$\omega$ — Facteur acentrique	-
$\tau$ — contrainte de cisaillement	Pa
$\lambda$ — libre parcours moyen	m
$\sigma_m$ — diamètre moléculaire	m

### **Abréviations**

CFD : Dynamique des fluides computationnel

EDM : Modèle Eddy dissipation

IP : Intensification des procédés

ICI : Imperial Chemical Industries

RD : Distillation réactive

STM : Modèle de transport des espèces

## Liste des figures

		Page
	<b>Chapitre I</b>	
Figure I.1	Equipements et méthodes d'intensification des procédés	16
Figure I.2	Distillation réactive	18
Figure I.3	Schéma d'un réacteur à membrane : (a) Schéma et (b) Photo du microréacteur à membrane optofluidique	18
Figure I.4	Réacteur à disque tournant (SRD), utilisé pour la préparation d'un intermédiaire médicamenteux et la recristallisation d'un ingrédient pharmaceutique actif	21
Figure I.5	Divers secteurs industriels de l'intensification des procédés et leurs applications possibles	26
Figure I.6	Usine d'acétate de méthyle d'Eastman Chemical : procédé intensifié	26
	<b>Chapitre II</b>	
Figure II.1	Principales applications des outils issus de la technologie microstructure.	37
Figure II.2	Recensement des outils issus des technologies microstructures dans le secteur des industries chimiques.	37
Figure II.3	Exemples de microréacteurs (150 mm x150 mm), à deux couches fonctionnelles. Extérieur : tempérage. À l'intérieur : préchauffage, mélange, canal de maintien (volumes d'environ 3 ml), de « Little Things Factory GmbH, Ilmenau, Allemagne ».	40
Figure II.4	Un microréacteur avec des canaux ayant un diamètre de l'ordre de 10-100 $\mu\text{m}$ .	40
Figure II.5	Deux type de champs de mélange en forme de Y : a) Champ de mélange avec une largeur de canal de 1 mm, et (b) Champ de mélange dans un autre canal avec une de 0,1 mm correspondant à un microréacteur.	42
Figure II.6	Schéma représentant des Types de microréacteurs.	45
Figure II.7	Microdispositifs.	48

Figure II.8	Schéma représentant une classification générale des microréacteurs.	48
Figure II.9	Schéma de classification des micromélangeurs.	49
Figure II.10	Micromélangeurs à stratification parallèle : (a) le mélangeur en T de base (b) le mélangeur en Y, (c) le concept de focalisation hydraulique	50
Figure II.11	Micromélangeurs actifs : (a) micro-agitateur intégré dans le canal de mélange, (b) perturbation de la pression le long du canal de mélange et (c) perturbation di-électrophorétique	50
Figure II.12	Etapes de la fabrication au moyen de LIGA.	52
Figure II.13	a) Dispositif du microréacteur, b) zone de mélange, de diffusion et de catalyse, c) coupe transversale d'une microplaquette et d) mélange et microplaquette. (Behravesch et al. 2019).	53
<b>Chapitre III</b>		
Figure III.1	Micropompe pour insuline (Image courtesy of Debiotech, S. A., Switzerland).	63
Figure III.2	(a) Distribution de la température dans une cuve discontinue simulée pour une réaction de neutralisation (HCl et NaOH), (b) distribution de la température dans un canal T simulée pour une réaction de neutralisation de HCl et NaOH.	71
<b>Chapitre IV</b>		
Figure IV.1	Configurations géométriques des microcanaux	85
Figure IV.2	Maillage	92
Figure IV.3	Critères de convergence	93
Figure IV.4	Contour des vitesses dans le microréacteur pour $v_{alim} = 0.01 \text{ m.s}^{-1}$	94
Figure IV.5	Evolution de la vitesse radiale le long de l'axe du microréacteur.	95
Figure IV.6	Evolution de la Vitesse radiale le long de l'axe du microréacteur T-cm.	95
Figure IV.7	Fraction massique du nitrophénol dans le microréacteur T-mm. ( $v_{alim} = 0.001$ and $0.01 \text{ m.s}^{-1}$ )	97
Figure IV. 8	Fraction massique du nitrophénol dans le microréacteur T-cm ( $v_{alim} = 0.001 ; 0.01 ; 0.1 \text{ m.s}^{-1}$ )	97
Figure IV. 9	Fraction massique du nitrophénol dans le microréacteur Y-cm ( $v_{alim} = 0.001 ; 0.01 ; 0.1 \text{ m.s}^{-1}$ )	98

Figure IV.10	Profils radiaux de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur T-cm.	98
Figure IV.11	Profils radiaux de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur Y-cm.	99
Figure IV.12	Profils radial et longitudinal de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur T-mm.	99
Figure IV.13	Profils longitudinaux de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur T-cm.	100
Figure IV.14	Profils longitudinaux de la fraction massiques du nitrophénol dans le réacteur Y-cm	100
Figure IV.15	Contour de température dans le réacteur T-cm.	102
Figure IV.16	Contour de température dans le réacteur Y-cm.	104
Figure IV.17	Contour de température dans le réacteur T-mm.	105
Figure IV.18	Profils radiaux de la température le long du microréacteur T-cm.	105
Figure IV.19	Profils radiaux de la température le long du canal central des microréacteurs T-cm et Y-cm.	106
Figure IV.20	Evolution de la fraction massique du nitrophénol avec la vitesse d'alimentation.	107
Figure IV.21	Comparaison de $x_{NP}$ comme une fonction des vitesses d'alimentation pour le microréacteur T-mm.	108
Figure IV.22	Comparaison de $x_{NP}$ comme une fonction des géométries de configuration T-mm et T-cm.	108
Figure IV.23	Comparaison de $x_{NP}$ comme une fonction des géométries de configuration T-cm et Y-cm.	109
Figure IV.24	Comparaison des résultats de cette étude avec d'autre travaux de nitration d'aromatiques	113
<b>Chapitre V</b>		
Figure V.1	Evolution du nombre de publications sur la combustion catalytique du méthane.	127
Figure V.2	Principales applications de la combustion catalytique du méthane (adaptée à partir de la référence.	127
Figure V.3	Dimensions et maillage du microréacteur	131

Figure V.4	Contrôle de la Convergence des résidus sans réaction.	133
Figure V.5	Simulations sans activation du model réaction : Contour de température.	137
Figure V.6	Profil de température axiale dans le microréacteur.	137
Figure V.7	Simulations sans activation du model de réaction : contours des fractions Massiques de CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O.	138
Figure V.8	Profil de la fraction massique de CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> à travers le microréacteur.	138
Figure V.9	Contours de vitesses pour les vitesses d'alimentation : a) $v_{alim} = 0,8$ m/s et b) $v_{alim} = 5$ m/s.	139
Figure V.10	Profils des vitesses radiales à différentes positions axiales pour les vitesses d'alimentation : a) $v_{alim} = 0,8$ m/s, b) $v_{alim} = 3,0$ m/s, c) $v_{alim} = 5,0$ m/s.	140
Figure V.11	Profils de vitesses radiales pour différentes vitesses d'alimentation à la sortie.	140
Figure V.12	Contours de températures pour différentes vitesses d'alimentation.	141
Figure V.13	Profils de températures axiales pour différentes vitesses d'alimentation	143
Figure V.14	Profils de températures axiales pour différentes vitesses d'alimentation à $x=0,001$ m.	143
Figure V.15	Profils des températures radiales à la position axiale $x=0,001$ m, Pour différentes vitesses d'alimentation.	144
Figure V.16	Evolution de la température maximale avec la vitesse d'entrée	144
Figure V.17.a	Contours de fraction massique d'O <sub>2</sub> pour différentes vitesses d'alimentation.	146
Figure V.17.b	Contours de fraction massique de CH <sub>4</sub> pour différentes vitesses d'alimentation.	146
Figure V.18	Profils des fractions massiques radiales :a) pour O <sub>2</sub> et b) pour CH <sub>4</sub> , a la position axiale $x = 0,001$ m, Pour différentes vitesses d'alimentation.	147
Figure V.19	Profils des fractions massiques radiales des espèces, pour la position axial $x = 0,001$ m pour différentes vitesses d'alimentation :a) $v_{alim}=0.8$ m/s, b) $v_{alim} = 5$ m/s, c) $v_{alim} = 10$ m/s	148
Figure V.20	Profils de la fraction massique des produits :a) $x_{CO_2}$ , b) $x_{H_2O}$ ; à la sortie du microréacteur ; pour différentes vitesses d'alimentation	148
Figure V.21	Contours de fraction massique de CO <sub>2</sub> pour différentes vitesses d'alimentations.	149

Figure V.22	Contours de fraction massique de H <sub>2</sub> O pour différentes vitesses d'alimentations.	149
Figure V.23	Contour de vitesse à travers le microréacteur à $v_{\text{alim}} = 0,1$ m/s.	152
Figure V.24	Profils des vitesses radiales pour différentes vitesses d'alimentation.	152
Figure V.25	Profils des températures axiales pour différentes vitesses d'alimentation.	153
Figure V.26	Profils des températures axiales a $x=0.001$ m pour différentes vitesses d'alimentation.	154
Figure V.27	Contours de températures pour différentes vitesses d'alimentation.	154
Figure V.28	Profils axiaux de la fraction massique de : a) $x_{\text{CH}_4}$ , b) $x_{\text{O}_2}$ , pour différentes vitesses d'alimentation.	155
Figure V.29	Profils radiaux de la fraction massique pour la position axiale $x=0.001$ m, de : a) $x_{\text{CH}_4}$ , b) $x_{\text{O}_2}$ , pour différentes vitesses d'alimentation.	156
Figure V.30	Contours de fraction massique de CH <sub>2</sub> pour différentes vitesses d'alimentation.	156
Figure V.31	Contours de fraction massique d'O <sub>2</sub> pour différentes vitesses d'alimentation.	157
Figure V.32	Conversion du méthane en fonction de la vitesse d'alimentation.	157
Figure V.33	Contours de fraction massique de CO <sub>2</sub> pour différentes vitesses d'alimentation.	158
Figure V.34	Contours de fraction massique de H <sub>2</sub> O pour différentes vitesses d'alimentation.	158
FigureV.35	Profils de la fraction massique axiale de : a) $x_{\text{CO}_2}$ , b) $x_{\text{H}_2\text{O}}$ , pour différentes vitesses d'alimentation.	159
Figure V.36	Profils radiaux de la fraction massique ; à la position $x=0,001$ m : a) $x_{\text{CO}_2}$ ,b) $x_{\text{H}_2\text{O}}$ , pour différentes vitesses d'alimentation.	159
Figure V.37	Schéma de maillage du microréacteur catalytique.	160
Figure V.38	Contrôle de la Convergence des résidus.	161
Figure V.39	Contour de vitesse.	163
Figure V.40	Profils de vitesses radiales pour différentes températures.	164
Figure V.41	Contour de température pour $T = 800$ K.	164
Figure V.42	Profils de températures axiales pour différentes T.	165
Figure V.43	Profils de températures radiales pour différentes positions axiales Pour $T = 1290$ K.	166

---

Figure V.44	Profils de températures :a) entrée catalyseur, b) sortie catalyseur, pour différentes températures de fonctionnement.	166
Figure V.45	Contour de la fraction massique du méthane pour température de fonctionnement 1290 K.	167
Figure V.46	Profils de la fraction massique des réactifs pour différentes températures de fonctionnement : a) Entrée du catalyseur ,b) Sortie du catalyseur.	167
Figure V.47	Profils de la fraction massique axiale de : a) $x_{CO_2}$ , b) $x_{H_2O}$ , pour différentes températures de fonctionnement.	168
Figure V.48	Profils de la fraction massique de CO pour différentes températures de fonctionnement : a) Entrée du catalyseur, b) Sortie du catalyseur.	169
Figure V.49	Conversion du méthane en fonction de la température.	169
Figure V.50	Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs	171
Figure V.51	Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs	172
Figure V.52	Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs :Evolution axiale de la fraction massique du méthane. 1) $v_{alim}=0,6m/s$ , 2) $v_{alim} =0,8 m/s$ et 3) $v_{alim} =1,7 m/s$ .	173
Figure V.53	Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs : Conversion du méthane.	174

## Liste des tableaux

		Page
	<b>Chapitre I</b>	
Tableau I.1	Définitions de l'intensification des procédés au fil des ans (Van Gerven and Stankiewicz 2009, Kim et al. (2017).	13
Tableau I.2	Caractéristiques de base de trois domaines du génie chimique et des procédés.	15
Tableau I.3	Quelques catastrophes du XXe siècle dans l'industrie chimique.	22
Tableau I.4	Gain de productivité atteint chez Certech avec divers réacteurs intensifiés.	28
	<b>Chapitre II</b>	
Tableau II.1	Comparaison de la taille des canaux internes des macro-, micro- et nano-unités.	39
Tableau II.2	Microréacteurs chimiques : types, avantages / inconvénients et utilisations.	46
	<b>Chapitre III</b>	
Tableau III.1	Lois d'échelle pour différentes grandeurs physiques.	65
	<b>Chapitre IV</b>	
Tableau IV.1	Géométrie et dimensions des microcanaux.	85
Tableau IV.2	Propriétés de la dispersion.	86
Tableau IV.3	Nombres adimensionnels.	88
Tableau IV.4	Propriétés thermophysiques des composants.	90
Tableau IV.5	Diffusivités binaires.	91
Tableau IV.6	Résultats de calcul des diffusivités moyennes dans le mélange.	91
Tableau IV.7	Choix du nombre de mailles.	93

Tableau IV.8	Intervalles des vitesses d'alimentation explorées et leur nombre de Reynolds associé.	94
Tableau IV.9	Paramètres de transfert de masse.	102
Tableau IV.10	Influence de la Vitesse d'alimentation sur la concentration du nitrophénol.	107
Tableau IV.11	Comparaison des résultats expérimentaux et des prédictions de simulation	111
Tableau IV.12	Comparaison des résultats de simulation avec des travaux de nitrification d'aromatiques en microréacteurs	112
<b>Chapitre V</b>		
Tableau V.1	Paramètres de simulation.	131
Tableau V.2	Température maximale pour différents nombre de nœuds.	132
Tableau V.3	Gamme des vitesses utilisées et la valeur du nombre de Reynolds Associée.	133
Tableau V.4	Les magnitudes des constantes du modèle k- $\epsilon$ .	137
Tableau V.5	Données de la cinétique de réaction.	151
Tableau V.6	Paramètres de simulation.	161
Tableau V.7	Mécanisme de réaction de surface sur le platine.	163
Tableau V.8	Comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs.	171
Tableau V.9	Comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs.	172
Tableau V.10	Comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs.	173
Tableau V.11	Comparaison des résultats expérimentaux et des prédictions de simulation.	175



# Introduction générale

## **Plan**

Avant-propos

Contexte

Objectifs

Méthodologie

Contenu de la thèse

# Introduction générale

## Avant-propos

Notre travail s'inscrit, de manière générale, dans une mouvance qui a été impulsée par une prise de conscience mondiale, et qui s'est traduite par la notion de "Développement Durable", bien connu sous le vocable anglais de "*Sustainable Development*".

L'ingénierie des procédés durables fait appel aux différents principes et méthodes d'un concept relativement récent ou qui connaît actuellement un grand essor et que l'on appelle : l'Intensification des Procédés « IP » ou "Process Intensification-IP" et qui s'impose de plus en plus comme l'une des clés pour la mise en œuvre de procédés durables. Parmi les outils de l'intensification des procédés, les systèmes miniaturisés, appelés souvent «Microsystèmes» et plus particulièrement, les Microréacteurs ont connu et font toujours l'objet d'un intérêt considérable. Ces technologies innovantes constituent actuellement un axe de recherche et de développement majeurs dans le domaine du Génie des Procédés et plus particulièrement en Génie Chimique.

La mise en œuvre de la réaction chimique dans de tels volumes allant de l'échelle millimétrique au micromètre, nécessite la connaissance de la nature des écoulements dans de tels espaces confinés. Cet aspect de l'étude de l'hydrodynamique des écoulements en microcanal constitue l'un des objectifs de la microfluidique et sera utilisé au cours de ce travail.

D'autre part, l'application de la Mécanique des Fluides Numérique ou " Computational Fluid Dynamics-CFD " à l'étude des écoulements dans les microréacteurs, constituera l'un des outils de notre étude. En effet, la Mécanique des Fluides Numérique est un outil permettant d'étudier les mouvements d'un fluide, et leurs effets, par la résolution numérique des équations régissant le fluide, représente une économie en temps et en coût pour éviter une expérimentation fastidieuse et surtout pour ne faire réaliser que les composants structurés les plus prometteurs.

Parmi les objectifs directs de ce travail, on peut citer l'étude du comportement hydrodynamique des fluides circulant dans un microcanal par une étude de modélisation et de simulation numérique (CFD), avec comme buts la détermination du rôle de l'hydrodynamique et de l'effet de la miniaturisation sur la performance du microréacteur. L'étude de l'influence des conditions opératoires et les effets de la géométrie d'alimentation

des microréacteurs sur l'efficacité d'une réaction chimique permettra également de mettre en évidence l'importance de la mise en contact des fluides.

### **Contexte du travail de thèse**

L'intensification des procédés propose des principes radicalement innovants et peut être définie comme une stratégie qui vise à réduire le ratio taille des équipements/capacité de production. Elle a donc comme objectif d'aboutir à de nouvelles technologies et de nouveaux équipements aussi bien que de nouvelles méthodes et procédures de conception de procédé. L'impact attendu d'une telle approche sur les industries de transformation de la matière peut être décliné en cinq points : réduction des coûts, réduction de l'énergie, compacité des équipements, réduction des rejets et augmentation de la sécurité.

En fait, la recherche de l'augmentation de l'efficacité (dans le sens large du terme : transferts, coût énergétique, sécurité...) des procédés dans les divers secteurs de l'industrie chimique est une préoccupation aussi ancienne que cette industrie et de nombreux exemples l'attestent ; mais ce qui est, par contre nouveau, c'est-à-dire depuis maintenant une vingtaine d'année, c'est la systématisation de cet intérêt pour l'efficacité des procédés et des technologies, relié à des impératifs environnementaux et de développement durable.

C'est dans ce contexte de développement durable qui se veut un processus qui concilie l'économie, le social et l'écologie, et qui établit un cercle vertueux entre ces trois pôles pour un développement, économiquement efficace, socialement équitable et respectueux de l'environnement, que l'intensification des procédés en génie chimique (ou plus généralement en génie des procédés) s'impose comme l'un des moyens les plus prometteurs pour parvenir à une nouvelle forme de l'industrie de transformation au sein des processus de développement de demain.

Et c'est dans cette perspective, où de nouveaux enjeux économiques et environnementaux sont amenés à structurer la pratique des procédés en génie chimique et biotechnologique que ces mêmes préoccupations ont introduit depuis quelques années déjà le concept d'intensification des procédés. On peut dire que l'intensification des procédés s'inscrit dans des enjeux :

- environnementaux : les procédés sont moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants, et réduisent la production de déchets ;
- économiques par la réduction, la miniaturisation des équipements ou de l'ensemble des équipements (gain de place), la baisse du coût du catalyseur, la baisse de la consommation d'énergie, l'amélioration de la productivité ;
- sociétaux : les avantages techniques et économiques contribuent à la compétitivité de l'industrie.

- Elle permet également de renforcer la sécurité au regard des problèmes d'exothermicité des réactions, et des produits dangereux (toxiques, explosifs), et une plus grande qualité (problème de sélectivité, limitation par transfert de matière ou micromélange, désactivation du catalyseur).

Pour notre pays, l'intérêt, voir l'obligation de formation de spécialiste et de chercheurs dans le domaine de l'intensification des procédés, qui est une discipline relativement récente, est certain aussi bien pour des raisons académiques que scientifiques et économiques, mais aussi stratégiques : les enjeux sont énormes et la mobilisation des pouvoirs publics pour la recherche dans le domaine de l'intensification des procédés, dans de nombreux pays, confirment cette assertion. C'est aussi dans ce contexte que notre travail de thèse trouve une de ses justifications.

### **Intérêt et motifs du travail**

L'intensification des Procédés apparaît comme un nouveau paradigme en Génie des Procédés, qui s'impose de plus en plus et il devient donc primordial d'en tenir compte aussi bien dans la définition des axes de recherche en Génie des Procédés mais également dans les cursus de formation dans les différentes spécialités en Génie des Procédés en incitant à la formation de compétences en mesure d'initier des recherches dans ce domaine. Ce travail de thèse, mais également les travaux de mémoires de master et la formation en doctorat dans cette spécialité se veulent aussi comme une des actions structurantes qui seront mises en place au sein du département de Génie des Procédés afin de susciter un intérêt scientifique et académique pour ce concept en « Intensification des Procédés ».

En résumé, les éléments qui peuvent être pris en compte lors de l'élaboration du contexte particulier à ce travail seraient :

- l'intérêt (industriel, technologique, scientifique, économique..., de la réaction mise en jeu ;
- opportunité de cette étude parmi l'intérêt scientifique et technologique suscité pour les systèmes microstructurés ;
- place de ce travail dans les perspectives de recherche au sein du laboratoire et du département.

### **Problématique**

Il s'agit d'un des premiers travaux que l'on se propose de réaliser sur l'étude des microréacteurs, au sein de notre département. Notre problématique est particulière dans le sens où il nous appartient de choisir par nous même, l'objet de notre étude et de définir les objectifs : nous sommes donc dans la posture de l'industriel (ce que l'on n'a pas l'habitude de faire) qui a ses propres objectifs et de l'académicien dont le rôle est de choisir, définir et mettre en œuvre une démarche scientifique pour répondre aux impératifs assignés. Cela n'est pas aisé car nos choix doivent être opportuns du point de vue économique, industriel et technologique.

Le thème étant une contribution à l'étude de l'hydrodynamique des écoulements et de la réaction chimique en microcanal dans les réacteurs microstructurés, il s'agira en premier lieu de choisir la réaction chimique qui doit faire l'objet de notre étude. En effet, il vient naturellement à l'esprit que c'est aussi (et surtout) à partir de la connaissance de la réaction chimique dans ses divers aspects :

- nature de la phase (liquide ou gaz) ;
- homogène ou hétérogène ;
- cinétique (rapide, ou lente, position du plan de réaction... ;
- thermodynamique (exothermique ou endothermique, paramètres d'équilibre... ;

que l'on sera amené à choisir le type de réacteur adéquat qui conditionnera, dans une large mesure l'hydrodynamique du système. Il apparaît donc que le choix de la réaction à mettre en œuvre est capital.

Pour notre travail consacré à « la mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal » nous avons fait le choix d'une réaction en phase liquide et d'une autre en phase gazeuse. Notre choix s'est porté sur la nitration du nitrophénol et la combustion catalytique du méthane. Le choix de ces deux réactions a été motivé par l'importance des deux réactions tant du point de vue de leur importance industrielle que de leur intérêt académique.

La nitration des aromatiques a été l'un des premiers procédés chimiques utilisés pour fonctionnaliser un dérivé aromatique. Elle est actuellement très utilisée pour l'accès à des intermédiaires dans le domaine des polyuréthanes, mais aussi dans beaucoup d'autres domaines de la chimie de spécialités. Les dérivés nitrés permettent d'obtenir une grande diversité fonctionnelle sur le noyau aromatique.

La réaction de nitration est exothermique. La chaleur de réaction est généralement de  $-30$  kcal/mol, à laquelle il faut ajouter la chaleur de dilution de l'acide en fonction de sa concentration (jusqu'à  $-10$  kcal/mole pour donner un ordre de grandeur). Cette particularité d'exothermicité constitue justement, une raison pour la mise en œuvre en réacteur microréacteur. En effet, les réactions de nitrations sont des réactions sensibles sous l'angle de la sécurité car les dérivés nitrés sont des fonctions explosophores. Beaucoup d'explosifs comportent des fonctions nitrées comme le trinitrotoluène (TNT), un explosif bien connu. Les problèmes d'emballement thermique lors des réactions de nitration, l'inflammabilité de mélanges gazeux (car la nitration coproduit souvent des gaz comme  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ...) sont des risques à maîtriser. De même, l'utilisation d'acides concentrés comme l'acide nitrique n'est pas anodine et doit engendrer des réflexions indispensables sur la conduite de tels procédés : sécurité, matériaux, compatibilités avec les organiques.

Parmi les réactions de nitration des aromatiques, la réaction de nitration du benzène qui fait partie des plus importantes en chimie industrielle avec la chloration et la sulfonation possède un également un intérêt. Le

nitrobenzène est un intermédiaire de synthèse important utilisé à grande échelle pour la fabrication d'un grand nombre de composés chimiques. Il est utilisé principalement dans la production de l'aniline et de ses dérivés comme le diisocyanate de diphenylméthylène, pour la fabrication de caoutchouc synthétique, pour la fabrication de pesticides, pour la fabrication de colorants, pour la fabrication et de médicaments, dans la production de vernis pour les sols et de cirage, dans la fabrication de paracétamol, comme solvant dans des peintures et dans d'autres types de produits pour masquer les odeurs désagréables, sous forme d'essence de mirbane, après redistillation.

Un autre secteur qui présente de plus en plus d'intérêt est production de gaz industriels dans la mesure où c'est un secteur en plein essor et qui représente une opportunité pour notre pays pour la production d'hydrogène à partir du méthane ; quand on prend en compte que l'Algérie est parmi les plus grands producteurs de gaz naturel dans le monde. Toujours dans le domaine du traitement des gaz, la combustion catalytique du méthane constitue depuis deux décennies, un enjeu aussi industriel que de recherche. Par la problématique posée par la conduite de cette réaction de combustion, comme son exothermicité, et les rejet de polluants ainsi que des rendements et sélectivité insuffisants, la mise en œuvre de l'oxydation catalytique du méthane en microcanal présente beaucoup d'avantages prometteurs.

Les différents aspects, ainsi mis en évidence, amènent à articuler ce travail autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la description de l'intensification des procédés est exposée dans le deuxième chapitre par la présentation, tout d'abord d'un aperçu historique retraçant les différentes étapes de l'évolution de cette véritable nouvelle discipline du génie des procédés et de ces tendances futures. Cette partie décrit également les principes et les méthodes ainsi que les domaines d'application de cette discipline ainsi que les applications propres au génie des procédés et plus particulièrement à la mise en œuvre de la réaction chimique.

Le deuxième chapitre a été destiné à la description des différents types de microréacteurs en commençant par un aperçu historique et en étendant la description aux caractéristiques des microréacteurs, de leur intérêts et avantages ainsi que des différents types de microréacteurs et des différentes techniques de leur fabrication.

Les différents aspects liés à la description des écoulements en microcanal, qui de par la géométrie particulière des microréacteurs et des dimensions des canaux, présentent des particularités par rapport aux écoulements dans les espaces plus larges conventionnels sont abordés dans le troisième chapitre : il s'agit de la description des aspects fondamentaux de la microfluidique. L'intérêt de l'application de la microfluidique aux procédés du génie chimique et de leur miniaturisation sont également abordés. Les aspects, liés aux phénomènes de transport et de réaction chimique dans les microcanaux ainsi que les

principes de leur modélisation, par l'application de la mécanique la dynamique des fluides computationnelle, sont également décrits dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le chapitre IV est consacré à la présentation de l'étude sur la mise œuvre de la réaction de nitration du nitrophénol en microcanal. L'objectif de cette étude était de développer un modèle de mise en œuvre de la réaction de nitration du phénol en présence d'acide nitrique dans un microcanal, y compris les aspects hydrodynamiques, cinétiques et réactionnels. Les effets de différentes configurations géométriques de microcanaux et de vitesses d'alimentation sur l'hydrodynamique, les profils de concentration des produits de la réaction et les profils de température, pendant la nitration du phénol, ont été déterminés et analysés. Trois systèmes microfluidiques avec des contacteurs d'entrée en forme de Y et de T ont été étudiés, présentés et commentés. Les résultats de la simulation ont été analysés par l'utilisation des critères adimensionnels appropriés pour comparer les résultats de la simulation du modèle développé avec les prédictions données par les critères adimensionnels. Les principales conclusions de la mise en œuvre de la réaction de nitration du phénol dans un microcanal ont été présentés et discutés et les effets des variables opératoires sur les performances du procédé ont été identifiés et clarifiés.

Le dernier chapitre a porté sur la mise en œuvre de la réaction en phase gazeuse et se rapportant à l'oxydation catalytique du méthane dont l'objectif était la modélisation de la réaction de combustion de méthane dans un microréacteur en mettant en œuvre des simulations CFD du transport d'espèces réactives. Les simulations réalisées sont présentées et discutées et avaient pour but l'étude hydrodynamique de la combustion du méthane dans un microcanal par l'analyse de l'effet de La vitesse d'entrée des réactifs sur la réaction de combustion avec le model numérique de viscosité laminaire et le model turbulence k-epsilon. Le modèle de turbulence a été utilisé pour réaliser les simulations CFD d'une combustion méthane-air prémélangé dans un microréacteur afin d'explorer l'applicabilité de ce modèle à l'échelle microscopique.

En conclusion générale, nous présentons les principaux résultats de notre étude et les perspectives de recherche ultérieures.

Ce travail de thèse a été accompagné, par une publication dans une revue scientifique ainsi que par de nombreuses participations à des séminaires et à des conférences nationales et internationales, dont une rétrospective est présentée, ci-dessous :

- (1) F. Z. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefaï, Computational Fluid Dynamics for Microreactors Used in Nitration of Phenol. Theor Found Chem Eng 56, 1215–1235 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0040579522330028>

- (2) F.Z. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai, Etude de simulation de la dégradation des composés organiques volatils en Microréacteur. 1er Séminaire National de Génie des Procédés. SNGP\_Blida, 07-08 Novembre (2018).
- (3) F.Z. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai. "Hydrodynamic analysis of reactive flow in microchannels, International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech-2018), November 22-23, (2018) Ankara, Turkey. [www.EurasianSciEnTech.org](http://www.EurasianSciEnTech.org)
- (4) Fz. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai "CFD simulation study of the influence of the flow velocity on the propane combustion temperature in a milli-channel" International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry (ISHC8) 08-10 April (2019), Boumerdès-Algérie.
- (5) Fz. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai "CFD study of propane combustion in microchannel". International Conference on Materials and Energy (ICOME'1) 23-26 Avril (2019), Hamamet-Tunisie.
- (6) F.Z. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai. "Hydrodynamic study of oxydation reaction in Microchannels" The First Doctoral Symposium on Technology: Process, Mechanical and Electrical Engineering (DST'01-2019) Chlef 13-14, November (2019), Algeria.
- (7) F. Z. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai, S. Chaachoua Sameut, M. Elkheiri "CFD study of an exothermic reaction in continuous sublimeter reactor" 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, (2021), Ouargla, Algeria.
- (8) F. Z. Chaouche B. Bensebia, M. Saadi, S. Kouadri Moustefai, "CFD study of the hydrodynamics and the nitration reaction of un compound in a microchannel" Fifth International Conference on Artificial Intelligence in Renewable Energetic System's IC-AIRES2I November 22-24, (2021) in ESC-Koléa-Tipasa, Algeria.
- (9) F. Z. Chaouche, B. Bensebia, S. Kouadri Moustefai, "Simulation study of the influence of the flow velocity on the formation of ammonia in microreactor" The Second Doctoral Symposium on Technology : Process, Mechanical and Electrical Engineering (DST'02-2022), 26-27 October (2022) Chlef Algeria.

# Chapitre I : Intensification des Procédés (IP)

## **Plan**

Introduction

Aperçu historique

Définitions

Principes d'IP

Méthodes et Equipements d'IP

Intensification des procédés et développement durable

Domaines d'applications d'IP

Génie Chimique et IP

Conclusion

# Chapitre I : Intensification des procédés (IP)

## I.1. Introduction

De nouveaux défis apparaissent dans un monde en évolution très rapide ; parmi eux figurent l'efficacité de l'énergie et des ressources naturelles utilisées [1]. Gorak et Stankiewicz en 2011, ont postulé : « Avec une population croissante et une prise de conscience croissante du gaspillage non durable et de l'utilisation de l'énergie et des ressources dans le monde, l'industrie de transformation doit envisager d'opérer un changement structurel [2]. Pour ce faire, l'intensification des procédés (IP) sera essentielle [1].

Le domaine de l'utilisation d l'intensification des procédés n'a cessé de croître au cours des dernières décennies et les applications industrielles réussies ont accru l'intérêt pour la recherche. L'IP est tantôt considérée comme une « boîte à outils » autonome contenant des exemples concrets d'amélioration des processus [2], tantôt comme une stratégie systématique robuste pour favoriser l'innovation [3-6]. Ces dernières années, il y a eu une prise de conscience croissante de l'importance de l'IP et de nombreuses publications scientifiques, livres, revues et conférences ont mis en lumière l'intérêt et la philosophie de l'intensification des procédés.

L'intensification des procédés (IP) est une approche innovante constituant plutôt une rupture avec l'évolution traditionnelle des procédés de l'industrie chimique conventionnelle et dont l'intérêt est de développer des procédés à caractère écologique. L'approche « IP » est basée sur le fait qu'il est souvent possible de mener efficacement une réaction chimique dans des conditions extrêmes de température, à condition que le mélange réactionnel n'y réside que pendant une durée très courte. Cet objectif d'intensification d'un procédé implique l'utilisation de très petits réacteurs capables de contenir des catalyseurs de haute performance qui permettent des temps de réaction réduits ; un fonctionnement continu à débits rapides pour compenser la perte de volume de réaction et résister aux conditions opératoires de tels systèmes.

L'intensification des procédés est une approche multidisciplinaire qui vise à réduire la consommation d'énergie des procédés chimiques en exploitant les synergies entre les phénomènes multifonctionnels à différentes échelles temporelles et spatiales, et en augmentant les taux de transfert de masse, de transfert de chaleur et de quantité de mouvement.

Nous examinerons, le concept d'intensification des procédés, avec un bref historique de l'IP et de l'évolution des définitions liées à cette approche. Les avantages de l'IP et la manière dont cette approche aborde les problèmes environnementaux seront soulignés. Nous évoquerons également les obstacles à l'intégration des méthodes IP dans le domaine du génie de la réaction chimique.

## **I.2. Aperçu historique**

L'histoire de l'intensification des procédés remonte à environ quatre décennies. Le terme « intensification des procédés » a commencé à apparaître au milieu des années 1960 et au début des années 1970 [7-9]. C'est dans les années 1970 que le vocable « Intensification de Processus-IP » a été cité pour la première fois par Kleemann [10] et Ramshaw [11]. À la fin des années 1970, L'Imperial Chemical Industries (ICI) qui est une société britannique parmi les plus grandes entreprises chimiques, a lancé le concept d'intensification des procédés le but était de réduire la taille des nouvelles usines chimiques afin d'abaisser les coûts d'investissement. L'idée était basée sur l'idée que la majorité (jusqu'à 80 %) du coût de l'usine était attribuable aux coûts d'installation impliquant des éléments de base comme la tuyauterie, la structure de support et le génie civil [6, 12, 13].

Ces coûts pourraient être considérablement réduits si les principaux éléments « actifs » de l'usine (tels que les séparateurs et les échangeurs de chaleur) étaient considérablement réduits en taille et/ou couplés ensemble en intégrant la fonction d'équipement. Pour accéder à ces réductions de coûts, ICI a mis en place un programme d'intensification des procédés [14]. En 1983, on a la première publication sur l'application des champs centrifuges (dits "Hi Gee") dans les processus de distillation [15] par Colin Ramshaw qui est considéré comme le père de l'intensification des procédés. Son travail a consisté à analyser l'effet du champ de haute gravité dans la distillation et une hybride stratégie pour combiner la séparation avec les processus de réaction dans une seule colonne remplie de catalyseur [16].

Dans les années 1980, Eastman Chemicals [17] a mis en place une tour de distillation réactive avec des capacités multifonctionnelles réduisant de 80 % les besoins énergétiques par rapport aux procédés conventionnelles.

Jusqu'au début des années 1990, l'intensification des procédés était presque uniquement une discipline britannique. En 1995, le groupe britannique BHR a organisé la première conférence sur l'IP [6]. C'est vers la fin des années 90 que les technologies IP ont été développées dans des laboratoires de recherche du monde entier, tels que des microréacteurs aux États-Unis (Massachusetts Institute of Technology) et en Allemagne (Institut für Mikrotechnik, Mayence). Le traitement à haute gravité en Chine (Université de Pékin), transfert de chaleur compact en France (Institut Greth CEN) et adsorption centrifuge aux Pays-Bas (TU Delft) [18].

Les premiers ouvrages sur l'IP ont été publiés [18-20] et la première revue dédiée à l'IP *Chemical Engineering and Processing : process Intensification* a été lancée en 2007.

En 2008, une feuille de route européenne pour l'intensification des procédés a jeté les bases d'une stratégie à court et moyen terme et établie sur les contributions des experts de 16 pays [21]. En 2009-2011, la feuille de route a obtenu un suivi sous la forme du projet Delft Skyline Debates [2,22], au cours duquel une équipe multidisciplinaire de 75 universitaires et industriels de premier plan de différents pays a créé une vision scientifique sur les développements à long terme dans le domaine de l'intensification des procédés qui irait au-delà de l'horizon de 2050 [7].

### **I.3. Définitions**

L'intensification des procédés est désormais largement reconnue comme l'une des voies de développement les plus attrayantes pour l'industrie des procédés chimiques et l'un des domaines les plus importants de la recherche en génie chimique [23].

Les travaux de Stankiewicz et Moulijn, en 2000, ont été à l'origine des premières définitions lancées pour ce nouveau moyen des procédés chimiques [24] et l'IP est aussi un terme utilisé pour décrire la stratégie visant à réduire considérablement la taille physique d'une usine chimique tout en atteignant des objectifs de production spécifiques [25].

De nombreuses définitions de IP ont été proposées (Tableau I. 1), qui outre leur accent commun sur l'innovation, sont souvent très diverses. L'interprétation du processus/procédé intensifié y est tout aussi variée, selon les auteurs [4]. Pour certains, la miniaturisation est l'enjeu fondamental de PI [15, 16], dont les microréacteurs sont l'exemple le plus typique. Pour d'autres, l'intensification des procédés est basée sur l'intégration fonctionnelle ; la distillation étant l'illustration prééminente [27].

Tableau I.1 : Définitions de l'intensification des procédés au fil des ans  
(Van Gerven and Stankiewicz 2009 [24], Kim et al. (2017) [xx])

Intensification des procédés	Auteur année
... [est la] conception d'une usine extrêmement compacte qui réduit à la fois « l'élément principal de l'usine » et les coûts d'installation.	Ramshaw (1983), [11]
... [est concerné par] des réductions d'un ordre de grandeur dans les usines et équipements de traitement.	Heggs (1983), [26]
... [est une] philosophie de conception et de construction d'usines selon laquelle une performance donnée est obtenue dans des équipements beaucoup plus petits - généralement avec une réduction de volume de 2 à 3 ordres de grandeur.	Ramshaw (1985) [10]
... [est la] stratégie de réduction de la taille de l'usine chimique nécessaire pour atteindre un objectif de production donné.	Cross et Ramshaw (1986), [20]
... [est une] nouvelle approche de conception où les besoins fondamentaux des processus et les considérations commerciales sont analysés et des technologies de processus innovantes utilisées pour y répondre de manière optimale	Green (1998), [28]
.... [est le] développement d'appareils et de techniques innovants qui offrent des améliorations drastiques dans la fabrication et le traitement des produits chimiques, réduisant considérablement le volume d'équipement, la consommation d'énergie ou la formation de déchets, et conduisant finalement à des technologies moins chères, plus sûres et durables	Stankiewicz et Moulijn (2000), [2]
... [est la] stratégie consistant à réduire considérablement la taille physique d'une usine chimique tout en atteignant un objectif de production donné	Dautzenberg et Mukherjee (2001), [24]
... [implique] des réactions plus rapides, de meilleures conversions, des produits améliorés ou nouveaux et moins de sous-produits.	Swamy et Narayana (2001), [30]
... [est] l'approche révolutionnaire de la conception, du développement et de la mise en œuvre des processus et des usines. Fournir à un processus l'environnement précis dont il a besoin pour s'épanouir et se traduit par de meilleurs produits et des processus plus sûrs, plus propres, plus petits et moins chers.	BHR Groupe (2003), [26]
... [est] tout développement du génie chimique qui mène à une technologie sensiblement plus petite, plus propre, plus sûre et plus économe en énergie	Costello (2004), [16]
... [représente] une approche intégrée pour l'innovation de processus et de produits dans la recherche et développement chimiques et le génie chimique afin de maintenir la rentabilité même en présence d'incertitudes croissantes.	Becht et al. (2009), [20]

#### **I.4. Principes de l'Intensification des Procédés**

L'intensification des procédés consiste à concevoir des procédés plus compacts et économiques grâce au développement de méthodes, de techniques et d'équipements adaptés, dont la capacité de production est plusieurs fois supérieure à celle des procédés conventionnels. Une première vision de l'intensification des procédés a été proposée par Stankiewicz et Moulijn en 2000, basée sur deux sous-domaines [26, 28] :

- Équipements d'amélioration des procédés : nouveaux réacteurs, équipements de mélange intensif, de transfert de chaleur et de transfert de masse.
- Méthodes d'intensification des procédés : séparations nouvelles ou hybrides, intégration de réactions et séparations, et/ou échanges thermiques et/ou transitions de phase.

Une autre approche considère que l'objectif principal de l'intensification des procédés est d'arriver à des processus limités uniquement par la cinétique sans limitations de quantité de mouvement, de chaleur et de transport de masse [8]. C'est certainement une approche valable, mais elle ne résout qu'une partie du problème, car l'IP peut également améliorer la vitesse de réaction. La recherche fondamentale dans ce domaine a montré que l'injection de la bonne forme d'énergie dans une liaison chimique peut augmenter la cinétique des réactions chimiques de plusieurs ordres de grandeur.

Compte tenu des considérations ci-dessus, un système de traitement intensif idéal (et le but ultime de PI) est un système dans lequel les réactions se déroulent avec une efficacité maximale réalisable ; toutes les molécules subissent le même historique de traitement, les limitations hydrodynamiques, de transfert de chaleur et de masse sont supprimées et les synergies résultant des interrelations entre les différentes opérations et les étapes sont pleinement utilisées. Les grands principes qui pilotent l'intensification du procédé peuvent être résumés en trois points essentiels [23, 24, 28] :

##### **i. Maximiser l'efficacité des événements intra- et intermoléculaires [9] :**

- donner à toutes les molécules la même expérience de traitement ;
- processus non contraints par une cinétique intrinsèque mais régis par des changements de cinétique.
- améliorer la conversion et la sélectivité et éviter les sous-produits indésirables ;
- améliorer le nombre et la fréquence des collisions et mieux comprendre la géométrie des dispositifs afin d'améliorer l'orientation des molécules et leurs énergies lors des collisions ;
- créer un produit cohérent avec un minimum de déchets.
- répartition macroscopique des temps de séjour, réduction des zones mortes.

**ii. Optimisation des forces motrices et maximisation de la surface spécifique**

- maximiser la plage d'interfaces pour augmenter la vitesse de transfert entre les interfaces ;
- tailles des canaux allant du millimètre au micromètre. ;
- il n'est pas toujours nécessaire de maximiser la force motrice (différence de concentration) ;
- améliorer les taux de transport à travers les interfaces en maximisant la zone interfaciale de Millimètre à l'échelle micrométrique des dimensions du canal.

**iii. Maximiser les effets synergiques des processus partiels**

- multifonctionnalité à grande échelle. ;
- réaction-séparation en éliminant les produits de l'environnement de réaction.

L'intensification des processus diffère de l'optimisation des processus, qui est définie comme l'amélioration des performances des concepts existants, et de l'ingénierie des systèmes de processus, qui est définie comme l'intégration multi-échelle des concepts existants et nouveaux. Le tableau suivant fournit une brève description de chaque processus [ 9].

Tableau I.2 : Caractéristiques de base de trois domaines du génie chimique et des procédés [9]

	Optimisation des procédés	Systèmes des procédés (Ingénierie)	Intensification des procédés
Objectif	Performance et amélioration de notions existantes.	Intégration multi-échelle d'existantes et nouvelles notions	Développement de nouvelles notions d'étapes du procédé et de l'équipement
Focus	Modèle, méthodes numériques	Modèle, logiciel	Expérimentation, phénomène, interphase
Interdisciplinarité	Faible : interface avec mathématiques appliquées	Modeste : Mathématiques appliqués, informatique, chimie	Forte : chimie, catalyse, génie mécanique, matériaux, électronique...

**I.5. Méthodes et équipements**

L'intensification des procédés consiste au développement de nouveaux appareils et de techniques de traitement et des méthodes de développement de procédés qui, par rapport aux méthodes conventionnelles, offrent des améliorations consistantes dans la fabrication et le traitement chimiques.

Cette amélioration est due à la diminution considérable de rapport (taille de l'équipement/capacité de production), qui par rapport à ceux couramment utilisés aujourd'hui apportent des améliorations tangibles dans la fabrication, la transformation, la consommation d'énergie ou la production de déchets, et aboutissant finalement à des technologies moins chères et durables [12], [29-33]. L'ensemble des domaines d'IP peut généralement être divisé en deux sous-domaines (Figure I.1) :

- équipements intensifiant le processus, tels que les nouveaux réacteurs, et intensifs dispositifs de mélange, de transfert de chaleur et de transfert de masse ;
- méthodes d'intensification des processus, telles que les séparations nouvelles ou hybrides, l'intégration de la réaction et de la séparation, échange de chaleur ou transition de phase (en Réacteurs dits multifonctionnels), techniques utilisant les énergies alternatives sources (lumière, ultrasons, etc.), et de nouvelles méthodes de contrôle de processus (comme le fonctionnement en régime instationnaire intentionnel).

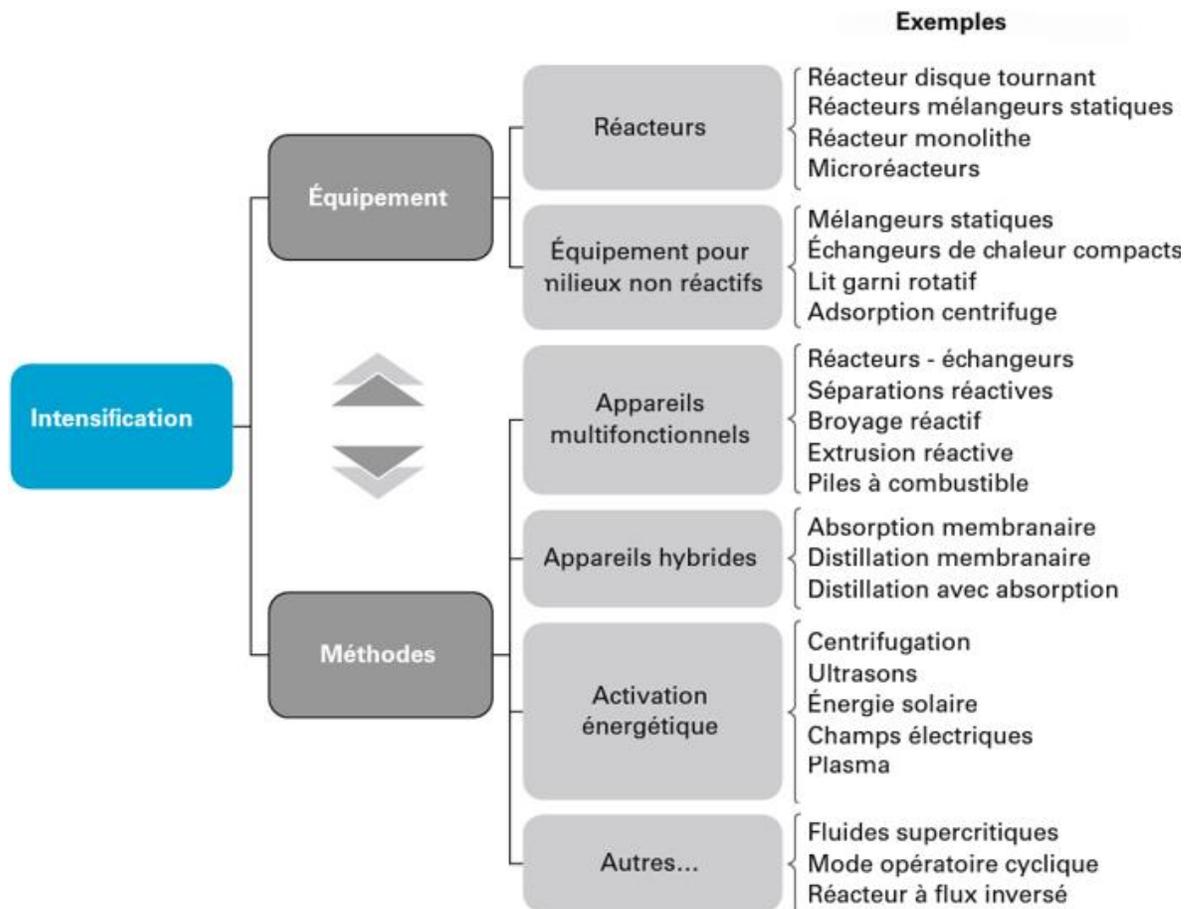


Figure I.1 : Équipements et méthodes d'intensification des procédés [24].

### **I.5.1. Méthodes en Intensification des Procédés**

Les méthodes d'intensification des procédés peuvent être classées en quatre domaines principaux : les séparations hybrides, les réacteurs multifonctionnels, les techniques utilisant des sources d'énergie alternatives et d'autres méthodes. Dans le cas des séparations hybrides et des réacteurs multifonctionnels, l'accent est mis sur l'intégration d'opérations telles que la réaction et la séparation ou l'échange de chaleur [34].

#### **I.5.1.1. Les réacteurs multifonctionnels**

Les réacteurs multifonctionnels sont intensifiés en ajoutant différentes fonctions de propres aux opérations unitaires [35]. Ces réacteurs comprennent une grande variété de combinaisons d'intégration telles que l'échange de chaleur pour l'intensification thermique. Par exemple, la surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ), le coefficient global de transfert de chaleur ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) et le rapport entre la puissance calorifique et le volume du réacteur d'échangeurs de chaleur compacts multifonctionnels ( $\text{kWm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ) ont augmenté de 160, 875 et 1400 fois par rapport à ceux des technologies conventionnelles [34, 36].

Les processus de séparation réactive impliquent l'intégration simultanée de la séparation et de la réaction dans un seul appareil, par exemple : l'extraction réactive, l'absorption réactive, l'extraction réactive, la cristallisation réactive et les réacteurs à membrane.

La distillation réactive (RD) est un bon exemple des méthodes intensifiées et qui combine à la fois la séparation et la réaction (Figure I.2) au sein d'un même appareil. Ce nouveau procédé a un impact significatif sur la diminution des investissements, des coûts de fonctionnement ainsi que la consommation énergétique : réduction des besoins énergétiques de 20 à 35 % [37, 38].

Les réacteurs à membrane (Figure I.3) couplent la réaction et la séparation dans une même unité. Ils représentent un système très efficace pour surmonter les limitations d'équilibre dans les réactions. Car les produits sont éliminés de manière continue et sélective. La séparation membranaire consiste à appliquer une barrière sélective (membrane) pour réguler le transport de substances telles que les gaz, les vapeurs et les liquides, à différents taux de transfert de masse [31]. Il existe plusieurs types de procédés membranaires disponibles pour la séparation. Les réacteurs ont été étudiés en utilisant l'osmose inverse (OR), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF), la microfiltration (MF), l'électrodialyse (ED), l'ultrafiltration (UF), la microfiltration (MF), les membranes liquides (ML), pervaporation (PV), infiltration de gaz, infiltration de vapeur, tamisage moléculaire, diffusion de Knudsen (et diffusion moléculaire) [30].

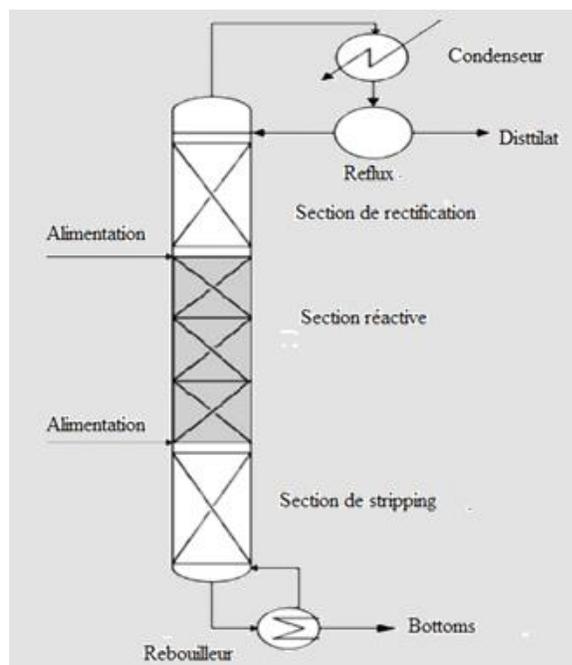


Figure I.2 : distillation réactive [37]

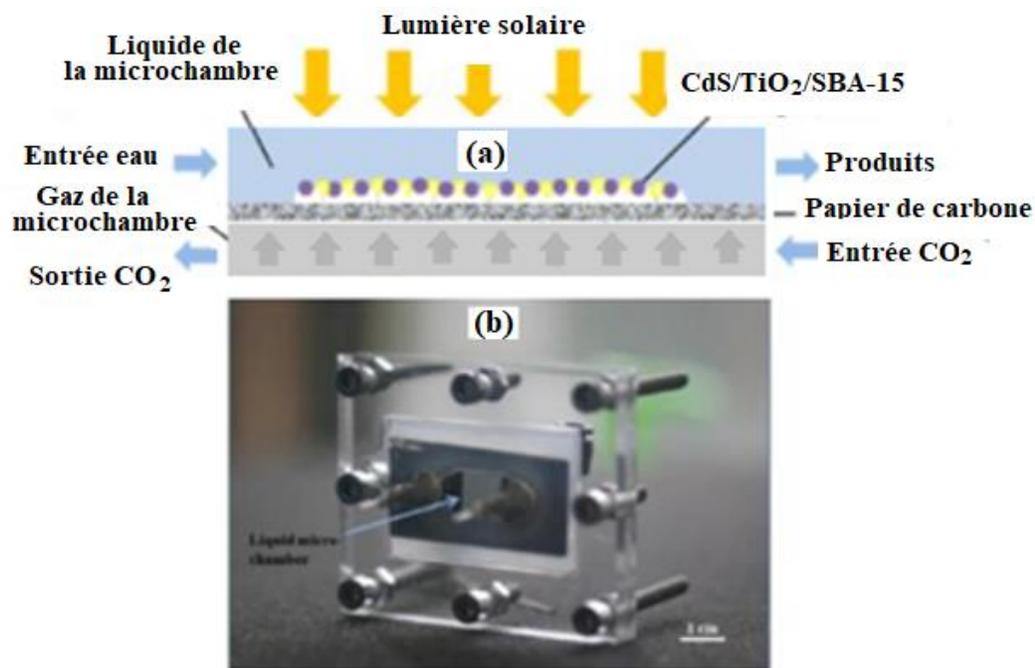


Figure I.3 : schéma d'un réacteur à membrane : (a) Schéma et (b) photo du microréacteur à membrane optofluidique [38]

### **I.5.1.2. Les séparations hybrides**

Les séparations hybrides nécessitent l'intégration d'au moins deux unités de séparation, ce qui se traduit par une meilleure performance de séparation que l'application des unités individuelles. Certains exemples de combinaisons de séparation hybrides sont la colonne à paroi de séparation, qui combine deux colonnes de distillation en une seule unité [22].

### **I.5.1.3. Distillation membranaire**

La distillation membranaire [27] est une technique de séparation hybride largement connue et considérée comme une alternative à l'osmose inverse et à l'évaporation [16]. C'est une technologie émergente combinant à la fois le procédé de distillation et un procédé à membrane et qui présente un intérêt primordial pour l'épuration des eaux usées [30, 33]. Par rapport à la distillation traditionnelle, la distillation membranaire présente les avantages caractéristiques de la séparation membranaire, tels qu'une mise à l'échelle et un fonctionnement simples, un rapport surface/volume élevé de la membrane et la possibilité de traiter les flux avec des composants sensibles à la chaleur [34]. Cependant, cette technologie est restée toujours à l'échelle pilote à cause du faible rendement et de son aspect énergivore [30]. Parmi les avantages qu'offre la distillation membranaire [35] :

- rejet à 100 % des ions, macromolécules, colloïdes, cellules et autres non-volatils ;
- pression de fonctionnement plus faible que dans les procédés à pression tels que l'osmose inverse ;
- température de fonctionnement plus basse que dans les procédés pilotés par la température tels que la distillation ;
- espaces de vapeur réduits par rapport à la distillation conventionnelle.

### **I.5.1.3. Les sources d'énergie alternatives**

Les sources d'énergie alternatives [18] peuvent améliorer de nombreuses technologies de traitement conventionnelles. L'énergie solaire, les micro-ondes et les ultrasons ne sont que quelques-unes des possibilités d'un traitement chimique plus durable. D'autres méthodes incluent les fluides supercritiques, qui en raison de leurs propriétés physiques et de transport spécifique, peuvent constituer un environnement favorable aux processus de transfert de masse et aux réactions chimiques et qui en raison de leurs propriétés uniques, sont utilisés industriellement pour le traitement de produits naturels [14].

## **I.5.2. Equipements en intensification des procédés**

L'équipement en intensification des procédés comprend de nouveaux réacteurs, des mélangeurs intensifs et des systèmes de transfert de chaleur et de masse performants. Les équipements sont classés en deux catégories :

- réacteurs pour réactions chimiques. Les réacteurs chimiques comprennent de nombreux dispositifs polyvalents tels qu'un réacteur à disque rotatif (SRD) qui utilise des forces centrifuges ou des microréacteurs qui sont des réacteurs microstructurés ou à microcanaux ;
- dispositifs n'impliquant pas directement de réactions chimiques : ce sont des équipements utilisés comme systèmes non réactifs tels qu'un lit fixe rotatif ou un absorbeur centrifuge. Un mélangeur statique est appliqué pour le mélange continu de fluides sans pièces mobiles [20, 36].

### **I.5.2.1. Microréacteurs**

Les microréacteurs sont généralement un type de réacteur à flux continu avec un faible encombrement et de petits volumes de réaction avec une conception en forme de canal. Ils sont constitués de canaux de taille micrométrique, et ces réseaux de canaux sont reliés entre les réactifs et les produits. Les microréacteurs possèdent un avantage important : le mélange, la réaction catalytique, l'échange de chaleur ou la séparation peuvent être incorporés dans une seule unité en diverses combinaisons et étapes [14].

De plus, ces micros systèmes permettent des taux de transfert de chaleur exceptionnels [37]. L'échange de chaleur amélioré, associé au rapport surface/volume accru, offre un excellent contrôle thermique. Par conséquent, des réactions exothermiques peuvent être réalisées et contrôlées en toute sécurité ; ce qui était auparavant inaccessible à plus grande échelle [38, 39].

### **I.5.2.2. Dispositifs rotatifs**

Les réacteurs à disque rotatif SRD ont été principalement conçus pour des réactions liquide/liquide rapides et très rapides avec des effets thermiques importants tels que les nitrations, les sulfonations et les polymérisations. Dans ce réacteur, une fine couche (typiquement 100  $\mu\text{m}$ ) de liquide se déplace à la surface d'un disque tournant jusqu'à 1000 tr/min. Le film mince contenant les réactifs est créé en utilisant la force centrifuge (Figure I.5). Ces réacteurs fonctionnent en mode continu et améliorent les transferts de chaleur et de masse combinés à de bons temps de traitement [27].

### I.5.2.3. Mélangeurs rotor/stator

Les mélangeurs à rotor/stator sont conçus pour les processus nécessitant un mélange très rapide à une échelle microscopique. Cet équipement se compose d'un rotor à grande vitesse tournant à proximité d'un stator fixe (figure I.4). Le fluide traverse la région où le rotor et le stator interagissent, ce qui entraîne un écoulement et un cisaillement très pulsés.

Les quatre étapes de fonctionnement du mélangeur : à l'étape 1, la rotation à grande vitesse des pales du rotor crée un puissant effet d'aspiration. Au cours de l'étape 2, la force centrifuge entraîne les fluides et les solides vers le bord de la tête de travail. L'étape 3 comprend un cisaillement hydraulique intense lorsque les matériaux liquides et solides sont expulsés à grande vitesse à travers les perforations du stator. Dans la dernière étape, le fluide et les solides évacués de la tête sont lancés radialement à grande vitesse vers les côtés de la cuve de mélange [41].

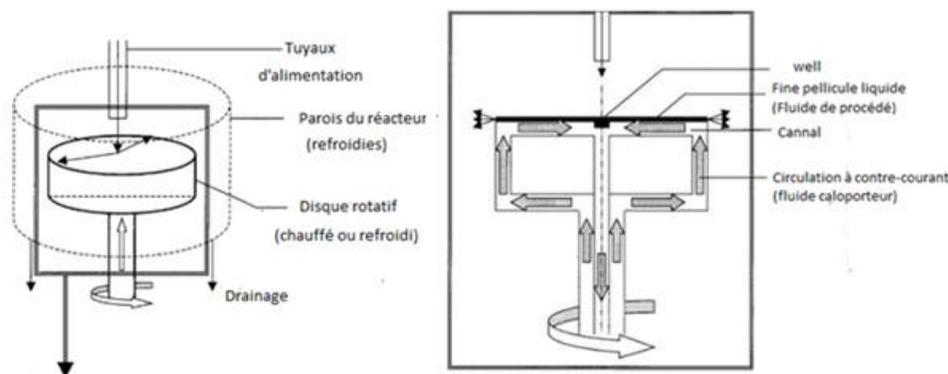


Figure I.4 : Réacteur à disque tournant (SRD), utilisé pour la préparation d'un intermédiaire médicamenteux et la recristallisation d'un ingrédient pharmaceutique actif [37,40].

## I.6. Intensification des procédés et développement durable

L'intensification des procédés peut apporter une contribution significative à la résolution de problèmes de développement tels que le manque d'énergie, de ressources matérielles, d'eau, de nourriture et de pollution et de sécurité des procédés en raison des graves tragédies chimiques subies par l'humanité au cours du siècle dernier. Le Tableau I.3 expose clairement les conséquences désastreuses que peuvent avoir les grands inventaires en cas de problème. [11, 14].

Le changement n'est pas uniquement inhérent au niveau technique, l'amélioration des procédés passe également par une refonte des procédés chimiques et des approches de réactions basées sur les principes de la chimie verte (économie atomique, nouveaux catalyseurs plus sélectifs, nouveaux protocoles moins gourmands, solvants alternatifs respectueux de l'environnement, sources d'énergie

alternatives, etc.). Cette approche durable peut réduire la consommation de matières premières, de solvants et d'énergie et des risques associés à l'industrie chimique [42]. Afin de répondre aux exigences sociétales en matière de développement durable et pour contribuer à la lutte contre la dégradation de l'environnement, l'amélioration des procédés intègre le développement durable dans la conception des réacteurs. Cette approche est maintenant adoptée par la chimie (verte) et le génie chimique moderne [43].

Tableau I.3 : Quelques catastrophes du XXe siècle dans l'industrie chimique [18]

Endroit	Date	Produits chimiques	Quantités mises en jeu	Victimes
Oppau/ Ludwigshafen	21 septembre 1921	Sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium	Explosion de 4500 tonnes	600 morts, 1500 blessés
Flixborough	1 juin 1974	Cyclohexane	Inventaire de 400 tonnes, 40 tonnes échappées	28 morts ,89 blessés
Beek	7 Novembre 1975	Propylène (principalement)	Inventaire >10000 m <sup>3</sup> 5,5 tonnes échappées	14 morts, 107 blessés
Seveso	10 juillet 1976	2, 4,5Trichlorophénol, dioxine	Inventaire de 7 tonnes, 3 tonnes échappées	Aucune victime directe, environ 37000personnes exposées
San Juan, Mexico	19 Novembre 1984	LPG	Inventaire > 10 000 m <sup>3</sup>	environ 500 morts, 7000 blessés
Bhopal	3 Décembre 1984	Isocyanate de méthyle	41 tonnes rejetées	environ 3 800 morts, 2 720 handicapés permanents
Pasadena	23 Octobre 1989	Éthylène, isobutane, hexane, hydrogène	33 tonnes échappées	23 Morts, 130- 300 blessés

### I.6.1. Avantages de l'intensification des procédés

La réduction des coûts dans les systèmes de production a été citée comme la principale motivation de l'intensification des procédés (IP) [44], mais il existe également d'autres avantages. Par exemple, une qualité améliorée, une utilisation plus efficace des matières premières, une consommation d'énergie réduite et une facilité de mise à l'échelle.

L'intensification des procédés présente donc de multiples avantages commerciaux, pour les procédés et pour l'environnementaux [45].

#### **I.6.1.1. Activités (Business)**

La réduction de la taille des éléments clés de l'usine tels que les réacteurs, les échangeurs de chaleur et les séparateurs dans le processus réduit non seulement les coûts d'équipement individuels, mais réduit également considérablement les coûts d'installation par les réductions de la plomberie, du génie civil et des structures de support.

En outre, des usines plus petites devraient devenir plus « mobiles » et pouvoir être transportées vers des ressources telles que les clients et les champs pétrolifères ou gaziers. Un autre avantage lié à l'industrie pharmaceutique est la capacité de commercialiser de nouveaux produits plus rapidement qu'aujourd'hui. Avec l'IP, un réacteur continu de laboratoire peut devenir une unité de production si le débit correspond au taux de production souhaité. Ce concept a été démontré dans une étude de preuve de concept (ou POC (proof of concept)) menée par SmithKline Beecham chez SDR [40], Un réacteur à l'échelle du laboratoire a pu atteindre une capacité de traitement par lots avec un rendement de produit de 8 tonnes par an. Donc parmi les améliorations qu'offre l'intensification des procédés :

- usine réduite ;
- réduction des coûts d'investissement ;
- réduction des coûts d'exploitation ;
- fabrication distribuée ;
- mise plus rapide de nouveaux produits sur le marché.

#### **I.6.1.2. Procédés**

L'adoption de l'approche IP peut améliorer considérablement la sécurité intrinsèque d'un processus car il y aura un volume considérablement réduit de produits chimiques potentiellement dangereux à tout moment, dans une unité plus petite et intensifiée. De plus, l'un des objectifs de l'IP est de passer du traitement par lots à de petits réacteurs continus, qui ont un fonctionnement global plus efficace, en particulier dans le cas de réactions extrêmement exothermiques, dans lesquelles la chaleur peut être évacuée en continu au fur et à mesure qu'elle est libérée. Les avantages qu'offre L'IP sont :

- meilleure sélectivité/pureté du produit ;
- vitesses de réaction plus élevées ;
- propriétés améliorées du produit ;

- amélioration de la sécurité des processus ;
- conditions de traitement plus larges.

### **I.6.1.3. Environnement**

De nouvelles conceptions de réacteurs basées sur le concept IP permettront de mettre en pratique une technologie propre en permettant la minimisation des déchets à la source. En d'autres termes, un fonctionnement à haute sélectivité dans des réacteurs réduira ou éliminera complètement la formation de sous-produits indésirables. Un produit de haute pureté – donc de meilleure qualité – sera ainsi obtenu sans encourir d'énormes coûts de purification en aval. L'amélioration de l'efficacité énergétique dans les opérations unitaires intensifiées constitue un autre avantage très attractif de l'IP dans un monde où il y a une prégnante préoccupation face à la demande sans cesse croissante de ressources énergétiques non renouvelables. Parmi les avantages que présente l'IP pour l'environnement :

- réduction de la consommation d'énergie ;
- réduction des déchets ;
- utilisation réduite de solvants ;
- plus petites, moins envahissantes dans le paysage.

### **I.6.2. Défis de l'intensification des procédés**

L'adoption de l'intensification des procédés pour les industries de transformation est toujours lente. Malgré sa création il y a plus de trois décennies, cette technologie n'est pas encore intégrée dans les codes de conceptions qui certifient la fiabilité et la sécurité de fonctionnement des unités de conception et cela est dû à son immaturité [45]. L'adoption industrielle du PI se heurte à plusieurs obstacles [5, 26] :

- manque de connaissances approfondies et de savoir-faire en IP parmi les ingénieurs de procédé ;
- inadéquation des installations à l'échelle pilote pour l'IP sur les lignes de production existantes ;
- enjeux élevés (à la fois techniques et financiers) dans le développement de prototypes ainsi que dans la modernisation du procédé existant ;

- manque de sensibilisation sur les avantages potentiels des technologies IP ;
- indisponibilité des systèmes de contrôle de processus répondant aux nouveaux modules IP.

Cependant, malgré ces limitations et défis d'application, le potentiel de l'IP reste largement inexploité, alors que les avantages économiques pour les entreprises qui introduisent l'IP sont susceptibles d'être substantiels et cela aura des avantages environnementaux pour un avenir plus durable pour les générations à venir.

### **I.7. Domaines d'applications de l'Intensification des Procédés**

L'intérêt de l'intensification des procédés (IP) est la conception des processus et des équipements, qui peuvent apporter des avantages significatifs en termes d'efficacité, de dépenses d'investissement et d'exploitation réduites [46].

D'un point de vue industriel, l'intensification des procédés représente un exemple classique d'innovations de rupture en matière de développements de procédés et de produits. C'est peut-être la raison pour laquelle le taux d'adoption des technologies et des méthodes d'intensification dans l'industrie de transformation a été généralement faible. Pourtant l'intensification des procédés en tant qu'approche multidisciplinaire intégrée, qui combine la recherche et le développement chimiques et le génie chimique, a le potentiel d'innovations qui modifient fondamentalement et radicalement les procédés chimiques pour des applications sélectionnées.[47].

L'intensification des procédés peut être appliquée à divers secteurs industriels, notamment la fabrication de produits chimiques, la production de biocarburants, la production d'électricité, le raffinage du pétrole, l'exploration pétrolière et gazière, ainsi que le traitement et le recyclage de l'eau. La figure I.5 illustre les différentes secteurs industrielles dont l'application de l'IP est réalisable [26].

Parmi les éléments de l'IP, la distillation constitue l'opération de séparation la plus utilisée dans l'industrie chimique. Mais c'est un procédé complexe et qui comprend nombreux équipements. Cette technique représente 90 à 95 % de toutes les séparations et consomme 40 à 60 % de l'énergie dans la chimie et le raffinage.

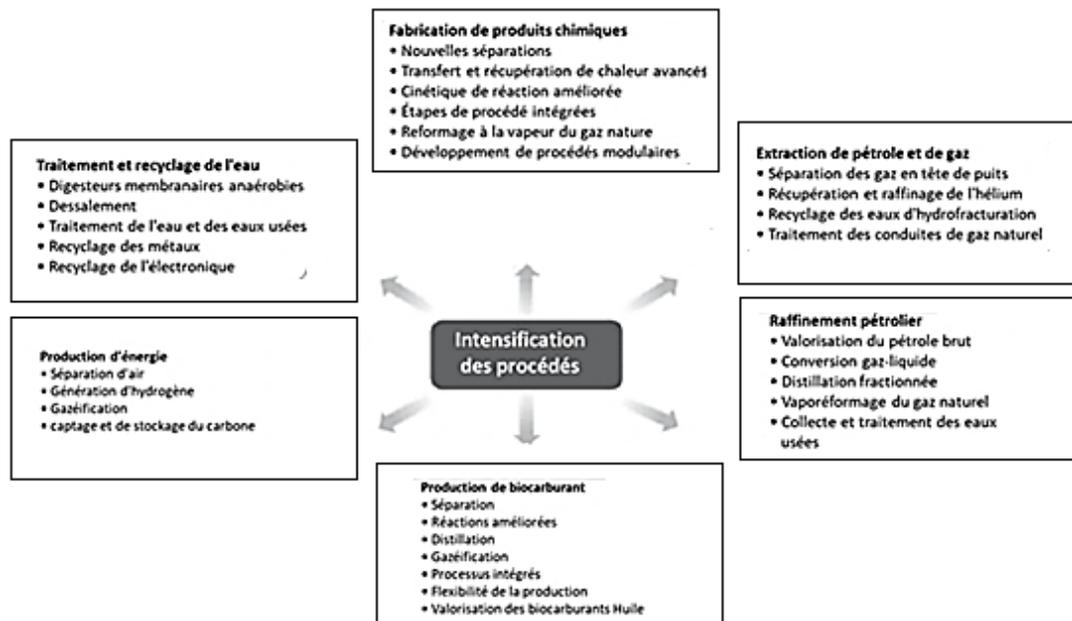


Figure I.5 : Divers secteurs industriels de l'intensification des procédés et leurs Applications possibles [24]

La stratégie de l'intensification des procédés peut réduire le nombre de condenseurs et de rebouilleurs utilisés pour plusieurs tours de distillation multi-composants et par conséquent diminuer la charge calorifique[48]. L'usine de distillation d'acétate de méthyle développée par d'Eastman Chemical, constitue un exemple marquant un bond en avant dans la technologie d'IP et par lequel le nombre d'équipements a été réduit de 28 à 3 (Figure I.6). [49]

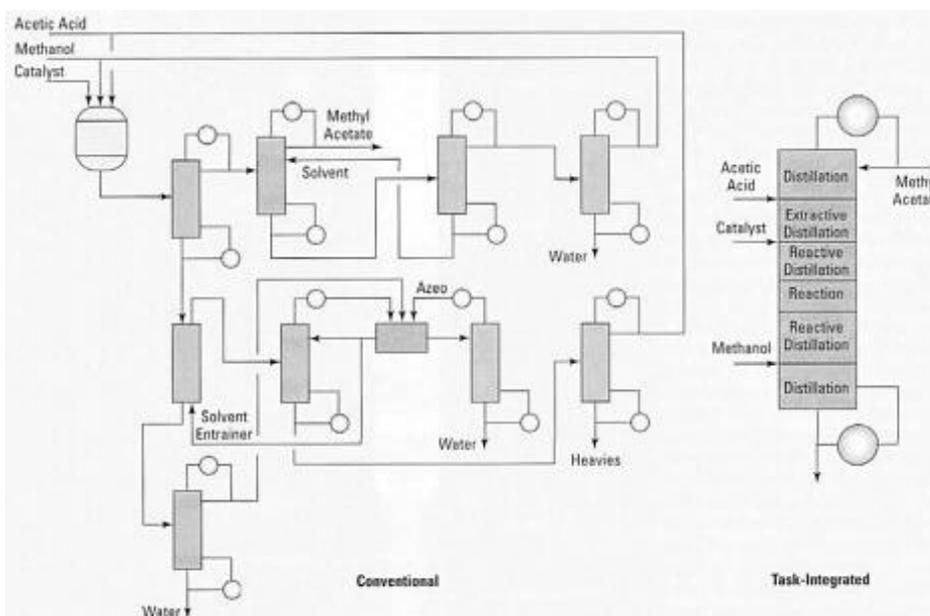


Figure I.6: Usine d'acétate de méthyle d'Eastman Chemical : procédé intensifié [29].

Une autre technique révolutionnaire développée par Hui Ding et al. a été développée en combinant micro-ondes et distillation réactive conventionnelle : il s'agit d'une distillation réactive assistée par micro-ondes (MRD) pour la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Cette technique a non seulement amélioré le temps de réaction, mais également amélioré la pureté du produit.

Le principe de l'utilisation des micro-ondes était d'augmenter la volatilité relative des composants du mélange. Lors de cette étude, il a été constaté que la pureté du produit augmentait. Concernant les échanges de chaleur, l'étude a mis en évidence qu'environ 64,77 % des besoins énergétiques avaient été économisés [29, 50, 51].

Un autre secteur qui a connu une amélioration significative en bénéficiant des principes d'intensification des procédés est l'industrie pharmaceutique, en particulier la cristallisation, qui est une étape importante de purification et de séparation dans de nombreux procédés pharmaceutiques. [52].

L'équipe de recherche du Certech (Chemical Technology Resource Center) [52] a développé plusieurs réacteurs optimisés conçus et équipés de facteurs d'intensification élevés. Le tableau I.4 illustre le potentiel d'augmentation de la productivité. Ces réacteurs sont conçus et dimensionnés au Certech puis construits par l'équipementier en milieu industriel, le plus souvent chez le client. Les gains de productivité indiqués dans ce tableau sont basés sur la productivité horaire par unité de volume du réacteur. Le taux de production de 100 % correspond au taux de production d'un réacteur conventionnel, généralement celui fourni par le partenaire avant le démarrage du projet.

Ces développements montrent qu'il est possible de rendre les équipements plus productifs et plus compacts, réduisant ainsi encore plus les investissements potentiels et l'impact environnemental [1].

Une autre technologie qui bénéficie des avantages et des concepts offerts par l'IP est le réacteur à flux oscillant (OFR), qui superpose un flux oscillant au mouvement net à travers un réacteur à flux. Les OFR sont conçus pour surmonter les problèmes rencontrés par les réacteurs à flux conventionnels.

Tableau I.4 : Gain de productivité atteint chez Certech avec divers réacteurs intensifiés [52]

Activité	Année	Types de phases impliquées dans la réaction	Gain de productivité (*) (%)
Raffinage	2012	Liquides-Particules solides	1400
Matériaux inorganiques	2014	Solide-Gaz	3200
Dépollution d'air	2014	Gaz-Solide (**)	700
Chimie	2015	Solide-Liquide	5000

(\*) Calculé avec le rapport des débits par le volume du réacteur correspondant  $(D_R/V_R)(D_{batch}/V_{batch})$   
(\*\*) Mousse métallique coatée avec un catalyseur permettant une diminution des pertes de charges et un très bon transfert de chaleur [1].

Ils fournissent un mélange amélioré, un excellent transfert de chaleur et de masse et de bonnes caractéristiques d'écoulement piston sur une large gamme de conditions de fonctionnement. Ces propriétés rendent ces réacteurs attractifs, car ils conviennent aux réactions nécessitant de longs temps de séjour, un transfert de masse amélioré comme dans les systèmes biphasiques liquide-liquide ou une suspension uniforme de particules solides.

Au cours des deux dernières décennies, diverses configurations OFR (Oscillatory flow reactors) offrant des fonctions spécifiques ont été développées et des progrès significatifs sont encore en cours. La revue de (Bianchi, Williams, et Kappe 2020) décrit les principes et les avancées récentes de la technologie OFR et donne un aperçu des applications synthétiques des OFR pour les systèmes biphasiques liquide-liquide et solide-liquide [53].

## I.8. Conclusion

L'intensification des procédés se caractérise par la nouveauté avec les procédés conventionnels en matière d'ingénierie et de conception des procédés. La combinaison de nouveaux procédés avec des procédés traditionnels peut non seulement résoudre les problèmes de gestion des déchets, mais peut également être l'occasion d'améliorer l'économie des procédés. L'application de méthodes d'intensification des procédés dans divers systèmes conduit à des solutions économiques prometteuses.

Il existe plusieurs technologies d'amélioration des procédés qui ont réussi à l'échelle industrielle, comme dans le secteur pharmaceutique. Le développement de l'IP est toujours d'un grand intérêt industriel qui adhère avec les principes du développement durable et répond donc aux enjeux environnementaux de procédés plus sûrs, ce qui est particulièrement important pour les substances dangereuses (explosifs ou hautement toxiques) ; moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants, et moins polluants et économiques. La miniaturisation réduit l'intensité capitalistique des procédés, et diminue la durée et donc le coût des phases de conception et d'extrapolation.

Cependant, il existe également plusieurs obstacles à la mise en œuvre des technologies IP. Dans l'industrie, comme par exemple : l'encrassement dans les appareils miniaturisés, la lente dynamique de transformation des propriétaires conservateurs des usines. La diversité des solutions requises pour chaque conception et les normes nécessaires pour les nouveaux équipements IP, le manque de sensibilisation concernant PI. Néanmoins, l'adoption de l'intensification des procédés peut être accélérée par une coopération proactive entre l'industrie, les universités, les instituts de recherche et les organismes de réglementation, ainsi que l'engagement de la « communauté IP » mondiale [54].

## Références

- [1] S.Abiev, Rufat. "Process intensification in chemical engineering: general trends and Russian contribution" *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 37, no. 1, 2021, pp. 69-97. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0040>
- [2] A.Górak, A.Stankiewicz, "Towards a Sustainable World of 2050. Institute for Sustainable Process Technology", editors. *Research Agenda for Process Intensification: Amersfoort 2011*. [https://www.ispt.eu/media/DSD\\_Research\\_Agenda.pdf](https://www.ispt.eu/media/DSD_Research_Agenda.pdf)
- [3] S.V.Sivakumar, N. Kaistha, D. P. Rao, "Innovations for Process Intensification in the Process Industry." (2004).
- [4] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, "Structure, Energy, Synergy, Tim–The Fundamentals of Process Intensification", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009 48 (5), 2465-2474. <https://doi.org/10.1021/ie801501y>
- [5] Z. Anxionnaz, "L'intensification des procédés : une approche innovante," vol. d, no. 1, pp. 13–14, 2009.

- [6] Y. Tian, S. E. Demirel, M. M. F. Hasan, E. N. Pistikopoulos, “An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* vol. 133, pp. 160–210, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.07.014.
- [7] A. S. T. G. G. Stefanidis, “The Fundamentals of Process Intensificatio”. 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
- [8] J. Wiley and K. Hepburn, *Chemical Reaction Engineering*.
- [9] R. K. Moorthy, S. Baksi, S. Bisws, “Process intensification - An insight,” *Chem. Eng. World*, vol. 51, no. 2, pp. 41–47, 2016.
- [10] G. Kleemann, Hartmann, K, Wiss, Z. Tech. Hochschule Carl Schorlemmer, “Chimie Leuna-Merseburg”, 20 (1978), 417.
- [11] C. Ramshaw, “HiGee distillation - An example of process intensification”. *Chemical Engineer (London)* 389, 13–14 (1983).
- [12] F. J. Keil, “Process intensification,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 135–200, 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0085.
- [13] R. S. W. R. A. Dagle, “Microchannel CO Methanation Reactors for NASA In-situ Resource Utilization,” *Technology*, vol. 914, pp. 99354–99354, 2007.
- [14] Vapourtec, <https://www.vapourtec.com/flow-chemistry/process-intensification> (11/10/2023, 21 :31)
- [15] D. Version, C. Garcia, and V. Der Schaaf, “A review on process intensification in HiGee distillation,” 2017, doi: 10.1002/jctb.5206.
- [16] R. C. Costello, “Process intensification: Think small”, *Chem. Eng.*, vol. 111, no. 4, pp. 27–31, 2004.
- [17] R. Jachuck, “Process Intensification for Green Chemistry”, *Handbook of Green Chemistry and Technology* Edited by James Clark, Duncan Macquarrie Copyright © 2002 by Blackwell Science Ltd, 2007. doi: 10.1002/9780470988305.ch15

- [18] A. Stankiewicz, J.A. Moulijn, “Re-engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification”. Marcel Dekker, New York, 2004.  
<https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781315145044>
- [19] V. Hessel, “Process intensification—engineering for efficiency, sustainability and flexibility” *Green Process. Synth.* vol. 1, no. 1, 2012, doi: 10.1515/greenps-2011-0509.
- [20] M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon, “Génie des procédés durables. Du concept à la concrétisation industrielle”, Collection Technique et ingénierie - Chimie, Librairie Eyrolles - Paris 5<sup>e</sup>, 2010.  
<https://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/genie-des-procedes-durables-9782100516056/>
- [21] “European roadmap for process Intensification,” vol. 4, no. 1, pp. 88–100, 2557.  
[https://efce.info/efce\\_media/-p-531-EGOTEC-4e2fbb1f9b8aeba44eca0a87db77052e.pdf](https://efce.info/efce_media/-p-531-EGOTEC-4e2fbb1f9b8aeba44eca0a87db77052e.pdf)
- [22] T.Salmi, J-P. Mikkola, J. Wärnå, “Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology”, Chapman and Hall/CRC: Boca Raton, FL, USA, 2019.
- [23] S. Haase and P. Tolvanen, “2022-Review-Process Intensification in Chemical Reaction Engineering.pdf” pp. 1–23, 2022.
- [24] J. A. Moulijn, A. Stankiewicz, “Process Intensification,” *Encycl. Sustain. Technol.*, pp. 509–518, 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10242-8.
- [25] U. V. Hiremath, M. Chakraborty, and P. A. Parikh, “Process intensification: Multifunctional reactors,” *Chem. Eng. World*, vol. 36, no. 7, pp. 90–91, 2001.
- [26] U. Kingdom, “1. 1 Short History of Process Intensification,” 2019.
- [27] C.A. Dimian, “P. Intensification, 10” 10.1, vol. 35. 2014. doi : 10.1016/B978-0-444-62700-1.00010-3.
- [28] H. Liu, X. Liang, L. Yang, and J. Chen, “Challenges and innovations in green process intensification” *Sci. China Chem.*, vol. 53, no. 7, pp. 1470–1475, 2010, doi: 10.1007/s11426-010-4032-x.
- [29] V. P. Bucci, “Process Intensification Strategy, Macromolecules”, no. January, pp. 22–34, 2000. Available [Online].  
[https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/news/010022\\_cep\\_stankiewicz.pdf](https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/news/010022_cep_stankiewicz.pdf)

- [30] K. M. Swamy and K. L. Narayana, “Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound,” *Ultrason. Sonochem.* vol. 8, no. 4, pp. 341–346, 2001, doi: 10.1016/S1350-4177(01)00067-0.
- [31] R. Franke, “Process intensification – an industrial point of view. In: *Modeling of Process Intensification*” (ed. F.J. Keil), 9–23. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [32] S. Sitter, Q. Chen, and I. E. Grossmann, “An overview of process intensification methods,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 87–94, 2019, doi: 10.1016/j.coche.2018.12.006.
- [33] Y. H. Kim, L. K. Park, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, “Modular chemical process intensification: A review,” *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 8, no. March, pp. 359–380, 2017, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060816-101354.
- [34] T. Blachowicz and A. Ehrmann, “Sustainable Process Engineering”. 2019. Doi: 10.1515/9783110490633-012.
- [35] S. Ferrouillat, P. Tochon, C. Garnier, and H. Peerhossaini, “Intensification of heat-transfer and mixing in multifunctional heat exchangers by artificially generated stream wise vorticity,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 26, no. 16, pp. 1820–1829, 2006, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2006.02.002.
- [36] S. Vaidya, H. Vaidyanathan, and S. R. Dhokpande, “Process Intensification and its Applications - A Critical Review,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 402–412, 2020, doi: 10.20902/ijctr.2019.130409.
- [37] N. Gherraf, E. Pour, I. Du, T. De, and I. Des, “Principes de l’intensification des procédés” pp. 1–20.
- [38] S. H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, and S. H. Tan, “Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review” *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 6, pp. 1364–1380, 2012, doi: 10.1016/j.biotechadv.2012.02.009.
- [39] A. J. Radcliffe, R. P. Singh, K. A. Berchtold, and F. V. Lima, “Modeling and optimization of high-performance polymer membrane reactor systems for water-gas shift reaction applications” *Processes*, vol. 4, no. 2, pp. 1–19, 2016, doi: 10.3390/pr4020008.

- [40] P. Oxley, C. Brechtelsbauer, F. Ricard, N. Lewis, and C. Ramshaw, "Evaluation of spinning disk reactor technology for the manufacture of pharmaceuticals," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 2175–2182, 2000, doi: 10.1021/ie990869u
- [41] L. Francis, F. E. Ahmed, and N. Hilal, "Advances in Membrane Distillation Module Configurations," *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/membranes12010081.
- [42] U. N. House, "Green Technology for Desalination: Novel Membranes and Solar Energy for Membrane Distillation Production" no. March 2019.
- [43] A. A. Kiss, "Process intensification technologies for biodiesel production", 2014. ISBN : 978-3-319-03553-6
- [44] V. R. Regatte and N. S. Kaisare, "Propane combustion in non-adiabatic microreactors: 1. Comparison of channel and posted catalytic inserts", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 6, pp. 1123–1131, 2011, doi: 10.1016/j.ces.2010.12.017.
- [45] B. P. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, and T. D. McQuade, "Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2300–2318, 2007, doi: 10.1021/cr050944c.
- [46] N. Kockmann, M. Gottsponer, and D. M. Roberge, "Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 718–726, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.089.
- [47] C. A, "Membrane Distillation: Principles, Applications and Perspectives" *J. Membr. Sci. Technol.*, vol. 07, no. 02, pp. 1–2, 2017, doi: 10.4172/2155-9589.1000e123.
- [48] R. S. Abiev, "Process intensification in chemical engineering: General trends and Russian contribution," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 37, no. 1, pp. 69–97, 2021, doi: 10.1515/revce-2018-0040.
- [49] J.C. MONBALIU and F. COLLIGNON, "L'intensification des procédés chimiques – une approche radicale," *Chim. Ind.*, vol. 118, pp. 29–32, 2015.
- [50] Techniques-Ingénieur, "Intensification des procédés et méthodes d'analyse durable".
- [51] A. E. V. A. N. Diepen, *Chemical process technology*, vol. 51, no. 04. 2013. Doi: 10.5860/choice.51-2107.

- [52] Certech invests in flow microreactors. <https://www.certech.be/en/certech-invests-in-new-flow-microreactors/> (12-10-2023, 14:52).
- [53] P. Bianchi, J. D. Williams, and C. O. Kappe, “Oscillatory flow reactors for synthetic chemistry applications,” *J. Flow Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 475–490, 2020, doi: 10.1007/s41981-020-00105-6
- [54] A. Shell, *Process Intensification*. 2016.

# Chapitre II : Microréacteurs

## **Plan**

Introduction

Aperçu historique

Définitions

Caractéristiques des microréacteurs

Intérêt et avantages

Limitations des microréacteurs

Types de microréacteurs et technique de fabrication

Conclusion

# Chapitre II : Propriétés et utilisation des Microréacteurs

## II.1. Introduction

La miniaturisation est l'une des voies essentielles de l'intensification des procédés, qui conduit à de nouvelles approches lors de sa mise en œuvre d'opérations de séparation, de mélange, d'échange de chaleur et de réaction chimiques en génie des procédés. Ces approches concernent aussi bien les aspects liés aux méthodes de calcul des procédés qui doivent tenir compte des échelles ainsi mises en jeu que des aspects liés aux retombés industriels tels que ceux liés à la sécurité industrielle, à l'efficacité et aux coûts d'investissement et d'exploitation.

Les microréacteurs sont un outil clé pour appliquer les concepts offerts par la miniaturisation des procédés, car ce sont des systèmes miniaturisés à flux continu, offrant à l'industrie chimique la possibilité de surmonter les défis auxquels sont confrontés les procédés industriels. La réduction de taille à l'échelle microscopique induite par la technologie des microréacteurs offre des avantages potentiels considérables pour l'industrie des procédés chimiques. Il est nécessaire de faire remarquer que les microréacteurs, objet principal de notre présente étude, font partie d'un large panel de diverses « technologies microstructures » utilisées pour l'acquisition et le traitement de l'information et pour la transformation chimique.

De manière générale, une étude sur les microréacteurs [1] souligne que dans le domaine des industries chimiques, les technologies microstructures sont plus particulièrement destinées à deux types d'applications distinctes : l'acquisition et le traitement de l'information, pour permettre de caractériser en temps réel des substances ou un système chimique et la transformation chimique, pour initier et conduire une ou plusieurs réactions chimiques. Seule la deuxième catégorie d'applications peut être associée à la production de substances chimiques (Figure II.1). Le recensement de ces différentes technologies par la même étude portant sur les microréacteurs fait état de dix-huit technologies microstructures (Figure II.2).

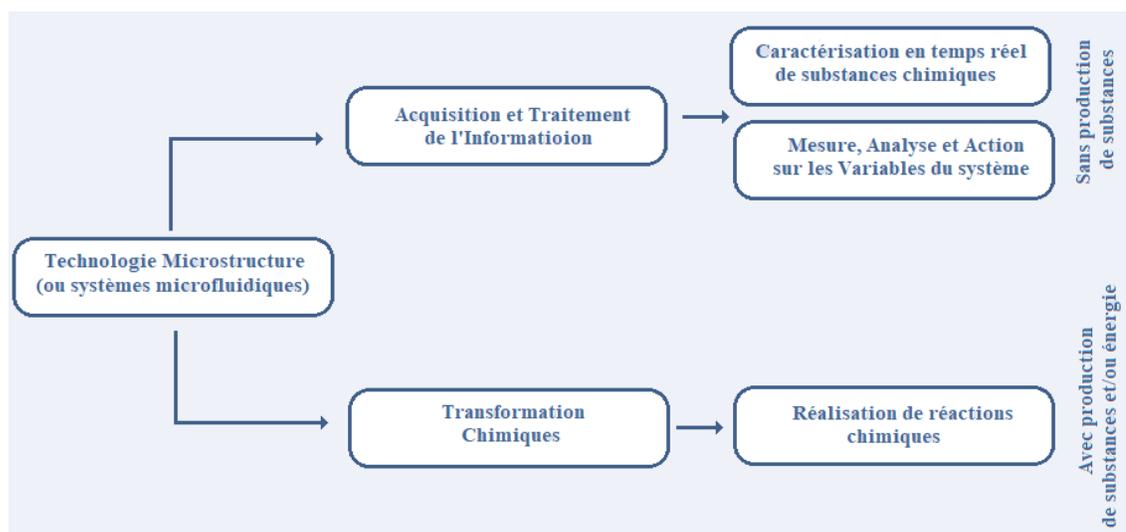


Figure II.1 : Principales applications des outils issus de la technologie microstructure [1].

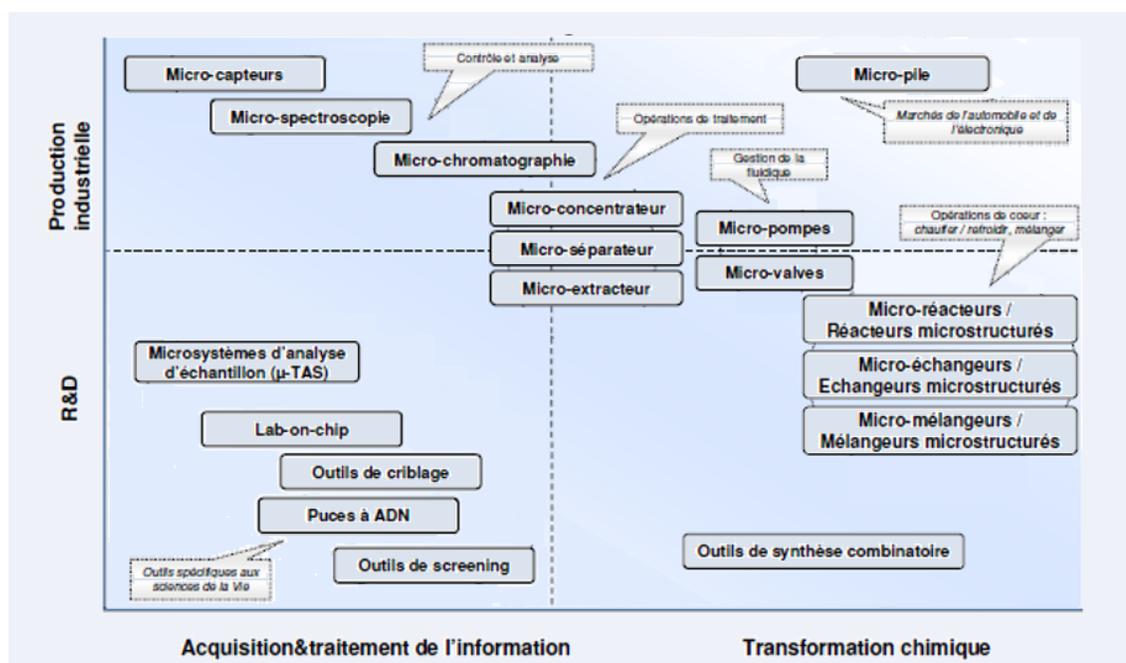


Figure II.2. : Recensement des outils issus des technologies microstructures dans le secteur des industries chimiques [1].

Un microréacteur est un dispositif constitué d'un certain nombre de microcanaux interconnectés. Dans cet appareil, de petites quantités de réactifs peuvent être traitées, mélangées et mises à réagir pendant un temps déterminé [2]. Les microréacteurs sont fabriqués à l'aide de méthodes de microtechnique et

d'ingénierie de précision. Les dimensions caractéristiques des structures internes des microréacteurs sont de l'ordre du micromètre [3]. Le domaine de recherche en microsystèmes, en particulier les microréacteurs, est relativement récent et combine l'utilisation des techniques électroniques, informatiques, chimiques, mécaniques et optiques.

## II.2. Aperçu historique

Pour rendre compte de l'historique du développement de cette technologie, nous énumérons les dates les plus importantes dans le développement des microsystèmes :

- En 1940, Philpot [4] a étudié un séparateur électrophorétique à l'échelle du millimètre.
- En 1977, un premier exemple d'utilisation d'un microréacteur a été établi par l'inventeur Bollet [5]. L'invention consistait au mélange de deux liquides dans un dispositif micro-usiné.
- En 1979, Terry [6] a réalisé un appareil miniaturisé de chromatographie en phase gazeuse sur une plaquette de silicium, incluant la propulsion de fluides dans des microcanaux de section submillimétrique.
- La fabrication du premier dispositif de chromatographie liquide à haute performance (CLHP) (une puce de 5 x 5 mm contenant une colonne tubulaire ouverte de 6  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  x 15 cm) décrite par Manz [7] a considérablement stimulé le développement de la technologie microfluidique.
- A la fin des années 1980, les premières micro-vannes et micro-pompes basées sur le micro-usinage du silicium ont été étudiées [8].
- En 1989, un microréacteur visant à réduire le coût des grandes réactions de dégagement de chaleur a été conçu par Schmid et Caesar [5].
- Au début des années 1990, il a été noté l'apparition des microréacteurs liquides [9] et l'un des premiers microréacteurs avec échangeurs de chaleur intégrés à haut rendement a été développé au Centre de Recherche à Karlsruhe en Allemagne [10].
- Au cours de l'année 1997, des couplages azoïques (qui génèrent des produits d'intérêt industriel appelés colorants azoïques) ont été réalisés dans un réacteur en pyrex dont les canaux avaient une profondeur de 90  $\mu\text{m}$  et une largeur de 190  $\mu\text{m}$  [9]. Au cours de cette même année, il y a eu l'organisation de la première conférence internationale sur la technologie des

microréactions (IMRET), qui s'est tenue à la DECHEMA, à Francfort-sur-le-Main et était consacrée à l'étude et à l'introduction de la technologie des microréacteurs [11].

- En 2001, des scientifiques et des entreprises allemandes ont créé une plate-forme pour étudier les progrès de la fabrication et de la modélisation mathématique des microcomposants. et l'application des microsystèmes à l'échelle industrielle (MicroChemTec) [11].

Aujourd'hui, le développement des réacteurs microstructurés s'accélère, à la fois sur la base de la mise en place des premiers réseaux dédiés et sur la forte dynamique, notamment en Allemagne, aux États-Unis et au Japon. La littérature fait état de 30 à 40 installations dans le monde [12].

### II.3. Définitions

Un microréacteur est un système réactionnel miniaturisé de dimensions de l'ordre du millimètre et du submillimétrique. La plupart des dispositifs microstructurés actuellement utilisés utilisent la technologie microfluidique et nanofluidique, qui se caractérisent par des propriétés de transfert thermique et de masse élevées [8].

Conformément au terme "microsystème", qui est largement accepté, les microréacteurs sont généralement définis comme des systèmes de réaction miniaturisés fabriqués en utilisant, des méthodes de microtechnique et d'ingénierie de précision. Certains préfèrent également les termes nanoréacteur ou milli-/miniréacteurs pour les dispositifs dont les dimensions caractéristiques se situent à la limite inférieure ou supérieure de cette plage dimensionnelle (Tableau II.1) [13, 14].

Les microréacteurs sont généralement un type de réacteur à flux continu avec une conception en forme de canal. Ils sont constitués de canaux de la taille d'un micron et ces réseaux de canaux sont reliés entre les réactifs et les produits (Figure II.3). Ces réacteurs utilisent des espaces de réaction à l'échelle du micromètre qui permettent un contrôle plus précis de la diffusion, de l'échange de chaleur et de la température[15].

Tableau II.1 : Comparaison de la taille des canaux internes des macro-, micro- et nano-unités[14]

Paramètre	Macro	Micro	Nano
Intervalle de taille	(1-10 <sup>-3</sup> )	(10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-6</sup> ) m	(10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-9</sup> ) m
Unité de mesure	1 mm	1 μ	1 nm
Rapport surface/volume	100-1000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	10000-50000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	~100000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

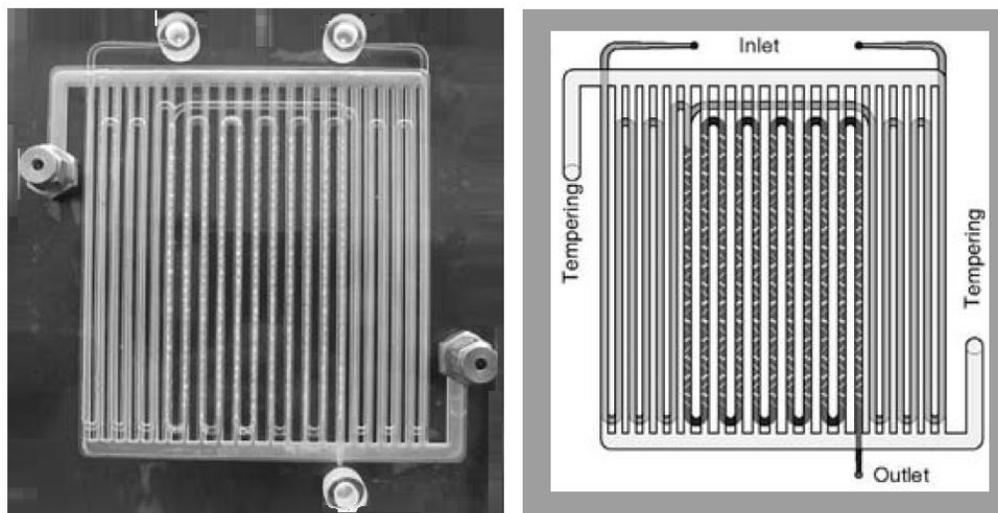


Figure II.3. : Exemples de microréacteurs (150 mm x150 mm), à deux couches fonctionnelles. Extérieur : tempérage. À l'intérieur : préchauffage, mélange, canal de maintien (volumes d'environ 3 ml), de « Little Things Factory GmbH, Ilmenau, Allemagne » [16]

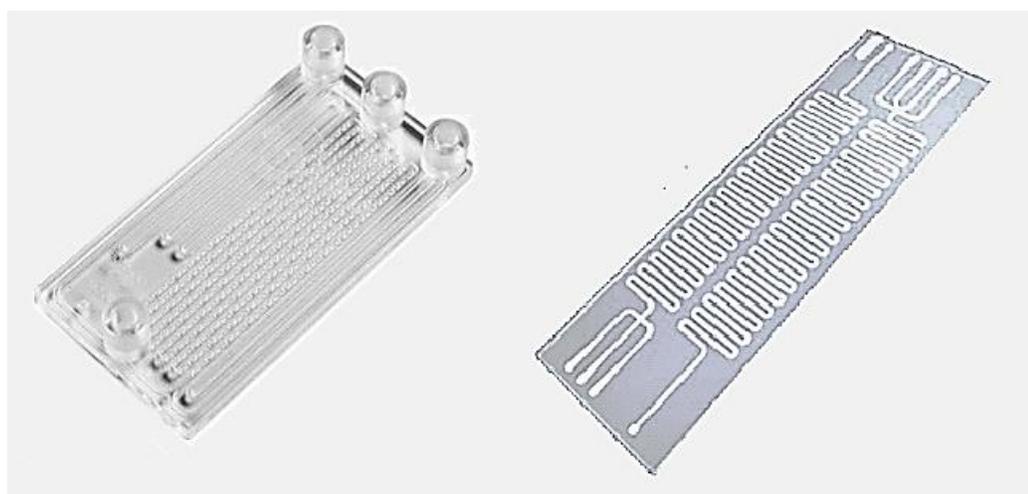


Figure II.4 : Un microréacteur avec des canaux ayant un diamètre de l'ordre de 10-100  $\mu\text{m}$  [17].

#### II.4. Caractéristiques des microréacteurs

Les microréacteurs ont un potentiel prometteur et novateur pour la synthèse chimique. L'utilisation de ces réacteurs permet de réaliser des réactions dans des conditions isothermes avec des temps de séjour précis, limitant les réactions secondaires et la dégradation des produits [5].

#### **II.4.1. Rapport surface/volume**

Les microréacteurs se caractérisent par un rapport surface/volume élevé et c'est leur principale caractéristique, par rapport aux réacteurs chimiques conventionnels. Ce rapport se situe entre 10 000 et 50 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> alors que pour les réacteurs traditionnels les rapports surface/volume sont généralement de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [17, 18].

Le rapport surface/volume augmente de manière significative, au point que les parois du récipient peuvent effectivement devenir une partie active ou influente de la réaction ou du processus se déroulant dans le canal microfluidique [2].

#### **II.4.2. Transfert de chaleur amélioré**

Le coefficient de transfert de chaleur étant inversement proportionnel au diamètre du canal, on obtient une valeur de l'ordre de 10 kWm<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup> ce qui est significativement plus élevé que pour les échangeurs de chaleur traditionnels [14]. Cette amélioration du transfert thermique est due au rapport surface /volume élevé qui améliore les conditions thermiques dans les microréacteurs [19, 5].

Le transfert se fait en deux manières : premièrement, le transfert de chaleur par convection qui a lieu à l'interface solide/fluide est amélioré grâce à une augmentation de la surface de transfert de chaleur par unité de volume et, deuxièmement, le transfert de chaleur dans un petit volume de fluide prend un temps relativement court pour se produire, ce qui permet d'atteindre rapidement un état thermiquement homogène [3].

#### **II.4.3. Transfert de masse dominé par la diffusion**

L'écoulement dans les microcanaux est limité à un mélange diffusif dans des conditions d'écoulement laminaire [2, 20] (Figure II.5). Ceci peut être expliqué par le fait que le temps de diffusion des molécules,  $t_D$ , est proportionnel au carré de la largeur du canal,  $L$ , ( $t_D \propto \frac{L^2}{D}$ ) où  $D$  est le coefficient de diffusion moléculaire. Lorsque la longueur du microcanal  $L$  est réduit à 1/10, le temps de diffusion est réduit à 1/100 et le mélange peut être 100 fois plus rapide [21]. Ainsi, une molécule d'eau met 200 s pour diffuser à travers un canal de 1 mm de large, mais seulement 500 ms pour traverser un canal de 50  $\mu$ m de large [2].

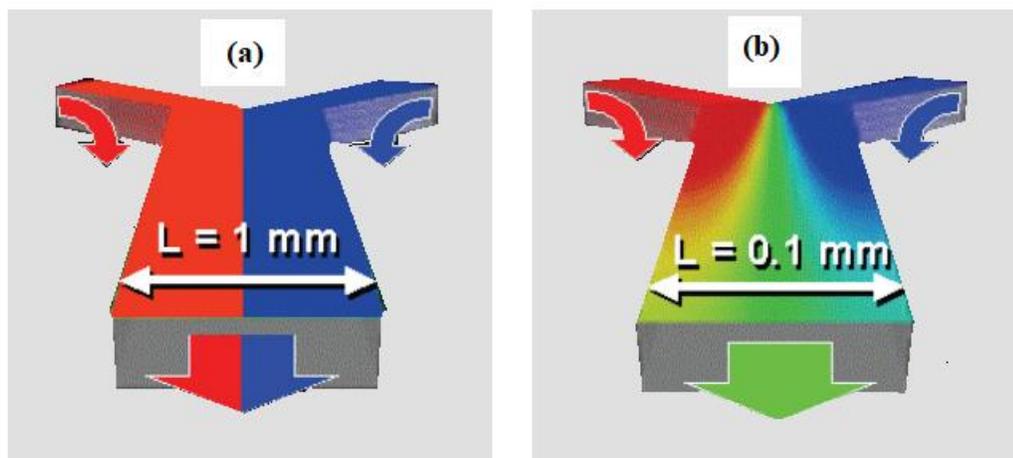


Figure II.5 : Deux type de champs de mélange en forme de Y : a) Champ de mélange avec une largeur de canal de 1 mm, et (b) Champ de mélange dans un autre canal avec une de 0,1 mm correspondant à un microréacteur [21].

#### II.4.4. Caractéristiques physique des microréacteurs

De nombreux microréacteurs comprennent des structures à un seul élément qui peuvent obtenir de petites quantités de produits de réaction, ou des structures massivement parallèles qui peuvent atteindre une production à l'échelle industrielle.

Les géométries utilisées dans la conception et la fabrication des microréacteurs peuvent aller de simples structures tubulaires, où deux réactifs sont introduits pour former un produit, à des circuits multicomposant plus sophistiqués, où plusieurs fonctions peuvent être exécutées, y compris l'injection de réactifs, le mélange, l'incubation, l'échange de solvants, la cristallisation, la gestion thermique et la séparation de phases [5].

#### II.5. Intérêts et avantages

En raison de la diversité des opérations qui comprends un processus chimique tel que la synthèse, le mélange et la séparation. Il en va de même pour la dissipation de la chaleur formée par le processus de réaction et qui conduit à des zones localement surchauffées, appelées «points chauds». Dans les processus techniques, ces effets indésirables peuvent être évités en ajoutant lentement des réactifs. Les réactions endothermiques nécessitent un processus de chauffage du mélange réactionnel. En fonction de la quantité de réaction et du gradient de température requis, ce processus de chauffage doit être effectué très lentement, ce qui conduit également à la génération de sous-produits indésirables

[3]. Les microréacteurs permettent de surmonter ces défis et d'autres grâce aux avantages qu'apporte cette technologie et qui permet de mener des réactions chimiques en sécurité avec une grande sélectivité. Parmi les avantages qu'offrent les microréacteurs on cite [5, 11, 21] :

- Une aire interfaciale importante qui permet d'augmenter les taux de réaction et réduit ainsi le volume total de traitement.
- Taux accrus de transfert thermique et de masse et rendements de traitement ultérieurs.
- Efficacité atomique accrue.
- Bonnes caractéristiques de mélange, un volume de rétention des réactifs moins important et un meilleur contrôle par rapport aux réacteurs discontinus traditionnels.
- Meilleur contrôle des réactions hautement exothermiques et dangereuses grâce au profilage facile de la température et l'amélioration du transfert de masse.
- Les microréacteurs peuvent être simplement regroupés pour une production à grande échelle (Numbering-up). Cela réduit le problème de mise à l'échelle qui se pose dans les réacteurs conventionnels ainsi que les temps d'installation des équipements ce qui permet d'améliorer et économiser de l'espace et de l'énergie.
- La capacité de mener des réactions potentiellement explosives ou très exothermiques en toute sécurité, en raison de la masse thermique faible et de la dissipation rapide de la chaleur.
- Les microréacteurs fonctionnent normalement en continu ce qui permet le traitement ultérieur des intermédiaires instables et évite les retards de traitement par lots typiques. Le traitement rapide évite la décomposition d'intermédiaires précieux et permet souvent de meilleures sélectivités [22].
- La pressurisation des matériaux dans les microréacteurs (et les composants associés) est généralement plus facile qu'avec les réacteurs discontinus traditionnels. Cela permet d'augmenter la vitesse des réactions en élevant la température au-delà du point d'ébullition du solvant. Ce comportement, bien que typique d'Arrhenius, est plus facilement facilité dans les microréacteurs et doit être considéré comme un avantage clé. La pressurisation peut également permettre la dissolution des gaz réactifs dans le courant d'écoulement [23].

## II.6. Limitations des microréacteurs

Outre les avantages des microréacteurs, certains défis doivent être relevés tel que la réduction de la taille des microréacteurs qui conduit inévitablement à une augmentation des pertes de charge. Un autre

problème qui se heurte à la technologie des microsystèmes est le problème de l'étanchéité qui pose des limites techniques due aux dimensions petites des microréacteurs [24].

La corrosion pose un problème plus important dans les microréacteurs, où quelques microns de dégradation peuvent ne pas être remarqués dans les réacteurs conventionnels. Les dimensions internes des canaux étant du même ordre de grandeur, les caractéristiques peuvent être sensiblement modifiées.

Lors de la 14<sup>ème</sup> Conférence sur la chimie et l'ingénierie industrielles (NICHE) sur les technologies des microréacteurs (2009), les experts et les industriels ont souligné les énormes obstacles qui entravent l'application de la technologie des microréacteurs, tels que [25] :

- Problèmes liés aux opérations mettant en jeu les solides
- L'infrastructure existante n'est pas compatible.
- Degré variable de maîtrise de la technologie et de la compréhension des capacités des microréacteurs.
- Toutes les réactions ne sont pas applicables à la technologie des microréacteurs (peut-être environ 10 à 20 %).
- La compréhension des types de réactions applicables n'est pas claire dans l'ensemble de la communauté des chercheurs et ingénieurs. Pour les produits de base actuels, la question clé est le risque de changer ce qui fonctionne.

## **II.7. Types de microréacteurs et techniques de fabrication**

### **II.7.1. Types de microréacteurs**

Les microréacteurs sont principalement utilisés dans des processus à faibles volumes de production tels que la chimie fine, polymérisation et des réactions à risques. Trois principaux types de microréacteurs ont été développés pour des applications de microréacteurs : les réacteurs d'échange, les réacteurs catalytiques et les réacteurs de polymérisation. Le tableau II.2, résume les différents types de microréacteurs et leurs utilisations dans l'ingénierie des microprocédés.

Une fois les problèmes de développement de processus pour un seul appareil résolus (Figure II.6), la mise à l'échelle vers un débit plus élevé peut être résolue simplement en augmentant le nombre d'appareils. (Numbering-up ou scale-out) [20, 26].

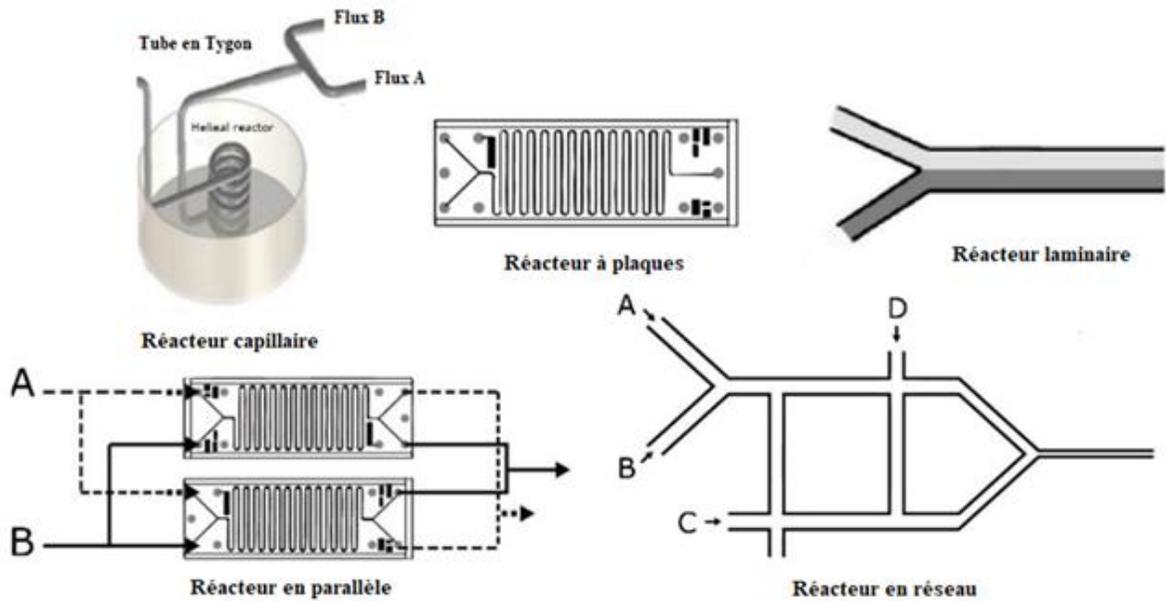


Figure II.6 : Schéma représentant des Types de microréacteurs.[27]

Il est également d'usage de considérer une classification basée sur les caractéristiques les plus distinctives. Par exemple (Figure II.7), un système composé de mélangeurs, d'échangeurs de chaleur et de plaques catalytiques, conçu pour effectuer une réaction en phase gazeuse, est considéré comme un réacteur en phase gazeuse, sur la base duquel les classifications suivantes sont établies (Figure. II.8) [13] :

- Micromélangeurs ;
- micro-échangeurs de chaleur ;
- micro-séparateurs ;
- microréacteurs en phase gazeuse ;
- microréacteurs en phase liquide ;
- microréacteurs gaz/liquide.

Une classification plus générale des microréacteurs en fonction de la géométrie mécanique, type de fluide et du type de réaction est représentée sur la figure II.5 [29].

Tableau II.2 : Microréacteurs chimiques : types, avantages / inconvénients et utilisations [26].

Type de réacteur	Avantages	Inconvénients	Applicabilité
Microplaque ou microcanal	Rapport surface/volume élevé Temps de séjour courts Peut-être empilé pour une mise à l'échelle	Faible vitesse (parabolique, laminaire) Mélange par diffusion moléculaire Encrassement et colmatage de solides	Réactions exothermiques Réactions organométalliques Réactions impliquant différentes espèces : chlore, bromure, amines et acide chlorures
Réacteur sur puce	Compacte. Très petite quantité de réactifs	Manipulation de solides, précipités ou cristaux	Criblage catalyseur/enzyme Découverte de médicament
Réacteur à boucle	Dispersion élevée des gaz Contrôle précis du liquide-liquide mélange	Génère une haute pression	Réactions gaz-liquide exothermiques Fabrication de polymères : par exemple, polyéthylène et polypropylène
Flux oscillatoire Réacteur de mélange	Mélange d'hétérogènes phases Autoriser mécaniquement sensible composés Bon mélange radial	Rétro-mélange (réduction taux de réaction)	Synthèse/manipulation mécanique composés sensibles : biomolécules (enzymes, protéines) et cristaux
Réacteur à plaques	Rapport surface/volume élevé Peut gérer des réactions hautement exothermiques	Encrassement par les solides	Réaction d'oxydation
Réacteur catalytique endo/exo réacteur (plaque ou tube)	Pas de points chauds ni de désactivation du catalyseur Diffusion intra-catalyseur élevée	La réaction n'a lieu qu'à la surface	Réactions exothermiques (par exemple, Fischer-Tropch)
Réacteur à tubes en spirale	Rapport surface/volume élevé Forces de cisaillement élevées	Encrassement des surfaces	Réaction entre faible viscosité et fluides à haute viscosité Réactions sensibles à la température

Suite tableau II.2 : Microréacteurs chimiques : types, avantages / inconvénients et utilisations [26].

Type de réacteur	Avantages	Inconvénients	Applicabilité
Lit garni rotatif (RPB)	Transfert de masse gaz-liquide élevé Temps de contact court Faible tendance aux inondations	Le débit de liquide dépend de la vitesse, ce qui peut entraîner une mauvaise répartition sur le garnissage	Réactions avec absorption G/L Réactions conduisant à des précipitations Réactions d'oxydation qui utilisent l'ozone
Réacteur à disque rotatif (SDR)	Films liquides fins (à l'échelle du micron) Chaleur élevée et solide-liquide transfert de masse	La conception d'un système rotatif est un défi Le débit est généralement faible	Préparation des aliments Manipulation de fluides très visqueux Réactions exothermiques rapides Réactions de nanoparticules
Réacteur à micro-onde	Économies de coûts et d'énergie Sécurité accrue	Pas de règles de mise à l'échelle claires disponibles	Réactions impliquant des produits chimiques qui sont sensibles aux micro-ondes (MW)
Réacteur supersonique	Économies de coûts et d'énergie Capacité et sécurité accrues	Pas de règles de mise à l'échelle claires disponibles	Injection d'oxygène en fermentation aérobie, fours sidérurgiques électriques Processus d'oxydation très rapides
Réacteur photochimique	Conversion, rendement, sélectivité Le fonctionnement à basse température est possible Énergie solaire gratuite	Le solaire doit être concentré	Réactions photochimiques Polymérisation induite par la lumière (encres, revêtements, emballages, électronique)

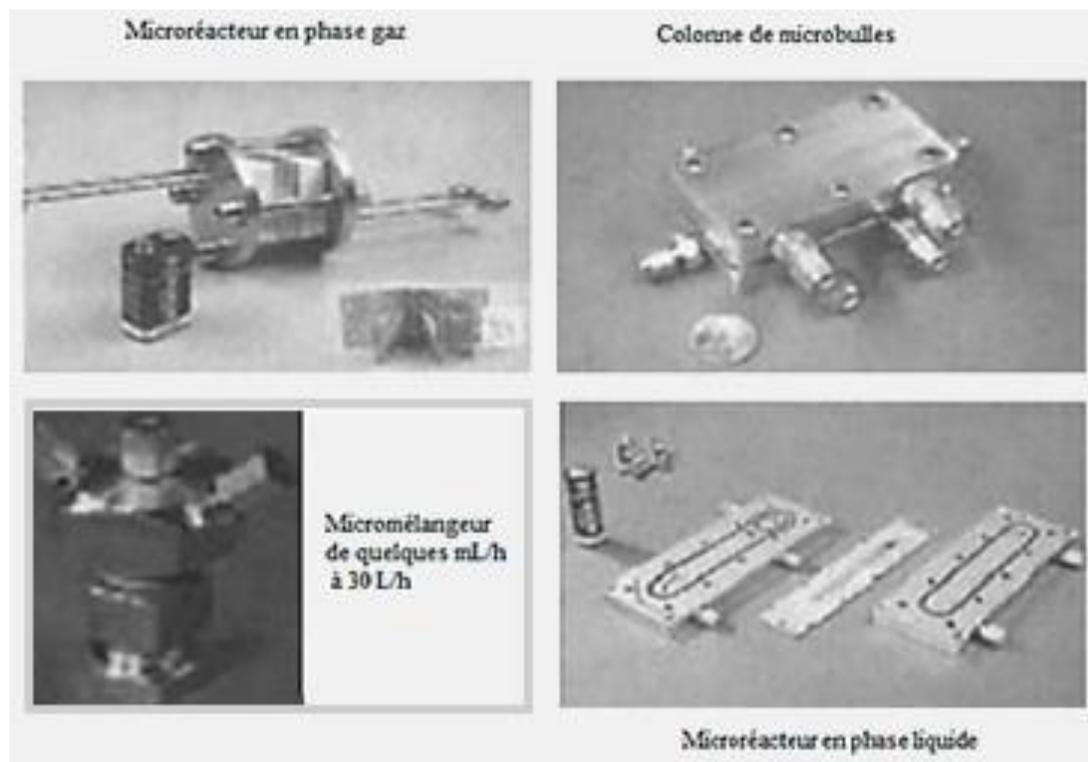


Figure II.7 : Microdispositifs [28]

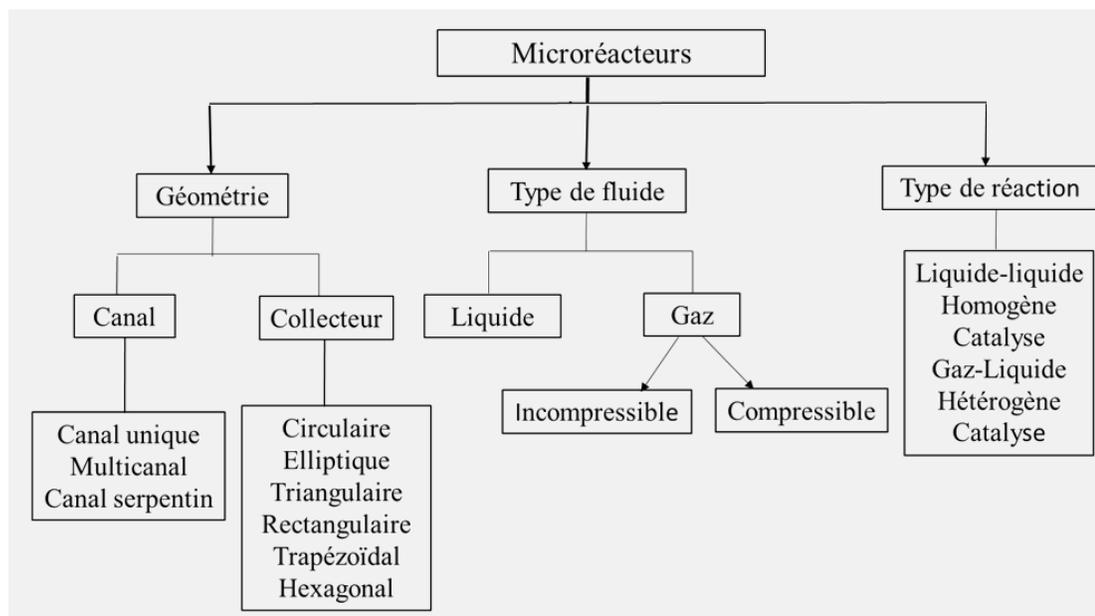


Figure II.8 : Schéma représentant une classification générale des microréacteurs [29].

## II.7.2. Micromélangeurs

En général, les micromélangeurs peuvent être classés comme micromélangeurs passifs et micromélangeurs actifs. Les micromélangeurs passifs ne nécessitent pas d'énergie externe et le processus de mélange repose entièrement sur la diffusion ou l'advection chaotique. Selon la disposition de la phase mixte, les mélangeurs passifs peuvent être divisés en : stratification parallèle, stratification en série, jet, advection chaotique et gouttelette.

Les micromélangeurs actifs utilisent les perturbations générées par des champs externes pour le processus de mélange. Il en résulte que ce type de mélangeurs peut être classé en fonction du type d'effets de perturbation externes tels que la pression, la température, l'électrohydrodynamique et l'acoustique (Figure II.9). Du fait du champ extérieur et des composants intégrés correspondants, la structure des micromélangeurs actifs est souvent complexe et nécessite des procédés de fabrication complexes. De plus, le fonctionnement des micromélangeurs actifs nécessite une source d'alimentation externe. Par conséquent, l'intégration de mélangeurs actifs dans des systèmes microfluidiques est difficile et coûteuse [30, 31].

En revanche, les micromélangeurs passifs ne nécessitent aucun actionneur externe, autre que ceux utilisés pour la distribution de fluide. Généralement, les structures passives simples sont robustes, stables en fonctionnement et faciles à intégrer dans des systèmes plus complexes [30, 31].

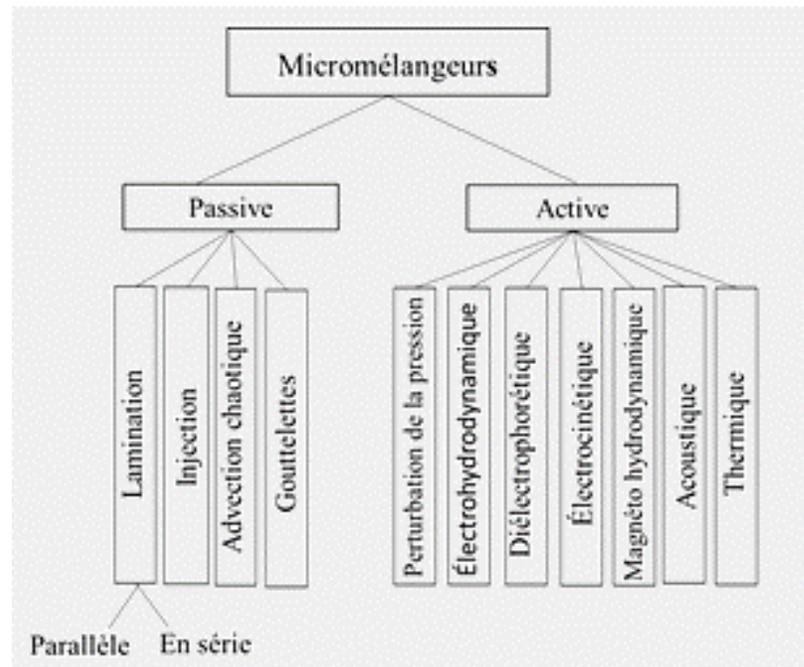


Figure II.9 : Schéma de classification des micromélangeurs [31].

Les figures (II.10) et (II.11) représentent les configurations de base des micromélangeurs type passive et active. Ces conceptions sont souvent appelées mélangeur en T ou mélangeur en Y.

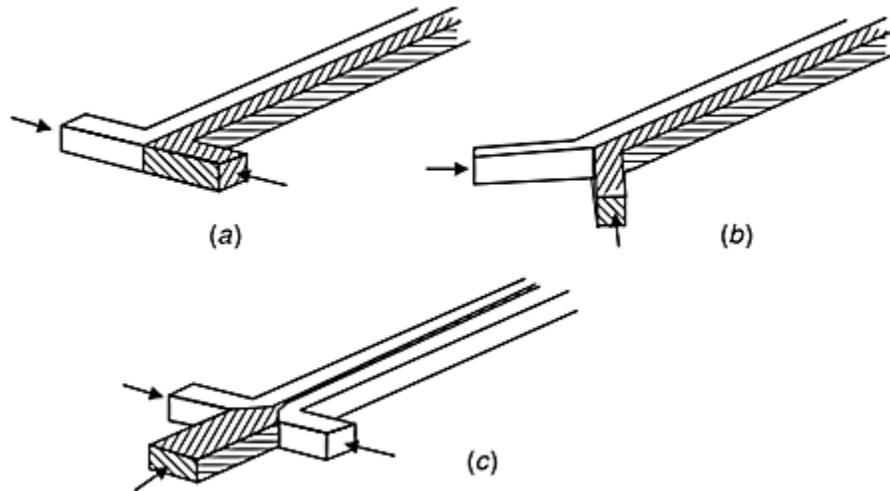


Figure II.10 : Micromélangeurs à stratification parallèle : (a) le mélangeur en T de base (b) le mélangeur en Y, (c) le concept de focalisation hydraulique [30, 32, 33].

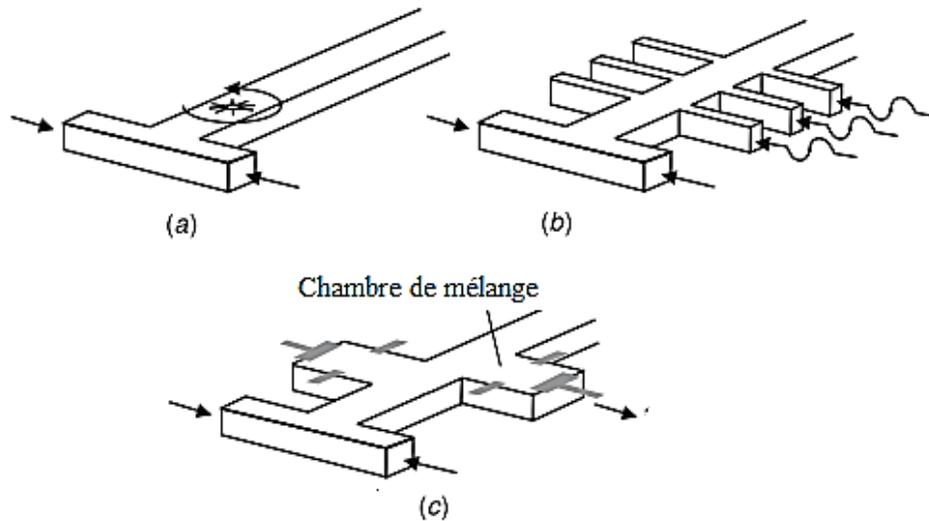


Figure II.11 : Micromélangeurs actifs : (a) micro-agitateur intégré dans le canal de mélange, (b) perturbation de la pression le long du canal de mélange et (c) perturbation di-électrophorétique [30, 34, 35].

## **II.8. Techniques de fabrication**

La production de microréacteurs est une technologie complexe et coûteuse. Les dispositifs basés sur la microfluidique étaient évalués à 1,6 milliard de dollars en 2013, et le marché devrait atteindre 5,7 milliards de dollars en 2018 [36]. Les avancées incluent la miniaturisation du réacteur et l'amélioration des fonctionnalités [37]. Les activités liées à la fabrication d'un réacteur microstructuré, depuis la mise en forme d'un matériau à l'échelle micro jusqu'à la réalisation finale d'une pièce du réacteur (microcanaux, valves...) relèvent du domaine de micro-engineering [1].

Les techniques de fabrication les plus utilisées pour fabriquer des microréacteurs de manière à ce qu'ils puissent être utilisés dans des conditions normales, sont quatre méthodes : lithographie, processus de gravure, microcoupe mécanique et méthode de l'espaceur.

La sélection des matériaux pour la fabrication des microréacteurs dépend de son application, c'est-à-dire des conditions de fonctionnement de la réaction mise en jeu. Les matériaux doivent avoir une bonne fonctionnalité et une bonne durabilité, une bonne tolérance thermique et électrique et une bonne inertie chimique pour éviter les réactions indésirables. Les microréacteurs sont été fabriqués à partir de silicium, de quartz, de métaux, de polymères, de verre, de céramique et de semi-conducteurs [39].

Afin d'opter pour une technologie de fabrication, certains éléments doivent être pris en considérations : le coût du processus, la durée du processus, la précision, la fiabilité, les matériaux disponibles, la possibilité d'accéder à la technologie, la capacité de production, les compétences requises pour utiliser la technologie et la maintenance de celle-ci.

### **II.8.1. Lithographie, galvano-formage et moulage (LIGA)**

L'utilisation de cette technique (LIGA) est de plus en plus répandue car elle permet de fabriquer facilement des microréacteurs à partir d'une variété de matériaux tels que les métaux, les polymères et les plastiques. En général, ce procédé est utilisé en combinaison avec d'autres procédés tels que les rayons X, l'électroformage et le moulage.

La technique LIGA se déroule généralement en trois étapes : la première étape est le transfert du motif d'un masque à une résine photosensible qui est généralement une résine époxy photosensible. Une résine époxy photosensible. Au cours de la deuxième étape, le masque et tout matériau indésirable sont enlevés et une couche de résine époxydique photosensible est appliquée et une structure en relief est formée par électrodéposition sur le substrat. Enfin, au cours de la troisième étape, la résine

photosensible ou l'époxy est enlevée après la formation de la structure métallique [37, 39, 40]. La figure II.12, présente ces différentes étapes et procédures.

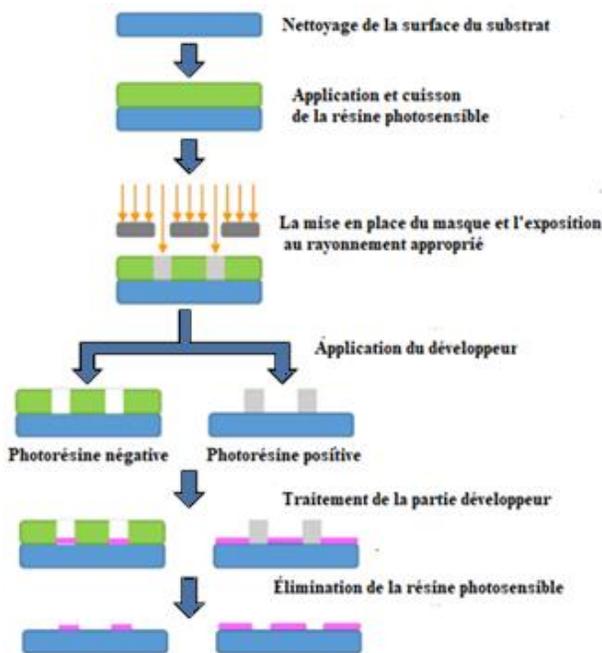


Figure II.12 : Etapes de la fabrication au moyen de LIGA [39].

### II.8.2. Processus de gravure (Etching)

La gravure est l'enlèvement de matériaux d'un substrat. Il existe deux types d'approches de gravure en fonction de l'état physique du matériau gravé : i) la gravure chimique humide, lorsque le matériau est gravé en phase liquide. Elle se fait généralement en laboratoire à des fins expérimentales et s'applique à la verrerie et au développement de microcanaux pour les systèmes à flux laminaire, ii) la gravure chimique sèche, lorsqu'il est éliminé sous forme de gaz. Cette technologie offre la plus haute résolution géométrique et permet d'obtenir des structures avec une précision inférieure à 1  $\mu\text{m}$  et nécessite des opérations très performantes, car elle implique des investissements importants et est généralement appliquée à l'échelle industrielle pour la production à grande échelle [37, 39, 41].

Un exemple de microréacteur fabriqué à partir de microplaques en acier inoxydable gravées est celui récemment utilisé par Behraves et al. (2019) pour l'oxydation partielle de l'éthanol en phase gazeuse à l'aide d'un catalyseur  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [41]. Dans cet exemple, présenté sur la figure II.13, la disposition des canaux et leur forme ont permis de générer une couche catalytique homogène qui a montré des performances optimales dans la réaction susmentionnée.

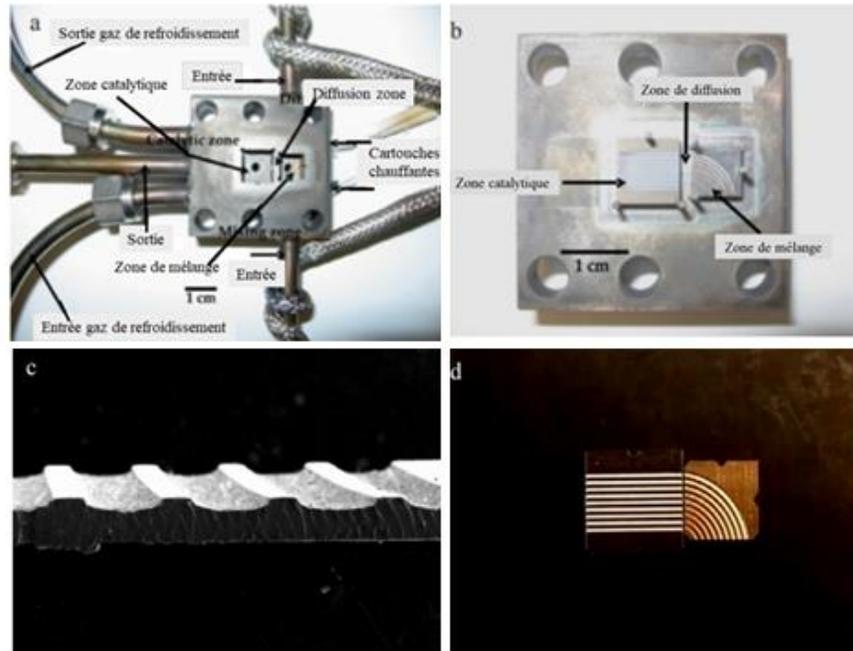


Figure II.13: .a) Dispositif du microréacteur, b) zone de mélange, de diffusion et de catalyse, c) coupe transversale d'une microplaquette et d) mélange et microplaquette. (Behravesch et al.2019) [40].

### II.8.3. Micro-coupe mécanique

Le microdécoupage est une technique de précision qui permet la fabrication flexible de caractéristiques microscopiques ou de pièces tridimensionnelles complexes avec une précision d'usinage élevée. La fabrication de microcomposants se fait à l'aide d'arêtes de coupe géométriquement définies et utilise des profondeurs de coupe plus faibles, généralement jusqu'à un micron.

La technologie peut offrir un énorme potentiel et une puissance de traitement favorable pour l'usinage de matériaux difficiles à usiner. Le micro-découpage présente certains avantages par rapport à d'autres technologies de microfabrication, en raison du niveau élevé de précision de la machine. Il est donc possible d'obtenir des pièces présentant une excellente finition de surface et une grande précision de forme à une vitesse d'usinage très élevée [39, 42].

Contrairement aux techniques lithographiques cette méthode ne nécessite pas d'équipement très coûteux, ce qui permet de fabriquer des micro-dispositifs à des coûts modérés. Un exemple de plaque d'acier inoxydable micro-fraisée a été utilisée pour la fabrication d'un microcanal utilisé dans le reformage à la vapeur du méthanol [43].

#### **II.8.4. Méthode de l'espaceur**

Cette procédure a été décrite pour la fabrication de microréacteurs métalliques à partir de poudres métalliques [38] ou de microréacteurs polymères. Elle permet d'obtenir des microcanaux dans des substrats monolithiques en ajoutant des espaceurs de taille et de forme adaptées avant la consolidation du substrat et en éliminant les espaceurs après ou pendant la consolidation du substrat. La structure monolithique qui en résulte n'est pas affectée par les problèmes d'étanchéité.

Dans cette méthode, des pores de l'ordre du micromètre sont obtenus, sans collage, par l'enlèvement des entretoises. Le remplacement des particules d'espacement par des fils d'un diamètre de l'ordre du micromètre peut permettre de fabriquer des structures à microcanaux dans des corps métalliques. Les microcanaux métalliques présentent certains avantages, notamment un taux de transfert de chaleur élevé, une résistance élevée à la désintégration et une bonne résistance à la dégradation dans des conditions thermiques ou de corrosion sévères et une grande solidité [39, 44].

#### **II.9. Conclusion**

Un microréacteur est un système réactionnel miniaturisé de dimensions de l'ordre du millimètre et du submillimétrique. Les microréacteurs sont conçus pour effectuer des réactions chimiques à l'échelle du microlitre ou du nanolitre, dans le but de maximiser le transfert de chaleur et de masse, augmenter les taux de réaction et améliorer l'efficacité des processus, les petites dimensions des microréacteurs conduisent à un mélange amélioré et à des rapports surface/volume plus élevés, permettant une cinétique de réaction plus rapide. Contrairement aux réacteurs discontinus traditionnels, les microréacteurs offrent des avantages tels qu'un contrôle précis des conditions de réaction, des temps de réaction réduits, une meilleure gestion de la chaleur et la capacité de gérer des réactions dangereuses en toute sécurité. Les réactions chimiques se produisant dans les microréacteurs impliquent généralement de petits volumes de réactifs et de catalyseurs. Les réactions peuvent être effectuées en continu. Les microréacteurs sont classés plus généralement des microréacteurs en fonction de la géométrie mécanique, type de fluide et du type de réaction dont il existe plusieurs techniques utilisées dans la fabrication des microréacteurs tels que lithographie, processus de gravure, microcoupe mécanique et méthode de l'espaceur. Dans l'ensemble, les techniques de fabrication de microréacteurs nécessitent précision et contrôle à petite échelle.

Les microréacteurs trouvent des applications dans divers domaines, notamment les produits pharmaceutiques, la chimie fine, la pétrochimie et la biotechnologie. Ils sont utilisés pour la synthèse

de composés organiques complexes, les réactions d'hydrogénation, les réactions d'oxydation, les polymérisations et de nombreux autres types de réactions. Seulement ces systèmes sont confrontés à des défis tels que le problème de l'étanchéité, la corrosion et l'évolutivité limitée : les microréacteurs une capacité limitée par rapport aux réacteurs traditionnels à grande échelle. Cela peut limiter le volume de production. Un autre challenge qui est la compatibilité avec l'infrastructure existante, l'intégration de microréacteurs dans des installations de fabrication ou de traitement existantes peut s'avérer difficile en raison des différences de taille et de débits. Comparés aux réacteurs conventionnels, les microréacteurs constituent une technologie relativement plus récente. Il peut y avoir une base de connaissances et des recherches limitées sur la conception optimale, les conditions de fonctionnement et les performances globales dans différentes applications.

### Références

- [1] Alcimed, "Les microréacteurs : Opportunités et applications pour les industries chimiques", Elements, vol, 33, pp. 1–108, 2006. [https://www.entreprises.gouv.fr/files/directions\\_services/secteurs-professionnels/etudes/alcimed.pdf](https://www.entreprises.gouv.fr/files/directions_services/secteurs-professionnels/etudes/alcimed.pdf)
- [2] S. L. Painter, S. J. Haswell, "Microreactors as tools for chemical research" no. June 2014, pp. 1–4, 2006.
- [3] H. Löwe, W. Ehrfeld, "State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications" 1999. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00071-7
- [4] J. S. L. Philpot, "The use of thin layers in electrophoretic separation", Transactions of the Faraday Society 1940, 35, 38-46
- [5] D. Barrow, S. Taylor, A. Morgan, and L. Giles, "Properties and Use of Microreactors" Microreactors Org. Chem. Catal. Second Ed., pp. 1–33, 2013, doi: 10.1002/9783527659722.ch1.
- [6] S. C. Terry, J. H. Herman, J. B. Angell, "A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer" IEEE Trans. Electron Devices, vol. 26, no. 12, pp. 1880–1886, 1979, doi: 10.1109/T-ED.1979.19791.
- [7] A. Manz, Y. Miyahara, J. Miura, Y. Watanabe, H. Miyagi, and K. Sat, "Manz 1990a.pdf" pp. 249–255, 1990.

- [8] X. Zhan, “Heterogeneous catalysis in microreactors: study of the performance of various supports” HAL Id: tel-02071335 Discipline 2019.
- [9] P. Watts and C. Wiles, “Recent advances in synthetic micro reaction technology” 2007, doi: 10.1039/b609428g.
- [10] “Microscale Thermophysical Engineering Microstructure Devices for Applications in Thermal and Chemical Process Engineering” No. June 2012, pp. 37–41, 2010.
- [11] W. Reschetilowski, “Microreactors in Preparative Chemistry: Practical aspects In Bioprocessing Nanotechnology Catalysis and More”, ey, Publisher: Wiley-VCH, - VerlagGmbH&Co.KGaA, Boschstr. 12, 69469, 2013, Weinheim, Germany.
- [12] “European roadmap for process Intensification” vol. 4, no. 1, pp. 88–100, 2557.
- [13] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, Ehrfeld -Microreactors.pdf. 2000.
- [14] E. S. Borovinskaya and V. P. Reshetilovskii, “Microstructural Reactors: Concept, Development and Application” vol. 81, no. 12, 2008, doi: 10.1134/S1070427208120367.
- [15] T. Blachowicz, A. Ehrmann, “Sustainable Process Engineering”, 2019. doi: 10.1515/9783110490633-012.
- [16] Little Things Factory GmbH, <https://www.bionity.com/fr/entreprises/7212/little-things-factory-gmbh.html>
- [17] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, “Chemistry in Microstructured Reactors”, vol. 43, no. 4. 2004. Doi: 10.1002/anie.200300577.
- [18] A. Pohar, “Process Intensification through Microreactor Application Process Intensification through Microreactor Application” no. December 2009, 2014.
- [19] S. H. Dewitt, “Microreactors for chemical,” pp. 350–356.
- [20] E. Wolfgang, V. Hessel, H. Lowe, “State of the Art of Microreaction Technology” pp. 1–14, 2000.
- [21] S. Murakami, S. Togashi, and H. Tsudome, “Microreactor Technology: Innovations” no. March 2015, 2010.

- [22] T. Schwalbe, V. Autze, G. Wille: *Chimica* 2002, 56, p.636.  
<https://doi.org/10.2533/000942902777679984>
- [23] J. Keybl, K. F. Jensen, “Microreactor System for High-Pressure Continuous Flow Homogeneous Catalysis Measurements”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011 50 (19), 11013-11022. DOI: 10.1021/ie200936b
- [24] F. Ladeveze, “Microréacteurs en Synthèse Chimique : Rôle de l’Hydrodynamique et Effets de la Miniaturisation” p. 185, 2005.
- [25] T. Council and M.-R. Technologies, “Proceedings from CCR’s 14” 2009.
- [26] J. G. Segovia-Hernández, A. Bonilla-Petriciolet, “Process intensification in chemical engineering: Design optimization and control”. 2016. Doi: 10.1007/978-3-319-28392-0.
- [27] A. A. Bojang, H. S. Wu, “Design, fundamental principles of fabrication and applications of microreactors”, *Processes*, vol. 8, no. 8, 2020, doi: 10.3390/PR8080891.
- [28] M. Engineering, “PART I Impact of Microtechnologies on Chemical Processing”, 2009.
- [29] R. K. Moorthy, S. Biswas, “Micro-reactors – An Overview” no. April 2016, 2022.
- [30] N. T. Nguyen, Z. Wu, “Micromixers - A review” , *Micromechanics Microengineering*, vol. 15, no. 2, 2005, doi: 10.1088/0960-1317/15/2/R01.
- [31] M. Bayareh, M. N. Ashani, and A. Usefian, “Active and passive micromixers: A comprehensive review”, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* vol. 147, p. 107771, 2020, doi: 10.1016/j.cep.2019.107771.
- [32] R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, G. Whitesides, and H. A. Stone, “Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 17, pp. 2376–2378, 2000, doi: 10.1063/1.126351.
- [33] A. E. Kamholz, B. H. Weigl, B. A. Finlayson, and P. Yager, “Quantitative analysis of molecular interaction in a microfluidic channel: The T-sensor” *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 23, pp. 5340–5347, 1999, doi: 10.1021/ac990504j.
- [34] L. H. Lu, K. S. Ryu, C. Liu, “A magnetic microstirrer and array for microfluidic mixing” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 11, no. 5, pp. 462–469, 2002, doi: 10.1109/JMEMS.2002.802899.

- [35] I. Glasgow and N. Aubry, “Enhancement of microfluidic mixing using time pulsing”. *Lab Chip*, vol. 3, no. 2, pp. 114–120, 2003, doi: 10.1039/b302569a.
- [36] L.R. Volpatti, A.K. Yetisen, “Commercialization of microfluidic devices. *Trends Biotechnol*”. 32, 347–350. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.04.010>.
- [37] P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, and M. S. Pimplapure, “A review on microreactors : Reactor fabrication , design , and cutting-edge applications” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 189, pp. 431–448, 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.03.026.
- [38] I. Domínguez, M. A. Centeno, M. Martínez T., L. F. Bobadilla, Ó. H. Laguna, and J. A. Odriozola, “Current scenario and prospects in manufacture strategies for glass, quartz, polymers and metallic microreactors: A comprehensive review” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 171, pp. 13–35, 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.05.001.
- [39] L. Nucci, D. Narvaez, and T. Krettenauer, “Fundamentals of microfabrication”, no. June. 2014.
- [40] E. Behravesht et al., “Microreactor coating with Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for gas-phase partial oxidation of ethanol: Physico-chemical characterization and evaluation of catalytic properties” *Chem. Eng. J.*, vol. 378, no. July, p. 122179, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122179.
- [41] J. O’Hara and F. Fang, “Advances in micro cutting tool design and fabrication,” *Int. J. Extrem. Manuf.*, vol. 1, no. 3, 2019, doi: 10.1088/2631-7990/ab3e7f.
- [42] O. Sanz, I. Velasco, I. Pérez-Miqueo, R. Poyato, and J. A. Odriozola, M. Montes, “Intensification of hydrogen production by methanol steam reforming” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 10, pp. 5250–5259, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.084.
- [43] M. Hakamada, Y. Asao, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda, and M. Mabuchi, “Fabrication of copper microchannels by the spacer method” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 9, pp. 781–783, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.014.
- [44] J. M. Commenge, “Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés ” : HAL Id : tel-01749796,” no. January, 2019.

# Chapitre III : Mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal

## Plan

Introduction

Microfluidique

Modélisation, simulation

Méthodes numériques, CFD

Conclusion

# Chapitre III : Mise en œuvre de réactions chimiques En microcanal

## III.1. Introduction

La mise en œuvre de procédés dans des espaces miniaturisés et confinés à l'échelle du sous-millimètre, et dans un mode de fonctionnement continu nécessite la modélisation l'ensemble des processus physicochimiques intervenant dans la mise en œuvre de cette opération, qui est la mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal. Cette modélisation est la manière de représenter le comportement général du système par une équation mathématique (le plus souvent, il s'agit d'un système d'équations).

L'intérêt d'une telle représentation est de disposer d'un "outil" aussi fiable que nécessaire et aussi simple que possible pour l'étude du système étudié. Par "étude du système" on entend le comportement du système et sa réponse avec l'évolution des variables opératoires (pression, température, débits de réactifs, dimensions et géométrie du microcanal). C'est une étape indispensable pour les études de simulation, et dans une deuxième étape, pour le dimensionnement, après avoir identifié les paramètres d'extrapolation adéquats.

Les processus intervenants lors de la mise en œuvre d'une réaction chimique en microcanal, sont d'une part ceux inhérents à la réaction chimique elle-même, comme la thermodynamique et la cinétique et les phénomènes de transports des fluides et des suspensions circulants dans le microcanal.

Il faut souligner que du fait de la particularité géométrique des microcanaux et principalement de leurs dimensions, la compréhension approfondie de l'hydrodynamique et du transfert de masse, dans ces milieux confinés, est une condition préalable à la mise en œuvre de ces applications. Par suite, les connaissances fondamentales sur l'hydrodynamique et les phénomènes de transport à l'intérieur des réacteurs à microcanaux sont essentielles pour la conception des réacteurs : c'est l'objet de l'un des champs d'étude de la microfluidique et c'est ce qui constituera la première partie de ce chapitre.

En définitive, un modèle mathématique doit être un outil permettant le développement du procédé (ou l'extrapolation des résultats) du laboratoire à l'échelle industrielle. Il doit, en outre, permettre de généraliser les résultats expérimentaux (dans des conditions particulières, données) à d'autres conditions opératoires. Cependant, le modèle ne doit pas être simplement un outil mathématique, mais doit refléter une parfaite connaissance des processus physicochimiques qui interviennent dans les microcanaux, à partir de la connaissance des propriétés de ces systèmes et également à partir des observations expérimentales.

La première étape indispensable à la modélisation celle de déterminer les processus physico chimiques mis en jeu, c'est-à-dire les différents mécanismes qui interviennent lors de la réaction. Cette étape permettra d'écrire les différentes équations qui décrivent ces phénomènes physico-chimiques et de déterminer les mécanismes ou processus limitant ce qui permettra de faire les simplifications nécessaires.

En fait, il existe certains phénomènes indissociables et intervenants toujours de manière simultanée lors de la conduite d'une réaction chimique en microcanal :

- i. le mélange des réactifs à l'entrée du microcanal dont on peut rendre compte par les vitesses d'alimentation des réactifs ;
- ii. les différentes cinétiques des réactions mise en jeu exprimées par les vitesses de cette réaction et par les limitations dues aux équilibres thermodynamiques de ces réactions ;
- iii. les résistances aux transferts de masse, de chaleur et de quantité de mouvement, exprimées à l'aide des forces motrices dans une phase (et interphasiques, s'il y a lieu) et que l'on exprime en écrivant les équations de bilans de matière, de chaleur et de quantité de mouvement pour les différentes phases, après avoir établi les équations constitutives des flux ;
- iv. la configuration du microcanal exprimée par ses dimensions (Longueur du canal central ( $L_c$ ), largeur ( $l$ ), géométrie (disposition et géométrie des canaux d'alimentation (angle entre les branches, dimensions, forme...)).

Relier ces aspects semble la manière privilégiée de décrire le processus de la mise en œuvre de la réaction chimique en microcanal et le fait d'intégrer la cinétique et les paramètres thermodynamiques de la réaction, ainsi que les vitesses d'alimentation des réactifs, relie les variables opératoires (température ( $T$ ), pression ( $P$ ), débit de réactifs ou vitesse superficielle d'alimentation ( $v_{\text{entrée}}$ ) aux performances du procédé. L'influence de la température, de la pression et des vitesses d'alimentation

sur le fonctionnement du réacteur a été souligné par l'ensemble des auteurs et des conditions optimales de fonctionnement ont été mises en évidence.

Par conséquent, un modèle de conduite d'une réaction chimique en microcanal devrait nécessairement rendre compte de ces conditions optimales. Cependant, il faut souligner que les influences de ces paramètres ne se manifestent pas toujours avec la même intensité et de manière concomitante. Il serait alors superflu de compliquer inutilement les équations décrivant le processus.

Nous entamerons cette partie par l'étude des écoulements en microcanal, qui de par la géométrie particulière de ces réacteur et des dimensions des canaux, présentent des particularités par rapport aux écoulements dans les espaces plus larges conventionnels : il s'agit de décrire les aspects fondamentaux de la microfluidique.

### III.2. Microfluidique

Au cours de ces deux dernières décades, des progrès considérables ont été réalisés dans le domaine de la miniaturisation, si bien, qu'il est devenu possible de miniaturiser toutes sortes de dispositifs, allant des systèmes, mécaniques, fluidiques, électromécaniques ou thermiques, jusqu'aux tailles submicrométriques [1].

Dans les années 1980, ces avancées ont donné naissance à un nouveau domaine appelé MEMS (Microelectromechanical systems) ou systèmes microélectro-mécaniques. Les MEMS sont des systèmes électromécaniques dont la taille totale varie entre 1 et 300 micromètres. Plus tard, dans les années 1990, ce domaine s'est considérablement diversifié, avec la fabrication de dispositifs MEMS pour des applications chimiques, biologiques et biomédicales(FigureIII.1). Ces systèmes utilisaient des écoulements de fluides opérant dans des conditions inhabituelles et inexplorées, ce qui a naturellement conduit à la nécessité de créer une nouvelle discipline : la microfluidique. La miniaturisation et les MEMS ont donné naissance à la microfluidique dans les années 1990 et constituent encore aujourd'hui une grande partie de cette discipline [1].

La microfluidique est une discipline axée sur la technologie des systèmes évolutifs avec de petits volumes de fluide ( $10^{-9}$  à  $10^{-18}$  litres) utilisant des microcanaux de dimensions de plusieurs dizaines de micromètres. Cette définition ainsi formulée a l'avantage d'inclure la science des systèmes de manipulation de petites quantités de fluides en espaces confinés, ce qui amène à considérer

l'hydrodynamiques de tels systèmes ainsi que les phénomènes de transport et la mise en œuvre de réactions chimiques dans ces systèmes. [2]

Bruus Henrik [3], dans l'un des nombreux ouvrages consacrés à la microfluidique, précise que : « La microfluidique théorique traite de la théorie de l'écoulement des fluides et des suspensions dans des systèmes de taille submillimétrique influencés par des forces externes ». L'auteur ajoute que bien qu'il s'agisse d'une discipline ancienne en hydrodynamique, l'intérêt scientifique et technologique et le développement de la microfluidique ont été particulièrement importants au cours des deux dernières décades, par suite du domaine émergent et en évolution rapide des différents systèmes miniaturisés.

Kuznetsov [4] ajoute dans sa définition, qu'il s'agit d'un domaine multidisciplinaire recoupant l'ingénierie, la physique, la chimie, la microtechnologie et la biotechnologie, avec des applications pratiques à la conception de systèmes dans lesquels de très petits volumes de fluides seront utilisés.

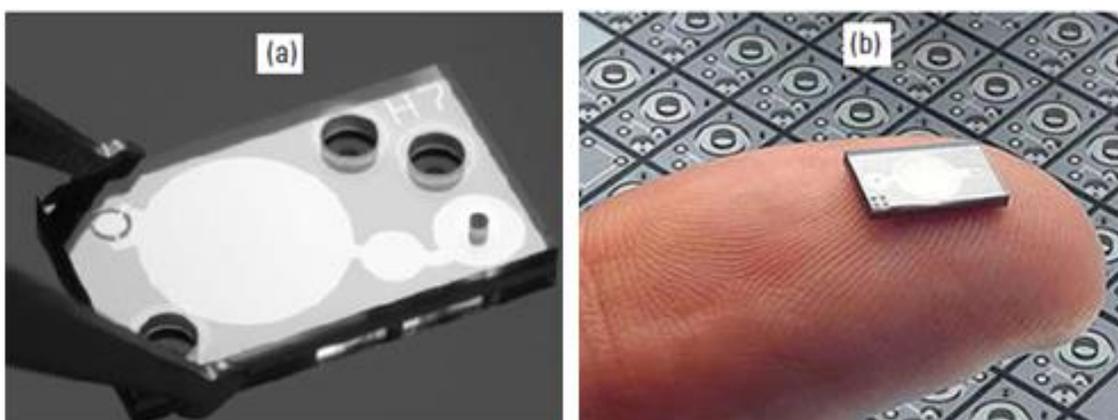


Figure.III.1 : (a, b) Micropompe pour insuline (Image courtesy of Debiotech, S. A., Switzerland) [5]

### III.2.1. Microfluidique et génie chimique

La miniaturisation des procédés de génie chimique constitue l'un des domaines d'application de la microfluidique. Nous verrons, au cours de ce chapitre, que la miniaturisation favorise les transferts massiques et les échanges thermiques, et permet de contrôler des réactions fortement exothermique ou fortement endothermique, qui peuvent être difficiles à gérer dans les systèmes traditionnels de génie chimique.

En améliorant le contrôle des conditions opératoires, la formation d'espèces chimiques indésirables est fortement diminuée, ce qui améliore substantiellement la sélectivité. C'est à partir de ces

considérations et des réussites industrielles des nombreux systèmes microfluidiques, qu'est née l'idée de la miniaturisation des usines chimiques.

Le problème évident qui se pose est de savoir si un volume suffisant peut-il être produit à l'aide d'un système miniaturisé ? La solution serait de multiplier le système en utilisant la parallélisation ; une approche connue sous le nom de numbering-up. Il est sans doute nécessaire de repenser les modes de production dans ce domaine pour qu'elle puisse profiter au mieux des avantages de la miniaturisation, notamment pour décomposer les unités de production ou les installer à proximité des utilisateurs. Cette dernière présenterait de nombreux avantages, comme la réduction des transports et la réduction des risques de contamination chimique.

L'attrait des microsystèmes pour le génie chimique est perçu au moins depuis 1996, comme cité dans plusieurs références [6-8]. Aujourd'hui, les microsystèmes sont considérés comme une source importante d'innovation ; les conférences internationales organisées sur ce sujet, comme la série IMRET (International Conference on Microreaction Technology) [9], ont vu une forte vitalité de l'activité de recherche sur le thème de la miniaturisation [1].

### III.2.2. Lois d'échelle en microfluidique

Lors de l'analyse des propriétés physiques des microsystèmes, il est utile d'introduire le concept de lois d'échelle. Une loi d'échelle exprime la variation des grandeurs physiques avec la taille du système ou de l'objet donné, tout en gardant constantes d'autres grandeurs telles que le temps, la pression, la température, etc. À titre d'exemple, considérons les forces volumiques, telles que la gravité et l'inertie, et les forces superficielles, telles que la tension superficielle et la viscosité. La loi d'échelle de base pour le rapport de ces deux classes de forces peut généralement être exprimée par [3] :

$$\frac{\text{Forces de surface}}{\text{Forces de volume}} \propto \frac{l^2}{l^3} = l^{-1} \xrightarrow{l \rightarrow 0} \infty \quad (\text{III. 1})$$

Cette loi d'échelle implique que lors de la réduction à l'échelle microscopique dans les microsystèmes, les forces de volume, qui sont très importantes dans notre vie quotidienne, deviennent largement sans importance. Au lieu de cela, les forces de surface deviennent dominantes et, par conséquent, nous devons reconstruire notre intuition et nous préparer à des conséquences inédites [3].

De manière générale, le tableau III.1 présente les lois d'échelles pour quelques grandeurs physiques [1] et permet de mesurer, de manière qualitative, le rapport des différentes grandeurs physiques et des lois d'échelle correspondantes.

Tableau III.1. : Lois d'échelle pour différentes grandeurs physiques

Quantité	Loi de mise à l'échelle
Force de Van der Waals intermoléculaire	$l^{-7}$
Densité des forces de Van der Waals entre les interfaces	$l^{-3}$
Temps	$l^0$
Force capillaire	$l^1$
Distance	$l^1$
Vitesse d'écoulement	$l^1$
Puissance thermique transférée par conduction	$l^1$
Force électrostatique	$l^2$
Temps de diffusion	$l^2$
Volume	$l^3$
Masse	$l^3$
Force de gravité	$l^3$
Force magnétique avec un champ extérieur	$l^3$
Force magnétique sans champ extérieur	$l^4$
Force motrice électrique	$l^3$
Force centrifuge	$l^4$

P. Tabeling [1] conclut que la règle générale est la suivante : lorsque deux forces sont présentes, c'est la force associée à l'exposant le plus faible qui devient dominante dans les systèmes miniaturisés et ajoute que cette particularité explique que les équilibres auxquels nous sommes habitués dans le monde macrométrique peuvent être perturbés à l'échelle micrométrique. Ainsi, lorsque l'on compare l'exposant des forces de gravité à celui des forces capillaires, on peut conclure, en première lecture, que les forces de gravité sont négligeables par rapport aux forces capillaires. Cette situation est l'inverse de la situation du monde macrométrique.

Pour illustrer la compréhension conceptuelle de l'importance de ces lois d'échelle Sang-Joon John Lee et Narayan Sundararajan [10], considèrent la force unidimensionnelle nette  $\Sigma F$  agissant sur un élément fluide, qui est une combinaison hypothétique d'une force volumique, d'une force de surface et d'une force linéaire. Selon la deuxième loi de Newton, la somme des forces est égale à un changement de quantité de mouvement du fluide, représenté par la masse  $m$  multipliée par le taux de changement de vitesse  $v$ . Dans la relation suivante, ce changement de quantité de mouvement varie comme la somme des force de volume (représentée par la densité  $\rho$  fois le volume  $l^3$ ), la force

superficielle (représentée par la contrainte de cisaillement  $\tau$  fois la surface  $l^2$ ) et la force linéaire (représentée par la tension superficielle  $\gamma$  fois le périmètre de contact  $l$ ).

$$m \frac{dv}{dt} \propto ([\rho l^3] + [\tau l^2] + [\gamma l]) \quad (\text{III. 2})$$

À mesure que les dimensions diminuent, les forces volumiques diminuent plus rapidement que les forces de surface et les forces linéaires, et deviennent par conséquent moins significatives par rapport au mouvement  $m(dv/dt)$  de l'élément fluide. Par exemple, si les dimensions géométriques d'un dispositif fluidique sont uniformément réduites d'un facteur 10, le premier terme du côté droit de (III.2) (qui évolue comme  $l^3$ ) diminue de 1/1000, tandis que le deuxième terme (qui évolue comme  $l^2$ ) ne diminue que de 1/100. Ainsi, si le diamètre d'un microcanal est réduit de 1 mm à 100  $\mu\text{m}$ , les forces de surface deviennent en comparaison 10 fois plus influentes que le poids du fluide, et la tension superficielle est également encore plus importante [10].

Les effets d'échelle sont également établis dans l'équation de Navier-Stokes, qui est l'équation différentielle de base pour décrire l'écoulement des fluides newtoniens : par unité de volume, cela équivaut à l'accélération du fluide à gauche avec la somme des forces à droite, en termes de vecteur vitesse  $u$ , temps  $t$ , pression  $p$ , viscosité dynamique  $\mu$  et forces volumique (par unité de volume)  $f$ .

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u + \nabla u \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + f \quad (\text{III. 3})$$

Pour les petites dimensions, l'accélération convective diminue généralement par rapport aux autres termes, laissant l'équation de Stokes ci-dessous. Bien qu'exprimé sous la forme d'une équation vectorielle tridimensionnelle par unité de volume, le fait que le mouvement  $\rho (\partial u / \partial t)$  du fluide dépend d'une combinaison de forces qui peuvent ne pas évoluer de la même manière à mesure que les dimensions du dispositif sont réduites à l'échelle microscopique est toujours évident.

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + f \quad (\text{III. 4})$$

### III.2.3. Forces agissant à l'échelle microscopique

Les forces agissant à l'échelle microscopique [1, 11-13], ont été classées en deux classes de nature différentes :

- effet de surface (interactions entre plans) ;
- forces d'interaction entre molécules.

Il apparait de ces études [1, 12, 14, 15] que la gamme des interactions entre plans est bien plus large que celle des interactions entre deux molécules. En définitive et en termes de microsystèmes (Systèmes de quelques dizaines de micromètres), les forces intermoléculaires peuvent être considérées comme localisées, et ces systèmes pourraient être traités par des méthodes analogues à celles utilisées dans les systèmes macroscopiques où il serait notamment logique d'introduire la notion de capillarité.

### III.2.4. Hydrodynamique et microfluidique

L'étude de l'écoulement dans les microsystèmes relève de la microfluidique (flux à petite échelle), la science et l'ingénierie des systèmes dans lesquels les fluides se comportent différemment des théories d'écoulement traditionnelles, principalement en raison des petites échelles de longueur de l'écoulement.

L'examen de l'aspect hydrodynamique est essentiellement réalisé par la connaissance des champs de vitesse en tout point du volume fluide ; soit globalement en considérant le réacteur comme une boîte noire et en ne s'intéressant qu'à la déformation d'un signal entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Un fluide en écoulement peut être caractérisé par les propriétés du fluide et de l'écoulement qui peuvent être divisés en quatre catégories [16, 17] :

- propriétés cinématiques telles que la vitesse linéaire et angulaire, l'accélération et la vitesse de déformation ;
- propriétés de transport telles que la viscosité, la conductivité thermique et la diffusivité ;
- propriétés thermodynamiques telles que la pression, la température et la densité ;
- propriétés diverses telles que la tension superficielle, la pression de vapeur et les coefficients d'accommodation de la surface.

Les schémas d'écoulement sont généralement fonction du nombre de Reynolds. Dans les écoulements en canal, les nombres de Reynolds inférieurs à environ 1500 indiquent généralement un écoulement laminaire, tandis que les écoulements dont le nombre de Reynolds est supérieur à 1500 sont de plus en plus susceptibles d'être turbulents. Le nombre de Reynolds est donné par :

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} = \frac{v L}{\eta} \quad (\text{III. 1})$$

Où  $u$  est une vitesse caractéristique de l'écoulement,  $L$  est une échelle de longueur caractéristique de l'écoulement,  $\rho$  est la densité,  $\eta$  est la viscosité cinématique et  $\mu$  est la viscosité dynamique.

Le nombre de Reynolds évalue le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses dans un écoulement particulier. Selon le nombre de Reynolds. Les différents régimes d'écoulement sont :

- $Re \ll 1$  : les effets visqueux dominent les effets inertiels (écoulements totalement laminaires)
- $Re \approx 1$  : les effets visqueux sont comparables aux effets inertiels (des tourbillons commencent à apparaître) ;
- $Re \gg 1$  : les effets inertiels dominent les effets visqueux (apparition de turbulences).

Il est nécessaire de noter que le régime d'écoulement laminaire dans les microstructures est caractérisé par des nombres de Reynolds compris entre 10 et 500. La raison réside dans la diffusion latérale rapide, provoquant un transfert de masse intensif entre les couches et assurant ainsi la convergence des temps de séjour [18].

Un autre nombre qui a une importance énorme dans la dynamique des gaz est le nombre de Knudsen. Le nombre de Knudsen est le rapport de deux échelles de longueur : le libre parcours moyen des molécules de gaz  $\lambda$  et une échelle de longueur caractéristique du domaine d'écoulement  $L$ , par exemple le diamètre du canal :

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (III. 2)$$

Où  $\lambda$  est défini par :

$$\lambda = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}PA\sigma_m^2} \quad (III. 3)$$

Avec :  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $P$  la pression,  $A$  le nombre d'Avogadro et  $\sigma_m$  le diamètre moléculaire.

Lorsque  $Kn$  est supérieur à l'unité, une molécule de gaz a plus de chances d'entrer en collision avec la paroi du canal qu'avec une autre molécule. Le transport de la quantité de mouvement ou de l'enthalpie étant dans une large mesure régi par les collisions entre molécules, on peut s'attendre à des changements majeurs dans le comportement de l'écoulement lorsque le nombre de Knudsen est de l'ordre de l'unité. Cela peut se produire lorsque l'on considère l'écoulement de gaz dans des canaux étroits, mais aussi lorsque la température est élevée et/ou la pression est faible.

Il existe quatre régimes principaux de raréfaction des fluides :

- $Kn < 10^{-3}$  Équation de Navier-Stokes, conditions aux limites sans glissement ;

- $10^{-3} < Kn < 10^{-1}$  Équation de Navier-Stokes, conditions aux limites de glissement ;
- $10^{-1} < Kn < 101$  Régime d'écoulement transitoire ;
- $Kn > 10$  Flux moléculaire libre.

Lorsque les dimensions caractéristiques permettent de considérer le fluide comme un milieu continu, c'est-à-dire lorsque le nombre de Knudsen est très faible, le facteur de frottement en conduite de section quelconque est défini par :

$$\frac{f}{2} = \frac{D_H}{4\rho u_m^2} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{III. 4})$$

Où  $\rho$  est la masse volumique du fluide  $u_m$  la vitesse débitante du fluide  $D_H$  le diamètre hydraulique de la conduite, défini en fonction de la section droite  $S$  de la conduite et de son périmètre mouillé  $P$  tel que :

$$D_H = \frac{4S}{P} \quad (\text{III. 5})$$

Les écoulements de fluides à l'échelle micrométrique sont des écoulements laminaires, à faible nombre de Reynolds, le mélange se produit principalement par diffusion. Les écoulements de fluides dans des systèmes micrométriques mettent en œuvre une physicochimie inhabituelle. A ces dimensions, les phénomènes hydrodynamiques et physicochimiques liés aux différents mécanismes de transport de matière, transfert de chaleur ou mélange sont de manière prépondérante gouvernés par des effets surfacique.

### III.2.5. Mélange en microcanal

Pour que les réactions se produisent ; il faut que les réactifs soient intimement mis en contact au niveau moléculaire. Pour cela, Le mélange a un impact décisif sur le rendement et la sélectivité en produit et sur les performances des réacteurs chimiques [19].

Si le mélange est assez rapide, la cinétique chimique intrinsèque régit le taux de production de nouvelles espèces. Cette étape de mélange peut entrer en compétition avec la transformation chimique elle-même [20]. Un nombre quantifie cette compétition c'est le nombre de Damköhler ( $Da$ ) :

$$Da = \frac{t_s}{t_c} \quad (\text{III. 6})$$

où  $t_c$  est le temps nécessaire à la conversion chimique entre des réactifs idéalement mélangés et  $t_s$  est le temps nécessaire aux espèces pour se mélanger au niveau moléculaire [21]. Le mélange dans les microcanaux s'effectue par diffusion et convection en fonction de la géométrie de l'écoulement et des conditions opératoires utilisées. Le mélange final à l'échelle moléculaire, où la réaction a lieu, ne se produit que par diffusion moléculaire. [22,23]

La qualité du mélange peut être déterminée à l'aide de l'indice d'efficacité MI pour quantifier le degré de mélange de deux solutions. MI est défini par l'expression suivante :

$$MI = 1 - \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n}} \quad (\text{III. 7})$$

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i \quad (\text{III. 8})$$

Où : MI est l'efficacité de mélange,  $c_i$  est la valeur de concentration à chaque nœud,  $\bar{c}$  est la fraction massique moyenne sur la section, et  $n$  désigne le nombre de points d'échantillonnage dans la section.

Un mélange parfait est présenté par  $MI = 1$ . Ainsi, plus la valeur est élevée (proche de 1), meilleure est la qualité du mélange [24, 25].

### III.2.6. Transfert de chaleur en microcanal

Les microréacteurs offrent potentiellement des taux de transport améliorés, y compris le transfert de chaleur paroi-fluide, en raison des dimensions relativement petites des canaux et des rapports surface/volume élevés par rapport aux réacteurs discontinus ou à flux continu à plus grande échelle. La formation de points chauds ou l'accumulation de chaleur de réaction peut favoriser des réactions secondaires indésirables ou la fragmentation. Les microréacteurs, avec leur efficacité supérieure en matière d'échange de chaleur, constituent une solution parfaite. Le contrôle précis de la température permet de supprimer les sous-produits indésirables.

La figure III.2.a, montre la distribution initiale de la chaleur pour la réaction modèle dans un réacteur discontinu simulé de 5 m<sup>3</sup> agité. Le réacteur discontinu est chauffé par la réaction exothermique. Le refroidissement n'a lieu qu'à la surface du réacteur. Par conséquent, il existe un fort gradient de température de la surface du réacteur vers son centre. Dans un microréacteur, la chaleur créée par le mélange des deux réactifs est également détectable, mais le gradient de température est beaucoup plus

faible (figure III.2. b). En outre, il suffit de quelques millimètres de longueur de trajet pour que le flux de réactifs se refroidisse à nouveau jusqu'à la température du milieu de refroidissement extérieur [28].

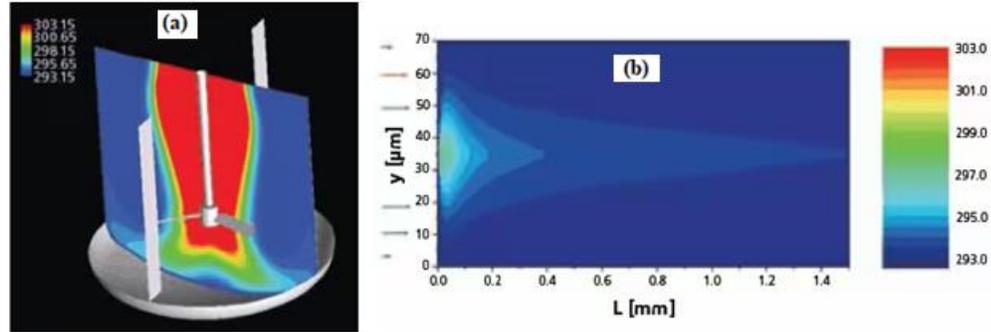


Figure III.2 : (a) Distribution de la température dans une cuve discontinue simulée pour une réaction de neutralisation (HCl et NaOH), (b) distribution de la température dans un canal T simulée pour une réaction de neutralisation de HCl et NaOH [29].

Pour les microréacteurs, les caractéristiques de transfert de chaleur peuvent être expliquées en utilisant le nombre de Péclet thermique ( $Pe_{ther}$ ) qui signifie le flux de chaleur dû au mouvement de masse des fluides et à la conduction par le matériau de la paroi. Le nombre de Péclet représente le rapport entre le transfert thermique par advection et le transfert par conduction. il est donné par :

$$Pe_{ther} = \frac{L_c v}{\alpha} \quad (III. 9)$$

où  $L_c$  est la longueur caractéristique,  $v$  est la vitesse et  $\alpha$  la diffusivité thermique [30]. Le nombre adimensionnel local associé et permettant de qualifier l'échange est le nombre de Nusselt  $Nu$ , défini par :

$$Nu = \frac{h D_H}{\lambda} \quad (III. 10)$$

Où  $D_H$  est le diamètre hydraulique du canal,  $h$  est le coefficient d'échange thermique et  $\lambda$  la conductivité thermique du fluide.

Lorsque la production de chaleur causée par la réaction chimique s'écarte de la chaleur évacuée, le fonctionnement isotherme du réacteur devient impossible et des profils de température axiaux vont se développer conduisant à la formation de points chauds. Une connaissance détaillée des profils de température dans les réacteurs chimiques est d'une importance cruciale pour comprendre la sélectivité observée du produit et le rendement de la réaction. Par conséquent, des performances de transfert de

chaleur élevées sont importantes pour maintenir la température dans une plage étroite définie. Dans les microréacteurs, la chaleur est généralement évacuée en assurant une température constante du fluide de refroidissement ( $T_c$ ). Le flux de chaleur spécifique du système ( $\dot{q}$ ) dépend du coefficient de transfert de chaleur global ( $U$ ) et de la surface spécifique de la paroi du canal ( $a$ ) [30].

$$\dot{q} = U \cdot a(T_c - T) \quad (\text{III. 11})$$

### III.2.7. Transfert de masse en microcanal

Le mélange dans les microréacteurs peut se produire par diffusion entre les couches d'écoulement laminaire. Le transport diffusionnel obéit à la loi de Fick qui correspond au changement de concentration en fonction du temps et de l'espace, et par conséquent, au produit du coefficient de diffusion par le gradient de concentration. L'équation de bilan sur le soluté « i », dans le microréacteur donne :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = 0 \quad (\text{III. 12})$$

Où  $\vec{J}_i$  est le vecteur densité de flux molaire i.

Par réarrangement de cette relation, il en résulte :

$$t \sim \frac{d^2}{D_m} \quad (\text{III. 13})$$

Où :

$D$  est le coefficient de diffusion moléculaire ;

$d$  est l'épaisseur du film et  $t$  le temps de diffusion.

Les très petites longueurs caractéristiques des microsystèmes (typiquement de l'ordre de la centaine de micromètres) facilitent grandement le transport de matière par rapport à la cinétique de réaction. De cette façon, des réactions très rapides peuvent être étudiées. De plus, leur surface spécifique (surface de contact de deux fluides non miscibles par unité de volume) peut atteindre  $30\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , alors que les systèmes de laboratoire ne dépassent généralement pas  $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  et les systèmes industriels ne dépassent généralement pas  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Ces microsystèmes sont donc parfaitement adaptés à l'étude des réactions dites interfaciales.

La diffusion des espèces peut être caractérisée à partir le nombre de Péclet massique :

$$Pe_{\text{massique}} = \frac{UL}{D} \quad (\text{III. 14})$$

Où U est la vitesse du fluide, L la longueur caractéristique de l'écoulement et D le coefficient de diffusivité.

Ce nombre mesure l'importance relative des termes de convection vis-à-vis des termes de diffusion. Plus le nombre de Péclet est grand, plus l'influence de l'écoulement est importante vis-à-vis de la diffusion moléculaire [31].

Le nombre de Péclet (Pe) est souvent utilisé comme critère. Pour de nombreux processus de réaction dans microréacteurs, Pe pouvait être supérieur à 100, ce qui indique que le modèle d'écoulement dans le microréacteur avait un petit écart par rapport à l'écoulement piston et donc le rétromélange pourrait être ignoré.

Le transfert de masse a lieu en raison de la différence de concentration entre les fluides ou les solides par des interactions au niveau moléculaire, ce qui entraîne une augmentation des taux de réaction. Pour les réactions en deux phases dans les microréacteurs, le modèle général de transfert de masse considère une phase continue avec un écoulement segmenté distribué sous forme de bulles où les vitesses sont différentes pour les phases dispersées (boue liquide) et continues. Le transfert de masse s'effectue en deux étapes : (i) de l'intérieur de la partie centrale des bulles vers le film de liquide environnant et la région environnante (ii) du film de liquide environnant vers la phase continue par diffusion.

### III.3. Modélisation et simulation des microréacteurs

Dans le domaine de la technologie conventionnelle des procédés macroscopiques, les approches de modélisation et de simulation sont couramment utilisées pour concevoir et optimiser les procédés et équipements.

De nombreux modèles utilisés ont été développés et ajustés aux processus et réacteurs spécifiques et permettent de prédire le débit ainsi que le transfert de chaleur et de masse, souvent avec un haut degré de précision. Par rapport à cela, les approches de modélisation et de simulation pour les microréacteurs sont encore perfectibles, mais offrent déjà un grand potentiel pour des procédés.

En général, les objectifs de simulations sont multiples et concernent les études de faisabilité, l'optimisation des processus l'équipement, la modélisation des défaillances ou la modélisation des données de processus.

Les microréacteurs sont développés pour une variété d'objectifs, en particulier ceux nécessitant des coefficients de transfert de chaleur et de masse élevés et des modèles d'écoulement bien déterminés. La diversité et la complexité des phénomènes d'écoulement posent de grands défis aux approches modélisées, en particulier lorsque des effets supplémentaires tels que le transport de masse et la cinétique chimique sont pris en compte. Cependant, l'hypothèse d'un écoulement laminaire dans ces dispositifs rend la modélisation des microréacteurs plus facile que les dispositifs macroscopiques contrairement aux schémas d'écoulements turbulents à l'échelle macroscopique.

Les chemins de diffusion pour le transfert de chaleur et de masse sont très courts, ce qui fait des microréacteurs des dispositifs idéaux pour les réactions avec un transfert de chaleur ou de masse limité. Le rapport surface/volume de la microstructure est très élevé. Par conséquent, les effets de surface peuvent dominer les effets volumétriques [14,28].

La formulation du système microfluidique spécifique est basée sur l'équation de Navier-Stokes et les équations de convection-diffusion de transfert de chaleur et de masse. L'application des équations de Navier-Stokes, est possible quand l'hypothèse de continuum est établie [30].

Les microréacteurs sont caractérisés par des nombres de Reynolds faibles ; ce qui en conséquence amène à postuler que les effets inertiels conduisant à des écoulements turbulents et secondaires sont négligeables, tandis que les effets visqueux dominant la dynamique. Autrement dit, un modèle de diffusion bidimensionnel pour un processus à diffusion limitée peut être utilisé pour décrire le flux dans un microréacteur :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_x \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_R \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + R = 0 \quad (\text{III. 15})$$

Où  $D_x$  est le coefficient de diffusion dans la direction du flux (diffusion axiale) et  $D_R$  est le coefficient de diffusion à travers la direction du flux (diffusion radiale). La vitesse d'écoulement  $u_x$  dépend de la position radiale dans le réacteur et peut être obtenue à partir du profil de vitesse parabolique.

$$u_x (r) = 2\bar{u} \left( 1 - \frac{r^2}{r_1^2} \right) \quad (\text{III. 16})$$

Où  $u_x$  est la vitesse moyenne ( $\bar{u} = u_{max}/2$ ),  $u_{max}$  est la vitesse maximale au milieu du réacteur,  $r$  est le rayon et  $r_1$  est le rayon du réacteur.

Par conséquent, une compréhension approfondie de la cinétique chimique est une condition essentielle pour la conception et l'optimisation réussies des dispositifs de microréactions. À cette fin, des modèles fiables de cinétique réactionnelle couplés aux équations de transport de la quantité de mouvement, de la chaleur et de la matière sont nécessaires.

#### III.4. Dynamique des fluides computationnelle (CFD)

Le modèle continu qui est une condition de base de la simulation des microréacteurs ayant été préalablement établi, la dynamique des fluides numérique (CFD) est la méthode numérique à appliquer.

La CFD est une approche mathématique assistée par ordinateur pour la simulation de procédés. Les termes utilisés dans les équations du modèle CFD sont généralement basés sur l'hypothèse du continuum. Au lieu des positions et des vitesses des molécules individuelles, on utilise les concentrations, les vitesses moyennes et les températures. Le bilan différentiel pour les passages de frontières (processus limitatifs) est formulé de telle sorte qu'il reste dans le cadre de l'hypothèse du continuum et ne conduit pas à la description de molécules individuelles. Les équations d'équilibre doivent être complétées par des conditions aux limites.

Les équations de conservation sont appropriées pour décrire les écoulements des fluides dans les microcanaux tant que les conditions d'équilibre sont respectées. Les effets de glissement des parois sont négligeables pour les écoulements de liquides dans les microcanaux et les effets de dissipation visqueuse sur le facteur de friction sont négligeables dans les microcanaux lisses, en particulier pour  $D_H > 100 \mu\text{m}$ .

Dans les réactions en phase gazeuse, il est très important de vérifier la validité du modèle de continuum et d'évaluer les effets possibles de l'écoulement des gaz en évaluant le nombre de Knudsen (Kn). Pour les gaz, la longueur caractéristique doit être suffisamment grande.  $Kn \leq 10^{-3}$  [32,33].

### III.5. Conclusion

La mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal s'impose de plus en plus comme une approche innovante utilisée en génie chimique. Cette approche présente de nombreux avantages par rapport aux réacteurs conventionnels à grande échelle, tels que la réduction des temps de réaction, l'amélioration de la sécurité, la diminution des coûts de réactif et les gains en productivité.

L'étude a mis en évidence que la mise en œuvre d'une réaction chimique particulière, ayant une cinétique et une thermodynamique connues, dans des microstructures nécessitait d'abord le choix des caractéristiques géométriques du microcanal, ensuite le choix des approches de modélisation et des outils de simulation appropriés.

Ainsi, le choix des caractéristiques géométriques du microréacteur obéissait à une méthodologie, dont les principales étapes sont en général :

- i. l'étape de conception et d'élaboration du microcanal comprenant notamment le choix de la géométrie et des dimensions du microréacteur selon la nature et les conditions de la réaction (phase, cinétique, thermodynamique, ... ; ainsi que les méthodes et les outils adaptés ;
- ii. la deuxième phase concerne le choix et la mise en place des dispositifs de préparation et de mélange des réactifs ainsi que de collecte des produits, en utilisant les manières appropriées d'injection et de contrôle des réactifs, ainsi que de la collecte des produits ;
- iii. l'étape de la conduite de la réaction chimique nécessite le contrôle et le maintien des conditions opératoires afin d'assurer la conversion et la sélectivité souhaitées.

L'étape de modélisation et de simulation dont le rôle est déterminant dans l'optimisation des dispositifs microfluidiques lors de la réalisation de réactions chimiques fait grandement appel à la microfluidique pour la détermination de la nature des écoulements et des profils de vitesses des fluides, dont la connaissance est primordiale pour la détermination des équations constitutives de transport des extensités et l'écriture des équations de bilans.

Le choix de l'approche de modélisation et la conduite des itérations de simulation nécessitent d'établir :

- i. les modèles des réactions chimiques mises en jeu, notamment par la connaissance des équations cinétiques et d'équilibre ;

- ii. les modèles de transport des extensités mises en jeu (masse, chaleur, quantité de mouvement) en intégrant les modèles de diffusion et/ou de convection, les interactions de surfaces (cas des systèmes catalytiques) ;

La conduite de la simulation nécessite d'utiliser la dynamique des fluides computationnelle (CFD), qui est une méthode numérique utilisée pour simuler le comportement des fluides, et particulièrement la conduite de réactions chimiques en microcanal. Ainsi, la simulation CFD s'avère puissant outil pour étudier et optimiser les transformations chimiques dans des systèmes microfluidiques, tels que les microcanaux.

En conclusion, la mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal est une opération complexe nécessitant une connaissance de l'approche microfluidique, et génie chimique, mais également une compréhension et maîtrise des méthodes de modélisation et des outils de simulation.

### Références

- [1] P. Tabeling, "Introductions to microfluidics", ESPCI, Paris, translated by Suelin Chen, MIT, Cambridge, Oxford University Press (2005)
- [2] G. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics", Nature, vol. 442 n° 7101, 2006, p. 368–373. DOI 10.1038/nature05058
- [3] H. Bruus, "Theoretical microfluidics", Oxford University Press, 2007. [http://homes.nano.aau.dk/lg/Lab-on-Chip2008\\_files/HenrikBruus\\_Microfluidics%20lectures.pdf](http://homes.nano.aau.dk/lg/Lab-on-Chip2008_files/HenrikBruus_Microfluidics%20lectures.pdf)
- [4] I.A. Kuznetsov, "Microfluidics: theory and applications", Published by Nova Science Publishers, Inc. New York, 2011.
- [5] J. L. Sang-Joon, S. Narayan, "Microfabrications for Microfluidics", Integrated microsystems Series, Artech house, INC. 685 canton street, Norwood, MA 02062 (2010).
- [6] K.F. Jensen, S.L. Firebaugh, A.J. Franz, D. Quiram, R. Srinivasan, M.A. Schmidt, "Integrated Gas Phase Microreactors", In: Harrison, D.J., van den Berg, A. (eds) Micro Total Analysis Systems '98. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-5286-0\\_110W](https://doi.org/10.1007/978-94-011-5286-0_110W).
- [7] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, "Microreactors", Wiley-VCH, Weinheim (2000).

- [8] IMRET 16, “The International Microreaction Technology Conference”, Sun 27 November 2022 Wed 30 November 2022 Melbourne Convention and Exhibition Centre, Australia (2022). <https://research.csiro.au/flowworks/imret-16-2022/>
- [9] G. Whitesides, “The origins and the future of microfluidics”. *Nature* 442, 368–373 (2006). <https://doi.org/10.1038/nature05058D>.
- [10] B. Cabane, S. Hénon, “Liquides. Solutions, Dispensions, Émulsions, Gels”, Belin, 2007 <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:139140513>
- [11] C. Tabor, R. Winterton, “The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 312, 435 (1969). <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0169>
- [12] E.M. Lifschitz, *Soviet Phys. JETP (Eng. Transl.)*, 2, 73 (1956).
- [13] J. M. Commenge, “Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés”, HAL Id : tel-01749796,” no. January, 2019.
- [14] S. Hardt, “Microreactors - Modeling and Simulation,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, 2011, doi: 10.1002/14356007.k16\_k01.pub2.
- [15] *Microreactors in Preparative Chemistry*. 1899.
- [16] A. Günther, K. F. Jensen, “Multiphase microfluidics: From flow characteristics to chemical and materials synthesis,” *Lab Chip*, vol. 6, no. 12, pp. 1487–1503, 2006, doi: 10.1039/b609851g.
- [17] E. Guilbert, C. Almarcha, E. Villiermaux, “Chemical reaction for mixing studies,” *Phys. Rev. Fluids*, vol. 6, no. 11, 2021, doi: 10.1103/PhysRevFluids.6.114501.
- [18] G. Damköhler, “Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasgemischen,” *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie*, vol. 46, no. 11, pp. 601–652, 1940, [Online]. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.18980052102/abstract>
- [19] N. Kockmann, T. Kiefer, M. Engler, and P. Woias, “Convective mixing and chemical reactions in microchannels with high flow rates,” vol. 117, pp. 495–508, 2006, doi: 10.1016/j.snb.2006.01.004.
- [20] Z. Chen, Y. Wang, and S. Zhou, “Numerical Analysis of Mixing Performance in an Electroosmotic Micromixer with Cosine Channel Walls,” 2022.

- [21] H. Shi et al., “Mixing enhancement via a serpentine micromixer for real-time activation of carboxyl,” *Chem. Eng. J.*, vol. 392, p. 123642, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123642.
- [22] M. Hoffmann, M. Schlüter, and N. Rübiger, “Study of the mixing processes in microreactors by use of micro laser induced fluorescence (LIF) and micro particle imaging velocimetry (PIV)” *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 79, no. 7, pp. 1067–1075, 2007, doi: 10.1002/cite.200700064.
- [23] P. Watts , S. J. Haswell, “Chemical synthesis in microreactors.,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 583, no. 11, pp. 109–120, 2010, doi: 10.1007/978-1-60327-106-6\_4.
- [24] R. K. Moorthy and S. Biswas, “Micro-reactors – An Overview,” no. April 2016, 2022
- [25] Z. Dong, Z. Wen, F. Zhao, S. Kuhn, and T. Noël, “Scale-up of micro- and milli-reactors: An overview of strategies, design principles and applications,” *Chem. Eng. Sci. X*, vol. 10, p. 100097, 2021, doi: 10.1016/j.cesx.2021.100097.
- [26] S. Murakami, S. Togashi, and H. Tsudome, “Microreactor Technology: Innovations” no. March 2015, 2010
- [27] J. Zhang, X. Kong, J. Yao, J. Wang, and L. Chang, “Modeling and simulation of ABS HCU”, vol. 27, no. 21. 2016. Doi: 10.3969/j.issn.1004-132X.2016.21.022.
- [28] N.T. Nguyen, S. T. Wereley, and A. House, “Fundamentals and Applications of Microfluidics” .2nd Edition. 2002. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download>.
- [29] S.Taghavi-moghadam, A.Kleemann, K.G.Golbig, *Microreaction Technology as a Novel Approach to Drug Design, Process Development and Reliability. Organic Process Research & Development* 2001, 5, 652–658
- [30] E. Behravesht et al., “Microreactor coating with Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for gas-phase partial oxidation of ethanol: Physico-chemical characterization and evaluation of catalytic”.
- [31] A. Griffiths, “Les systèmes microfluidiques : de nouveaux outils en génie de la polymérisation. Application à la synthèse de polymères et copolymères à blocs Les systèmes microfluidiques : de nouveaux outils en génie de la polymérisation”. 2007

- [32] H. S. Santana, A. G. P. da Silva, M. G. M. Lopes, A. C. Rodrigues, O. P. Taranto, and J. Lameu Silva, "Computational methodology for the development of microdevices and microreactors with ANSYS CFX," *MethodsX*, vol. 7, pp. 82–103, 2020, doi: 10.1016/j.mex.2019.12.006.
- [33] S. By, "Modelling and Simulation of Micro-channel Reactor Using FLUENT Software In partial fulfilment of the requirements of Bachelor of Technology ( Chemical Engineering ) Under the guidance of Prof . B . Munshi," *Chem. Eng.*, no. 10600010, 2009.

# Chapitre IV :

## Modélisation d'une réaction en phase liquide : Nitration du phénol

### Plan

Introduction

Description de la réaction

Matériel et méthodes

Procédure

Méthodes

Résultats et discussion

Comparaison des résultats de simulation avec d'autres études

Conclusion

Références bibliographiques

## Chapitre IV : Modélisation d'une réaction en phase liquide : Nitration du phénol

### IV.1. Introduction

La nitration des composés aromatiques présente un grand intérêt pour les réactions industrielles utilisées pour produire des intermédiaires pour la chimie fine et les produits pharmaceutiques. De plus, les intermédiaires les plus importants pour la fabrication de médicaments et de produits pharmaceutiques ainsi que pour la fabrication de précurseurs de polymères ou d'explosifs sont les nitrophénols et plus précisément les isomères ortho et para, qui sont préparés par la nitration du phénol avec de l'acide nitrique [1-4].

Ainsi, l'hydrogénation catalytique du 2-nitrophénol, obtenu par nitration du phénol, donne du 2-aminophénol, qui est utilisé comme révélateur photographique et comme intermédiaire polyvalent pour les colorants et les produits chimiques fins. Le para-nitrophénol est un composé important qui est utilisé comme point de départ dans la synthèse de nombreux composés précieux [5, 6].

La nitration du phénol a été étudiée par plusieurs chercheurs qui ont utilisé différents agents de nitration dans différentes conditions [7-9]. Le phénol est très actif et sa nitration avec l'acide nitrique donne plusieurs nitrates, qui sont difficiles à séparer [10]. En plus de l'utilisation d'acides mixtes, plusieurs agents de nitration, tels que l'acide nitrique concentré, les anhydrides ou l'acide triflate, le peroxyxynitrite, les nitrates métalliques et les oxydes d'azote, ont été utilisés [11-15].

La nitration catalytique des hydrocarbures aromatiques avec de l'acide nitrique concentré en présence d'acides solides a fait l'objet d'une attention particulière afin d'améliorer la sélectivité. Dans certains cas, la réaction a été réalisée dans des milieux coûteux tels que les liquides ioniques et les microémulsions [16-18].

Une technique sophistiquée, la nitration assistée par micro-ondes d'hydrocarbures aromatiques avec de l'acide nitrique dilué, a également été étudiée [19, 20].

Malheureusement, les réactions de nitration des aromatiques présentent plusieurs inconvénients liés à la forte exothermicité de ces réactions et à la faible sélectivité. Ces réactions suscitent également des préoccupations environnementales concernant l'élimination du large excès d'acides mixtes utilisés dans les procédés courants [21, 22].

D'autre part, au cours de la préparation des nitrophénols, des sous-produits d'oxydation sont fréquemment observés, tels que les dérivés de benzoquinone et les dérivés de poids moléculaire élevé en particulier, résultant de la condensation de plusieurs molécules aromatiques, ce qui nécessite des opérations de purification délicates.

En général, la nitration du phénol a été réalisée dans des réacteurs traditionnels en mode discontinu (batch ou semi-batch), avec différentes conditions de fonctionnement. En général, les principaux problèmes rencontrés dans ces procédés sont un faible rendement, un long temps de séjour, un contrôle difficile du procédé et des risques pour la sécurité en raison de l'exothermicité très élevée des réactions impliquées. Ces contre-performances sont liées à :

- i. une zone de transfert de chaleur limitée ;
- ii. un système inhomogène, principalement en raison de la nature biphasique du mélange et d'un mélangeage inefficace, ce qui entraîne des limitations au transfert de masse ;
- iii. des variations du degré de conversion, du rendement et de la sélectivité,
- iv. des temps de réaction prolongés ;
- v. la nécessité de mener les réactions à des températures très basses pour réduire le taux de génération de chaleur ;
- vi. l'utilisation d'un agent de nitration en excès [23-29].

Les réactions de nitration présentent souvent un comportement extrêmement exothermique qui, associé au potentiel de décomposition ou d'explosion de nombreux composés nitrés, fait de ces procédés l'un des endroits les plus dangereux des installations industrielles [30]. Face à ces défis et compte tenu de l'importance industrielle de la nitration des aromatiques, quelques grandes entreprises industrielles se sont concentrées sur la nitration en flux continu à l'aide d'appareils miniaturisés [31, 32].

La mise en œuvre de la réaction de nitration aromatique et en particulier la nitration du phénol dans un microcanal a été étudiée par de nombreux auteurs. En particulier, les études ont mis l'accent sur la

nature hétérogène des flux liquide-liquide pendant la mise en œuvre de cette réaction et également sur les différentes approches de modélisation de ces flux [33-36].

La mise en œuvre de la réaction de nitration du phénol dans un microcanal continu présente un intérêt lié à la réduction significative des risques de sécurité en raison des volumes de réaction beaucoup plus faibles utilisés [37, 38].

En outre, les microréacteurs, en raison de leur mélange efficace et de leur transfert de chaleur amélioré, sont intéressants pour la mise en œuvre de telles réactions de nitration. Il a été démontré que ces réacteurs produisent des nitrophénols substitués de haute pureté avec un bon rendement [38-40]. Les performances des microréacteurs sont bien supérieures à celles des réacteurs discontinus traditionnels. Le rendement en nitrophénol passe de 21 % à 77 % avec une réduction significative du temps de séjour, et la nitration continue du phénol dans un microréacteur permet un meilleur contrôle de la réaction exothermique [41]. La vitesse de réaction de la nitration du toluène dans les microréacteurs s'est avérée 30 fois plus élevée que celle d'un réacteur discontinu [42].

L'objectif de la présente étude est de développer un modèle de mise en œuvre de la réaction de nitration du phénol en présence d'acide nitrique dans un microcanal, y compris les aspects hydrodynamiques, cinétiques et réactionnels. Les effets de différentes configurations géométriques de microcanaux et de vitesses d'alimentation sur l'hydrodynamique, les profils de concentration des produits de la réaction et les profils de température, pendant la nitration du phénol, ont été déterminés et analysés. La géométrie des contacteurs à l'entrée du microcanal joue un rôle important dans la formation du type d'écoulement dans le microcanal et a suscité l'intérêt de nombreux auteurs [43, 44].

Trois systèmes microfluidiques avec des contacteurs d'entrée en forme de Y et de T ont été étudiés. Pour chaque système, nous avons identifié les conditions les plus appropriées pour garantir les meilleurs compromis entre les rendements des produits de réaction, les débits d'alimentation et la géométrie du microcanal.

Pour tester la crédibilité des résultats de la simulation, nous avons utilisé les critères adimensionnels appropriés pour comparer les résultats de la simulation du modèle développé avec les prédictions données par les critères adimensionnels.

IV.2. Matériel et méthodes

IV.2.1. Procédure

La figure 1 montre les trois configurations de microcanaux utilisées dans cette étude. Les dimensions des microcanaux sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Géométrie et dimensions des microcanaux

Dimensions	Configurations			
	T-mm	T-cm	Y-cm	
Microcanal principal	Largeur $l_c$ : ( $\mu\text{m}$ )	200	200	200
	Longueur $L_c$ : (mm)	14,5	150	200
Microcanal d'alimentation	Largeur $l_a$ : ( $\mu\text{m}$ )	100	100	100
	Longueur $L_a$ : (mm)	2,9	30	50
Rapports des dimensions des microcanaux	Rapport $l_c/l_a$	2	2	2
	Rapport $L_c/L_a$	5	5	4

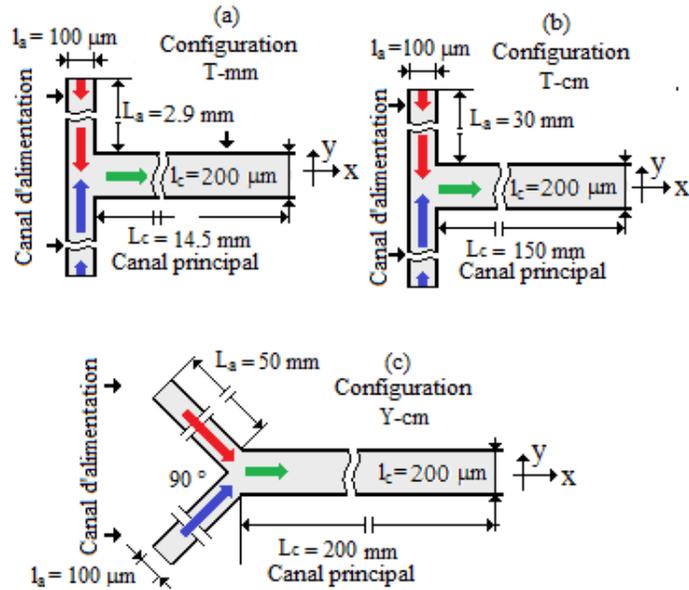


Figure IV.1. : Configurations géométriques des microcanaux

La nitration du phénol en phase liquide est une réaction liquide-liquide à deux phases, dans laquelle la phase organique diffuse vers la phase acide aqueuse et la réaction a lieu dans la phase acide [46].

Lors de l'introduction de deux phases non miscibles dans un microcanal, trois types d'écoulements stables peuvent apparaître [47]:

- i. gouttelettes ou bulles : dans un système microfluidique, un fluide (phase dispersée) forme des gouttelettes ou des bulles à l'intérieur d'un second fluide non miscible (phase continue). Les gouttelettes ou bulles microfluidiques formées peuvent avoir une forme sphérique ou une forme allongée (slugs), en fonction de leur dimension par rapport à la dimension du microcanal ;
- ii. écoulement stratifié : les deux fluides s'écoulent parallèlement l'un à l'autre dans le microcanal fluide ;
- iii. écoulement annulaire : un fluide s'écoule au milieu du microcanal et le second s'écoule près des parois [48, 49].

Dans le présent travail, le mélange réactionnel a été considéré comme une dispersion de la phase aqueuse dans la phase organique. Par conséquent, le coefficient de dispersion ( $\beta$ ), la viscosité apparente ( $\mu_a$ ) et la densité apparente ( $\rho_a$ ) seront déterminés en fonction de la température moyenne dans le microréacteur.

Les caractéristiques de dispersion ont été estimées à l'aide des équations suivantes (1-3) et les résultats sont présentés dans le tableau IV.2 :

$$\beta = \frac{V_d}{V_t} = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad (IV. 1)$$

$$\rho_a = \rho_c(1 - \beta) + \rho_d\beta \quad (IV. 2)$$

$$\mu_a = \mu_c \exp\left(\frac{k\beta}{1 - q\beta}\right) \text{ avec } k = 4,2 \pm 1,7, \quad q = 10 \pm 0,4 \quad (IV. 3)$$

où  $\beta$  est le degré de dispersion,  $\rho_d$  et  $\rho_c$  sont les densités des phases dispersée et continue, respectivement, et  $\mu_c$  est la viscosité dynamique de la phase continue.

Tableau IV.2. Propriétés de la dispersion

Phase aqueuse		Phase organique		Dispersion		
$\mu_d$	$\rho_d$	$\mu_c$	$\rho_c$	$\beta$	$\mu_a$	$\rho_a$
( $\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	( $\text{kg.m}^{-3}$ )	( $\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	( $\text{kg.m}^{-3}$ )		(-)	( $\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$7,14 \cdot 10^{-4}$	1349,51	$3,25 \cdot 10^{-3}$	1321,73	0,2189	$1,50 \cdot 10^{-3}$	1327,81

### IV.2.2. Méthodes

L'objectif de la modélisation de la mise en œuvre en microcanal de la réaction de nitration du phénol en présence d'acide nitrique est de déterminer les profils de composition des espèces qui permettront la détermination de l'avancement de la réaction et le calcul des flux de transfert. La résolution des équations de conservation des différentes espèces permettra de connaître l'évolution des profils de composition mais nécessite au préalable l'écriture des équations constitutives des flux.

Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier la validité des modèles d'écoulement dans le microcanal en contrôlant le concept de continuité par l'évaluation de critères adimensionnels ; tels que le nombre de Reynolds (Re) et le nombre de Knudsen (Kn). Comme les phases présentes sont liquides, il est recommandé d'utiliser l'expression de Kleinstreuer, en introduisant le nombre de Knudsen pour les liquides [50] :

$$K_{NL} = \frac{v_{LM}}{l_{system}} \quad (IV.4)$$

Les distances intermoléculaires étant de l'ordre du nanomètre  $v_{LM} = 0.3 \text{ \AA}$ , les équations de Navier-Stokes peuvent régir l'écoulement dans des microcanaux de diamètre hydraulique inférieur à 1 mm.

Les hypothèses décrivant le modèle concernent la nature de l'écoulement hydrodynamique, la nature du transport des espèces, la nature des fluides et des phases et la géométrie du système :

- l'écoulement dans le microcanal est laminaire selon les valeurs du nombre de Reynolds ;
- l'écoulement diffusif de bouchons le long du microcanal ;
- l'effet des forces gravitationnelles et de flottabilité est négligeable dans le microsystème considéré ;
- fluides newtoniens, visqueux et incompressibles.

Le tableau 3 résume les valeurs calculées des nombres sans dimension caractérisant la nature des flux et la cinétique du transfert de masse dans les microcanaux. Il apparaît que pour des vitesses d'alimentation inférieures à  $0,001 \text{ m.s}^{-1}$ , selon les nombres adimensionnels de Reynolds (Re), Froude (Fr), Eötvös (Eo), Capillary (Ca) et Weber (We), les forces visqueuses et de tension superficielle sont prédominantes par rapport aux forces de gravité et d'inertie et que les temps de diffusion sont significativement plus élevés que les temps de convection.

Table IV.3. Nombres adimensionnels

Vitesse d'alimentation $v_{alim} (m.s^{-1})$	Re	Fr	Pe			Eo	We	Ca
			$L_1$	$L_2$	$L_3$			
0,0001	0,0081	0,0023	0,115	0,0091	0,0068	1,5E-07	0,0097	1,86E-05
0,001	0,081	0,023	1,145	0,092	0,069	1,5E-05	0,0097	1,86E-04
0,01	0,806	0,23	11,4	0,91	0,68	0,0015	0,0097	0,00186
0,1	8,06	2,253	114,5	9,16	6,87	0,15	0,0097	0,0186
1,0	80,6	22,57	1145,4	91,6	68,72	1,5	0,0097	0,186

L'équation de conservation de la masse du flux de masse total ( $\vec{N} = \sum \vec{N}_i$ ) s'écrit :

$$-\nabla \cdot \vec{N} = \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (IV.5)$$

Dans l'hypothèse d'un fluide multi composant et d'un écoulement piston-diffusif le long du microcanal, l'équation constitutive de l'écoulement de l'espèce "i", est décrite par l'équation suivante :

$$\vec{N}_i = \rho_i \vec{v} - \rho D_{im} \vec{\nabla} x_i = \rho x_i \vec{v} - \rho D_{im} \vec{\nabla} x_i \quad (IV.6)$$

En considérant le terme de production de l'espèce "i" dû à la réaction ( $r_i$ ), le bilan de conservation de masse de l'espèce "i" s'écrit :

$$-\nabla \cdot (\rho_i \vec{v} - \rho D_{im} \vec{\nabla} x_i) + r_i = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \quad (IV.7)$$

En remplaçant ( $\vec{N}_i$ ) par son expression et en supposant que  $\rho$  and  $D_{im}$  son constants et en écoulement permanent, nous obtenons :

$$-\nabla \cdot (\rho \vec{\nabla} x_i) + \rho D_{im} (\nabla^2 x_i) + r_i = 0 \quad (IV.8)$$

La résolution de l'équation (8) nécessite la connaissance du profil des vitesses dans le système réactionnel. Le profil des vitesses est donné par la résolution des équations de Navier-Stokes, qui régissent le mouvement des fluides. L'équation de conservation de la quantité de mouvement sous sa forme vectorielle compacte est exprimée comme suit :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \rho g + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (IV.9)$$

Avec l'hypothèse d'un effet négligeable des forces gravitationnelles, l'équation devient :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (IV.10)$$

L'équation de transport de l'énergie est :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) = -\nabla \cdot v(\rho E + p) - \nabla \cdot \left( k \nabla T + \sum_i h_i J_i + (\tau \cdot v) \right) + S_h \quad (IV. 11)$$

Où  $S_h$  est le terme source correspondant à la production d'énergie par la réaction et :

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2} v^2 \quad (IV. 12)$$

$$h = \sum_i x_i h_i \quad (IV. 13)$$

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} dt + h_i^0(T_{ref_i}) \quad (IV. 14)$$

Pour écrire le bilan de masse, il est nécessaire d'établir l'équation constitutive du flux de masse avec l'hypothèse d'une diffusion moléculaire formelle due à l'écoulement laminaire dans le système. Dans ces conditions, le flux de transport du composant "i" est essentiellement diffusif et est donné par :

$$J_i = \rho D_{i_m} \nabla x_i \quad (IV. 15)$$

L'estimation de la diffusivité d'un soluté dans le mélange  $D_{i_m}$  nécessite de choisir des équations appropriées pour le mélange ainsi que pour les diffusivités binaires  $D_{ij}$ , et il est également nécessaire d'estimer la viscosité du mélange ( $\mu_m$ ) à partir des viscosités individuelles ( $\mu_i$ ). La diffusivité dans le mélange complexe de liquides  $D_{i_m}$  sera calculée à l'aide de l'équation de Perkins et Geankoplis:<sup>51</sup>

$$D_{i_m} \mu_m^{0,8} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_j D_{ij} \mu_j^{0,8} \quad (IV. 16)$$

où  $D_{ij}$  et  $D_{i_m}$  sont les diffusivités du soluté "i" dans une solution binaire et dans un mélange dilué, respectivement en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $\mu_j$  et  $\mu_m$  sont les viscosités des composants purs "i" et du mélange en cP. Parmi les corrélations permettant d'estimer la diffusivité binaire, nous avons choisi la corrélation de King-Hsueh-Mao [52] :

$$D_{ij} = 4,410^{-12} \frac{T}{\mu_j} \left( \frac{V_i^{BP}}{V_j^{BP}} \right)^{1/16} \left( \frac{\Delta H_i^{BP}}{\Delta H_j^{BP}} \right)^{1/2} \quad (IV. 17)$$

où  $D_{ij}$  est la diffusivité du soluté "i" dans le solvant "j" en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $\mu_j$  est la viscosité dynamique du solvant en cP,  $V_i^{\text{BP}}$  et  $V_j^{\text{BP}}$  sont les volumes molaires du soluté et du solvant, à leur point d'ébullition normal en  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_i^{\text{BP}}$  et  $\Delta H_j^{\text{BP}}$  sont les chaleurs de vaporisation du soluté et du solvant, à leur point d'ébullition normal, en  $\text{cal}.\text{mol}^{-1}$ .

Les propriétés thermophysiques des composés sont résumées dans les tableaux 4 et 5 et les résultats de la diffusivité binaire sont résumés dans le tableau 6. La viscosité du mélange a été déterminée par la méthode of Grunberg and Nissan (1949) [53, 54].

$$\ln(\mu_m) = \sum_i x_i \ln(\mu_i) + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j G_{ij} \quad (\text{IV. 18})$$

où  $G_{ij}$  est le paramètre d'interaction des composants et calculé selon l'expression :

$$G_{ij}(T) = \sum \Delta_i + \sum \Delta_j + W \quad (\text{IV. 19})$$

où  $\Delta_i$ ,  $\Delta_j$  sont déterminés à partir des contributions de groupe tabulées et  $W$  est calculé à l'aide de l'Eq. 20 [55] :

$$W = \frac{0,3161 (N_i - N_j)}{N_i + N_j} - (0,1188)(N_i - N_j) \quad (\text{IV. 20})$$

où  $N_i$  et  $N_j$  sont les numéros atomiques des composants "i" et "j", respectivement. Les résultats du calcul des viscosités et de la diffusivité du mélange sont présentés dans le tableau 6.

Tableau IV.4 : Propriétés thermophysiques des composants

Composés	Température ébullition	Masse moléculaire	Volume molaire	Viscosité dynamique	Chaleur de vaporisation	Température critique	Volume critique	Pression critique	Factor acentrique
	$T_{\text{eb}}$ (K)	$M_i$ (g/mol)	$V_{\text{bp}}^m$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\mu_i$ (cP) (40 °C)	$\Delta H_{V_i}$ (cal/mol)	$T_i^{\text{Crit}}$ (K)	$V_i^{\text{Crit}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$P_i^{\text{Crit}}$ (atm)	$\omega^{[55]}$
Phénol	455,02 <sup>a</sup>	94,11 <sup>a</sup>	84,91 <sup>b</sup>	8,31 <sup>a</sup>	10420,37 <sup>b</sup>	695,50 <sup>b</sup>	229,50 <sup>b</sup>	59,26 <sup>b</sup>	0,4202 <sup>b</sup>
2-Nitrophénol	489,00 <sup>a</sup>	139,11 <sup>a</sup>	116,95 <sup>b</sup>	3,71 <sup>a</sup>	14545,91 <sup>b</sup>	706,73 <sup>b</sup>	311,50 <sup>b</sup>	58,99 <sup>b</sup>	0,6994 <sup>b</sup>
3-Nitrophénol	467,15 <sup>a</sup>	139,11 <sup>a</sup>	116,95 <sup>b</sup>	3,71 <sup>a</sup>	14545,9 <sup>b</sup>	706,73 <sup>b</sup>	311,50 <sup>b</sup>	58,99 <sup>b</sup>	0,6994 <sup>b</sup>
4-Nitrophénol	552,00 <sup>a</sup>	139,11 <sup>a</sup>	116,95 <sup>b</sup>	3,71 <sup>a</sup>	14545,91 <sup>b</sup>	706,73 <sup>b</sup>	311,50 <sup>b</sup>	58,99 <sup>b</sup>	0,6994 <sup>b</sup>
Acide nitrique	443,42 <sup>a</sup>	63,01 <sup>a</sup>	50,58 <sup>b</sup>	0,97 <sup>a</sup>	11592,54 <sup>(a)</sup>	648,46 <sup>a</sup>	140,0 <sup>(a)</sup>	80,58 <sup>(a)</sup>	0,7140 <sup>a</sup>
Eau	373,12 <sup>a</sup>	18,015 <sup>a</sup>	18,07 <sup>a</sup>	0,59 <sup>a</sup>	9719,12 <sup>b</sup>	647,12	31,55	220,64 <sup>a</sup>	0,3449 <sup>a</sup>

(<sup>a</sup>) Calculated according to NIST reference<sup>56</sup>, (<sup>b</sup>) Calculated according to Joback-Lydersen method<sup>55</sup>

Tableau IV.5. Diffusivités binaires

Diffusivité binaire	$D_{ij}$ [ $10^9 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ] (Selon Eq. IV.17)
$D_{\text{Nitro\_Phenol-Water}}$	1,11
$D_{\text{Nitro-Phenol-Nitric Acid}}$	1,47
$D_{\text{Nitrophénol-Phenol}}$	1,51
$D_{\text{Nitrophénol-Nitrophénol}}$	1,65

Tableau IV.6. Résultats de calcul de la diffusivité moyenne dans le mélange

Viscosité du mélange ( $\mu_m$ en cP)		Diffusivité du nitrophenol ( $\times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ )		Diffusivité moyenne du nitrophenol Dans le réacteur) $\times 10^9 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
A l'entrée	A la sortie	A l'entrée	A la sortie	
3,99	3,30	1,87	1,70	1,79

La nitration directe du phénol par l'acide nitrique dilué conduit à un mélange de 2-nitrophénol et de 4-nitrophénol. La vitesse de réaction apparaissant dans l'équation III.8 est calculée selon le modèle où l'écoulement est laminaire à vitesse finie proposé dans FLUENT. Les termes de source chimique sont calculés à l'aide des expressions d'Arrhenius et la source nette d'espèces chimiques "i" due à la réaction ( $r_i$ ) est calculée en additionnant les sources de réaction pour les  $N_r$  réactions auxquelles les espèces participent.

$$r_i = M_{W_i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{r}_{i_r} \quad (\text{IV. 21})$$

$$\hat{r}_{i_r} = \nu_{i_r} K_r \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j_r}]^{\nu_{j_r}} \quad (\text{IV. 22})$$

La constante de vitesse  $K_r$  de la réaction  $r$  est calculée à l'aide de l'expression d'Arrhenius :

$$K_r = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (\text{IV. 23})$$

Pour la mise en œuvre des simulations, la première étape a été de réaliser la géométrie sur le meilleur Fluent Gambit. La résolution des équations se fait dans chaque cellule de contrôle selon l'algorithme suivant :

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

La mise en œuvre du modèle a nécessité une première série de simulations préliminaires et le choix des schémas de discrétisation, de la convergence et du type de maillage. Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de la simulation pour différentes hypothèses :

- i. dans le cas où ni la diffusion ni la réaction chimique ne sont activées ;
- ii. dans le cas où seule la diffusion est considérée. Cette partie préliminaire du travail était destinée à vérifier la plausibilité du modèle hydrodynamique et à effectuer des comparaisons des résultats en présence de la réaction chimique.

Le maillage des microréacteurs a été réalisé à l'aide du logiciel Gambit et se compose d'un réseau structuré de mailles. La figure IV.2 montre les types de mailles et les motifs utilisés pour les microréacteurs étudiés.

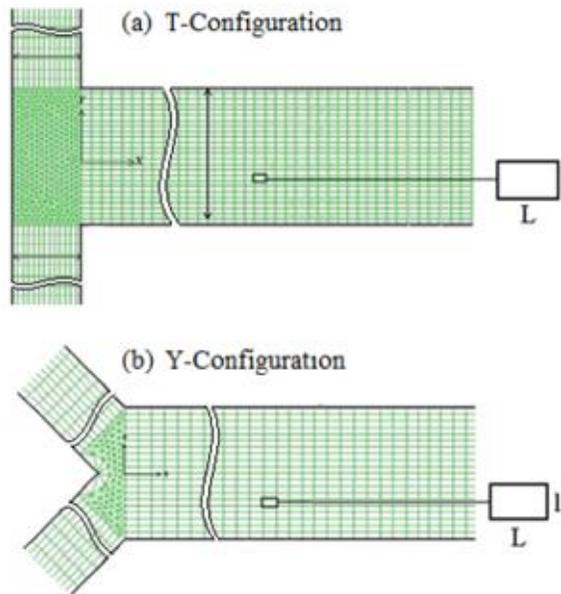


Fig. IV.2 : Maillage

Différentes tailles de mailles, à des vitesses de fluide égales à 0,01 m/s, ont été testées. Nous avons calculé la fraction massique de nitrophénol pour ces différents nombres de mailles (tableau VI.7). Le nombre de 359220 mailles a été retenu.

La convergence sous "Fluent" est contrôlée en fonction des valeurs des différents critères de convergence. Les simulations sont considérées comme convergentes pour des résidus devenant inférieurs à  $10^{-4}$  (Figure IV.3).

Tableau IV.7. Choix du nombre de mailles

Nombre de mailles	Fraction massique du nitrophenol ( $x_{NP}$ )
1780	0,279
29909	0,279
237594	0,264
295739	0,273
359220	0,274
446220	0,274

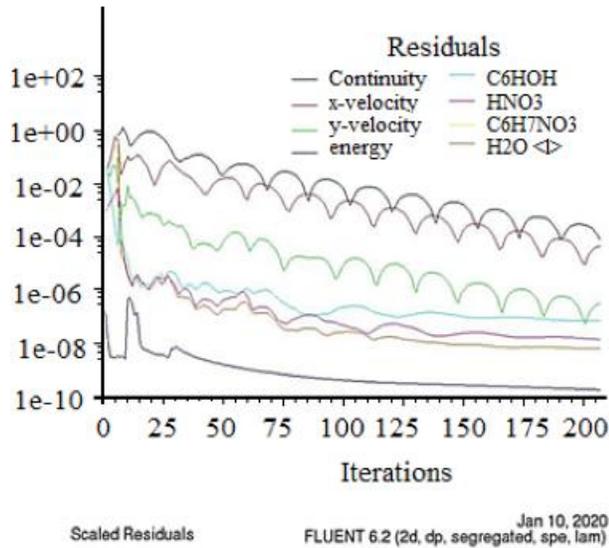


Figure IV.3 : Critère de convergence

### IV.3. Résultats et discussion

#### IV.3.1. Hydrodynamique

Le profil des vitesses obtenues par simulation, sur le microréacteur T-mm est visualisé dans la figure IV.4. Le régime d'écoulement est laminaire comme l'indique le nombre de Reynolds présenté dans le tableau IV.8. La vitesse maximale est située au centre du canal et diminue en s'approchant des parois.

Ce résultat est observé dans les canaux d'alimentation en réactif liquide et juste après quelques micromètres de la zone de mélange.

Table IV.8. Intervalles des vitesses explorées et nombres de Reynolds associés

Vitesse superficielle d'alimentation, (m.s <sup>-1</sup> )	Débit (μl.min <sup>-1</sup> )	Re	Vitesse superficielle d'alimentation, (m.s <sup>-1</sup> )	Débit Q <sub>v</sub> (μl.min <sup>-1</sup> )	Re
0,0001	0,240	0,008	0,05	120,0	4,03
0,001	2,40	0,081	0,1	240,0	8,059
0,005	12,0	0,403	0,5	1200	40,296
0,01	24,0	0,806	1,0	2400	80,593

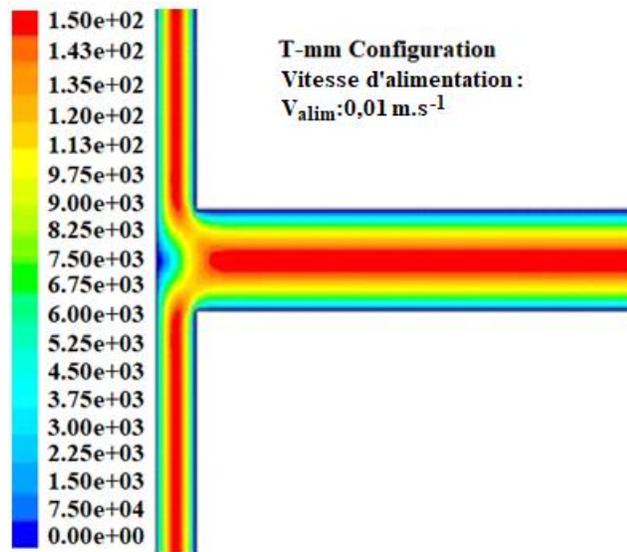


Figure IV.4. : Contour des vitesses dans le microréacteur pour v<sub>alim</sub>= 0,01 m.s<sup>-1</sup>

La figure IV.5 montre que les profils de vitesse, en fonction des coordonnées radiales (y) et longitudinales (x) pour le microcanal de T-mm, s'approchent de la forme parabolique le long du canal. Le profil de vitesse parabolique se développe le long du microcanal central et se stabilise à partir de 80 μm à la jonction des deux canaux d'alimentation.

Les résultats ont également montré que pour le microcanal, en configuration T-mm, la distance à partir de laquelle le profil parabolique caractéristique d'un écoulement de Poiseuille se développe est liée à la vitesse d'alimentation v<sub>alim</sub>.

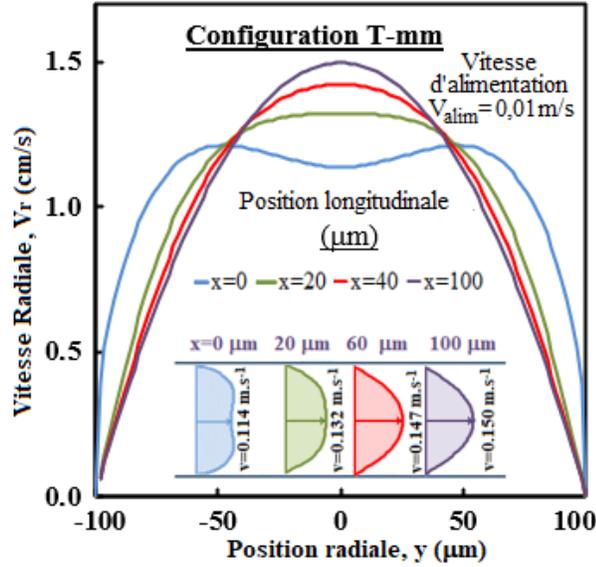


Figure IV.5 : Evolution de la vitesse radiale le long de l'axe du microréacteur.

La figure IV.6 montre que les profils de vitesse radiale pour le microréacteur T-cm se rapprochent de la forme parabolique, le long de l'axe longitudinal (x). Ce profil, qui dénote un écoulement de Poiseuille, a été établi assez rapidement et pour toutes les vitesses d'entrée de l'alimentation.

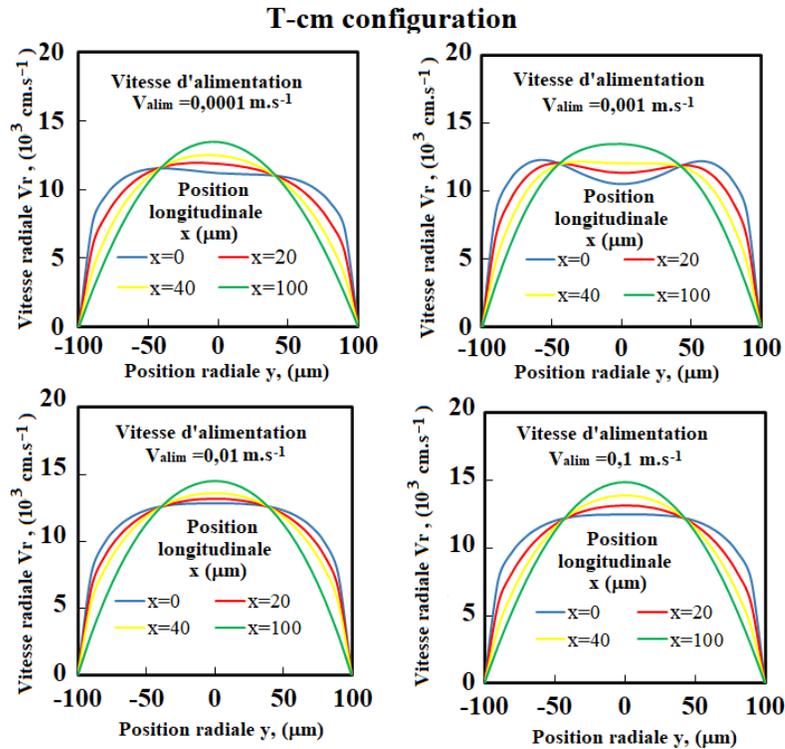


Figure IV.6 : Evolution de la Vitesse radiale le long de l'axe du microréacteur T-cm.

### IV.3.2. Transfert de masse

La distribution de la fraction massique de nitrophénol ( $X_{NP}$ ) dans le microréacteur est présentée dans les figures (IV.7-IV.9). En général, les résultats obtenus pour le microcanal en géométrie Y-cm présentent de nombreuses similitudes avec ceux obtenus dans le cas du microréacteur T-cm et on note que :

- pour  $v_{alim} = 0,001 \text{ m.s}^{-1}$ , le nitrophénol commence à être produit au début du contact des espèces réactives pour les configurations T-cm et Y-cm et les compositions tendent à devenir uniformes après seulement quelques millimètres de la zone de contact. La valeur moyenne de la fraction ( $X_{NP}$ ) est de l'ordre de 0,760 ;
- pour le  $v_{alim} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$ , la réaction ne commence qu'après une certaine distance du début de la zone de mélange du canal central. La fraction massique atteint 0,847 ;
- pour le  $v_{alim} = 0,1 \text{ m.s}^{-1}$ , l'espèce produite apparaît 3 à 4 cm après la zone de contact des espèces réactives. A la sortie du microcanal, la fraction massique de nitrophénol n'atteint que 0,266. La fraction massique évolue lentement dans le sens de l'écoulement, et plus lentement dans le sens radial.

En conclusion, il apparaît que plus le débit d'alimentation est faible, plus l'espèce produite se forme au contact des molécules d'espèces réactives près de la zone de mélange. La fraction massique de nitrophénol a augmenté rapidement dans les directions axiale et radiale (x,y).

Il est à noter qu'une vitesse d'alimentation de  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$  est le meilleur compromis entre un débit acceptable et une fraction massique maximale.

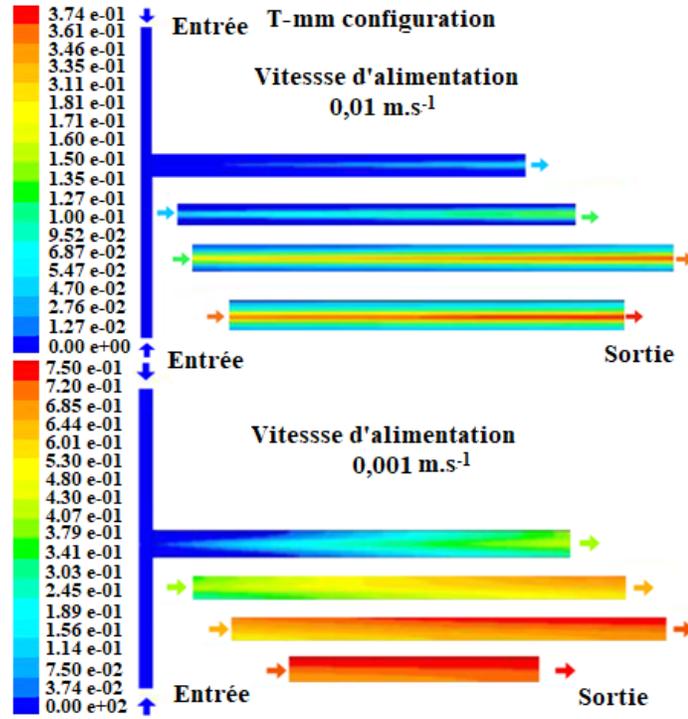


Figure IV.7 : Fraction massique du nitrophénol dans le microréacteur T-mm.  
( $v_{alim}=0,001$  and  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ )

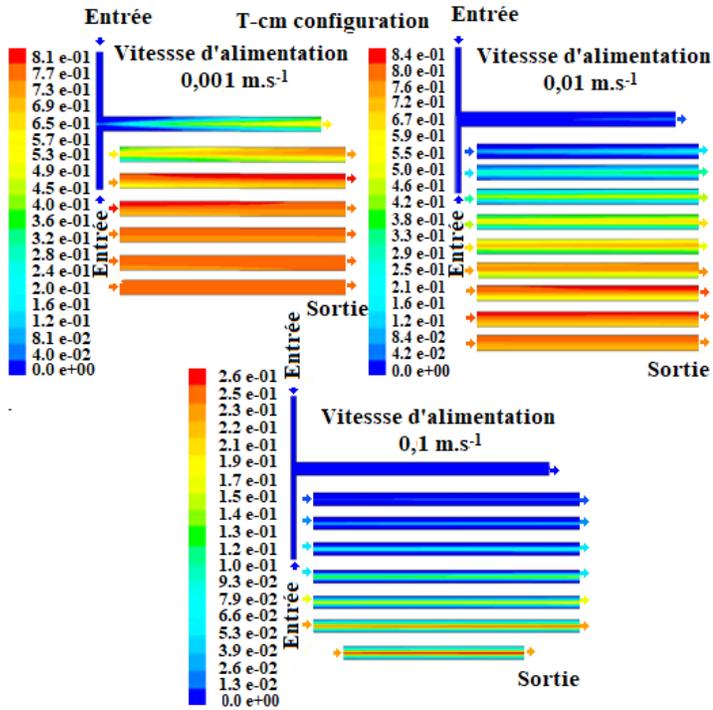


Figure IV.8 : Fraction massique du nitrophénol dans le microréacteur T-cm  
( $v_{alim}=0,001 ; 0,01 ; 0,1 \text{ m.s}^{-1}$ )

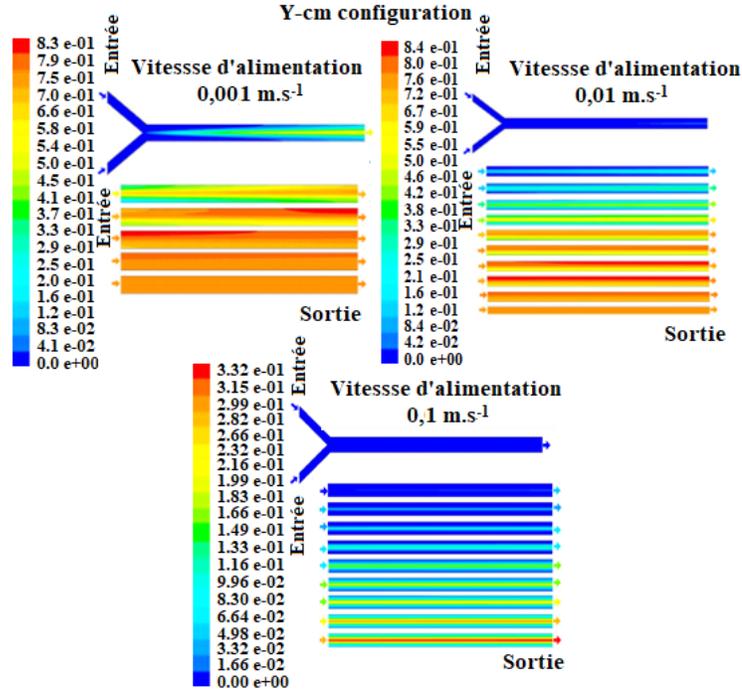


Figure IV.9 : Fraction massique  $x_{NP}$  dans le microréacteur Y-cm ( $v_{alim}=0,001 ; 0,01 ; 0,1 \text{ m.s}^{-1}$ )  
 Une analyse de l'effet de la vitesse d'alimentation ( $v_{alim}$ ) sur la distribution de la fraction massique de nitrophénol est présentée dans les figures IV.11 à IV.15. Les figures IV.10, IV.11 et IV.12 (a,b) montrent les profils radiaux de l'évolution de la fraction du nitrophénol à différentes positions le long du canal (x) pour les trois configurations géométriques et pour les trois vitesses d'alimentation.

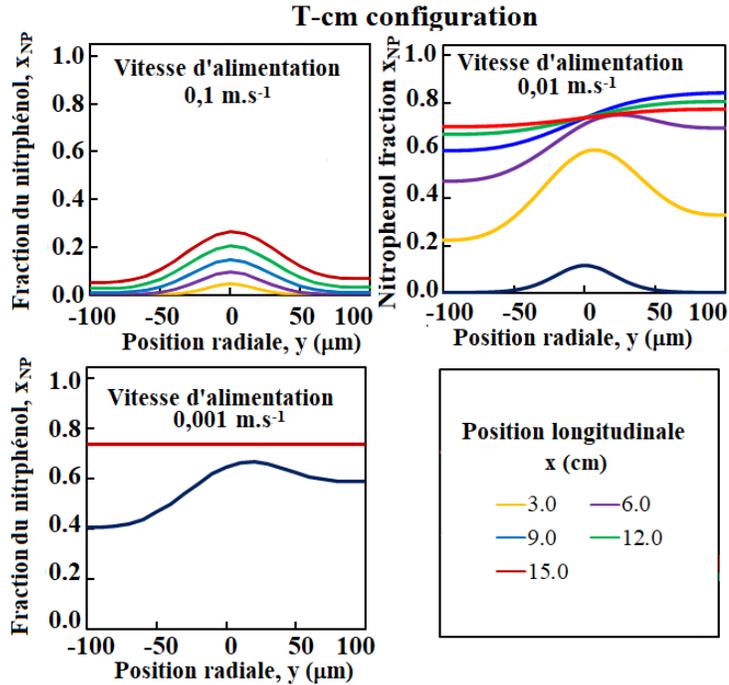


Figure IV.10 : Profils radiaux de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur T-cm

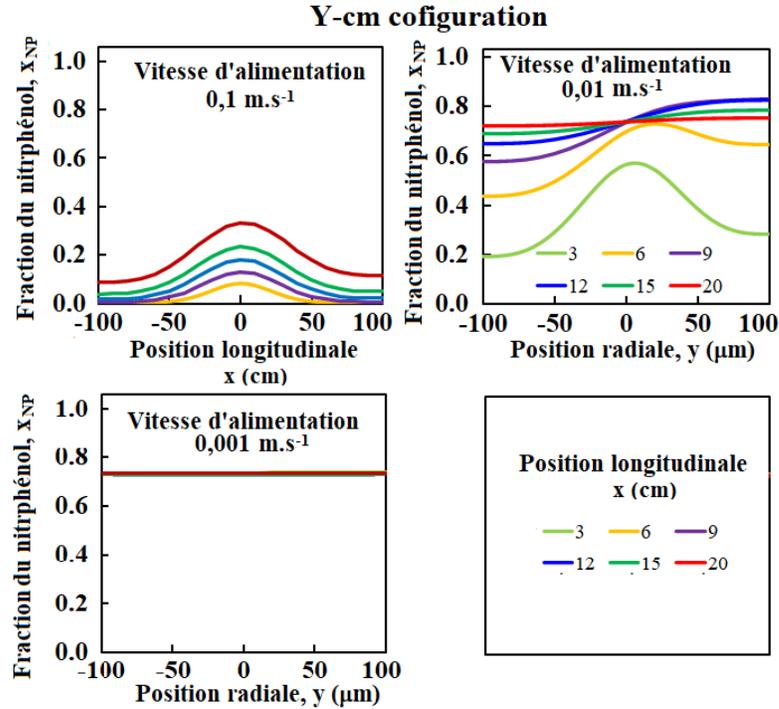


Figure IV.11 : Profils radiaux de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur Y-cm.

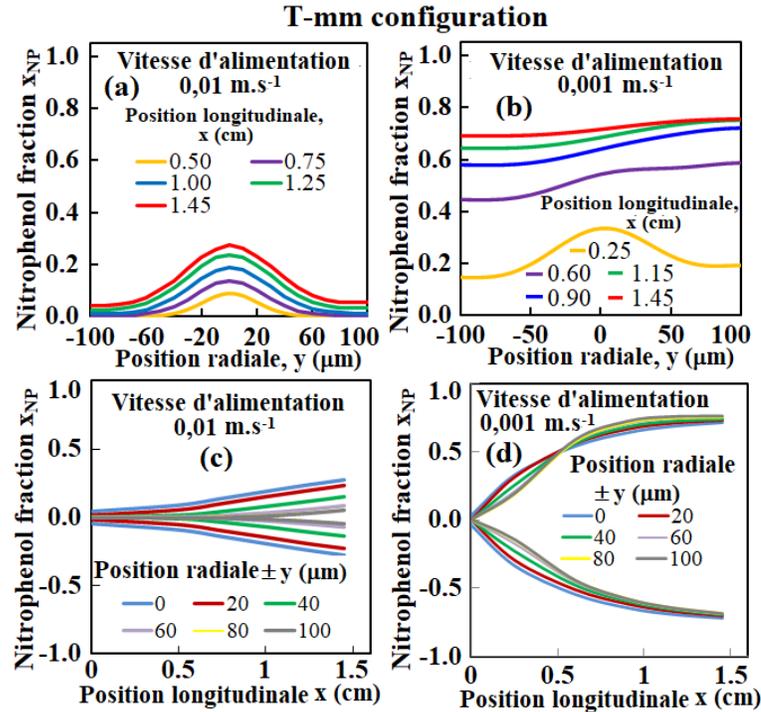


Figure IV.12 : Profils radial et longitudinal de la fraction du nitrophénol dans le réacteur T-mm

Les profils de la fraction massique de nitrophénol en fonction de la position radiale  $y$  pour les géométries T-cm et Y-cm (Figures IV.13 et IV.14) montrent que pour des vitesses d'alimentation élevées (de l'ordre de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ ), la fraction massique de l'espèce produite ( $X_{NP}$ ) est faible et ne devient

notable qu'à la sortie du microcanal. Pour des vitesses d'alimentation plus faibles, la réaction se produit sur toute la largeur du canal. Ainsi, pour  $v_{\text{alim}} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$ , la diffusion des espèces produites est visible aux extrémités latérales du microcanal. Avec la vitesse de  $0,001 \text{ m.s}^{-1}$ , le profil de fraction massique du nitrophénol atteint sa valeur maximale au début du canal central pour toutes les positions radiales.

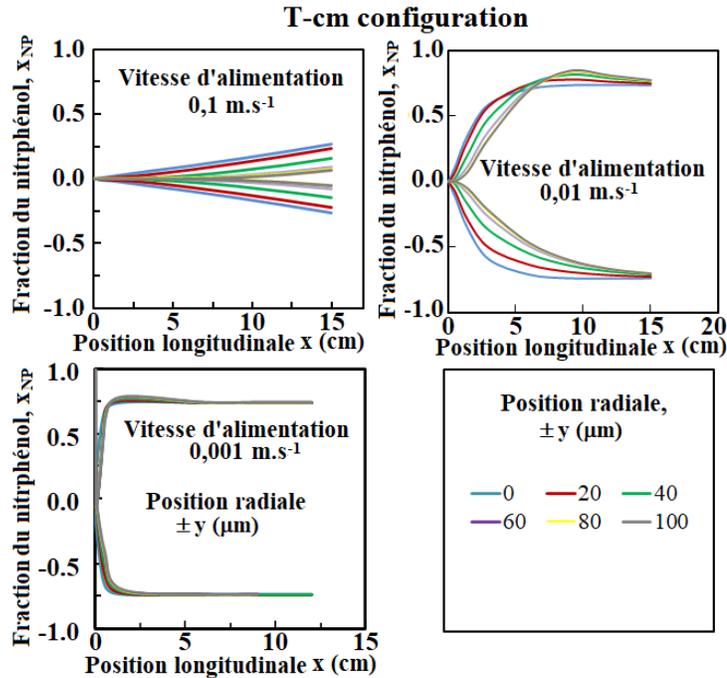


Figure IV.13 : Profils longitudinaux de la fraction massique du nitrophénol dans le réacteur T-cm

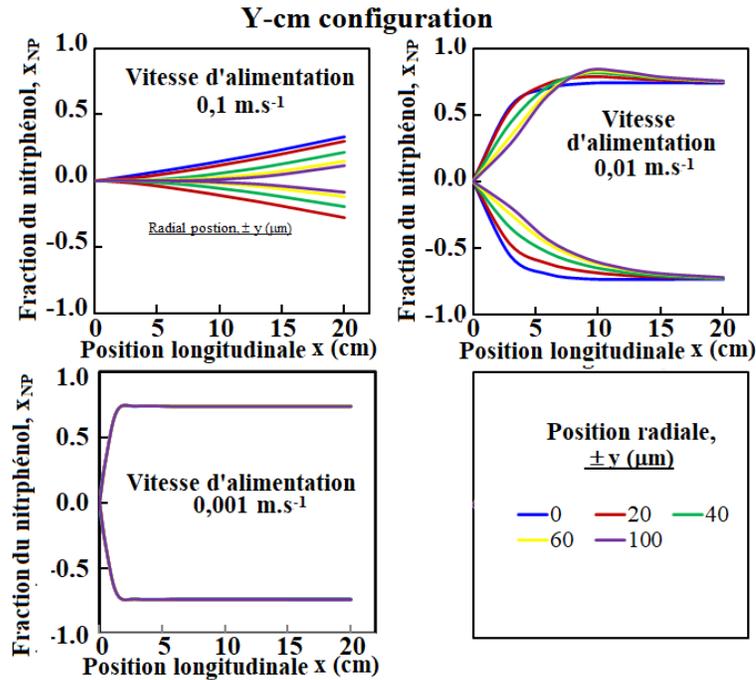


Figure IV.14 : Profils longitudinaux de la fraction massiques du nitrophénol dans le réacteur Y-cm

Les figures IV.12 (d, c), IV.13 et IV.4 montrent très nettement les tendances mises en évidence, ci-dessus, et soulignent que :

- pour  $v_{\text{alim}} = 0,1 \text{ m.s}^{-1}$  et pour les configurations T-cm et Y-cm, la fraction massique de nitrophénol à la sortie du canal reste assez faible pour toutes les positions radiales ; ceci peut s'expliquer par le fait que le temps de séjour reste très faible par rapport au temps de diffusion des espèces réactives :  $\tau_{r,2} = 1,5 \text{ s}$ ,  $\tau_{r,3} = 2,0 \text{ s}$  alors que  $\tau_d = 13,75 \text{ s}$  (Tableau IV.7).
- pour  $v_{\text{alim}} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$  et pour les configurations T-cm et Y-cm, les fractions massiques des espèces produites deviennent plus importantes et approchent leur valeur maximale vers la position  $x=12-13 \text{ cm}$ . En effet, pour cette vitesse d'alimentation, les temps de résidence et de diffusion deviennent du même ordre de grandeur, permettant à la réaction de se dérouler complètement.

Pour la configuration T-mm, la fraction de nitrophénol reste assez faible à la sortie du microcanal car le temps de séjour  $\tau_r = 1,2 \text{ s}$  est très faible par rapport au temps de diffusion  $\tau_d = 13,75$ .

- pour  $v_{\text{alim}} = 0,001 \text{ m.s}^{-1}$  et pour les configurations T-cm et Y-cm, la composition en nitrophénol atteint sa valeur maximale, à  $x=1,5 \div 2 \text{ cm}$ . Cela signifie que toute la longueur restante du canal n'est pas utilisée. Pour cette vitesse d'alimentation, le tableau 9 montre clairement que le temps de séjour est nettement supérieur au temps de diffusion.

Pour le canal T-mm, la vitesse de  $0,001 \text{ m.s}^{-1}$  correspond à une fraction maximale de nitrophénol à  $x=1,4 \text{ cm}$  ; c'est-à-dire à la sortie du microcanal. En effet, le temps de résidence est de  $12 \text{ s}$  ce qui est comparable au temps de diffusion de  $13,75 \text{ s}$ .

En conclusion, les résultats de la simulation CFD montrent que pour le microcanal T-mm, la vitesse d'alimentation appropriée est plus proche de  $0,001 \text{ m.s}^{-1}$ , tandis que pour les configurations T-cm et Y-cm, la vitesse d'alimentation la plus appropriée est plus proche de  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ .

Il est intéressant de noter que ces résultats sont cohérents avec les prédictions données par la comparaison des paramètres de transfert de masse tels que les temps de résidence et de diffusion.

Tableau IV.9 : Paramètres de transfert de masse

Vitesse d'alimentation ( $V_{alim}$ ) $m.s^{-1}$	Longueur du canal			Temps de diffusion	Temps de séjour			Nombre de Peclet Pe		
	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$\tau_d$	$\tau_{r,1}$	$\tau_{r,2}$	$\tau_{r,3}$	$Pe_{s,1}$	$Pe_{s,2}$	$Pe_{s,3}$
0,0001	0,012	0,15	0,20	13,75	120	1500	2000	0,115	0,0091	0,0068
0,001	0,012	0,15	0,20	13,75	12	150	200	1,145	0,092	0,069
0,010	0,012	0,15	0,20	13,75	1,2	15	20	11,4	0,91	0,68
0,10	0,012	0,15	0,20	13,75	0,12	1,5	2,0	114,5	9,16	6,87
1,0	0,012	0,15	0,20	13,75	0,012	0,15	0,20	1145,4	91,6	68,72

L'évolution de la température dans le domaine du microréacteur est visualisée dans les figures IV.15 à IV.17 correspondant aux vitesses 0,1 ; 0,01 et 0,001 m/s respectivement. La température à l'entrée des canaux d'alimentation en réactifs est de 300K.

Les résultats de la simulation sur le microréacteur T-cm (Figure IV.15) montrent clairement que la diminution de la vitesse s'accompagne d'une augmentation de la température.

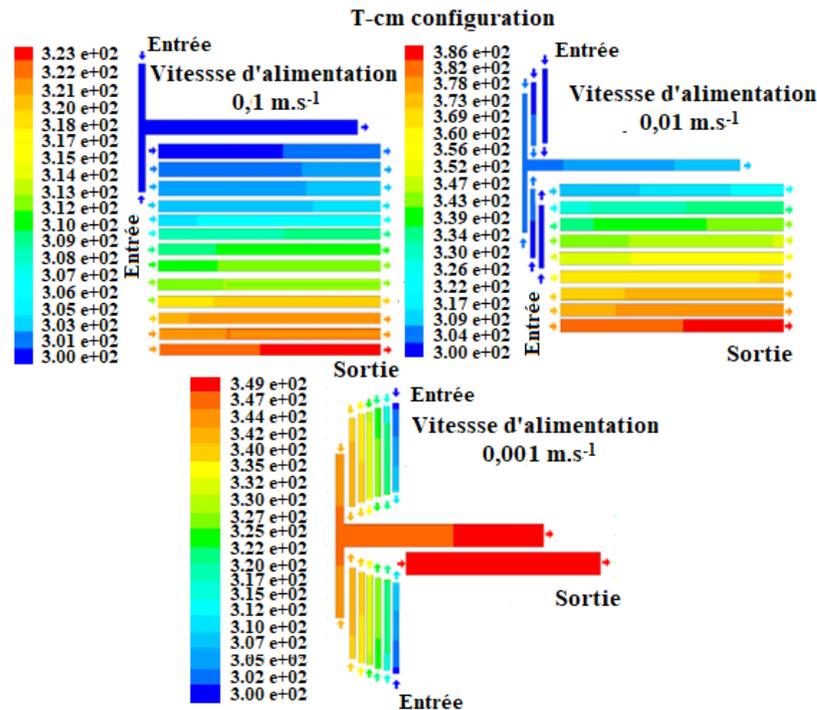


Figure IV.15 : Contour de température dans le réacteur T-cm

- les températures maximales relevées sont de 323 K, 350 K et 385 K pour des vitesses d'entrée de 0,1 m.s<sup>-1</sup>, 0,001 m.s<sup>-1</sup> et 0,01 m.s<sup>-1</sup> respectivement ;
- dans le microcanal, la température est uniforme radialement et longitudinalement. Pour la vitesse d'entrée de 0,1 m.s<sup>-1</sup>, la température commence à varier aux positions axiales éloignées de la zone de contact et atteint le maximum de 323 K à l'extrémité du microcanal ;
- il ressort très clairement de la figure 15 qu'à une vitesse d'entrée de 0,001 m.s<sup>-1</sup>, la variation de température est perceptible dès les premiers micromètres des canaux d'alimentation latéraux. Le profil de température est uniforme et constant, de la zone de contact avec les réactifs jusqu'à la sortie du microréacteur. Ce résultat est en bon accord avec l'évolution de la conversion du phénol ;
- pour une vitesse d'entrée de 0,01 m.s<sup>-1</sup>, l'augmentation de la température commence dans la zone de mélange, très proche de la zone où la réaction commence avec l'apparition du nitrophénol. Elle augmente continuellement jusqu'à la sortie.

Les contours de l'évolution de la température sur l'ensemble du domaine des vitesses d'entrée dans le microcanal Y-cm sont présentés dans la Fig. 17. En général, la température augmente constamment dans la direction de l'écoulement :

- les températures maximales relevées sont de 330 K, 367 K et 386 K pour des vitesses d'entrée de 0,1 m.s<sup>-1</sup>, 0,001 m.s<sup>-1</sup>, 0,01 m.s<sup>-1</sup>. Comme dans le cas du microréacteur T-cm, les températures sont homogènes radialement et longitudinalement ;
- plus la vitesse d'alimentation est élevée, plus le début de l'élévation de température est éloigné de la zone de mélange ;
- à la vitesse la plus élevée, 0,1 m/s, le changement de température commence déjà dans les deux canaux d'alimentation, quelques cm avant la zone de mélange. Cela indique le début de la formation de nitrophénols, noté au même niveau sur les courbes de la fraction massique des nitrophénols ;
- la température la plus élevée (380-386 K) est notée pour la vitesse de 0,01 m/s ; cependant, au-delà de la moitié du canal central, le même comportement a été observé dans le cas du microréacteur T-cm.

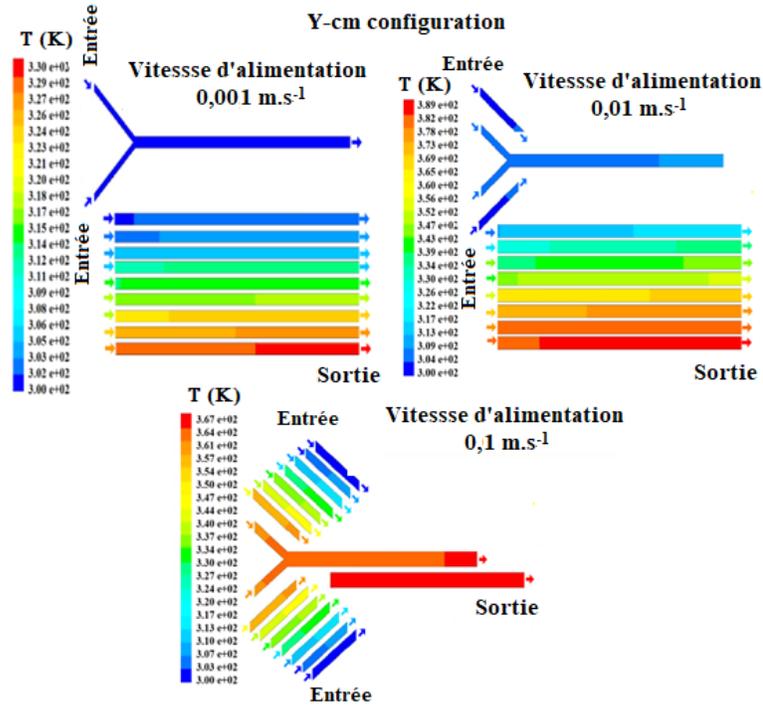


Figure IV.16 : Contour de température dans le réacteur Y-cm

La figure 17 représente l'évolution de la température pour le microcanal de configuration T-mm. La température est fixée à 300 K à l'entrée des deux alimentations.

Les réactifs sont introduits à  $v=0,01$  m/s,  $0,001$  m/s et  $0,1$  m/s. L'analyse des contours de la figure IV.18, permet de voir clairement que :

- la température est radialement uniforme et évolue dans le sens de l'écoulement du mélange réactionnel, le long de la longueur axiale  $x$  ;
- l'élévation de température atteint 320 K ( $0,01$  m/s) et 313 K ( $0,001$  m/s) respectivement à la sortie ; ce qui est moins intense par rapport aux configurations T-cm et Y-cm ;
- dans le cas de la vitesse la plus élevée ( $0,1$  m/s), la température atteinte est la plus basse. Ce résultat était prévisible car, dans ces conditions, la fraction massique de nitrophénol est presque nulle.

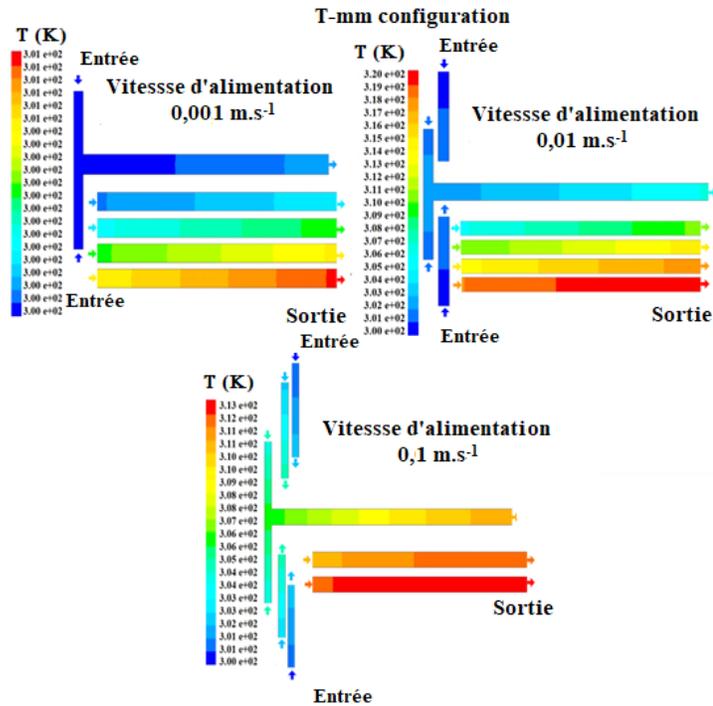


Figure IV.17 : Contour de température dans le réacteur T-mm.

La figure IV.18 montre le profil radial de la température le long du canal central du microréacteur en T-cm. Le même profil plat a été observé pour les deux autres configurations. Les valeurs notées pour la configuration Y-cm sont plus élevées que pour la configuration T-cm.

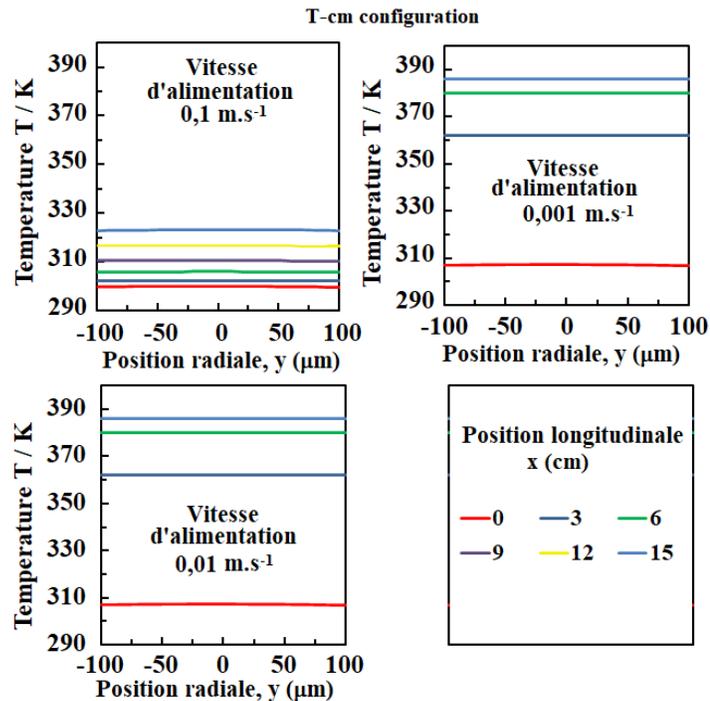


Figure IV.18 : Profils radiaux de la température le long du microréacteur T-cm.

L'évolution de la température le long du canal central de Tcm et Ycm, pour les trois vitesses, est présentée dans la figure 19. Les points ont été pris à  $y = 0$  m. Les comportements sont très similaires dans les deux microréacteurs. L'effet de la vitesse est très important : la température atteint des valeurs constantes à 0,001 m/s (autour de  $x = 1$  cm), puis à 0,01 m/s la stabilité n'est notée qu'après  $x = 9-10$  cm. La température dans le Y-cm dépasse celle du Tcm de  $15^{\circ}\text{C}$ .

Pour des vitesses d'alimentation de 0,1 et 0,01  $\text{ms}^{-1}$ , les profils de température le long du canal central sont presque identiques. Par contre, pour 0,001  $\text{ms}^{-1}$ , les températures le long de l'axe central sont constantes et nous avons noté une valeur plus élevée pour la configuration Y-cm.

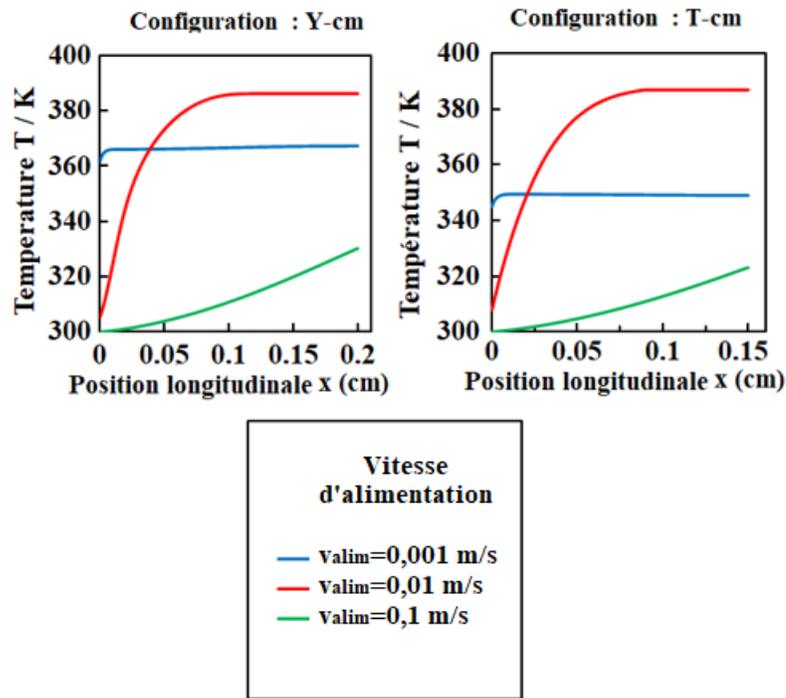


Figure IV.19 : Profils radiaux de la température le long du canal central des microréacteurs T-cm et Y-cm.

### IV.3.3. Comparaison des performances différentes configurations géométriques

La figure 20 présente l'évolution de la fraction massique de nitrophénol avec les différentes vitesses d'entrée ( $0,00001 \text{ m.s}^{-1}$  à  $1,0 \text{ m.s}^{-1}$ ) pour les trois configurations, et permet de constater que les valeurs des fractions massiques de nitrophénol obtenues par simulation du microréacteur T-cm présentent de nombreuses similitudes avec celles de la configuration Y-cm. Il est également mis en évidence qu'à partir d'une certaine valeur de la vitesse d'alimentation ( $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ ), la fraction massique de nitrophénol chute brutalement, jusqu'à s'annuler pratiquement pour les microcanaux T-cm et Y-cm. Pour le microcanal T-mm, cette valeur est de  $0,005 \text{ m.s}^{-1}$ .

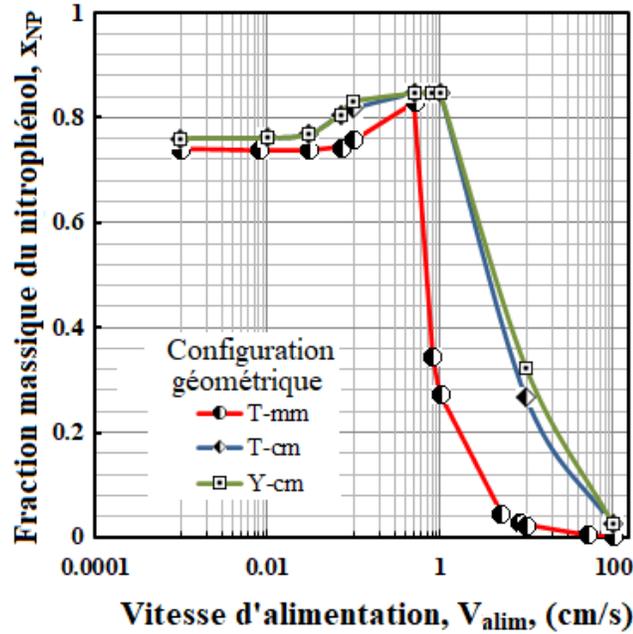


Figure IV.20 : Evolution de la fraction massique du nitrophénol avec la vitesse d'alimentation.

Ces résultats s'expliquent par le fait que lorsque la vitesse de transport des espèces augmente au-delà d'une certaine valeur, elles quittent la cuve du réacteur sans réagir entre elles : Le temps de diffusion ( $\tau_d$ ) devient supérieur au temps de séjour ( $\tau_r$ ), c'est-à-dire  $\tau_d \gg \tau_r$ . Le tableau 10 montre qu'il existe une relation étroite entre la fraction de nitrophénol produite et le rapport entre le temps de diffusion ( $\tau_d$ ) et le temps de séjour dans le réacteur ( $\tau_r$ ). Ce rapport est donc un bon critère préliminaire pour le dimensionnement des microcanaux.

Tableau IV.10 : influence de la Vitesse d'alimentation sur la fraction massique du nitrophénol.

Vitesse d'alimentation: $v$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	Temps de diffusion $\tau_{diff}$ (s)	Configurations			
		T-cm		Y-cm	
		$x_{NP}$	Temps de séjour $\tau_{r,1}$ (s)	$x_{NP}$	Temps de séjour $\tau_{r,2}$ (s)
0,00001	13,75	0,760	15000	0,760	20000
0,0001	13,75	0,761	1500	0,761	2000
0,0007	13,75	0,806	214,3	0,806	286
0,001	13,75	0,818	150,0	0,830	200
0,005	13,75	0,847	30,0	0,846	40
0,01	13,75	0,847	15,0	0,847	20
0,10	13,75	0,266	1,5	0,322	2
1,0	13,75	0,025	0,2	0,0272	0,2

La figure 21 montre que pour la configuration T-mm, pour laquelle la longueur du canal central est de 14,5 mm, la vitesse d'alimentation nécessaire pour obtenir une conversion appréciable du phénol est de  $0,001 m \cdot s^{-1}$ . Pour des vitesses plus élevées ( $v_{alim} = 0,01 m \cdot s^{-1}$ ), la conversion devient négligeable.

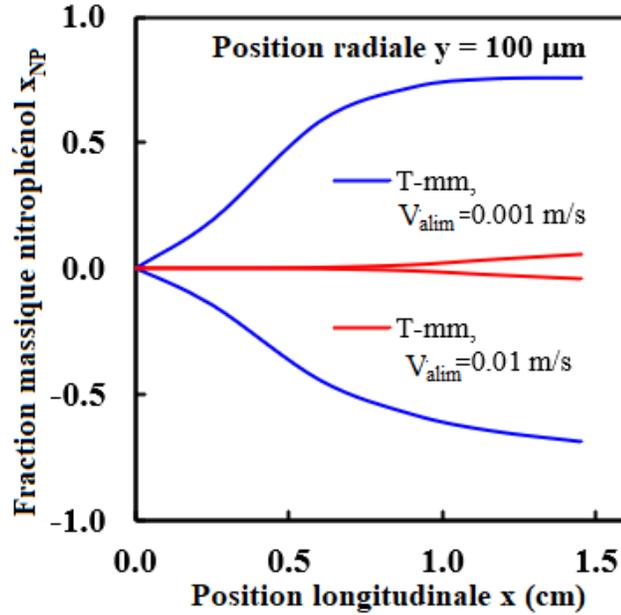


Figure IV.21 : Comparaison de  $x_{NP}$  comme une fonction des vitesses d'alimentation pour le microréacteur T-mm.

La figure 22 permet de comparer de manière très explicite, l'influence de la longueur du canal central sur la conversion des espèces réactives. Il apparaît que pour atteindre le même ordre de conversion du phénol dans les deux configurations T-mm et T-cm, il est nécessaire d'opérer à une vitesse d'alimentation de  $0,01 \text{ ms}^{-1}$  et  $0,001 \text{ m.s}^{-1}$ , respectivement pour les microcanaux en T-cm et T-mm.

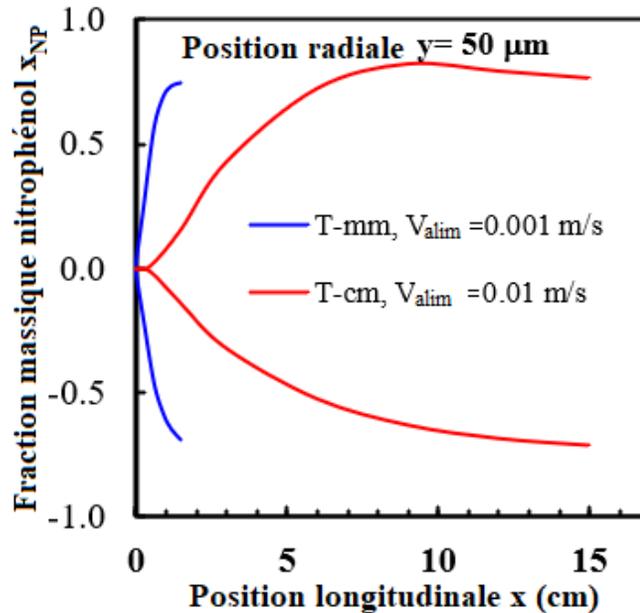


Figure IV.22 : Comparaison de  $x_{NP}$  comme une fonction des géométries de configuration T-mm et T-cm.

La figure 23 montre que pour la configuration T-cm, il faut 10 ÷ 12 cm pour atteindre la meilleure fraction ( $y = 0,7704$ ) à  $v_{\text{alim}}=0,01 \text{ m.s}^{-1}$ , tandis que pour T-mm, pour atteindre la même fraction de nitrophénol ( $y = 0,7569$ ), vers l'extrémité du microcanal, une vitesse d'alimentation de  $0,001 \text{ m.s}^{-1}$  est nécessaire. Il y a donc un compromis entre un canal court et un faible débit et un débit plus élevé qui nécessite un canal plus long.

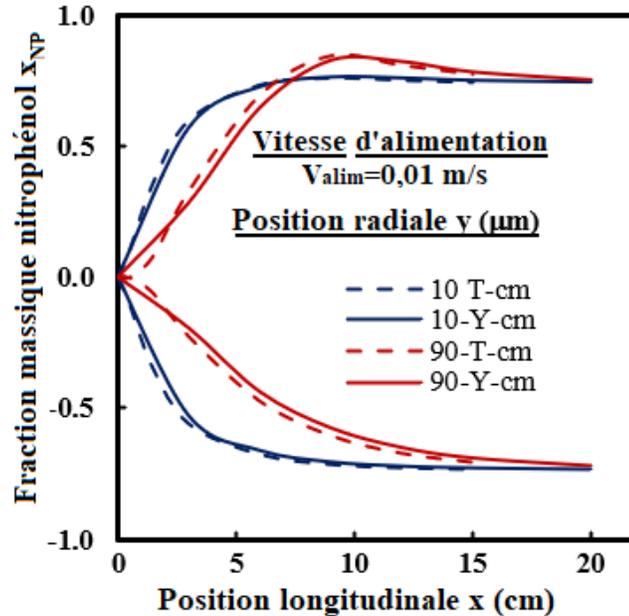


Figure IV.23 : Comparaison de la fraction massique du nitrophénol  $x_{NP}$  (Comme une fonction des géométries de configuration T-cm et Y-cm).

#### IV.4. Comparaison des résultats de simulation avec les travaux antérieurs

La comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs est une étape importante dans la validation des résultats d'une simulation. Afin d'effectuer cette comparaison, nous avons utilisé une approche basée sur les étapes suivantes :

1. Recherche de travaux antérieurs pertinents dans le domaine de la simulation de la réaction de nitration du phénol et qui sont similaires et/ou directement liés aux cas que nous étudions.
2. Mise en évidence des résultats des travaux antérieurs en tenant compte, des données numériques, des résultats expérimentaux et de simulation décrits par les courbes illustrant les résultats expérimentaux et de simulation, des tendances, des performances comme le degré de conversion des produits de réaction. Dans certains cas, cette partie de notre étude a nécessité le calcul de certains paramètres en utilisant les données expérimentales de l'étude considérée.

3. Identification et définition des critères de comparaison afin de comparer les résultats de nos de simulation avec les travaux antérieurs en incluant des paramètres tels que, les configurations géométriques des microcanaux, les vitesses d'alimentation, les catalyseurs utilisés, les modèles de viscosité, ainsi que les tendances générales d'évolution des profils de vitesse, de température et de fraction massique ainsi que degré de conversion des espèces chimiques.
4. Comparaison des données de simulation de notre travail avec les travaux antérieurs et discussion des similitudes et des différences en mettant l'accent sur les raisons des similitudes et notamment des différences et le cas échéant identifier les raisons potentielles de ces divergences, qu'elles soient liées à des hypothèses différentes, des conditions d'expérimentation, des modèles utilisés, etc...
5. L'étape suivante et qui constitue la partie cruciale de cette étude comparative est celle que l'on peut qualifier de validation en cas de similitudes avérées, c'est-à-dire si les résultats de simulation correspondent étroitement aux travaux antérieurs, ce qui en définitive renforce la validité de notre simulation. Dans le cas où des différences sont constatées ; cela nécessite des ajustements dans les modèles et plus généralement, des investigations plus approfondies ou la réévaluation de certaines hypothèses.

En conclusion, cette approche permettra de mieux évaluer la validité de nos résultats de simulation en les comparant avec des travaux antérieurs, et permettra d'identifier des opportunités d'amélioration si des divergences significatives sont observées.

Les travaux, antérieurs à notre étude, sur la nitration du phénol en microréacteur se sont avérés très peu nombreux, si bien que lors de cette partie que nous consacrons à la comparaison de nos résultats avec les résultats d'études similaires, nous utiliserons également les résultats de travaux expérimentaux et de simulation sur la nitration du phénol en réacteurs conventionnels. Au vu de la rareté des travaux sur la nitration du phénol en microréacteur et afin d'enrichir cette étude comparative nous utilisons également les résultats de travaux de nitration portant sur les dérivés aromatiques de la même famille que le phénol.

Le tableau IV.11 présente la comparaison des résultats de cette étude et des résultats d'études expérimentales sur la nitration du phénol et met en évidence que les rendements prédits par simulation sont du même ordre de grandeur que les rendements obtenus expérimentalement.

Tableau V.11 : Comparaison des résultats expérimentaux et des prédiction de simulation

Géométrie	Dimensions		Débits /flux Phénol	Température (K)	Rendement (%)	Observations	Réf.	
	Longueur mm	Diamètre $\mu\text{m}$						
T	150	200	$V_{\text{alim}}=0,001 \text{ m/s}$ Phénol= $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/min}$	300/320	80,05	Simulation	Ce travail	
			$V_{\text{alim}}=0,01 \text{ m/s}$ Phénol= $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/min}$	300/390	83,23			
			$V_{\text{alim}}=0,1 \text{ m/s}$ Phénol= $2,2 \cdot 10^{-1} \text{ g/min}$	300/350	19,54			
Y	200	200	$V_{\text{alim}}=0,001 \text{ m/s}$ Phénol= $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/min}$	300/325	81,36			
			$V_{\text{alim}}=0,01 \text{ m/s}$ Phénol= $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/min}$	300/385	83,12			
			$V_{\text{alim}}=0,1 \text{ m/s}$ Phénol= $2,2 \cdot 10^{-1} \text{ g/min}$	300/365	25,67			
Microréacteur en verre	10	500	$V_{\text{alim}} = 0,28 \text{ m/s}$	308	70	Résultats Expérimentaux	[33]	
				318	65			
				318	68			
				318	73			
				318	75			
				333	76			
Microréacteur en verre Corning	Taille du module fluidique : 155 x 125 mm		Phénol= $2,76 \text{ g/min}$ Eau= $2,55 \text{ g/min}$ HNO <sub>3</sub> = $4,17 \text{ g/min}$	293	77,1	Résultats Expérimentaux	[55]	
				Phénol= $2,77 \text{ g/min}$ Eau= $1,99 \text{ g/min}$ HNO <sub>3</sub> = $3,13 \text{ g/min}$	298			70,0
				Phénol= $2,77 \text{ g/min}$ Eau= $1,99 \text{ g/min}$ HNO <sub>3</sub> = $3,13 \text{ g/min}$	303			68,5
				Phénol= $3,68 \text{ g/min}$ Eau= $3,46 \text{ g/min}$ HNO <sub>3</sub> = $4,39 \text{ g/min}$	308			74,8
				Phénol= $2,77 \text{ g/min}$ Eau= $1,99 \text{ g/min}$ HNO <sub>3</sub> = $3,13 \text{ g/min}$	318			64,9
				Phénol= $3,68 \text{ g/min}$ Eau= $3,46 \text{ g/min}$ HNO <sub>3</sub> = $4,39 \text{ g/min}$	333			75,5

Sur le tableau IV.12 sont présentés les résultats de notre travail avec les données d'autres études portant sur la nitration de composés aromatiques, de la même famille que le toluène. Les données font apparaître que les températures utilisées sont du même ordre de grandeur et que l'évolution de la conversion avec le temps de séjour est nettement plus grande pour les microréacteurs comparativement aux réacteur traditionnels, comme cela est illustré sur la figure IV.24, sur laquelle, ont été regroupées les données expérimentales et de simulation pour les différentes études examinées.

Tableau IV.12 : Comparaison des résultats de simulation avec des travaux de nitration d'aromatiques en microréacteurs

Géométrie	Dimensions		Débits/flux	Température (K)	Temps de Résidence (s)	Conversion (%)	Observations	Réf.
	Longueur mm	Diamètre $\mu\text{m}$						
T configuration	150	200	$V_{\text{alim}} = 0,0003 \text{ m/s}$	300	500	83,3	Résultats de simulation de la nitration du phénol	Ce travail
			$V_{\text{alim}} = 0,0007 \text{ m/s}$		214,3	87,5		
			$V_{\text{alim}} = 0,001 \text{ m/s}$		150	83,5		
			$V_{\text{alim}} = 0,1 \text{ m/s}$		1,5	28,9		
Y configuration	150	200	$V_{\text{alim}} = 0,0003 \text{ m/s}$	300	500	83,3	Résultats de simulation de la nitration du phénol	Ce travail
			$V_{\text{alim}} = 0,0007 \text{ m/s}$		214,3	87,5		
			$V_{\text{alim}} = 0,001 \text{ m/s}$		150	90,1		
			$V_{\text{alim}} = 0,1 \text{ m/s}$		1,5	34,9		
T-mixer	85	775	Toluène $V_{\text{alim}} = 0,0053 \text{ m/s}$	295	40	25	Nitration toluène	[42]
					80	33		
					120	35		
					160	37		
					200	38		
Batch	Volume réacteur : 25 ml		15 ml Toluène	295	40	20	Nitration toluène	[42]
					80	23		
					120	25		
					160	26,5		
					200	29		
Microréacteur (Batch avec agitation)	450	200	0,002 litre	363	10	30	Réaction de benzylation [56]	
					50	50		
					300	84		
					400	90		
					600	98		
T configuration	500	127	$V_{\text{alim}} = 0,015 \text{ m/s}$	363	5	4	Nitration benzène	[57]
					10	15		
					15	25		
					20	28		
					25	30		

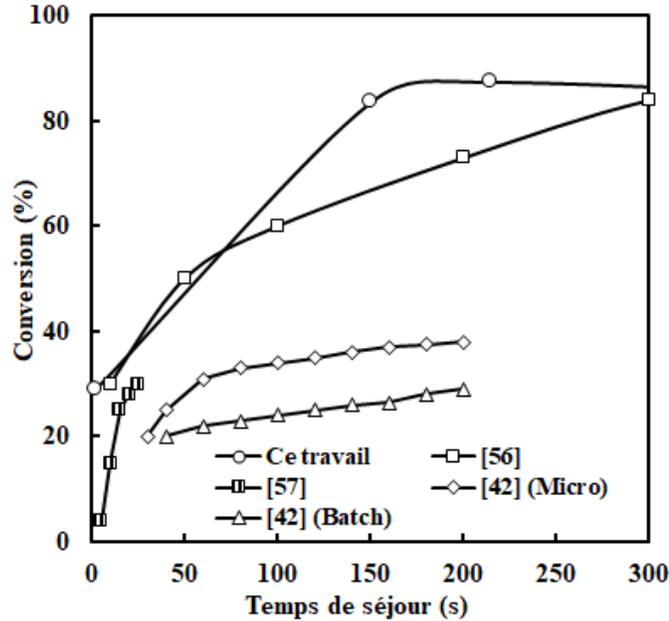


Figure IV.24 : Comparaison des résultats de cette étude avec d'autres travaux de nitration d'aromatiques

#### IV.5. Conclusion

Les résultats de la simulation par modélisation CFD de la réaction de nitration du phénol dans un microcanal permettent les conclusions suivantes :

- le modèle CFD développé sur la base des hypothèses hydrodynamiques et cinétiques retenues rend compte de manière satisfaisante des phénomènes physico-chimiques et thermocinétiques de la réaction de nitration du phénol dans le microcanal ;
- la procédure de calcul et d'estimation des paramètres thermophysiques et de transport développée pour cette classe de composés chimiques et prenant en compte les conditions opératoires a contribué à la fiabilité des résultats de la simulation ;
- globalement, la comparaison des résultats tant sur la nature des flux que sur la conversion des réactifs, a mis en évidence des similitudes entre les deux configurations de microréacteurs T-cm et Y-cm ;
- en revanche, les résultats ont mis en évidence une différence essentielle entre les configurations T-mm et T-cm, et il a été montré que les vitesses d'alimentation les plus appropriées pour ces deux configurations sont très différentes.

- les profils de température enregistrés sont en parfait accord avec les résultats de la conversion du phénol en nitrophénol, et avec le caractère exothermique de cette réaction. L'augmentation modérée de la température est perceptible dès les premiers micromètres des canaux latéraux pour les faibles vitesses d'alimentation. Pour des vitesses d'alimentation plus élevées, l'augmentation de la température se fait de plus en plus loin de la zone de mélange.

## Références

- [1] C. E. Brocklehurst, H. Lehmann, , L. L. Vecchia, "Nitration Chemistry in Continuous Flow using Fuming Nitric Acid in a Commercially Available Flow Reactor", *Org. Process Res. Dev.* 2011, 5, 1447-1453. <https://doi.org/10.1021/op200055r>
- [2] U. Al-Obaidi, R. B. Moodie, "The nitrous acid-catalyzed nitration of phenol", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions.* 1985, 2, (3), 467-472. doi:10.1039/p29850000467
- [3] G. A.Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, "Nitration, Methods and Mechanism".VCH Publishers, New York, Weinheim, 1989, pp-330. <https://doi.org/10.1002/recl.19901091207>
- [4] K. Schofield, "N-Nitration and the Nitramine Rearrangement in Aromatic Nitration", Cambridge University Press London, 1980, pp. 346-363.
- [5] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 1991, Vol. A17, pp. 411. doi : 10.1002/14356007
- [6] S. Jingwen, Fu. Yongsheng, He. Guangyu, S.Xiaoqiang , W. Xin, "Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite", *Catalysis Science & Technology*, 6, 2014. DOI <https://doi.org/10.1039/C4CY00048J>
- [7] M. A. Zolfigol, N. Iranpoor, H. Firouzabadi, "Efficient and selective mono and dinitration of phenol under solid-phase conditions via in situ formation of HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>3</sub>", *Oriental journal of Chemistry.* 1998, 14, 369-374.
- [8] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. A. Zolfigol, "Dinitrogen tetroxide complexes of iron and copper nitrates as new reagents for selective mono and dinitration of phenolic compounds", *Synthetic communications.* 1997, 27(19), 3301-3311.

- [9] A. Vogel, "Chapter 6: Aromatics compounds, A Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th ed, Longman, London. 1978, pp. 824-1126.
- [10] M. Ali. Tasneem, K. C .Rajanna, P. K. Saiparakash, "Ammonium Nickel Sulphate Mediated Nitration of Aromatic Compounds with Nitric Acid", Synthetic Communications. 2001, 31(7), 1123-1127. Doi: 10.1081/SCC-100103545.
- [11] P. J. Zeegers, "Nitration of phenols: A two-phase system", Journal of chemical education. 1993, 70 (12), 1036-1037.
- [12] M. J.Thompson, P. J. Zeegers, "Two-phase nitration of phenols", Tetrahedron. 1991, 47(41), 8787-8790. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)96200-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96200-3)
- [13] C. Braddock, Award. "Novel recyclable catalysts for atom economic aromatic nitration", Green Chem. 2001, 3, 26-32. <https://doi.org/10.1039/B102113N>
- [14] Y. V.Geletii, A. J. Bailey, J. J.Cowan, I. A.; Weinstock, C. L. Hill, "Highly efficient and stable catalyst for peroxyxynitrite decomposition". Canadian journal of chemistry. 2001, 79(5-6), 792-794. <https://doi.org/10.1139/v01-035>
- [15] R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, "Ultrasound promoted para-selective nitration of phenols in ionic liquid", Ultrasonics Sonochemistry. 2003, 10 (1), 41-43. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(02\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00099-8)
- [16] K. K. Laali, V. J. Gettwert, "Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents", J. Org. Chem., 2001, 66 (1), 35-40. Doi: 10.1021/jo000523p\_
- [17] A. S. Chhatre, R. A. Joshi, B. D. Kulkarni, "Microemulsions as Media for Organic Synthesis: Selective Nitration of Phenol to ortho-Nitrophenol Using Dilute Nitric Acid", J. Colloid Interface Sci., 1993, 158(1), 183-187. [https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1245\\_](https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1245_)
- [18] S. K. Bose, S. N.Ganguly, V. Srinajan, A. H. Sharma, N.Lavlinskaia, M. S. Minhas, R. Damavarapu, "Abstract Papers from the 217th ACS National Meeting", ENVR Division, Anaheim, 21-24 March 1999, Paper 224.r

- [19] S. Nitin Nandurkar, J. Mayur Bhanushali, R. Sachin Jagtap, M. Bhalchandra Bhanage, "Ultrasound promoted regioselective nitration of phenols using dilute nitric acid in the presence of phase transfer catalyst", *Ultrasonics Sonochemistry.*, 2007, 14(1), 41–45. doi:10.1016/j.ultsonch.2006.01.005
- [20] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, Chapter 6 Aromatic Hydrocarbons", 5th ed; Longman Group UK Ltd.: Harlow, UK, 1989, pp. 824-1086.
- [21] K. Smith, C. V. Fry, M. Tzimus, "The use of solid supports and supported reagents in liquid phase organic reactions in Chemistry of Waste Minimization", Edited by Clark J. H., Ed. Chapman and Hal, London; 1995, pp. 86-115.
- [22] A. A. Kulkarni, "Continuous flow nitration in miniaturized devices", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, Beilstein J. Org. Chem. 2014, 10, 405–424. doi:10.3762/bjoc.10.38
- [23] L. F. Albright, R. V. C. Carr, R. J. Schmitt, *Nitration*. 1996, 623, 1–9. doi:10.1021/bk-1996-0623.ch001
- [24] J. M. Zaldívar, E. Molga, M. A. Alós, H. Hernández, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.* 1996, 35, 91–105. doi:10.1016/0255-2701(95)04119-2
- [25] M. Shi, S. C. Cui, "A New Method for Nitration of Phenolic Compounds", *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 1197–1202. DOI: 10.1002/adsc.200303111
- [26] V. J. Ashutosh, M. Baidoosi, S. Mukhopadhyay, Y. Sasson, "Nitration of Phenol and Substituted Phenols with Dilute Nitric Acid Using Phase-Transfer Catalysts", *Organic Process Research & Development*, 2003, 7(1), 95–97. <https://doi.org/10.1021/op0200120>
- [27] G. Yang, J. Shi, J. Li, "Selective nitration of phenol to ortho-nitrophenol using dilute nitric acid by microemulsion of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in isooctane". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2003, 20, 886-888. DOI: 10.1007/BF02697293

- [28] M. A. Zolfigol, E. Ghaemi, E. Madrakian, "Nitration Of Phenols under Mild and Heterogeneous Conditions, *Molecules*". 2001, 6, 614-620. <https://doi.org/10.3390/60700614>
- [29] A. Lunghi, M. A. Alós, L. Gigante, J. Feixas, E. Sironi, J.A. Feliu, P. Cardillo, "Identification of the Decomposition Products in an Industrial Nitration Process under Thermal Runaway Conditions", *Org. Proc. Res. Dev.* 2002, 6(6) 926-932, <https://doi.org/10.1021/op0255884>
- [30] B. Martin, H. Lehmann, Y. Hongwei, C. Like, T.Xiangguang, P.Jutta, S. Berthol, "Continuous manufacturing as an enabling tool with green credentials in early-phase pharmaceutical chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*", 11, 2018, 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.03.005>
- [31] J-I .Yoshida, H .Kim, A .Nagaki: "Green and Sustainable Chemical Synthesis Using Flow Microreactors". *ChemSusChem* 2011, 4, 331-340. DOI: 10.1002/cssc.201000271
- [32] C .Jiménez-González, P. Poechlauer, QB. Broxterman, B-S .Yang, D. am Ende, J .Baird, C. Bertsch, RE. Hannah, P. Dell'Orco, H.Noorman, S.Yee, R. Reintjens, A.Wells, V.Massonneau, J. Manley, "Key Green Engineering Research Areas for Sustainable Manufacturing: A Perspective from Pharmaceutical and Fine Chemicals Manufacturers". *Org Process Res Dev*, 2011, 15, 900-911. <https://doi.org/10.1021/op100327d>
- [33] L. Ducry, D. M. Roberge, "Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor", *Angew. Chem.* 2005, 117, 8186-8189. doi:10.1002/ange.200502387
- [34] N. Kockmann, D.M. Roberge, "Harsh Reaction Conditions in Continuous-Flow Microreactors for Pharmaceutical Production", *Chem. Eng. Technol.* 2009, 32, 1682-1694. doi:10.1002/ceat.200900355
- [35] S. Togashi, "Development and Scale-up of a Microreactor Pilot Plant Using the Concept of Numbering-up, *Micro Process Engineering*", Chapter 55, Vol. 3: System, Process and Plant Engineering, Edited by V. Hessel, A. Renken, J.C. Schouten, and J.-I. Yoshida Copyright, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009, pp. 255-261. <https://doi.org/10.1002/9783527631445.ch55>

- [36] E. S. Borovinskaya, "Microreactors in Preparative Chemistry", Chapter 12-297-325, Book Editor(s): Wladimir Reschetilowski, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, Online: DOI:10.1002/9783527652891 ;
- [37] D. F. Rivas, D. C. Boffito, J. Faria-Albanese Glassey, N. Afraz.,; H. Akse, K. V. K Boodhoo, R. Bos, J. Cantin, Y. W. (Emily) Chiang, J-Marc Commenge, J-Luc Dubois, F. Galli, J. P. G de Mussy, J. Harmsen, S. Kalra, F. J. Keil, R. Morales-Menendez, F. J. Navarro-Brull, T. Noel, K. Ogden, G. S. Patience, D. Reay, R. M. Santos, A. Smith-Schoettker, A. I. Stankiewicz, H. van den Berg, T. van Gerven, J. van Gestel, M. van der Stelt, M. van de Ven, R. S. Weber, "Process intensification education contributes to sustainable development goals". Part 1, Education for Chemical Engineers. 2020, 32, 1-14., doi: <https://doi.org/10.1016/j.ece.2020.04.003>
- [38] W. Ehrfield, V. Hessel, H. Löwe, "Microsystems for Liquid Phase Reactions in Microreactors: New Technology for Modern Chemistry", Eds, Wiley-VCH-Verlag: Weinheim, 2000. pp. 300
- [39] N. G. Anderson, "Practical use of continuous processing in developing and scaling up laboratory processes". Organic Process Research & Development. 2001, 5(6), 613-621. <https://doi.org/10.1021/op0100605>
- [40] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, "Chemistry in Microstructured Reactors", Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43(4), 406 – 446. DOI: 10.1002/anie.200300577
- [41] J. Antes, D. Boskovic, H. Krause, S. Loebbecke, N. Lutz, T. Tuercke, W. Schweikert, "Analysis and Improvement of Strong Exothermic Nitrations in Microreactors", Trans. IChemE A. 2003, 81, 760 – 765. <https://doi.org/10.1205/026387603322302931>
- [42] R. Halder, A. Lawal, A. R. Damavarapu, "Nitration of toluene in a microreactor, Catal. Today". 2007, 125(1-2), 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.04.002>
- [43] N. K. Madhvanand, L. Kiwi-Minsker, "Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art", Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 6465–6485. <https://doi.org/10.1021/ie8017912>

- [44] L. He, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, L. Luo, "Catalytic methane combustion in plate-type microreactors with different channel configurations: An experimental study". *Chemical Engineering Science* 2021, 236, 116517. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116517>
- [45] M. M. Gunwant, A. Kulkarni, "Effect of object shape on the flow past microstructures in small channel". *Fluid Dynamics Research* 2021, 53 (1), 015505. <https://doi.org/10.1088/1873-7005/abcd8b>
- [46] N. Tarchichi, "Microfluidique diphasique accordable". Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2013. Français. NNT : 2013BESA2016. Tel-0101509. HAL Id: tel-01015079 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01015079> (accessed 2022-07-20).
- [47] A. L. Dessimoz, L. Cavin, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, "Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors", *Chemical Engineering Science*, 2008, 63, 4035–4044. doi:10.1016/j.ces.2008.05.005
- [48] P. Guillot, A. Colin, "Stability of parallel flows in a microchannel after a T-junction". *Physical Review E*. 2005, 72(6), 066301. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.066301>
- [49] P. Guillot, A. Colin, A. Utada, A. Ajdari, "Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low Reynolds number", *Physical Review Letters*. 2007, 99(10) 104502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.104502
- [50] J. Koo, C. Kleinstreuer, "Liquid flow in microchannels: Experimental observations and computational analyses of microfluidics effects". *J. Micromech. Microeng* 2003, 13, 568–579. DOI: 10.1088/0960-1317/13/5/307
- [51] L. R. Perkins, C. J. Geankoplis, "Molecular diffusion in a ternary liquid system with the diffusing component dilute", *Chem. Eng. Sci.* 1969, 24(7), 1035-1042. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(69\)80075-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(69)80075-8)
- [52] C. J. King, L. Hsueh, K. W. Mao, "Liquid Phase Diffusion of Non-electrolytes at High Dilution". *J. Chem. Eng. Data*. 1965, 10(4), 348-350. DOI : 10.1021/je60027a014
- [53] L. Grunberg, A. H. Nissan, "Mixture law for viscosity". *Nature*. 1949 164, 799–800. <https://doi.org/10.1038/164799b0>

- [54] S. Arrhenius, "Über die Innere Reibung Verdünnter Wässriger Lösungen", Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1887, 1(1), 285-298. DOI 10.1515/zpch-1887-0133
- [55] D. Roberge, L. Ducry, (2010). Nitration of activated aromatics in microreactors. U.S. Patent N) US 2010/0298567 A1.  
<https://patentimages.storage.googleapis.com/f1/61/a3/ffd88437f48540/US20100298567A1.pdf>
- [56] M. N. Kashid, L. Kiwi-Minsker, Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(14), 6465–6485. (2009). doi:10.1021/ie8017912
- [57] J. R. Burns, C. Ramshaw, A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene, Chemical Engineering Communications, 189:12, 1611-1628. (2002). <http://dx.doi.org/10.1080/00986440214585>

# Chapitre V : Modélisation d'une réaction en phase gazeuse. Oxydation du méthane

## Plan

Introduction

Configuration du problème

Modélisation de l'oxydation du méthane. Modèle de turbulence k- $\epsilon$

Modalisation de l'oxydation du méthane. Modèle laminaire

Modalisation de l'oxydation catalytique du méthane.

Comparaison des résultats de simulation avec les travaux antérieurs

Conclusion

Références bibliographiques

## **Chapitre V : Modélisation d'une réaction en phase gaz. Oxydation du méthane**

### **V.1. Introduction**

Le méthane constitue le principal composant des gisements de gaz naturel, alors que les réserves connues sont très grandes et concurrencent celles du pétrole. De plus, les réserves prouvées augmentent plus rapidement que celles de pétrole ; et on prévoit que cette tendance se poursuivra encore pendant ce siècle [1].

Le méthane peut être utilisé pour la production de produits chimiques de large utilisation et de carburants liquides. Actuellement, il est essentiellement utilisé pour la production d'énergie électrique, le chauffage domestique et industriel. Pour ces utilisations, le méthane est un carburant idéal en raison de sa disponibilité dans la plupart des zones urbaines, de sa facilité de purification pour éliminer les composés soufrés et du fait que comparativement aux autres hydrocarbures, il possède la plus grande chaleur de combustion par rapport à la quantité de CO<sub>2</sub> formé [2].

Bien que le méthane ne soit pas aussi persistant et omniprésent que le CO<sub>2</sub>, il a un potentiel de réchauffement global (PRG) environ 80 fois supérieur à ce dernier. Comme le changement climatique devient une préoccupation pressante pour les pouvoirs publics, le méthane pose une problématique pour une utilisation plus intense comme carburant. Pour cette raison, les scientifiques ont étudié l'adéquation des différentes sources d'émissions et étudié des méthodes appropriées pour obtenir les meilleures conditions pour les réactions d'oxydation du méthane.

### **V.1.2. Utilisations du méthane**

En plus de la large utilisation du méthane dans les centrales thermiques pour la production d'électricité et le chauffage industriel et domestique, une autre utilisation intensive du méthane serait sa conversion en carburant de transport, et en produits chimiques d'intérêt tels que le méthanol ou l'éthylène [3]. Le méthane en tant que combustible est l'un des plus écologique, car lorsqu'il est consommé il produit moins de CO<sub>2</sub> par unité de chaleur émise et représente un substitut propre pour les combustibles traditionnels très polluants tels que le fioul et le diesel. Jusqu'à présent, les scientifiques s'étaient

toujours heurtés à plusieurs problèmes dans leurs recherches sur le méthane. En raison de ses liaisons C-H très solides par rapport aux autres alcanes, de sa faible solubilité, la transformation du méthane n'est pas aisée. De plus, la nature gazeuse du méthane complique le contact avec les catalyseurs et les agents réactifs [4]. C'est pour ces raisons que très peu de processus se sont avérés efficaces pour la fonctionnalisation du méthane et que son oxydation catalytique en microcanal, dans des dispositifs assurant un excellent rapport surface/volume, propice aux réactions catalytiques hétérogènes, devient une alternative intéressante. De manière générale, on peut classer les diverses utilisations du méthane de la façon suivante [5] :

- production d'électricité dans les centrales thermiques ;
- réinjection dans les puits de pétrole ;
- carburant pour automobiles et fusées ;
- matière première chimique.

#### **V.1.2.1. Matière première chimique**

Les méthodes pour l'obtention de matière première pour la chimie, à partir du méthane peuvent être divisées en deux groupes, décrits comme : indirects et directs. Les procédés indirects reposent sur la formation de gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) soit par réactions de reformage, soit par oxydation partielle. Dans les procédés directs, le méthane peut être converti en méthanol, formaldéhyde, éthylène ou composés aromatiques [5].

Les processus indirects sont plus avancés que les processus directs. Par exemple, le reformage à la vapeur du méthane, suivi de la synthèse du méthanol, est une technologie mature, tandis que la conversion indirecte du méthane en méthanol en est au niveau de la découverte fondamentale. Le développement de catalyseurs a joué un rôle crucial dans les progrès réalisés ; néanmoins, il reste un besoin pour des catalyseurs qui favorisent une plus grande sélectivité pour le produit souhaité et ont une durée de vie plus longue. Une conversion réussie du méthane nécessitera des innovations en matière de catalyseurs et de nouveaux développements techniques.

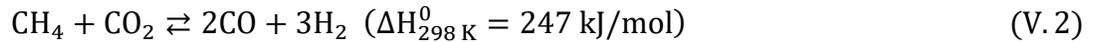
##### **V.1.2.1.1. Méthodes indirectes d'utilisation du méthane**

###### **Production de gaz de synthèse**

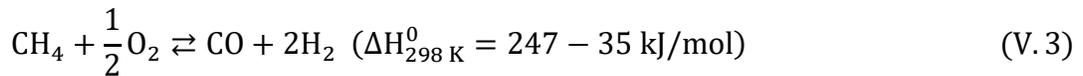
Toutes les méthodes indirectes d'utilisation du méthane impliquent du monoxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux. La production de CO et de H<sub>2</sub> dans les proportions appropriées est obtenue par

trois processus principaux qui présentent des avantages et des inconvénients : i) le reformage à la vapeur ; ii) le reformage au dioxyde de carbone et iii) l'oxydation partielle.

Les réactions de reformage (Equations V.1 et V.2) du méthane [6] sont hautement endothermiques et nécessitent un équipement de transfert de chaleur conséquent :



L'oxydation partielle (Equation V.3.), est légèrement exothermique, mais nécessite de l'oxygène ou de l'air. Sur la plupart des catalyseurs, l'oxydation partielle implique la combustion totale d'une partie du  $\text{CH}_4$ , suivie du reformage du  $\text{CH}_4$  restant en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [4, 5, 7, 8].



Le reformage à la vapeur est une technologie très utilisée pour générer du gaz de synthèse destiné à la production de méthanol. Le processus nécessite cependant des températures et des pressions élevées et le catalyseur au nickel est sujet à la formation de coke. L'oxydation partielle catalytique, avec l'utilisation d' $\text{O}_2$ , évite le problème de la cokéfaction, mais présente des risques liés à la manipulation de grandes quantités d'oxygène non dilué, ainsi que de mélanges  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  [6].

### **Synthèse selon la réaction de Fischer–Tropsch (FT)**

La crise énergétique, la demande pour des carburants plus écologiques et l'utilisation plus rationnelle des ressources (charbon, gaz naturel, biomasse, ...) font partie des raisons ayant contribué à un renouveau de la synthèse (FT) [9]. La réaction de FT consiste à produire des hydrocarbures à longues chaînes à partir de syngas (gaz de synthèse) [10]. A basse température, la réaction se produit typiquement en présence d'un catalyseur de cobalt supporté chauffé à 200-250 °C et exposé à une pression totale de 10-30 bar d'un mélange  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Le procédé Fischer-Tropsch est schématiquement représenté par l'équation suivante :



Hormis les alcanes, d'autres hydrocarbures sont formés : des alcènes ainsi que des traces d'alcools, cétones, aldéhydes et esters. La réaction de Fischer–Tropsch est hautement exothermique [11].

#### **V.1.2.1.2. Méthodes directes d'utilisation du méthane**

Les méthodes directes de conversion du méthane en produits souhaités évitent l'étape coûteuse du gaz de synthèse ; cependant, les rendements en produits sont généralement faibles en fonctionnement en mode monopasse, ce qui rend les séparations difficiles et coûteuses.

### **Synthèse de méthanol et de formaldéhyde**

Le plus grand potentiel d'avancée majeure dans la technologie de conversion du méthane résiderait dans la découverte d'une voie directe pour la formation des composés oxygénés : le méthanol et le formaldéhyde. L'enzyme méthane monooxygénase (MMO), capable de convertir le méthane en méthanol dans des conditions ambiantes, est un exemple de ce qui pourrait être réalisé. Otsuka et ses coauteurs [12] ont montré que  $\text{FePO}_4$  est un catalyseur intéressant pour la production de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{HCHO}$ . Un succès partiel dans la conversion du méthane en méthanol a été obtenu par Periana et ses coauteurs [13], qui ont utilisé un complexe bipyrimidyl platine (II) dans du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Parmaliana et coauteurs [14] ont utilisé un réacteur de recyclage avec élimination continue de  $\text{HCHO}$  pour déterminer les rendements qui pourraient être obtenus sur un catalyseur à base de silice.

### **Couplage oxydant**

Dans la réaction de couplage oxydant,  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  réagissent sur un catalyseur à des températures élevées pour former  $\text{C}_2\text{H}_6$  comme produit primaire et  $\text{C}_2\text{H}_4$  comme produit secondaire. Le rendement combiné en un seul passage du  $\text{C}_2\text{H}_4$  et du  $\text{C}_2\text{H}_6$  est limité à environ 25 %. Les rendements ont été améliorés avec la mise au point de nouveaux catalyseurs [15-20].

### **Conversion en aromatiques**

Comme exemple à ce type de procédés, on peut citer la conversion catalytique du méthane en benzène, toluène et naphthalène. La conversion à l'équilibre du  $\text{CH}_4$  serait d'environ 12 %, environ la moitié du  $\text{CH}_4$  se transformant en benzène et l'autre moitié en naphthalène. L'autre produit majeur est le  $\text{H}_2$ , qui a également une valeur importante. Plusieurs catalyseurs bifonctionnels sont connus pour favoriser cette réaction, le plus étudié étant une zéolite Mo/H-ZSM-5 [21, 22].

#### **V.1.2.2. Carburant pour automobiles et fusées**

Le méthane est utilisé comme combustible pour les fours, les maisons, les chauffe-eau, les automobiles, [16, 17] les turbines, etc. Le méthane liquide raffiné ainsi que le GNL sont utilisés comme carburant de fusée lorsqu'ils sont combinés avec de l'oxygène liquide, comme dans les moteurs de certains aéronefs [23, 24]. En raison des similitudes entre le méthane et le GNL, ces carburants sont généralement regroupés sous le terme « Methalox ». En tant que propulseur liquide pour fusée, le méthane offre l'avantage par rapport au kérosène de produire de petites molécules d'échappement provoquant moins de suie sur les moteurs, ce qui est bénéfique pour les conceptions de fusées

réutilisables. Le méthalox est plus facile à stocker en raison de son point d'ébullition et de sa densité plus élevés, ainsi que de son absence de fragilisation par l'hydrogène. De plus, il peut être produit in situ relativement facilement et présente de ce fait des facilités de stockage. Le méthane liquide a une plage de température (91–112 K) compatible avec l'oxygène liquide (54–90 K) [25, 26].

En raison des avantages du carburant méthane, diverses entreprises et organisations, en particulier des fournisseurs de lancements spatiaux privés, ont cherché à développer des systèmes de lancement à base de méthane à partir des années 2010. En juillet 2023, la société chinoise LandSpace a lancé la fusée méthalox Zhuque-2, qui est devenue la première à atteindre l'orbite [27-30].

### V.1.3. Intérêt de l'oxydation du méthane

L'oxydation du méthane est une réaction chimique qui se produit lorsque le méthane est exposé à l'oxygène. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



La réaction étant exothermique, la chaleur dégagée peut être utilisée pour produire de l'électricité ou pour chauffer des habitations et des bâtiments. La réaction peut également être utilisée pour produire de l'hydrogène gazeux, qui peut être utilisé comme carburant pour les véhicules et pour d'autres applications [31].

La combustion conventionnelle du gaz naturel se produit généralement à une température supérieure à 1400 °C et libère des polluants nocifs (tels que les NO<sub>x</sub>, CO et hydrocarbures). L'impact des NO<sub>x</sub> sur la santé humaine est largement reconnu et leur émission a également des impacts environnementaux néfastes tels que le smog et les pluies acides [32, 33]. Ces effets sont à l'origine de réglementations de plus en plus strictes ; ce qui impose de trouver les voies les plus propres pour assurer une combustion avec le moins d'effets sur l'environnement et la santé humaine [34].

De ce fait, l'oxydation complète du gaz naturel en présence de catalyseurs (c'est à dire la combustion catalytique) apparaît comme l'une des solutions alternatives les plus prometteuses pour une utilisation rationnelle et propre des énergies fossiles. L'énergie d'activation est réduite de 100 à 200 kJ/mol (combustion conventionnelle) à 40-80 kJ/mol (combustion catalytique), conduisant à une température de travail plus basse (<600 °C). Les émissions de polluants atteintes étaient de l'ordre ~5 ppm contre 150 à 200 ppm pour une combustion conventionnelle. Par conséquent, la combustion catalytique du méthane en tant que technologie propre fait l'objet d'une attention croissante de la part des chercheurs

[35], indiqué par le nombre considérablement croissant de publications annuelles au cours des deux dernières décennies. La figure (V.1) que nous avons actualisée pour les années 2020, 2021, 2022 et 2023 (barres en jaune) montre l'intérêt porté à l'étude de la combustion catalytique du méthane.

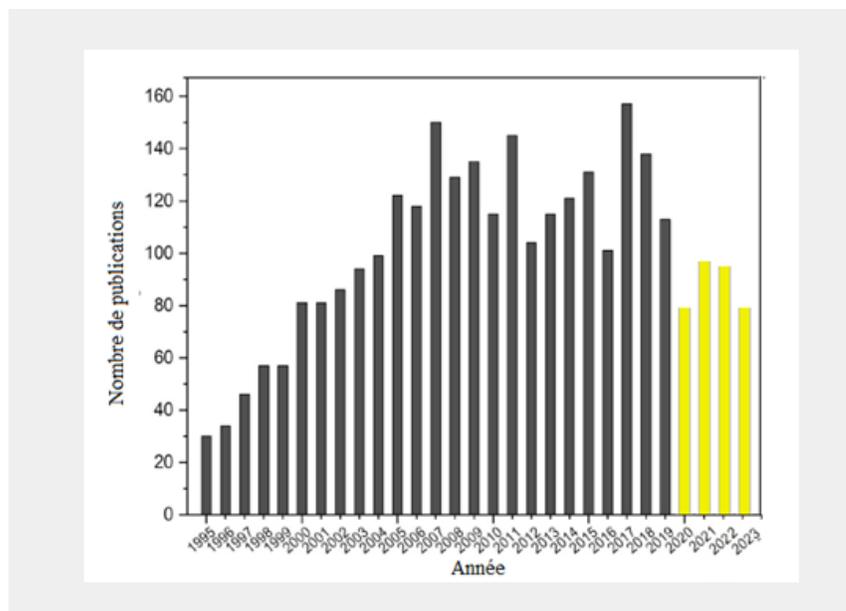


Figure V.1 : Evolution du nombre de publications sur la combustion catalytique du méthane [36].  
(Source : Scopus ; 17 octobre 2019 et 08 septembre 2023).

La figure V.2 résume les divers domaines d'application de la combustion catalytique du méthane (CMC). Ces applications sont brièvement décrites, ci-dessous.

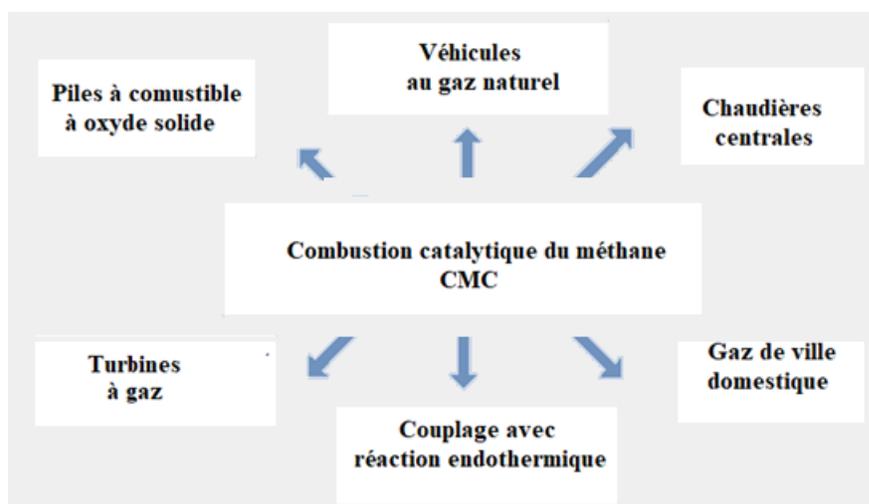


Figure V.2 : Principales applications de la combustion catalytique du méthane (adaptée à partir de la référence [37]).

- (i) Pour l'utilisation dans les Véhicules au Gaz Naturel (GNV ou VGN selon l'appellation anglo-saxonne), la réaction a lieu à environ 300 à 700 °C. [438-40] Les VGN présentent des avantages

en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre et des émissions de smog par rapport aux véhicules fonctionnant à l'essence ou au gasoil.

- (ii) Lors de son utilisation dans les turbines à gaz la combustion du méthane a lieu entre 700 et 1400 °C [41-46]. Les gaz issus de la réaction sont utilisés pour entraîner une turbine destinée à la production d'électricité.

Dans les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxyde Fuel Cell-SOFC), la réaction de combustion catalytique a lieu à environ 500 °C [47]. La conversion électrochimique du méthane dans les SOFC, pourrait générer un rendement de conversion élevé et un bénéfice environnemental grâce à une diminution importante des émissions de polluants.

- (iii) Dans les systèmes de chauffage domestique la réaction a lieu à environ 300 à 700 °C [48-51]. La chaleur dégagée par la réaction exothermique de la combustion catalytique du méthane (CMC) est utilisée pour alimenter les systèmes de chauffage domestique, tels que les chaudières centrales ou les cuisinières à gaz.

- (iv) Lors du couplage avec une réaction endothermique la réaction se tient à environ 300 à 700 °C. La chaleur de réaction de la CMC est couramment utilisée pour déclencher une réaction endothermique afin de maintenir le fonctionnement autothermique continu d'un réacteur : reformage à la vapeur du méthane, déshydrogénation du propane en propylène, déshydrogénation de l'éthane en éthylène [52-56].

Le méthane étant un composé très stable, une énergie d'activation élevée est nécessaire pour rompre la liaison C-H et oxyder la molécule. Par conséquent, une température de catalyseur plus élevée est nécessaire pour l'oxydation du méthane, par rapport aux hydrocarbures à chaîne plus longue.

La présence de catalyseurs à la réaction d'oxydation du méthane permet une diminution de la température de travail au-dessous de 1400 °C. L'oxydation catalytique du méthane à basse température a comme principaux avantages, la réduction notable des émissions polluantes et la prolongation de la durée de vie du catalyseur à métaux nobles. Le développement de catalyseurs présentant une activité catalytique élevée, une faible température de dégagement et une bonne stabilité thermique, même pour des opérations à assez basse température, est un objectif essentiel et un grand nombre de recherches ont été consacrées au développement de catalyseurs [57-59] et la conception du réacteur [60-62] pour la CMC. Les catalyseurs à base de métaux nobles (par exemple Pt, Pd et Rh) ont été largement étudiés en raison de leur activité catalytique élevée [63].

L'optimisation des conditions de réaction sur divers catalyseurs a été largement étudiée, [41] comme l'effet de la température d'allumage, concentration du réactif, rapport molaire oxygène/méthane, temps de séjour, etc. De plus, des études mécanistiques axées principalement sur les modèles cinétiques pour divers catalyseurs ont été bien élaborées dans des littératures antérieures [64-67].

Les métaux précieux pour l'oxydation du méthane sont le platine, le rhodium et le palladium. Les catalyseurs à base de platine sont intéressants pour les applications à mélange pauvre en raison de leur faible sensibilité à l'eau et aux composés contenant du soufre. Le platine ne forme pas d'hydroxydes ou de sulfates stables. Cependant, l'activité à basse température des catalyseurs à base de platine pour l'oxydation du méthane est modeste dans des conditions pauvres [68].

#### **V.1.4. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation du méthane en microcanal**

Les microréacteurs sont très prometteurs et peuvent être largement utilisés pour intensifier les processus de réaction (catalytique), en particulier pour les réactions fortement exothermiques (telles que l'oxydation du méthane) [69–71]. Ceci est principalement dû à l'amélioration du transfert de chaleur et de masse dans les microréacteurs, ce qui permet de supprimer la formation de points chauds et de mieux utiliser le catalyseur pour améliorer la vitesse de réaction. Le catalyseur en couche imprégnée immobilisé sur les parois des microréacteurs évite les fortes chutes de pression et les gradients de température susceptibles d'être présents dans les microréacteurs à lit catalytique tassé. Ainsi, la combustion catalytique du méthane sur le catalyseur en couche imprégnée (en particulier les catalyseurs prometteurs à base de métaux nobles) dans les microréacteurs représente un domaine de recherche intéressant [72].

#### **V.1.5. Objectifs de l'étude**

L'objectif de la présente étude est de proposer et développer un modèle de mise en œuvre de la réaction d'oxydation du méthane en présence d'un catalyseur à base de platine, en microcanal. Les aspects relevant des modèles d'écoulement hydrodynamique, des cinétiques réactionnels et de transport d'extensités ainsi que des configurations géométrique des microcanaux seront discutés et décrits.

Les effets de différentes configurations géométriques de microcanaux et de vitesses d'alimentation sur l'hydrodynamique, les profils de concentration des produits de la réaction et les profils de température, pendant l'oxydation catalytique du méthane seront déterminés et analysés. La géométrie des

contacteurs à l'entrée du microcanal joue un rôle important dans la formation du type d'écoulement dans le microcanal et a suscité l'intérêt de nombreux auteurs.

Pour tester la crédibilité des résultats de la simulation, nous avons utilisé les critères adimensionnels appropriés pour comparer les résultats de la simulation du modèle développé avec les prédictions données par les critères adimensionnels.

Les simulations ont été réalisées en utilisant les possibilités offertes par la dynamique des fluides computationnelle (CFD). Cette méthode de simulation est devenue un outil couramment utilisé pour modéliser le processus de combustion. Dans les simulations de combustion, la CFD peut fournir des informations utiles sur les modèles d'écoulement, la répartition de la température, la répartition des espèces et les émissions de polluants dans la chambre de combustion. Il peut aider à optimiser la conception et le fonctionnement des systèmes de combustion en prévoyant et en comprenant des paramètres importants, tels que la forme et la température de la flamme, les taux de transfert de chaleur et l'efficacité de la combustion [73–75].

Les modèles CFD utilisés pour les simulations de combustion impliquent la résolution d'équations qui régissent l'écoulement des fluides, le transfert d'énergie et d'espèces, ainsi que la cinétique des réactions. Ces équations sont résolues numériquement à l'aide de méthodes itératives, telles que les méthodes des volumes finis pour obtenir une compréhension détaillée du processus de combustion.

Dans ce contexte, s'inscrit notre étude qui a comme objectif la modélisation de la réaction de combustion de méthane dans un microréacteur en mettant en œuvre des simulations CFD du transport d'espèces réactives.

Les simulations réalisées ont pour but : i) l'étude hydrodynamique de la combustion du méthane dans un microcanal par l'analyse de l'effet de la vitesse d'entrée des réactifs sur la réaction de combustion avec le modèle numérique de viscosité laminaire et le modèle turbulence k-epsilon, modèle qui a été utilisé pour effectuer les simulations CFD d'une combustion méthane-air prémélangé dans un microréacteur, afin d'explorer l'applicabilité de ce modèle à l'échelle microscopique, et ii) la modélisation et simulation de la réaction de combustion catalytique du méthane.

## **V.2. Configuration du problème**

Le domaine de calcul numérique est un microcanal rectangulaire avec 200  $\mu\text{m}$  de largeur et 30 mm de longueur (Figure V.3). Les dimensions du microréacteur ont été choisies sur la base d'une étude

numérique, par simulation axisymétrique, de la combustion du prémélange méthane-air dans un microréacteur.

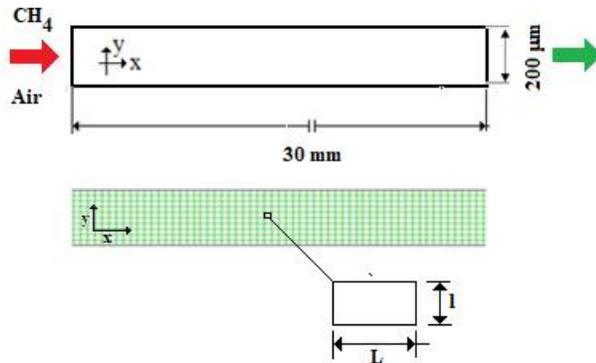


Figure V.3 : Dimensions et maillage du microréacteur

L'approche numérique utilisée pour étudier la combustion du prémélange méthane-air dans le microréacteur y compris les paramètres du calcul numérique est représentée dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Paramètres de simulation

Paramètres	Propriété
Vitesse d'entrée du gaz (m/s)	0,4 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 5,0 ; 10
T (K), P (atm)	300, pression atmosphérique
Rapport d'équivalence ( $\phi$ )	Conditions stœchiométriques
Modèle de phase discrète	Phase continue
Modèle géométrique	Axisymétrique
Modèles de viscosité	Turbulence standard k- $\epsilon$ , Laminaire

### V.2.1. Maillage de la géométrie

Un maillage est une discrétisation d'un composant en un certain nombre de petits éléments de taille définie. L'analyse par volume finis divise la géométrie en des petits volumes appelés volumes de contrôle qui sont connectés les uns aux autres en des points appelés nœuds. Chaque nœud peut avoir deux ou plusieurs cellules connectées. Le maillage est la collection de ces cellules.

Un modèle de volume finis est une méthode d'approximation numérique pour examiner le comportement de structures complexes en les décomposant en parties plus petites et plus simples.

Les types de maillage pris en charge par FLUENT incluent les maillages triangulaires/quadrilatères 2D, tétraédriques/hexaédriques/pyramides/coins 3D et les maillages mixtes (hybrides).

Le maillage de la géométrie déterminera la précision de la simulation effectuée. Un maillage généré avec trop de cellules peut prendre beaucoup de temps à résoudre, tandis qu'un maillage généré avec trop peu de cellules peut donner des résultats inexacts.

Cependant, les propriétés de maillage peuvent être optimisées pour la qualité de maillage la plus appropriée pour des résultats précis. Il est utile d'effectuer une étude de sensibilité de maillage pour analyser différentes propriétés de maillage afin de trouver un maillage approprié. De nombreuses propriétés de maillage doivent être prises en compte, et dans ce travail, le nombre de nœuds et d'éléments sont pris en compte. GAMBIT est le préprocesseur pour la modélisation géométrique et la génération de maillage.

Pour cette partie de travail on a choisi le maillage structurée composé d'un réseau de mailles quadrilatérales en deux dimensions.

Une étude de sensibilisation de maillage est réalisée en examinant les températures maximales à la sortie du microréacteur pour la vitesse 2,0 m/s et qui correspond à un débit de 15,07 ml/min pour différents maillages (Tableau V.2). La température maximale ( $T_{\max}$ ) reste relativement inchangée avec l'augmentation du nombre de nœuds. Pour éviter un temps de calcul supplémentaire, nous sélectionnons le maillage qui a généré 25000 nœuds pour toutes les simulations. Les simulations sont considérées convergées pour un résidu inférieur ou égal à  $10^{-4}$  (Figure V.4).

Tableau V.2 : Température maximale pour différents nombre de nœuds.

Nombres de nœuds	$T_{\max}$ (K)
8640	1692
14313	1713
25214	1838
45719	1832
84021	1834

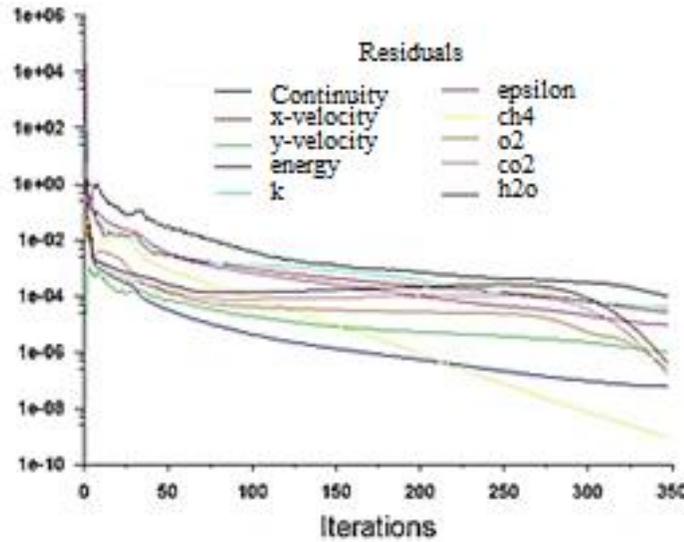


Figure V.4 : Contrôle de la Convergence des résidus sans réaction.

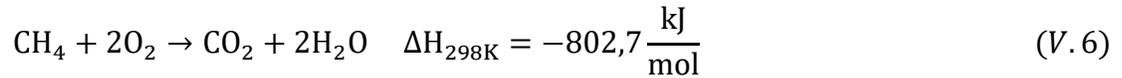
Tableau V.3 : Gamme des vitesses utilisées et la valeur du nombre de Reynolds.

v (m/s)	Débit		Re
	(m <sup>3</sup> /s)	(ml/min)	
0,4	5,02 10 <sup>-8</sup>	3,014	9,83
0,6	7,53 10 <sup>-8</sup>	4,721	14,74
0,8	1,004 10 <sup>-8</sup>	6,028	19,66
1	1,25 10 <sup>-7</sup>	7,536	24,57
2	2,512 10 <sup>-7</sup>	15,072	49,15
3	3,768 10 <sup>-7</sup>	22,608	73,73
5	6,28 10 <sup>-7</sup>	37,68	122,88
10	1,25 10 <sup>-6</sup>	75,36	245,77

### V.3. Modélisation de la combustion du méthane. Model de turbulence k-ε

Le modèle k-ε est un modèle de turbulence qui prend en compte les effets de la turbulence sur la combustion. Il divise la turbulence en deux équations de transport pour la cinétique d'énergie turbulente (k) et sa dissipation (ε). Ce modèle est utilisé dans des conditions où la turbulence joue un rôle significatif, par exemple, à des vitesses élevées ou dans des configurations complexes. Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie et les équations pour k et ε sont résolues simultanément pour simuler la combustion turbulente du méthane.

Les conditions de la mise en œuvre de la réaction de combustion du méthane sont celles d'un flux méthane-air entrant prémélangé avec un rapport stœchiométrique molaire égal à deux (2) et une température d'entrée de 300 K :



L'écriture de l'équation de continuité dans les conditions géométriques aux échelles considérées, nécessite de vérifier, au préalable, la condition de continuité du milieu considéré. Le nombre de Knudsen (le rapport entre le libre parcours moyen à la longueur caractéristique) est suffisamment petit pour que la théorie du continuum soit pleinement applicable. Les calculs montrent que l'ordre de grandeur de Kn est de  $10^{-5}$  ; ce qui est bien inférieure à la valeur critique de  $10^{-3}$ .

Dans la présente étude, le modèle de transport des espèces (STM) est utilisé pour étudier les réactions de combustion tandis que le modèle Standard k- $\epsilon$  est utilisé pour la modélisation de la turbulence. Ce modèle utilise le principe de la viscosité turbulente  $\mu_t$  qui est une propriété du champ de l'écoulement turbulent. Les deux modèles aident à prendre en compte l'effet des réactions chimiques, la nature des composants et des espèces, et la viscosité moléculaire du fluide.

En absence d'effet de mélange entre les espèces, l'équation de conservation des espèces chimiques s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y_i) + \nabla \cdot (\rho y_i \vec{v}) = R_i + S_i \quad (\text{V. 7})$$

Où  $S_i$  est le taux de création par des sources supplémentaires comme les particules, la suie, les émissions, etc., et  $R_i$  est le taux net de production de l'espèce  $i$  par la réaction chimique et  $y_i$  est la fraction massique locale des espèces.

En présence d'un effet de mélange qui est présent pour le système considéré et avec l'hypothèse de l'écoulement turbulent, il faut ajouter un nouveau terme de flux de diffusion massique. Ce flux est le résultat de différents mécanismes [76] aboutissant, en général, à quatre contributions différentes : i) la première contribution est de type moléculaire et est due au gradient de concentration et cet effet est présent dans le cas considéré, ii) la seconde contribution est liée au gradient de pression qui peut engendrer un mouvement diffusif dans le mélange, iii) la troisième contribution est due à la présence de gradients de température ce qui engendre une thermo diffusion ou effet Soret [77] et cet effet est présent dans le cas considéré, iv) le dernier effet est lié à l'application d'éventuelles forces extérieures [78, 79].

En définitive, pour le cas considéré, ce sont les contributions dues aux gradients de concentration et l'effet Soret qui sont prises en compte, car les autres mécanismes ont des effets négligeables et ils n'interviennent que dans des cas très particuliers [76].

L'effet Soret, est un phénomène observé dans les systèmes contenant différentes espèces en mouvement qui présentent alors, des réponses différentes lorsqu'elles sont soumises à un gradient de température. Dans ce cas la réponse du système se traduit par l'apparition de gradients de composition. En définitive, ce processus décrit le couplage entre un gradient de température et un flux de masse résultant dans un mélange à plusieurs composants et est quantifié par un coefficient de transport, appelé coefficient de thermodiffusion ou coefficient de Soret. Finalement, les équations de conservation de la cinétique incluant les différents types de diffusion des espèces s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y_i) + \nabla \cdot (\rho y_i \vec{v}) + \nabla \cdot \vec{J}_i = R_i + S_i \quad (\text{V. 8})$$

où  $\vec{J}_i$  est le flux de diffusion de l'espèce  $i$  en raison des gradients de concentration et des gradients de température. ANSYS utilise la loi de Fick pour modéliser la diffusion de masse :

$$\vec{J}_i = - \left( \rho D_{i,m} \nabla Y_i + D_{T,i} \frac{1}{T} \nabla T \right) \quad (\text{V. 9})$$

où  $D_{T,i}$  est le coefficient de thermodiffusion

En définitive et dans le cas d'une diffusion turbulente simultanée à la diffusion moléculaire et à la thermodiffusion, le flux total de transport de masse s'écrit :

$$\vec{J}_j = -(\rho D_{i,m} + D_t) \nabla Y_i - \left( D_{T,i} \left( \frac{1}{T} \right) \nabla T \right) \quad (\text{V. 10})$$

où  $D_t$  est le coefficient de diffusion turbulente qui peut être exprimé par ( $D_t = \mu_t / Sc_t$ ), ce qui donne :

$$\vec{J}_j = - \left( \rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_i - \left( D_{T,i} \left( \frac{1}{T} \right) \nabla T \right) \quad (\text{V. 11})$$

où  $\mu_t$  est la viscosité et  $Sc_t$  est le nombre de Schmidt turbulent.

Pour prédire correctement les interactions entre la cinétique chimique et la turbulence, le Modèle Eddy-Dissipation (EDM) est utilisé dans cette étude. Le taux de production ou de disparition de l'espèce «  $i$  »  $R_i$  dans le modèle EDM est mesuré par les deux expressions suivantes :

$$R_{i,r} = V'_{i,r} M_{w,i} A \rho \frac{\varepsilon}{k} \min \left( \frac{y_R}{V'_{R,r} M_{w,R}} \right) \quad (\text{V. 12})$$

$$R_{i,r} = V'_{i,r} M_{w,i} A B \rho \frac{\varepsilon}{k} \frac{\sum_P y_P}{\sum_J^N V'_{j,r} M_{w,j}} \quad (\text{V. 13})$$

où  $y_P$  est la fraction massique de toute espèce de produit  $P$ ,  $y_R$  est la fraction massique d'un réactif particulier  $R$ ,  $A$  et  $B$  sont des constantes empiriques  $A = 0,4$  et  $B = 0,5$ ,  $M_{w,i}$  est le masse moléculaire de l'espèce  $i$ ,  $R_{i,r}$  est le taux molaire d'Arrhenius de création ou de destruction d'espèces  $i$  en réaction  $r$ .

Les « modèles complets » de turbulence les plus simples sont les modèles à deux équations dans lesquels la solution de deux équations de transport distinctes permet de déterminer indépendamment les échelles de vitesse et de longueur turbulentes.

Le modèle standard k-ε est un modèle semi-empirique basé sur des équations de transport modèles pour l'énergie cinétique de turbulence (k) et son taux de dissipation (ε). Dans le calcul du modèle k-ε, l'hypothèse est que l'écoulement est entièrement turbulent et que les effets de la viscosité moléculaire sont négligeables. Le modèle standard k-ε n'est donc valable que pour des écoulements entièrement turbulents. L'énergie cinétique de turbulence, k et son taux de dissipation, ε sont obtenus à partir des équations de transport, ci-dessous.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\partial k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon + Y_M + S_k \quad (\text{V. 14})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\partial \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad (\text{V. 15})$$

Dans ces équations,  $G_k$  représente la génération d'énergie cinétique de turbulence due aux gradients de vitesse moyens, calculée comme suit :

$$G_k = -\rho \overline{u_i' u_j'} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (\text{V. 16})$$

$G_b$  est la génération d'énergie cinétique de turbulence due à la flottabilité, calculée comme par l'équation suivante :

$$G_b = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p g_i \frac{\mu_t}{P_{rt}} \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (\text{V. 17})$$

$Y_M$  représente la contribution de la dilatation fluctuante dans la turbulence compressible au taux de dissipation global.  $C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$ ,  $C_{3\varepsilon}$  sont des constantes (Tableau V.4).  $\sigma_k$  et  $\sigma_\varepsilon$  sont les nombres turbulents de Prandtl pour k et ε respectivement.  $S_k$  et  $S_\varepsilon$  sont des termes sources. La viscosité turbulente (ou Eddy-diffusion),  $\mu_t$  est calculée en combinant k et ε comme suit :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{V. 18})$$

où  $C_\mu$  est une constante.

Les constantes du modèle utilisées dans le modèle k-ε sont présentées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Les magnitudes des constantes du modèle k-ε. [76-80]

Constantes du modèle k- ε	Magnitudes
$C_{\mu}$	0,09
$C_{1\varepsilon}$	1,44
$C_{2\varepsilon}$	1,92
$\sigma_k$	1,0
$\sigma_{\varepsilon}$	1,3
$Sc_t$	0,7

### V.3.1. Résultats de simulation

### V.3.2. Etude Hydrodynamique : désactivation des modèles de fermetures

#### V.3.2.1. Evolution de la température

L'analyse du contour et du profil de température illustrés par les figures V.5 et V.6, montre que la température reste constante à travers le microcanal (300 K) ; ce qui vérifie bien les hypothèses adoptées.

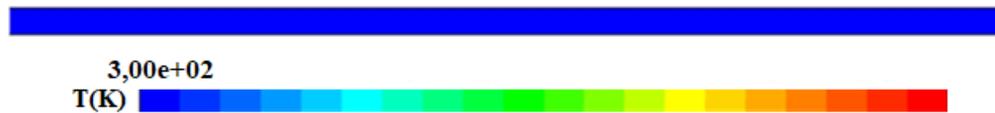


Figure V.5 : Simulations sans activation du modèle réaction : Contour de température.

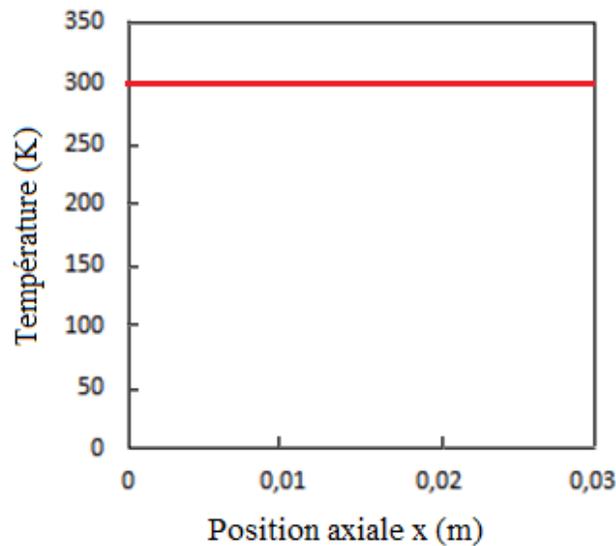


Figure. V.6 : Profil de température axiale dans le microréacteur.

### V.3.2.2. Evolution des fractions massiques

Les contours de fractions massiques de  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  ainsi que de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  obtenus, en désactivant les modèles de fermeture c'est-à-dire la diffusion et la cinétique chimique montre que les fractions des réactifs restent inchangées et nulle pour les produits ce qui indique qu'il n'y a pas de combustion à travers le microréacteur (Figure V.7, V.8). Donc les résultats vérifient bien les hypothèses du modèle adopté.

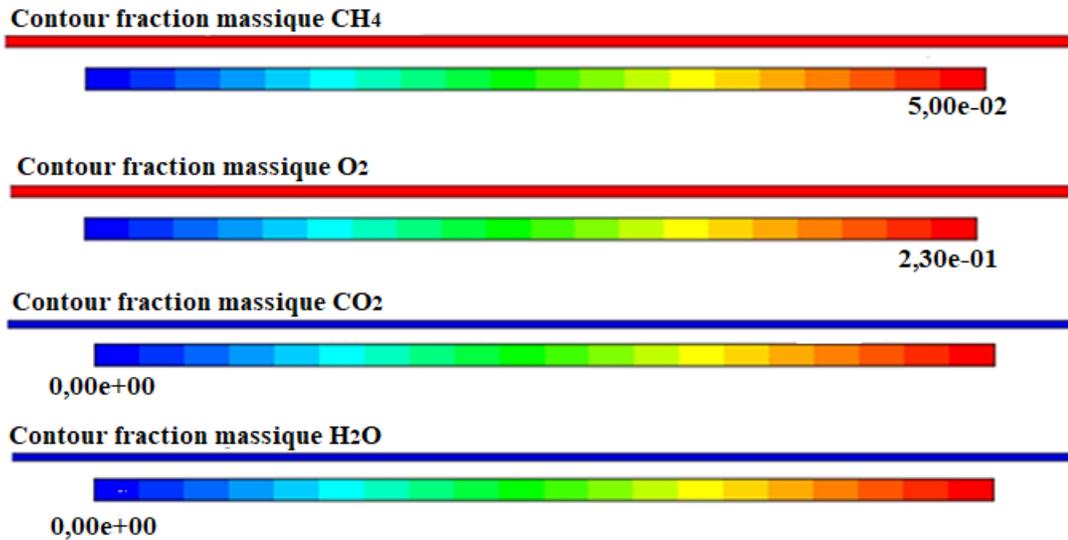


Figure V.7 : Simulations sans activation du modèle de réaction : contours des fractions massiques de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

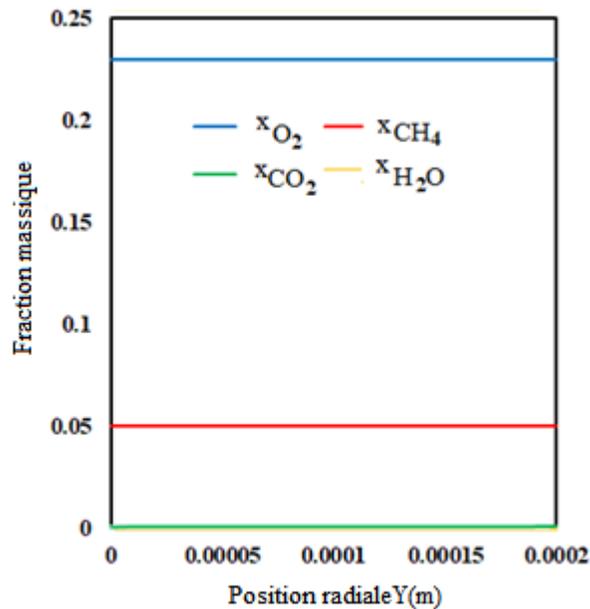


Figure. V.8 : Profil de la fraction massique de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  à travers le microréacteur.

### V.3.3. Activation du model de turbulence k-ε

#### V.3.3.1. L'évolution de la vitesse le long du microréacteur

La figure V.9 représente les contours de vitesses du fluide à différentes positions à travers le domaine de calcul numérique. On observe que le contour de vitesse se développe sous forme de flamme qui se manifeste par des vitesses élevées dans la région où la combustion est intense et où la turbulence est plus élevée. Cette région est située près de l'entrée du microréacteur où  $\text{CH}_4$  se mélange et réagit avec  $\text{O}_2$ .

Ces contours permettent de visualiser la dynamique du mouvement du gaz pendant la combustion, notamment la formation et la propagation de la flamme dont la couleur se dégrade du rouge (vitesse plus élevée) au bleu (vitesse plus faible). L'intensité des couleurs coïncide avec la magnitude de la vitesse. Par ailleurs on remarque que la structure de cette flamme est influencée par la vitesse d'alimentation. À des vitesses d'alimentation faibles, la flamme est petite et peu étendue. Par contre la flamme devient plus étendue et plus grande avec une pointe à des vitesses d'entrées élevées.

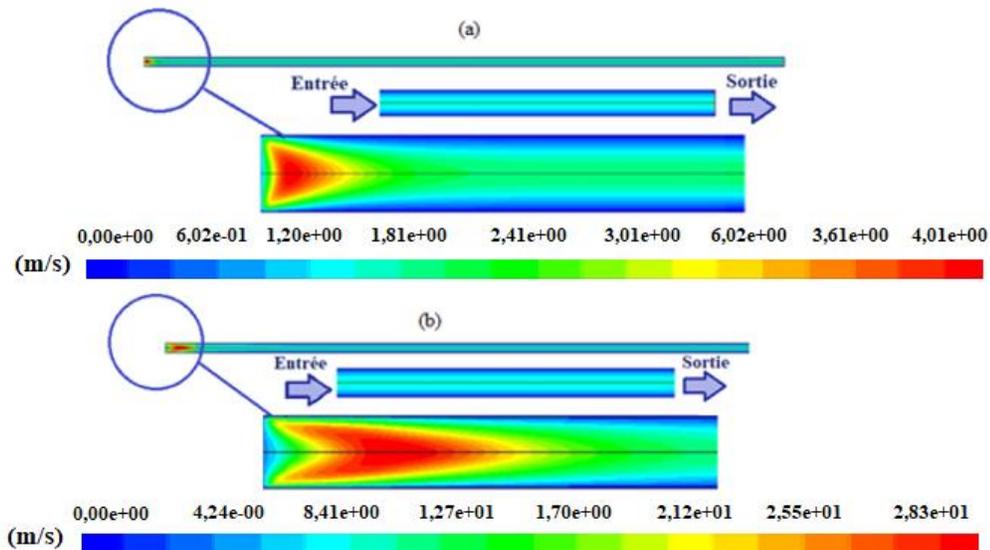


Figure V.9 : Contours de vitesses pour les vitesses d'entrées : a)  $v_{\text{alim}} = 0,8$  m/s et b)  $v_{\text{alim}} = 5$  m/s.

La figure V.10 représente les profils des vitesses obtenues par simulation, à travers le microréacteur, pour les vitesses d'entrées : 0,8 ; 3,0 et 5,0 m/s pour différentes positions axiales. Les courbes montrent que les profils de vitesses radiales varient en fonction de la distance. On remarque une augmentation de la vitesse près de la zone de réaction pour atteindre une valeur maximale, qui varie avec la vitesse d'alimentation. Le profil des vitesses radiales en amont du microréacteur prend la forme conique qui est causées par les tourbillons présents dans le mélange air-méthane créé par le modèle de turbulence

EDM. La distribution devient plus uniforme à la sortie du microréacteur et les profils se rapprochent de la forme parabolique (Figure V.11).

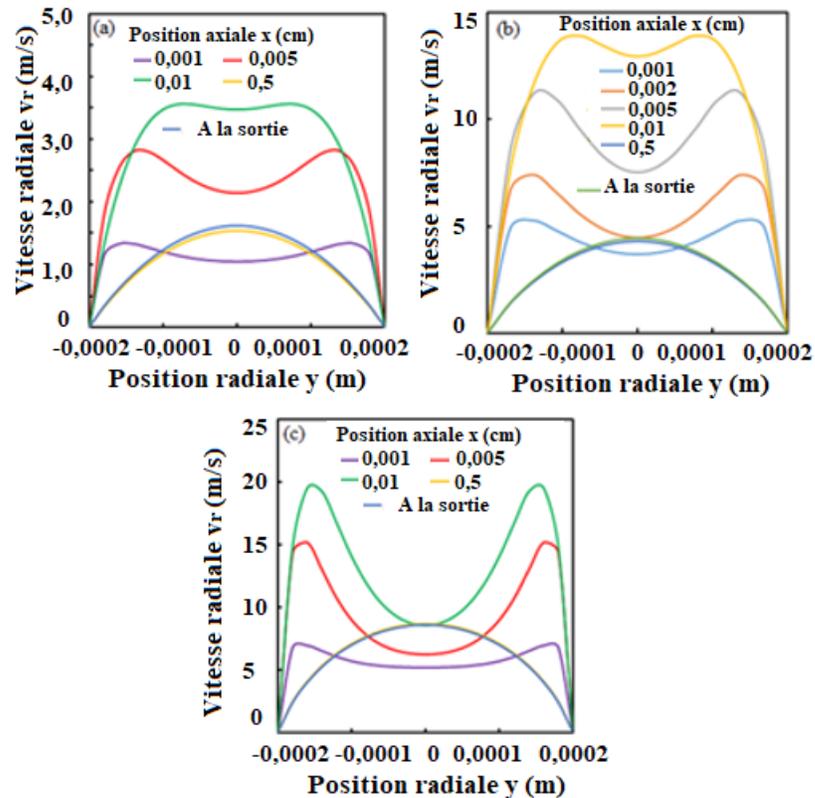


Figure V.10 : Profils des vitesses radiales à différentes positions axiales pour les vitesses d'entrées :  
 a)  $v_{alim} = 0.8$  m/s, b)  $v_{alim} = 3,0$  m/s, c)  $v_{alim} = 5,0$  m/s.

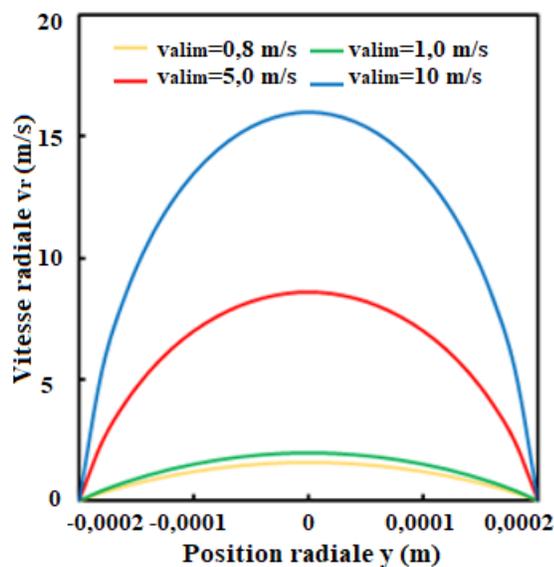


Figure V.11 : Profils de vitesses radiales pour différentes vitesses d'entrées (à  $x = 0,03$  m).

### V.3.3.2. Evolution de la température

Les contours de température de la combustion du prémélange méthane-air, présentés sur la figure V.12, montrent la distribution de la température à travers le mélange gazeux le long du microréacteur. Les contours de température mettent en évidence des zones chaudes se distinguant par des températures élevées et situées près la zone de combustion et des zones froides caractérisées par des températures moins élevées, où la réaction chimique est moins intense. La forme de la flamme s'étend de plus en plus avec l'augmentation de la vitesse d'alimentation et l'on atteint des maximums de température, qui varient proportionnellement à la vitesse d'entrée du mélange réactionnel. Pour les faibles vitesses d'alimentation, la combustion apparaît moins intense et la température de la flamme est relativement basse. Pour  $v_{\text{alim}}=0,8$  m/s, on enregistre la valeur maximale  $T_{\text{max}}=1420$  K et elle atteint 2069 K pour la vitesse  $v_{\text{alim}}=5$  m/s. Autrement dit, lorsque la vitesse d'alimentation est élevée, le débit des réactifs devient plus important et la combustion est plus intense, ce qui entraîne une augmentation de la température de combustion. Cela est généralement dû à une meilleure dispersion du méthane dans l'air, ce qui favorise la réaction de combustion.

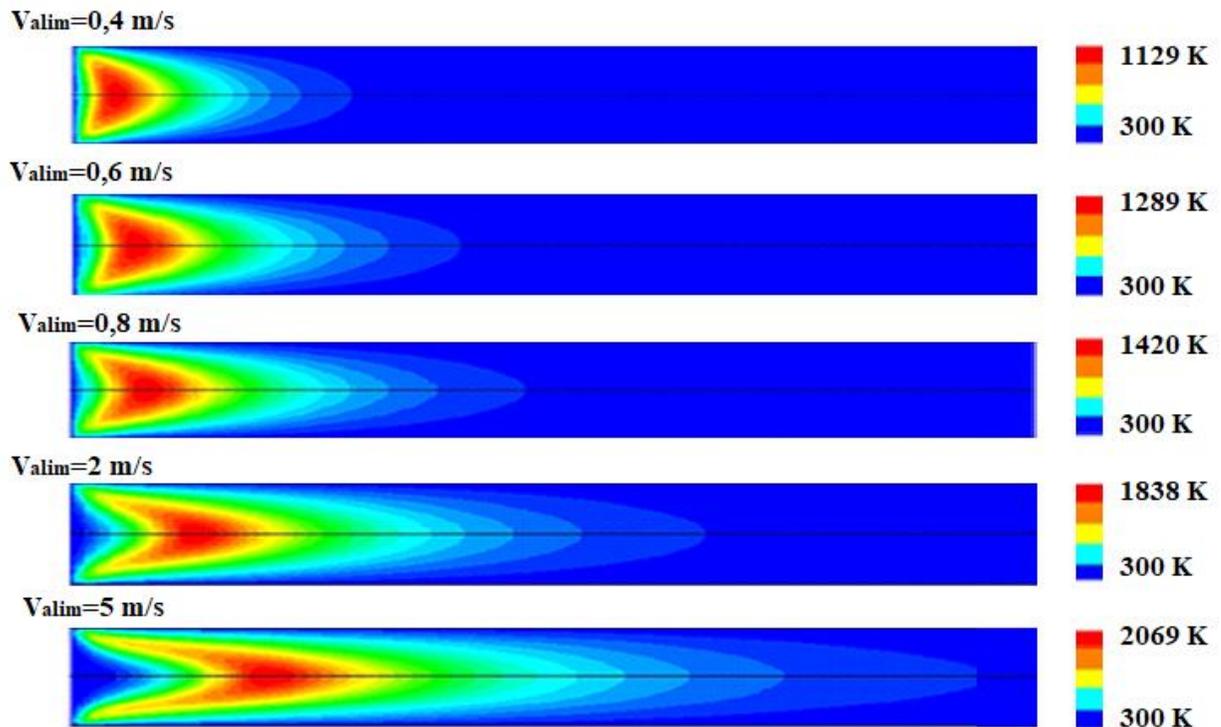


Figure V.12 : Contours de températures pour différentes vitesses d'alimentation.

En revanche, lorsque la vitesse d'entrée est faible, le débit est plus faible et la combustion est moins intense, ce qui entraîne une diminution de la température de combustion. Cela peut être causé par une mauvaise dispersion du méthane dans l'air, ce qui limite la réaction de combustion. En visualisant les profils de température, notamment ceux obtenus à des vitesses d'alimentation élevées, on remarque clairement que la forme de la flamme de combustion du méthane dans le microréacteur est très similaire au type de flamme de la combustion de mélange prémélangé, qui se caractérise par une forme de cône inversé. Au bas du cône, où le mélange est le plus riche en combustible, la flamme est plus jaune et plus lumineuse. À mesure qu'on monte vers le haut du cône, le mélange devient plus pauvre en carburant et la flamme vire vers le bleu.

Afin de mieux visualiser l'évolution de la température de la combustion du méthane à travers le microréacteur, on représente les profils des températures axiales pour différentes vitesses d'alimentation ( $v_{\text{alim}}=0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 ; 10 \text{ m/s}$ ) à la position axiale  $x = 0,001 \text{ m}$  et à la sortie du microréacteur ( $x=0,03 \text{ m}$ ).

La température évolue généralement de manière croissante avec la distance axiale dans la direction de l'écoulement du fluide. En effet la réaction de combustion libère de la chaleur, engendrant l'augmentation de la température du fluide qui croît rapidement, atteignant un pic caractérisé par une valeur maximale de température à une position axiale ( $x$ ) donnée, comme le montre la figure V.13. Le lieu de ces pic de température varie en fonction des vitesses d'alimentation. Après le pic de température, celle-ci diminue progressivement, probablement en raison de la dissipation de chaleur à travers les parois du dispositif de combustion.

Il est à noter que la température maximale de combustion est atteinte aux premiers microns à l'entrée du microréacteur. La valeur de cette distance évolue avec les vitesses d'alimentation. Par exemple, pour les vitesses d'alimentation faibles de 0,4 à 0,8 m/s, la température maximale est atteinte à  $x= 0,0001 \text{ m}$ , pour des vitesses de 2 à 5 m/s, la distance augmente légèrement, jusqu'à  $x=0,0006 \text{ m}$  (Figures V.14 et V.15). Cela est due principalement au fait que la combustion du méthane est une réaction en phase gazeuse, et les microréacteurs sont particulièrement adaptés et favorables pour des réactions en phase gazeuse.

En effet, la taille réduite du réacteur (un rapport surface/volume élevé) permet le transport rapide des réactifs et une dissipation rapide de la chaleur générée par la réaction exothermique de combustion du méthane par rapport à la combustion dans un réacteur de taille conventionnelle.

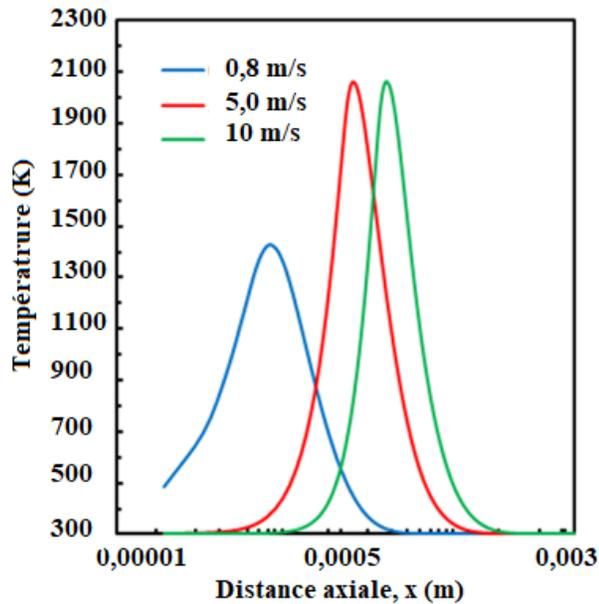


Figure V.13 : Profils de températures axiales pour différentes vitesses d'entrées

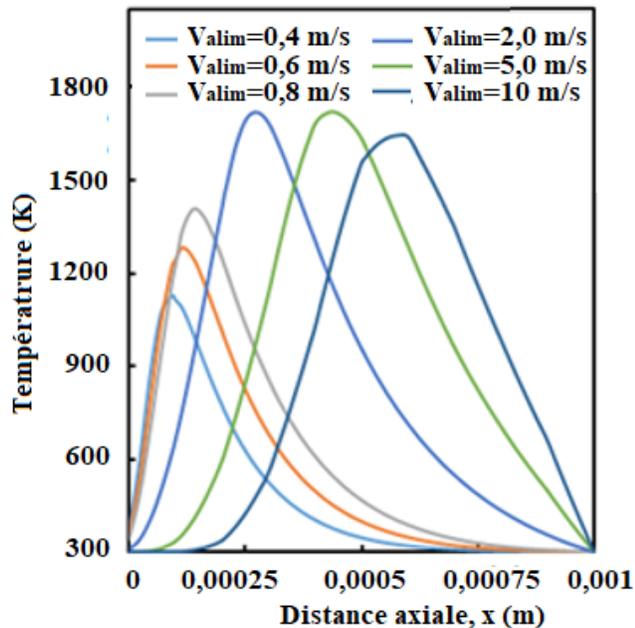


Figure V.14 : Profils de températures axiales pour différentes vitesses d'entrées à  $x=0,001$  m.

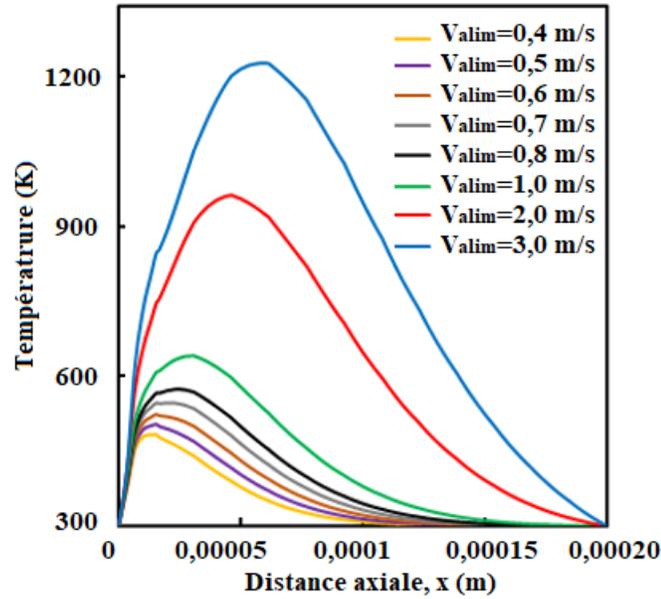


Figure V.15 : Profils des températures radiales à la position axiale  $x=0,001$  m, Pour différentes vitesses d'entrées.

La figure V.16 représente la variation de la température maximale et indique la température la plus élevée atteinte lors de la combustion du méthane dans le microréacteur en fonction de la vitesse d'alimentation. On observe que la température maximale évolue comme à la vitesse d'alimentation car une plus grande quantité de méthane brûlant génère plus de chaleur, et l'on remarque que cette augmentation s'atténue avec l'augmentation de la vitesse d'alimentation. Il est possible de suggérer comme explication, à cet effet, une plus grande vitesse de transfert de chaleur à la paroi du réacteur

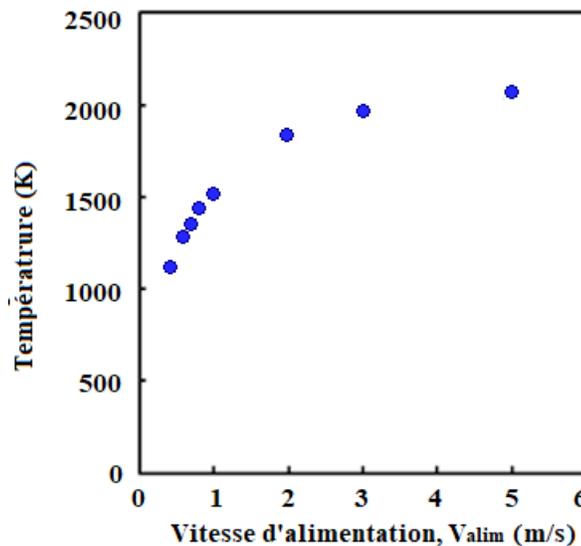


Figure V.16 : Evolution de la température maximale avec la vitesse d'alimentation ( $V_{alim}$ ).

### V.3.3.3. Evolution des fractions massiques

La visualisation des contours de fractions massiques des réactifs  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  dans la combustion du méthane obtenus par la simulation CFD, permet d'analyser et d'interpréter la répartition spatiale et temporelle de ces réactifs tout au long du processus de combustion. Les fractions massiques de  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  diminuent au fur et à mesure que la réaction se propage (Figures V.17.a et V.17.b), et sont consommés lors de la combustion pour produire du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le méthane est intégralement consommé pour toutes les vitesses d'alimentations utilisées et sa teneur à la fin de la zone réactionnelle devient nulle ; car on opère avec un mélange riche en carburant et ainsi, la combustion est complète et il reste une quantité d'oxygène non consommée à la sortie du microréacteur.

Les contours de la fraction massique de méthane et l'oxygène en fonction de la vitesse d'alimentation montrent que la taille de la flamme de combustion du prémélange de méthane est influencée par la vitesse d'alimentation. Ainsi, une augmentation de la vitesse d'alimentation de  $v_{\text{alim}} = 2$  à  $5 \text{ m/s}$ , engendre une flamme plus grande, tandis qu'une faible vitesse d'alimentation ( $v_{\text{alim}} = 0,4-0,8 \text{ m/s}$ ) se traduit par une flamme plus petite. Il apparaît donc qu'il y a une relation entre le débit d'alimentation du prémélange méthane-air avec la taille de la flamme de combustion et la turbulence résultant de l'application du modèle de turbulence EDM. La turbulence peut jouer un rôle crucial dans la formation et le maintien de la flamme de combustion. Une turbulence adéquate en favorisant un mélange homogène du combustible et de l'air, peut entraîner une combustion plus complète et une flamme plus stable.

Les figures V.18.a et V.18.b représentent l'évolution radiale des fractions massiques d' $\text{O}_2$  et  $\text{CH}_4$ , respectivement, en fonction des vitesses d'alimentation. Ces profils illustrent les compositions des espèces chimiques à différentes distances radiales et leur évolution avec la vitesse d'alimentation. Lorsque la combustion débute, le méthane réagit avec l'oxygène de l'air pour former du dioxyde de carbone et de l'eau.

Au fur et à mesure que la réaction de combustion progresse, la fraction massique radiale du méthane diminue, tandis que celles du dioxyde de carbone et de l'eau augmentent. À la fin de la combustion, la fraction massique radiale du méthane s'annule, tandis que celles du dioxyde de carbone et de l'eau atteignent leur valeur maximale dans le mélange, vu que le rapport du mélange réactionnel est stœchiométrique, c'est-à-dire qu'il contient la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler tout le méthane et obtenir une combustion est complète.

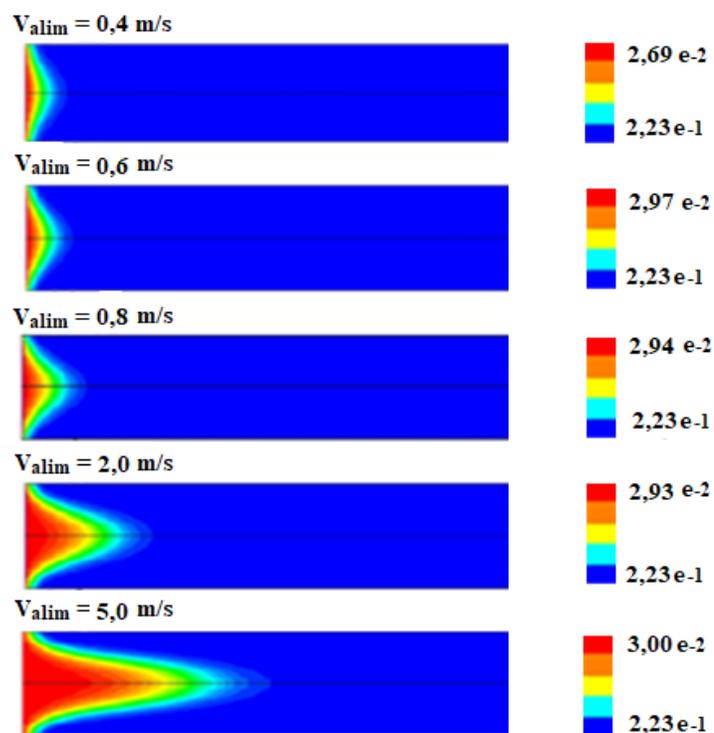


Figure V.17.(a) : Contours de fraction massique d' $O_2$  pour différentes vitesses d'alimentations.

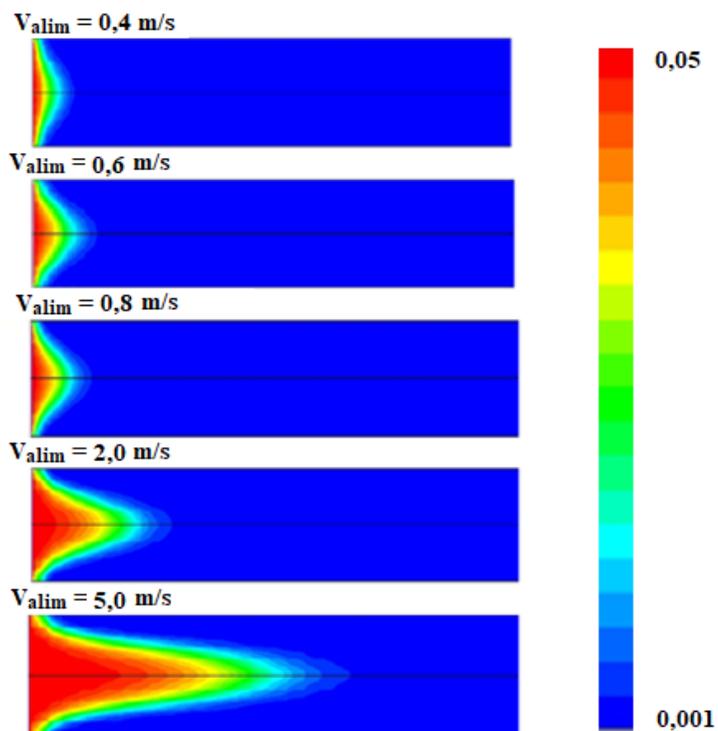


Figure V.17. (b) : Contours de fraction massique de  $CH_4$  pour différentes vitesses d'alimentation.

Les profils d'évolution du méthane et de l'oxygène sont généralement similaires. Ils diminuent progressivement jusqu'à ce que tous le méthane soit consommé et que la combustion se termine. Cette évolution est influencée par la vitesse d'alimentation.

La variation de la vitesse d'alimentation n'affecte pas la valeur des fractions massique atteinte à la sortie du microréacteur (zéro pour le méthane (combustion complète) et 0,03 pour l'oxygène). Ce qui diffère, c'est la distance radiale requise à chaque vitesse pour atteindre ces valeurs.

Par exemple, pour  $v_{\text{alim}}=0,8$  m/s, la distance radiale est d'environ 10  $\mu\text{m}$ , et à 50  $\mu\text{m}$ , tout le méthane est consommé. En revanche, pour  $v_{\text{alim}}=10$  m/s, le méthane est entièrement consommé vers 150  $\mu\text{m}$ .

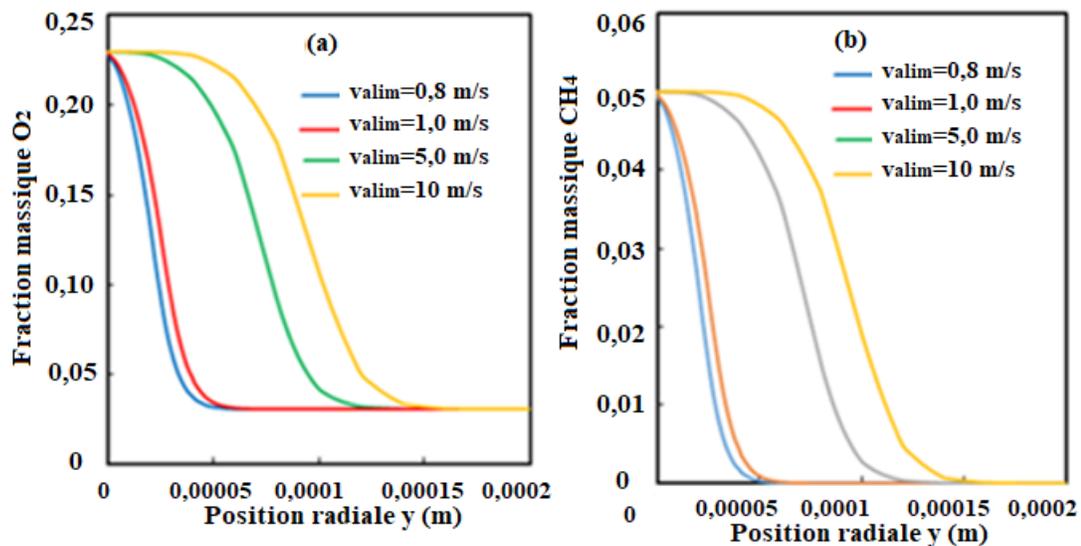


Figure V.18 : Profils des fractions massiques radiales : a) pour O<sub>2</sub> et b) pour CH<sub>4</sub>, à la position axiale  $x = 0,001$  m, Pour différentes vitesses d'entrées

Les figures V.19.a, V.19.b, V.19.c, représentent les profils de la fraction massique radiale des espèces pour différentes vitesses d'entrée pour la position axiale  $x = 0,001$  m. En augmentant la vitesse d'alimentation, la quantité de réactifs devenant plus importante pour les grandes vitesses. la dispersion radiale est plus large.

Les figures V.20 et V.20.b, montrent les profils de la fraction massique de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O à la sortie du microréacteur. Il est à noter que la valeur de la fraction massique, atteinte à la sortie du microréacteur, varie distinctement avec la vitesse d'alimentation.

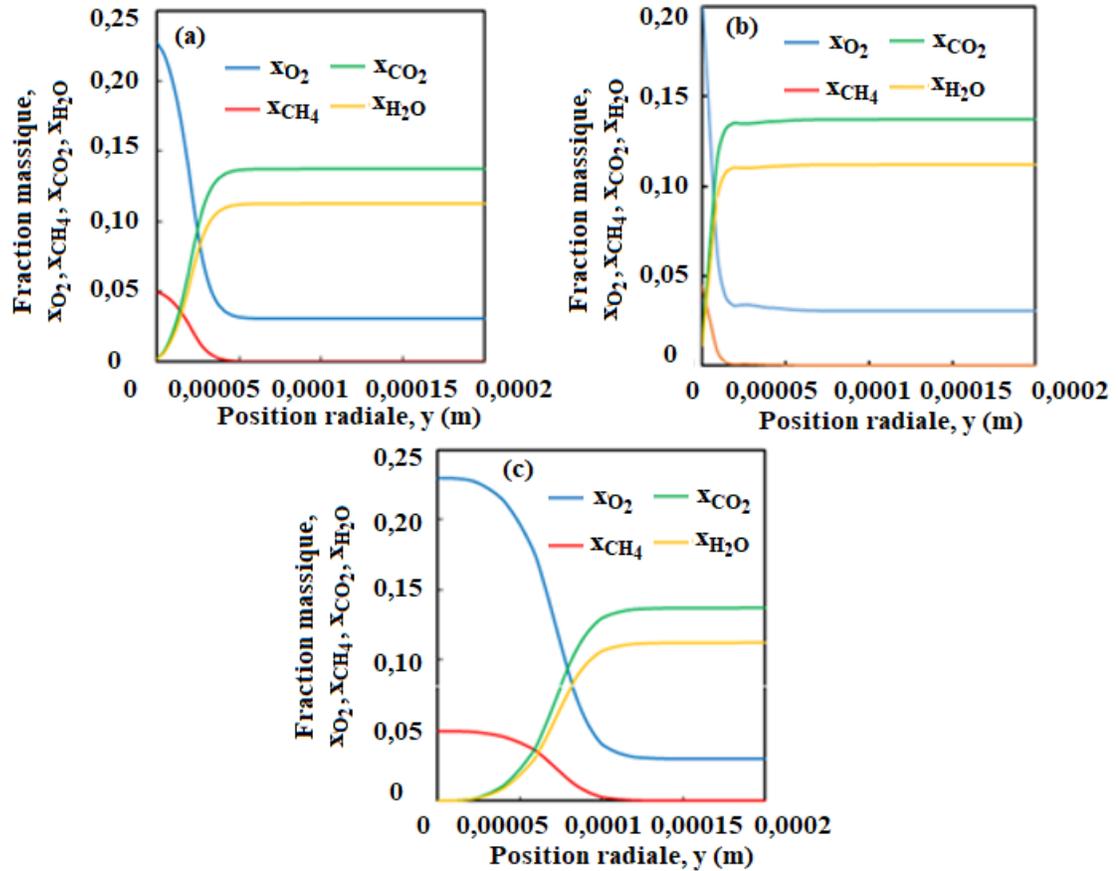


Figure V.19 : Profils des fractions massiques radiales des espèces, pour la position axiale  $x = 0,001$  m pour différentes vitesses d'alimentation : a)  $v_{alim} = 0,8$  m/s, b)  $v_{alim} = 5$  m/s, c)  $v_{alim} = 10$  m/s.

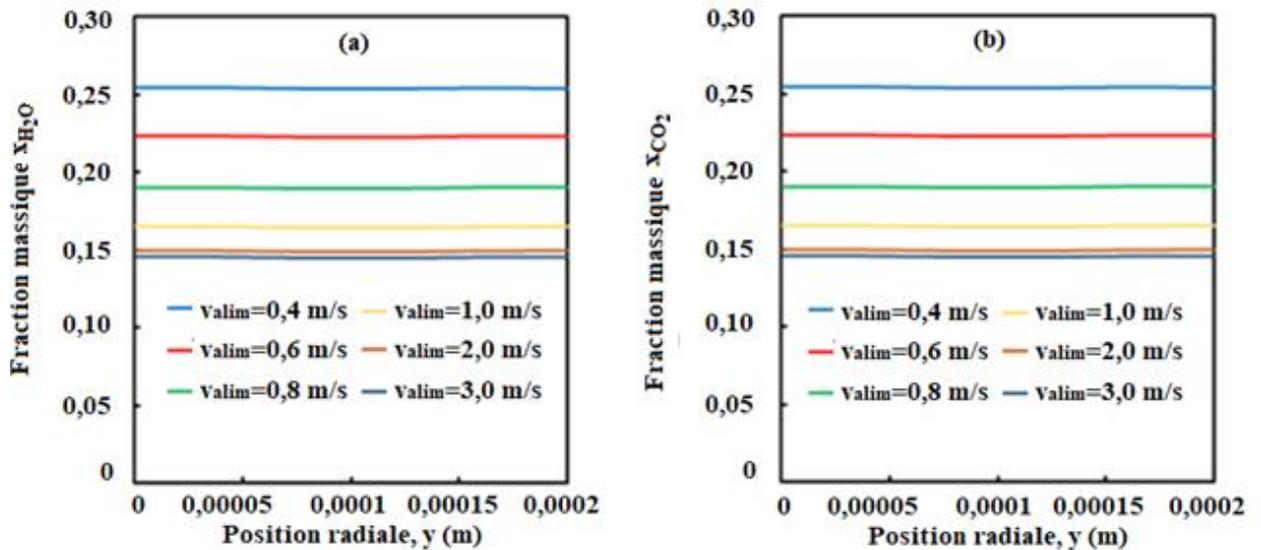


Figure V.20 : Profils de la fraction massique des produits : a)  $X_{CO_2}$ , b)  $X_{H_2O}$  ; à la sortie du microréacteur ; pour différentes vitesses d'alimentation.

Les contours de la fraction massique des produits de la combustion (Figures V.21 et V.22), sont conformes avec celles de la température et la vitesse.

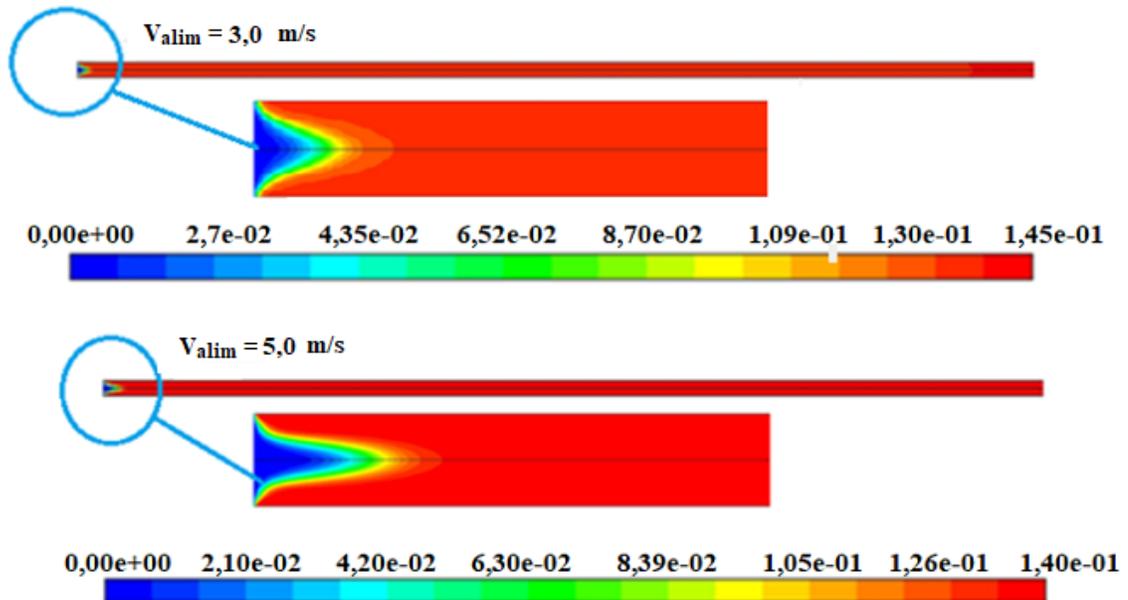


Figure V.21 : Contours de fraction massique de  $\text{CO}_2$  pour différentes vitesses d'alimentations. ( $v_{\text{alim}}=3,0 ; 5,0 \text{ m/s}$ )

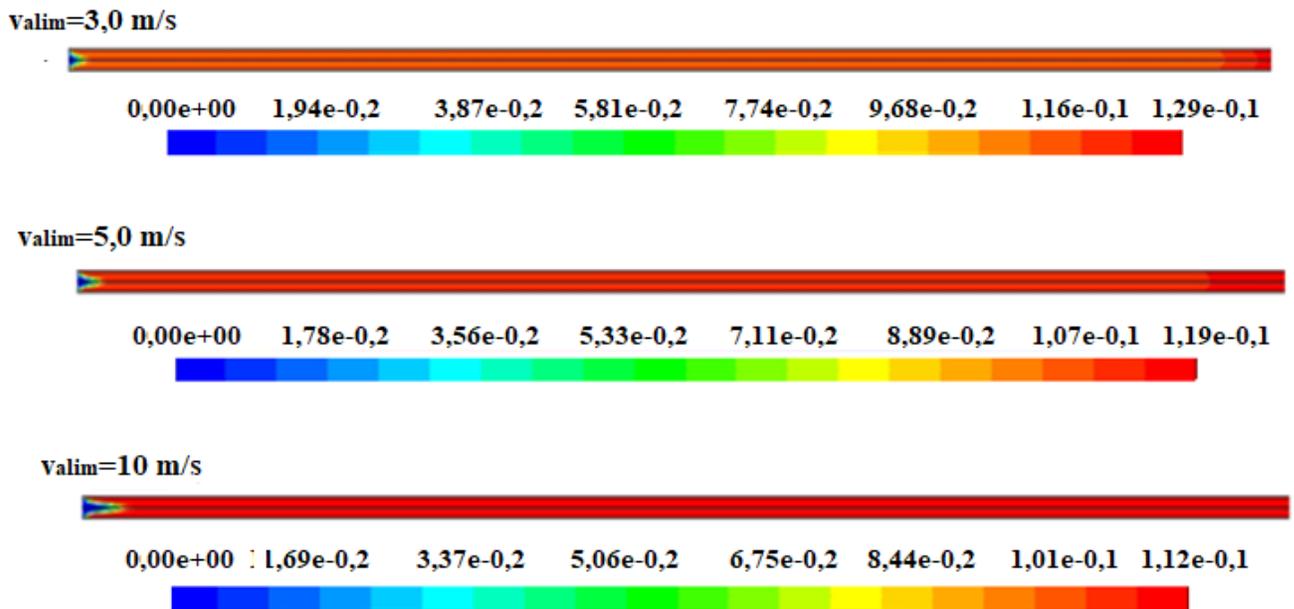


Figure V.22 : Contours de fraction massique de  $\text{H}_2\text{O}$  pour différentes vitesses d'alimentation. ( $v_{\text{alim}}=3,0, 5,0 ; 10 \text{ m/s}$ )

#### V.4. Modélisation de la combustion du méthane. Modèle laminaire

Dans le modèle laminaire, on émet l'hypothèse que la combustion se produit sans turbulence significative. Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie sont résolues sans prendre en compte les effets de turbulence. Ce modèle est utilisé lorsque les conditions de combustion sont caractérisées par des vitesses faibles et des échelles de turbulence négligeables.

Le modèle laminaire à taux fini est adopté pour prendre en compte l'interaction entre la combustion et l'écoulement. Ce modèle calcule les termes de la source chimique en utilisant des expressions d'Arrhenius.

Les équations de continuité, de quantité de mouvement et de conservation d'énergie, régissant un écoulement laminaire de gaz, régulier et réactif avec des réactions homogènes sont présentées ci-dessous :

$$\frac{\partial(\rho V_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_y)}{\partial y} = 0 \quad (\text{V. 19})$$

$$\frac{\partial(\rho V_x V_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_x V_y)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \quad (\text{V. 20})$$

$$\frac{\partial(\rho V_y V_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_y V_y)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \quad (\text{V. 21})$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = -\nabla \cdot \left( \sum h_j \vec{J}_j \right) + S_h \quad (\text{V. 22})$$

où  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>),  $v$  (m/s),  $p$  (Pa),  $\tau$  (Pa) désignent respectivement la densité, la vitesse, la pression, et le tenseur de contrainte.

avec :

$$h = \sum Y_j H_j \quad (\text{V. 23})$$

$$H_j = \int_{T_{\text{ref},j}}^T C_{p,j} dT + h_j^0(T_{\text{ref},j}) \quad (\text{V. 24})$$

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

$$S_h = \sum_j \left( \frac{h_j}{M_j} + \int_{T_{\text{ref},j}}^T C_{p,j} dT \right) R_j \quad (\text{V. 25})$$

où :  $R_j$  : correspond à la quantité d'espèce  $j$  formée par la réaction.

$J_j$  : Le flux global de transfert (kg/s).

$h_j^\circ$  : L'enthalpie standard de formation (J/Kg .K).

$H$  : L'enthalpie de l'espèce  $j$ .

$C_p$  : La chaleur spécifique (J/kg.K<sup>-1</sup>).

L'équation de conservation de l'espèce «  $i$  » s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho Y_i V_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho Y_i V_y)}{\partial y} = - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_{i,m} \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho D_{i,m} \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) \right] + R_i \quad (V.26)$$

où  $Y_i$  (kg/kg) est la fraction de masse de l'espèce  $i$  ;  $R_i$  (kg/s m<sup>3</sup>) est le taux de génération ou de consommation de l'espèce  $i$  ;  $D_{i,m}$  (m<sup>2</sup>/s) est la diffusivité de masse de l'espèce  $i$ .

Cinétique chimique :

Une équation de réaction globale en une étape et cinq espèces (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>), ont été choisies.

Le terme source a été calculé à l'aide de l'équation du taux de réaction de réaction :

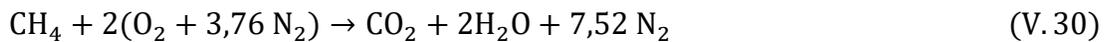
$$R_j = K^f \prod_{i=1}^{Q_j} C_i^{\nu_i} \quad (V.27)$$

$$K^f = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (V.28)$$

L'équation de la vitesse de réaction est la suivante :

$$R_j = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) c_{CH_4}^a c_{O_2}^b \quad (V.29)$$

La réaction chimique a lieu comme suit :



où :  $R_j$  (mol/m<sup>3</sup>.s) est la vitesse de réaction de l'espèce  $j$ ,  $\nu$  est l'ordre partiel de réaction par rapport à l'espèce  $j$ ,  $k^f$  (1/s) est la constante de vitesse de la réaction,  $Q_j$  est la quantité de l'espèce,  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $R$  (8,314 J/mol K) est la constante molaire des gaz,  $T$  (K) est la température,  $n$  est l'exposant de température,  $E_a$  (J/mol) est l'énergie d'activation,  $c$  (mol/m<sup>3</sup>) est la concentration,  $a$  et  $b$  sont les ordres partiels de réaction ou les exposants de concentration.

Tableau 5 : Données de la cinétique de la réaction

T(K)	A	E <sub>a</sub> (J/mol)	Exposants de concentration	
300	2,119 .10 <sup>11</sup>	2,027.10 <sup>8</sup>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
			0,2	1,3

### V.4.1. Résultats de simulation

#### V.4.1.2. Evolution de la vitesse

Le contour de vitesse illustré par la figure V.23 illustre bien une vitesse maximale au centre et nulle de part et d'autre des côtés parois.

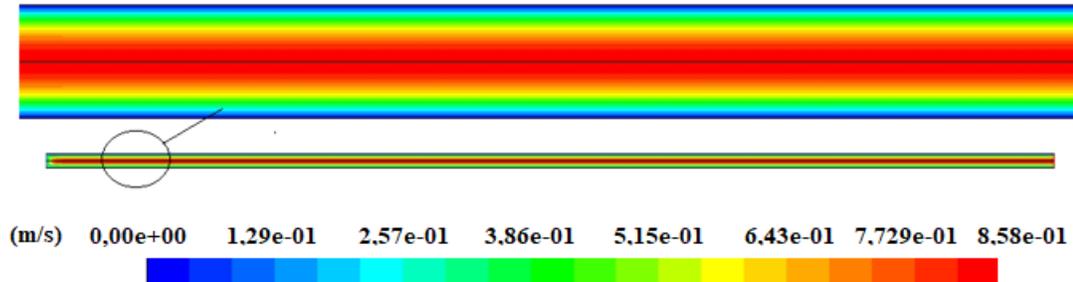


Figure V.23 : Contour de vitesse à travers le microréacteur à  $v_{\text{alim}} = 0,1 \text{ m/s}$

La figure V.24 met en évidence que la vitesse du fluide est maximale au centre du canal et diminue progressivement en allant vers les parois. Le profil est bien décrit par une distribution parabolique indiquant un écoulement de Poiseuille. Cela signifie que plus on se rapproche des parois, plus la vitesse diminue rapidement. Cette diminution de vitesse près des parois est due à la friction visqueuse entre le fluide et les parois. En effet, les molécules de fluide qui sont en contact avec les parois subissent des forces de frottement qui les ralentissent, créant ainsi un profil de vitesse entre le centre du microcanal et les parois.

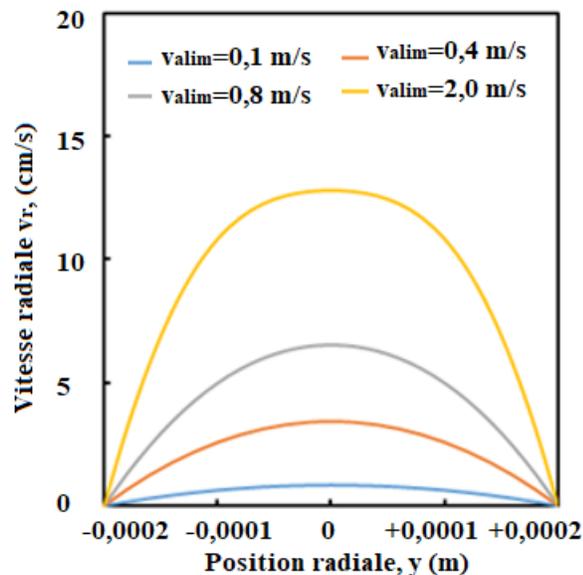


Figure V.24 : Profils des vitesses radiales pour différentes vitesses d'alimentation.

### V.4.1.3. Evolution de la température

Le profil de température axiale pour la position  $x=0,001$  m, présenté sur la figure V.25, montre distinctement une augmentation régulière et continue de température tout au long du processus de combustion jusqu'à atteindre une valeur maximum de 1300 K pour toutes les vitesses d'alimentation testées.

Au début de la réaction, la température est relativement basse et augmente progressivement. Puis, au fur et à mesure de la combustion, la température croît promptement en raison de la libération d'énergie lors de la réaction chimique.

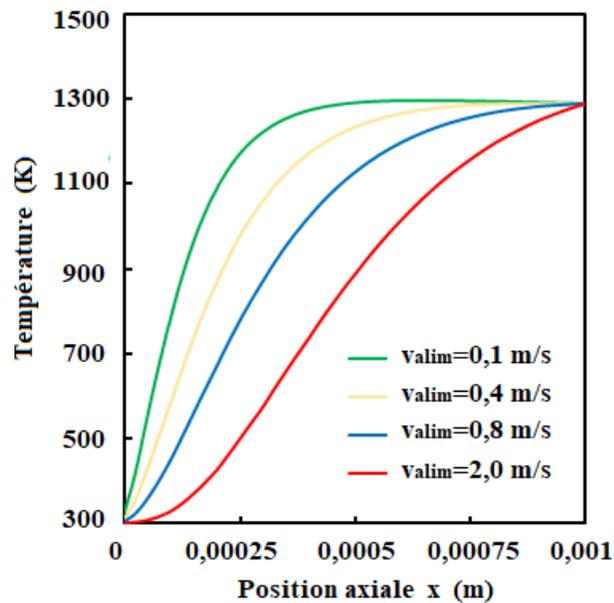


Figure V.25 : Profils des températures axiales à  $x=0,001$  m à différentes vitesses d'alimentation.

La figure V.26 montre le profil de température de combustion du prémélange laminaire du méthane, et met en évidence l'évolution de la température sur toute la longueur du microcanal, c'est à dire jusqu'à  $x=0,03$  m.

Les profils de l'évolution de la température montrent que la température maximale de 1300 K est atteinte dès le premier millimètre du microréacteur en raison de la libération d'énergie lors de la réaction chimique de combustion. Cette température demeure constante tout au long du microcanal.

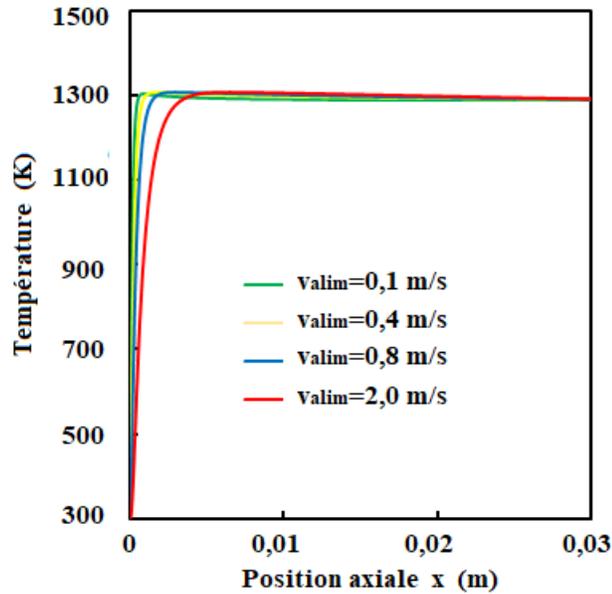


Figure V.26 : Profils des températures axiales pour différentes vitesses d'alimentation.

Sur la figure V.27, on observe, à partir des contours de température et pour la  $v_{alim}=0,1m/s$ , que la micro-flamme se développe avec une forme particulière, uniforme avec un front régulier et se stabilise au centre. La flamme se propage à une vitesse croissante et se déplace vers l'aval à mesure que le flux s'écoule dans cette direction.

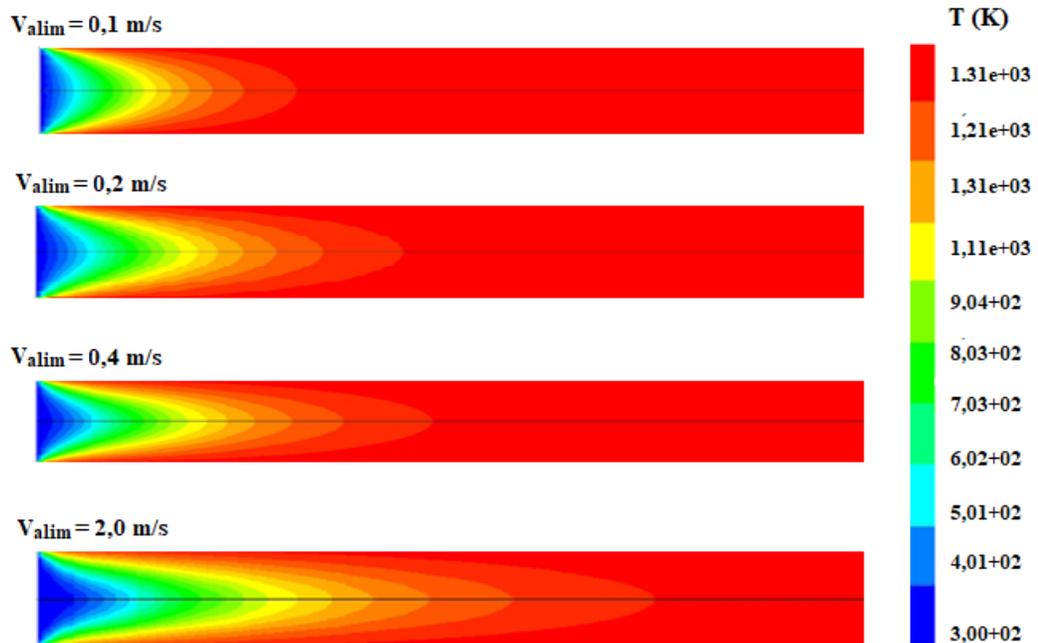


Figure V.27 : Contours de températures pour différentes vitesses d'alimentation.

#### V.4.1.4. Evolution de la fraction massique

Les profils de l'évolution des fractions massiques des réactifs, présentés sur la figure V.28, montrent que pour la vitesse d'alimentation  $v_{\text{alim}}=0,1$  m/s, la combustion se produit près de la zone d'entrée et consomme la totalité du méthane dans une zone relativement petite, par rapport à la longueur totale du microcanal.

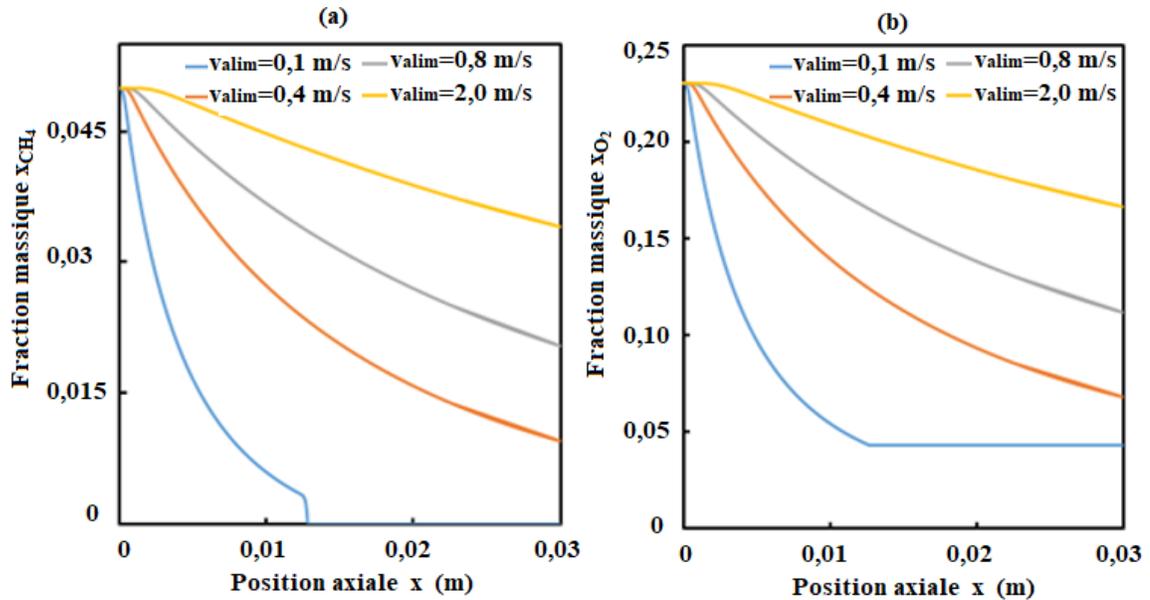


Figure V.28 : Profils axiaux de la fraction massique des réactifs : a)  $x_{\text{CH}_4}$ , b)  $x_{\text{O}_2}$ , pour différentes vitesses d'alimentation.

La figure V.28 met également en évidence que les profils de la diminution des fractions massiques des réactifs à travers le microréacteur évoluent différemment avec l'augmentation de la vitesse d'alimentation. Avec la diminution de la vitesse d'alimentation la conversion des réactifs augmente le long du microcanal.

En examinant la distribution radiale des espèces actives à une position axiale de 0,001 m, sur la figure V.29, nous observons que la fraction de méthane et celle de l'oxygène diminue dans les 50 premiers microns ( $\mu\text{m}$ ) pour  $v_{\text{alim}} = 0,1$  m/s.

En revanche, cette distance est plus grande pour  $v_{\text{alim}} = 0,8$  m/s, les fractions des espèces réactifs ne diminuent qu'à partir de 120  $\mu\text{m}$  et un peu plus pour  $v_{\text{alim}} = 2$  m/s. Les contours des fractions massiques, sur les figures V.30 et V.31, confirment clairement cette tendance.

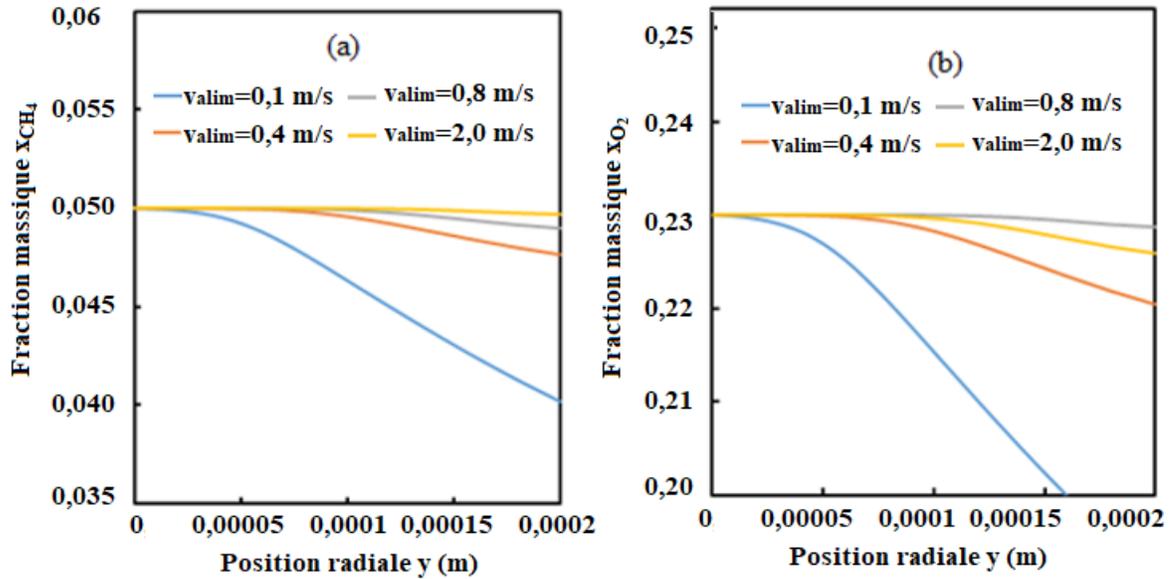


Figure V.29 : Profils radiaux des fractions massiques pour la position axiale  $x=0,001m$ , de : a)  $x_{CH_4}$ , b)  $x_{O_2}$ , pour différentes vitesses alimentation.

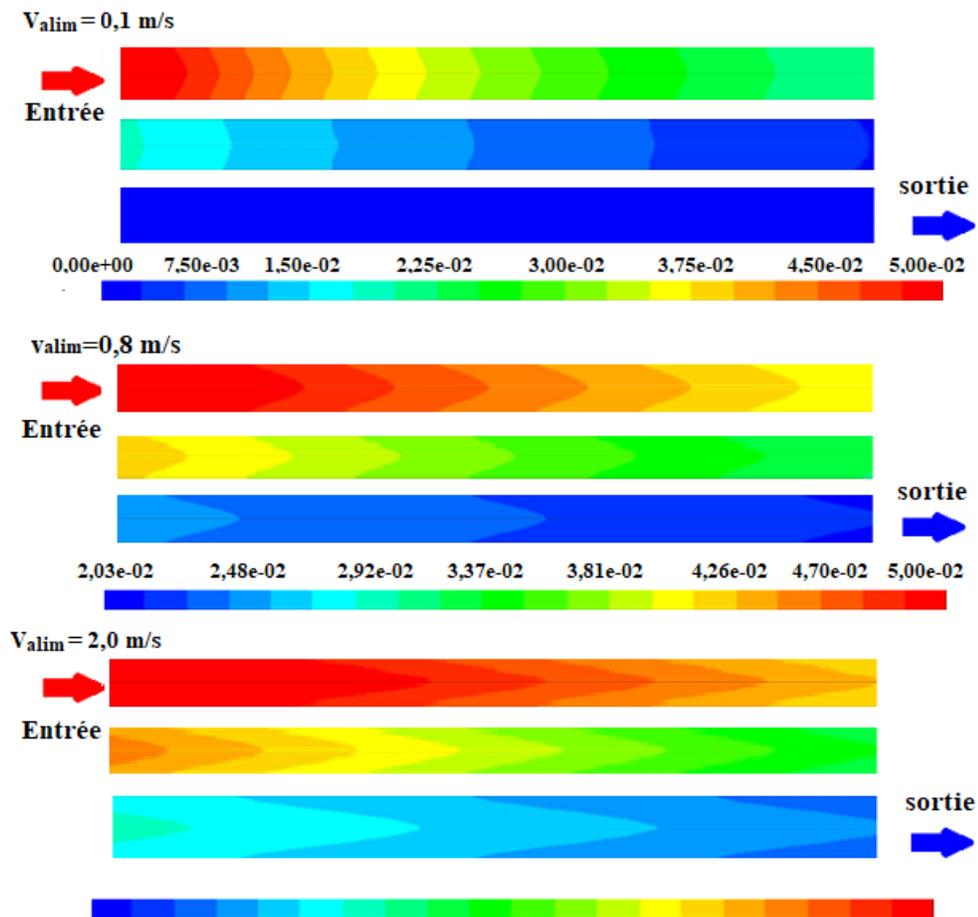


Figure V.30 : Contours de fraction massique de  $CH_4$  pour différentes vitesses d'alimentation.

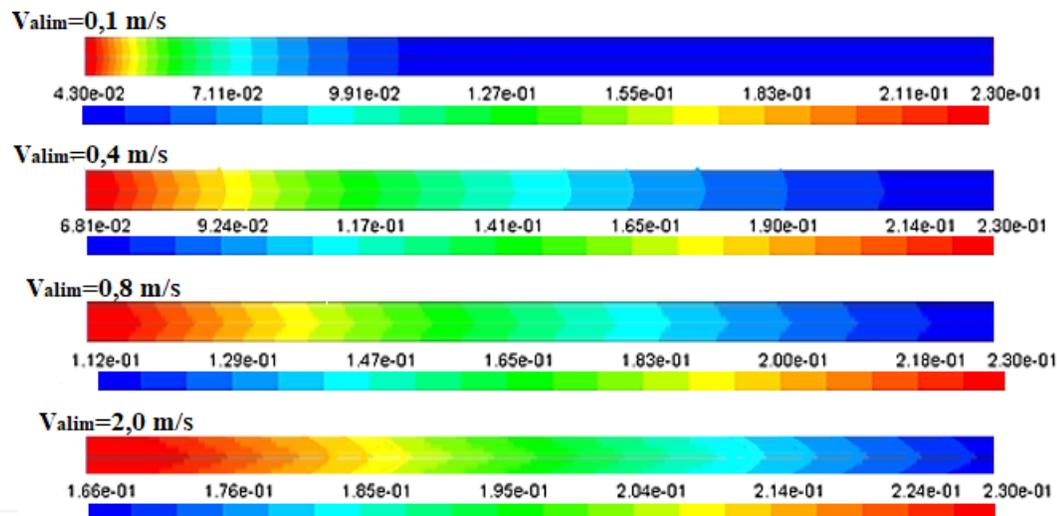


Figure V.31 : Contours de fraction massique d'O<sub>2</sub> pour différentes vitesses d'entrées.

La figure V.32 montre que le taux de conversion du méthane en sortie du microréacteur pour  $v_{\text{alim}}=0,1$  m/s est de 100 % (fraction massique de CH<sub>4</sub> nulle). À mesure qu'on augmente la vitesse d'entrée du mélange réactionnel, le taux de conversion diminue. La conversion du méthane à travers le microréacteur varie inversement avec la vitesse d'alimentation du mélange réactionnel.

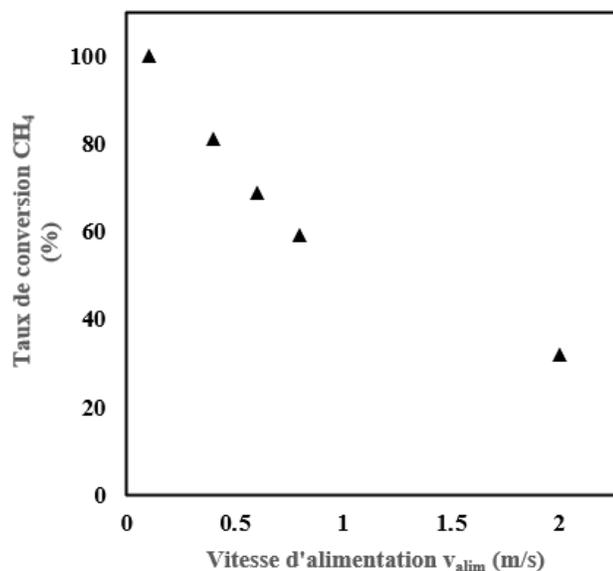


Figure V.32 : Conversion du méthane en fonction de la vitesse d'alimentation.

En examinant les contours des fractions massiques des réactifs et des produits, illustrés sur les figures V.33 et V.34, il apparaît clairement que dans le cas du modèle d'écoulement laminaire, l'évolution de l'écoulement à travers le microcanal n'est pas développée sous forme de flamme mais sous la forme d'une diffusion progressive des espèces jusqu'à la sortie du microcanal.

Il apparaît également, sur la figure V.35 que la fraction massique des produits la plus importante (0,129 pour le CO<sub>2</sub> et 0,105 pour le H<sub>2</sub>O) est obtenue pour la vitesse d'entrée la plus faible (0,1 m/s), traduisant ainsi, la combustion complète du méthane.

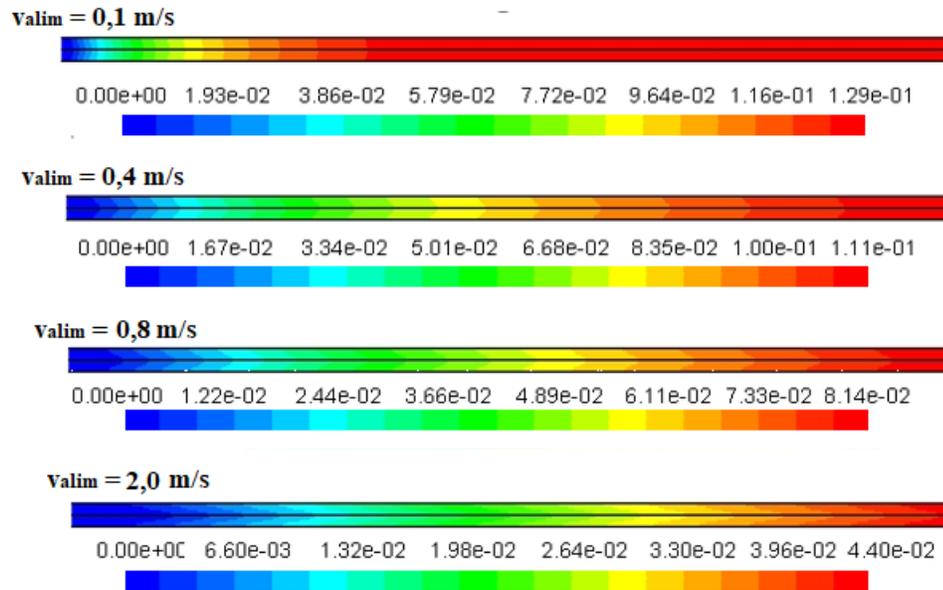


Figure V.33 : Contours de fraction massique de CO<sub>2</sub> pour différentes vitesses d'alimentation.

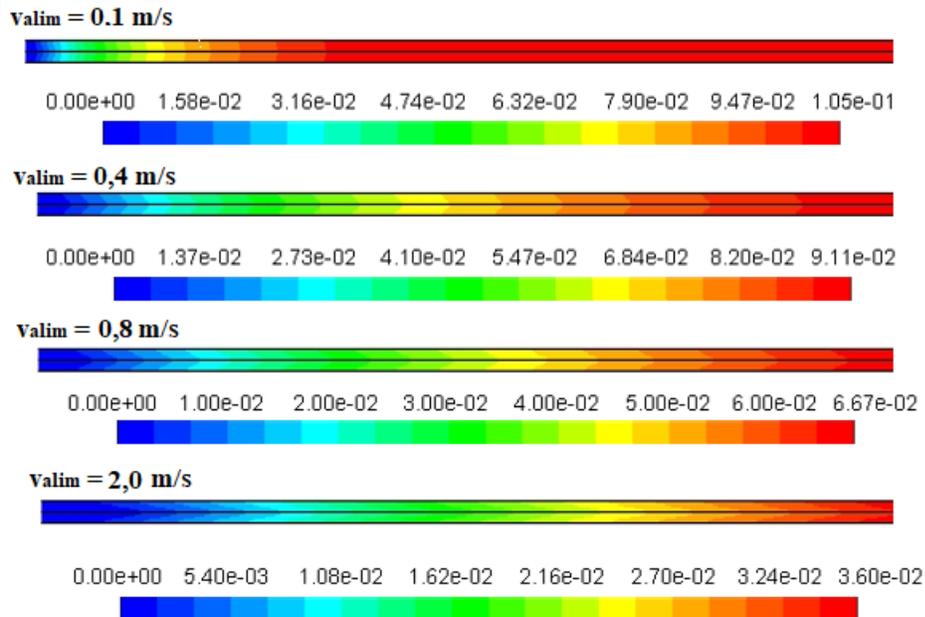


Figure V.34 : Contours de fraction massique de H<sub>2</sub>O pour différentes vitesses d'alimentation.

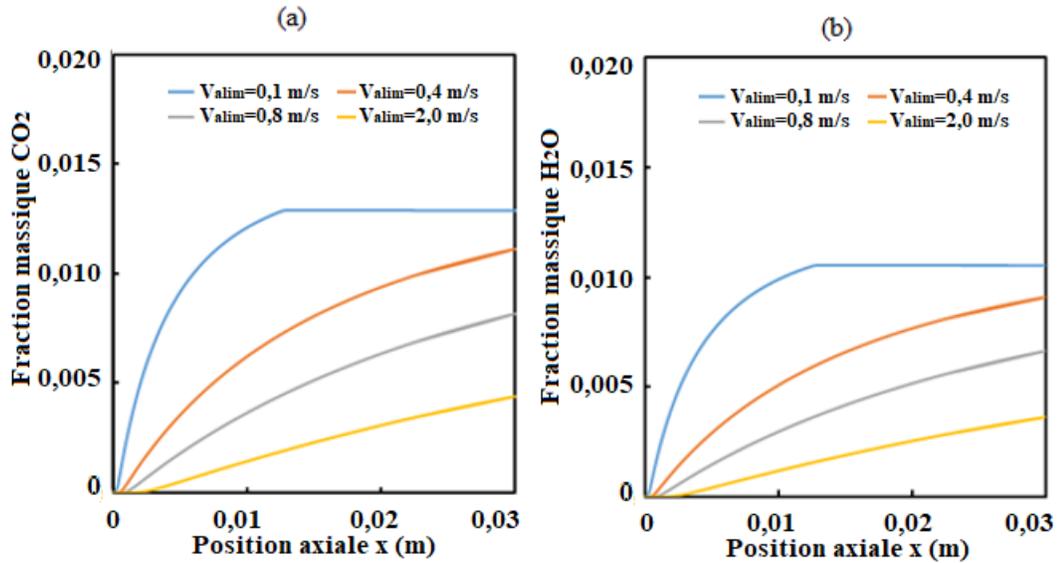


Figure V.35 : Profils de la fraction massique axiale de : a)  $x_{\text{CO}_2}$ , b)  $x_{\text{H}_2\text{O}}$ , pour différentes vitesses d'alimentation.

La figure V. 36, présentant les profils radiaux des fractions massiques des produits, à la position axiale  $x=0,001$  m et pour  $v_{\text{alim}}=0,1 ; 0,4 ; 0,8 ; 2,0$  m/s, fait apparaître que les faibles vitesses d'alimentation favorisent le déploiement de la réaction de combustion de manière radiale du centre du microcanal vers l'extrémité.

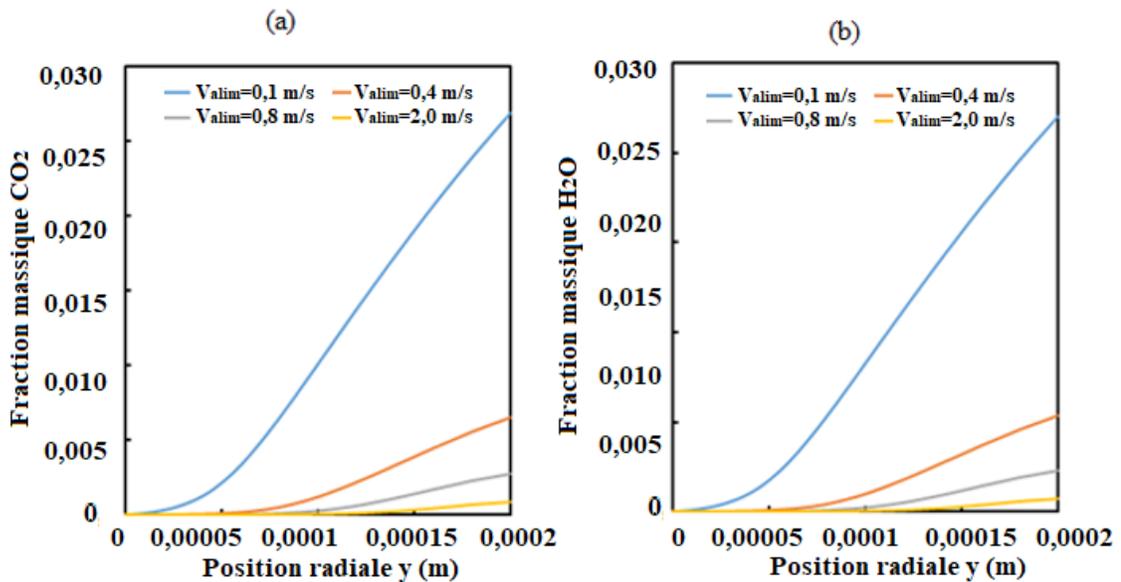


Figure V.36 : Profils radiaux des fractions massiques des produits, à la position axiale  $x=0,001$  m et pour  $v_{\text{alim}}=0,1 ; 0,4 ; 0,8 ; 2,0$  m/s. a)  $x_{\text{CO}_2}$ , b)  $x_{\text{H}_2\text{O}}$

## V.5. Combustion catalytique du méthane

### V.5.1. Description de l'étude

La présente étude a pour but la modélisation de la combustion catalytique du méthane dans un microréacteur, à l'aide de réactions sur une surface de platine. Un schéma détaillé de réaction de surface d'après Deutschmann et al. [82], est mis en œuvre.

La cinétique chimique détaillée de l'oxydation du méthane sur le platine supportée, développée par Deutschmann et al. [82], est utilisée dans le modèle cinétique chimique comme modèle hétérogène.

Deux fichiers du mécanisme CHEMKIN sont utilisés pour résoudre ce problème : l'un ayant la définition d'espèces gazeuses et l'autre utilise des définitions des espèces de surface ainsi que les réactions de surface. Les calculs sont effectués pour un mécanisme chimique détaillé comprenant 22 réactions élémentaires.

Un maillage structuré est utilisé avec 6707 nœuds (Figure V.37), avec un raffinement dans la région proche de la surface du catalyseur afin de parfaire les gradients de vitesse et de température avec plus de précision. La solution est considérée comme convergente lorsque les résidus sont inférieurs ou égaux à  $10^{-4}$  (Figure V.38).

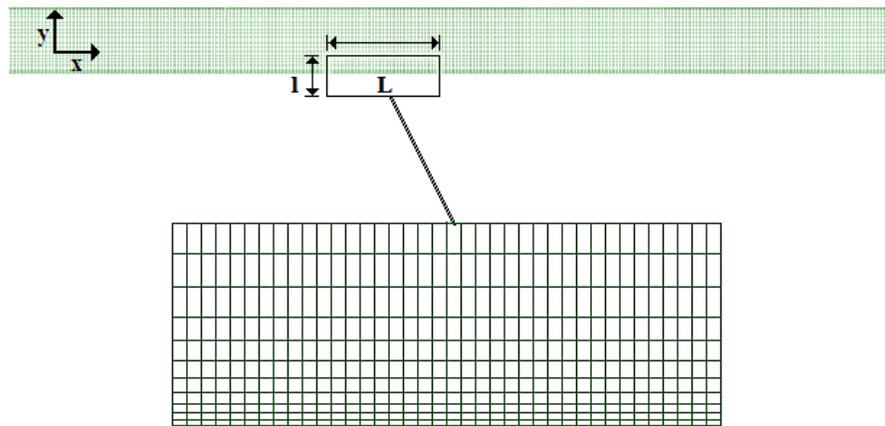


Figure V.37 : Schéma de maillage du microréacteur catalytique.

La vitesse d'écoulement est fixée à 0,8 m/s à l'entrée du microréacteur. Le système thermodynamique fonctionne à la pression atmosphérique. Les conditions les paramètres du calcul numérique sont énumérés dans le tableau (V.6).

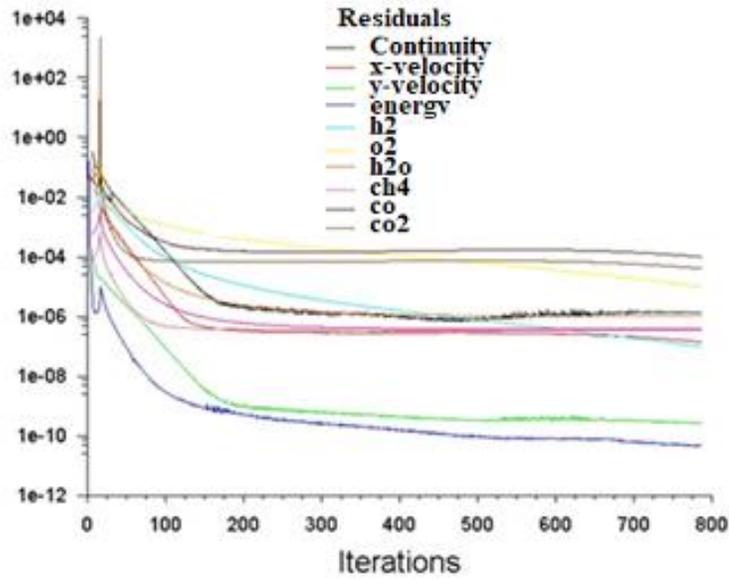


Figure V.38 : Contrôle de la Convergence des résidus.

Tableau V.6 : Paramètres de simulation

Paramètre	Propriété
Solveur	Axisymétrique
Modèles de viscosité	Laminaire
Catalyseur	Platine (Pt)
Fraction massique	$x_{CH_4} = 0.05$ , $x_{O_2} = 0.23$ , $x_{H_2} = 0.0045$
Vitesse d'entrée du gaz	0,8 m/s
Température de la paroi	800, 1000, 1100, 1290 K
Paroi entrée et sortie du catalyseur	Adiabatique

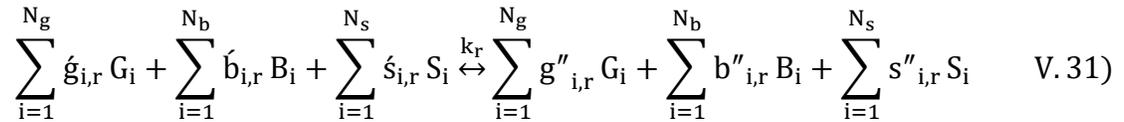
### V.5.2. Modèle mathématique

Vu que l'échelle de longueur caractéristique est encore suffisamment grande par rapport au parcours libre moyen pour le cas de combustion concerné, les descriptions classiques du continuum sont appropriées et l'écoulement réactif dans le système catalytique à petite échelle est laminaire (nombre de Reynolds faible). Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le système thermodynamique est en régime permanent.
- Le mélange gazeux est supposé se comporter qualitativement comme un gaz idéal.
- Les pertes de charge dans le microcanal sont négligeables.
- La concentration de gaz et la température sont constantes à l'entrée du microcanal.

Le logiciel CFD, FLUENT couplé à CHEMKIN a été utilisé pour effectuer les simulations. Les équations de base ont été résolues pour un écoulement réactif laminaire régulier dans le microréacteur catalytique.

Les équations de conservation de masse et de quantités de mouvement et l'équation de la conservation d'énergie (Equations V.19 à V.26) ont déjà été mentionnées dans la modélisation d'un écoulement laminaire dans la première partie. Pour compléter ce système d'équations on considère la  $i$ ème réaction de surface de la paroi écrite sous la forme générale suivante :



où :

$G_i$ ,  $B_i$  et  $S_i$  représentent respectivement les espèces en phase gazeuse, les espèces solides et les espèces adsorbées en surface (ou sur site) ;

$N_g$ ,  $N_b$  et  $N_s$  sont les nombres totaux de ces espèces ;

$\dot{g}_{i,r}$ ,  $\dot{b}_{i,r}$  et  $\dot{s}_{i,r}$  sont les coefficients stœchiométriques pour chaque espèce réactive  $i$ , et  $g''_{i,r}$ ,  $b''_{i,r}$  et  $s''_{i,r}$  ;

$b''_{i,r}$  et  $s''_{i,r}$  sont les coefficients stœchiométriques pour chaque espèce de produit  $i$ .  $k_r$  est la constante globale du taux de réaction directe.

La vitesse de la  $i$ ème réaction est :

$$R_r = k_{f,r} \left( \prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{\text{paroi}}^{\dot{n}_{i,g,r}} \right) \left( \prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{\text{paroi}}^{\dot{n}_{j,s,r}} \right) \quad (V.32)$$

La constante de vitesse directe pour la réaction  $r$  ( $k_{f,r}$ ) est calculée à l'aide de l'expression d'Arrhenius. Les réactions de l'hydrogène, de l'oxygène et du méthane sur le platine avec leurs expressions de vitesse sont présentées dans le tableau(V.7).

Le symbole Pt(s) indique un site nu de surface, et les espèces qui portent un code (s) sont adsorbées à la surface catalytique. La densité de sites de la surface du platine est de  $2,72 \times 10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>.

Tableau V.7 : Mécanisme de réaction de surface sur le platine.

Reactions	A (mol.cm.s)	E <sub>a</sub> (J/mol)
$H_2 + 2Pt(S) \rightarrow 2H(S)$	4.45 e+10	0
$2H(S) \rightarrow H_2 + 2Pt(S)$	3.70e+21	67400
$O_2 + 2Pt(S) \rightarrow 2O(S)$	1.80e+21	0
$O_2 + 2Pt(S) \rightarrow 2O(S)$	0.023	0
$2O(S) \rightarrow O_2 + 2Pt(S)$	3.70e+21	213200
$H_2O + Pt(S) \rightarrow H_2O(S)$		
$H_2O(S) \rightarrow H_2O + Pt(S)$	1.0e+13	40300
$OH + Pt(S) \rightarrow OH(S)$		
$OH(S) \rightarrow OH + Pt(S)$	1.0e+13	192800
$H(S) + O(S) \rightarrow OH(S) + Pt(S)$	3.70e+21	11500
$H(S) + OH(S) \rightarrow$	3.70e+21	17400
$OH(S) + OH(S) \rightarrow H_2O(S) + O(S)$	3.70e+21	48200
$CO + Pt(S) \rightarrow CO(S)$	1.61e+20	0
$CO(S) \rightarrow CO + Pt(S)$	1.00e+13	125500
$CO_2(S) \rightarrow CO_2 + Pt(S)$	1.00e+13	20500
$CO(S) + O(S) \rightarrow CO_2(S) + Pt(S)$	3.70e+21	105000
$CH_4 + 2Pt(S) \rightarrow CH_3(S) + H(S)$	4.63e+20	0
$CH_3(S) + Pt(S) \rightarrow CH_2(S) + H(S)$	3.70e+21	20000
$CH_2(S) + Pt(S) \rightarrow CH(S) + H(S)$	3.70e+21	20000
$CH(S) + Pt(S) \rightarrow C(S) + H(S)$	3.70e+21	20000
$C(S) + O(S) \rightarrow CO(S) + Pt(S)$	3.70e+21	62800
$C(S) + Pt(S) \rightarrow C(S) + O(S)$	1.00e+18	184000

### V.5.3. Résultats de simulation

#### V.5.3.1. Profils et contours de vitesses

La figure V.39 présente le contour des vitesses, et illustre qu'au centre du microcanal les vitesses sont les plus importantes et s'amenuisent progressivement vers les parois.

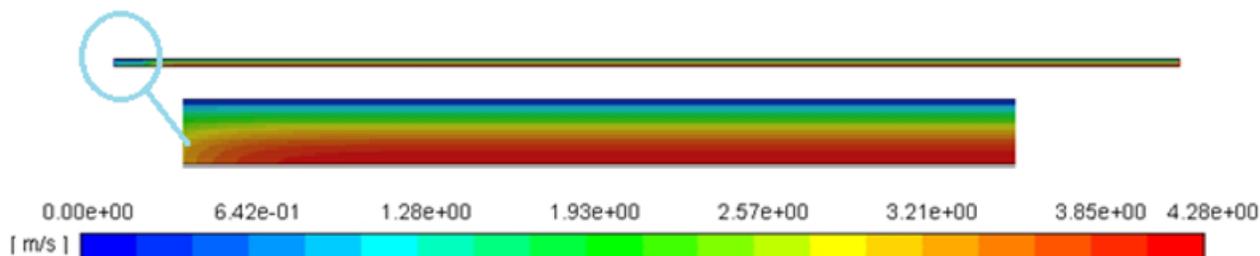


Figure. V.39 : Contour de vitesses radiales.

Les profils de vitesses radiales représentés par la figure V.40 indiquent un écoulement laminaire pour toutes les températures testées. Le profil de vitesse est parabolique où la vitesse est maximale au centre du canal et diminue vers la paroi, pour finalement atteindre zéro à la surface des parois du microréacteur.

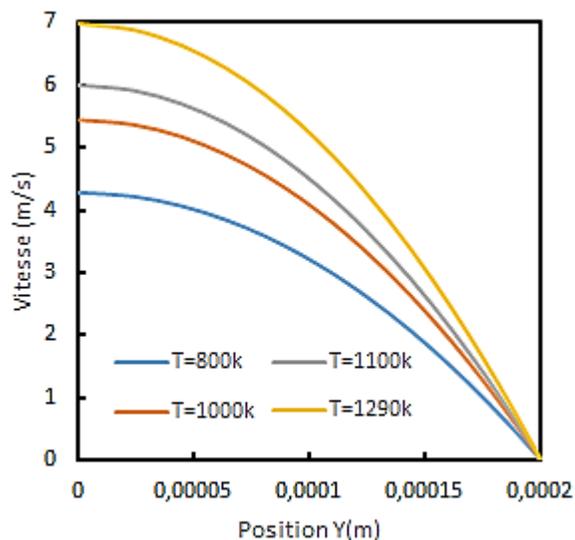


Figure. V.40 : Profils de vitesses radiales pour différentes températures.

### V.5.3.2. Evolution de la température

La figure V.41 représente le contour de température, obtenu le long du microréacteur, par simulation pour la température de fonctionnement de catalyseur  $T=800$  K. La température varie à travers le microréacteur, des gradients de température changent de manière significative à proximité de la région de réaction. Lorsque le mélange de méthane-air réactif atteint le catalyseur, les réactions de combustion sont activées et dégagent de la chaleur, augmentant ainsi la température progressivement pour atteindre une valeur maximale.

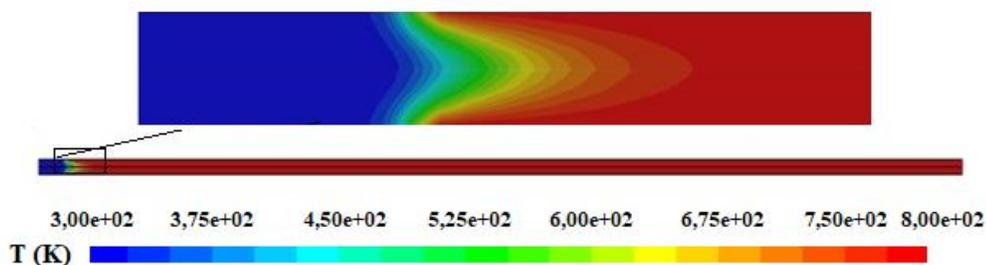


Figure. V.41 : Contour de température pour  $T = 800$  K.

La figure V.42 montre la répartition de la température axiale le long du microréacteur catalytique pour les différentes températures de fonctionnement du catalyseur. On remarque une augmentation rapide du gradient de température après la région d'entrée du catalyseur. La température augmente jusqu'à ce qu'une valeur maximale soit atteinte, pour demeurer ensuite constante et uniforme le long du microréacteur.

La température atteint la valeur maximale 800 K à partir de la position  $x=0,003$  m. Cette situation est analogue pour les températures plus élevées telles que 1100 K et 1290 K et l'augmentation se produit également dans la zone proche de l'entrée du catalyseur.

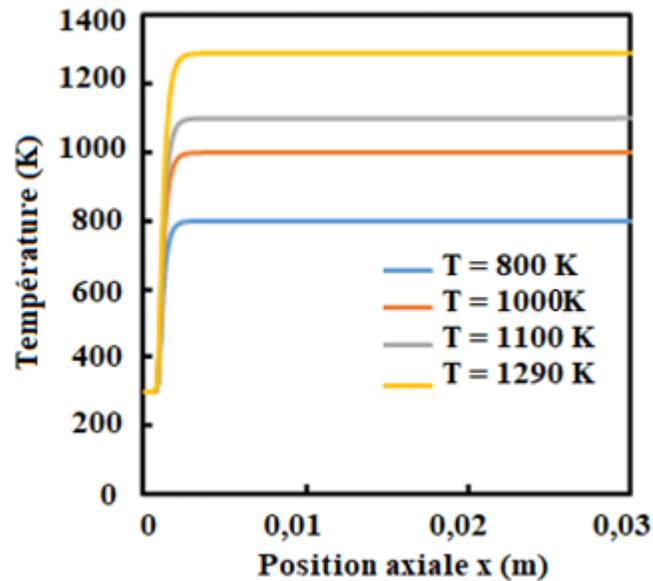


Figure. V.42 : Profils de températures axiales pour différentes Températures de fonctionnement.

La distribution radiale de la température à différentes positions axiales à  $T=1290$  K, présentée sur la figure V.43, montre clairement que la température dans la région amont du catalyseur demeure inchangée (300 K), après la température augmente progressivement jusqu'à atteindre les valeurs maximales et reste ensuite constante jusqu'à la sortie du microréacteur. Ceci est confirmé par le profil présenté sur la figure V.44. a.

Sur la figure (V.44.a), on observe que la température augmente progressivement avec la position. Cela s'explique par le fait que la combustion du méthane est une réaction exothermique. On remarque que pour la température de fonctionnement 800 K, la température atteint 800 K à  $x=0,0009$  m, et pour des températures de fonctionnement 1000 K, 1100 K, 1290 K, les températures atteintes sont 663 K, 715 K, 812 K respectivement.

La température maximale est atteinte à une position axiale  $x$  d'environ 0,0008 m. Cette position correspond à la zone où la réaction de combustion est la plus intense. La température demeure constante jusqu'à la sortie de la zone catalytique comme le montre la figure V.44.b.

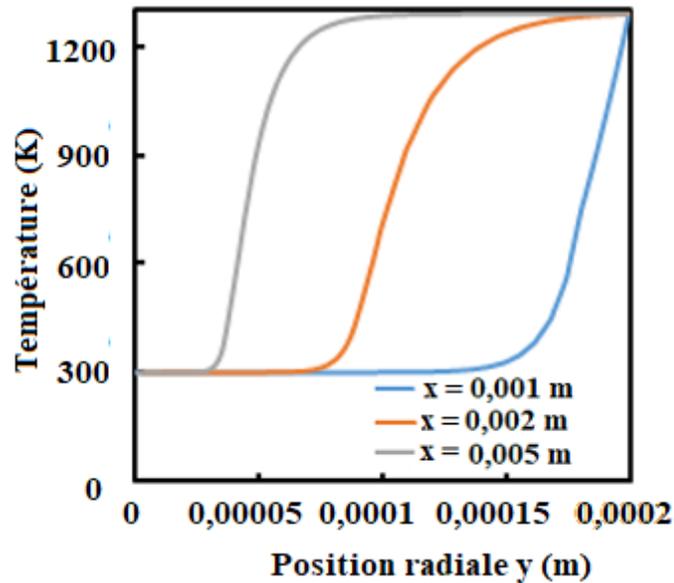


Figure. V.43 : Profils de températures radiales pour différentes positions axiales  
Pour  $T = 1290$  K

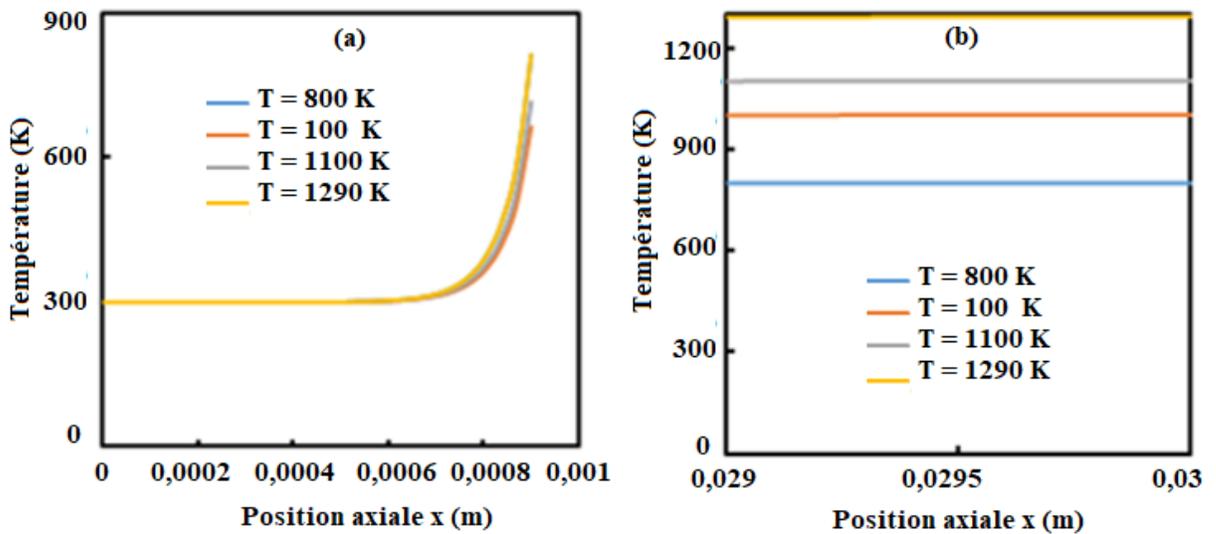


Figure V.44 : Profils de températures : a) entrée catalyseur, b) sortie catalyseur, pour différentes températures de fonctionnement.

### V.5.3.3. Evolution de la fraction massique

La figure V.45 présentant le contour de la fraction massique de  $\text{CH}_4$  met en évidence que ce contour est cohérent avec celui de température, et il est évident que dans les régions où la température est intense et la combustion plus complète, la plus grande la fraction de méthane est convertie comme le confirme le contour.

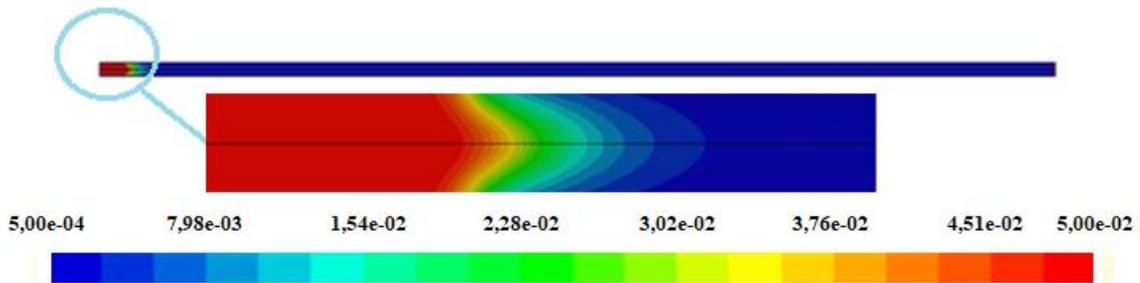


Figure V.45 : Contour de la fraction massique du méthane.  
(Pour la température de fonctionnement de 1290 K)

D'après les profils représentés sur les figures V.46.a et V.46.b, on observe que les fractions massiques de méthane et d'oxygène diminuent progressivement avec la position. Étant donné que le méthane réagit à la surface du catalyseur pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau, la position de cette diminution coïncide exactement avec le point où la température la plus élevée est atteinte, c'est-à-dire à  $x = 0,0008$  m.

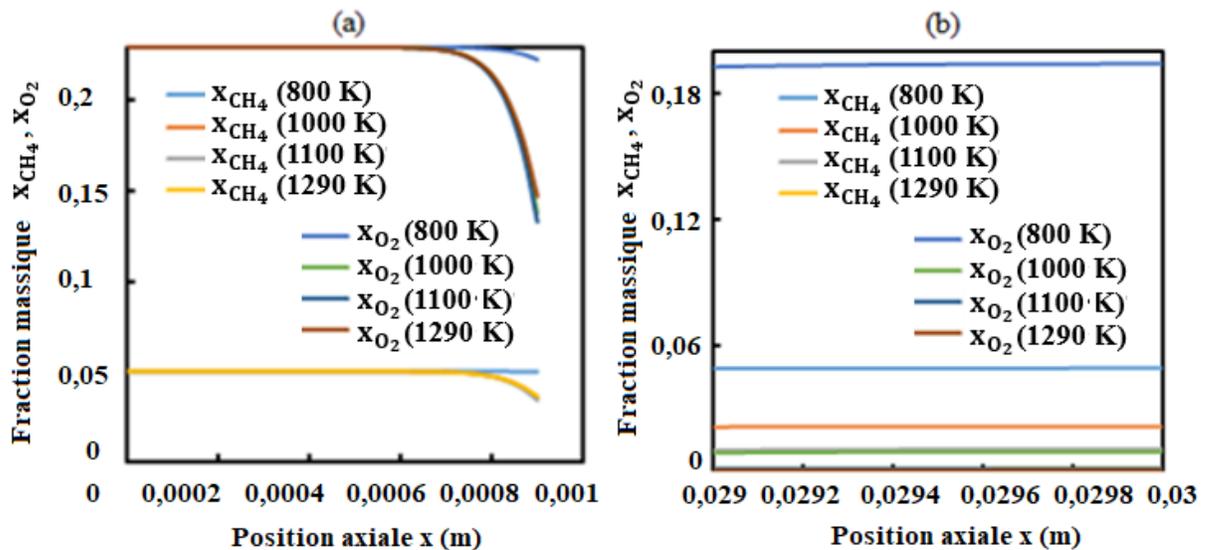


Figure V.46 : Profils de la fraction massique des réactifs pour différentes températures de fonctionnement : a) Entrée du catalyseur, b) Sortie du catalyseur.

Les profils des fractions massiques axiales de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , présentés sur la figure V.47, produites lors de la réaction l'oxydation catalytique du méthane, varient généralement de manière corrélative avec la température.

Plus la température est élevée, plus les fractions massiques produites sont élevées. La fraction massique de  $\text{CO}_2$  atteint 0,067 à la sortie du microréacteur pour  $T=1290\text{ K}$  et celle de  $\text{H}_2\text{O}$  atteint 0,14.

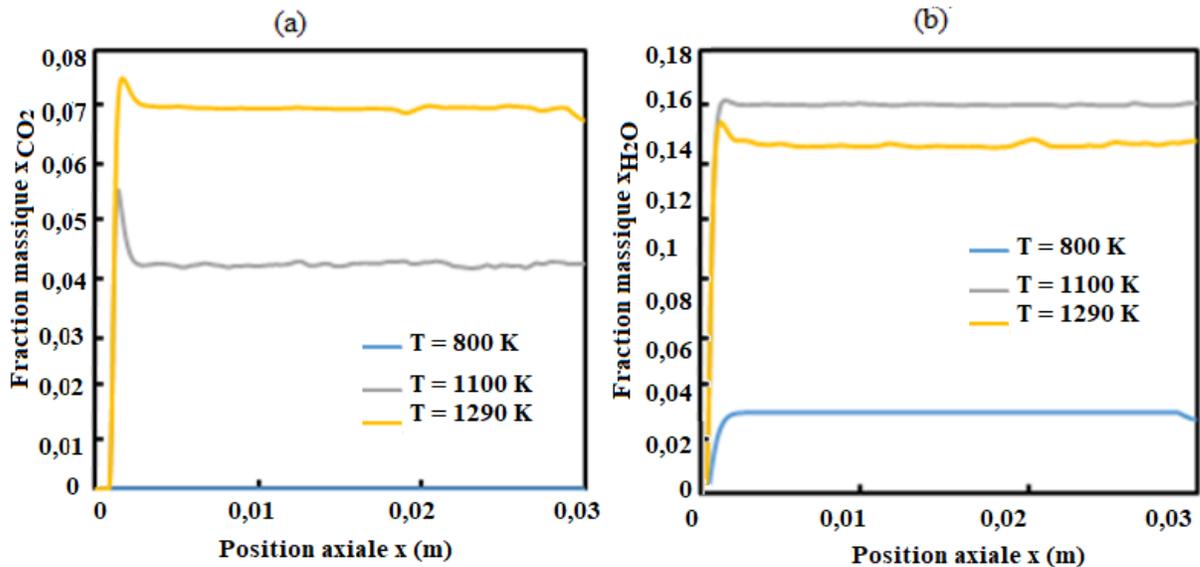


Figure V.47 : Profils des fractions massiques axiales des produits de la réaction. a)  $x_{\text{CO}_2}$ , b)  $x_{\text{H}_2\text{O}}$ , pour différentes températures de fonctionnement.

La figure V.48.a, montre que la valeur de la fraction massique de  $\text{CO}$  est proche de zéro à l'entrée du catalyseur et commence à augmenter jusqu'à atteindre des valeurs maximales à la sortie du catalyseur, comme le montre la figure V.48.b. Les valeurs maximales relevées indiquent :  $x_{\text{CO}}=0,002$  pour la température 800 K et 0,061 pour la température 1100 K. Cette augmentation est due à la combustion plus complète du méthane à des températures plus élevées.

La fraction massique de  $\text{CO}$  obtenue augmente avec l'augmentation de la température de fonctionnement. Cette évolution indique que les températures élevées favorisent la formation du monoxyde de carbone. En définitive, l'augmentation de la conversion du méthane entraîne une augmentation de la production du monoxyde de carbone.

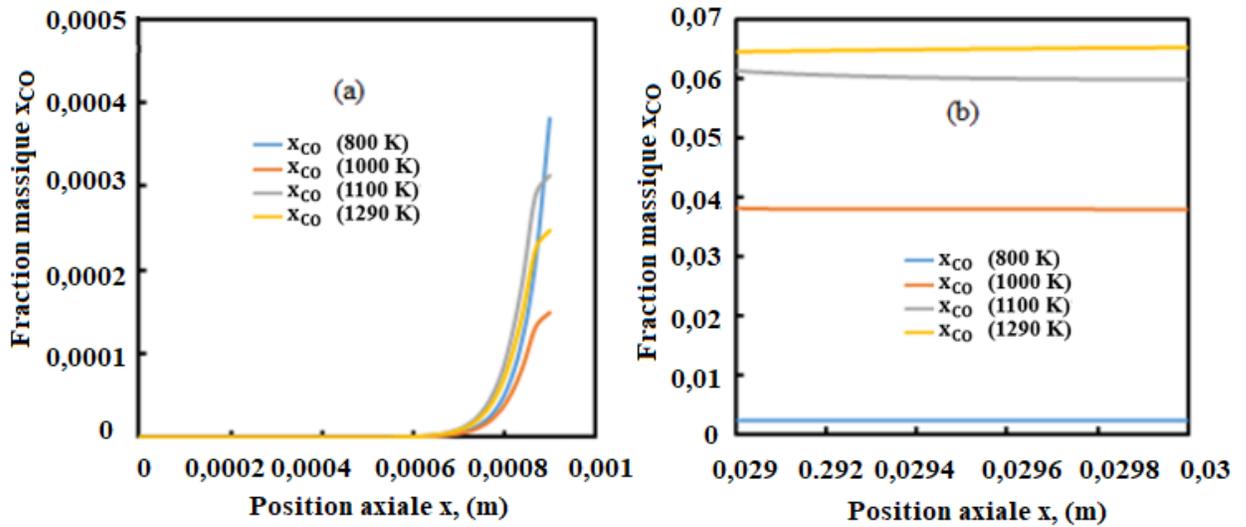


Figure V.48 : Profils de la fraction massique de CO pour différentes températures.  
(a) Entrée du catalyseur, b) Sortie du catalyseur).

La figure V.49 représentant la conversion du  $CH_4$  en fonction de la température montre que la combustion catalytique du méthane est favorisée par les hautes températures. Pour des températures de 1000 K, 1100 K et 1290 K, des conversions de 65,8 %, 81,4 et 99 % ont été enregistrées.

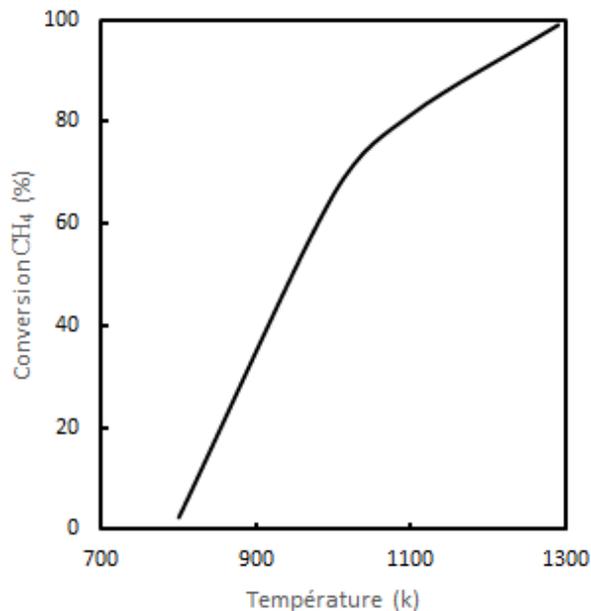


Figure V.49 : Conversion du méthane en fonction de la température.

## V.6. Comparaison des résultats de simulation avec les travaux antérieurs

Pour la comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs, nous avons utilisé une approche similaire à celle qui a été explicitée et développée lors de l'étude de la réaction en phase liquide, dans le chapitre IV. Nous décrivons, ci-dessous, les différentes étapes utilisées :

1. Recherche de travaux antérieurs pertinents dans le domaine de la simulation de la réaction d'oxydation du méthane et qui sont similaires et/ou directement liés aux cas que nous étudions.
2. Mise en évidence des résultats des travaux antérieurs en tenant compte, des données numériques, des résultats expérimentaux et de simulation décrits par les courbes illustrant les résultats expérimentaux et de simulation, des tendances, des performances comme le degré de conversion des produits de réaction.
3. Identification et définition des critères de comparaison spécifiques à la nature de la réaction considérée, c'est-à-dire l'oxydation du méthane en présence de l'air. Il s'agit d'une réaction en phase gazeuse.
4. Nous avons considéré des critères de comparaison, tels que : les vitesses d'alimentation, les catalyseurs utilisés, les modèles de viscosité, les températures opératoires, ainsi que les tendances générales d'évolution des profils de vitesse, de température et de fraction massique ainsi que degré de conversion des réactifs.
5. Ensuite, nous comparons les données de simulation de notre travail avec les travaux antérieurs et nous discutons des similitudes et des différences en tenant compte des différences de certaines conditions expérimentales, car il n'est toujours possible d'avoir des conditions opératoires entièrement semblables, en en tenant compte également des types de réacteurs utilisés et des modes de fonctionnement.
6. La dernière étape a consisté à la comparaison proprement dite et considérée comme l'étape de validation qui reste encore qualitative. Nous avons relevé des similitudes avérées, notamment dans l'évolution des taux de conversion avec les temps de résidence et dans les tendances générales de l'évolution des températures.

### V.6.1. Comparaison avec les travaux de B. Murali [83], selon le modèle de turbulence k-ε

L'analyse des résultats de simulation sur la combustion de méthane dans un microréacteur par le modèle de turbulence k-ε, avec celles présentées dans une étude de la combustion prémélangé CH<sub>4</sub>-air dans les micro-chambres dans un tube cylindrique de 1 mm de diamètre d'entrée avec le même modèle [83], fait apparaître des similitudes dans les contours de températures.

Il est à noter, d'après les deux études, qu'à mesure que la vitesse d'entrée augmente, la flamme est soufflée plus en aval de la micro-combustion. (Tableau V.8).

Pour une vitesse d'entrée de 0,8 m/s, la température atteinte à la sortie du microréacteur dans notre étude était de 1420 K, alors que la température dans l'étude comparative est plus élevée (1729 K) ; cette dissemblance dans la température serait due au diamètre hydraulique du microréacteur qui est cinq (5) fois plus grand que celui de notre étude (Figure V.50).

Tableau V.8. : Comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [83]

Auteurs	Dimensions		Modèle géométrique	Modèle de viscosité	Conditions			
	L (mm)	d (μm)			T(k)	V <sub>entrée</sub> (m/s)	x <sub>CH<sub>4</sub></sub>	φ
Ce travail	30	200	Axisymétrique	Turbulence (k-ε)	300	0,3-1	0.05	1
B. Murali [83]	10	1000	Axisymétrique	Turbulence (k-ε)	300	0,3-1	0.034	0.6

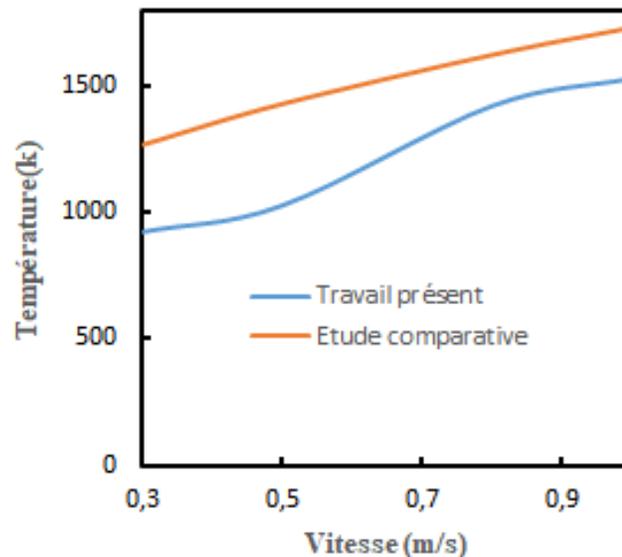


Figure V.50 : Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [1]

## V.6.2. Comparaison des résultats de simulation de la combustion catalytique du méthane

### V.6.2.1. comparaison avec les travaux de Y. Yunfei [84]

Les résultats de simulation obtenus lors de notre étude de la combustion catalytique du méthane dans un microréacteur sont cohérents avec les résultats obtenus sur la combustion catalytique à micro-échelle (micro-combusteur) à base de platine menée par Yunfei Yan et al [84].

Les simulations ont été réalisées dans des conditions similaires, notamment la pression, l'écoulement laminaire, la température et la vitesse d'entrée (Tableau V.9). Les résultats de la simulation sont en bon accord avec les résultats de l'étude comparative, ce qui est clairement visible à travers les contours de vitesse, indiquant une forte similitude entre les deux travaux. La vitesse dans le micro-combusteur augmente rapidement de 2 m/s à 8 m/s dans la zone de réaction lorsque la vitesse d'entrée passe de 0,3 m/s à 1,1 m/s, en revanche la vitesse dans le microréacteur de notre étude augmente de 1,60 m/s à 6m/s dans la zone de réaction pour les mêmes vitesses d'entrée testées. L'évolution de la fraction massique de méthane dans les deux domaines de calculs numériques est similaire. La figure V.51 présentant les profils de conversion selon notre étude et l'étude de comparaison [2], illustre clairement cette similitude de résultats.

Tableau V.9 : Comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [2]

Auteurs	Dimensions		Catalyseur	Modèle de viscosité	Mécanisme utilise	Conditions aux limites		
	L (mm)	d ( $\mu\text{m}$ )				T(K)	Re	$x_{\text{CH}_4}$
Ce travail	30	200	Platine	Laminaire	Deutschmann	300	<200	0.05
Y. Yunfei et al [84]	21	500	Platine	Laminaire	Deutschmann	300	<200	0.045

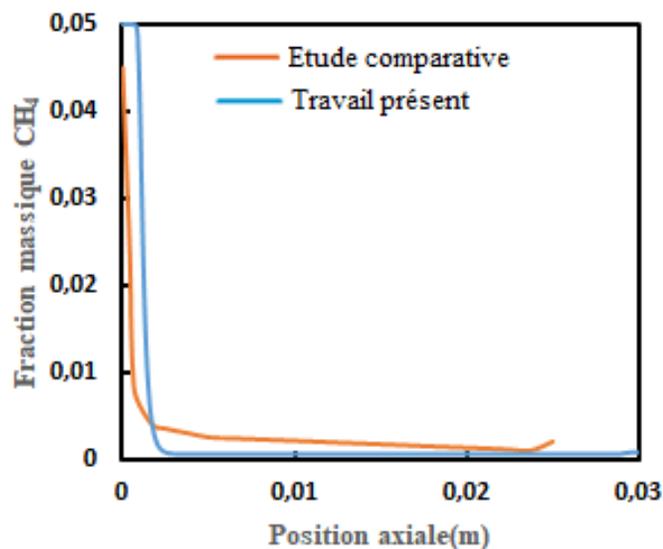


Figure V.51 : Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [84]

### V.6.2.2 Comparaison avec les travaux de A. Mahammedi [85]

Dans cette partie, nous comparons nos résultats de simulation avec une étude de combustion catalytique du méthane dans un canal de 60 mm de long et 900  $\mu\text{m}$  de diamètre [85]. Les deux simulations utilisent le modèle de solveur axisymétrique. Le tableau (V.10) montre la similitude des conditions de simulation pour la combustion catalytique de prémélange méthane-air pour les deux études.

Les résultats de la comparaison des résultats de simulation, présentés sur le tableau V.10, apparaissent assez identiques. Les profils de la fraction massique du méthane pour les deux travaux sont très semblables. L'évolution axiale de la fraction massique de  $\text{CH}_4$ , présentée sur la figure V.52, varie de la même manière pour les deux profils. Pour la même vitesse d'entrée (0,8 m/s), une conversion complète du méthane a été obtenue à la même température 1290 K (Figure V.53).

Tableau V.10 : Comparaison des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [85]

Auteur	Dimensions		Catalyseur	Mécanisme Utilisé	Conditions aux limites				Conversion (%)
	L (mm)	d ( $\mu\text{m}$ )			Temp. paroi Catal. (K)	$v_{\text{entrée}}$ (m/s)	$x_{\text{H}_2}$	$x_{\text{CH}_4}$	
Ce travail	30	200	Pt	Deutschmann	1290	0,8	0,045	0,050	99
A. Mahammedi [3]	2L	4,5d	Pt	Deutschmann	1290	0,8	0,045	0,055	100

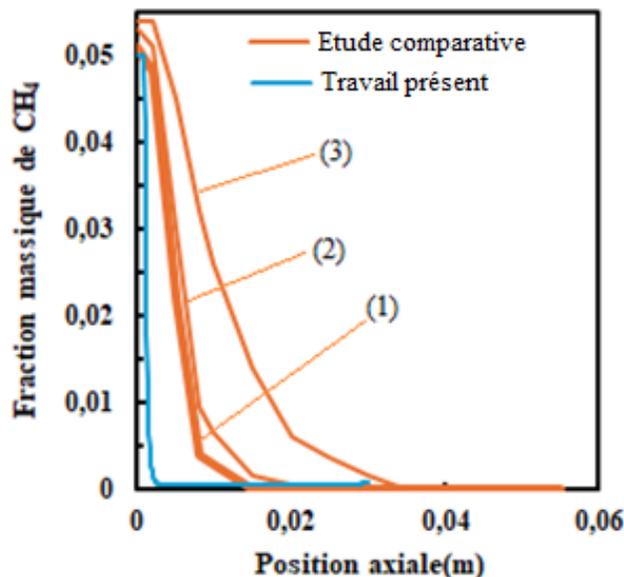


Figure V.52 : Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [85] : Evolution axiale de la fraction massique du méthane. 1)  $v=0.6\text{m/s}$ , 2)  $v=0.8\text{m/s}$  et 3)  $v=1.7\text{m/s}$ .

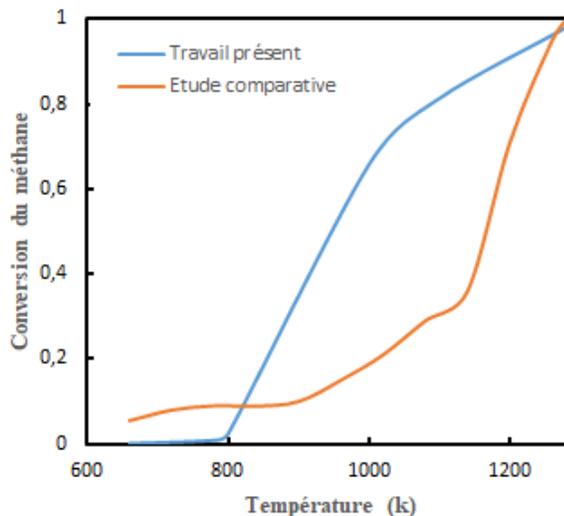


Figure V.53 : Etude comparative des résultats de simulation avec des travaux antérieurs [85] : Conversion du méthane.

### V.6.3. Comparaison générale des résultats de simulation avec des travaux antérieurs.

Sur le tableau V.11, nous avons répertorié et présenté nos résultats de simulation, pour différentes conditions opératoires. Sur le même tableau et en utilisant des critères de comparaison relatifs aux modèles de simulation et aux conditions expérimentales (rapports des flux d'alimentation, nature du catalyseur et les températures d'entrée), nous avons classé les données relatives aux résultats de simulation et expérimentales de différentes études portant sur la réaction d'oxydation du méthane en microréacteurs et en réacteur conventionnels.

Il est nécessaire de noter qu'une comparaison générale des tendances et des résultats de simulations de réactions chimiques en microcanal par rapport à des travaux antérieurs, est tributaire du système chimique étudié, des conditions expérimentales, et des détails de la simulation. Il faut rappeler que lors de cette comparaison, il faut tenir compte d'un certain nombre de facteurs tels que : l'échelle de la réaction en microcanal, les effets de surface et de paroi qui sont prépondérants en microréacteur, et la spécificité des phénomènes de transport, ainsi que les approches de modélisation numériques et des simulations.

En résumé, lors de la comparaison des résultats de simulation spécifiques avec des travaux antérieurs, il est important de considérer la spécificité du système étudié, les conditions expérimentales, et les détails de la simulation. Les tendances générales peuvent ainsi varier en fonction de ces facteurs, et une analyse approfondie est nécessaire pour interpréter correctement les résultats

Les résultats de comparaison montrent, de manière générale, que les tendances d'évolution de la température et du degré de conversion des réactifs de nos résultats de simulation sont cohérentes avec les différents résultats expérimentaux et de simulation et certaines dissemblances constatées, peuvent s'expliquer avec les différences dans les conditions expérimentales.

Tableau V.11 : Comparaison des résultats expérimentaux et des prédictions de simulation

	Catalyseur	Réactifs Flux O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	V <sub>input</sub> (m.s <sup>-1</sup> )	Température (°C)		Fractions massiques atteintes	Conversion (%)	Référence		
				Entrée	Sortie					
Model de Turbulence k-ε			0,4			CO <sub>2</sub> : 0,255 H <sub>2</sub> O : 0,255				
			0,8			1129			CO <sub>2</sub> : 0,190 H <sub>2</sub> O : 0,190	O <sub>2</sub> : 86,6 CH <sub>4</sub> : 100
			2,0			1420			CO <sub>2</sub> : 0,150 H <sub>2</sub> O : 0,150	
			3,0						CO <sub>2</sub> : 0,148 H <sub>2</sub> O : 0,148	
Laminaire		2 : 1		300		CH <sub>4</sub> : 0,008 O <sub>2</sub> : 0,070	CH <sub>4</sub> : 80,2	Ce travail		
						0,8	1300		CH <sub>4</sub> : 0,021 O <sub>2</sub> : 0,120	CH <sub>4</sub> : 59,5
						2,0	1300		CH <sub>4</sub> : 0,035 O <sub>2</sub> : 0,0165	CH <sub>4</sub> : 32,5
						3,0	1300			
Combustion catalytique	Pt					CO <sub>2</sub> : 0 H <sub>2</sub> O : 0,03	CH <sub>4</sub> : 2,0			
						CO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O :	CH <sub>4</sub> : 62,5			
						CO <sub>2</sub> : 0,04 H <sub>2</sub> O : 0,16	CH <sub>4</sub> : 80,5			
						CO <sub>2</sub> : 0,07 H <sub>2</sub> O : 0,15	CH <sub>4</sub> : 98,5			
Résultats Expérimentaux (Lit fixe)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 : 1	200 ml/min (id = 5mm)	350	425		CH <sub>4</sub> : 1,8-13,7	[39]		
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 : 1		350	500		CH <sub>4</sub> : 0-28			
Résultats Expérimentaux (Réacteur continu)	Pd			290	480		CH <sub>4</sub> : 5-80	[86]		
	Pd	10-7		350	500		CH <sub>4</sub> : < 30	[87]		
	Pt	2 : 1			450		CH <sub>4</sub> : < 10	[88]		
Résultats Expérimentaux (Réacteur continu)	Sans	2,6-14,4 (Calculées)	3,69-5,72 (Calculées)	300-340			CH <sub>4</sub> : 3,69-9,56	[89]		

## V.7. Conclusion

L'étude de la combustion du méthane dans le microréacteur a d'abord été réalisée selon deux modèles : le modèle laminaire et le modèle turbulent k- $\epsilon$ . Ces deux modèles sont communément utilisés en ingénierie pour simuler les processus de combustion. L'approche choisie dépend des caractéristiques du système. Dans le cas où la réaction est réalisée dans un microréacteur, les effets de la taille réduite du réacteur et des effets d'échelle concernant le rapport volume/surface peuvent influencer le choix du modèle. Le modèle laminaire est approprié si les échelles de turbulence sont négligeables, tandis que le modèle turbulent k-epsilon serait nécessaire si la turbulence a un impact significatif sur la combustion à l'échelle micrométrique. Cette étude de la combustion du méthane a été réalisée à l'aide de la dynamique des fluides numérique (CFD).

L'évolution des profils des vitesses radiales est caractérisée distinctement par des profils de forme parabolique pour la combustion laminaire. Les profils de vitesse dans une flamme turbulente sont caractérisés par des fluctuations importantes de la vitesse du fluide, avec des zones de turbulence caractérisée par des sommets de vitesses en amont du microréacteur. La vitesse devient plus uniforme à la sortie du microréacteur et les profils se rapprochent alors de la forme parabolique.

Les contours de vitesses obtenue par simulation pour le modèle turbulent apparaissent sous forme de flamme, en revanche ceux du modèle laminaire sont uniformes et traduisant un écoulement laminaire à travers le microréacteur.

La combustion du prémélange selon le modèle laminaire se caractérise par une propagation régulière de la flamme. La vitesse de flamme est relativement faible est et contrôlée par la diffusion du mélange de carburant et d'oxygène. La flamme est mince, avec une zone de réaction bien définie.

En revanche, dans le cas du modèle turbulent, la flamme est plus étendue et avec une propagation plus intense. Pour ce même modèle turbulent et en introduisant le modèle Eddy-Dissipation (EDM) pour prédire les interactions entre la cinétique chimique et la turbulence, les résultats de simulation indiquent une conversion complète du méthane en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, et ce, même pour des faibles vitesses d'alimentation Ce qui peut être dû à l'intensité de la turbulence introduite par ce modèle.

En effet, la turbulence favorise le mélange ce qui augmente le taux de réaction et par conséquent. Ceci est traduit par l'augmentation des vitesses dans la zone de réaction, car on a enregistré des valeurs élevées telles que 4 m/s pour une vitesse d'alimentation  $v_{\text{alim}}=0,8$  m/s et  $v_{\text{alim}}=20$  m/s pour la  $v_{\text{alim}}= 5$

m/s. Les vitesses enregistrées dans la zone de réaction sont moins élevées dans le cas du modèle laminaire.

Les températures enregistrées lors des simulations par le modèle de turbulence sont très élevées et leur évolution se caractérise par des pics qui sont plus prononcées dans la zone de réaction. Par contre, pour le modèle laminaire, l'évolution des profils de température est plus uniforme. L'évolution de la température montre une concordance avec les résultats de conversion du méthane et avec le caractère exothermique de la réaction de combustion.

En résumé on peut conclure que les simulations par les deux modèles ont un impact significatif sur la structure de la flamme et la température ainsi que le comportement du flux réactionnel à travers le domaine de calcul numérique. Les caractéristiques des microréacteurs, plus particulièrement leur taille réduite, les rendent sensibles à des conditions ayant un impact important sur le processus de combustion dans ces microsystèmes

Après l'étude de la combustion du méthane par les modèles laminaire et turbulent, la combustion catalytique du méthane dans un microréacteur a été envisagée et étudiée également par CFD par la modélisation de la réaction d'oxydation catalytique du prémélange méthane-air sur une surface de platine.

Selon les résultats obtenus, notamment ceux concernant l'évolution de la température par rapport aux conditions de fonctionnement du catalyseur et les résultats sur la conversion du méthane, il s'est avéré que la mise en œuvre de cette réaction dans le microsystème étudié est réalisable.

Les résultats obtenus indiquent une bonne concordance entre les profils de température et ceux des fractions massiques des espèces. Une conversion maximale du méthane a été obtenue à la même position qui correspond à la zone où la réaction de combustion est la plus intense.

La fraction de CO produite à travers le microréacteur est affectée par la température de fonctionnement du catalyseur. En général, les résultats de simulation montrent que la température du catalyseur est plus élevée à l'entrée de la paroi catalyseur en raison de la réaction exothermique qui s'y produit. Lorsque les réactifs atteignent la surface catalytique, où se déroulent les réactions chimiques, de l'énergie thermique est libérée ce qui engendre l'élévation de la température du catalyseur et favorise la combustion du méthane. La combustion catalytique du méthane est favorisée par les hautes températures.

Les résultats obtenus permettront dans l'avenir d'étudier le comportement de la réaction catalytique du méthane dans les microréacteurs, en étudiant l'effet d'autres facteurs tels que le rapport méthane/oxygène, le débit et la pression, afin de déterminer les conditions optimales de travail pour ce type de réactions dans les microsystèmes.

## Références

- [1] S&P Global, Commodity insight1, Remote Gas Strategies (2005). <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/chemical-technology-pep-reviews-remote-gas-strategies-2005.html> (09/10/2023, 18:46)
- [2] Jack H. Lunsford Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catalysis Today* 63 (2000) 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
- [3] David J. Willock,, Qian He, Mark J. Howard, Richard J. Lewis, Guodong Qi, Stuart H. Taylor, Jun Xu, Don Bethell, Christopher J. Kiely, and Graham J. Hutchings, Methane Oxidation to Methanol, *Chem. Rev.* 2023, 123, 9, 6359–6411. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00439>
- [4] Cordis, EU research results. <https://cordis.europa.eu/article/id/33538-feasible-use-of-methane-as-a-raw-material/fr>
- [5] Jack H. Lunsford Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catalysis Today* 63 (2000) 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
- [6] J.A. Lercher, J.H. Bitter, A.G. Steghuis, J.G. Van Ommen, K. Seshan, in: F.J.J.G. Janssen, R.A. van Santen (Eds.), *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, London, 1999, pp. 103–126.
- [7] M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335.
- [8] D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 132 (1991) 117.
- [9] Solleil-Synchrotron. <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/actualites/alternative-pour-produire-des-hydrocarbures-la-reaction-de-fischer-tropsch> (24/08/2023/00-07)

- [10] Internal Report, The Royal Dutch Shell Group, Shell Research and Technology Center, Amsterdam, 1999.
- [11] R. Guettel, U. Kunz, T. Turek, Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis, Volume 31, Issue 5, Special Issue: Change of raw materials, May, 2008, Pages 746-754. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800023>
- [12] K. Otsuka, I. Yamanaka, Y. Wang, Stud. Surf. Sci. Catal. 119, (1998) 15.
- [13] R.A. Periana, D.J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, Science 280 (1998) 560.
- [14] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Mezzapica, Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1998) 551.
- [15] H. Mimoun, A. Robine, S. Bonnaudet, C.J. Cameron, Appl. Catal. 58 (1990) 269.
- [16] X. Fang, S. Li, J. Lin, J. Gu, D. Yang, J. Mol. Catal. (China) 6 (1992) 427.
- [17] S. Pak, P. Qiu, J.H. Lunsford, J. Catal. 179 (1998) 222.
- [18] D. Schweer, L. Mleczko, M. Baerns, Catal. Today 21 (1994) 357.
- [19] P. Qiu, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, Catal. Lett. 48 (1997) 11.
- [20] S. Pak, J.H. Lunsford, Appl. Catal. A 168 (1998) 131.
- [21] "Lumber Company Locates Kilns at Landfill to Use Methane – Energy Manager Today" Energy Manager Today. September 23, 2015. Archived from the original on July 9, 2019. Retrieved March 11, 2016.
- [22] Cornell, Clayton B. (April 29, 2008). "Natural Gas Cars: CNG Fuel Almost Free in Some Parts of the Country". Archived from the original on January 20, 2019. Retrieved July 25, 2009. Compressed natural gas is touted as the 'cleanest burning' alternative fuel available, since the simplicity of the methane molecule reduces tailpipe emissions of different pollutants by 35 to 97%. Not quite as dramatic is the reduction in net greenhouse-gas emissions, which is about the same as corn-grain ethanol at about a 20% reduction over gasoline
- [23] Thunnissen, Daniel P.; Guernsey, C. S.; Baker, R. S.; Miyake, R. N. (2004). "Advanced Space Storable Propellants for Outer Planet Exploration" (PDF). American Institute of Aeronautics and Astronautics (4-0799): 28. Archived from the original (PDF) on March 10, 2016.

- [24] Blue Origin BE-4 Engine". Archived from the original on October 1, 2021. Retrieved June 14, 2019. We chose LNG because it is highly efficient, low cost and widely available. Unlike kerosene, LNG can be used to self-pressurize its tank. Known as autogenous repressurization, this eliminates the need for costly and complex systems that draw on Earth's scarce helium reserves. LNG also possesses clean combustion characteristics even at low throttle, simplifying engine reuse compared to kerosene fuels.
- [25] "SpaceX propulsion chief elevates crowd in Santa Barbara". Pacific Business Times. February 19, 2014. Retrieved February 22, 2014.
- [26] Belluscio, Alejandro G. (March 7, 2014). "SpaceX advances drive for Mars rocket via Raptor power". NASA spaceflight.com. Retrieved March 7, 2014.
- [27] Beil, Adrian (July 12, 2023). "LandSpace claims win in the methane race to orbit via second ZhuQue-2 launch". NASA SpaceFlight. Retrieved July 16, 2023.
- [28] "China beats rivals to successfully launch first methane-liquid rocket". Reuters. July 12, 2023.
- [29] I. Morales Volosín, Juan (July 12, 2023). "Second Flight | ZhuQue-2". Everyday Astronaut.
- [30] Zhang Tong (July 12, 2023). "China beats SpaceX with world's first methane-powered rocket launch". South China Morning Post. Retrieved August 6, 2023.
- [31] Yi Ren, Yuan Yang, Yan-Xia Zhao, and Sheng-Gui He, Conversion of Methane with Oxygen to Produce Hydrogen Catalyzed by Triatomic  $\text{Rh}_3^-$  Cluster Anion, *JACS Au* 2022 2 (1), 197-203. DOI: 10.1021/jacsau.1c00469
- [32] Ricciardolo FL, Sterk PJ, Gaston B, Folkerts G. Nitric oxide in health and disease of the respiratory system. *Physiol Rev* 2004;84(3):731–65.
- [33] Najjar YS. Gaseous pollutants formation and their harmful effects on health and environment. *Innov Energy Policies* 2011;1:1–9.
- [34] Official Journal of the European Union. Commission regulation (EU) No. 813/ 2013. <http://data.europa.eu/eli/reg/2013/813/oj>. [Accessed 2 August 2013].
- [35] Chen J, Arandiyan H, Gao X, Li J. Recent advances in catalysts for methane combustion. *Catal Surv Asia* 2015;19(3):140–71

- [36] Li He, Yilin Fan a, Jérôme Bellettre, Jun Yue b, Lingai Luo, A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119 (2020) 109589
- [37] Zafir M, Gavriilidis A. Modelling of a catalytic plate reactor for dehydrogenation-combustion coupling. *Chem Eng Sci* 2001;56(8):2671–83.
- [38] Geelin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Appl Catal, B* 2002;39(1):1–37
- [39] Burch R, Loader PK. Investigation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the combustion of methane at low concentrations. *Appl Catal, B* 1994;5(1):149–64.
- [40] Hao H, Liu Z, Zhao F, Li W. Natural gas as vehicle fuel in China: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;62:521–33.
- [41] Forzatti P. Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines. *Catal Today* 2003;83(1–4):3–18.
- [42] Lyubovsky M, Smith LL, Castaldi M, Karim H, Nentwick B, et al. Catalytic combustion over platinum group catalysts: fuel-lean versus fuel-rich operation. *Catal Today* 2003;83(1–4):71–84.
- [43] Su S, Yu XA. 25 kWe low concentration methane catalytic combustion gas turbine prototype unit. *Energy* 2015;79:428–38
- [44] Ismagilov ZR, Shikina NV, Yashnik SA, Zagoruiko AN, Kerzhentsev MA, et al. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants. *Catal Today* 2010;155(1–2):35–44.
- [45] Sadamori H. Application concepts and evaluation of small-scale catalytic combustors for natural gas. *Catal Today* 1999;47(1):325–38.
- [46] Khidr KI, Eldrainy YA, EL-Kassaby MM. Towards lower gas turbine emissions: flameless distributed combustion. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;67:1237–66.
- [47] Gür TM. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: prospects for efficient electricity generation from natural gas. *Prog Energy Combust Sci* 2016;54:1–64.
- [48] Vaillant SR, Gastec AS. Catalytic combustion in a domestic natural gas burner. *Catal Today* 1999;47(1):415–20.

- [49] Jugjai S, Rungsimuntuchart N. High efficiency heat-recirculating domestic gas burners. *Exp Therm Fluid Sci* 2002;26(5):581–92.
- [50] Specchia S, Toniato G. Natural gas combustion catalysts for environmental-friendly domestic burners. *Catal Today* 2009;147:99–106.
- [51] Seo YS, Yu SP, Cho SJ, Song KS. The catalytic heat exchanger using catalytic fin tubes. *Chem Eng Sci* 2003;58(1):43–53
- [52] Rahimpour M, Dehnavi M, Allahgholipour F, Iranshahi D, Jokar S. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: a review. *Appl Energy* 2012;99:496–512
- [53] Mei H, Li C, Ji S, Liu H. Modeling of a metal monolith catalytic reactor for methane steam reforming-combustion coupling. *Chem Eng Sci* 2007;62(16): 4294–303.
- [54] Chen Y, Xu H, Jin X, Xiong G. Integration of gasoline preforming into autothermal reforming for hydrogen production. *Catal Today* 2006;116(3):334–40.
- [55] Van Sint Annaland M, Scholts HAR, Kuipers JAM, Van Swaaij WPM. A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions, part II: sequential reactor configuration for reversible endothermic reactions. *Chem Eng Sci* 2002;57(5):855–72
- [56] Venkataraman K, Redenius JM, Schmidt LD. Millisecond catalytic wall reactors: dehydrogenation of ethane. *Chem Eng Sci* 2002;57(13):2335–43.
- [57] Gélin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Appl Catal, B* 2002;39(1):1–37.
- [58] Choudhary TV, B S, Choudhary VR. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes review. *Appl Catal A* 2002;234:1–23.
- [59] Li Z, Hoflund GB. A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *J Nat Gas Chem* 2003;12(3):153–60.
- [60] Quick LM, Kamitomi S. Catalytic combustion reactor design and test results. *Catal Today* 1995;26(3–4):303–8.
- [61] Anxionnaz Z, Cabassud M, Gourdon C, Tochon P. Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: state-of-the-art. *Chem Eng Process* 2008;47 (12):2029–50.

- [62] Kolios G, Gritsch A, Morillo A, Tuttlies U, Bernnat J, et al. Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification. *Appl Catal, B* 2007;70(1):16–30.
- [63] Li Z, Hoflund GB. A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *J Nat Gas Chem* 2003;12(3):153–60.
- [64] McCarty JG. Kinetics of PdO combustion catalysis. *Catal Today* 1995;26(3): 283–93.
- [65] Norrish RGW, Foord SG. The kinetics of the combustion of methane. *Proc R Soc London, Ser A* 1936;157(892):503–25.
- [66] Otto K. Methane oxidation over Pt on gamma-alumina: kinetics and structure sensitivity. *Langmuir* 1989;5(6):1364–9.
- [67] Dagaut P, Boettner JC, Cathonnet M. Methane oxidation: experimental and kinetic modeling study. *Combust Sci Technol* 1991;77(1–3):127–48
- [68] <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.025>
- [69] Kolb G, Hessel V. Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chem Eng J* 2004;98(1–2):1–38.
- [70] Yue J. Multiphase flow processing in microreactors combined with heterogeneous catalysis for efficient and sustainable chemical synthesis. *Catal Today* 2018;308: 3–19.
- [71] Lei Y, Chen W, Lei J. Combustion and direct energy conversion inside a micro-combustor. *Appl Therm Eng* 2016;100:348–55.
- [72] These Li He, Yilin Fan, Jérôme Bellettre, Jun Yue, Lingai Luo, Catalytic methane combustion in plate-type microreactors with different channel configurations: An experimental study, *Chemical Engineering Science* Volume 236, 8 June 2021, 116517. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116517e>
- [73] A. Hossain, “Computational Study of Methane-air Combustion Using the Species Transport Model,” no. January, 2022, doi: 10.2514/6.2022-1102.
- [74] A. Ben Ali, M. Karkoub, and M. Chrigui, “Numerical Investigation of Turbulent Premixed Combustion of Methane / Air in Low Swirl Burner under Elevated Pressures and Temperatures Numerical Investigation of Turbulent Premixed Combustion of Methane / Air in Low Swirl Burner under Elevated Pressures and Temperatures,” no. February, 2021, doi: 10.18280/ijht.390116.

- [75] J. Chen, B. Liu, X. Gao, and D. Xu, "Computational Fluid Dynamics Simulations of Lean Premixed Methane-Air Flame in a Micro-Channel Reactor Using Different Chemical Kinetics," 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0174.
- [76] M. Meziane, Modélisation 2D et 3D d'un écoulement gazeux instationnaire activé par décharges couronne dans un réacteur multi-pointes plan dédié à la décontamination des gaz, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00652493, <https://theses.hal.science/tel-00652493>
- [77] W. Köhler, Wiegand, S., 2002. Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2002>.
- [78] H. J. Merk., The macroscopic equations for simultaneous heat and mass transfer in isotropic, continuous and closed systems. Applied Scientific Research, 8(1), 1959. p.73-99.
- [79] R. B Bird, Stewart, W.E. & Lightfoot, E.N., 2006. Transport Phenomena, Revised 2nd Edition 2e éd., John Wiley & Sons, Inc.
- [80] D. Veynante and L. Vervisch, "Turbulent combustion modeling," vol. 28, 2002.
- [81] N. Bhondwe and C. D. Koshti, "CFD Analysis of Premixed Methane-Air Combustion using Laser Ignition CFD Analysis of Premixed Methane-Air Combustion using Laser Ignition," vol. c, no. June, 2020, doi: 10.13140/RG.2.2.14760.39682
- [82] O. Deutschmann, L. I. Maier, U. Riedel, A. H. Stroemman, and R. W. Dibble, "Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum," Catal. Today, vol. 59, no. 1–2, pp. 141–150, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00279-0
- [83] B. Murali, "Simulation studies of premixed ch<sub>4</sub>/air Microcombustion," Int. J. Eng. Res. Appl. 2248-9962, vol. 4, no. April, pp. 96–102, 2014.
- [84] Y. Yan, G. Wu, W. Huang, L. Zhang, L. Li, and Z. Yang, "Numerical comparison study of methane catalytic combustion characteristic between newly proposed opposed counter-flow micro-combustor and the conventional ones," Energy, vol. 170, pp. 403–410, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.12.114.
- [85] A. Mahammedi, N. T. Tayeb, and A. Amari, "Numerical investigation of Catalytic Combustion of Methane Using Wall Surface Reactions," 2nd International Conference on Contemporary Academic Research ICCAR pp. 162–165, 2023.

- [86] Cullis, C.F., Keene, D.E. and Trimm, D.L., 1971. Pulse flow reactor studies of the oxidation of methane over palladium catalysts. *Trans. Faraday Soc.*, 67: 864-876.
- [87] Yao, Y.-F.Y., 1980. Oxidation of alkanes over noble metal catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19: 293-298.
- [88] Niwa, M., Awano, K. and Murakami, Y., 1983. Activity of supported platinum catalysts for methane oxidation. *Appl. Catal.*, 7: 317-325.
- [89] Ahuja, Om Parkash, "Kinetics of catalytic oxidation of methane application of initial rate technique for mechanism determination." (1966). *Electronic Theses and Dissertations*. 6411. <https://scholar.uwindsor.ca/etd/6411>

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Notre travail s'inscrit dans le cadre du développement durable et de la protection de l'environnement, qui sont devenus une préoccupation centrale et prégnante pour l'industrie chimique. Pour améliorer les processus utilisés dans l'industrie chimique, différentes stratégies peuvent être adoptées telles que l'automatisation, l'optimisation des processus de production, l'utilisation de technologies plus avancées, l'intégration des opérations, la réduction des temps de cycle et l'optimisation de l'utilisation des matières premières en production.

Ces défis sont, pour une large mesure, relevés par l'intensification des procédés qui fait référence à l'amélioration de l'efficacité, de la productivité et de la rentabilité d'un processus de fabrication ou de production et qui vise également à réduire les coûts, les déchets, la consommation d'énergie et les émissions de gaz à effet de serre.

L'intensification des procédés est définie comme « produire plus, mieux, en consommant moins », en utilisant de nouveaux modes opératoires sur les équipements existants, ou en utilisant de nouveaux équipements basés sur des principes scientifiques, entraînant un nouveau mode ou une nouvelle échelle de production.

L'intensification des procédés peut être appliquée dans de nombreux secteurs industriels, comme l'industrie chimique, pharmaceutique, alimentaire, électronique, etc. Elle permet notamment d'améliorer la flexibilité et la réactivité aux demandes du marché, et de réduire l'impact environnemental des procédés industriels.

Un nombre croissant d'entreprises adoptent des approches de l'intensification des procédés pour rester compétitives sur un marché mondial en évolution rapide et pour répondre aux critères de durabilité et de développement sociale et économique. Ce nouveau champ de recherche nécessite des investissements importants en recherche et développement pour l'acquisition et la maîtrise de ces technologies avancées.

La miniaturisation est une des voie principale pour l'intensification des procédés, qui conduit à de nouvelles méthodes dans la mise en œuvre du génie des procédés : ces méthodes impliquent deux aspects liés aux méthodes de calcul des procédés, qui doivent prendre en compte l'échelle, et donc des aspects liés à l'efficacité industrielle. La miniaturisation favorise les transferts massiques et les échanges thermiques, et permet de contrôler des réactions fortement exothermique ou fortement endothermique, qui peuvent être difficiles à gérer dans les systèmes traditionnels du génie chimique, en améliorant le contrôle des conditions opératoires, la formation d'espèces chimiques indésirables est fortement diminuée, ce qui améliore substantiellement la sélectivité.

Parmi les outils clés de la miniaturisation, les microréacteurs représentent des systèmes à flux continu miniaturisés, offrant à l'industrie chimique la possibilité de surmonter les défis auxquels sont confrontés les procédés industriels. La réduction de la taille à l'échelle microscopique grâce à la technologie des microréacteurs offre d'énormes avantages potentiels à l'industrie de transformation chimique.

Les microréacteurs sont souvent plus efficaces que les réacteurs conventionnels. En effet, en raison de leur petite taille, ils permettent un meilleur contrôle des paramètres de la réaction, tels que la température, la pression. Cela permet d'obtenir des rendements plus élevés et des temps de réaction plus courts. Les microréacteurs permettent une meilleure sélectivité des produits de réaction. En raison de leur capacité à contrôler les réactions à l'échelle microscopique, il est possible de favoriser la production d'un produit spécifique et d'éviter la formation de sous-produits indésirables. Ils offrent un transfert de chaleur et de masse plus efficace que les réacteurs conventionnels. En raison de leur petite taille, ils ont une plus grande surface spécifique par unité de volume, ce qui facilite les transferts de chaleur et de masse. Les microréacteurs présentent généralement moins de risques en termes de sécurité par rapport aux réacteurs conventionnels. Étant donné que les volumes des microréacteurs sont beaucoup plus petits, les quantités de réactifs et de produits impliqués sont également réduites, ce qui diminue potentiellement les risques et renforce la sécurité des procédés chimiques.

Ces caractéristiques les rendent ces systèmes très prometteurs pour la mise en œuvre de la réaction chimique. Cette mise en œuvre nécessite d'abord la sélection des caractéristiques géométriques du microcanal puis la sélection de méthodes de modélisation et d'outils de simulation appropriés. Par conséquent, la sélection des caractéristiques géométriques du microréacteur suit une certaine méthodologie, et ses principales étapes sont généralement : i) l'étape de conception et d'élaboration

du microcanal comprenant notamment le choix de la géométrie et des dimensions du microréacteur selon la nature et les conditions de la réaction (phases en présence, cinétique de la réaction, conditions thermodynamique, ainsi que les méthodes et les outils adaptés ; ii) la deuxième étape concerne le choix et la mise en place des dispositifs de préparation et de mélange des réactifs ainsi que de collecte des produits, en utilisant les manières appropriées d'injection et de contrôle des réactifs ; iii) l'étape de la conduite de la réaction chimique qui nécessite le contrôle et le maintien des conditions opératoires afin d'assurer la conversion et la sélectivité souhaitées.

La modélisation et la simulation dont le rôle est déterminant dans l'optimisation des dispositifs microfluidiques lors de la réalisation de réactions chimiques fait grandement appel à la microfluidique pour la détermination de la nature des écoulements et des profils de vitesses des fluides, dont la connaissance est primordiale pour la détermination des équations constitutives de transport des extensités et l'écriture des équations de bilans.

Le choix de l'approche de modélisation et la conduite des itérations de simulation nécessitent d'établir : i) les modèles des réactions chimiques mises en jeu, notamment par la connaissance des équations cinétiques et d'équilibre ; ii) Les modèles de transport des extensités mises en jeu (masse, chaleur, quantité de mouvement) en intégrant les modèles de diffusion et/ou de convection, les interactions de surfaces (cas des systèmes catalytiques). La conduite de la simulation nécessite d'utiliser la dynamique des fluides computationnelle (CFD), qui est une méthode numérique utilisée pour simuler le comportement des fluides, et particulièrement la conduite de réactions chimiques en microcanal. Ainsi, la simulation CFD s'avère puissant outil pour étudier et optimiser les transformations chimiques dans des systèmes microfluidiques, tels que les microcanaux.

Afin de cerner tous les l'aspect de la problématique de ce travail, on a fait appel à la CFD qui est une méthode mathématique assistée par ordinateur pour la simulation de processus. La terminologie utilisée dans les équations des modèles CFD est souvent basée sur l'hypothèse du continuum. Tant que les conditions d'équilibre sont remplies, les équations de conservation conviennent pour décrire l'écoulement des fluides dans les microcanaux.

En tenant compte de la méthodologie décrite, les objectifs de notre travail qui se veut une contribution à l'étude de la mise en œuvre de réactions chimiques en microcanal, notamment dans ses aspects de modélisation et de simulation, comprennent la modélisation et la simulation CFD de la réaction de

nitration de phénol dans les systèmes miniaturisés ainsi que la modélisation de la réaction de combustion de méthane dans un microréacteur.

Dans le cas de la réaction en phase liquide, le but était de développer un modèle de mise en œuvre des réactions de nitration du phénol en présence d'acide nitrique et la combustion du méthane dans un microréacteur. L'étude comprenait l'analyse des aspects hydrodynamiques, cinétiques et réactionnels. Les effets de différentes configurations géométriques de microcanaux et de vitesses d'alimentation sur l'hydrodynamique, les profils de concentration des produits de la réaction et les profils de température. Les résultats de la simulation ont été analysés par l'utilisation des critères adimensionnels appropriés pour comparer les résultats de la simulation du modèle développé avec les prédictions données par les critères adimensionnels.

Les principaux résultats obtenus par la simulation de la réaction du nitrophenol, nous amènent à conclure que le modèle développé à partir des hypothèses hydrodynamiques et cinétiques retenues prend en compte de manière satisfaisante les phénomènes physico-chimiques et thermodynamiques de la réaction de nitration du phénol dans les microcanaux ; ainsi que les paramètres thermophysiques et de transport estimés pour les composés mis en jeu. La procédure et la prise en compte des conditions opératoires contribuent à la fiabilité des résultats de simulation.

Globalement, la comparaison des résultats de simulation en utilisant l'approche CFD, sur les propriétés d'écoulement et les conversions de réactifs met en évidence des similitudes entre les deux configurations de microréacteur T-cm et Y-cm. D'autre part, les résultats mettent en évidence des différences essentielles entre les résultats obtenus pour les configurations T-mm et T-cm et montrent que la vitesse d'alimentation la plus élevée adaptée à ces deux configurations est significativement différente. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la différence d'échelle sur le microcanal, sur les performances.

Les profils de température enregistrés sont en parfait accord avec les résultats de la conversion du phénol en nitrophenol, et avec le caractère exothermique de cette réaction. L'augmentation modérée de la température est perceptible dès les premiers micromètres des canaux latéraux pour les faibles vitesses d'alimentation. Pour des vitesses d'alimentation plus élevées, l'augmentation de la température se fait de plus en plus loin de la zone de mélange.

La comparaison des résultats de simulation de notre étude et des résultats expérimentaux de travaux antérieurs sur la nitration du phénol a mis en évidence que les taux de conversion prédits par nos

résultats de simulation sont du même ordre de grandeur que les rendements obtenus expérimentalement et que d'une manière générale, les performances obtenues en microréacteur étaient sensiblement supérieures à celles en réacteur conventionnels. De même, la comparaison des résultats de notre étude, portant sur la nitration du phénol avec des études expérimentales relatives à la nitration d'aromatiques ont fait apparaître que les températures utilisées sont du même ordre de grandeur et que l'évolution de la conversion avec le temps de séjour est nettement plus grande pour les microréacteurs comparativement aux réacteur traditionnels.

Pour la mise en œuvre de réaction en phase gazeuse en microcanal, notre étude travail a été consacrée à la réaction d'oxydation du méthane afin d'analyser le processus de combustion du méthane par l'étude des profils des vitesses, des températures et des compositions des espèces chimiques en présence. La combustion du méthane a été modélisée par différents modèles, tenant compte des processus chimiques mis en jeu, et des phénomènes de transport, en utilisant une configuration simple. Les simulations CFD des réactions de combustion du méthane dans les microréacteurs ont permis d'évaluer la pertinence des différents modèles utilisés. Les résultats obtenus sont prometteurs et significatifs et la comparaison entre les deux modèles turbulence et laminaire a révélée des différences bien distinctes dans l'évolution des profils de vitesse et les profils de températures. Les profils de vitesse dans une flamme turbulente sont caractérisés par des fluctuations importantes de la vitesse du fluide, avec des zones de turbulence caractérisée par des sommets de vitesses en amont du microréacteur. La vitesse devient plus uniforme à la sortie du microréacteur et les profils se rapprochent de la forme parabolique. La vitesse de la flamme laminaire est relativement faible et est contrôlée par la diffusion du mélange combustible et oxygène et la combustion est donc relativement stable et prévisible.

Les températures enregistrées par le modèle de turbulence sont assez élevées et caractérisées par des pics qui sont plus prononcées dans la zone de réaction. En revanche l'évolution des profils de température pour le modèle laminaire sont plus uniforme. La conversion du méthane pour le modèle turbulent est complète à des températures élevées et la température atteint 1300 K pour le modèle laminaire et la conversion du méthane est complète pour des vitesses faible. Il est essentiel de noter que l'évolution de la température montre une parfaite concordance accord avec les résultats de conversion du méthane et avec le caractère exothermique de la réaction.

Compte tenu des résultats obtenues par la simulation de la réaction catalytique du méthane dans un microréacteur et qui avait pour objectif d'examiner l'effet de la température de fonctionnement du catalyseur sur la conversion du méthane. Il a été mis en évidence que la mise en œuvre de la combustion catalytique du méthane à travers le microsysteme étudié est réalisable et les résultats obtenus indiquent une bonne concordance entre les profils de température et de la fraction massique des espèces. La conversion du méthane maximale est atteinte à la même position qui correspond à la zone où la réaction de combustion est la plus intense. Il a été également mis en évidence que la fraction de CO produite à travers le microréacteur est affectée par la température de fonctionnement du catalyseur et que la combustion catalytique du méthane est favorisée par les hautes températures.

L'étude sur la modélisation et la simulation de l'oxydation du méthane, a été achevée par la comparaison de nos résultats prédictifs avec les données expérimentales et de simulation de travaux antérieurs similaires. L'étude comparative par rapport à des travaux antérieurs portant sur la combustion du méthane en microréacteurs, a mis en évidence des similitudes sur les contours de températures pour certains travaux, et des concordances par rapport à l'évolution des profils des fractions massiques des réactifs pour d'autres travaux. De même l'analyse des résultats expérimentaux de la combustion du méthane sur des réacteurs conventionnels a mis en évidence que les performances obtenues en microréacteurs sont nettement supérieures à ceux obtenus en réacteurs conventionnels.

Les résultats obtenus lors de cette étude constituent une contribution pour l'étude de la réaction chimique en microcanal, en général, et constituent également, des données de simulation pour la mise en œuvre en microcanal de deux réactions ayant un grand intérêt industriel. Les perspectives pour les études ultérieures devraient, à notre sens porter sur l'étude des effets d'autres principaux facteurs importants, tels que le rapport méthane/oxygène, le débit et la pression pour l'oxydation du méthane afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement pour ce type de réactions en microcanal.

