



HAL
open science

Étude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructurée avec la distillation pour le traitement d'air chargé par un Composé Organique Volatil

Neïla Mhiri

► **To cite this version:**

Neïla Mhiri. Étude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructurée avec la distillation pour le traitement d'air chargé par un Composé Organique Volatil. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL030N . tel-01748717

HAL Id: tel-01748717

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748717>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, UPR 6811 CNRS

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnements

THÈSE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des procédés et des produits

Par

Neïla MHIRI

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC)

Étude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructurée avec la distillation pour le traitement d'air chargé par un Composé Organique Volatil

Soutenue publiquement le 26 Juin 2009 devant le jury composé de :

Président :	M. François LAPICQUE	Directeur des recherches CNRS, LSGC-CNRS, Nancy.
Rapporteurs :	M. Pierre LECLOIREC	Professeur ENSC, Rennes.
	M. Laurent PRAT	Professeur INT, ENSIACET, Toulouse.
Examineurs :	Mme. Diane THOMAS	Professeur FPMS, Mons, Belgique.
	M. Laurent FALK	Directeur des Recherches CNRS, LSGC-CNRS, Nancy.
	M. Hubert MONNIER	Maître de conférences à l'UHP, Nancy.

*A mes très chers parents, à mes sœurs Héla et Hend, à toute ma famille et tous ceux qui me
sont chers.*

REMERCIEMENTS

Tout d'abord j'aimerais remercier Michel SARDIN, directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'exprime ma plus vive gratitude à mon directeur de thèse Laurent FALK et mon co-directeur Hubert MONNIER pour la confiance qu'ils m'ont accordé, pour leurs accueils et leurs encadrements tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury de ma soutenance : François LAPICQUE (président de jury) pour sa sympathie et ses précieux conseils, Pierre LECLOIREC et Laurent PRAT (rapporteurs) d'avoir accepté de juger ma thèse et Diane THOMAS (examinatrice) d'avoir bien voulu examiné mon manuscrit.

Je tiens à remercier Anne PAILLIER, ingénieur ADEME, d'avoir apporté un regard neuf sur le projet, lors des réunions ADEME.

Les montages des unités d'absorption et de distillation n'auraient été possibles qu'avec l'aide du personnel de l'atelier du LSGC. En particulier, Pascal BEAURAIN, Christian BLANCHARD et Patrick LOUIS. Je remercie également Mathieu WEBER, Abdelkarim BENHARA et Richard LAINÉ pour le développement de la partie commande des unités. Merci à Steve PONTVIANNE pour sa disponibilité et à Gérard PATERNOTTE pour son aide en chromatographie.

Je remercie Erminio ZANON, enseignant au lycée professionnel Alfred Mézières de Longwy, pour l'usage des plaques microstructurées.

J'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce projet, notamment : Daniel TONDEUR, Jean-Marc COMMENGE, Dominique ALONSO...

Je suis reconnaissante à tous mes amis qui m'ont accompagné et soutenu surtout dans les moments difficiles. À commencer par Sonia (SAO : Soutient Assisté par Ordinateur Japon-France), Meryem (Coach et veilleur du LSGC), Abdou (Le doux), Ponyo (Femme verte), Halima (Katkouta), Steph (Fabricant agréé de chapeau de thèse), Mehdi, Hala, Haddouj (Speed Man), Nabil (Le vieux) et Mariam. Sans oublier ceux qui ont été là au début de ma thèse et qui poursuivent actuellement leurs chemins dans d'autres établissements : Nadia, Fouad, Nader et Réda.

Merci à mes collègues et amis qui ont contribué à créer une bonne ambiance au laboratoire : Valerio, Abdel, Ali, Laetitia, Clémence, Georges, Christian, Jean-Marie, Sarah, Nizar, Sophie, Jacques, Anis...

J'aimerais enfin témoigner toute ma gratitude à mes parents, mes sœurs, mes oncles, ma tante, ma cousine et son mari et toute ma famille. Jamais je n'aurais pu accomplir ce travail sans leurs amour et leurs soutient.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS	6
I. DEFINITIONS	7
I.1 Selon les propriétés physico-chimiques des COV.....	7
I.2 Selon la réactivité des COV.....	7
II. USAGES ET IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT	7
II.1 Usage des COV.....	7
II.2 Impacts des COV.....	8
II.2.1 Impacts directs.....	8
II.2.2 Impacts indirects.....	8
III. REGLEMENTATIONS	9
III.1 Législation.....	9
III.2 Solutions proposées.....	9
IV. PROCEDES DE TRAITEMENT DES COV	10
IV.1 Oxydation thermique.....	10
IV.2 Oxydation catalytique.....	11
IV.3 Traitements biologiques.....	12
IV.4 Condensation.....	12
IV.5 Adsorption.....	12
IV.6 Absorption Gaz/ Liquide.....	13
IV.7 Techniques membranaires (Sun et Thonneller, 2004).....	14
V. QUELQUES PROCEDES EMERGENTS	15
V.1 Traitement par plasmas froid (Energie plus, 2001).....	15
V.2 Photocatalyse.....	16
VI. CHOIX DU PROCEDE DE TRAITEMENT	16
VI.1 Orientation vers les procédés propres.....	16
VI.2 Procédés microstructurés pour le traitement des COV.....	17
VI.3 Contexte et objectifs de la thèse.....	18
VI.4 Choix du système COV/ solvant.....	19
VII. CONCLUSION	20
CHAPITRE II : LES MICRO-CONTACTEURS GAZ /LIQUIDE ET PRESENTATION DU MICROABSORBEUR À FILM TOMBANT	21
PARTIE A : LES MICROCONTACTEURS GAZ/LIQUIDE	22
I. GENERALITES SUR L'INTENSIFICATION DES PROCEDES	22
I.1 Miniaturisation des procédés.....	23
I.1.1 Avantages de la miniaturisation.....	23
I.1.2 Limites de la miniaturisation.....	25
I.2 Importance des procédés de séparation miniaturisés.....	26
II. LES MICRO-CONTACTEURS GAZ/LIQUIDE	26
II.1 Microréacteurs à dispersion de phases.....	27
II.1.1 Micro-colonnes à bulles.....	27
II.1.2 Microréacteurs mousse.....	28
II.1.3 Exemples de microprocédés à bulles.....	29
II.1.3.1 Microréacteur gaz/ liquide en forme de Y.....	29
II.1.3.2 Microcanal méandrique.....	30
II.2 Microréacteurs à phases continues.....	31

II.2.1 Microréacteur à mailles	31
II.2.2 Absorbeur à microcanaux	32
II.2.3 Microréacteur à film tombant à canal hélicoïdal	33
II.2.4 Microréacteur à film tombant standard de l'IMM	33
II.2.4.1 Applications aux réactions dangereuses.....	34
II.2.4.2 Applications aux lavages de gaz.....	35
III. CHOIX DU MICRO-CONTACTEUR POUR LE SYSTEME PCE/DEHA	36
PARTIE B : LE MICROABSORBEUR A FILM TOMBANT.....	37
I. PRESENTATION.....	37
II. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.....	38
II.1 Corps du microabsorbeur	38
II.2 Plaque microstructurée	39
II.2.1 Intérêt des microcanaux	39
II.2.2 Détermination de l'aire interfaciale spécifique.....	40
II.2.3 Choix des dimensions des microcanaux.....	44
II.2.4 Usinage des microcanaux.....	46
II.2.5 Etat de surface des plaques microstructurées.....	47
II.2.6 Remplissage des microcanaux et équipartition du liquide.....	49
II.3 Plaque joint.....	49
II.4 Couvercle du microabsorbeur	50
II.5 Veine de gaz.....	51
II.6 Inclinaison du microabsorbeur.....	52
III. CONCLUSION	53

CHAPITRE III : TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LE MICROABSORBEUR À FILM TOMBANT.....54

I. INTRODUCTION.....	55
II. ÉTUDE DES FILMS LIQUIDES TOMBANTS DANS LES MICROCANAU	55
II.1 Régimes d'écoulement dans un microcanal	55
II.2 Profil de vitesse d'un film liquide en régime laminaire lisse	57
II.3 Épaisseur du film liquide en régime laminaire lisse.....	58
II.4 Épaisseur du film liquide et vitesse moyenne dans les microcanaux.....	59
II.5 Distribution du liquide dans les microcanaux et mouillage de la plaque	62
II.6 Écoulement du liquide dans les microcanaux.....	62
III. ETUDE DE L'ÉCOULEMENT DE LA PHASE GAZEUSE DANS LE MICROABSORBEUR A FILM TOMBANT.....	63
III.1 Régime d'écoulement.....	63
III.2 Profil de la vitesse du gaz dans la veine gazeuse	64
III.3 Distribution des temps de séjour du gaz dans le microabsorbeur à film tombant	65
IV. SOLUBILITE D'UN GAZ DANS UN LIQUIDE	66
IV.1 loi de Henry.....	66
IV.2 Détermination de la constante de Henry pour le couple PCE / DEHA.....	67
V. TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE.....	68
V.1 Détermination du coefficient de transfert de matière, côté gaz	72
V.1.1 Modèle d'écoulement <i>piston</i>	72
V.1.2 Modèle d'écoulement parfaitement agité.....	73
V.1.3 Modèle d'écoulement en cascade de mélangeurs.....	74
V.1.4 Comparaison des trois modèles.....	74
V.2 Caractérisation du transfert de matière gaz/ liquide.....	76
V.2.1 Cas des procédés macroscopiques.....	76
V.2.2 Cas du microréacteur à film tombant de l'IMM.....	81
VI. EVALUATION DES PERFORMANCES DU MICRO-CONTACTEUR.....	82
VI.1 Efficacité d'absorption	82

VI.2 Rapport d'absorption.....	83
VI.3 calcul de la concentration du COV dans le liquide sortant du microprocédé.....	84
VI.4 Détermination des droites opératoires.....	84
VI.4.1 Absorption à contre-courant.....	84
VI.4.2 Absorption à co-courant.....	85
VI.5 Nombre d'unités de transfert et de la hauteur d'unité de transfert.....	85
VI.5.1 Concept du NUT_{OG} pour les microprocédés.....	86
VI.5.2 Calcul du NUT_{OG}	87
VII. CONCLUSION	87

CHAPITRE IV : UNITÉ EXPERIMENTALE DE L'ABSORPTION DU PCE PAR LE DEHA89

I. INTRODUCTION	90
II. UNITE EXPERIMENTALE D'ABSORPTION	90
II.1 Présentation.....	90
II.1.1 Circuit du gaz.....	93
II.1.2 Circuit du liquide.....	94
II.1.3 Circuit du fluide caloporteur.....	95
II.2 Description détaillée des trois circuits.....	95
II.2.1 Circuit du gaz.....	95
II.2.1.1 Bloc de filtres.....	95
II.2.1.2 Débitmètres massiques.....	96
II.2.1.3 Dispositif de barbotage.....	96
II.2.1.4 Cryothermostat.....	97
II.2.1.5 Mélangeur statique à double enveloppe.....	97
II.2.1.6 Système d'échantillonnage.....	97
II.2.1.7 Canalisations.....	97
II.2.1.8 Système d'aspiration.....	98
II.2.2 Circuit du liquide.....	98
II.2.2.1 Pompe péristaltique.....	98
II.2.2.2 Tubes d'alimentation.....	98
II.2.2.3 Raccords.....	98
II.2.3 Circuit du liquide caloporteur.....	99
II.2.3.1 Bain thermostaté.....	99
II.2.3.2 Thermocouples.....	99
II.3 Automatisation de l'unité.....	99
II.4 Aspect sécurité.....	100
II.5 Produits utilisés.....	100
II.6 Conditions opératoires.....	100
II.7 Etapes de déroulement d'une expérience.....	101
III. ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)	102
III.1 Analyse des échantillons gazeux prélevés.....	102
III.1.1 Conditions opératoires du CPG.....	102
III.1.2 Incertitude moyenne sur les injections manuelles.....	103
III.2 Validité de la loi de Henry.....	104
III.2.1 Principe de la méthode HSGC statique.....	104
III.2.2 Protocole expérimental.....	105
III.2.3 Résultats.....	106
IV. CONCLUSION	107

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS DE L'ABSORPTION DU PCE PAR LE DEHA.....108

I. INTRODUCTION.....	109
II. EFFET DE LA CONCENTRATION DU COV SUR LE TRANSFERT DE MATIERE.....	109
II.1 Performances du procédé.....	109
II.2 Transfert de matière dans les effluents dilués et concentrés.....	112
II.3 Avantages et inconvénients du traitement des effluents concentrés et dilués.....	113
III. INTENSIFICATION DES TRANSFERTS PAR OPTIMISATION DE L'ÉCOULEMENT DU LIQUIDE.....	115
III.1 Effet de la vitesse du liquide sur le transfert de matière.....	115
III.1.1 Résultats.....	115
III.1.2 Interprétations.....	116
III.2 Effet de la microstructuration du film sur le transfert de matière.....	118
III.2.1 Effet sur l'efficacité d'absorption.....	118
III.2.2 Interprétations.....	120
III.2.2.1 Intérêt de la microstructuration.....	120
III.2.2.2 Comparaison entre les plaques microstructurées.....	120
III.2.3 Etude du transfert de matière pour un même rapport w_c/d_c	122
III.2.4 Choix du débit de liquide optimal et de la plaque microstructurée.....	123
III.2.4.1 Débit de liquide.....	123
III.2.4.2 Plaque microstructurée.....	124
III.3 Effet de l'inclinaison du microabsorbeur.....	124
IV. INTENSIFICATION DU TRANSFERT PAR OPTIMISATION DE L'ÉCOULEMENT DU GAZ.....	125
IV.1 Effet de la vitesse du gaz sur le transfert de matière.....	125
IV.1.1 Effet sur l'efficacité d'absorption.....	125
IV.1.2 Effet sur le coefficient de transfert global volumique.....	126
IV.1.3 Effet sur le nombre d'unités de transfert global.....	127
IV.1.4 Interprétations.....	128
IV.1.5 Conclusions.....	130
IV.2 Effet de l'épaisseur de la veine gazeuse sur le transfert de matière.....	131
IV.2.1 Pour des débits de gaz constants.....	131
IV.2.1.1 Effet sur l'efficacité d'absorption.....	131
IV.2.1.2 Effet sur le coefficient de transfert de matière global volumique.....	132
IV.2.1.3 Interprétations.....	134
IV.2.1.4 Choix du débit de gaz et de l'épaisseur de la veine gazeuse.....	135
IV.2.2 Performance d'absorption à temps de passage constant.....	137
IV.2.2.1 Effet sur le coefficient de transfert de matière global volumique.....	137
IV.2.2.2 Effet sur l'efficacité d'absorption.....	140
IV.2.3 Choix des conditions de fonctionnement.....	141
IV.3 Influence des distributeurs de gaz sur le transfert de matière.....	142
IV.3.1 Effet sur l'efficacité d'absorption.....	145
IV.3.2 Effet sur le coefficient de transfert de matière global volumique.....	146
IV.3.3 Interprétations.....	147
IV.4 Effet de la configuration des courants sur le transfert de matière.....	147
IV.4.1 Effet sur l'efficacité d'absorption.....	148
IV.4.1.1 À débit de liquide constant.....	148
IV.4.1.2 À débit de gaz constant.....	150
IV.4.2 Effet sur le coefficient de transfert global volumique.....	151
IV.4.3 Interprétations.....	152
V. SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE PARAMÉTRIQUE.....	154
VI. ANALYSE ADIMENSIONNELLE DU SYSTÈME ET CARACTÉRISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LE MICROABSORBEUR À FILM TOMBANT.....	155
VI.1 Corrélation empirique.....	155

VI.2 Résultats.....	156
VI.2.1 Validité de la corrélation.....	158
VI.2.2 Comparaison avec les corrélations des procédés macroscopiques.....	158
VI.2.3 Comparaison avec les corrélation du microréacteur de l'IMM.....	160
VII. COMPARAISON DU MFT AVEC UNE COLONNE A GARNISSAGES.....	163
VII.1 Efficacité d'absorption.....	165
VII.2 Coefficient de transfert de matière volumique, côté gaz.....	165
VIII. CONCLUSION.....	166

CHAPITRE VI : SIMULATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LE MICROABSORBEUR À FILM TOMBANT 168

I. INTRODUCTION.....	169
II. CONSTRUCTION DU MODELE A DEUX DIMENSIONS.....	169
II.1 Domaine d'étude et hypothèses de calculs.....	169
II.2 Bilans de matière.....	170
II.2.1 Transfert au sein du film liquide tombant.....	171
II.2.2 Conditions aux limites dans le film liquide.....	172
II.2.3 Transfert interfacial, côté liquide.....	172
II.2.4 Transfert au sein de la phase gazeuse.....	173
II.2.5 Conditions aux limites dans le film gazeux.....	173
II.2.6 Transfert interfacial, côté gaz.....	173
II.3 Méthode de résolution.....	174
II.4 Calculs des concentrations de sortie du COV.....	174
III. RESULTATS.....	175
III.1 Profils des concentrations du PCE dans les deux phases.....	175
III.2 Effet du rapport d'absorption sur le transfert de matière – Validité du modèle.....	177
III.3 Profils des concentrations à débits de gaz variables.....	180
III.4 Profils des concentrations pour différentes épaisseurs de veine gazeuse.....	183
III.5 Profils des concentrations pour différents débits de liquide.....	185
III.6 Profils des concentrations pour différentes largeurs de microcanaux.....	187
IV. CONCLUSION.....	189

CHAPITRE VII : ÉLÉMENTS DE CONCEPTION D'UNE UNITÉ INDUSTRIELLE DE TRAITEMENT D'AIR POLLUÉ 191

INTRODUCTION.....	192
PARTIE A : CONCEPTION D'UN ABSORBEUR MICROSTRUCTURE INDUSTRIEL POUR LE TRAITEMENT D'AIR CHARGE PAR UN COV.....	193
I. GENERALITES SUR LES UNITES MICROSTRUCTUREES.....	193
II. METHODES D'EXTRAPOLATION DES PROCEDES MINIATURISES.....	193
II.1 Numbering-up.....	193
II.2 Optimisation du procédé.....	195
II.3 Dimensionnement intelligent (Hessel <i>et al.</i> , 2007).....	195
III. UNITES MICROSTRUCTUREES.....	195
III.1 Structures.....	195
III.2 Étapes de conception.....	196
IV. TRANSPOSITION A GRANDES ECHELLES DU MICROREACTEUR À FILM TOMBANT.....	196
V. EXTRAPOLATION DU MFT A L'ECHELLE INDUSTRIELLE.....	198
V.1 Principe.....	198
V.2 Objectif.....	199
V.3 Présentation de la méthode d'extrapolation.....	200
V.4 Procédure de dimensionnement.....	202

V.5 Critères de choix des paramètres géométriques et opératoires.....	203
V.6 Application à un débit industriel.....	205
V.6.1 Conditions de travail.....	205
V.6.2 Résultats et discussions.....	206
V.6.2.1 Choix du débit de gaz par plaque.....	206
V.6.2.2 Choix de la largeur des plaques.....	208
V.6.2.3 Étude de la compacité de l'unité.....	210
VI. CONCLUSION.....	213
PARTIE B : CONCEPTION D'UN PROCEDE DE DISTILLATION POUR LA REGENERATION DU DEHA ET LA VALORISATION DU PCE.....	215
I. INTRODUCTION.....	215
II. CHOIX DE LA DISTILLATION SOUS VIDE.....	215
III. CRITERES DE CONCEPTION.....	217
IV. CONCEPTION DU PROCEDE DE DISTILLATION.....	218
IV.1 Calcul de l'équilibre liquide-vapeur.....	218
IV.2 Choix de la pression et de la température de distillation.....	220
IV.2.1 Evaluation des pertes en solvant d'absorption.....	220
IV.2.2 Bilans de matière sur l'ensemble de l'unité.....	222
IV.2.3 Résultats.....	223
IV.2.3.1 Pression opératoire.....	223
IV.2.3.2 Température opératoire.....	226
IV.3 Dimensionnement de la chambre <i>flash</i>	228
V. CONCLUSION.....	229
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	231
CONCLUSION GENERALE.....	232
PERSPECTIVES.....	237
NOTATIONS.....	239
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	245
ANNEXES.....	257

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Selon la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie de 1996, la pollution atmosphérique, ou pollution de l'air, est définie comme : "l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives".

Les **Composés Organiques Volatils** (COV) font partie des polluants atmosphériques potentiels de part leurs impacts direct sur la santé de l'homme et son environnement.

Vis-à-vis de la santé et, selon la nature du COV, cet impact peut aller d'une certaine gêne olfactive à des effets mutagènes et cancérogènes, en passant par des irritations diverses et une diminution de la capacité respiratoire.

Vis-à-vis de l'environnement, ces composés interviennent dans le processus de formation d'ozone troposphérique répertorié comme étant un gaz à effet de serre.

Pour ces raisons, les rejets des COV dans l'air par les industries sont soumis aux réglementations européennes qui imposent, dans le cadre de la directive 2001/81, un plafond d'émissions de **1050 kt en 2010**. En France, les rejets de COV ont atteint 1336 kt, en 2006, tous secteurs confondus, l'objectif est alors de réduire les rejets de 21,4%.

Ces normes concernaient les industries à grande production (pétrochimie, raffinerie de pétrole, synthèses d'engrais, centrales de production d'électricité, etc.), mais à partir d'octobre 2005, les **PME/PMI** (ateliers de teinture, mécanique, *pressings*, etc.) ne sont plus épargnées. En effet, la contribution globale de ces petites entreprises à la pollution atmosphérique s'est révélée importante. Le défi qui s'impose alors est le développement de procédés **propres et économiques** dont les dimensions doivent être faibles pour s'intégrer facilement dans les petits ateliers de ces entreprises. De telles installations doivent être capables de traiter des **faibles débits d'air** (entre 100 et 1000Nm³/h) avec des efficacités satisfaisantes permettant de s'aligner aux normes.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'un procédé propre de traitement, à la source, d'air pollué par un COV, en vue d'une implantation dans les PME/PMI. Le principe du procédé propre repose sur la purification des effluents gazeux sans génération d'autres formes de pollution.

Parmi les PME/PMI émettrices de COV dans l'atmosphère, nous nous sommes intéressés aux ateliers de *pressings*. Ces petites entreprises utilisent principalement le **Perchloroéthylène**

(PCE) comme solvant de nettoyage. Ce composé est un COV halogéné dont le traitement par destruction n'est pas envisageable. Il constitue ainsi un bon exemple d'application de ce type de traitement. De plus les *pressings* sont soumis aux normes. En effet, la teneur d'émission du PCE est plafonnée à **20mg de carbone/Nm³d'air rejeté** (107ppm) pour les installations ayant des flux horaires supérieurs à 0,1kg/h.

Pour ces PME/PMI, au souci du respect des normes, s'ajoutent les contraintes d'espaces réduits disponibles et de budgets limités. Ce qui exige une adaptation des procédés conventionnels ou l'utilisation de nouvelles techniques.

Les procédés microstructurés émergents semblent être de bons candidats pour satisfaire ces contraintes. Bien que leurs utilisations, soient très limitées dans les applications environnementales, ils représentent tout de même une réelle alternative. De part leurs grandes surfaces spécifiques, ces outils permettent d'avoir d'excellentes performances en terme de transfert de matière et de chaleur dans des volumes assez réduits. Leurs tailles s'adaptent donc aux petits espaces. Egalement, la structuration des surfaces fonctionnelles à l'échelle du micron, dans ce genre d'appareils, assure une utilisation contrôlée des produits et des énergies aboutissant à d'importantes économies. Ces aspects permettent de satisfaire les contraintes liées au fonctionnement dans les PME/PMI.

Le procédé propre développé dans ce projet est un couplage entre deux opérations montées en série. La première est une récupération du PCE gazeux par absorption avec le Di(2-EthylHexyl)Adipate (DEHA) liquide, la deuxième est une distillation.

L'absorption du PCE contenu dans l'air est effectuée dans un microabsorbeur à film tombant. Cet appareil a déjà été testé dans la mise en œuvre d'absorption, pour la plupart chimique, et a montré de très bonnes performances. Il est particulièrement adapté aux systèmes gaz/liquide caractérisés par une forte solubilité telle que le couple PCE/DEHA (Hadjoudj *et al.*, 2004). Pour ce genre de système, une petite quantité de liquide suffit pour purifier efficacement des débits de gaz assez élevés. Le microabsorbeur à film tombant répond à ce besoin car il génère des films liquides très minces (épaisseurs ~100µm) mis en contact continu avec des débits de gaz assez importants. Cette configuration assure une économie significative du liquide d'absorption comparé aux procédés dispersifs microstructurés ou aux procédés conventionnels.

Une fois le PCE récupéré, la distillation du mélange binaire PCE/DEHA est effectuée. Cette technique est choisie en raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la volatilité relative élevée des deux constituants.

Le procédé propre présenté ci-dessus est développé au cours du présent travail. À notre connaissance, c'est la première fois que le microréacteur à film tombant est utilisé à des fins d'épuration. L'ensemble des travaux menés sont regroupés dans les quatre parties suivantes:

- La première partie est contenue dans le chapitre I. Elle présente quelques généralités sur les COV et leurs traitements. Les procédés miniaturisés expérimentés à cet effet sont également mentionnés.
- La deuxième partie regroupe une revue bibliographique sur les procédés microstructurés gaz/liquide existants et une description détaillée du microabsorbeur à film tombant et ses différents éléments. Elle est présentée dans le chapitre II.
- La troisième partie est dédiée à la mise en œuvre de l'absorption gaz/liquide du PCE par un film de DEHA dans le microabsorbeur de laboratoire. Une étude théorique est développée. Elle vise à caractériser les films liquide et gazeux (épaisseurs, régimes d'écoulements, profils de vitesse, vitesses moyennes, distribution de temps de séjour) dans le microprocédé, à présenter le transfert de matière gaz/liquide (choix des modèles d'écoulements, choix du modèle de transfert, corrélations empiriques) et à donner les expressions des performances d'absorption. Ensuite l'unité d'absorption de laboratoire est décrite. Cette dernière a servi à déterminer l'influence de certaines dimensions géométriques clés (épaisseur de la veine de gaz, dimensions des microcanaux) et conditions opératoires (concentration d'entrée du COV, débit de gaz, débit de liquide, modes de contact) sur le transfert de matière. Le but est de trouver les paramètres permettant à la fois d'intensifier le transfert gaz/liquide et d'économiser le liquide de lavage. Cette étude a également permis de caractériser le transfert de matière gaz/liquide dans le microabsorbeur afin de fournir un premier outil d'extrapolation à grande échelle.

En complément à ce travail, une simulation du transfert gaz/liquide est effectuée pour mieux comprendre le comportement du système. L'ensemble de ces études sont présentés dans les chapitres III à VI.

- La quatrième partie s'intéresse à la conception d'un procédé propre industriel. Un absorbeur à film tombant microstructuré capable de traiter $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ d'air pollué est conçu par extrapolation du microabsorbeur de laboratoire selon le concept du *numbering-up*. Cette étude vise à déterminer le nombre de dispositifs à connecter en parallèles et les conditions opératoires par dispositif, permettant d'obéir aux contraintes d'économie de solvant et de réduction de surface occupée. Ensuite les conditions opératoires et les dimensions du procédé de distillation sont déterminées

pour avoir des produits de hautes puretés. La conception est développée dans le chapitre VII.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

I. Définitions

I.1 Selon les propriétés physico-chimiques des COV

Un composé organique volatil (COV) est tout composé qui à l'exclusion du méthane, contient principalement des atomes d'hydrogène et de carbone, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, en particulier le chlore ou le fluor, mais sont exclus les oxydes de carbone et les carbonates (Le Cloirec, 2004).

Au sens réglementaire européen, un COV est « *Tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur saturante de 10Pa ou plus à une température de 293,15K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisations particulières* » (CETIM¹). A titre comparatif, la pression de vapeur saturante de l'eau à 293,15K est de 2 337 Pa.

Ainsi, depuis plusieurs années, les COV, et plus particulièrement leurs vapeurs, sont l'objet de toutes les attentions car ils peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé des personnes. Leurs émissions peuvent avoir deux origines. Elles proviennent soit des forêts et/ou des cultures (sources naturelles) ; dans ce cas ils sont appelés COV biotiques, soit de l'industrie, du transport et/ou du résidentiel (sources liées aux activités humaines), on parle alors de COV anthropiques.

I.2 Selon la réactivité des COV

Les COV sont connus comme étant des acteurs principaux de la pollution photochimique. En effet, ils sont très réactifs par rapport aux radicaux libres, et en particulier avec le radical OH^\bullet . En 1986, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement a défini les COV comme étant des composés qui participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère. Sur la base de cette définition, 318 COV ont été recensés (Le Cloirec, 1998).

II. Usages et impacts sur l'environnement

II.1 Usage des COV

De part leurs diversités (voir les principales familles des COV dans l'annexe A.1), les COV sont sollicités dans plusieurs applications industrielles (Plus de 50 composés couramment utilisés) en tant que solvant, dissolvant, conservateur, dégraissant, agent de nettoyage, etc. essentiellement pour leur capacité d'évaporation après utilisation. Les principaux secteurs

¹ CETIM : Centre Technique des Industries Mécaniques

d'activités sont le traitement de surface, l'impression sur emballages tous supports, l'industrie du caoutchouc/joints/pneumatiques, la fabrication des peintures/encre/colles, le textile, l'agroalimentaire, etc. (Soltys, 1998). L'annexe A.2 fournit plus d'informations sur les types de COV utilisés par secteurs d'activités.

II.2 Impacts des COV

Les impacts des COV sur l'environnement sont de deux types, directs et indirects.

II.2.1 Impacts directs

Les COV sont nocifs pour la santé de l'homme, Ils sont susceptibles de provoquer des maladies respiratoires, des maux de tête, des irritations sensorielles, des éruptions cutanées et aussi des maladies graves tels que le cancer. Le benzène a été l'un des premiers COV reconnu comme étant dangereux et passible d'entraîner la leucémie (Le Cloirec, 2004).

Outre la nuisance causée à l'homme, certains COV sont des gaz à effet de serre, ils contribuent donc au réchauffement climatique de la terre.

II.2.2 Impacts indirects

De par leur réactivité chimique importante dans l'atmosphère, les COV sont comptés parmi les principaux précurseurs de la pollution photochimique. Sous l'effet du rayonnement solaire, l'ozone et la vapeur d'eau se décomposent pour former des radicaux OH^\bullet très réactifs avec les COV selon un schéma réactionnel complexe susceptible de perturber « l'ordre naturel préétabli ». Le résultat est une augmentation et une accumulation d'ozone gazeux dans la troposphère (<12km de la surface de la terre). Ce gaz bien qu'il filtre les rayonnements UV et infrarouges au niveau de la stratosphère (>12km de la surface de la terre) pour protéger la planète et les êtres vivants, il représente une vraie menace à basse altitude. En effet, l'ozone est connu pour ses propriétés oxydantes, qui lui confèrent un caractère irritant et toxique pouvant entraîner des maladies chroniques. De plus vis-à-vis de l'environnement, c'est un gaz à effet de serre, qui a une capacité d'absorption des rayons infrarouges 2000 fois plus importante qu'une molécule de CO_2 (Le Cloirec, 1998). Des études ont permis d'affirmer que l'ozone était responsable de la diminution de la croissance des végétaux et de l'accélération du vieillissement des matériaux tels que les plastiques, le caoutchouc, les surfaces peintes etc. (Le Cloirec, 2004).

III. Réglementations

III.1 Législation

Compte tenu des effets indésirables des COV, l'utilisation et l'émission de ces composés sont soumises à des réglementations de plus en plus sévères.

La réduction des COV anthropiques est prévue par le droit français à travers l'arrêté du 2 Février 1998. Cet arrêté a été modifié par les arrêtés des 29 Mai 2000 et 2 Mai 2001 afin de respecter les textes européens et internationaux, qui sont :

- la directive communautaire n°1999/13/CE du 11 Mars 1999 ou « directive solvant »: concerne la réduction des COV émis lors d'utilisation de solvants organiques dans certaines activités industrielles.
- La convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance signée en 1979. Suite à cette convention plusieurs protocoles ont été signés, le dernier étant le protocole de Göteborg en 1999.
- La directive 2001/81/CE du 23 Octobre 2001, reprenant la démarche engagée dans le cadre du protocole de Göteborg, qui fixe des valeurs limites d'émissions nationales pour certains polluants atmosphériques. Elles sont regroupées dans le tableau I. 1.

	SO ₂	NO _x	COV	NH ₃
Emissions en 1990	1269	1882	2957	814
Emissions en 2006	452	1351	1336	740
Objectifs du protocole de Göteborg	400	860	1100	780
Plafonds imposés par la directive 2001/81	375	810	1050	780

Tableau I.1: Emissions annuelles en *kt* de certains polluants en France (Source : CETIM)

La directive 2001/81 prévoit une réduction de 21% des COV rejetés entre 2006 et 2010 en France. Son champ d'application concerne toutes sources susceptibles de générer des émissions de COV canalisées ou diffuses.

III.2 Solutions proposées

Afin de respecter les valeurs imposées par les normes, deux solutions sont proposées :

- Mise en place d'un schéma de maîtrise des émissions (SME) au niveau des installations en question,
- Mise en œuvre d'équipement ou procédé permettant de réduire les émissions de COV à la source ou en adoptant des traitements des effluents.

La directive 2001/81 prendra effet en 2010. En attendant, les industriels seront face à un défi technologique et économique. De nouveaux procédés de traitement doivent être mis en place tout en tenant compte de l'aspect économique.

IV. Procédés de traitement des COV

Les procédés de traitement des effluents gazeux contenant des COV à l'échelle industrielle sont classés par rapport à leur caractère destructifs ou récupératifs des polluants. La figure I. 1 recense les principaux procédés destinés à cette application.

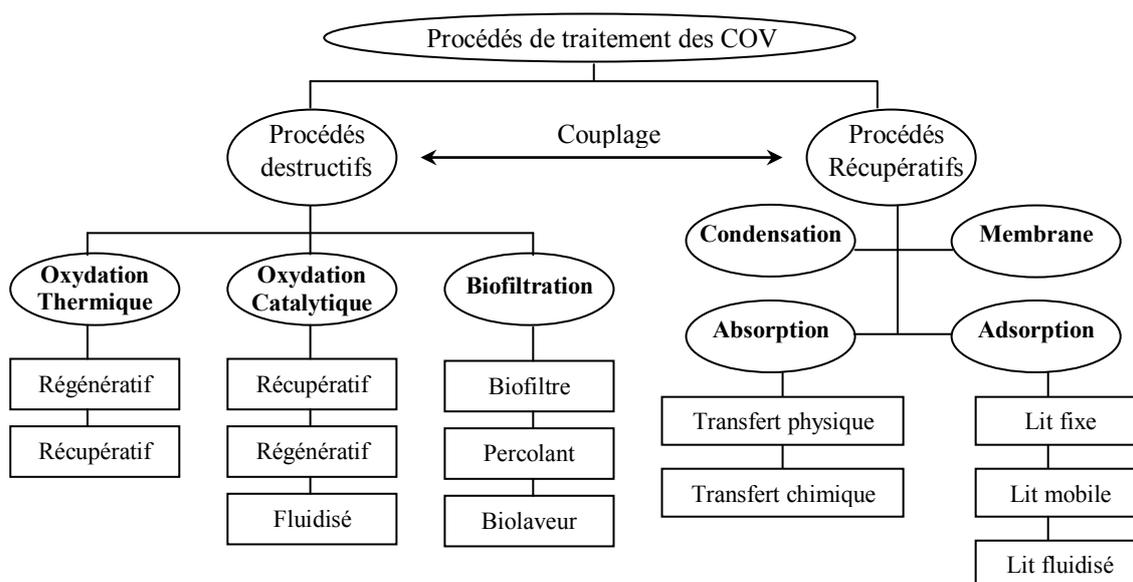


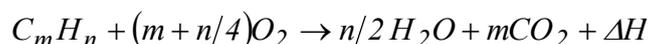
Figure I. 1: Procédés de traitement classiques des effluents gazeux contenant des COV

À l'échelle industrielle, le traitement des COV est assuré majoritairement par les techniques de destruction. Dans la partie qui suit, les procédés d'épuration classiques sont développés ainsi que quelques procédés émergents dont les procédés miniaturisés.

IV.1 Oxydation thermique

L'oxydation thermique appelée aussi incinération représente actuellement 60% des procédés de traitement des COV odorants et non odorants (Le Cloirec, 2004). Elle consiste à convertir les COV sous l'effet de la température en produits inorganiques. La composition élémentaire des COV conditionnent la nature des produits de combustion, en plus du dioxyde de carbone et de l'eau, d'autres composés secondaires peuvent être obtenus (Chlore → HCl, Soufre → SO₂, Azote → NO₂, etc.).

La réaction globale pour un COV constitué de carbone et d'hydrogène s'écrit :



Le COV joue le rôle de combustible. Si sa concentration est faible, un ajout de gaz d'appoint, généralement le gaz naturel, est nécessaire. L'oxygène de l'air dans lequel le COV est dilué est le comburant, sa proportion doit être supérieure à 12%.

Le rendement de la réaction d'oxydation est fonction de plusieurs paramètres, les plus influents sont :

- la température de combustion qui doit être optimisée de façon à pouvoir assurer une réaction de combustion complète tout en minimisant la formation des NO_x. Elle dépend fortement de la concentration des COV et de leur nature chimique,
- le temps de séjour qui doit être suffisant pour permettre l'échange thermique et le développement de la cinétique de réaction. Il est généralement compris entre 0,5 et 1 seconde,
- la turbulence qui permet, grâce à la convection thermique, d'homogénéiser le milieu de telle sorte à éviter la formation de « points froids ».

Ces trois conditions sont connues sous le terme de la « règle des 3T » (Soltys, 1998).

Le coût des systèmes d'oxydation thermique dépend fortement des dépenses énergétiques. Ce qui nécessite des dispositifs de récupération de la chaleur. Selon le mode de récupération les incinérateurs sont régénératifs ou récupératifs (cf. Annexe A.3).

IV.2 Oxydation catalytique

L'oxydation catalytique assure une économie d'énergie par la mise en œuvre de catalyseur dans la chambre de combustion. Le catalyseur abaisse l'énergie d'activation de la réaction, ce qui revient à diminuer la température de combustion à un intervalle de 200 à 500°C. Généralement, les catalyseurs solides utilisés sont constitués par un support inorganique résistant aux hautes températures comme l'alumine et une matière active à base de métaux précieux (Pt, Pd, etc.) ou d'oxydes métalliques à base de Cr, Fe, Mo, W, Mn, etc. (Soltys, 1998). La durée de vie du catalyseur est de l'ordre de quatre ans, son activité diminue au cours du temps et entraîne la baisse des performances du système. Les facteurs à l'origine de cette diminution sont : l'empoisonnement par les métaux lourds, le colmatage, les effets thermiques, l'attrition, l'érosion, etc. (Source : ADEME²).

Enfin, de la même façon que l'oxydation thermique non catalytique, il existe des procédés avec récupération et/ou régénération de la chaleur libérée.

² ADEME : Agence De l'Environnement et de la maîtrise de l'Energie

IV.3 Traitements biologiques

La dégradation des COV par voie biologique représente 5% de l'ensemble des techniques de traitement (Le Cloirec, 2004). Ce procédé est basé sur l'oxydation des COV en dioxyde de carbone, en eau et en biomasse, sous l'action des micro-organismes en milieu aérobique. Les polluants sont utilisés comme source de carbone afin d'assurer l'activité métabolique des bactéries.

Le traitement biologique est mis en œuvre grâce à des réacteurs biologiques renfermant des bactéries fixées sur une surface solide (organique ou inorganique) ou en suspension dans une phase liquide. Selon la nature physique et chimique de la phase associée aux micro-organismes, trois configurations de réacteurs existent : les biofiltres, les filtres percolateur et les biolaveurs. Plus de détails sur ces procédés sont fournis en annexe A.4.

IV.4 Condensation

Le procédé de condensation représente 5% des traitements de COV mis en place (Le Cloirec, 2004). Il est généralement adapté pour les faibles débits d'effluents ($<1000\text{m}^3/\text{h}$) fortement concentrés ($>10\text{g}/\text{m}^3$).

Le principe de cette méthode repose sur la transformation du ou des COV contenus dans un effluent gazeux en liquide par abaissement de la température. Les COV récupérés sont ensuite retraités en vue d'une réutilisation ou détruits. Cette technique est limitée par la pression de vapeur saturante des composés à récupérer (Soltys, 1998) et présente l'inconvénient de coûts énergétiques importants.

Deux principales techniques de condensation sont employées : la condensation dite mécanique et la condensation cryogénique (Soltys, 1998).

IV.5 Adsorption

L'adsorption représente 25 à 30% des traitements de COV actuels (Le Cloirec, 2004). Ce procédé permet de traiter des débits d'effluent importants, typiquement entre 1000 et $100\,000\text{Nm}^3/\text{h}$ avec une des concentrations en COV entre 1 et $50\text{g}/\text{Nm}^3$.

L'adsorption décrit le phénomène physique de fixation, sous l'action des forces de Van Der Waals, d'une molécule sur un matériau solide dont la porosité varie entre 800 et $2000\text{m}^2/\text{m}^3$. Pour le traitement des COV, les deux matériaux utilisés depuis longtemps sont le charbon actif, et plus récemment les zéolithes (solides cristallisés à base de silice et d'alumine).

Dans la pratique, l'adsorption est réalisée en dynamique : le flux de gaz à traiter traverse une colonne d'adsorbant dans laquelle s'établit un front d'adsorption. La phase d'adsorption s'arrête

lorsque le matériau est saturé et le polluant n'est plus retenu en quantité suffisante. Deux solutions sont alors possibles : le changement du matériau ou la régénération par désorption.

La phase de désorption est importante puisqu'elle doit redonner au produit adsorbant ses propriétés initiales. Cette opération consiste à déplacer les équilibres sous l'effet de la diminution de la pression ou de l'augmentation de la température. La technique la plus utilisée fait appel à la vapeur d'eau, chauffée à 120-140°C sous pression atmosphérique. Elle assure à la fois l'apport de chaleur, le déplacement et le transport du COV. La désorption peut également être effectuée par chauffage par effet joule ou en utilisant l'induction électromagnétique.

Trois types d'équipements sont couramment utilisés pour la mise en œuvre de l'adsorption des COV : le lit fixe, le lit fluidisé et le concentrateur à roues.

IV.6 Absorption Gaz/Liquide

L'absorption gaz/liquide repose sur le transfert de matière du polluant de la phase gazeuse vers la phase liquide. Le COV est solubilisé dans le liquide de lavage, on parle alors d'absorption physique. Pour accélérer le transfert, l'absorption peut être accompagnée par une réaction chimique entre le liquide et le polluant.

Ce procédé est généralement appliqué au traitement d'effluents ayant des débits entre 1 000 et 100 000m³/h (Energie plus³, 1998) avec une large gamme de concentration allant de 200mg/m³ à 30g/m³ selon le secteur d'activité. Actuellement, les principales technologies utilisées pour l'absorption des COV sont : les colonnes à garnissages et les colonnes à pulvérisations ou laveurs venturi (Le Cloirec, 2004) (Figure I. 2). Ces derniers ne sont utilisables que dans le cas de réactions chimiques très rapides, ce qui est rarement le cas pour le traitement des COV. L'absorption des COV est implantée essentiellement dans l'industrie pétrochimique et pharmaceutique (*Source : ADEME*).

Dans une opération d'absorption, il est préférable de travailler à des basses températures, car la solubilité d'un gaz augmente lorsque la température diminue. D'autant plus que dans la plupart des cas, l'absorption est exothermique, il est alors nécessaire d'évacuer la chaleur produite afin d'améliorer le rendement.

Dans cette partie, on s'intéressera uniquement à l'absorption physique des COV qui est suivie généralement d'une régénération du liquide de lavage. Le principal critère de choix du liquide

³ Supplément technique d'ENERGIE PLUS n° 264 du 15 Avril 1998

est la solubilité du COV. Il est aussi important que ce liquide soit peu volatil, peu visqueux, non toxique, ininflammable, de faible coût et possède un pouvoir mouillant élevé.

L'efficacité de l'absorption est généralement de 90% et peut atteindre 98%, ce qui permet de respecter les valeurs limites d'émissions réglementaires.

Le principal inconvénient de ce procédé réside dans la consommation de liquide de lavage qui induit des coûts significatifs, notamment de stockage. Le coût de la régénération du liquide peut s'ajouter dans le cas de l'absorption physique. La facilité de recyclage du liquide devient un paramètre important de l'aspect économique du procédé. Cette séparation s'effectue selon les cas par distillation, stripage, extraction liquide/liquide ou liquide/solide, etc. et nécessite une étude préalable.

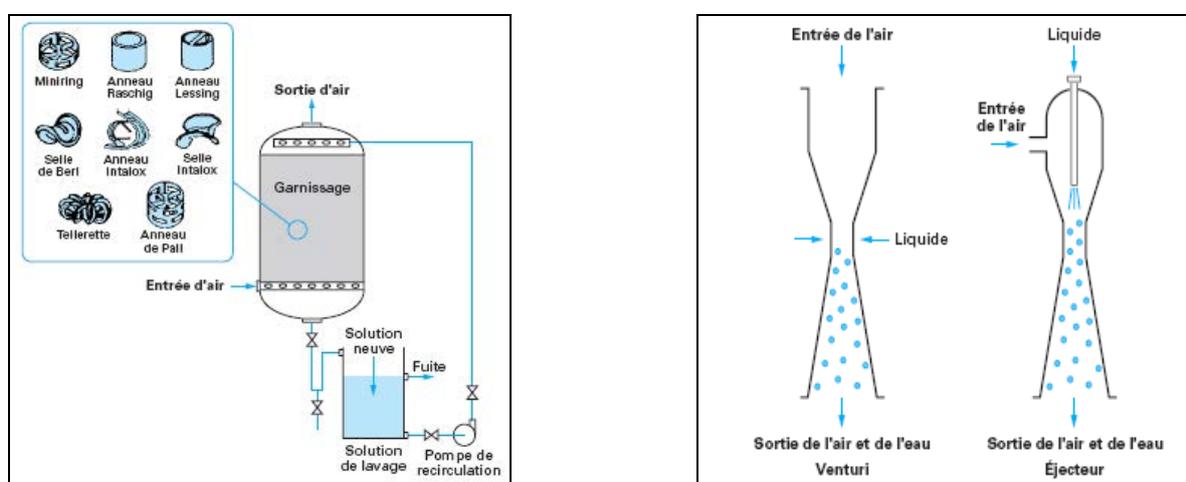


Figure I. 2: Technologies de traitement des COV par absorption gaz/liquide (Le Cloirec, 2004)

IV.7 Techniques membranaires (Sun et Thonnellier, 2004)

La technique membranaire utilisée pour le traitement des COV est basée sur la perméation sélective des constituants d'un mélange gazeux à travers une membrane. Cette technique est très attractive en raison des grandes affinités des polymères élastomères pour les substances organiques.

L'air chargé en COV est mis en contact à haute pression avec l'une des faces de la membrane en polymère dense. La face aval de la membrane, est maintenue à basse pression. L'élastomère facilite le passage des COV au détriment des molécules de plus petite taille (O_2 , N_2 , H_2 , etc.). L'effluent s'appauvrit en COV alors que l'air en aval s'en enrichit.

Les perméateurs commerciaux de récupération de COV sont constitués généralement par des modules plans, spiralés ou à fibres creuses. La couche active est fabriquée en

Poly(Diméthylsiloxane) qui assure un bon compromis entre la perméabilité aux COV et la sélectivité. La différence de pression est créée par des compresseurs ou des pompes.

Ces procédés sont capables de traiter des composés organiques de natures très différentes avec un taux de récupération qui dépasse souvent les 95%. La figure I. 3 représente un exemple de procédé de récupération des COV par perméation gazeuse.

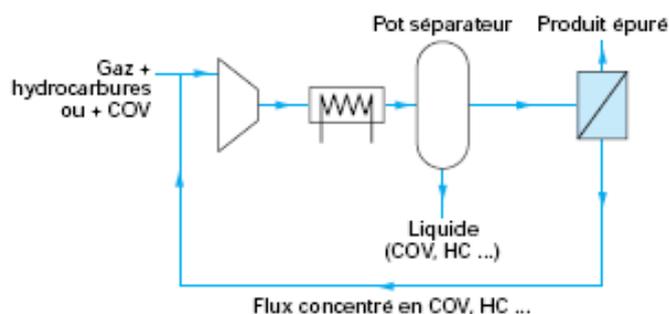


Figure I. 3: Procédé de perméation gazeuse (Sun et Thonnellier, 2004)

Les performances de cette technique dépendent de la perméabilité, des forces motrices disponibles, de l'agencement des flux à l'intérieur des modules membranaires, du gradient de pression et de la température. L'optimisation de ces performances est assurée par : une diminution de l'épaisseur de la membrane, une augmentation de la différence de pression entre les deux faces réalisée soit par compression amont soit par un vide partiel aval et une baisse de la température.

V. Quelques procédés émergents

V.1 Traitement par plasmas froids (Energie plus⁴, 2001)

L'une des techniques émergentes pour le traitement des COV est l'utilisation des plasmas froids. Le principe de cette méthode consiste à ioniser un gaz « plasmagène » à l'aide d'une décharge électrique contrôlée dans une enceinte confinée sous un vide partiel. Le gaz ionisé est conducteur d'électricité, il est formé par des radicaux et des espèces très réactives chimiquement qui transforment les molécules polluantes en molécules inoffensives. Les résidus obtenus après dégradation peuvent être valorisés.

Ce procédé est destiné essentiellement aux traitements des effluents de faibles concentrations en COV (peinture, imprimerie, etc.) et aux traitements des odeurs (station d'épuration, papeterie, etc.). D'après une étude effectuée par le cabinet conseil C&D International, les polluants pour lesquels les besoins sont les plus importants sont les COV diffus ou chlorés.

⁴ Supplément technique d'ENERGIE PLUS n° 271 du 15 Septembre 2001

Le principal avantage de cette technique est son côté non nocif vis-à-vis des opérateurs et de l'environnement, elle est moins polluante que les procédés par voie humide, énergétiquement économique, souple dans l'utilisation et s'adapte à des débits de gaz très variables.

La recherche dans ce domaine est très dynamique : EDF, par le biais de plusieurs projets y participe activement. Du côté des industriels, le traitement par des plasmas froids est déjà exploité.

V.2 Photocatalyse

Ces dernières années, beaucoup d'intérêt a été porté pour l'oxydation photocatalytique des polluants organiques, notamment les COV. Dans ce procédé, un semi-conducteur joue le rôle de catalyseur. Il absorbe la lumière et convertit l'énergie des photons en énergie chimique par un système redox. En présence d'oxygène, la plupart des polluants organiques sont alors dégradés en espèces minérales non toxiques. Le processus initial de cette minéralisation est une attaque directe des molécules ou la formation de radicaux OH^\bullet . Ces derniers ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels.

Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) car il est chimiquement et biologiquement inerte, thermodynamiquement stable, relativement facile à fabriquer et à utiliser, non toxique et économique. Pour améliorer la performance du TiO_2 , des éléments tels que le Platine et le Ruthénium sont rajoutés.

L'utilisation de la lumière, artificielle (UV) ou solaire, pour la mise en œuvre des réactions chimiques ou biochimiques classe cette technique parmi les procédés propres.

Depuis dix ans, le nombre de publications consacrés à la photocatalyse explose (Cassano et Alfano, 2000 ; Anandan et Yoon, 2003; Wang *et al.*, 2007; Van Gerven *et al.*, 2007). Toutefois, la transposition à l'échelle industrielle reste très limitée à cause des problèmes liés à la conception des photoréacteurs.

VI. Choix du procédé de traitement

Le choix d'un procédé de traitement des COV dépend de la nature des composés à traiter, du débit d'effluent ainsi que sa concentration en COV. D'autres critères subjectifs doivent aussi être pris en compte à savoir le site industriel, l'espace disponible, etc. (Le Cloirec, 2004). Pour le choix définitif du procédé, les coûts sont généralement déterminants.

VI.1 Orientation vers les procédés propres

Dans la majorité des situations où les émissions de COV posent un problème environnemental potentiel, leur concentration est faible, et leur récupération pour un recyclage n'est pas jugé

utile. L'option préférée pour l'abattement des COV contenus dans les effluents gazeux reste l'oxydation thermique. Ce procédé, bien qu'efficace, génère d'autres polluants (NO_x , etc.) et requiert des coûts énergétiques conséquents.

Dans le contexte actuel lié à un réel souci de développement durable et de limitation des rejets, il devient nécessaire d'envisager l'utilisation majoritaire des procédés de récupération des COV. D'autant plus que les réglementations sur les rejets, notamment l'émission d'effluents gazeux, sont de plus en plus strictes et ne concernent plus l'industrie lourde mais englobe aussi les PME et PMI.

La solution idéale consiste à adopter le concept de « zéro déchets » lié à la notion de procédés propres. Ces derniers reposent sur un traitement approprié des déchets sans générer d'autres formes de pollution en développant de nouveaux procédés ou en modifiant des procédés existants.

VI.2 Procédés microstructurés pour le traitement des COV

La miniaturisation des procédés figure parmi les stratégies novatrices permettant de développer de nouveaux procédés respectueux de l'environnement et en particulier les procédés propres. En effet, l'intensification que peut procurer la miniaturisation permet de répondre aux exigences réglementaires actuelles. La performance de ces procédés permet une économie importante de matières premières et une réduction significative des rejets. Afin d'augmenter l'aspect économique de ce procédé, il est intéressant d'envisager un recyclage des déchets en vue de leur réutilisation dans le même procédé ou éventuellement pour une autre application.

Le traitement des COV par les procédés microstructurés commence tout juste à émerger. Actuellement, les réacteurs microstructurés sont perçus comme étant des outils très performants pour l'amélioration des procédés de combustion des COV (Kolodziej et Lojewska, 2005). Ainsi, plusieurs travaux se sont orientés vers le développement de ces procédés qui possèdent la particularité d'avoir des vitesses de transfert de matière nettement plus importants que les réacteurs classiques. Il y a 10 ans, Goralski *et al.* (1998) ont montré que les réacteurs catalytiques à faibles temps de contact permettaient d'atteindre des conversions supérieures à 99,5% avec des temps de contact de plus de 100 fois inférieures comparé aux incinérateurs traditionnels. Plus récemment, Ismagilov *et al.* (2008) ont testé avec succès l'oxydation de composés organiques dans un réacteur catalytique microstructuré et estiment que ce genre de dispositifs peut très bien être appliqué à l'abattement des COV. Une équipe de recherche polonaise s'est fortement intéressée aux développements des

microréacteurs de combustion des COV ainsi que l'optimisation et la préparation des catalyseurs destinés à ces appareils (Lojewska *et al.*, 2005a, 2005b; Kolodziej et Lojewska, 2005 ; 2007). Du côté de l'oxydation photocatalytique, l'utilisation des réacteurs microstructurés est également envisagée (Furman *et al.*, 2007).

Si les travaux commencent à se multiplier au niveau des techniques de destruction dans les procédés miniaturisés, en particulier l'oxydation catalytique, peu d'effort est observé pour la mise en œuvre des techniques récupératives microstructuées des COV. Toutefois, plusieurs procédés déjà exploités dans la séparation des mélanges gazeux tels que le microréacteur gaz/liquide à film tombant pour le lavage des gaz acides (Chapitre II, partie A) ou encore les techniques membranaires miniaturisées destinées particulièrement à la purification de l'hydrogène, peuvent constituer des méthodes prometteuses pour la récupération des COV.

VI.3 Contexte et objectifs de la thèse

L'objet de ce travail est le développement d'un procédé propre et sûr destiné à traiter à la source des débits d'effluents gazeux relativement faibles (100–1000 Nm³/h). Ce procédé vise principalement les installations utilisées dans les PME/PMI consommatrices de composés organiques volatils. Vu que ces entreprises seront confrontées aux réglementations, leurs rejets gazeux seront alors contrôlés et la teneur en COV doit respecter les normes.

Bien que la plupart des PME/PMI, soient équipées de techniques de traitement et de récupération des COV, les teneurs de leurs rejets restent généralement supérieures aux normes. Les procédés microstructurés émergents offrent des possibilités très intéressantes, pour ces industries, compte tenu du faible volume occupé par les unités, leur très bonne performance, leur côté économique et leur flexibilité à s'adapter à toutes les gammes de débits grâce à la technique d'extrapolation par duplication (*numbering-up*).

Notre choix du procédé propre de traitement de l'air chargé en COV s'est orienté vers une technique de récupération par absorption gaz/liquide microstructurée suivie d'une distillation pour la régénération du liquide de lavage et la valorisation des COV en vu d'une éventuelle réutilisation. Un tel dispositif ne génère pas de déchets ce qui permet de le classer dans la catégorie des procédés propres.

Bien que les coûts d'une technique de récupération est 2 à 3 fois plus importants qu'une technique de destruction, l'investissement est toutefois amortis en quelques années grâce à la réutilisation des solvants récupérés (Soltys, 1998).

Le schéma de principe du procédé propre est présenté dans la figure I. 4. Un tel concept peut s'étendre aux traitements d'autres COV de la même manière que celui choisi dans ce travail.

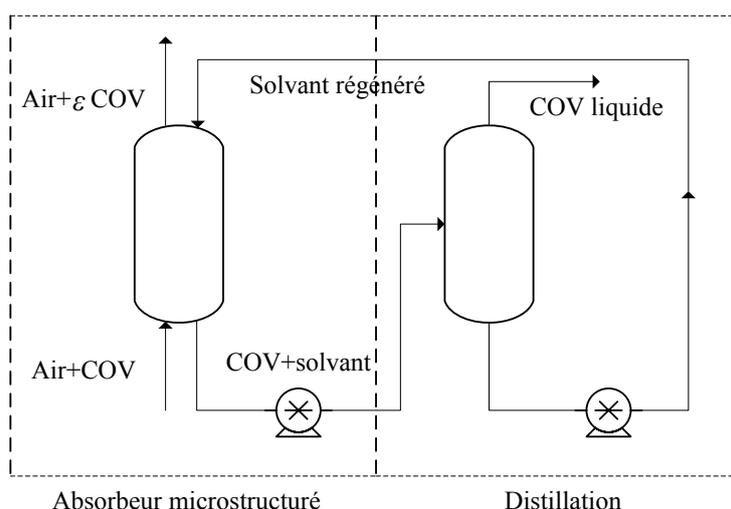


Figure I. 4: Schéma de principe du procédé propre pour le traitement des COV

VI.4 Choix du système COV/solvant

Parmi les nombreuses familles de COV, un composé modèle appartenant à la famille des COV halogénés a été sélectionné. Un traitement de récupération par absorption s'applique bien à ces composés, étant donné que leur destruction se heurte à certaines difficultés. En effet, l'oxydation thermique, couramment utilisée, conduit à la formation de constituants nocifs et soumis à leurs tours aux réglementations comme l'acide chlorhydrique (HCl) (Le Cloirec, 2004), ou toxiques tel que le phosgène (COCl_2), les dioxines, le chlore gazeux (Cl_2), etc. Quant à la dégradation par voie biologique des COV halogénés, elle s'avère être difficile voire impossible. En effet, ce type de traitement conduit à une acidification rapide du milieu par production d'acide chlorhydrique (Hartmans, 1991) provoquant une inhibition de l'activité biologique qui dépend du pH.

Le composé à traiter choisi est le Perchloroéthylène (PCE) appelé aussi Tétrachloroéthylène ou plus connu sous l'appellation : PERC. En 2004, la consommation du PCE en France a avoisiné environ les 10 000 tonnes (Triolet, 2005). Une étude bibliographique sur ce COV est présentée dans l'annexe A.5.

La raison du choix du PCE est liée à :

- 1) son utilisation comme principal solvant dans les ateliers de nettoyage à sec en France. L'opération de nettoyage à sec, telle qu'elle se déroule actuellement, génère des effluents gazeux constitués d'un mélange d'air et de PCE avec des concentrations relativement faibles. Ces effluents proviennent de l'opération de séchage des textiles par de l'air chaud. Ils sont constitués d'air, de PCE gazeux et de vapeur d'eau et sont traités dans le but de recycler le solvant de nettoyage par condensation, adsorption,

etc. Comme le nombre d'établissement lié à cette activité a baissé de 7500 à 5200 car certains n'ont pas pu s'adapter aux nouvelles normes (Poirot *et al.*, 2007), la technique de traitement présentée dans ce travail peut être considérée comme une alternative intéressante pour ce secteur.

- 2) sa faible réactivité chimique ainsi que sa stabilité aux températures assez élevées afin de pouvoir le récupérer dans son état initial lors de l'étape de régénération thermique.
- 3) la sélection d'un solvant très efficace pour l'absorption du PCE à la suite d'un travail expérimental effectué par Hadjoudj *et al.*, (2004). Cette étude basée sur la détermination de la constante de Henry à différentes températures pour trois couples PCE/solvant a conduit au choix du Di(2-EthylHexyl)Adipate (DEHA). En effet, la constante de Henry calculée pour le couple PCE/DEHA est faible, ce qui traduit une grande solubilité du PCE dans ce solvant. Une présentation du DEHA est reportée dans l'annexe A.6.

VII. Conclusion

Ce chapitre a permis de situer la thèse dans son contexte général. Suite à une étude bibliographique, les procédés classiques de traitements des effluents gazeux contaminés par les COV ont été présentés. L'introduction des procédés microstructurés dans ce genre d'applications reste rare et ne dépasse pas le stade de la recherche. Toutefois ce nouveau domaine représente une perspective très intéressante pour une nouvelle génération de procédés destinés aux applications environnementales. L'absorption gaz/liquide dans un micro-procédé couplé à la distillation fait parti de ces nouvelles techniques novatrices dont le but est de développer des procédés propres, compacts et très efficaces. Le chapitre suivant est consacré aux principaux micro-contacteurs gaz/liquide existants et à la présentation du microabsorbeur à film tombant choisi pour l'absorption du PCE par le DEHA.

CHAPITRE II : LES MICRO-CONTACTEURS GAZ / LIQUIDE ET PRESENTATION DU MICROABSORBEUR À FILM TOMBANT

Partie A : Les microcontacteurs Gaz/Liquide

I. Généralités sur l'intensification des procédés

L'intensification des procédés représente à l'heure actuelle l'une des plus grandes tendances du génie chimique. Cette nouvelle approche consiste à développer de nouveaux appareils et techniques qui, comparés aux procédés conventionnels, offrent des améliorations drastiques dans la fabrication des produits (bio)chimiques et des procédés (Moulijn *et al.*, 2008). Le but est de réduire la taille des équipements, de diminuer la consommation d'énergie et de matières premières et de générer moins de déchets, conduisant à des technologies moins coûteuses, plus sûres et plus durables.

L'intensification découle d'un besoin essentiel d'évolution du génie chimique et des procédés, indispensable à la survie de ce secteur, particulièrement dans le contexte actuel de la mondialisation des échanges, d'une concurrence accrue et d'un réel souci lié au développement durable (Charpentier 2005, 2007). Il faut alors des procédés pouvant répondre à la fois aux exigences, en perpétuel augmentation du marché et au besoin sociétal de préservation des ressources.

Les stratégies actuelles d'intensification des procédés sont (Charpentier 2005, 2007) :

- l'utilisation des procédés hybrides et plus particulièrement les réacteurs multifonctionnels qui, dans la plupart des cas, combinent la réaction et la séparation dans un même appareil. Outre l'économie significative des coûts de fonctionnement et la réduction de la taille des installations, ces procédés présentent un avantage majeur qui consiste à surmonter les limitations de l'équilibre thermodynamique en séparant les produits de la réaction au fur et à mesure de leur formation. Le procédé le plus développé industriellement est la distillation réactive (Harmsen, 2007 ; Stankiewicz, 2003). D'autres procédés hybrides sont en plein développement, citons les techniques membranaires couplées à des systèmes réactionnels ou séparatifs (Van der Bruggen *et al.*, 2004 ; Drioli et Cuccio, 2007), l'adsorption avec réaction (Viecco et Caram, 2006), la cristallisation réactive (Stankiewicz, 2003),
- l'adoption de nouveaux modes opératoires tels que les procédés cycliques (Dudukovic *et al.*, 2002 ; Aydin *et al.*, 2008), les opérations en régime non stationnaire (Fissore *et al.*, 2006), le travail dans des conditions extrêmes comme par exemple à haute pression et température (Nigam et Larachi, 2005), l'amélioration du contact gaz/liquide par les mouvements oscillatoires (Harvey *et al.*, 2003 ; Reis *et al.*, 2007),

l'utilisation des fluides supercritiques pour remplacer l'extraction avec des solvants organiques (Modey *et al.*, 1996 ; Schütz, 2007) ou encore l'emploi des liquides ioniques dans les synthèses organiques (Wagner, 2004 ; Wasserscheid et Welton, 2004 ; Renken *et al.*, 2007), l'utilisation de la cavitation (Gogate, 2008), etc.,

- la miniaturisation des unités grâce au micro engineering et à la microtechnique.

Cette dernière stratégie nous intéresse particulièrement, elle est développée dans la partie qui suit.

I.1 Miniaturisation des procédés

Les systèmes microchimiques existent depuis l'apparition de la vie, il y a de cela des millions d'années. Le corps humain en est le bon exemple. Le fonctionnement du cœur, des poumons, des cellules, des reins, etc. est basé sur des microtechnologies viables, fiables et efficaces (Wegeng *et al.*, 2000).

A l'heure actuelle, le génie des microprocédés évolue à grand pas. Une multitude de dispositifs sont expérimentés, certains sont même intégrés dans des unités industrielles. Toutefois, la réelle difficulté auxquels sont confrontés les organismes porteurs de cette technologie est la transposition à l'échelle industrielle.

I.1.1 Avantages de la miniaturisation

Rapports surface/volume importants : Les procédés miniaturisés sont caractérisés par des surfaces fonctionnelles structurées importantes et des volumes opérationnels faibles, ce qui leur confère un grand rapport surface/volume permettant ainsi de favoriser d'une manière significative les mélanges et les transferts. Cette particularité a permis non seulement l'amélioration des rendements de plusieurs procédés mais aussi l'ouverture de nouvelles voies de synthèse directes qui étaient jusque là impossible à réaliser à l'échelle macroscopique pour des raisons de sécurité principalement. On peut citer par exemple les réactions hautement exothermiques telle que la fluoration directe des composés aromatiques (Jähnisch *et al.*, 2000 ; Obein, 2006). Cette réaction est difficile à contrôler à grande échelle à cause de la grande quantité de chaleur dégagée et des risques d'explosivité qu'elle présente. Cependant elle peut être conduite dans un microréacteur qui permet d'une part de manipuler des petites quantités de réactifs, et d'autre part d'évacuer la chaleur d'une manière rapide et efficace grâce à une surface spécifique élevée pour atteindre des conditions opératoires isothermes. De bonnes sélectivités et de hautes conversions sont obtenues alors sans risque majeur car les temps de séjour étant courts, la formation de produits intermédiaires est limitée.

Plus de sécurité et de sûreté : Au sein des procédés microstructurés, les petits volumes caractéristiques, les faibles rétentions ainsi qu'un contrôle efficace de la chaleur permettent une réduction significative des risques et des impacts d'accidents.

En cas d'accidents, les dommages sont limités significativement, vu les petites dimensions des microstructures qui impliquent l'emploi de faibles quantités de réactifs.

Transposition industrielle « facilité » : D'une manière générale, la transposition à l'échelle industrielle des procédés conventionnels est une opération coûteuse qui requiert 2 à 5 ans (Ehrfeld *et al.*, 2000). Grâce à leurs petites dimensions, les procédés microstructurés sont appropriés à l'utilisation à l'échelle du laboratoire. L'augmentation de la capacité de production ou de traitement est réalisée aisément en multipliant le nombre d'appareils tout en conservant les performances de chaque dispositif. Ce concept appelé *numbering-up* est différent d'une extrapolation d'échelle (*scaling-up*). Il permet une économie importante de temps et d'argent.

Régimes d'écoulements caractéristiques : Généralement, dans les microcanaux, le régime d'écoulement est laminaire, ce qui rend la description théorique plus facile, et les simulations et les prédictions plus fiables. Certains types d'écoulements spéciaux intéressants sont observés uniquement dans les microcanaux tels que l'écoulement hexagonal des dispersions gaz/liquide (Löb *et al.*, 2004).

Réduction des déchets et préservation des ressources : Les procédés miniaturisés offrent une possibilité de réponse intéressante aux défis que rencontrent les industriels, à savoir une meilleure gestion des ressources et des activités ayant le moins d'impacts sur l'environnement. Les microprocédés sont réputés comme étant très performants, ils permettent d'avoir de très bonnes efficacités et des sélectivités très élevées. Les produits obtenus sont alors de hautes puretés. La production de sous-produits est limitée, minimisant ainsi les opérations de séparations, réduisant d'une manière significative les rejets et permettant une moindre utilisation des ressources, ce qui revient à les préserver.

À ce jour, peu de travaux sont dédiés intégralement à l'étude des répercussions environnementales des microprocédés. Kralisch et Kreisel (2007) ont établi une comparaison entre les impacts environnementaux d'un réacteur semi-batch conventionnel et un procédé microstructuré (Microréacteur Cytos®) basée sur l'analyse de cycle de vie. La réaction mise en œuvre est la synthèse du m-anisaldéhyde à partir du m-bromoanisole. Il s'agit d'une réaction très exothermique qui nécessite un grand apport énergétique pour évacuer la chaleur dégagée et qui exige des conditions de sécurité bien spécifiques. L'analyse de cycle de vie a révélé qu'à l'échelle du laboratoire (production de 10 kg de m-anisaldéhyde), le microprocédé

permet de réduire significativement les impacts sur l'environnement en comparaison avec le réacteur semi-batch. Ce gain se traduit par de meilleures efficacités (88% contre 64%), une diminution de la quantité de solvant utilisée et un apport énergétique moins important. En effet, la réaction se déroule sous des conditions isothermes à $T = 273\text{K}$ dans deux réacteurs Cytos® en série cependant, elle est égale à 193K dans le procédé conventionnel.

A l'échelle industrielle (production de 1t de m-anisaldéhyde), les efficacités obtenues sont similaires pour les deux procédés, mais l'apport énergétique reste toujours plus élevé dans le cas du réacteur conventionnel.

I.1.2 Limites de la miniaturisation

Comme toute nouvelle technologie, les microprocédés ne sont pas totalement maîtrisés et manquent incontestablement de maturation. Ceci est dû principalement aux nouveaux processus dominants et régimes qui apparaissent dans ce genre de procédés et qui peuvent être plus complexes par rapport aux procédés conventionnels dans lesquels ces mêmes phénomènes sont souvent négligés. En effet, vu les très faibles dimensions caractéristiques des appareils microstructurés ($50\text{-}300\mu\text{m}$), l'hydrodynamique ainsi que les paramètres physico-chimiques liés aux phénomènes de transfert et de transport sont gouvernés par des effets surfaciques au lieu des effets volumiques dominants dans les procédés conventionnels. En outre, d'autres phénomènes « inhabituels » peuvent être observés. A cela s'ajoute, les limitations mécaniques (problèmes d'usinage, mise en forme, etc.) rencontrées lors de la fabrication des appareils miniaturisés ainsi que leurs coûts. En effet les coûts du matériel et de l'énergie restent actuellement élevés par rapport aux procédés usuels et plus particulièrement lorsque le matériau utilisé est l'acier inox (Kralisch et Kreisel, 2007). Une industrialisation poussée des appareils miniaturisés est nécessaire pour abaisser les prix.

Une autre difficulté d'utilisation de ces procédés est liée à une durée de vie assez limitée. Etant donné que les petits systèmes sont sensibles aux aléas du milieu, les microstructures tels que les microcanaux qui les caractérisent sont susceptibles dans certaines applications d'être rapidement encrassés et par la suite obstrués (Kralisch et Kreisel, 2007).

Outres les inconvénients cités ci-dessus, actuellement l'intégration des appareils microstructurés dans les installations industriels rencontrent des réticences. Il est essentiel que ces limitations soient dépassées et que les mentalités évoluent vers l'acceptation de ces nouvelles technologies.

I.2 Importance des procédés de séparation miniaturisés

Un très grand nombre d'études est consacré aux réacteurs miniaturisés ou « microréacteurs ». Ainsi une multitude de microréacteurs ont été testés avec succès. La panoplie de réaction mises en œuvre concerne essentiellement : les réactions dangereuses : réactions hautement exothermiques, fabrication de produits toxiques (Ajmera *et al.*, 2001 ; Boškovič *et al.*, 2006), réactions à caractère explosifs, etc., les réactions de synthèses organiques et de liquides ioniques, les réactions de reformage catalytique du méthanol ou dihydrogène appliquées aux piles à combustibles et plus récemment les réactions de polymérisation.

Toutefois une unité réactionnelle typique comprend en plus des réacteurs, des opérations unitaires permettant notamment d'assurer la purification des produits pour les valoriser ou la purification des réactifs avant leur introduction dans le réacteur, ils peuvent aussi servir à l'abattement des polluants. Ces opérations unitaires doivent fonctionner à la même échelle que les microréacteurs, autrement dit, traiter des débits du même ordre de grandeur.

La miniaturisation des procédés de séparation n'a pas évolué avec la même rapidité que celle des microréacteurs. La plupart des études effectuées sont limités à des réactions en une étape ou des réactions en plusieurs étapes qui ne mettent pas en jeu des procédés de séparations intermédiaires. Peu de procédés séparatifs miniaturisés ont été développés avec succès tel que les procédés membranaires (Wan *et al.*, 2001 ; Smitha *et al.*, 2005 ; Gielens *et al.*, 2004 ; Holladay *et al.*, 2002) ou l'extraction liquide/liquide (Shaw *et al.*, 1998 ; Turner *et al.*, 2000 ; Löb *et al.*, 2006 ; Benz *et al.*, 2001). Les procédés qui nous intéressent sont les procédés gaz/liquide microstructurés. La partie qui suit est une mise en revue des microcontacteurs gaz/liquide existants.

II. Les micro-contacteurs Gaz/Liquide

Les contacteurs gaz/liquide microstructurés renferment généralement des microcanaux ouverts ou fermés caractérisés par une aire interfaciale spécifique importante entre le gaz et le liquide permettant d'accélérer d'une manière significative les transferts de chaleur et/ou de matière. Principalement, deux types d'écoulement sont mis en œuvre dans les microcanaux : l'écoulement à bulles et l'écoulement en film tombant. Les procédés correspondants sont respectivement les microréacteurs à dispersion de phases et les microréacteurs à phases continues.

II.1 Microréacteurs à dispersion de phases

Les microréacteurs à dispersion de phases sont généralement constitués d'un simple microcanal ou d'un tube de plus grande taille comparé aux procédés à phases continues. La dispersion est créée par un dispositif d'alimentation permettant la dispersion du gaz dans le liquide.

L'écoulement dispersif gaz/liquide dans les microcanaux est largement étudié. En effet, l'établissement des différentes zones de régimes hydrodynamiques ont fait l'objet de plusieurs travaux pour différentes formes de microcanaux : rectangulaires (Xu *et al.*, 1999), triangulaires, (Zhao et Bi, 2001), microtubes (Revellin et Thome 2007), canal convergent et divergent (Fu *et al.*, 2007 ; Hwang *et al.*, 2005). Xu *et al.* (2007) identifient même la transition du régime d'écoulement dans le cas d'une réaction chimique catalytique.

Plusieurs dispositifs à dispersions de phases ont été développés pour la mise en œuvre de différentes opérations Gaz/Liquide (réaction chimique, absorption, etc.). Nous avons sélectionné quatre types de procédés afin d'illustrer leurs diversités.

II.1.1 Micro-colonnes à bulles

Les micro-colonnes à bulles sont constituées principalement d'un dispositif de mélange des phases suivi d'un canal réactionnel. Selon les conditions opératoires, un contact dispersif est obtenu conduisant à un écoulement à bulle, à bouchon, stratifié ou annulaire (Hessel *et al.*, 2005). Lorsque les vitesses du gaz et du liquide sont importantes, un écoulement annulaire est observé au sein de la micro-colonne à bulle. L'écoulement à bulles, présent à très faible vitesse d'écoulement du gaz et du liquide, ressemble à celui rencontré dans les colonnes à bulles conventionnelles. Toutefois, il est difficile à obtenir à cause des problèmes de dosage à très faibles débits. Bien que les micro-colonnes à bulles soient analogues avec les colonnes traditionnelles, de point de vue mode de contact et construction, elles diffèrent dans leurs régimes d'écoulements et l'ordre de grandeur des paramètres opératoires. La différence la plus frappante est le faible temps de passage dans les micro-colonnes, qui est au meilleur des cas de l'ordre de quelques secondes vu la longueur des microcanaux réactionnels limitée à quelques centimètres. Contrairement aux colonnes à bulles conventionnelles, où le temps de séjours est beaucoup plus important vu leur grande taille, souvent de quelques mètres ou plusieurs dizaines de mètres.

Dans les micro-colonnes à bulles, l'accélération des vitesses réactionnelles et l'intensification des transferts sont basées sur la création de grandes surfaces spécifiques gaz/liquide. Ceci est

réalisé en opérant avec des vitesses de gaz et de liquide importantes, aboutissant à des écoulements annulaires permettant d'avoir les plus grandes interfaces.

Les publications portant sur l'hydrodynamique des micro-colonnes à bulles (cartes de zones d'écoulement, taille des bulles et leurs distributions, mécanismes de formation des bulles) sont très nombreuses (Chung et Kawaji, 2004 ; Zhao et Bi, 2001 ; Triplett *et al.*, 1999a, Triplett *et al.*, 1999b, etc.). La plupart des études ont été orientées vers les dispositifs constitués d'un simple canal rectiligne équipé de deux ports d'entrée pour le gaz et le liquide. Un schéma d'une micro-colonne à bulle est présenté dans la figure II. 1.

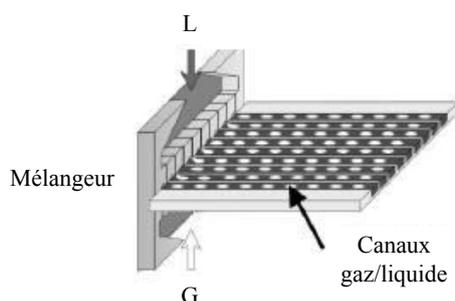


Figure II. 1: Schéma d'une colonne à bulles (Haverkamp *et al.*, 2006)

Le passage à grande échelle des microréacteurs à bulles est considéré comme très rare. En effet, très peu d'informations sont disponibles sur le changement de la dynamique des fluides dans de tels procédés, comme la mal distribution.

Certains procédés multicanaux tel que les micro-colonnes à bulles commercialisées par l'IMM, auprès des industriels, ont déjà été utilisés dans des applications réelles, comme la fluoration directe du toluène avec le fluor élémentaire (Jähnisch *et al.*, 2000). Ces procédés peuvent s'adapter aux capacités des unités par *numbering-up* pour des applications de synthèses au laboratoire essentiellement. Une étude de Haverkamp *et al.* (2006) a montré l'importance du choix du *design* du micromélangeur qui conditionne la dispersion des phases. Les auteurs préconisent une amélioration de la distribution de l'écoulement gaz/liquide pour le passage à grande échelle par *numbering-up*.

II.1.2 Microréacteurs mousse

Dans les « microréacteurs mousse », la dispersion gaz/liquide est réalisée grâce à des micromélangeurs suivis d'un tube de longueur variable et de quelques millimètres de diamètre. Les micromélangeurs permettent d'introduire les flux de gaz et de liquide afin de les réunir avec ou sans fractionnement préalable. La première catégorie comprend les micromélangeurs interdigitaux (rectangulaire, triangulaire etc.) (Löb *et al.*, 2004) ainsi que les

micromélangeurs cyclone incorporant des rangées de canaux d'alimentations. La deuxième catégorie comprend les mélangeurs Caterpillar (Schönfeld *et al.*, 2004 ; Hessel *et al.*, 2005). Les flux entrants sont mis dans un dispositif d'alimentation double, le micromélangeur effectue ensuite plusieurs fractionnements et recombinaisons des écoulements. Contrairement aux microréacteurs formant des écoulements annulaires ou stratifiés, le canal réactionnel situé en aval de la section de mélange, a un diamètre suffisamment important pour que les petites bulles générées s'agglutinent ensemble pour former un écoulement en mousse (Figure II. 2).

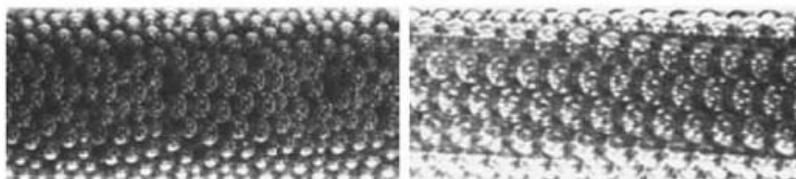


Figure II. 2: Exemple d'écoulement gaz/liquide en mousse (Lüb *et al.*, 2004)

II.1.3 Exemples de microprocédés à bulles

II.1.3.1 Microréacteur gaz/liquide en forme de Y

Le microréacteur en forme de Y considéré ici est fabriqué en polyméthyl méthacrylate (Figure II. 3). Les deux microcanaux en V de longueur 1,5 cm et formant un angle de 60° constituent l'alimentation du gaz et du liquide. Les deux flux sont mis en contact au niveau d'un microcanal rectiligne de 4,8 cm de longueur. Le diamètre hydraulique des microcanaux est de $667\mu\text{m}$ (profondeur = $1000\mu\text{m}$, largeur = $500\mu\text{m}$). Afin d'éliminer les effets de bords, un deuxième contacteur est utilisé sans la portion rectiligne du microcanal.

A travers la mise en œuvre de l'absorption du CO_2 par un liquide d'absorption constitué par un mélange d'eau/ $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, Yue *et al.* (2007) se sont intéressés à comparer les performances de ce procédé à des procédés usuels.

Les expériences menées ont permis de déterminer un coefficient de transfert de matière, côté liquide, pouvant atteindre 21s^{-1} ainsi qu'une aire interfaciale gaz/liquide qui s'élève à $9000\text{m}^2/\text{m}^3$ par rapport au liquide. Ces valeurs sont supérieures à celles rencontrées dans le cas des contacteurs conventionnels d'un ou de deux ordres de grandeurs.

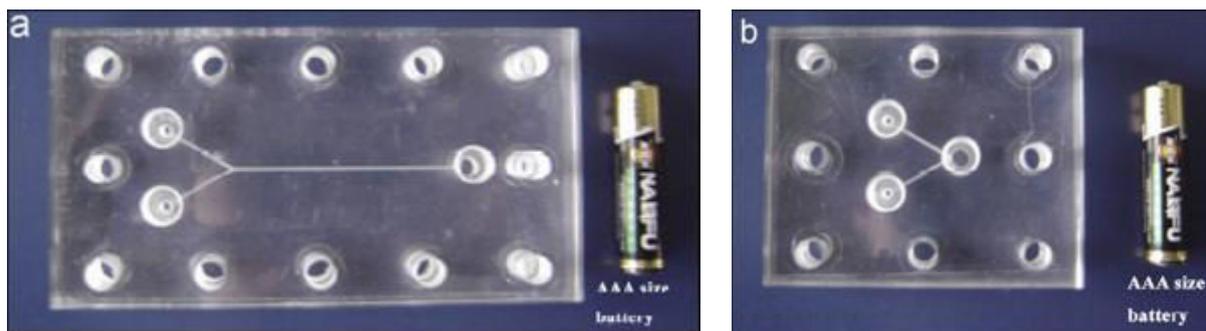


Figure II. 3: Photos des deux contacteurs gaz/liquide en forme de Y (Yue *et al.*, 2007)

II.1.3.2 Microcanal méandrique

Pour augmenter les transferts dans les microréacteurs gaz/liquide limités par l'écoulement laminaire, des adaptations géométriques sont nécessaires pour favoriser le mélange des phases (Bayraktar et Pidugu, 2006). Les méthodes employées sont variées : création d'instabilités au sein de l'écoulement, étude de microcanaux non rectilignes comme les serpentins (Vijayendran *et al.*, 2003), les tubes tordus (Liu *et al.*, 2000), etc.

Une étude effectuée par Fries *et al.* (2008) a démontré que l'utilisation de microcanaux méandriques (Figure II. 4) pour un écoulement gaz/liquide segmenté permettait d'augmenter d'une manière significative le transfert de matière.

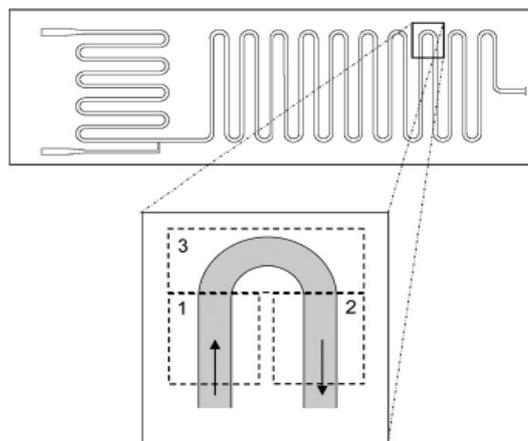


Figure II. 4: Module gaz/liquide (Fries *et al.*, 2008)

Ce type de configuration est très intéressant étant donné qu'il permet la fabrication de microcanaux longs sur un module de petite taille. De plus on y observe des effets d'écoulement qui améliorent le mélange des deux phases. En effet, dans les microcanaux incurvés, l'écoulement segmenté diphasique présente des zones de recirculations symétriques au sein du liquide dans les portions rectilignes avec la formation de deux vortex, circulant à contresens ; et des zones de recirculations asymétriques au niveau des arrondis qui accélèrent la vitesse et par conséquent le transfert de matière.

Fries *et al.* (2008) ont déterminé les champs de vitesses pour un écoulement segmenté gaz/liquide dans un microcanal méandrique à travers des mesures de μ -PIV. La présence de courbures au niveau du microcanal permet d'avoir un mouvement asymétrique favorisant le transfert de matière. Ce dernier peut être amélioré par l'augmentation de la vitesse superficielle du liquide. Afin d'optimiser les recirculations dans le centre du canal, les auteurs suggèrent : un grand angle de courbure, un faible rayon de courbure et un petit diamètre hydraulique. Ces paramètres permettent d'avoir des vitesses importantes, donc une augmentation des vitesses de transfert de matière.

II.2 Microréacteurs à phases continues

Dans ce type de microréacteurs, la phase liquide et la phase gaz forment deux flux alimentant séparément deux zones distinctes du microréacteur. Idéalement, les phases sont récupérées séparément en sortie du procédé. Le grand avantage que présentent ces microréacteurs est la stabilité du film liquide et de l'interface gaz/liquide, ce qui permet d'éviter le mélange des phases. Les microréacteurs à phases continues se distinguent des micro-procédés à phases dispersées par un rapport G/L (débit molaire du gaz/débit molaire du liquide) élevé, permettant la mise en contact entre un grand débit de gaz avec un débit de liquide relativement faible.

II.2.1 Microréacteur à mailles

Le microréacteur à mailles gaz/liquide, développé par le CRL⁵ assure la minimisation de la dispersion des réactifs et des produits en soutirant ces derniers par le port d'entrée (Hessel *et al.*, 2005). Ce genre d'appareil est approprié pour les réactions lentes ou la mise en œuvre des échantillons à petits volumes. Il peut aussi être adapté pour les grands volumes ou les réactions chimiques rapides (Hessel *et al.*, 2005). La configuration en quart de cercle du réacteur (Figure II. 5) contribue à l'obtention d'un écoulement radial permettant de minimiser les résistances à l'écoulement des flux.

Le principe de ce microréacteur réside dans l'intégration d'une structure en mailles séparant deux chambres planes ayant chacune un volume d'environ 100 μ m et contenant les phases. La structure maillée a une aire interfaciale ouverte importante allant jusqu'à 40%. L'interface est

⁵ CRL (Central Research Laboratories) : Centre de recherche américain spécialisé essentiellement dans la conception et la fabrication des systèmes de téléopération permettant d'effectuer des manœuvres dans des environnements dangereux, hostiles ou stériles. Ces dispositifs sont destinés aux industries pharmaceutiques, nucléaires et aux tanneries de cuir.

stabilisée par des ouvertures bien définies entre le gaz et le liquide. En effet pour éviter le mélange, les ménisques doivent être stables dans la gamme de différence de pression établie entre les deux phases pendant l'opération. Afin d'assurer une faible résistance au transport diffusionnel, le rapport longueur du pore/largeur doit être peu différent de l'unité.

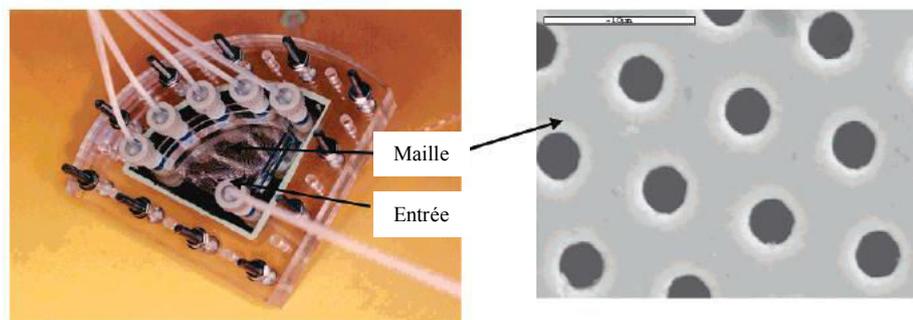


Figure II. 5: Réacteur à micromailles (Hessel *et al.*, 2005)

Une hydrogénation asymétrique gaz/liquide (Abdallah *et al.*, 2004) a été conduite dans ce microréacteur. L'aire ouverte de la maille est située entre 20 et 25% ce qui correspond à une aire interfaciale gaz/liquide de $2000\text{m}^2/\text{m}^3$, nettement plus importante que les valeurs obtenues dans les réacteurs agités traditionnels.

II.2.2 Absorbeur à microcanaux

Les chercheurs du PNNL se sont beaucoup intéressés aux procédés de séparation microstructurés. Ces travaux ont permis de concevoir un absorbeur gaz/liquide à microcanaux (Figure II. 6) caractérisé par une micro-distribution uniforme des flux et par des transferts de matière et de chaleur extrêmement rapides avec des temps de passage courts. Le microabsorbeur est constitué de deux microcanaux parallèles dans lesquelles le liquide et le gaz s'écoulent séparément. Le transfert est effectué à travers une plaque microporeuse d'épaisseur comprise entre 10 et $50\mu\text{m}$ séparant les deux flux. Bien que cette plaque facilite le contact à contre-courant, elle accentue toutefois la résistance au transfert.

TeGrotenhuis *et al.* (2000) ont démontré la performance de ce procédé à travers la mise en œuvre de l'absorption gaz/liquide avec réaction chimique dans deux cas : la séparation du CO_2 dans un mélange de CO_2/N_2 par le diéthanamine et l'absorption du CO contenu dans un mélange $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ par des solutions de Formiate d'ammoniaque de cuivre. Les résultats montrent que plus de 90% du CO_2 est absorbé en moins de 10s dans un mélange gazeux initial composé de 25% de CO_2 . Des performances similaires sont obtenues pour l'absorption de CO.

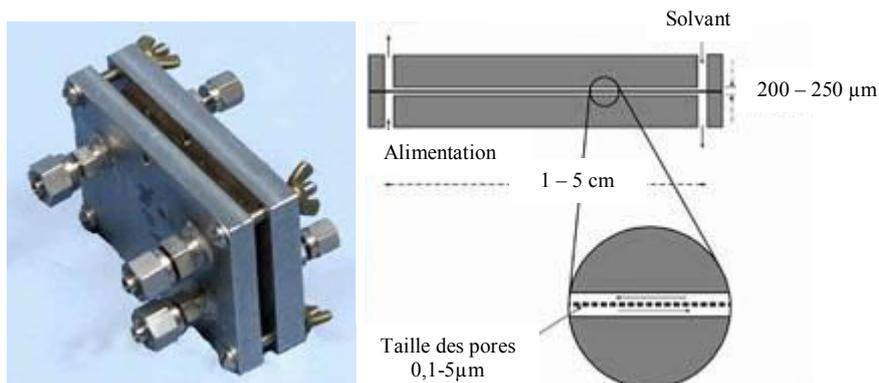


Figure II. 6: Absorbeur gaz/liquide microstructuré (TeGrotenhuis *et al.*, 2000)

II.2.3 Microréacteur à film tombant à canal hélicoïdal

Le microréacteur à film tombant à canal hélicoïdal (Figure II. 7) conçu par l'*Institut für Mikrotechnik Mainz* (IMM) est adapté pour les réactions relativement lentes telles que les hydrogénations asymétriques (De Bellefon *et al.*, 2005). Ce microréacteur est constitué par un cylindre microstructuré en acier inox. L'angle d'inclinaison du canal hélicoïdal (profondeur=100µm et largeur=300µm) est fixé à 7,5° afin d'assurer des temps de séjour assez longs, même pour les solvants de faibles viscosités. Le parcours hélicoïdal peut avoir trois longueurs : 540, 1540 et 5390 mm correspondants à des temps de séjours respectifs de 10, 30 et 105 min. Ces derniers sont nettement plus importants (facteur de 50) comparé au microréacteur à film tombant standard de l'IMM développé ci-dessous.



Figure II. 7: Microréacteur à film tombant à canal hélicoïdal (De Bellefon *et al.*, 2005)

II.2.4 Microréacteur à film tombant standard de l'IMM

Le microréacteur à film tombant standard de l'IMM (MFT) est destiné exclusivement aux opérations gaz/liquide rapides (Figure II. 8). Les procédés traditionnels à film tombant, constitués de surface lisse, génèrent des films d'épaisseurs comprises entre 0,5 et 3mm (Dabir *et al.*, 1996). A grand débit de liquide, des ondulations peuvent apparaître à la surface du film et pour les faibles débits, le film se rompt formant des ruisselets. Le microréacteur à film

tombant possède la caractéristique de former des films liquides très minces (moins de $100\mu\text{m}$) stabilisés par des microrainures usinées le long de la plaque microstructurée évitant ainsi la rupture du film. Les microcanaux ont des dimensions de quelques centaines de μm (typiquement : largeur $=300\mu\text{m}$, profondeur $=100\mu\text{m}$, séparation entre les microcanaux $=100\mu\text{m}$) réalisés par électroérosion.

La microstructuration de la plaque ainsi que le faible volume du MFT permettent d'avoir un rapport surface/volume important, très avantageux pour intensifier les transferts de matière et/ou de chaleur. Au sein du microréacteur, le transfert de chaleur est assuré grâce un échangeur intégré constitué par une plaque en cuivre structurée, placée derrière la plaque microstructurée, où s'écoule le liquide caloporteur. Une telle configuration convient particulièrement aux réactions hautement exothermiques ou endothermiques. La bonne efficacité du transfert thermique de ce microprocédé a été démontrée par Wille *et al.* (2000) à travers le suivi de la chaleur dégagée, avec une caméra IR, lors d'une absorption du CO_2 par un film de NaOH.

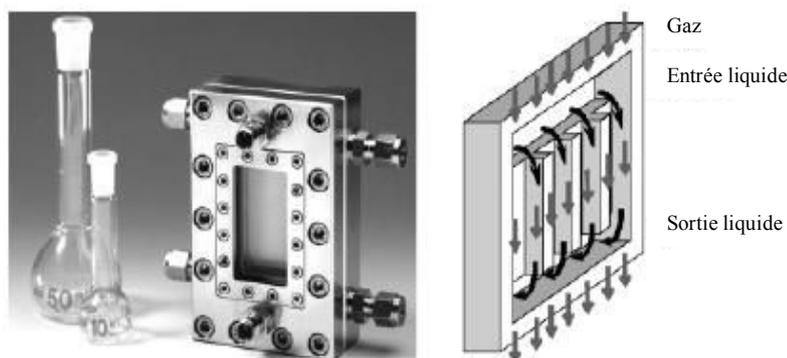


Figure II. 8: Microréacteur à film tombant (*Source : IMM*)

II.2.4.1 Applications aux réactions dangereuses

Plusieurs exemples dans la littérature illustrent l'efficacité du MFT à évacuer rapidement la chaleur produite par une réaction très exothermique dangereuse d'une manière isotherme, permettant ainsi d'éviter la formation de points chauds. De plus grâce à un transfert très rapide, les réactions de décomposition indésirables peuvent être supprimés afin d'améliorer la sélectivité et la qualité du produit. Un autre avantage lié à l'utilisation d'un procédé miniaturisé dans ce genre d'application, est la manipulation de très faibles quantités, ce qui atténue les risques.

Parmi les réactions mises en œuvre, on peut citer les réactions gaz/liquide photochimiques produisant des intermédiaires explosifs. Ehrich *et al.* (2002) ont établi que le microréacteur à film tombant est adéquat pour ces réactions. L'étude de la photochloration du 2,4-

diisocyanate toluène a montré qu'une conversion par rapport au produit final comparable au réacteur batch conventionnel est atteinte, ceci grâce à des vitesses de transfert très importantes au sein des films liquides. Une autre réaction gaz/liquide photochimique a été conduite dans le MFT : la photo oxygénation du cyclopentadiène par l'oxygène (Jähnisch et Dingerdissen, 2005). Les résultats indiquent la faisabilité de cette réaction et une réduction importante du danger lié à la formation de composés explosifs. En effet, grâce à une faible rétention, la concentration du produit explosif (l'endoperoxide) est faible dans tout le réacteur. De plus, ce composé est réduit au produit final immédiatement après avoir quitter le microréacteur.

La faisabilité de certaines réactions hautement exothermiques a aussi été étudiée. L'ozonolyse de l'acide 1-vinyl-hexyl ester acétique dans le dichlorométhane peut être conduite avec une minimisation du risque potentiel dans le microréacteur à film tombant en mode continu à une température allant de 50 à 0°C (Steinfeldt *et al.*, 2007). De même, pour l'hydrogénation du nitrobenzène en aniline (Yeong *et al.*, 2003). Vu le caractère très exothermique de cette réaction, un bon contrôle de la température est essentiel pour éviter une décomposition violente du nitrobenzène ou des intermédiaires partiellement hydrogénés. La comparaison des performances du MFT avec un réacteur *batch* révèle le grand avantage du premier en terme d'économie d'énergie ($T_{\text{MFT}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Batch}}=125^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{MFT}}= 1\text{bar}$, $P_{\text{Batch}}=20\text{bar}$) et de performances (Production du MFT = 394 kmol d'aniline/m³ contre 204 kmol/m³ pour le réacteur *Batch*).

Citons un autre exemple de réaction hautement exothermique largement examiné : La fluoration directe des composés aromatiques qui n'est pas mise en œuvre en industrie, suite au le caractère explosif de certains produits qu'elle génère (Jähnisch *et al.*, 2000). La faisabilité de la fluoration directe du toluène dans un microréacteur à film tombant a été démontrée (Jähnisch *et al.*, 2000). La performance du microréacteur s'avère être supérieure par rapport à un procédé de référence conventionnel et les rendements sont du même ordre que le procédé de *Schiemann*.

II.2.4.2 Applications aux lavages de gaz

L'application du microréacteur à film tombant peut être étendue à des procédés de séparation gaz/liquide. Le MFT a montré de bonnes performances notamment pour des applications environnementales telles que le lavage de CO₂ par absorption gaz/liquide. Plus d'informations sur les études de transfert de matière effectuées sur le microréacteur à film tombant sont fournis dans le chapitre III.

III. Choix du micro-contacteur pour le système PCE/DEHA

La forte solubilité du PCE gazeux dans le DEHA (Hadjoudj *et al.*, 2004) indique une grande facilité du PCE à transférer vers le liquide. Une faible quantité de liquide suffit alors pour avoir de bonnes efficacités. Ceci nous oriente vers des micro-procédés fonctionnant avec de très faibles débits de liquide, donc de faibles rétentions de liquide et de grands débits de gaz.

Parmi les micro-contacteurs gaz/liquide présentés et sur la base des critères indiqués ci-dessus, le concept du microréacteur à film tombant a été jugé adéquat pour la mise en œuvre de l'absorption du PCE par le DEHA, plutôt que les micro-colonnes à bulles. En effet, ces dernières étant caractérisées par une forte rétention liquide, ne présentent pas d'intérêt pour le présent système.

Dans cette étude, un procédé très similaire au microréacteur à film tombant de l'IMM a été fabriqué exclusivement pour cette application. Cet appareil, appelé : le microabsorbeur à film tombant, est détaillé dans la partie B de ce chapitre. Il présente l'avantage de combiner :

- une faible rétention de liquide. Il est capable de générer de très faibles épaisseurs de films ($\delta_L \sim 100\mu\text{m}$), assurant ainsi une économie notable de liquide,
- un rapport (G/L) important permettant de traiter des débits de gaz relativement élevés (jusqu'à 60NL/h) avec de faibles débits de liquide,
- une grande aire interfaciale qui contribue à l'intensification du transfert de matière gaz/liquide.

Outre le microabsorbeur à film tombant, les microréacteurs mousses répondent également aux critères présentés ci-dessus. Ils auraient pu d'ailleurs être envisagés pour le traitement du PCE par absorption. Cependant, dans ce type de dispositifs, la séparation de la phase gazeuse de la phase liquide après absorption rajoute une opération supplémentaire, ce qui n'est pas en accord avec l'aspect économique visé dans ce projet.

Partie B : Le microabsorbeur à film tombant

I. Présentation

Le microabsorbeur à film tombant (MFT) utilisé dans cette étude est fabriqué à l'atelier de mécanique du LSGC-CNRS de Nancy en collaboration avec le lycée professionnel Alfred Mézières de Longwy. Les plans de fabrication sont présentés en annexe B.1. Son *design* est inspiré du microréacteur à film tombant standard (Hessel *et al.*, 1999) développé et conçu par l'*Institut für Mikrotechnik Mainz* (IMM).

Le prototype conçu à Nancy, outre sa fabrication bon marché, est doté d'une flexibilité et d'une modularité accrue, assurée essentiellement par la possibilité de faire varier l'épaisseur de la veine de gaz et d'incliner le microabsorbeur par rapport à la verticale. Ces particularités supplémentaires contribuent à l'optimisation du fonctionnement du microabsorbeur en vue d'une intensification des transferts thermiques et/ou massiques pour à la fois améliorer sa performance et augmenter sa compacité.

Une vue éclatée du microabsorbeur est présentée dans la figure II. 9. Il est constitué par plusieurs pièces imbriquées les unes dans les autres fabriquées essentiellement à partir d'acier Inox. Une telle configuration confère à cet appareil un aspect modulaire très intéressant, qui permet de modifier certaines parties cruciales pour intensifier les transferts.

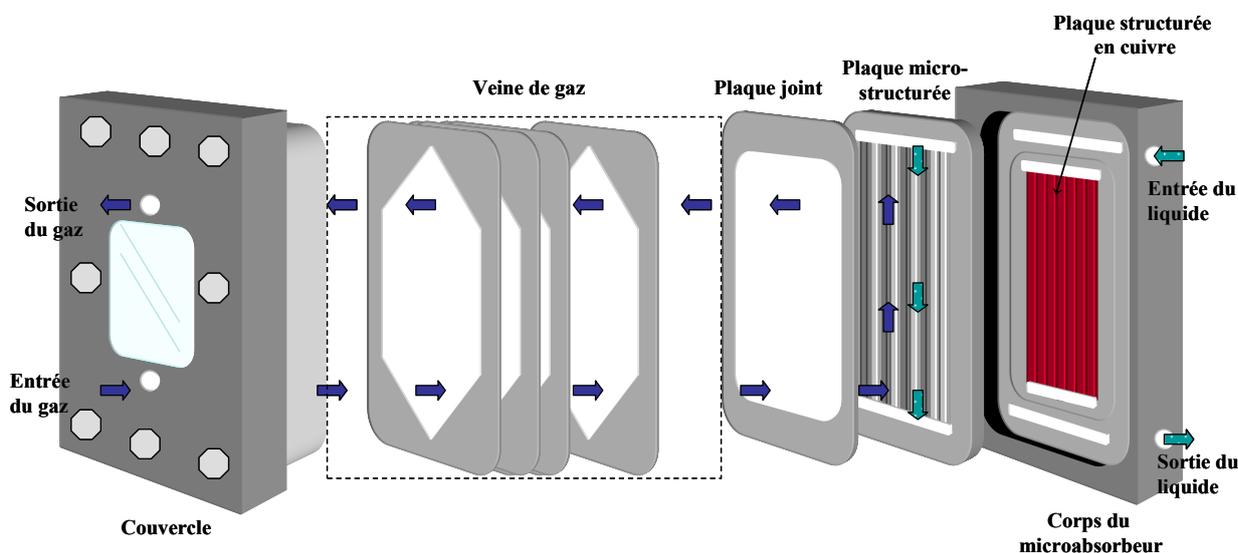


Figure II. 9: Vue éclatée du microabsorbeur à film tombant

Les différentes parties du MFT sont détaillées dans la partie qui suit et leurs photos se trouvent dans l'annexe B.2.

II. Description de l'appareil

II.1 Corps du microabsorbeur

Le corps du microabsorbeur (Longueur = 12cm, Largeur = 7,6cm) renferme la partie connectique propre au liquide d'absorption et au fluide caloporteur. La connectique est un point clé dans la mise en œuvre des microprocédés, elle doit respecter certaines conditions qui sont: l'étanchéité, la résistance à la température, l'inertie chimique et la facilité à connecter aux macrosystèmes.

Le MFT comporte deux raccords métalliques filetés qui jouent le rôle de ports d'alimentation et d'évacuation du solvant d'absorption. Deux autres raccords filetés en plastique sont prévus pour assurer l'introduction et l'évacuation du fluide caloporteur circulant à contre-courant (Figure II. 10).

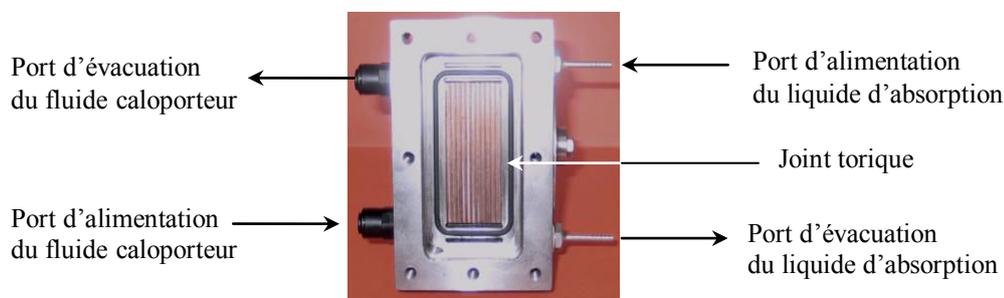


Figure II. 10: Corps du microabsorbeur

Les ports d'alimentation débouchent sur des cavités usinées, qu'ils remplissent au début de l'opération et qui constituent des minis réservoirs de liquide permettant d'assurer un écoulement continu. D'une manière similaire, les ports d'évacuation sont également reliés à des cavités qu'ils vidangent. Le liquide d'absorption et le liquide caloporteur sont ensuite introduits respectivement au niveau de la plaque microstructurée et la plaque structurée en cuivre par deux fentes de 2mm d'épaisseur.

Le corps du microréacteur est prévu pour placer la plaque microstructurée ainsi que les plaques de la veine de gaz (Figure II. 9).

Pour maintenir la température de l'absorption constante, un échangeur de chaleur est intégré. Il est constitué par une plaque en cuivre structurée (64×27mm, canaux : $n_C = 11$, $w_C = 1,5\text{mm}$, $d_C = 0,5\text{mm}$), située derrière la plaque microstructurée. Cet échangeur assure le contrôle et le maintien de la température d'absorption. Pour éviter les fuites du fluide caloporteur, un joint torique en caoutchouc est utilisé. Dans le cas des réactions hautement exothermiques, le caoutchouc n'est pas adapté pour résister à de grandes températures, il est nécessaire alors de le remplacer par du Viton® ou du silicone par exemple.

II.2 Plaque microstructurée

La plaque microstructurée (89,7×45,7×2mm) fabriquée en acier INOX 304L, constitue le « cœur » du microabsorbeur (Figure II. 11) ou plus exactement sa partie fonctionnelle. En effet, elle est le siège de l'absorption gaz/liquide.

La plaque comporte deux fentes de 2 mm d'épaisseur en haut et en bas pour l'introduction et l'évacuation du liquide d'absorption. Sur toute sa longueur, des micro-rainures sont usinées par électroérosion à fil. La zone micro-rainurée occupe uniquement une largeur de 25,7mm et la longueur exposée à l'écoulement de gaz mesure 60mm.

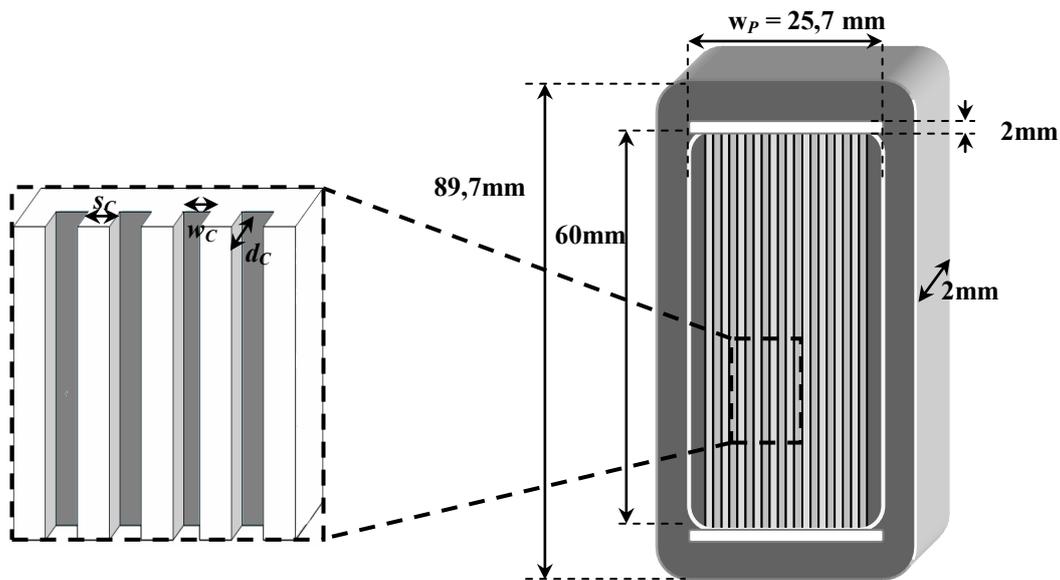


Figure II. 11: Schéma d'une plaque microrainurée

II.2.1 Intérêt des microcanaux

La stabilité d'un film liquide dépend principalement de son épaisseur minimum donc de son débit de mouillage minimum. Ce dernier dépend de plusieurs paramètres dont l'angle de contact avec le support ainsi que la rugosité de celui-ci et la nature du matériau de fabrication, des débits de gaz et de liquide, des distributeurs du liquide, des propriétés physiques des trois phases du système (gaz, liquide, solide), etc. Lorsque le débit de liquide est inférieur au débit minimum de mouillage, le film n'est pas stable. Il se divise alors en petits ruisselets engendrant des zones sèches sur le support (Bankhoff, 1971 ; Mikielewicz et Moszynski, 1976 ; Maron *et al.*, 1982 ; Trela, 1993, 1998 ; El-Genk et Saber, 2001) et par conséquent la surface exploitée est inférieure à la surface d'échange disponible. Par contre, à grands débits de liquide, l'écoulement du film est continu et l'intégralité de la surface de contact est mouillée. Mais, la consommation de liquide d'absorption peut alors devenir très importante.

La structuration des surfaces est une stratégie de stabilisation des films tombants adoptés depuis longtemps notamment pour améliorer l'efficacité des procédés basés sur cette configuration. Ainsi, une étude effectuée par Davies et Warner (1969) a montré, dans le cas de l'absorption d'un gaz par un film tombant en régime turbulent, que le flux de matière transféré pouvait tripler en présence de macro-canaux (de l'ordre du cm) par rapport à une plaque lisse.

Dans le cas des procédés microstructurés à film tombant, les microcanaux (Figure II. 11) ont pour rôle, de canaliser et stabiliser des films liquides très minces pour pouvoir contrôler son écoulement. En effet, ils permettent d'une part d'éviter la rupture du film et l'apparition de zones sèches; et d'autre part de développer plus rapidement le film liquide comparé à une plaque lisse. La microstructuration permet alors d'exploiter la totalité de la surface disponible dans le but d'intensifier le transfert de matière tout en utilisant de très faibles débits ($q_L \leq 1\text{mL/min}$) sans rupture du film.

Évidemment, l'usinage des microcanaux sur un support plan implique nécessairement la présence d'intervalles (surface plane entre deux canaux), qui ne contribuent pas à la surface d'échange. Le choix des dimensions de ces microcanaux et des intervalles est alors important, puisqu'elles définissent l'aire interfaciale, qui intervient directement dans la vitesse de transfert de matière.

La microstructuration montre un intérêt lorsque le rapport des débits de liquide et de gaz, L/G , est très faible. La grandeur qui minimise ce rapport (donc le débit de solvant) est la solubilité du COV dans le liquide d'absorption. Si cette dernière est élevée (faible constante de Henry), le débit de liquide par unité de surface du support peut être très faible ainsi que les épaisseurs des films liquide. Cela permet d'intensifier le transfert de matière en diminuant le trajet des molécules de COV par diffusion.

II.2.2 Détermination de l'aire interfaciale spécifique

L'aire interfaciale volumique d'échange, notée a , représente la surface de contact entre le gaz et le liquide par unité de volume de la phase liquide ou du contacteur. Elle est exprimée en m^2/m^3 et est définie par les expressions suivantes (Roustan, 2003) :

Par rapport au volume du contacteur :

$$a = \frac{S_{\text{contact}}}{V_{\text{contacteur}}} \quad \text{Eq II. 1}$$

Par rapport au volume du liquide :

$$a = \frac{S_{\text{Contact}}}{V_L} \quad \text{Eq II. 2}$$

Dans ce travail, c'est la première définition qui est utilisée. Comme l'aire interfaciale volumique d'échange n'a pu être mesurée, elle est assimilée à l'aire interfaciale spécifique

calculée par le rapport entre la surface d'échange disponible, S_t , par unité de volume du contacteur :

$$A = \frac{S_t}{V_{\text{Contacteur}}} \quad \text{Eq II. 3}$$

L'aire interfaciale volumique d'échange est généralement inférieure à l'aire interfaciale spécifique étant donné que le support n'est pas toujours totalement mouillé.

La figure II. 12 représente une section horizontale des microcanaux ainsi que leurs dimensions.

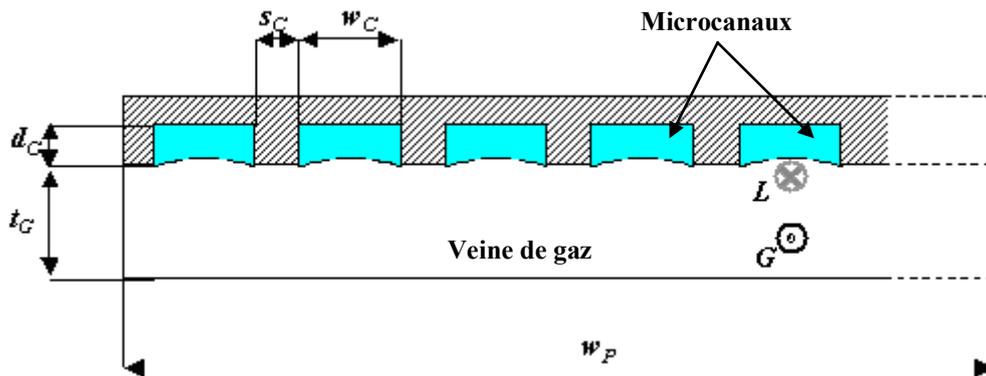


Figure II. 12: Section horizontale des microcanaux

L'aire interfaciale spécifique est exprimée en fonction des dimensions géométriques du contacteur gaz/liquide (Figure II. 12) par :

$$a = \frac{S_t}{V_{\text{Contacteur}}} = \frac{n_C w_C Z}{t_G w_P Z + n_C w_C d_C Z} \quad \text{Eq II. 4}$$

Z étant la longueur de la plaque et n_C est le nombre de microcanaux.

Cette expression suppose que les microcanaux ont une section rectangulaire. Or, l'usinage par électroérosion à fil fournit des microcanaux arrondis vu la forme cylindrique du fil. Cela indique que la largeur, w_C , fixée correspond à une largeur maximale caractérisant la surface libre du microcanal ; et que la profondeur, d_C , correspond également à une valeur maximale caractérisant le milieu du microcanal comme l'indique la figure II. 13.

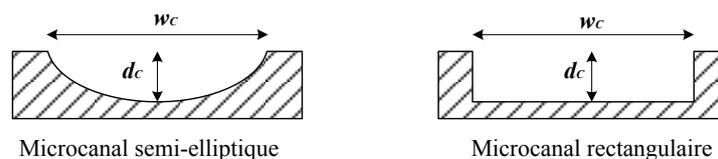


Figure II. 13: Schéma d'un microcanal arrondi et rectangulaire

Ainsi, dans l'expression II.4, les dimensions prises en compte sont maximales et les aires interfaciales spécifiques calculées sont surestimées par rapport aux valeurs réelles.

Dans le cas du microréacteur à film tombant standard de l'IMM, les microcanaux sont usinés par micro-électroérosion et gravure humide (Ehrfeld *et al.*, 2000 ; Hardt *et al.*, 2002). Le profil des microcanaux a été observé par en utilisant la microscopie confocale (Yeong *et al.*, 2004). Les résultats ont montré que les parois et les angles des microcanaux sont arrondis. De même des images prises au microscope optique ont confirmés la géométrie partiellement circulaire ou semi elliptique des microcanaux (Claudel *et al.*, 2005) (Figure II. 14).

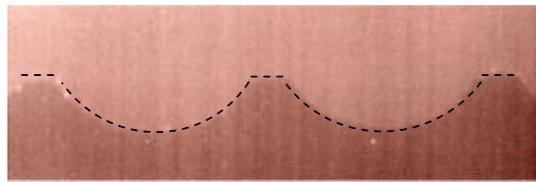


Figure II. 14: Image d'une section des microcanaux du microréacteur à film tombant de l'IMM, prise avec un microscope optique (Claudel *et al.*, 2005)

La même étude a permis de déterminer l'aire interfaciale, a , pour deux plaques ayant des microcanaux de dimensions différentes (Claudel *et al.*, 2005). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II. 1.

	n_c	w_c (μm)	d_c (μm)	s_c (μm)	q_L (mL/min)	a mesurée (m^2/m^3) (Claudel <i>et al.</i> , 2005)	a calculée par Eq II.4 (m^2/m^3)
Plaque B	32	645	226	100	3,33	183±1	130
					6,66	189±6	130
Plaque C	16	1200	400	100	8,33	188±4	118
					16,66	187±10	118
					25,00	169±17	118

Tableau II. 1: Mesures expérimentales de l'aire interfaciale du microréacteur à film tombant de l'IMM (Claudel *et al.*, 2005)

La comparaison des valeurs de l'aire interfaciale spécifique mesurée expérimentalement (Claudel *et al.*, 2005) avec celles calculée selon l'expression II. 4 révèle que l'aire interfaciale réelle est nettement plus importante. L'écart est situé entre 30 et 35%. Il est probable que l'augmentation de l'aire interfaciale soit due à la formation de vaguelettes à la surface du film liquide, causée par des perturbations hydrodynamiques ou à la suite du contact avec le gaz. D'où la déviation avec les valeurs théoriques.

Dans la présente étude, l'estimation de l'aire interfaciale spécifique est effectuée grâce à l'expression II. 4, en raison de l'absence de données expérimentales pour les plaques utilisées.

Afin de pouvoir choisir les dimensions des microcanaux permettant de maximiser l'aire interfaciale spécifique, une étude de sensibilité préliminaire est effectuée. Cette dernière est basée sur l'évolution de a , en fonction des dimensions des microcanaux : largeur, w_c , espacement entre les microcanaux, s_c et profondeur d_c illustrée respectivement sur les figures III. 15 a, b et c pour trois épaisseurs de veine gazeuse : $t_G = 2\text{mm}$, 4mm et 6mm .

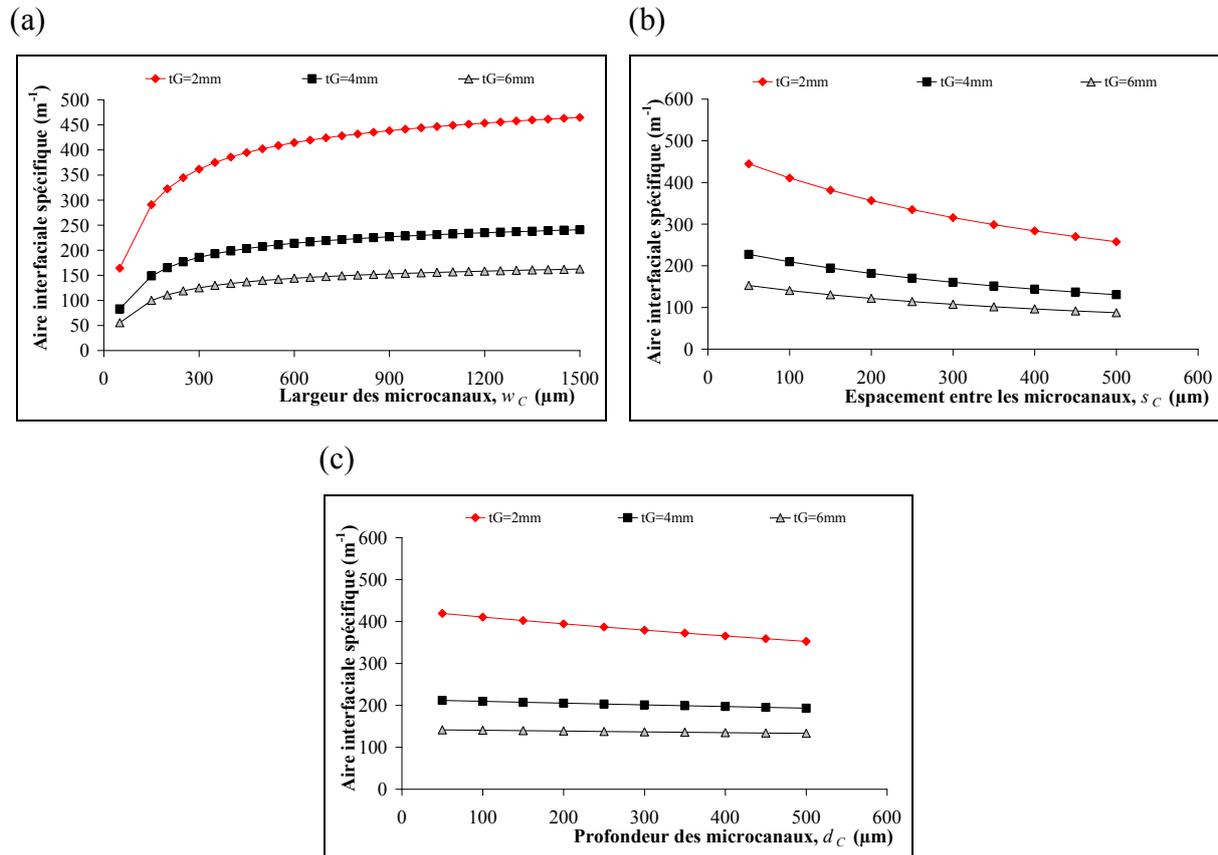


Figure II. 15: Évolution de l'aire interfaciale spécifique calculée (a) en fonction de w_c (b) en fonction de s_c (c) en fonction de d_c , pour trois épaisseurs de veine gazeuse, t_G

L'observation globale des trois figures permet de constater que la diminution de la veine gazeuse conduit toujours à une augmentation de l'aire interfaciale spécifique, quelque soit les dimensions des microcanaux. En effet, pour une même surface de contact, une réduction du volume du contacteur agrandit l'aire interfaciale spécifique.

Pour une même veine gazeuse, l'aire interfaciale spécifique est améliorée lorsque la largeur des microcanaux augmente et l'espacement diminue.

La profondeur des microcanaux, n'a aucune influence significative sur a (Eq II. 4). Toutefois, elle joue un rôle important dans la stabilisation du film tombant très mince. Il est donc intéressant de tester différents rapports w_c/d_c afin de voir son effet sur la stabilité du film.

D'un point de vue technique, il est plus aisé d'usiner des canaux de l'ordre du millimètre que du micromètre. En d'autres termes si le procédé ne nécessite pas des supports microstructurés mais mésostructurés, ce dernier choix sera privilégié pour des raisons de coût d'usinage nécessitant des techniques moins pointues.

II.2.3 Choix des dimensions des microcanaux

Récemment, plusieurs études se sont intéressées aux effets des dimensions géométriques des microcanaux sur le transfert de chaleur (Lee et Garimella, 2006 ; kwak et Song, 2000) et/ou de matière (Claudel *et al.*, 2005 ; Yeong *et al.*, 2006).

Pour le procédé d'absorption, la performance ainsi que l'économie du liquide d'absorption dépendent en partie de la microstructuration du film liquide. Le choix des dimensions des microcanaux est donc crucial pour assurer la stabilité du film mince et intensifier les transferts.

Une recherche bibliographique a permis de constater que les dimensions des microcanaux, tout particulièrement la largeur et la profondeur, influent d'une manière significative sur le transfert massique et/ou le transfert thermique. La partie suivante résume quelques travaux intéressants concernant ce sujet.

Suite à une optimisation numérique des performances des microcanaux vis-à-vis du transfert thermique, Ryu *et al.* (2002) ont dégagé la grande importance de la largeur des microcanaux sur l'efficacité du transfert de chaleur. De même, Lee *et al.* (2005) ont établi que transfert de chaleur est intensifié par l'utilisation de microcanaux étroits.

Outre la largeur, le choix de la profondeur est tout aussi important. Upadhye et Kandlikar (2004) ont étudié l'effet des dimensions des microcanaux sur le transfert thermique ainsi que les pertes des charges lors du refroidissement d'une puce électronique par l'eau. A l'issue de cette étude, il a été démontré que le transfert de chaleur ainsi que les pertes de charge sont fortement liés aux dimensions des microcanaux. Les résultats indiquent que des microcanaux étroits et profonds sont plus favorables au transfert et à une perte de charge réduite que des microcanaux larges et peu profonds. Une région de configurations possible de microcanaux a été identifiée pour contribuer à la conception.

L'intensification du transfert de matière par l'optimisation des dimensions des microcanaux a aussi fait l'objet d'études expérimentales concernant essentiellement la mise en œuvre des réactions chimiques catalytique. La déshydrogénation catalytique du 3-méthyl-2-butène-1-ol (Cao *et al.*, 2004) ainsi que déshydrogénation catalytique oxydative du méthanol (Cao *et al.*, 2005) dans différents microréacteurs ayant des microcanaux de différentes dimensions a

révélé une amélioration de la conversion avec la diminution de la profondeur des microcanaux. En effet, des microcanaux peu profonds traduisent un rapport *Aire du catalyseur/Volume du canal réactionnel* important et une réduction de la distance de diffusion. Le même résultat a été déterminé récemment par Yube *et al.* (2007) lors de la conduite de l'hydroxylation sélective du phénol en benzènediols dans un microréacteur.

Les investigations au sein du microréacteur à film tombant de l'IMM pour évaluer l'influence de la géométrie des microcanaux sur les réactions chimiques ainsi que les transferts sont très limitées. À titre d'information, il existe trois plaques différentes $w_c \times d_c$: $300 \times 100 \mu\text{m}$, $600 \times 200 \mu\text{m}$ et $1200 \times 400 \mu\text{m}$, le rapport w_c/d_c est alors maintenu à 3.

Dans la présente étude, quatre plaques microstructurées et une plaque lisse ont été conçues. Les dimensions des microcanaux et les aires interfaciales spécifiques correspondantes sont présentées dans le tableau II. 2. Les photos des 5 plaques sont présentées dans l'annexe B.3.

Plaque N°	n_c	$w_c (\mu\text{m})$	$d_c (\mu\text{m})$	$s_c (\mu\text{m})$	w_c/d_c	$a (\text{m}^2/\text{m}^3)$
1	44	500	150	100	3,33	140
2	24	1000	150	100	6,67	152
3	17	1500	150	100	10,00	161
4	17	1500	500	100	3,00	153
Plaque lisse	—	—	—	—	—	166

Tableau II. 2: Dimensions des microcanaux pour les différentes plaques étudiées

La figure II. 16 présente des coupes transversales des quatre plaques microstructurées avec leurs dimensions.

Les valeurs de l'aire interfaciale spécifique ont été calculées en considérant que les microcanaux sont rectangulaires et remplis à ras bord de liquide.

Dans ce travail, quatre rapports w_c/d_c différents sont testés en faisant varier l'un des deux paramètres géométriques à la fois. Ce rapport, a été considéré auparavant pour des systèmes macroscopiques comme critère de choix des dimensions des canaux dans le but d'accélérer les transferts. En effet Davies et Warner (1969) ont montré, pour une absorption par un film tombant turbulent stabilisé par des macrocanaux (de l'ordre du cm), qu'un rapport w_c/d_c situé entre trois et six est favorable à un meilleur transfert de matière, côté liquide. De la même façon, ce rapport a été adopté pour les microcanaux (Steinke et Kandlikar, 2006).

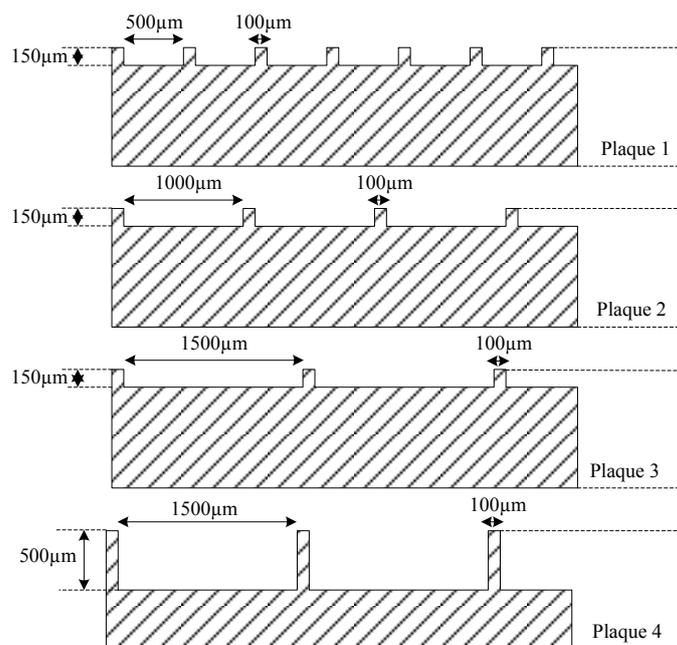


Figure II. 16 : Vue en coupes transversales des 4 plaques microstructurées

II.2.4 Usinage des microcanaux

L'usinage des microcanaux a été réalisé grâce à la technique d'usinage par micro-électroérosion à fil (Lycée professionnel d'Alfred Mézières de Longwy) connue pour sa grande précision et son faible coût de fabrication avec absence d'effort mécanique sur la pièce. Cette technique consiste à utiliser un fil métallique tendu (cuivre, laiton, molybdène,...) ayant un diamètre compris entre 20µm et 300µm (Kremer, 2000), et à le déplacer à l'aide de mouvements gérés par une commande numérique 2 axes ou 4 axes comme l'indique la figure II. 17 (Schéma à droite). La matière est progressivement enlevée par fusion, vaporisation et éjection et le fil reproduit petit à petit la forme programmée. L'énergie est apportée par un générateur de courant électrique qui envoie des décharges électriques entre le fil métallique et la pièce à usiner. Ces décharges provoquent des minis étincelles à haute température qui font éclater le métal et le vaporisent localement autour du fil (Figure II. 17, schéma à gauche). L'opération se déroule sous un filet d'eau ou dans un bac où la pièce est entièrement noyée dans l'eau (ou un liquide diélectrique) qui a pour rôle :

- de contrôler le passage des décharges et de les concentrer sur une petite surface,
- d'évacuer l'énergie thermique produite pour refroidir la pièce,
- d'évacuer les vapeurs et les particules érodées.

Cette technique permet le micro-usinage de formes complexes à condition qu'elles soient formées de surfaces réglées (génératrice rectiligne).

Le micro-usinage des plaques étudiées a été réalisé à l'aide d'un fil d'électroérosion en laiton revêtu zinc, ayant un diamètre minimal de 0,5mm. Ce dernier a limité la largeur des microcanaux à un minimum de 500 μ m.

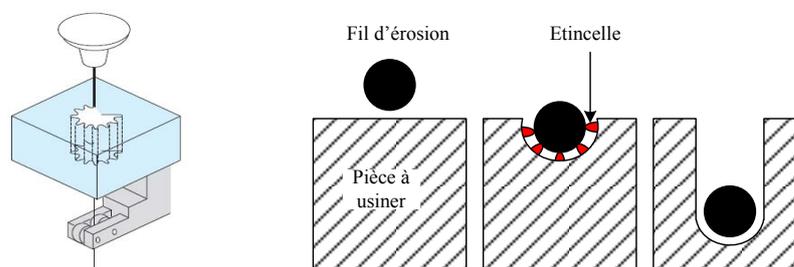
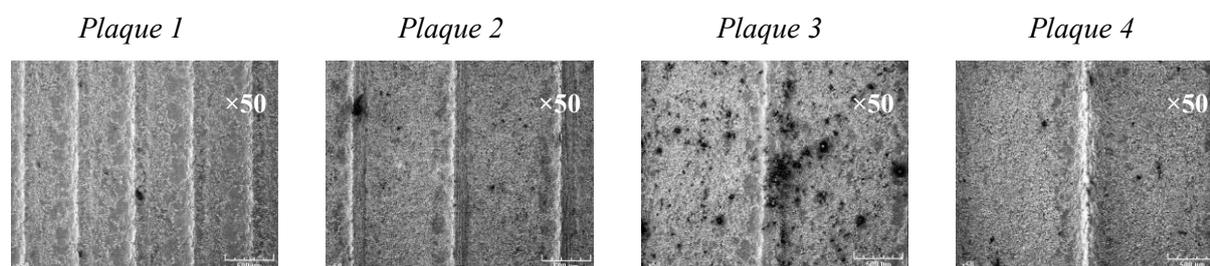


Figure II. 17: Schéma de principe de la technique d'électroérosion à fil pour l'usinage des microcanaux (à gauche)–Vue en coupe transversale de l'électroérosion à fil (à droite)

II.2.5 Etat de surface des plaques microstructurées

D'une manière générale, à la suite d'un usinage par électroérosion, l'état de surface des microcanaux a un aspect rugueux visible à l'œil nu indiquant la présence d'irrégularités (Martin *et al.*, 1998 ; Kursawe *et al.*, 2000). Un polissage avec des microbilles en acier ou en céramique a été envisagé puis abandonné étant donné que cette opération présentait un risque d'aplatissement des microcanaux. Cette rugosité est parfois nécessaire pour l'adhésion de gel ou pour des dépôts de catalyseurs ou autres couches actives mais dans le cas présent elle peut déstabiliser le film liquide.

Afin d'examiner de plus près l'état de surface des microcanaux, les quatre plaques microrainurées ainsi que la plaque lisse ont été observées au Microscope à balayage électronique de type JSM-T330A (Figure II. 18, Figure II. 20). La plaque microrainurée de l'IMM ($n_C = 64$, $w_C = 300\mu\text{m}$, $d_C = 100\mu\text{m}$, $s_C = 100\mu\text{m}$) a également été observé (Figure II. 21).



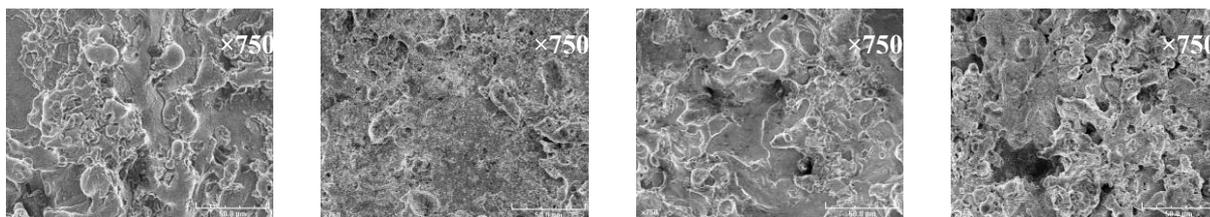


Figure II. 18: État de surface des quatre plaques microstructurées utilisées



Figure II. 19: État de surface d'une plaque microstructurée ($n_C = 14$, $w_C = 700\mu\text{m}$, $d_C = 300\mu\text{m}$) usinée par électroérosion à fil de cuivre (Kursawe *et al.*, 2000)

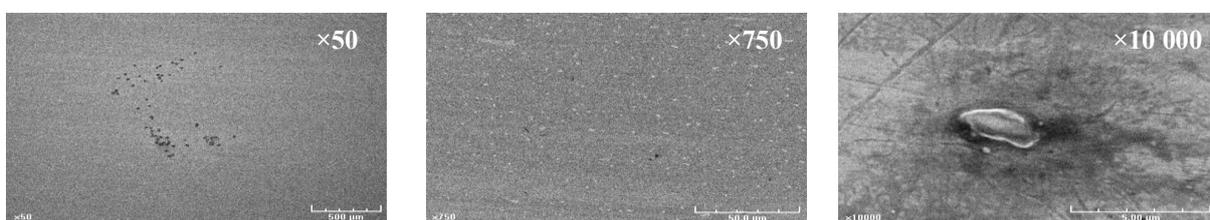


Figure II. 20: État de surface de la plaque lisse polie miroir

Plaque de l'IMM

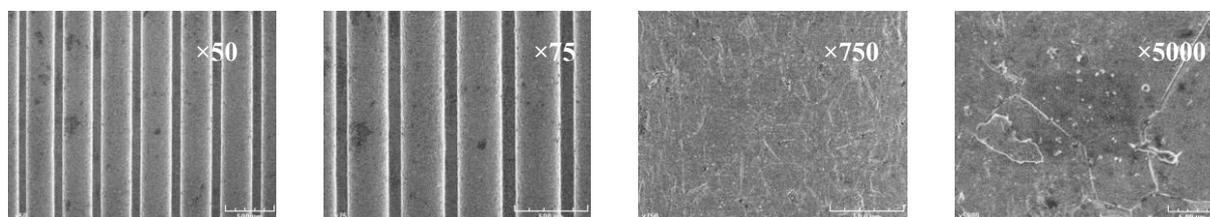


Figure II. 21: État de surface de la plaque de l'IMM

L'observation des plaques microstructurées 1, 2, 3 et 4 (Figure II. 18) révèle des états de surfaces très irrégulières et rugueuses avec la présence de cratères assez importants. Cet état de surface caractérise typiquement des pièces usinées par électroérosion à fil. En effet, la figure II. 19, présentant une observation au la Microscope Électronique par Réflexion d'une plaque microstructurée usinée par électroérosion à fil de cuivre (Kursawe *et al.*, 2000), montre un état de surface similaire à nos plaques.

La plaque de l'IMM (Figure II. 21) est également usinée par électroérosion. Cependant son état de surface est nettement plus régulier et lisse, il s'approche plus de celui de la plaque lisse (Figure II. 20).

Vu les dimensions microscopiques des microcanaux, les écoulements du liquide dans ces derniers sont affectés par leur état de surface. Ainsi, la présence d'irrégularités et de rugosités dans le cas des plaques 1, 2, 3 et 4 peut entraîner des temps de séjour plus longs, des instabilités du film, l'apparition de zones sèches, des pertes de charges importantes, etc.

Une étude a montré que les caractéristiques de friction des microcanaux lisses et rugueux présentait une différence significative (Hetsroni *et al.*, 2005). La rugosité augmente le facteur de friction pour le même nombre de Reynolds, affecte la valeur du nombre de Reynolds critique qui situe la transition entre le régime laminaire et turbulent et exerce un effet significatif sur la perte de charge des microcanaux.

II.2.6 Remplissage des microcanaux et équipartition du liquide

Une synthèse bibliographique présentée dans le chapitre III a révélé que la distribution du film liquide est satisfaisante dans le microréacteur à film tombant.

Pour les plaques utilisées dans cette étude, le mouillage des microcanaux a été observé visuellement. En début de remplissage, un front de liquide triangulaire aléatoire se forme. Par conséquent, les microcanaux centraux sont mouillés plus rapidement (Figure II. 22). Au bout de quelques secondes, le front de liquide avance le long de la plaque jusqu'à ce que la partie centrale soit entièrement mouillée. En même temps, les côtés gauche et droite de la plaque sont mouillés progressivement mais avec un certain retard par rapport à la partie centrale.

Afin de s'assurer que la totalité de la surface disponible des microcanaux est mouillée, nous procédons au passage d'un débit de liquide élevé de l'ordre de 1mL/min pendant quelques minutes, ensuite nous fixons le débit opératoire.

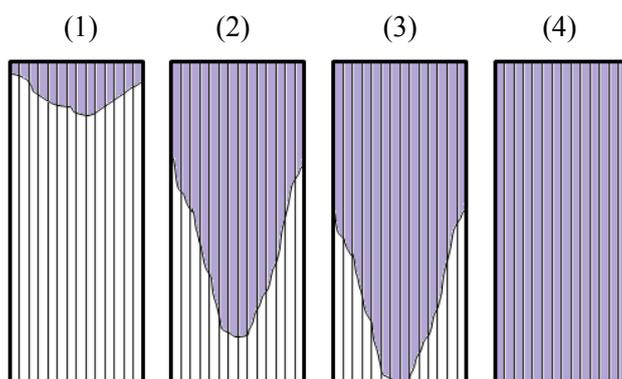


Figure II. 22: Remplissage des microcanaux, observé visuellement

II.3 Plaque joint

Dans le microréacteur de l'IMM, un joint en Téflon® et un joint en Inox de très faible épaisseur sont superposés à la plaque microrainurée afin d'orienter l'écoulement du liquide

dans les microcanaux et empêcher ainsi les fuites dans les différentes parties du microréacteur. La reproduction du joint en Téflon® n'a pas été possible avec le matériel dont dispose l'atelier du LSGC. L'utilisation d'autres joints en Téflon avec une épaisseur comprise entre 1 et 2mm a entraîné d'une part le bouchage de la zone d'entrée du liquide causé par l'empreinte des microcanaux ; et d'autre part des fuites très importantes. En effet, l'écoulement du liquide avait tendance à s'établir préférentiellement entre le joint et les côtés non rainurés de la plaque puisque les pertes de charges étaient plus faibles que celles engendrées lors de la distribution du liquide. Ces fuites existent aussi au sein du microréacteur de l'IMM. En 2005, Zanfir et Gavriilidis ont indiqué qu'à grande vitesse de gaz, il est possible que le transfert de matière s'effectue dans une autre zone que les microcanaux. Cette zone correspondrait à des espaces très étroits créés entre la plaque joint en Téflon et la plaque microstructurée.

Afin de remédier à ces problèmes de fuite, une plaque usinée en inox de 1mm d'épaisseur (Figure II. 23) a été collée avec une résine sur la plaque microstructurée pour contraindre le liquide à s'écouler dans les microcanaux.

Cette plaque est posée de telle sorte que toute la longueur des microcanaux soit exposée au contact du gaz excepté sur 5 mm en haut et en bas de la plaque microstructurée ce qui contribue à la distribution du liquide. Toutefois, le système modifié a engendré une faible fuite reproductible lors du remplissage des microcanaux, due principalement à une tolérance d'usinage relativement importante. Il est à signaler ici, que la précision d'usinage des pièces microstructurées est d'une importance capitale, et requiert des machines spécifiques.

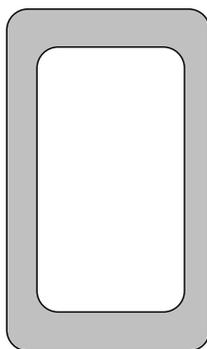


Figure II. 23 : Schéma de la plaque joint

II.4 Couvercle du microabsorbeur

Le couvercle du microabsorbeur s'imbrique dans le corps. À l'aide d'un joint en PTFE/Viton® et d'un système de serrage constitué de huit visse. Les différentes parties du

système sont comprimées de telle sorte que l'étanchéité au niveau de l'écoulement du liquide et du gaz soit assurée.

En plus du distributeur et du collecteur de gaz, constitué simplement par deux raccords métalliques filetés en acier Inox, le couvercle renferme une fenêtre en Altuglas® qui permet de visualiser la surface entière de la plaque microrainurée. L'écoulement du film liquide peut alors être observé et l'absence d'accumulation au fond du microabsorbeur peut être vérifiée tout au long des expériences.

II.5 Veine de gaz

Le *design* global du microabsorbeur s'apparente intimement à celui du microréacteur à film tombant standard de l'IMM. Toutefois, il renferme une première particularité : la flexibilité de la veine gazeuse. Lorsque le couvercle et le corps du microabsorbeur sont imbriqués, une cavité est créée pour former la veine de gaz (Figure II. 24).

Le microréacteur de l'IMM dispose d'une cavité rigide de 6mm d'épaisseur pour la circulation du gaz. Or l'épaisseur de la veine gazeuse s'avère être un paramètre intéressant à faire varier afin d'améliorer la performance du procédé. Afin de pouvoir démontrer expérimentalement l'effet de la veine de gaz sur le transfert de matière gaz/liquide, un dispositif modulable a été conçu. Techniquement, dix plaques en Inox de 0,5mm d'épaisseur sont employées. Ces plaques sont usinées de telle sorte qu'un contact direct et permanent entre la phase gazeuse et la phase liquide est assuré. Pour modifier l'épaisseur de la veine de gaz, le nombre des plaques est adapté afin d'obtenir l'épaisseur désirée pouvant aller de 2 à 6mm (Figure II. 24).

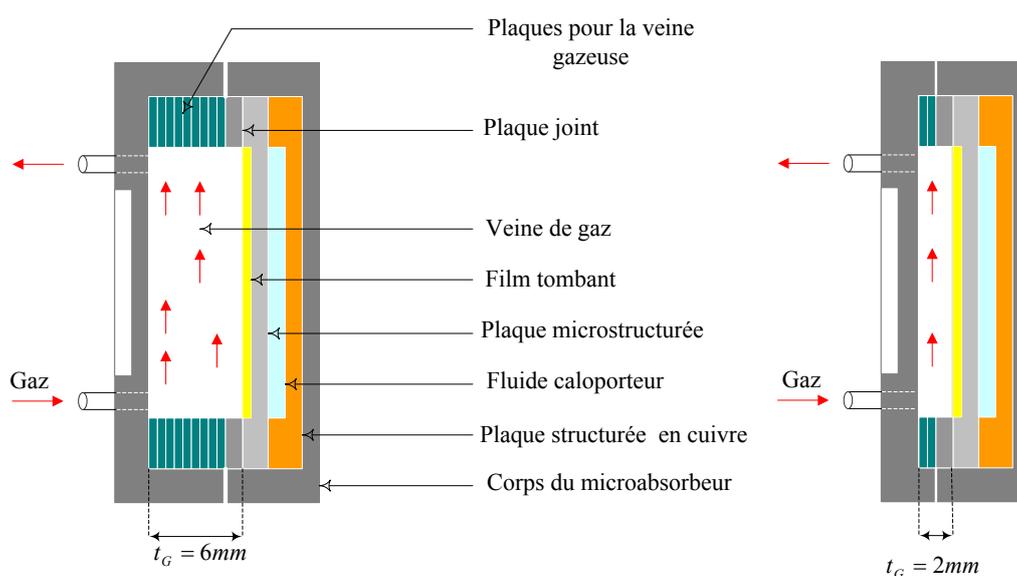


Figure II. 24: Coupe transversale du microabsorbeur à film tombant

II.6 Inclinaison du microabsorbeur

A la flexibilité de la veine de gaz, s'ajoute une autre particularité du microabsorbeur, il s'agit de la possibilité d'incliner l'ensemble du système (Figure II. 25). L'appareil peut se positionner selon des angles d'inclinaison pouvant aller de 0 à 90° par rapport à la verticale. Mais de point de vue pratique, pour garder la stabilité du film liquide, il est préférable de ne pas dépasser un angle de 40°.

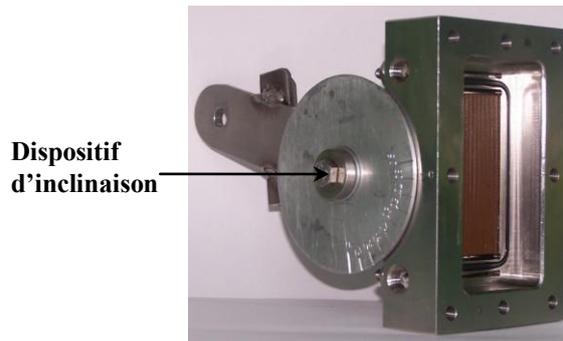


Figure II. 25: Dispositif d'inclinaison du microabsorbeur à film tombant

Ce choix découle d'un ensemble d'études expérimentales réalisées sur des systèmes traditionnelles à film tombant. Des travaux menés par Maron *et al.*, en 1982, sur la mouillabilité et la rupture des films liquide d'eau sur une plaque inclinée ont révélé qu'un angle d'inclinaison compris entre 0 et 45° accompagné d'un chauffage permet une économie du liquide d'absorption. Ceci s'inscrit directement dans l'un des objectifs de ce projet, à savoir l'économie de matière première. En effet, il est possible d'avoir la même épaisseur de film liquide en utilisant des débits de liquide différents. Ceci est réalisé en diminuant le débit et en inclinant le système simultanément. D'après l'expression de Nusselt (1910), définie au chapitre III, l'épaisseur du film dépend de l'angle d'inclinaison :

$$\delta_L = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \mu \cdot q_L}{\rho_L g n_C w_C \cos \beta}}$$

Pour une plaque microstructurée, la même épaisseur du film liquide est obtenue pour les conditions opératoires suivantes (Tableau II. 3).

Le tableau II.3 illustre bien l'aspect économique du liquide d'absorption que peut procurer l'inclinaison du film tombant. Théoriquement, une économie de 23% est obtenue pour un angle de 40° par rapport à la verticale, ceci en conservant l'épaisseur du film.

Outre cet aspect économique, l'inclinaison peut améliorer le transfert de matière. L'étude de Davies et Warner (1969) (Absorption du CO₂ par un film d'eau ruisselant sur une plaque en aluminium (76×15×0,95cm) rainurée a démontré que l'inclinaison de la plaque pouvait améliorer le coefficient de transfert de matière côté liquide en régime turbulent. Il reste à

déterminer si cette configuration a une influence sur le transfert de matière pour les procédés microstructurés et particulièrement, pour des systèmes commandés par la phase gaz en régime laminaire lisse.

<i>Angle d'inclinaison (°)</i>	<i>q_L (mL/min)</i>	<i>δ_L (μm)</i>	<i>Diminution de q_L par rapport à 0° (%)</i>
0	0,90	127	0
10	0,89	127	1,6
20	0,85	127	6,0
30	0,78	127	13,3
40	0,69	127	23,3

Tableau II. 3: Diminution du débit de liquide avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du microabsorbeur et la conservation de l'épaisseur du film tombant

III. Conclusion

Différents procédés microstructurés de laboratoire, conçus pour les opérations gaz/liquide ont été présentés dans ce chapitre. Le choix du micro-contacteur pour la séparation du PCE gazeux de l'air par absorption avec le DEHA a été discuté et a permis de désigner le microabsorbeur à film tombant comme étant l'outil approprié pour ce genre d'application. Une description détaillée de cet appareil a été effectuée et ses particularités ont été mises en avant, notamment sa flexibilité géométrique qui offre la possibilité d'évaluer les performances de l'absorption pour différentes configurations géométriques. Les manipulations expérimentales présentées dans le chapitre V permettront de justifier et de montrer l'importance de l'effet de la géométrie sur le transfert de matière gaz/liquide.

CHAPITRE III : TRANSFERT DE MATIÈRE
DANS LE MICROABSORBEUR À FILM
TOMBANT

I. Introduction

La caractérisation du transfert de matière gaz/liquide lors de l'absorption physique du PCE par le DEHA au sein du microabsorbeur à film tombant nécessite la connaissance :

- des comportements hydrodynamiques du gaz et du liquide,
- de l'expression de l'équilibre thermodynamique gaz /liquide,
- des phénomènes caractérisant l'hydrodynamique de l'interface.

Dans ce chapitre, les écoulements du gaz et du liquide dans le microabsorbeur à film tombant sont étudiés et caractérisés (régimes hydrodynamiques, distribution, profils de vitesses, etc.).

Par la suite, le contact gaz/liquide est examiné. D'abord, l'équilibre thermodynamique diphasique est évoqué, notamment celui du système PCE/DEHA. Ensuite le transfert de matière interfacial est décrit à travers un modèle choisi dans le but d'exprimer le flux de matière transféré à travers l'interface.

Les bilans de matière, côté gaz, pour différents types d'écoulement sont développés et les expressions du coefficient de transfert de matière global (K_G) correspondantes sont déterminées. Cette partie vise à choisir le modèle qui représente le mieux l'écoulement du gaz afin de pouvoir estimer le plus précisément la vitesse de transfert.

Par la suite, une étude bibliographique sur la caractérisation du transfert de matière, dans les procédés à film tombant de grandes tailles et dans le microréacteur à film tombant, est présentée. Les informations récoltées seront par la suite exploitées dans le chapitre V.

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'efficacité d'absorption (E_G) et le nombre d'unité de transfert (NUT_{OG}), côté gaz, sont définis, et leurs expressions sont données. Ces deux paramètres sont d'une grande importance puisqu'ils permettent d'évaluer les performances du microabsorbeur et de calculer la vitesse de transfert de matière.

II. Étude des films liquides tombants dans les microcanaux

II.1 Régimes d'écoulement dans un microcanal

Le comportement hydrodynamique d'un film liquide tombant s'écoulant dans un microcanal peut être caractérisé à partir du nombre de Reynolds noté Re_L . Ce dernier exprime le rapport entre les forces d'inertie et les forces de frottement:

$$Re_L = \frac{\rho_L \langle u_L \rangle d_{hyd.L}}{\mu_L} \quad \text{Eq III. 1}$$

Avec : $\langle u_L \rangle$: la vitesse moyenne du film liquide, en m/s,

$d_{hyd.L}$: Le diamètre hydraulique du microcanal, en m,

ρ_L : La masse volumique du liquide, en kg/m^3 ,

μ_L : La viscosité du liquide, en Pa.s.

Le diamètre hydraulique, est défini pour une conduite quelconque, par le rapport entre la section de l'écoulement, Ω_L , et le périmètre mouillé par l'écoulement, Γ_L .

Dans le cas d'un écoulement liquide dans un microcanal ouvert rectangulaire, de largeur w_C et alimenté par un film liquide d'épaisseur δ_L , le diamètre hydraulique est calculé par l'expression suivante :

$$d_{hyd.L} = \frac{4\Omega_L}{\Gamma_L} = \frac{4(w_C\delta_L)}{2(w_C + \delta_L)} \quad \text{Eq III. 2}$$

La valeur du nombre de Reynolds renseigne sur le régime d'écoulement global du film tombant dans le microcanal. Ainsi lorsque les forces de frottements appelées aussi forces de viscosité sont beaucoup plus importantes devant les forces d'inertie, le régime est laminaire lisse (Faibles nombres de Reynolds). En revanche, si les forces d'inertie l'emportent sur les forces de frottement, le régime est turbulent (Nombres de Reynolds élevés). Entre ces deux types d'écoulement, il existe un régime intermédiaire appelé laminaire ondulé.

Le tableau III. 1 présente les six types d'écoulement d'un film tombant sur une surface lisse non structurée, rencontrés dans les procédés classiques. Ces écoulements sont délimités par les zones de transitions du nombre de Reynolds (Yih, 1986) exprimés en fonction du nombre de Kapitza, Ka_L , définit par :

$$Ka_L = \frac{g\mu_L^4}{\rho_L\sigma_L^3} \quad \text{Eq III. 3}$$

Avec : σ_L : la tension interfaciale du liquide, N/m.

Type d'écoulement	Description	Zone de transition du Re_L
Laminaire lisse	La surface du film est lisse, Le profil de vitesse est semi-parabolique.	$Re_L < 1,244 Ka_L^{-0,1}$
Laminaire ondulé	La surface du film présente des ondulations sinusoïdales de faible amplitude.	$1,244 Ka_L^{-0,1} \leq Re_L < 2,88 Ka_L^{-0,1}$
	La surface du film présente des ondulations vallonnées.	$2,88 Ka_L^{-0,1} \leq Re_L < 5,40 Ka_L^{-0,1}$
	La surface du film présente des vagues.	$5,40 Ka_L^{-0,1} \leq Re_L < 1600$
Turbulent	La surface du film présente des vagues de capillarité.	$1600 \leq Re_L < 2400$
	Apparition d'anneaux de liquide.	$Re_L \geq 2400$

Tableau III. 1: Différents types d'écoulement d'un film tombant classique

Dans ce travail, l'ensemble des expériences a été mené avec des nombres de Reynolds liquide qui ne dépasse pas 0,13. En considérant les caractéristiques physico-chimique de notre liquide d'absorption : le Di(2-EthylHexyl)Adipate, les valeurs de Re_L sont inférieures à $1,244 Ka_L^{-0,1}$ (Tableau III. 1). L'écoulement est donc considéré laminaire lisse pour toutes les manipulations expérimentales.

II.2 Profil de vitesse d'un film liquide en régime laminaire lisse

Dans le cas d'un écoulement d'un film liquide en régime laminaire lisse sur un plan incliné, le profil de vitesse déterminé à partir de la résolution des équations de la quantité de mouvement (Nusselt, 1910) s'écrit :

$$u_L(x) = \frac{\rho_L g \delta_L^2 \cos \beta}{2\mu_L} \left(1 - \frac{x^2}{\delta_L^2} \right) \quad \text{Eq III. 4}$$

Avec : δ_L : l'épaisseur du film liquide, en mm.

β : l'angle d'inclinaison de la surface.

Le profil de vitesse du film obtenu par la relation III. 4 est semi-parabolique (Figure III. 1). Il est applicable pour un film liquide laminaire s'écoulant uniquement sous l'effet de la gravité sur une plaque verticale ou inclinée, de largeur infinie, dans une direction unique.

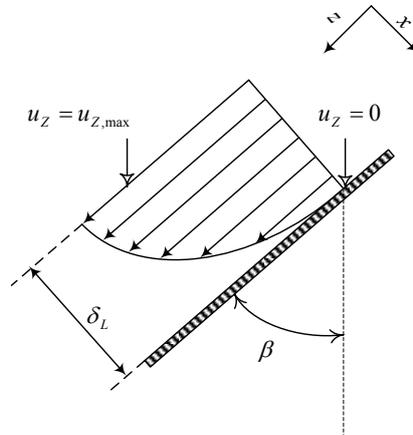


Figure III. 1 : Profil de vitesse dans un film liquide laminaire s'écoulant sur un plan incliné

D'après la figure III. 1, la vitesse du film est nulle à la paroi ($x = \delta_L$, $u_z = 0$) et maximale à la surface libre du film ($x = 0$, $u_z = u_{z,max}$) :

$$u_{L,max} = \frac{\rho_L g \delta_L^2 \cos \beta}{2\mu_L} \quad \text{Eq III. 5}$$

Dans cette expression, la présence de la phase gaz à co-courant ou à contre courant n'est pas prise en compte.

En intégrant la vitesse instantanée sur l'épaisseur du film (Bird *et al.*, 1960), on retrouve la vitesse moyenne du film liquide:

$$\langle u_L \rangle = \frac{\rho_L g \delta_L^2 \cos \beta}{3 \mu_L} \quad \text{Eq III. 6}$$

II.3 Epaisseur du film liquide en régime laminaire lisse

L'épaisseur moyenne d'un film liquide en régime laminaire lisse par unité de largeur est habituellement calculée à partir de la théorie de Nusselt (1910) :

$$\delta_L = \sqrt{\frac{3 \mu_L \langle u_L \rangle}{\rho_L g \cos \beta}} = \sqrt[3]{\frac{3 \mu_L q_L}{\rho_L g w \cos \beta}} \quad \text{Eq III. 7}$$

Avec : w : la largeur du plan, en m.

D'après Jackson (1955), la relation III. 6 est limitée aux liquides ayant une viscosité inférieure ou égale à celle de l'eau ($\mu_L^{eau} < 1 \text{ mPa.s}$ à 20°C). En effet, l'utilisation de la méthode des traceurs radioactifs pour mesurer des épaisseurs de films liquides dont la viscosité est comprise entre 0,5 et 20 mPa.s, a permis de montrer que l'expression de Nusselt surestimait l'épaisseur des films visqueux. En ce qui concerne notre étude, le liquide d'absorption utilisé pour l'absorption est le DEHA dont la viscosité, à 30°C , est à peu près 10 fois celle de l'eau. *A priori*, la relation de Nusselt ne peut donc pas s'appliquer sans commettre une erreur sur la mesure de l'épaisseur des films générés. Certains auteurs se sont inspirés du modèle de Nusselt pour calculer l'épaisseur de films liquides dans différentes conditions hydrodynamiques. L'expression générale dépend du nombre de Reynolds et de la viscosité cinématique du liquide :

$$\delta_L = a \left(\frac{v_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} Re_L^b \quad \text{Eq III. 8}$$

Cette expression ne tient pas compte d'un éventuel contact avec une phase gazeuse, ce qui est le cas dans notre étude. Les valeurs des coefficients a et b dépendent du régime d'écoulement et fluctuent en fonction des expériences menées. Le tableau III. 2 donne les valeurs de a et b pour les trois principaux régimes d'écoulement du film liquide.

<i>Auteurs</i>	<i>Régime d'écoulement</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>Étude</i>
Nusselt (1910)	Laminaire lisse	0,91	1/3	Théorique
Kapitza (1964)	Laminaire ondulé	0,8434	1/3	Théorique
Lukach <i>et al.</i> (1972)	Laminaire ondulé	0,805	0,368	Expérimentale
Brotz (1954)	Turbulent	0,0682	2/3	Expérimentale
Brauer (1956)	Turbulent	0,2077	8/15	Expérimentale
Feind (1960)	Turbulent	0,266	1/2	Expérimentale
Zhivaikin (1962)	Turbulent	0,141	7/12	Expérimentale
Ganchev <i>et al.</i> (1972)	Turbulent	0,1373	7/12	Théorique
Kosky (1971)	Turbulent	0,1364	7/12	Expérimentale
Takahama et Kato (1980)	Turbulent	0,2281	0,526	Expérimentale
Mostofizadeh (1980)	Turbulent	0,1721	0,562	Théorique

Tableau III. 2: Épaisseur des films tombants pour différents régimes (Yih, 1986)

II.4 Épaisseur du film liquide et vitesse moyenne dans les microcanaux

- Calcul de l'épaisseur du film liquide

L'expression théorique de Nusselt constitue un modèle simple d'estimation de l'épaisseur du film liquide. En réalité, dans le cas de l'écoulement d'un film liquide dans des microcanaux, une déviation par rapport à l'épaisseur réelle est observée compte tenu du fait que cette expression ne tient pas en compte l'influence de plusieurs phénomènes dominant à l'échelle microscopique tel que la tension de surface (Zanfir et Gavriilidis, 2005). En effet la caractérisation avec un microscope confocale du film mince dans les canaux du microréacteur à film tombant de l'IMM a montré que l'interface gaz/liquide n'est pas plane, ce qui prouve bien l'importance des effets des forces de surface (Yeong *et al.*, 2004). Lorsque le débit augmente, l'épaisseur du film liquide augmente à son tour et le ménisque du film devient de plus en plus plat. Une fois que le microcanal est complètement rempli, le profil s'aplatit.

À part l'expression de Nusselt, les expressions de Kapitza (1964) et de Feind (1960), couramment utilisées pour les systèmes traditionnels respectivement dans le cas d'écoulements laminaires ondulés et turbulents, ont été considérées par Yeong *et al.* (2006) afin de calculer l'épaisseur du film dans les microcanaux au sein du microréacteur à film tombant de l'IMM. Ces expressions sont données pour une plaque microstructurée renfermant un nombre de microcanaux noté n_c de largeur w_c :

$$\text{Expression de Nusselt : } \delta_L = \left(\frac{3v_L^2}{g \cos\beta} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho_L q_L}{n_c w_c \mu_L} \right)^{1/3} \quad \text{Eq III. 9}$$

$$\text{Expression de Kapitza : } \delta_L = \left(\frac{2,4v_L^2}{g \cos\beta} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho_L q_L}{n_c w_c \mu_L} \right)^{1/3} \quad \text{Eq III. 10}$$

$$\text{Expression de Feind : } \delta_L = \left(\frac{3v_L^2}{g \cos\beta} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho_L q_L}{n_C w_C \mu_L} \right)^{0,333v_L^{-0,11}} v_L^{0,025} \quad \text{Eq III. 11}$$

$$\text{Avec : } v'_L = \frac{v_L}{0,6 \cdot 10^{-6}} \quad \text{Eq III. 12}$$

La comparaison avec les mesures expérimentales a révélé que les trois expressions présentées ci-dessus surestiment de 10 à 30% l'épaisseur du film liquide. Les disparités sont particulièrement plus importantes pour les faibles débits, car l'angle du ménisque du liquide est trop raide ce qui rend difficile les mesures (Yeong *et al.*, 2006). Il est à préciser que ces disparités sont aussi fonction de la nature du liquide. Par exemple, l'expression de Kapitza représente mieux l'épaisseur d'un film liquide deux fois plus visqueux que l'eau (isopropanol: $\mu_L = 2,3\text{mPa.s}$, $\sigma_L = 22,3\text{mN.m}$) que les équations de Nusselt et de Feind. Ces dernières conviennent plus pour des films liquides de faible viscosité : l'acétone, par exemple ($\mu_L = 0,34\text{mPa.s}$, $\sigma_L = 14,4\text{mN.m}$).

Dans le cas du DEHA, l'absence de mesures expérimentales de l'épaisseur du film dans les microcanaux nous a incités à déterminer parmi ces trois expressions celle qui pourrait estimer au mieux ce paramètre. La figure III. 2 représente l'épaisseur du film de DEHA calculé avec l'expression de Nusselt, de Kapitza et celle de Feind en fonction de débit de liquide opératoire ($0,06 < q_L < 1,2\text{mL/min}$). La droite représentant la profondeur des microcanaux ($d_C = 150\mu\text{m}$) est également tracée. Si l'épaisseur du film dépasse ou avoisine d_C , un débordement du liquide est attendu.

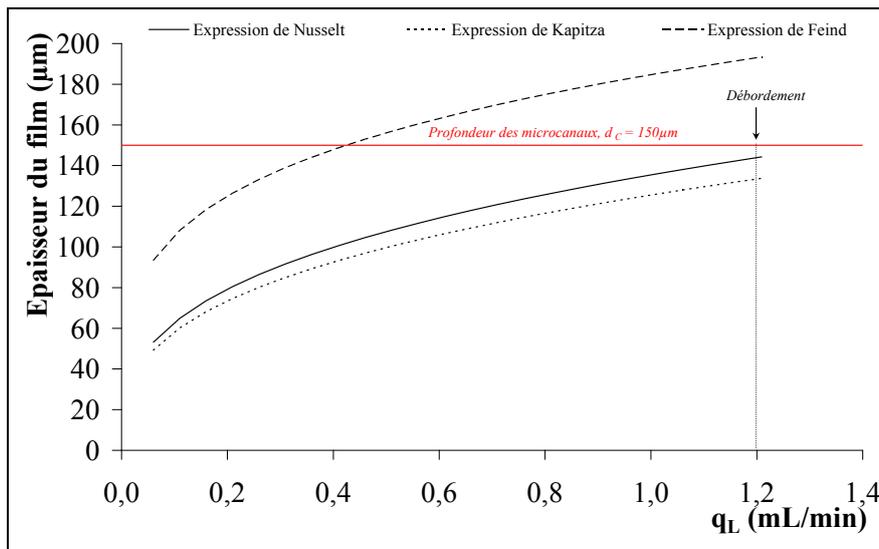


Figure III. 2 : Epaisseur du film liquide calculée avec les expressions de Nusselt, Kapitza et Feind en fonction du débit de liquide– plaque 1 ($w_C = 500\mu\text{m}$, $n_C = 44$)

D'après cette figure, l'expression de Feind peut être rejetée car elle prévoit un débordement des microcanaux à partir d'un faible débit de liquide : $q_L \approx 0,4 \text{ mL/min}$. Or, le débordement est observé visuellement aux alentours de $1,2 \text{ mL/min}$, lors des expériences conduites sur la plaque 1. Les expressions de Nusselt et de Kapitza, en revanche, donnent des résultats plus plausibles. Les épaisseurs calculées avec ces deux modèles sont très proches, les deux courbes correspondantes présentent un écart de seulement 8%. Toutefois c'est le modèle de Nusselt qui va être retenu pour calculer l'épaisseur du film du DEHA. Ce modèle estime le débordement des microcanaux à une épaisseur de $144 \mu\text{m}$. Cette valeur se rapproche plus de la profondeur des microcanaux que celle prévu par l'expression de Kapitza et qui vaut $134 \mu\text{m}$.

▪ Vitesse du film liquide

La vitesse moyenne du film liquide est déterminée par le rapport entre le débit de liquide, q_L , et la section d'écoulement du liquide, Ω_L :

$$\langle u_L \rangle = \frac{q_L}{\Omega_L} = \frac{q_L}{n_C w_C \delta_L} \quad \text{Eq III. 13}$$

Le temps de passage du film liquide dans les microcanaux est calculé par :

$$\tau_L = \frac{V_L}{q_L} = \frac{Z}{\langle u_L \rangle} \quad \text{Eq III. 14}$$

Afin de donner un ordre de grandeur des caractéristiques du film de DEHA dans les microcanaux, la vitesse moyenne, l'épaisseur du film, le diamètre hydraulique et le nombre de Reynolds ont été calculés pour deux débits de liquide différents dans le cas de la plaque microstructurée 1 ($w_C = 500 \mu\text{m}$, $d_C = 150 \mu\text{m}$, $s_C = 100 \mu\text{m}$, $n_C = 44$). Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.3.

Paramètre	Notation	Valeurs numériques	
Débit de liquide, mL/min	q_L	0,06	1,2
Epaisseur du film, μm	δ_L	53	144
Section d'écoulement du liquide, mm^2	Ω_L	1,16	3,16
Vitesse moyenne, m/s	$\langle u_L \rangle$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Diamètre hydraulique, μm	$d_{hyd.L}$	96	223
Nombre de Reynolds	Re_L	$7,71 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$
Temps de passage, s	τ_L	70	9

Tableau III. 3 : Exemple de calcul des caractéristiques d'un film liquide de DEHA s'écoulant sur la plaque microstructurée 1 – $q_G = 91 \text{ NmL/min}$

II.5 Distribution du liquide dans les microcanaux et mouillage de la plaque

La distribution du film liquide dans les microcanaux a été examinée lors de trois études différentes effectuées sur le microréacteur à film tombant.

La première, réalisée par Hessel *et al.* (1999), a permis la mesure par imagerie de l'équipartition de l'acétonitrile au niveau des microcanaux en absence de contact avec un gaz. Les expériences ont montré que les distributions de temps de séjour du liquide sont uniformes avec une valeur moyenne située aux alentours de 17,5 secondes ($q_L = 0,33\text{mL/min}$, dimensions des microcanaux : $w_c = 300\mu\text{m}$, $d_c = 100\mu\text{m}$).

La deuxième étude (Möllmann *et al.*, 2004) a utilisé la thermographie infrarouge pour mettre en évidence le mouillage de la plaque microstructurée. La différence d'émissivité entre un film liquide d'isopropanol ($q_L = 4,2\text{mL/min}$), chauffé à 30°C , et le métal de la plaque permet de distinguer les zones mouillées de couleur blanche brillante des zones sèches sombres grâce à la caméra infrarouge. Les résultats trouvés rejoignent ceux de l'étude précédente et une distribution uniforme est constatée.

La troisième technique de mesure employée est celle du retrait de liquide par capillarité (Al-Rawashdeh *et al.*, 2008). Elle consiste à appuyer un tube doté d'une pointe en acier contre le microcanal où un film de NaOH s'écoule et de faire le vide de l'autre côté du tube. Le débit de liquide collecté est alors mesuré et comparé avec le débit calculé par microcanal. Cette méthode a permis d'évaluer le débit de liquide dans chaque microcanal constituant la plaque microstructurée ($n_c = 16$, $w_c = 1200\mu\text{m}$, $d_c = 400\mu\text{m}$). Ainsi, la présence d'un débit maximal dans le premier microcanal indique que le liquide est alimenté à partir de ce côté-ci. Lors de ce travail, l'effet de la distribution du film sur la conversion d'une absorption chimique du CO_2 avec NaOH a été évalué par une simulation 3D du film liquide. Cette dernière s'est basée sur un modèle considérant le ménisque du liquide et un profil courbé des microcanaux. Les résultats montrent que la maldistribution du liquide diminue la conversion de seulement 2%. Par conséquent, l'équipartition du liquide est satisfaisante.

II.6 Écoulement du liquide dans les microcanaux

Hardt *et al.* (2002) ont étudié le profil de vitesse du liquide dans le microréacteur en simulant l'écoulement d'un film liquide dans les microcanaux et en examinant la dispersion d'un signal de concentration. Les résultats sont ensuite comparés à des observations visuelles de la dispersion d'une goutte de colorant dans un microcanal.

Le modèle considère des microcanaux semi-circulaires, complètement remplis par le liquide et une interface gaz/liquide courbée. Une vitesse maximale à la surface du film est calculée.

Les simulations ainsi que les observations visuelles réalisées avec le colorant montrent une dispersion axiale importante due à la convection. Ceci implique une large distribution du temps de séjour indiquant une déviation par rapport à l'écoulement *piston* parfait. Le comportement du film liquide déterminé, complique les études menées sur ce genre d'appareils qui sont censés au départ avoir l'avantage d'un écoulement *piston* simple. Cependant cette dispersion peut contribuer à l'amélioration des transferts au sein du film liquide et à augmenter l'aire interfaciale gaz/liquide.

III. Etude de l'écoulement de la phase gazeuse dans le microabsorbeur à film tombant

III.1 Régime d'écoulement

Le régime d'écoulement d'une phase gazeuse dans une conduite de section Ω_G est défini par le nombre de Reynolds :

$$\text{Re}_G = \frac{\rho_G \langle u_G \rangle d_{\text{hyd.G}}}{\mu_G} \quad \text{Eq III. 15}$$

Dans le cas du microabsorbeur à film tombant, la phase gazeuse circule dans un espace « rectangulaire » de largeur w_p et d'épaisseur t_G (Figure III. 3).

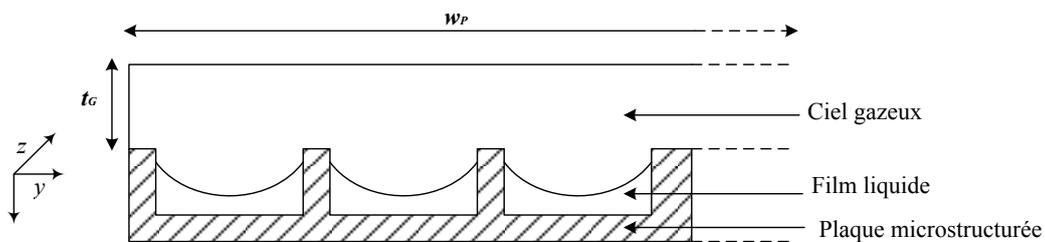


Figure III. 3 : Coupe transversale du microabsorbeur à film tombant

Le diamètre hydraulique se calcule alors à partir des dimensions de la veine gazeuse comme suit :

$$d_{\text{hyd.G}} = \frac{4(t_G w_p)}{2(t_G + w_p)} \quad \text{Eq III. 16}$$

La vitesse du gaz est calculée par le rapport entre le débit de gaz, q_G et la section d'écoulement du gaz, Ω_G :

$$\langle u_G \rangle = \frac{q_G}{\Omega_G} = \frac{q_G}{t_G w_P} \quad \text{Eq III. 17}$$

Le tableau III.4 présente, pour deux débits de gaz différents, les ordres de grandeurs des caractéristiques d'écoulement de la phase gazeuse dans le cas d'une absorption du PCE par un film de DEHA alimentant la plaque microstructurée 1 avec un débit constant de 0,83mL/min.

Paramètre	Notation	Valeurs numériques	
Débit de gaz, NmL/min	q_G	71	690
Epaisseur de la veine de gaz, mm	t_G	6	6
Section d'écoulement, mm ²	Ω_G	154	154
Diamètre hydraulique, mm	$d_{hyd.G}$	9,73	9,73
Vitesse moyenne, m/s	$\langle u_G \rangle$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
Nombre de Reynolds	Re_G	5,17	50,21
Coefficient de transfert de matière, m/s	K_G	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Temps de passage, s	τ_G	7	0,73

Tableau III. 4 : Exemple de calcul des caractéristiques d'écoulement du gaz (PCE/air) en contact avec un film de DEHA alimentant la plaque microstructurée 1 – $q_L = 0,83\text{mL/min}$

Les débits de gaz employés dans le microabsorbeur sont faibles compte tenu du volume réduit de la veine gazeuse. Les débits varient entre 45 à 690NmL/min, ce qui conduit à des nombres de Reynolds inférieurs ou égaux à 50. Cela suppose que le régime d'écoulement est laminaire.

III.2 Profil de la vitesse du gaz dans la veine gazeuse

Une étude de Schuster *et al.* (2008) visant à modéliser le transfert de matière dans le microréacteur à film tombant de l'IMM pour les faibles Re_G , s'est intéressée à la détermination du profil de la vitesse du gaz dans la veine gazeuse.

En raison du contact direct du gaz avec le liquide, les équations de la conservation de la quantité de mouvement de Navier Stokes pour les deux phases sont couplées. Ainsi, dans la veine gazeuse, le profil de vitesse du gaz dépend de la vitesse relative entre le gaz et le liquide, définie par :

$$\bar{u}_{G,rel} = \bar{u}_G - u_{L,locale} \quad \text{Eq III. 18}$$

Avec,

$\bar{u}_{G,rel}$: vitesse moyenne relative du gaz, m/s,

\bar{u}_G : vitesse moyenne du gaz, m/s,

$u_{L,locale}$: vitesse locale du liquide au voisinage de la phase gaz, m/s. Elle correspond à la vitesse calculée à la surface libre du film liquide, $u_{L,locale} = u_{L,max}$.

Le profil de vitesse obtenu est concave si $\bar{u}_{G,rel} < 0$, il est semi-parabolique dans le cas où $\bar{u}_{G,rel} = 0$ et parabolique pour $\bar{u}_{G,rel} > 0$.

Les vitesses moyennes du gaz employées dans ce travail sont nettement supérieures à celles du liquide. En effet le rapport des vitesses ($\bar{u}_G / u_{L,locale}$) est supérieur à l'unité, il est compris entre 1,1 et 56. Pour cette raison, c'est le profil de vitesse parabolique qui sera retenu.

La résolution de l'équation de Navier Stokes pour un écoulement gazeux entre deux plans parallèles en régime permanent s'écrit:

$$\frac{u_G(x)}{\langle u_G \rangle} = \frac{3}{2} \left[1 - \left(\frac{x}{t_G/2} \right)^2 \right] \quad \text{Eq III. 19}$$

Les forces prises en compte dans ce bilan de quantité de mouvement sont les forces d'inertie, les forces de frottements et les forces de gravité. L'influence des forces de pression sont généralement négligeables.

Le profil parabolique obtenu par l'équation III. 19 est schématisé dans la figure III. 4.

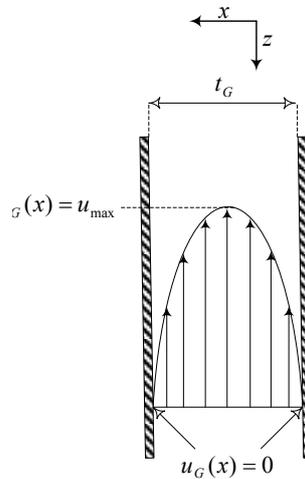


Figure III. 4 : Profil parabolique de l'écoulement de la phase gazeuse dans la veine de gaz

III.3 Distribution des temps de séjour du gaz dans le microabsorbeur à film tombant

La distribution des temps de séjour (DTS) renseigne sur le comportement hydrodynamique global de la phase gazeuse dans le ciel gazeux du microabsorbeur. Sa détermination est d'une haute importance puisqu'elle permet la modélisation de l'écoulement de la phase gazeuse et la

représentation du microabsorbeur comme un réacteur élémentaire (*piston* dispersif, parfaitement agité, etc.) ou une combinaison de réacteurs élémentaires.

La seule étude de caractérisation concernant la DTS dans le microréacteur à film tombant de l'IMM a été effectuée par Obein (2006). Le traceur gazeux utilisé est l'ozone dilué dans un gaz vecteur d'oxygène pur dont le débit varie entre 50 et 1500mL/min. Les concentrations du traceur à l'entrée et à la sortie du microréacteur sont mesurées par absorption de lumière UV. La plaque réactionnelle est sèche afin d'éviter l'absorption du O₃ par le liquide.

La distribution des temps de séjour expérimentale révèle un étalement du signal de la concentration de sortie indiquant que l'écoulement n'est pas *piston* parfait. Ce modèle a alors été écarté et c'est le modèle de cascade de J mélangeurs, utilisé pour modéliser des réacteurs *piston* dispersifs à parfaitement agités ($J = 1$) qui a été choisi.

La comparaison des mesures expérimentales de la DTS avec les résultats fournis par le modèle montrent une bonne concordance permettant de valider le modèle de cascade de J mélangeurs.

L'évolution du nombre de mélangeurs, J , en fonction du nombre de Reynolds gazeux a montré que J diminue avec l'augmentation de Re_G jusqu'à la stabilisation. Selon la valeur de ce dernier, deux zones sont distinguées :

$$\text{Pour } Re_G \in [3 - 36,9] : J = 9,91 - 0,18 Re_G \quad \text{Eq III. 20}$$

$$\text{Pour } Re_G \in [36,9 - 89,2] : J = 3,27 \quad \text{Eq III. 21}$$

Ces valeurs appuient la déviation de l'écoulement du gaz par rapport au modèle *piston*. La dispersion du gaz est importante particulièrement dans le cas des grands débits.

Des simulations numériques ont permis de montrer qu'un problème de distribution du gaz à l'entrée du microréacteur est à l'origine de cette dispersion. En effet, lorsque le nombre de Reynolds augmente, des zones de recirculation à l'entrée du microréacteur et des effets de jet apparaissent, entraînant une dispersion d'autant plus importante que la vitesse du gaz.

Dans le cas du microabsorbeur à film tombant utilisés dans cette étude, les nombres de Reynolds, côté gaz ne dépassent pas 50 évitant ainsi de travailler dans les zones de forte dispersion.

IV. Solubilité d'un gaz dans un liquide

IV.1 loi de Henry

L'absorption d'un soluté gazeux dans un liquide dépend de sa nature, de la température, de la pression partielle de ce gaz et des substances présentes dans la phase liquide. À basse

pression, en absence de réaction chimique, et dans le cas où la teneur du soluté dans le liquide est faible, la loi de Henry peut être appliquée. Cette loi découle d'une étude purement expérimentale réalisée par Henry (1803) au cours de laquelle il a constaté une relation de proportionnalité directe entre la pression partielle d'un soluté gazeux, P_i , et sa fraction molaire solubilisée dans le solvant de lavage, x_i :

$$P_i = Hx_i \quad \text{Eq III. 22}$$

H est la constante d'Henry du système exprimée en Pascal.

La relation III. 22 traduit le partage moléculaire du soluté à l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide supposée idéale et la phase vapeur considérée comme étant un gaz parfait. Il existe d'autres façons pour exprimer la solubilité d'un gaz dans le liquide (cf. Annexe C.1). Dans ce travail, les concentrations du PCE dans le liquide (DEHA) et dans le gaz (l'air) sont exprimées en termes de rapports molaires notés respectivement par X_i et Y_i (cf. Annexe C.2).

La constante molaire de Henry, α , mettant en relation les rapports molaires est déterminée à partir de l'expression III. 22. En remplaçant la pression partielle, P_i , par $P y_i$, on obtient :

$$y_i = \alpha x_i \quad \text{Avec :} \quad \alpha = \frac{H}{P} \quad \text{Eq III. 23}$$

P étant la pression totale du système exprimée en Pascal.

Comme la phase liquide et gazeuse sont très diluées (concentration du soluté gazeux très faible), les fractions molaires sont confondues avec les rapports molaires ce qui revient à écrire :

$$Y_i = \alpha X_i \quad \text{Eq III. 24}$$

La solubilité du soluté dans le solvant est d'autant plus grande que la constante de Henry est faible.

IV.2 Détermination de la constante de Henry pour le couple PCE / DEHA

Une étude expérimentale de l'équilibre liquide/vapeur entre le DEHA et le PCE a été effectuée par Hadjoudj (2004) en utilisant la méthode du *Head Space Gas Chromatography* (HSGC). Les courbes d'équilibre à faible solubilité ($x_i < 0,04$) ont été tracées pour des températures situées entre 30 et 70°C.

La pente des droites d'équilibre correspond à la constante de Henry. Le tableau III. 5 regroupe les résultats obtenus.

T (°C)	H (Pa)	α
30	2330	0,0233
40	4150	0,0415
50	5750	0,0575
60	10500	0,105
70	15000	0,15

Tableau III. 5: Constantes de Henry pour le couple PCE/DEHA (Hadjoudj, 2004)

La constante de Henry peut s'exprimer en fonction de la température d'une manière plus générale pour le couple PCE/DEHA par (Hadjoudj, 2004):

$$\ln H = 16,81 - \frac{4834}{T} \quad \text{Eq III. 25}$$

Cette expression provient de l'intégration de l'équation classique de Clapeyron pour des intervalles de températures étroits.

V. Transfert de matière gaz/liquide

Pour un écoulement diphasique gaz/liquide, lorsqu'un ou plusieurs solutés sont transférés d'une phase gazeuse à une phase liquide à travers une interface qui les sépare, la résistance au transfert induit, entre l'interface et le sein de chaque phase, un gradient de concentration, côté liquide et côté gaz. La quantité de matière transférée est proportionnelle alors aux gradients, considérés comme les forces motrices, et aux vitesses du soluté exprimées par les coefficients de transfert et à la surface de contact :

$$\text{Flux de transfert} = \text{surface de contact} \times \text{coefficient de transfert} \times \text{force motrice}$$

Le flux de matière noté N_i , d'un soluté, i , transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide à travers une surface de contact S s'écrit :

$$N_i = \frac{\phi_i}{S} = k_L(x_{i,\text{int}} - x_i) = k_G(y_i - y_{i,\text{int}}) \quad \text{Eq III. 26}$$

N_i est exprimée en mol/m².s.

Avec,

k_G et k_L : respectivement les coefficients de transfert locaux côté gaz et côté liquide, mol/m².s.

$x_{i,\text{int}}$: fraction molaire de i dans le liquide à l'interface.

$y_{i,\text{int}}$: fraction molaire de i dans le gaz à l'interface.

x_i : fraction molaire de i au sein de la phase liquide.

y_i : fraction molaire de i au sein de la phase gazeuse.

La représentation du transfert interfacial dans le microabsorbeur est basée sur le modèle du double film de Lewis et Whitman (1924), couramment employé.

Comme le montre la figure III. 5, selon ce modèle, la résistance au transfert est entièrement localisée dans deux films très minces gazeux et liquide, adjacents à l'interface. Au sein dans ces films, supposés stagnants, le transfert s'effectue uniquement par diffusion moléculaire. En revanche, au sein des phases gazeuse et liquide, les concentrations sont supposées uniformes.

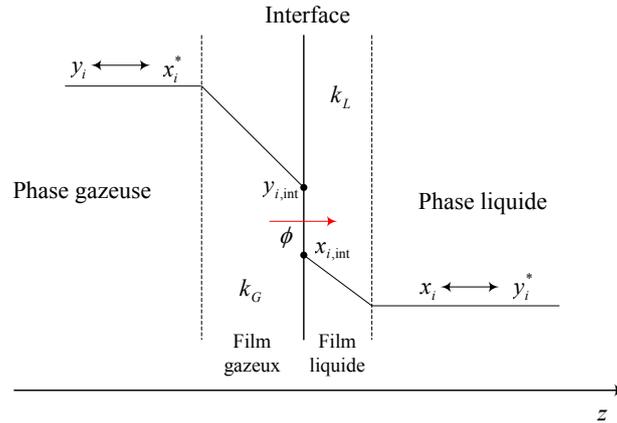


Figure III. 5: Schéma Transfert de matière interfacial

Le modèle du double film est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'épaisseur de l'interface est supposée négligeable devant les épaisseurs des films. Donc au niveau de l'interface il n'y a pas de résistance et les concentrations dans les deux phases sont à l'équilibre,
- au niveau des films stagnants, le transfert du soluté se fait uniquement par diffusion moléculaire,
- l'épaisseur de chaque film dépend des conditions d'écoulement de chaque phase,
- chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert k_G et k_L ,
- au sein des phases la turbulence est telle que les concentrations du soluté sont supposées uniformes,
- le déplacement des molécules s'effectue en régime permanent.

Compte tenu de la difficulté de mesure des coefficients locaux de transferts ainsi que des concentrations du soluté à l'interface, le flux de transfert est exprimé en fonction des forces motrices globales $(x_i^* - x_i)$ et $(y_i - y_i^*)$ représentant l'écart à l'équilibre et des coefficients de transfert globaux K_L et K_G :

$$N_i = \frac{\phi_i}{S} = k_L(x_{i,int} - x_i) = K_L(x_i^* - x_i) = k_G(y_i - y_{i,int}) = K_G(y_i - y_i^*) \quad \text{Eq III. 27}$$

Avec,

K_G et K_L : respectivement le coefficient de transfert global côté gaz et côté liquide, mol/m²s.

x_i^* : fraction molaire de i dans le liquide supposé en équilibre avec la phase gazeuse à la concentration y_i .

y_i^* : fraction molaire de i dans le gaz supposé en équilibre avec la phase liquide à la concentration x_i .

Pour les phases très diluées, la loi de Henry peut être appliquée. On aurait alors :

$$y_{i,int} = \alpha x_{i,int} \quad \text{Eq III. 28}$$

$$y_i^* = \alpha x_i \quad \text{Eq III. 29}$$

$$x_i^* = y_i / \alpha \quad \text{Eq III. 30}$$

Egalement, à très faibles concentrations, les fractions molaires peuvent être confondues avec les rapports molaires ($x_i \approx X_i$ et $y_i \approx Y_i$). L'expression du flux de transfert devient :

$$N_i = K_L (X_i^* - X_i) = K_G (Y_i - Y_i^*) \quad \text{Eq III. 31}$$

Avec,

X_i^* : le rapport molaire du soluté dans la phase liquide qui serait en équilibre avec Y_i ($Y_i = \alpha X_i^*$) et Y_i^* étant le rapport molaire du soluté dans la phase gazeuse qui serait en équilibre avec X_i ($Y_i^* = \alpha X_i$).

La combinaison des équations III.27, III.28, III.29 et III.30, permet de relier les coefficients de transfert globaux K_G et K_L aux coefficients de transfert locaux et à la constante de Henry comme suit:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{\alpha k_G} \quad \text{Eq III. 32}$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{\alpha}{k_L} \quad \text{Eq III. 33}$$

$1/K_L$ et $1/K_G$ représentent les résistances globales au transfert respectivement de la phase liquide et de la phase gazeuse. Le double film se comporte comme s'il était constitué de deux résistances en séries, une dans chaque film.

Souvent la résistance globale au transfert est localisée majoritairement dans l'une des deux phases, ainsi :

- Dans le cas des gaz très solubles caractérisés par une constante d'Henry faible, la résistance du liquide peut être négligée devant celle du gaz :

$$\frac{1}{k_G} \gg \frac{\alpha}{k_L} \quad \text{Eq III. 34}$$

K_G peut alors être considéré égal à k_G ($K_G \approx k_G$). Ceci implique que la résistance globale est localisée dans le film gazeux et le transfert dans la phase gazeuse devient le processus limitant. En d'autres termes, le transfert de matière dans la phase liquide est beaucoup plus facile. Afin de diminuer cette résistance, il faut réduire l'épaisseur du film gazeux et donc augmenter le K_G .

- Pour les gaz peu solubles, la constante d'Henry est élevée, et la résistance du gaz peut être négligée devant celle du liquide :

$$\frac{1}{k_L} \gg \frac{1}{\alpha k_G} \quad \text{Eq III. 35}$$

Le coefficient de transfert de matière partiel, côté liquide peut être confondu avec le coefficient de transfert de matière global : $k_L \approx K_L$. Dans ce cas, le transfert dans la phase liquide est limitant et contrôle le processus. Le transfert de matière dans le gaz est beaucoup plus facile.

Il est important d'identifier le processus limitant pour le transfert de matière pour diminuer la résistance et améliorer la performance de l'opération. Pour cela, il faut mesurer les coefficients de transfert locaux k_G et k_L .

Dans le cas de l'absorption du PCE par le DEHA dans le microabsorbeur, les valeurs des coefficients de transfert locaux n'étant pas connus, il n'a pas été possible de faire des calculs préliminaires en vue de localiser la résistance. En revanche, comme le PCE est très soluble dans le DEHA (faible constante d'Henry), le transfert de matière dans la phase gazeuse peut, *a priori*, être considéré comme l'étape limitante du processus.

Pratiquement, la détermination de l'origine de la résistance au transfert d'une phase consiste à tester l'effet de la variation de sa vitesse sur le coefficient de transfert de matière. Cette méthode est jugée inappropriée au sein des réacteurs renfermant des microcanaux vu que les écoulements sont laminaires (Walter *et al.*, 2005). Toutefois, certains travaux (Pfeifer *et al.*, 2000 ; Rebrov *et al.*, 2001) dont cette présente étude l'ont adopté. Cette méthode sera exploitée afin de vérifier si l'hypothèse stipulant que la résistance au transfert est localisée majoritairement du côté du gaz pour le système PCE/DEHA.

V.1 Détermination du coefficient de transfert de matière, côté gaz

Pour pouvoir estimer le transfert de matière côté gaz, il est nécessaire de choisir le modèle d'écoulement qui se rapproche le plus de la réalité. Cependant, les écoulements des fluides sont d'une telle complexité qu'il est très difficile de les représenter avec exactitude surtout lorsque des phénomènes de transfert de matière s'y ajoutent.

Dans le microabsorbeur à film tombant, les nombres de Reynolds de gaz étant très faibles ($Re_G \leq 50$), le modèle *piston* n'apparaît pas comme étant le plus judicieux pour représenter l'écoulement de la phase gazeuse. L'étude de la DTS du gaz par Obein (2006) a validé le modèle de cascade de mélangeurs comme étant celui qui modélise le mieux le comportement du gaz dans la veine gazeuse (cf. paragraphe IV.3).

Avant de choisir le modèle adéquat pour le microabsorbeur, il serait intéressant de comparer le coefficient de transfert de matière calculé par les deux modèles idéaux extrêmes, à savoir le modèle *piston* et le modèle parfaitement agité. Nous comparerons ensuite les résultats avec le modèle de cascade de mélangeurs, intermédiaire entre les deux premiers.

La combinaison des trois modèles d'écoulement et du modèle de transfert de matière permet d'établir les bilans de matière au niveau du microcontacteur et de donner l'expression du coefficient de transfert de matière global en fonction du débit de gaz, q_G , des rapports molaires d'entrée et de sortie du soluté gazeux exprimées respectivement par Y_E et Y_S et de la géométrie du microabsorbeur.

V.1.1 Modèle d'écoulement *piston*

Le bilan de matière pour une phase gazeuse en écoulement *piston* à contre courant avec une phase liquide *piston* est effectué sur une tranche de longueur dz (Figure III. 6).

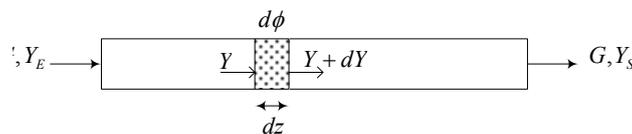


Figure III. 6 : Bilan de matière pour un écoulement *piston*

Le bilan molaire s'écrit :

$$GY = G(Y + dY) + d\phi \quad \text{Eq III. 36}$$

Où G désigne le débit molaire de la phase gazeuse.

Par ailleurs l'application du modèle du double film permet d'exprimer le flux de transfert de matière :

$$d\phi = K_G dS(Y - Y^*) = K_G a \Omega_G dz (Y - Y^*) \quad \text{Eq III. 37}$$

a étant l'aire interfaciale spécifique du microcontacteur et Ω_G la section d'écoulement du gaz.

La combinaison de l'équation III.36 et III.37 donne l'expression de la hauteur du procédé à partir de laquelle, le coefficient de transfert de matière global est déduit. Afin de calculer ce dernier en m/s, l'expression déterminée est multipliée par le terme M_G/ρ_G , ce qui donne:

$$K_G = \frac{q_G}{a\Omega Z} \int_{Y_S}^{Y_E} \frac{dY}{(Y_i - Y_i^*)} \quad \text{Eq III. 38}$$

D'une manière analogue, l'expression obtenue à co-courant avec le liquide s'exprime par :

$$K_G = \frac{q_G}{a\Omega Z} \int_{Y_E}^{Y_S} \frac{dY}{(Y_i - Y_i^*)} \quad \text{Eq III. 39}$$

Les équations III.38 et III.39 supposent que le débit q_G , le coefficient de transfert global, K_G , ainsi que l'aire interfaciale, a , sont constants lors de l'opération d'absorption, dans le temps et l'espace.

V.1.2 Modèle d'écoulement parfaitement agité

Le bilan de matière pour un écoulement gazeux parfaitement agité à contre courant avec une phase liquide parfaitement agité s'écrit (Figure III. 7) :

$$GY_E = GY_S + \phi \quad \text{Eq III. 40}$$

$$GY_E = GY_S + K_G a \Omega_G Z (Y_S - Y_S^*) \quad \text{Eq III. 41}$$

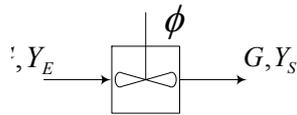


Figure III. 7 : Bilan de matière pour un écoulement parfaitement agité

Le coefficient de transfert de matière exprimé en m/s s'écrit comme suit :

$$K_G = \frac{q_G}{a\Omega Z} \left(\frac{Y_E - Y_S}{Y_S - Y_S^*} \right) = \frac{q_G}{a\Omega Z} \left(\frac{Y_E - Y_S}{Y_S - \alpha X_E} \right) \quad \text{Eq III. 42}$$

De même pour le co-courant :

$$K_G = \frac{q_G}{a\Omega Z} \left(\frac{Y_E - Y_S}{Y_S - Y_S^*} \right) = \frac{q_G}{a\Omega Z} \left(\frac{Y_E - Y_S}{Y_S - \alpha X_S} \right) \quad \text{Eq III. 43}$$

V.1.3 Modèle d'écoulement en cascade de mélangeurs

L'écoulement gazeux représenté par une cascade de J mélangeur est montrée dans la figure III. 8. Le liquide est supposé avoir un écoulement piston.

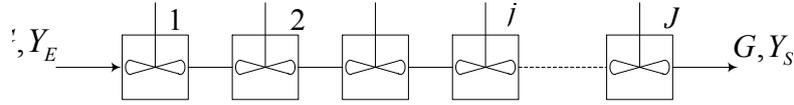


Figure III. 8 : Représentation du modèle de cascade de mélangeurs

Le bilan de matière effectué sur un seul mélangeur est de la forme :

$$GY_{j-1} = GY_j + \phi \quad \text{Eq III. 44}$$

Ce qui revient à écrire :

$$GY_{j-1} = GY_j + K_G a \frac{\Omega Z}{J} (Y_j - Y_j^*) \quad \text{Eq III. 45}$$

Pour un contact à contre-courant avec une phase liquide : $Y_j^* = \alpha X_{j+1}$.

La généralisation de l'équation III.45 pour J mélangeurs fournit l'expression du coefficient de transfert de matière globale suivante en m/s:

$$K_G = \frac{J \cdot q_G}{a \Omega Z} \left(\left(\frac{Y_E}{Y_S} \right)^{\frac{1}{J}} - 1 \right) \quad \text{Eq III. 46}$$

Le nombre de mélangeurs est déterminé en fonction du nombre de Reynolds, côté gaz, selon les équations III.20 et III.21. Pour nos conditions expérimentales, ce dernier est compris entre 5 et 50, et le nombre de mélangeurs est situé entre 9 et 3,27.

V.1.4 Comparaison des trois modèles

Les coefficients de transfert de matière globaux calculés avec les trois modèles présentés ci-dessus sont représentés en fonction du nombre de Reynolds gaz dans les figures III. 9 et III.10 pour respectivement deux débits de liquide moyen de 0,826mL/min et 0,166mL/min.

Les valeurs de Y_E et Y_S utilisées pour le calcul de K_G à chaque débit de gaz sont issues des expériences d'absorption du PCE par le DEHA, conduites sur la plaque 1 pour des débits de gaz variables (cf. annexe E.10). L'écoulement du gaz est à contre-courant avec le liquide. Les conditions opératoires choisies pour la comparaison de ces trois modèles sont représentatives pour l'ensemble de l'étude expérimentale effectuée sur le microabsorbeur (Cf. chapitre V).

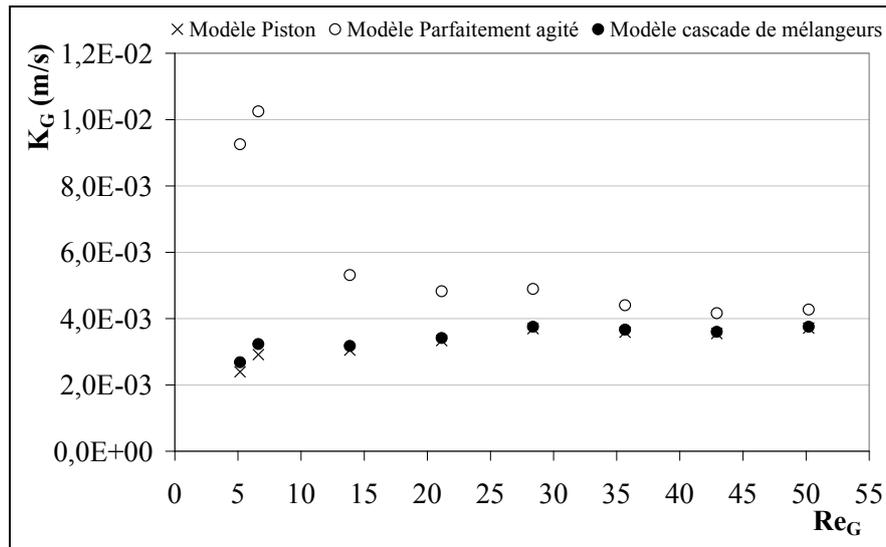


Figure III. 9 : Représentation du coefficient de transfert en fonction de la vitesse du gaz pour les trois modèles d'écoulement – $q_L = 0,826 \text{ mL/min}$

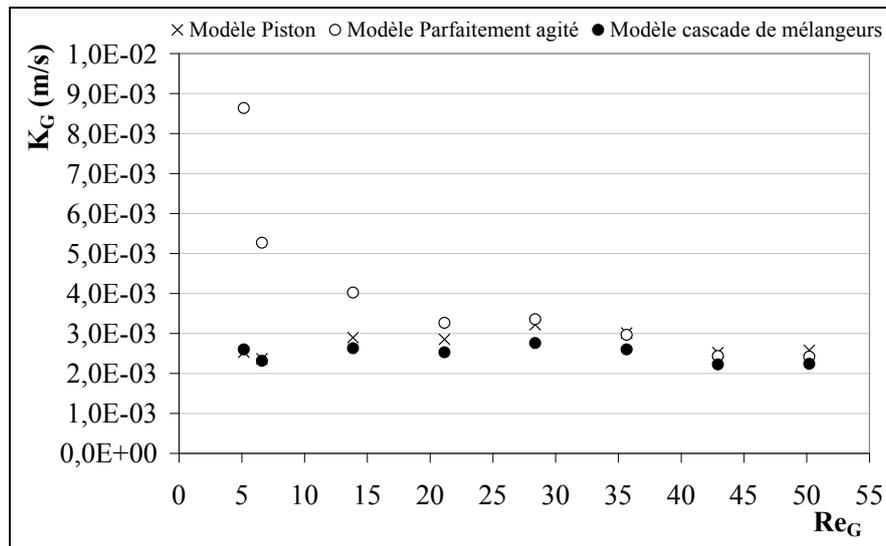


Figure III. 10 : Représentation du coefficient de transfert en fonction de la vitesse du gaz pour les trois modèles d'écoulement – $q_L = 0,166 \text{ mL/min}$

Dans les figures III. 9 et III. 10, les courbes correspondantes au modèle piston et au modèle de cascade de mélangeurs sont pratiquement superposées. Pour la gamme des nombres de Reynolds considérée, l'écart relatif ne dépasse pas 13%. Ce résultat est probablement dû aux faibles nombres de Reynolds employés. La dispersion au sein du microabsorbeur est assez basse dans les conditions opératoires choisies pour le gaz.

Quant au modèle parfaitement agité, il se démarque clairement des deux autres. Le coefficient de transfert diminue avec l'augmentation du nombre de Reynolds. Pour $Re_G = 5$, la valeur de K_G est à peu près quatre fois plus importante que celle obtenue par le modèle *piston* et

cascade de mélangeurs. Lorsque, le nombre de Reynolds augmente d'avantage, le coefficient de transfert chute puis tend à se stabiliser vers des valeurs proches de celles calculées avec les deux autres modèles.

D'après ces résultats, il est évident que le modèle parfaitement agité ne convient pas à la représentation de l'écoulement du gaz dans le microabsorbeur à film tombant. En revanche le modèle *piston* peut très bien être adopté. Ceci en raison d'une part aux résultats similaires avec le modèle de cascade de mélangeurs dans les conditions opératoires employées; et d'autre part à sa simplicité. Notre choix s'est alors porté sur le modèle *piston*.

V.2 Caractérisation du transfert de matière gaz/liquide

V.2.1 Cas des procédés macroscopiques

Dans les systèmes gaz/liquide à film tombant, les corrélations empiriques sont utilisées pour la prédiction du coefficient de transfert de matière global ou la caractérisation du transfert de matière dans un procédé donné. Elles sont obtenues grâce à des études expérimentales mettant en œuvre des opérations de transfert de matière gaz/liquide souvent couplés avec des phénomènes de transfert thermique (absorption physique, absorption chimique, évaporation, vaporisation, humidification, déshumidification, etc.). Ces corrélations expriment le transfert de matière représenté par le nombre de Sherwood, côté gaz, en fonction de nombres adimensionnels dans le cas des systèmes dont la résistance au transfert est localisée dans la phase gazeuse. Elles se présentent généralement sous la forme suivante:

$$Sh_G = k_1 Re_G^{k_2} Sc_G^{k_3} Re_L^{k_4} \quad \text{Eq III. 47}$$

Avec : Sh_G , le nombre de Sherwood, côté gaz, $= k_G d_{hyd.G} / D_G$

Re_G , le nombre de Reynolds, côté gaz, $= \rho_G u_G d_{hyd.G} / \mu_G$

Sc_G , le nombre de Schmidt, côté gaz, $= \mu_G / \rho_G D_G$

Re_L , le nombre de Reynolds, côté liquide, $= \rho_L u_L d_{hyd.L} / \mu_L$

Le tableau III.6 regroupe les corrélations répertoriées dans la bibliographie pour des systèmes à film tombant. Ces relations sont établies pour des systèmes chimiques donnés et sous des conditions expérimentales bien déterminées (débit de liquide, débit de gaz, géométrie du contacteur, température, pression).

Gilliland et Sherwood (1934) ont été parmi les premiers à examiner le transfert de matière dans une colonne à film pour des systèmes contrôlés par la phase gazeuse. Ils ont montré, à travers l'évaporation de l'eau ainsi que huit liquides organiques différents circulants à co-courant avec un flux d'air, que le coefficient de transfert de matière, côté gaz, est fortement

corrélé avec le nombre de Reynolds gazeux, Re_G . L'introduction du nombre de Schmidt du mélange air/vapeur a permis d'aligner tous les points expérimentaux sur une même droite d'équation :

$$Sh_G = 0,023 Re_G^{0,83} Sc_G^{0,44} \quad \text{Eq III. 48}$$

La vitesse du gaz prise en compte dans l'expression du nombre de Reynolds est relative à la paroi de la colonne ($u_G = q_G / \Omega_G$). Comme le film liquide s'écoule le long de la paroi, c'est la vitesse du liquide qui devrait être prise comme référence. Morris et Jackson (1953) expliquent d'ailleurs qu'ils obtiennent une meilleure corrélation en remplaçant la vitesse du gaz par la vitesse effective, $u_{G,eff}$, calculée par l'expression suivante :

$$u_{G,eff} = u_G + u_L \quad \text{Eq III. 49}$$

Dans plusieurs travaux, l'hydrodynamique du liquide n'a pas été prise en compte. Kafesjian *et al.* (1961) indiquent que certaines corrélations de la littérature comportent des lacunes et peuvent être corrigées en y intégrant le débit de liquide. Ces mêmes auteurs, à travers la vaporisation de l'eau, ont mis en évidence l'effet du nombre de Reynolds liquide sur le transfert de matière, ainsi ils trouvent :

$$Sh_G = 0,0065 Re_G^{0,83} Re_L^{0,15} \quad \text{Eq III. 50}$$

L'effet de Re_L est attribué en partie à la formation de vagues et d'ondulations à la surface du film liquide lorsque le débit de celui-ci augmente. La présence d'ondulations dépend fortement de la viscosité du liquide (Kafesjian *et al.*, 1961). Il s'en suit alors un changement de l'aire interfaciale qui peut atteindre un maximum de 50% (Stirba et Hurt, 1955) et une augmentation de la turbulence dans le film, ce qui améliore le transfert. Strumillo et Porter (1965) ont constaté un effet plus marqué du débit de liquide sur le coefficient de transfert lors de l'évaporation du CCl_4 par rapport à celle de l'eau déterminée par Kafesjian *et al.* (1961). En effet Sh_G est corrélé avec Re_L à la puissance 0,34, alors que pour l'eau, l'exposant est de 0,15. Dans certains cas le débit de liquide a un effet très mineur (Cairns et Roper, 1954), son augmentation n'entraîne qu'une légère amélioration du transfert (Spedding et Jones, 1988).

La géométrie du contacteur influence également le transfert de matière puisque l'hydrodynamique des phases en dépend. Le paramètre géométrique le plus testé est la hauteur du procédé. Les résultats expérimentaux varient d'une étude à une autre. Ainsi, Braun et Hiby (1970) ont montré que le nombre de Sherwood dépendait de la hauteur de la colonne, contrairement à l'étude de Spedding et Jones (1988) qui ne révèle aucune influence.

Ce paramètre géométrique conditionne la présence des effets de bouts dans le procédé. Spedding et Jones (1988) préconisent une attention particulière à la conception des bouts de colonnes, notamment pour les faibles hauteurs, afin de minimiser leurs effets qui affaiblissent le transfert de matière. Ces derniers doivent être pris en compte dans la représentation du transfert tel est le cas des corrélations de Spedding et Jones (1988), McCarter et Stutzman (1959), Pratt (1951), Morris et Jackson (1953), Van Krevelen et Hoftzyer (1947).

Chapitre III : Transfert de matière dans le microabsorbteur à film tombant

Dispositif expérimental	di (cm)	H (cm)	T (K)	P (bar)	Système chimique	Re _G	Re _L	Corrélation	Référence
Colonne à film. Phases à co-courant.	2,67	117	298-329	0,147-3,10	Evaporation de l'eau et de 8 solvants organiques différents.	2000-27000	≈ 1000	$Sh_G = 0,023 Re_G^{0,83} Sc_G^{0,44}$	Gilliland et Sherwood (1934)
Colonne à film. Phases à co-courant.	2,97	183	–	–	Vaporisation dans l'air de 5 liquides.	3000-40000	–	$Sh_G = 0,0328 Re_G^{0,77} Sc_G^{0,33}$	Johnstone et Pigford (1942)
Colonne à film.	–	–	–	–	Absorption de l'ammoniac dans l'acide sulfurique dilué.	–	–	$Sh_G = 0,04 Re_G^{0,75} Sc_G^{0,5}$	Morris et Jackson (1953)
Colonne à film.	7,6	–	–	–	Evaporation de plusieurs liquides.	–	–	$Sh_G = 0,024 Re_G^{0,8} Sc_G^{0,4}$	McCarter et Stutzman (1959)
Colonne à film. Phases à contre-courant.	2,54	101,6	–	–	Evaporation de l'eau.	2000-17000	25-1200	$Sh_G = 0,0065 Re_G^{0,83} Re_L^{0,15}$	Kafesjian <i>et al.</i> (1961)
Colonne à film. Phases à contre-courant.	2,54	60,96	289-308	–	Evaporation de CCl ₄ .	3000-10000	195-800	$Sh_G = 0,0093 Re_G^{0,68} Re_L^{0,34}$	Strumillo et Porter (1965)
Colonne à film. Phases à co-courant et à contre-courant.	4	20-140	–	–	Absorption de l'ammoniac dans l'acide sulfurique dilué.	1000-14000	800-2800	$Sh_G = 0,18 \phi Re_G^{0,4} Re_L^{0,16} Sc_G^{0,44} (1 + 6,4X^{-0,75})$	Braun et Hiby (1970)
Réacteur à film tombant. Phases à co-courant.	1,575	304,8	299-310	0,413	Sulfonation du benzène dodécyl par SO ₃ .	12000-75000	–	$Sh_G = 0,046 Re_G^{0,83} Sc_G^{0,44}$	Johnson et Crynes (1974)
Réacteur à film tombant. Phases à co-courant.	1,39	40-200	–	–	Sulfonation du benzène dodécyl par SO ₃ .	3000-9500	–	$k_G = 0,3u_0 Sc_G^{-0,0704}$	Gonzalez <i>et al.</i> (1988)
Colonne à film. Phases à contre-courant.	4,04	72-354	–	1,013	Humidification de l'air.	–	3000-20000	$Sh_G = 0,016 \pm 0,002 Re_G^{0,83 \pm 0,015}$	Spedding et Jones (1988)

Colonne à film. Phases à co-courant et à contre-courant.	2,67	117	298-329	0,147-3,10	Evaporation de l'eau et de 8 solvants organiques différents.	2000-27000	≈ 1000	$Sh_G = 0,0318 Re_G^{0,79} Sc_G^{0,5}$	Dudukovic <i>et al.</i> (1996)
Colonne à film. Phases à co-courant.	3,26	500	323	1,013	Absorption du SO ₂ dans une solution de NaOH.	7500-13500	4700-12000	$Sh_G = 0,00031 Re_G^{1,05} Re_L^{0,207} Sc_G^{0,5}$	Nielsen <i>et al.</i> (1998)
Réacteur à film tombant. Phases à contre-courant.	1,39	100	298	1,013	Absorption du CO ₂ dans le Monoéthanolamine.	115-350	4-32	$Sh_G = 0,0387 Re_G^{0,66} Re_L^{0,115} Sc_G^{0,5}$	Akanksha <i>et al.</i> (2008)
Microréacteur à film Tombant de l'IMM	L = 7,6	12	293-300	1	Absorption du SO ₂ dans une solution de NaOH.	34-94	0,94-1,9	$Sh_G = 0,37 Re_G^{0,84} Sc_G^{0,33}$	Obein (2006)

Tableau III. 6: Exemples de corrélations empiriques exprimant Sh_G dans le cas d'un transfert gaz/liquide dans des procédés un film liquide tombant.

V.2.2 Cas du microréacteur à film tombant de l'IMM

Dans le microréacteur à film tombant, le transfert gaz/liquide a été examiné par plusieurs équipes de recherches à travers des études numériques et/ou expérimentales.

Claudiel *et al.* (2005) ont mis en œuvre trois opérations d'absorption : l'absorption avec réaction chimique en mode réactionnel rapide du CO₂ par NaOH, l'absorption pour le système CO₂/NaClO/Na₂CO₃ en mode réactionnel intermédiaire et une absorption physique du CO₂ par l'eau. Les coefficients de transfert de matière ainsi que l'aire interfaciale, a , ont été calculés pour trois plaques microstructurées à différents débits de gaz et de liquide. Le coefficient de transfert de matière, côté liquide, k_L , dépend fortement des débits, il est situé dans la gamme [4.10⁻⁴–10⁻³ m/s]. L'aire interfaciale calculée est située entre 180 et 200 m²/m³ par rapport au volume du réacteur. Les valeurs expérimentales sont du même ordre qu'une colonne à garnissages.

Zanfiri et Gavriilidis (2005) se sont également intéressés à l'expérimentation de l'absorption du CO₂ par une solution de NaOH au sein du MFT. Ils ont développé un modèle 2D pour simuler le transfert de matière. Une étude paramétrique montre que l'épaisseur du film liquide n'affecte pas significativement la conversion du CO₂. Toutefois des films plus minces conduisent à une utilisation plus efficace du réactif liquide. En diminuant l'épaisseur de la veine de gaz, les auteurs obtiennent des conversions de CO₂ similaires en dépit de la diminution du temps de séjour, ainsi le MFT gagne en compacité. Ce microréacteur assure donc une intensification de l'absorption du CO₂ par une importante aire interfaciale et minimise l'utilisation du liquide d'absorption.

Obein (2006) a caractérisé le transfert de matière, côté gaz, au sein du microréacteur à film tombant standard de l'IMM en utilisant un système chimique couramment employé : le SO₂/NaOH. La finalité de ce travail est l'établissement d'un moyen de prédiction du transfert de matière pour une réaction hautement exothermique : la fluoration de l'anisole conduite dans le même appareil. Les résultats expérimentaux de Obein montrent que le coefficient de transfert de matière gazeux n'est influencé ni par la variation du débit de liquide, ni par celle de la concentration de la soude. En revanche, il augmente en fonction du débit de gaz. La résistance au transfert est établie du côté du gaz et la corrélation empirique obtenue est de la même forme que celle trouvée dans les systèmes traditionnels :

$$Sh_G = 0,37 Re_G^{0,84} Sc_G^{0,33} \quad \text{Eq III. 51}$$

L'exposant associé au nombre de Reynolds rappelle celui rencontré dans les colonnes à film tombant traditionnelles, en particulier l'expression de Gilliland et Sherwood (1934). Toutefois le coefficient 0,37 est nettement plus élevé.

Une étude plus récente de Schuster *et al.* (2008) a porté sur la simulation en 3D des écoulements et du transfert de matière gaz/liquide dans le microréacteur à film tombant de l'IMM, en utilisant la méthode des éléments finis. La fluoration directe du toluène est choisie comme réaction modèle. Ce travail a permis de calculer la corrélation reliant Sh_G avec Re_G . Le nombre de Reynolds du gaz est calculé avec la vitesse relative de la phase gazeuse ($\langle u_{G,rel} \rangle$, Eq III.18). Ainsi pour des vitesses relatives négatives, le nombre de Sherwood s'exprime en fonction du nombre de Reynolds noté, $Re_{G,rel}$, par :

$$Sh_G = 0,78 Re_{G,rel}^2 + 0,43 Re_{G,rel} + 5,07 \quad \text{Eq III. 52}$$

Pour des vitesses relatives positives, la corrélation devient :

$$Sh_G = 4,698 Re_{G,rel}^{-0,0276} \quad \text{Eq III. 53}$$

Les expressions III.52 et III.53 ont été déterminées pour de très faibles nombres de Reynolds : $Re_{G,rel} < 30$. Le nombre de Sherwood dépend de la vitesse du gaz et du profil d'écoulement. Pour les faibles vitesses, le nombre de Sherwood est deux fois plus important que pour les vitesses relativement élevées. Ceci est dû au changement du profil d'une forme concave à une forme parabolique lorsque la vitesse augmente.

Les résultats de cette étude ont montré également que le coefficient de transfert de matière est deux fois plus grand dans la zone d'établissement de l'écoulement, donc dans la zone d'entrée du gaz, comparé à la section du microréacteur. Les effets de la zone d'entrée influencent d'une manière significative le transfert de matière dans cet appareil.

VI. Evaluation des performances du micro-contacteur

VI.1 Efficacité d'absorption

L'efficacité de purification de l'air, E_G , est définie par rapport au gaz et permet de comparer le comportement d'un étage réel à un étage idéal. Elle exprime le rapport entre la quantité réelle de soluté absorbée et la quantité de soluté maximale qui aurait pu être absorbée, telle que la phase entrante et sortante sont à l'équilibre thermodynamique. L'expression générale de l'efficacité de purification du gaz est la suivante :

$$E_G = \frac{Y_E - Y_S}{Y_E - Y_S^*} \quad \text{Eq III. 54}$$

Y_S^* est le rapport molaire du COV dans l'air en sortie du microabsorbeur en équilibre avec la phase liquide entrante dans le microabsorbeur si les phases sont à contre-courant, ou sortante si les phases sont à co-courant (Figure III. 11).

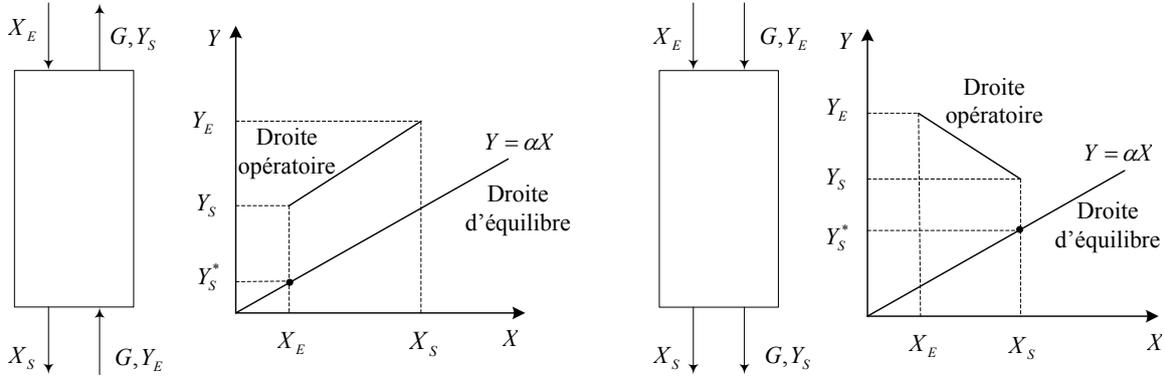


Figure III. 11 : Schéma d'un contacteur gaz/liquide et du diagramme $Y = f(X)$ à contre-courant (à gauche) et à co-courant (à droite)

Pour des phases gazeuses très diluées, ce qui est le cas du système COV/solvant étudié ici, la loi de Henry est appliquée (Figure III. 11) et les efficacités sont exprimées selon le mode de contact gaz/liquide par :

$$E_G = \frac{Y_E - Y_S}{Y_E - \alpha X_S} \text{ (à co-courant)} \quad \text{Eq III. 55}$$

$$E_G = \frac{Y_E - Y_S}{Y_E - \alpha X_E} \text{ (à contre-courant)} \quad \text{Eq III. 56}$$

Avec,

X_E : le rapport molaire du COV dans le liquide à l'entrée du microabsorbeur.

X_S : le rapport molaire du COV dans le liquide en sortie du microabsorbeur.

VI.2 Rapport d'absorption

Le rapport d'absorption, r , appelé aussi facteur d'absorption ou rapport d'extraction est défini par :

$$r = \frac{L}{\alpha G} \quad \text{Eq III. 57}$$

Ce paramètre dépend des débits molaires de la phase liquide, L , et de la phase gazeuse, G , ainsi que de la thermodynamique du système. Comme les concentrations en COV des deux phases sont très faibles, le débit molaire du liquide est approximé à celui du solvant pur et le celui du gaz est considéré égal au débit d'air pur. Pour cela, le gaz inerte doit être insoluble dans le liquide et l'évaporation du solvant est supposée négligeable.

Une optimisation technico-économique a démontré que r doit être situé entre 1,25 et 1,43 pour une colonne à garnissages (Lecloirec, 2004).

VI.3 calcul de la concentration du COV dans le liquide sortant du microprocédé

Le bilan de matière molaire global effectué sur le contacteur, selon la figure III. 11 s'écrit :

$$LX_E + GY_E = LX_S + GY_S \quad \text{Eq III. 58}$$

La concentration du COV dans le liquide sortant du contacteur, à la suite de l'absorption est calculée par l'expression suivante :

$$X_S = X_E + \frac{G}{L}(Y_E - Y_S) \quad \text{Eq III. 59}$$

VI.4 Détermination des droites opératoires

VI.4.1 Absorption à contre-courant

Pour une configuration à contre-courant, au fur et à mesure que la phase gazeuse riche en soluté gazeux monte dans le contacteur, la concentration de ce dernier diminue. Inversement, le liquide s'enrichit (Figure III. 12, à gauche).

Le bilan de matière en soluté effectué entre une côte z au niveau de laquelle les concentrations sont notés X et Y et le bas du contacteur s'écrit :

$$LX + GY_E = LX_S + GY \quad \text{Eq III. 60}$$

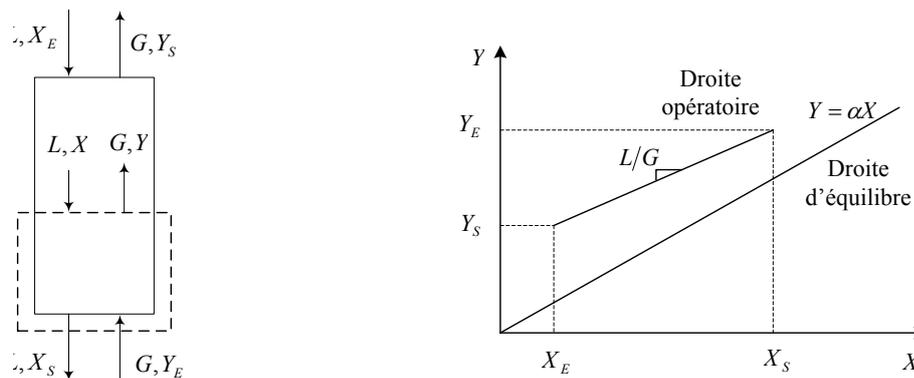


Figure III. 12: Contacteur gaz/liquide à contre-courant (à gauche)–Représentation de la droite opératoire dans un diagramme $Y = f(X)$ (à droite).

Ce bilan permet de déterminer la droite opératoire de pente L/G et d'équation (Figure III. 12, à droite):

$$Y = \frac{L}{G}X + \left(Y_E - \frac{L}{G}X_S\right) \quad \text{Eq III. 61}$$

VI.4.2 Absorption à co-courant

Dans le cas d'un contact à co-courant, la phase gazeuse et liquide s'écoule dans la même direction (Figure III. 13).

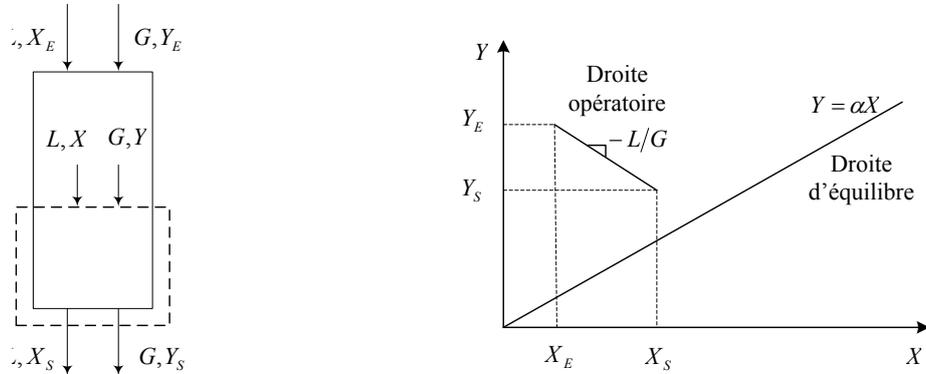


Figure III. 13: Contacteur gaz/liquide à co-courant (à gauche)–Représentation de la droite opératoire dans un diagramme $Y = f(X)$ (à droite).

Le bilan de matière sur la partie basse de la colonne s'écrit (Figure III. 13, à gauche):

$$LX + GY = LX_S + GY_S \quad \text{Eq III. 62}$$

Ce bilan donne la droite opératoire de pente $-L/G$ (Figure III. 13, à droite):

$$Y = -\frac{L}{G}X + \left(Y_S + \frac{L}{G}X_S \right) \quad \text{Eq III. 63}$$

VI.5 Nombre d'unités de transfert et de la hauteur d'unité de transfert

Pour un écoulement *piston*, la hauteur du procédé peut s'écrire à partir de l'Eq III.38 :

$$\text{À contre-courant : } Z = \frac{q_G}{K_G a \Omega} \int_{Y_S}^{Y_E} \frac{dY}{(Y_i - Y_i^*)} \quad \text{Eq III. 64}$$

$$\text{À co-courant : } Z = \frac{q_G}{K_G a \Omega} \int_{Y_E}^{Y_S} \frac{dY}{(Y_i - Y_i^*)} \quad \text{Eq III. 65}$$

La hauteur du contacteur peut être exprimée en termes de hauteur d'unité de transfert (HUT_{OG}) et de nombre d'unités de transfert (NUT_{OG}) globaux:

$$Z = NUT_{OG} \cdot HUT_{OG} \quad \text{Eq III. 66}$$

Par identification avec les expressions III.64 et III.65, le NUT_{OG} et le HUT_{OG} sont définis pour les relations regroupés dans le tableau III. 7.

À contre-courant		À co-courant	
$NUT_{OG} = \int_{Y_s}^{Y_E} \frac{dY}{(Y_i - Y_i^*)}$	Eq III. 67	$NUT_{OG} = \int_{Y_s}^{Y_E} \frac{dY}{(Y_i - Y_i^*)}$	Eq III. 68
$HUT_{OG} = \frac{q_G}{K_G a \Omega}$	Eq III. 69	$HUT_{OG} = \frac{q_G}{K_G a \Omega}$	Eq III. 70

Tableau III. 7 : Expressions du NUT_{OG} et du HUT_{OG}

Le HUT_{OG} est la hauteur nécessaire d'une unité de transfert pour qu'à sa sortie, les phases sortantes soient à l'équilibre thermodynamique. Cette grandeur dépend de la vitesse de transfert, de l'hydrodynamique ainsi que la géométrie du contacteur gaz/liquide.

Le NUT_{OG} est le nombre d'unités de transfert nécessaire pour réaliser une opération de séparation donnée avec l'efficacité voulue. Il dépend de l'aspect thermodynamique du système et plus particulièrement de la force motrice qui permet le transfert de matière.

VI.5.1 Concept du NUT_{OG} pour les microprocédés

Le NUT_{OG} peut être défini comme étant le rapport entre le temps de passage du gaz, τ_G , et le temps caractéristique de l'opération (Commenge *et al.*, 2004). Dans le cas d'une absorption physique, ce temps constitue le temps de transfert, noté t_r .

En considérant l'expression III. 66, le NUT_{OG} peut s'exprimer par :

$$NUT_{OG} = \frac{Z}{HUT_{OG}} = \frac{Z \Omega_G K_G a}{q_G} = \frac{\tau_G}{t_r} \quad \text{Eq III. 71}$$

$$\text{Avec le temps de passage : } \tau_G = \frac{Z \Omega_G}{q_G} = \frac{V_G}{q_G} \quad \text{Eq III. 72}$$

$$\text{Et le temps de transfert : } t_r = \frac{1}{K_G a} \quad \text{Eq III. 73}$$

Cette approche est très utile lorsque les temps de transfert ne sont plus négligeables devant les temps de séjour. Ce qui est le cas des procédés microprocédés.

Le NUT_{OG} est une grandeur globale qui représente la compétition entre ces deux temps. Elle permet d'évaluer la performance de l'absorption et d'expliquer certains comportements du gaz/liquide au sein du microcontacteur. D'une manière générale :

- Lorsque $NUT_{OG} > 1$, le temps de passage du gaz est supérieur au temps de transfert ce qui implique une bonne performance d'absorption. Plus le NUT_{OG} est important, plus la séparation est efficace.

- Lorsque $NUT_{OG} < 1$, le temps de passage est inférieur au temps nécessaire au transfert, ce qui entraîne une baisse des performances.

VI.5.2 Calcul du NUT_{OG}

L'estimation du coefficient de transfert de matière global par les bilans de matière (Eq III.38 et III.39) nécessite la connaissance du NUT_{OG} . En considérant les expressions III.67 et III.68, la détermination du NUT_{OG} est réalisée soit par calcul de la somme $dY/(Y_i - Y_i^*)$ entre Y_E et Y_S , soit par la méthode graphique en traçant la courbe $1/(Y_i - Y_i^*)$ en fonction de Y , le NUT_{OG} constitue l'aire sous cette courbe.

Une méthode plus simple consiste à calculer le NUT_{OG} en fonction de l'efficacité d'absorption E_G et du facteur d'absorption r à partir de l'expression de Colburn établie pour un écoulement gaz/liquide *piston* :

$$\text{À contre-courant : } NUT_{OG} = \frac{r}{r-1} \text{Ln} \frac{r-E_G}{r(1-E_G)} \quad \text{Eq III. 74}$$

$$\text{À co-courant : } NUT_{OG} = \frac{r}{r+1} \text{Ln} \frac{r}{r(1-E_G)-E_G} \quad \text{Eq III. 75}$$

VII. Conclusion

On s'est intéressé dans ce chapitre, en premier lieu, à la caractérisation de la phase liquide et gazeuse circulant dans le microabsorbeur à film tombant, et en deuxième lieu à l'étude des phénomènes de transfert de matière entre ces deux phases.

La première partie a concerné l'étude de l'écoulement du film liquide dans les microcanaux. Compte tenu des très faibles vitesses de liquide employées, le calcul du nombre de Reynolds a révélé que le régime d'écoulement établi est laminaire lisse. Par conséquent, le modèle de Nusselt, adapté à ce régime, est choisi et développé pour calculer l'épaisseur du film liquide, sa vitesse moyenne et le profil de vitesse. Ce dernier est semi-parabolique dans ce cas. La distribution du liquide dans les microcanaux a aussi fait l'objet d'une étude bibliographique. Plusieurs travaux expérimentaux menés sur le microréacteur à film tombant de l'IMM ont montré une équirépartition uniforme du liquide dans les microcanaux.

Cependant, dans la littérature, aucune étude n'a porté sur la mesure de la distribution des temps de séjour du liquide dans le même appareil, pour connaître l'écoulement réel du film liquide. Ce dernier est alors supposé *piston* en raison des faibles vitesses utilisées.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation de la phase gazeuse. Les calculs du nombre de Reynolds gazeux ont donné des valeurs inférieures ou égales à 50, le régime d'écoulement du gaz est *a priori* laminaire. L'expression du profil de vitesse a ensuite été déterminée grâce à la résolution de l'équation de Navier Stokes. Les vitesses du gaz étant nettement supérieures à celles du liquide, le profil de vitesse du gaz est parabolique.

Des travaux sur la distribution du temps de séjour du gaz dans le microréacteur à film tombant de l'IMM (Commenge *et al.*, 2006) ont montré que le modèle qui représente le mieux l'écoulement du gaz est le modèle de cascade de mélangeurs. Une dispersion de l'écoulement par rapport au modèle *piston* est remarquée, notamment pour les grands débits de gaz.

La troisième partie est dédiée au contact gaz/liquide. D'abord l'équilibre gaz/liquide est présenté brièvement. Dans le cas du ternaire Air/PCE/DEHA, cet équilibre est décrit par la loi de Henry dans le domaine des faibles concentrations du soluté. Ensuite le transfert de matière entre le gaz et le liquide est abordé. Le transfert interfacial est représenté par le modèle du double film de Whitman, couramment utilisé. Ce dernier est décrit avec ses hypothèses. Vu la grande solubilité du PCE dans le DEHA traduite par une très faible constante de Henry, la résistance au transfert est *a priori* localisée dans la phase gazeuse. Pour cette raison, le transfert de matière est examiné uniquement du côté du gaz.

L'évaluation de la vitesse du transfert est effectuée en calculant le coefficient de transfert de matière, côté gaz. Pour cela, le type d'écoulement de la phase gazeuse est déterminé. Il est supposé *piston* compte tenu des faibles vitesses de gaz employées et de la simplicité du modèle. De plus la comparaison des coefficients de transfert de matière obtenus par un bilan de matière en considérant l'écoulement *piston*, avec les coefficients calculés pour un modèle de cascade de mélangeurs, montre un faible écart.

La quatrième partie de ce chapitre a regroupé une étude bibliographique sur la caractérisation du transfert de matière dans les procédés gaz/liquide classiques et dans le microréacteur à film tombant de l'IMM. Cette caractérisation consiste à établir une corrélation entre le nombre de Sherwood et le nombre de Reynolds ainsi que le nombre de Schmidt. Ce genre d'expression permettra de situer la performance du microabsorbeur par rapport à d'autres procédés gaz/liquide (cf. Chapitre V).

Enfin, une dernière partie a concerné la présentation des paramètres permettant d'évaluer les performances du microabsorbeur. Les plus importants sont l'efficacité d'absorption et le nombre d'unités de transfert. Ces deux grandeurs peuvent être calculées par bilan de matière ou par le modèle de Colburn établi pour un écoulement diphasique gaz/liquide *piston*.

CHAPITRE IV : UNITÉ EXPERIMENTALE DE L'ABSORPTION DU PCE PAR LE DEHA

I. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation de l'étude expérimentale de l'absorption du PCE par le DEHA dans un microabsorbeur à film tombant. Il s'articule en deux parties principales :

- La première concerne la description détaillée de l'unité expérimentale ainsi que le déroulement des manipulations,
- La deuxième est consacrée à la présentation des méthodes analytiques de chromatographique en phase gazeuse adoptées pour analyser les échantillons gazeux prélevés sur l'unité d'absorption et pour vérifier la validité de la loi de Henry pour l'ensemble des teneurs du PCE dans les mélanges Air/PCE traités lors des expériences réalisées.

II. Unité expérimentale d'absorption

II.1 Présentation

Le montage de l'unité d'absorption du PCE par le DEHA a été effectué en collaboration avec l'atelier du LSGC ainsi que le Service Electronique et Microinformatique (SEMI) pour la partie électronique et la commande. Les figures VI. 1 et VI. 2 représentent respectivement le *flowsheet* et la photo de l'unité.

L'observation générale du schéma de l'unité permet de constater qu'au niveau du microabsorbeur, trois fluides circulent. Chaque fluide passe par un circuit bien défini, on distingue ainsi :

- Le circuit du gaz. Il a pour rôle de conditionner le gaz entrant dans le microabsorbeur : régler son débit, ramener sa pression à la pression opératoire et ajuster sa teneur en PCE. Ensuite le gaz est acheminé vers le microabsorbeur puis évacué,
- Le circuit de liquide d'absorption. Il permet d'alimenter et d'évacuer le liquide du microabsorbeur,
- Le circuit du fluide caloporteur. Il est mis en place pour maintenir la température d'absorption constante en ramenant le gaz et le liquide à la température opératoire choisie.

Dans la section qui suit, les trois circuits sont décrits et détaillés.

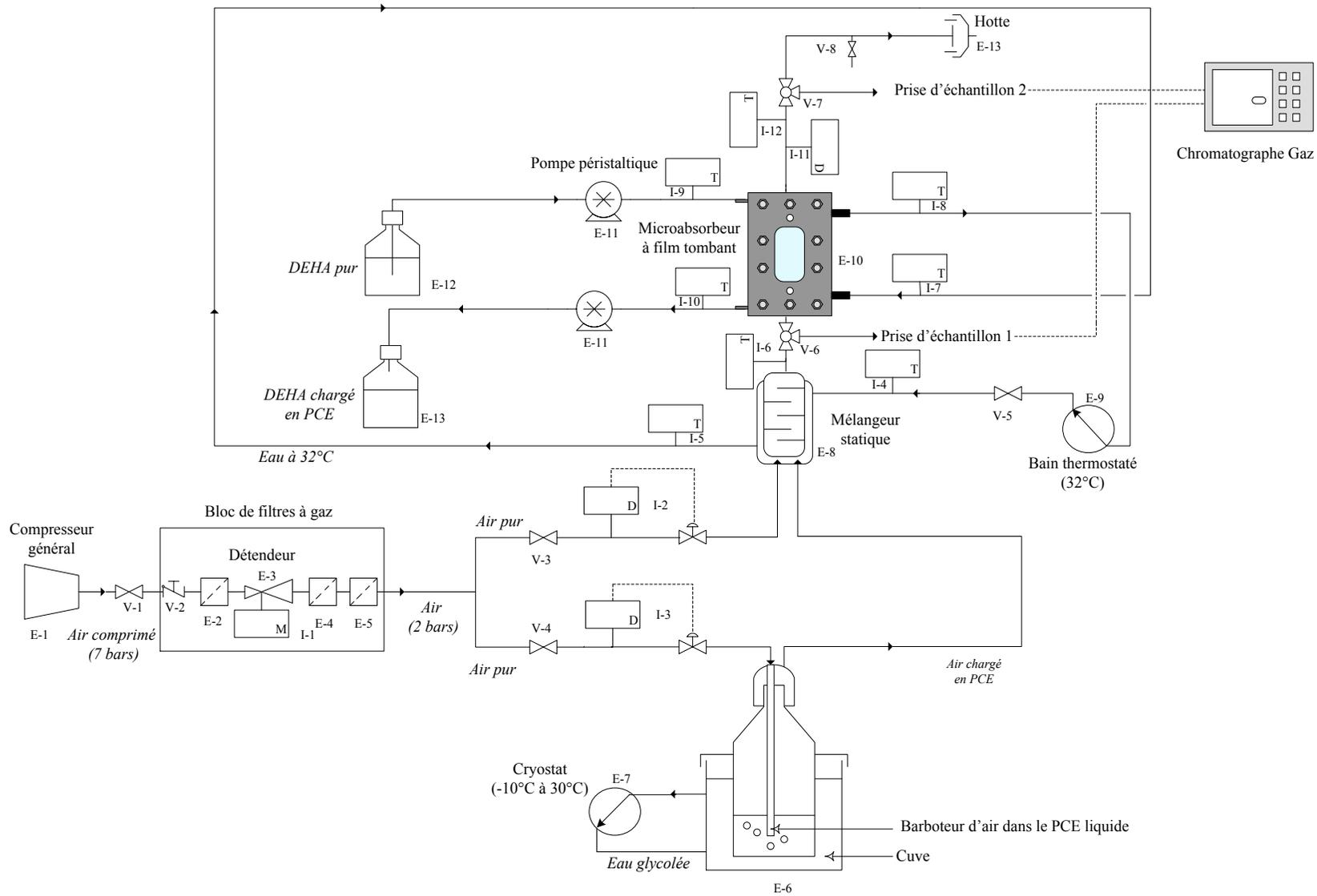


Figure IV. 1 : Schéma de l'unité d'absorption du PCE par le DEHA dans un microabsorbeur à film tombant



- ① Hotte aspirante
- ② Débitmètres massiques pour gaz
- ③ Pompe péristaltique
- ④ Réservoir de DEHA
- ⑤ Microabsorbeur à film tombant
- ⑥ Mélangeur statique à double enveloppe
- ⑦ Dispositif de barbotage de l'air dans le PCE liquide
- ⑧ Cryothermostat
- ⑨ Bain thermostaté

Figure IV. 2: Photo de l'unité d'absorption du PCE par le DEHA dans un microabsorbeur à film tombant

II.1.1 Circuit du gaz

Pour simplifier la description, le circuit du gaz est représenté seul dans la figure VI. 3.

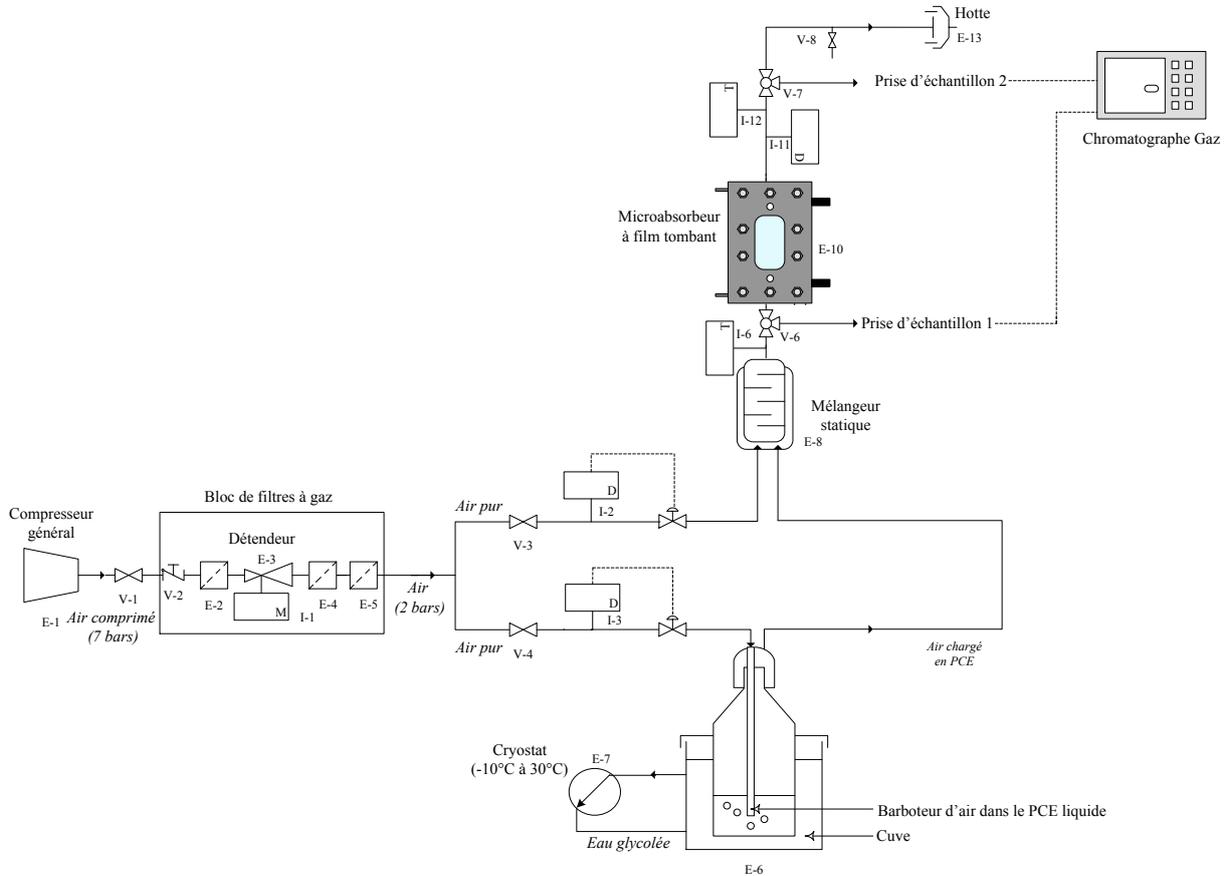


Figure IV. 3 : Circuit du gaz dans l'unité d'absorption

L'air comprimé utilisé provient du compresseur général de laboratoire. Sa pression est aux alentours de 7 bars. Il est introduit dans l'unité d'absorption par la vanne V-1 et traverse en premier le bloc de filtres à gaz. Au niveau de ce dernier, l'air est purifié d'abord grâce au filtre E-2 puis subit une détente en passant par le régulateur de pression E-3 qui permet de ramener sa pression à 2 bars relatifs. La filtration se poursuit ensuite dans les deux derniers filtres E-4 et E-5.

En sortie du bloc de filtres de gaz, l'air obtenu est acheminé vers deux circuits différents :

- le premier est celui de l'air de dilution : l'air pur alimente le régulateur de débit I-2 via la vanne V-3 puis le mélangeur statique. La pression de l'air de dilution est réduite à la pression atmosphérique en sortie de I-2.
- le deuxième correspond au circuit d'air pollué : l'air pur alimente via la vanne V-4 le régulateur de débit I-3, suite auquel la pression de l'air est ramenée à la pression atmosphérique. L'air est ensuite chargé en COV en barbotant dans un volume de PCE

liquide contenu dans un dispositif de barbotage E-6 maintenu à température constante grâce à un cryostat (E-7). L'air pollué sortant est acheminé vers le mélangeur statique. Les deux flux d'air de dilution et d'air pollué se rejoignent au niveau des deux entrées du mélangeur statique E-8 où ils sont mélangés et chauffés à 30°C par de l'eau chaude circulant dans la double enveloppe. En sortie du mélangeur, le débit d'air obtenu correspond au débit d'air d'entrée du microabsorbeur désiré avec la teneur en COV souhaitée. Avant son introduction dans le microabsorbeur, la température de l'air chargé en PCE est mesurée avec le thermocouple I-6 et un premier échantillon d'air est prélevé grâce à une vanne à 3 voies V-6. Cette dernière permet de faire basculer le débit de gaz vers l'entrée du microabsorbeur ou vers la prise d'échantillon. À l'entrée du microabsorbeur E-10, l'air pollué est introduit et mis en contact avec la phase liquide à co-courant ou à contre-courant et le PCE gazeux se solubilise instantanément dans le DEHA. En sortie, le débit d'air purifié est collecté et mesuré en passant par le débitmètre I-11. Cette mesure permet de s'assurer de l'étanchéité du circuit de gaz et de l'absence de fuites. Enfin l'air passe par une vanne à 3 voies V-7 qui permet de prendre un échantillon de gaz en fin d'absorption et de l'évacuer par une hotte aspirante (E-13) vers l'extérieur.

II.1.2 Circuit du liquide

La figure IV. 4 illustre le circuit du liquide d'absorption.

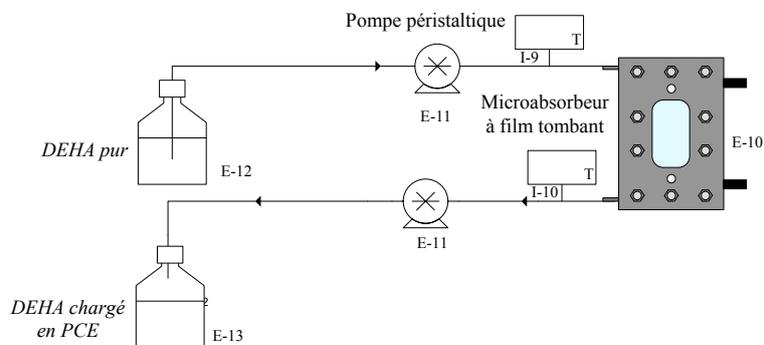


Figure IV. 4 : Circuit de liquide dans l'unité d'absorption

Le liquide est du DEHA pur contenu dans un réservoir en verre fermé avec un bouchon perforé (E-12) pour l'introduction du tube d'aspiration de la pompe. Le DEHA est aspiré par une pompe péristaltique E-11 vers le microabsorbeur. Sa température d'entrée est mesurée par un thermocouple I-9. Le liquide s'écoule ensuite le long des microcanaux par gravité et par une aspiration en bas du microabsorbeur par la même pompe (E-11). Cette aspiration a également pour but d'éviter l'accumulation du liquide au fond du microabsorbeur. En sortie,

le DEHA chargé en COV est récupéré après que sa température soit mesurée par le thermocouple I-10.

II.1.3 Circuit du fluide caloporteur

La figure VI. 5 représente le circuit du fluide caloporteur.

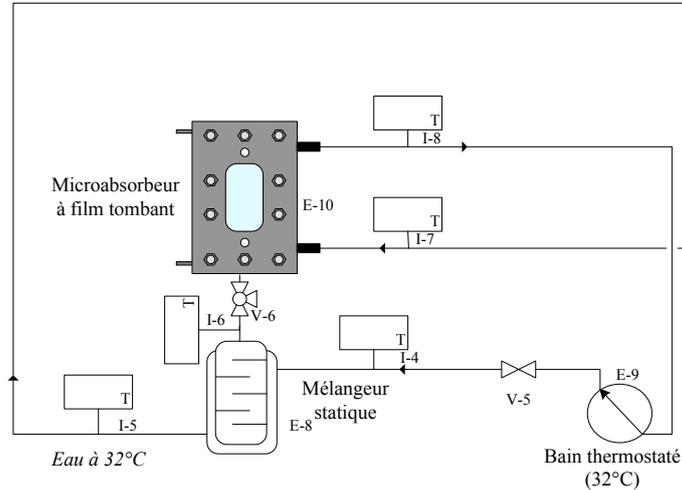


Figure IV. 5: Circuit du fluide caloporteur dans l'unité d'absorption

Le fluide caloporteur est de l'eau chauffée par un bain thermostaté E-9. Il passe d'abord, via une vanne V-5, dans la double enveloppe du mélangeur statique (E-8) à contre-courant de l'écoulement du gaz ensuite dans l'échangeur du microabsorbeur (E-10) à contre-courant également avec le liquide d'absorption. Cette circulation d'eau chaude sert à maintenir la température de l'absorption à 30°C, pour cela sa température est mesurée dans différents points du circuit par les thermocouples I-4, I-5, I-7 et I-8.

II.2 Description détaillée des trois circuits

II.2.1 Circuit du gaz

II.2.1.1 Bloc de filtres

Le bloc de filtres de gaz est fourni par la société Numatics®, série FlexiBlok® 22. Il est constitué par trois filtres et un régulateur de pression, montés en série selon l'ordre suivant :

- une vanne d'arrêt (V-2) formée par un clapet ergonomique qui permet un ajustement facile de la position *ON/OFF*,
- un filtre à particules (E-2) qui sert à séparer l'eau ainsi que les particules contenues dans l'air comprimé provenant du compresseur général du laboratoire (E-1). Il est monté en amont du régulateur de pression pour éviter toutes contaminations de parvenir aux autres éléments de l'unité,

- un régulateur de pression (E-4) ou détendeur muni d'un manomètre (I-1) pour réduire la pression de l'air à la pression nécessaire en amont des débitmètres gaz. La pression désirée est réglée grâce à une vanne d'ajustement ainsi qu'un manomètre permettant la mesure et l'affichage de la pression de l'air en sortie du détendeur,
- un filtre séparateur d'eau (E-5) ayant pour rôle d'éliminer l'eau et les particules solides contenues dans l'air. Il est spécialement adapté pour fonctionner en aval du compresseur puisqu'il résiste à une pression allant jusqu'à 17 bars,
- un filtre coalesceur (E-4) adsorbant contenant du charbon actif permettant de capturer les vapeurs d'hydrocarbures et les odeurs contenues dans l'air.

II.2.1.2 Débitmètres massiques

Les débitmètres massiques gaz I-2, I-3 et I-11 sont fabriqués par BROOKS, ils sont de type *Mass Flow Controller* 5850S. Les deux premiers fonctionnent en mode régulation afin de délivrer respectivement les débits d'air de dilution et d'air pollué imposés. Le débit d'air opératoire est la somme des deux, il varie dans une gamme allant de 45 à 690 NmL/min.

Le troisième débitmètre (I-11) a été converti par le service SEMI (Service Électronique et Micro-Informatique) de telle sorte à pouvoir uniquement mesurer le débit d'air sortant du microabsorbeur.

L'incertitude sur le débit de sortie, communiquée par le constructeur, est de $\pm 0,2$ mL/min. Avant leur utilisation, les trois débitmètres ont été étalonnés au moyen d'un débitmètre à bulle. Les courbes d'étalonnage sont présentées en annexe D.1.

II.2.1.3 Dispositif de barbotage

Le dispositif de barbotage est constitué d'un réservoir en verre à col rodé contenant du PCE liquide. Au niveau du col du réservoir, s'imbrique un bouchon en verre renfermant deux orifices : le premier correspond à l'entrée du barboteur constitué par un tube de verre fin plongé dans le liquide, le deuxième orifice est la sortie de l'air contaminé vers le mélangeur statique. Le dispositif de barbotage est immergé dans une cuve en inox renfermant de l'eau glycolée qui circule à une température fixe pour de contrôler la pression saturante du PCE.

La teneur en PCE, entraîné par l'air, dépend de la température du cryothermostat (E-7), du niveau du PCE liquide dans le réservoir et des débits de gaz. Les teneurs en PCE de l'air obtenus en sortie du mélangeur et alimentant le microabsorbeur sont compris entre 0,2 à 54 g/Nm³ ce qui correspond à un intervalle de 178 à 41734 ppm.

II.2.1.4 Cryothermostat

Le cryothermostat utilisé est un HAAKE Phoenix II P2 fourni par Thermo Electron Corporation®. Il a permis grâce à une pompe intégrée, une circulation continue d'eau glycolée, via des tubes en PVC renforcé ($\varnothing_{\text{interne}} = 8\text{mm}$), dans la cuve contenant le dispositif de barbotage de PCE. Selon la teneur en PCE souhaitée, la température du cryostat est fixée d'une manière très précise (à $\pm 0,1^\circ\text{C}$) entre -10°C et 30°C .

II.2.1.5 Mélangeur statique à double enveloppe

Le mélangeur statique de gaz (E-8) est constitué de deux cylindres coaxiaux en inox soudés à leurs deux extrémités. Le plus petit cylindre est garni par des grillages métalliques superposés. Il est alimenté par les deux flux de gaz à mélanger via deux entrées séparées. En sortie, le mélange de gaz est obtenu.

L'espace annulaire constitue la double enveloppe dans laquelle l'eau chaude circule à contre-courant avec le gaz afin de ramener sa température à 30°C . L'eau et le gaz sont introduits et évacués au niveau du mélangeur à double enveloppe par des tubes en inox de 4mm de diamètre interne.

Le mélangeur est calorifugé avec de la laine de verre afin de minimiser les pertes thermiques.

II.2.1.6 Système d'échantillonnage

Les échantillons de gaz sont prélevés à l'entrée et à la sortie du microabsorbeur dans des sacs d'échantillonnage pour gaz de 0,6L en Tedlar® de la marque ALLTECH. Ces sacs sont munis d'un orifice de remplissage et d'un système de prélèvement renfermant un septum adapté spécialement pour les échantillonnages avec seringue.

Un échantillon est recueilli grâce à un tube en viton® connectés d'un côté à la vanne à 3 voies V-8 ou V-9 et de l'autre à l'orifice de remplissage du sac d'échantillonnage. Lorsque le sac est rempli, l'orifice de remplissage est fermé en vissant.

Les échantillons de gaz sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les détails de cette méthode sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

II.2.1.7 Canalisations

La plupart des canalisations acheminant le gaz sont des tubes en INOX 403L de diamètre interne 4mm. Seules l'alimentation et l'évacuation de l'air dans le dispositif de barbotage et le microabsorbeur sont assurées par des tubes souples, respectivement en PVC® ($\varnothing_{\text{interne}} = 6\text{mm}$) et en viton® résistant au PCE gazeux ($\varnothing_{\text{interne}} = 4\text{mm}$). Les parties flexibles ont été

intégrées en raison de la possibilité d'inclinaison du microabsorbeur et pour une question d'adaptabilité au barboteur en verre.

II.2.1.8 Système d'aspiration

La hotte aspirante (E-13) évacue l'air à l'extérieur après traitement pour limiter la contamination du milieu environnant de l'unité et préserver ainsi la sécurité des personnes.

Au niveau du circuit d'aspiration, il est possible que le PCE contenu dans l'air se condense. Un tube en plastique muni d'un robinet V-10 est monté perpendiculairement sur le circuit afin de collecter le PCE liquide éventuellement condensé dans les canalisations.

II.2.2 Circuit du liquide

II.2.2.1 Pompe péristaltique

La pompe péristaltique (E-11) est fabriquée par ISMATEC, elle est de type Ecoline VC-MS/CA4-12 à quatre canaux et 12 galets. Elle est capable de délivrer des débits de liquide très faibles (pouvant descendre jusqu'à 0,0032 mL/min) selon les diamètres des tubes utilisés. Les tubes sont insérés dans des cassettes (4 cassettes) qui sont à leur tour insérés sur la tête à galets pour former 4 canaux.

Grâce à deux canaux, la pompe assure à la fois l'alimentation du liquide en tête du microabsorbeur et son évacuation. La vitesse de rotation du rotor, proportionnelle au débit, est réglée par l'intermédiaire d'un potentiomètre numérique (entre 1 et 99%).

II.2.2.2 Tubes d'alimentation

Le liquide d'absorption circule dans des tubes à trois arrêts de type Pharmed Ismaprene®, caractérisés par une très bonne résistance mécanique et chimique. Les diamètres des tubes utilisés sont de 0,51 et 0,89mm. Ils ont été choisis pour pouvoir balayer une gamme de débit située entre 0,06 à 1,2 mL/min, correspondante à une vitesse du rotor de la pompe entre 1 et 20%. L'écrasement des tubes entre les cassettes et les galets et leur usage prolongé fait que le débit délivré n'est pas constant. Comme, on travaille avec de très faibles débits, pour déterminer ce dernier avec exactitude, une mesure par empotage est réalisée en fin de chaque expérience.

II.2.2.3 Raccords

Les orifices d'entrée et de sortie du liquide sont constitués par deux capillaires en inox de 1mm de diamètre, fixés sur des raccords en inox filetés.

II.2.3 Circuit du liquide caloporteur

II.2.3.1 Bain thermostaté

Le bain thermostaté provient de la compagnie Braun Melsunger AG, le modèle utilisé est un Thermomix-1440. Il intègre une pompe qui permet une circulation d'eau chauffée à une température de 32°C vers le microabsorbeur et le mélangeur statique via des tubes en PVC de 6mm de diamètre adaptés, à l'entrée et à la sortie du bain.

II.2.3.2 Thermocouples

Les capteurs de température choisis sont de type T produits par TC. Ils permettent une mesure de la température avec une bonne précision ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Les huit thermocouples ont une faible épaisseur (0,5mm) adaptés aux faibles dimensions du matériel utilisé. Ils sont intégrés dans l'unité par l'intermédiaire de tés dans lesquels un morceau de téflon percé est placé. Ce dernier est prévu pour l'insertion des capteurs. Ces tés sont placés à différents endroits de l'unité :

- quatre à l'arrière du microabsorbeur pour mesurer la température d'entrée et de sortie du fluide caloporteur au niveau de l'échangeur, et du DEHA au niveau de la plaque microstructurée (I-7, I-8, I-9 et I-10),
- deux sur les côtés opposés du mélangeur statique (I-4 et I-5),
- un à l'entrée gaz du microabsorbeur (I-6),
- un en sortie gaz du microabsorbeur (I-12).

II.3 Automatisation de l'unité

L'unité est commandée partiellement (les débitmètres gaz et le cryothermostat) via un PC à l'aide d'un programme de commande et d'acquisition des données mis au point par le SEMI.

Le cryothermostat ainsi que les débitmètres gaz sont reliés au PC respectivement par un câble RS232 et un boîtier conçu par le SEMI branché à son tour à l'ordinateur par un câble RS232.

Le programme permet également l'affichage des températures mesurées par les capteurs. Ces derniers sont branchés sur un module TC08 de Farnell InOne connecté à l'ordinateur par une prise RS232.

Les débitmètres de gaz sont très sensibles aux coupures d'électricité. Pour protéger ces appareils et assurer une alimentation électrique continue au cours des expériences, un onduleur a été mis en place.

II.4 Aspect sécurité

L'unité décrite ne présente pas de risques particuliers à part celui de la manipulation du PCE qui est un composé nocif, d'ailleurs il est suspecté être cancérigène (Bonnard, 2004).

Quelques mesures de sécurité se sont alors imposées :

- manipulation du PCE liquide sous hotte,
- Activation de la hotte aspirante lors des campagnes de mesures,
- choix d'un dispositif de barbotage à col rodé plutôt d'un dispositif à col fileté. En cas d'éventuelle surpression qui peut survenir dans le réseau du gaz, le dispositif de barbotage s'ouvre facilement pour évacuer la surpression. Ce système permet d'éviter les risques de montée en pression, l'éclatement du verre et la projection du PCE.

II.5 Produits utilisés

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique. Le PCE et le DEHA sont fournis par Acros Organics®. Les propriétés physico-chimiques du PCE, du DEHA et de l'air à 30°C et sous 1 bar sont reportées dans le tableau VI. 1. La valeur du coefficient de diffusion du PCE dans le solvant de lavage a été déterminée expérimentalement par la technique du film tombant en régime laminaire (Hadjoudj, 2004).

	<i>Masse molaire</i> (kg/mol)	<i>Masse volumique</i> (kg/m ³)	<i>Viscosité dynamique</i> (Pa.s)	<i>D_{PCE}</i> (m ² /s)	<i>Constante de Henry : a</i> (-)
Air	0,029	1,17	1,87.10 ⁻⁵	7,83.10 ⁻⁶	0,0198
PCE	0,1658	6,67	9,06.10 ⁻⁶	-	
DEHA	0,3706	906,61	9,67.10 ⁻³	7,1.10 ⁻¹¹	

Tableau IV. 1: Propriétés physico-chimiques du COV et du solvant de lavage à 30°C

Les détails des calculs des propriétés du mélange gazeux à traiter et du liquide d'absorption sont présentés respectivement dans les annexes D.2 et D.3.

II.6 Conditions opératoires

Les conditions opératoires adoptées pour le déroulement de l'ensemble des manipulations expérimentales sont récapitulées dans le tableau IV. 2.

Phase gazeuse	Débit (NmL/min)	41–691
	Teneur en PCE (g/Nm ³)	0,21–48
	Teneur en PCE (ppm)	176–41172
	Épaisseur de la veine de gaz (mm)	2-6
	Temps de passage (s)	10,9–0,7
	Température (°C)	30
	Pression (Bar)	1
Phase Liquide	Débit (mL/min)	0,06–1,2
	Temps de passage (s)	Plaque 1 : 9–70 Plaque 2 : 10–74
	Température (°C)	30
	Pression (Bar)	1

Tableau IV. 2 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires

II.7 Etapes de déroulement d'une expérience

Une manipulation d'absorption dure en moyenne 70 minutes. Les étapes constituant une expérience sont les suivantes :

- 1) Fixation des consignes sur les deux débits d'entrée de gaz ainsi que sur la température du cryothermostat au niveau du logiciel de commande.

Avant la mise en contact entre le gaz et le liquide, la teneur du PCE dans l'air à l'entrée du microabsorbeur doit être stable. Pour cela la température du PCE liquide doit atteindre la température fixée par le cryothermostat pour contrôler sa teneur dans l'air. Une durée de barbotage de 50 minutes est nécessaire afin d'atteindre le régime permanent (Annexe D.4). En même temps, la température du fluide caloporteur est fixée manuellement et la circulation d'eau chaude s'effectue pendant 50 minutes.

- 2) Fixation manuelle du débit de liquide. Avant cela, la plaque microstructurée doit être intégralement mouillée, en faisant circuler un débit de liquide élevé (~3mL/min) jusqu'à débordement pendant à peu près trois minutes. Ensuite le débit opératoire est fixé et le surplus de liquide accumulé au fond du microabsorbeur est évacué. L'écoulement du liquide atteint le régime établi au bout de dix minutes (constaté visuellement).

Cette étape est effectuée 35 minutes après le début du barbotage.

- 3) Prélèvement d'un premier échantillon de gaz à l'entrée du microabsorbeur (au bout de 50 minutes).
- 4) Mise en contact continu du gaz avec le liquide pendant 20 minutes. La durée de 20 minutes a été fixée suite à un suivi de la teneur du PCE en sortie du microabsorbeur

qui a révélé que celle-ci ne varie pratiquement plus au-delà de 15 minutes d'absorption (Annexe D.4).

- 5) Prélèvement d'un deuxième échantillon de gaz en sortie du microabsorbeur,
- 6) Prélèvement d'un troisième échantillon de gaz à l'entrée du microabsorbeur en fin d'absorption. Ceci pour vérifier, expérimentalement, la stabilité de la concentration de l'effluent à l'entrée au cours de l'absorption.
- 7) Arrêt de l'unité ou changement des consignes pour démarrer une nouvelle expérience.

III. Analyses par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La technique de CPG est principalement utilisée pour la séparation et l'analyse des mélanges gazeux ou liquides fortement volatils de faible masse moléculaire ($M < 300$ g/mol), thermostables, peu ou faiblement ioniques.

Les échantillons collectés au début et en fin de manipulation sont analysés par un chromatographe SHIMADZU, série GC-17A. Cet appareil a permis également la détermination de la constante de Henry pour la gamme de concentration de COV employée lors des expériences d'absorption.

III.1 Analyse des échantillons gazeux prélevés

III.1.1 Conditions opératoires du CPG

La qualité de séparation du mélange gazeux introduit dépend fortement du choix de la colonne chromatographique ainsi que des conditions opératoires (température, débit de gaz vecteur, pressions) des trois parties principales de l'appareil, à savoir l'injecteur, la colonne et le détecteur.

La colonne utilisée est capillaire de type DB-624 ($-20 < \text{température limite} < +260$ °C) de 30m de long avec un diamètre interne de 0,53mm. Elle est spécialement conçue pour l'analyse des polluants volatils chlorés. La phase stationnaire est un film de 3 μ m d'épaisseur formé de 6% de cyanopropylephényle et 94% de diméthyle polysiloxane.

Dans l'injecteur un volume de 1mL d'échantillon gazeux, constitué d'air et de PCE, est injecté manuellement ou automatiquement, à travers un septum. La seringue d'injection est étanche aux gaz, elle est équipée par une pointe adaptée permettant d'éviter l'endommagement des septums. Le mode d'injection choisi est le *split*, adéquat aux analyses des faibles quantités d'échantillons concentrés sans avoir recours à une dilution préalable. Ce mode permet de fractionner en deux parties le débit total du gaz vecteur mélangé à l'échantillon. Le paramètre opératoire fixé est le *split ratio* défini par le rapport du débit du

split et du débit du gaz vecteur circulant dans la colonne. Ainsi une grande partie constituant le gaz évacué par *split* est éliminée de l'injecteur par une vanne de fuite. Seule une petite fraction du mélange est entraînée par le gaz vecteur, ici l'hélium pur à 99,995%, vers la colonne.

Dans la colonne, le soluté à analyser est retenu par la phase stationnaire. Il est caractérisé par le temps de rétention, t_R , qui englobe le temps de passage dans la colonne et le temps durant lequel le soluté est retenu. Dans le cas du PCE et sous les conditions opératoires choisies (Tableau IV. 3), t_R se situe aux alentours de cinq minutes. Ceci permet de fixer un temps d'analyse court de six minutes.

Colonne chromatographique			Injecteur			Détecteur
T (°C)	Débit d'hélium (mL/min)	Vitesse hélium (cm/s)	<i>Split ratio</i>	Débit total d'hélium (mL/min)	T (°C)	T (°C)
150	2	20	23	50	200	250

Tableau IV. 3: conditions opératoires du CPG

En sortie de colonne, les effluents passent dans le détecteur à ionisation de flamme (FID), couramment utilisé dans l'analyse des composés organiques. Ils sont brûlés dans une flamme alimentée par un mélange hydrogène/air. Les composés organiques forment alors des ions qui sont collectés par deux électrodes, entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Il en résulte un courant électrique amplifié par un électromètre qui le transforme en tension dirigée par la suite sur un enregistreur.

À la fin de chaque mesure, un pic chromatographique dont l'aire est proportionnelle à la teneur en PCE de l'échantillon est obtenu.

Pour déterminer la teneur du COV dans les échantillons, un étalonnage est nécessaire. La procédure d'étalonnage et la courbe d'étalonnage sont présentées dans l'annexe D.5.

III.1.2 Incertitude moyenne sur les injections manuelles

Pour déterminer l'incertitude moyenne sur les analyses effectuées par des injections manuelles, un échantillon composé d'un mélange Air/PCE est injecté manuellement 15 fois. Une incertitude moyenne de 3% a pu être déterminée grâce au test de *Student* avec un intervalle de confiance de 95%. Bien entendu, il s'agit d'une valeur moyenne susceptible de varier au cours des analyses effectuées. La reproductibilité dépend fortement de la façon d'injecter l'échantillon. Il est impératif d'adopter les mêmes gestes pour limiter les erreurs sur la mesure. L'ensemble des résultats est présenté dans l'annexe D.6.

III.2 Validité de la loi de Henry

Les effluents gazeux rejetés par les ateliers de nettoyage à sec sont généralement très dilués. Pourtant, nous avons souhaité, dans ce travail, étendre nos expériences à des concentrations beaucoup plus élevées. Il a fallu pour cela vérifier la validité de la loi de Henry pour la gamme de concentration considérée (176-41172 ppm).

Plusieurs méthodes de mesure de la constante de Henry existent. À titre d'exemple nous citons : l'ébulliométrie, la distillation de Rayleigh, la chromatographie gaz/liquide, etc. La détermination expérimentale de l'équilibre liquide/vapeur du couple PCE/DEHA est réalisée grâce à la technique du *HSGC (Head Space Gas Chromatographie)*.

III.2.1 Principe de la méthode HSGC statique

La méthode HSGC (*Head Space Gas Chromatography*) statique est très répandue pour mesurer expérimentalement la constante de Henry. On s'intéressera ici uniquement à la technique de la seringue. Son principe est simple, il repose sur l'analyse de la phase gazeuse en équilibre avec le mélange liquide (DEHA+PCE) contenu dans un flacon scellé par une capsule muni d'un septum. Le prélèvement est effectué au moyen d'une seringue étanche aux gaz.

La constante de Henry à pression et température données est définie par l'expression :

$$H_i = \frac{P_i}{x_i} \quad \text{Eq IV. 1}$$

La pression partielle, P_i , du PCE est déterminée expérimentalement à partir de la courbe d'étalonnage. En effet, il existe une relation de proportionnalité entre la pression partielle du COV et l'aire du pic chromatographique, A_p , obtenu:

$$P_i = R_f \times A_p \quad \text{Eq IV. 2}$$

R_f est le facteur de réponse du détecteur, déterminé à partir de la courbe d'étalonnage. Cette dernière est établie en analysant la phase gazeuse du COV en équilibre avec le liquide pur pour différentes températures. Les conditions opératoires doivent impérativement être conservées pour la courbe d'étalonnage ainsi que l'analyse des mélanges.

La fraction molaire du PCE dans la phase liquide est donnée par la relation :

$$x_i = \frac{n_i^L}{n_i^L + n_{\text{solvant}}} \quad \text{Eq IV. 3}$$

Avec n_i^L , le nombre de mole du PCE dans le liquide à l'équilibre et $n_{solvant}$, le nombre de mole de DEHA.

Lorsque l'équilibre liquide/vapeur est établi, le PCE est réparti entre les deux phases, et son nombre de moles initial est donné par :

$$n_i^0 = n_i^L + n_i^G \quad \text{Eq IV. 4}$$

La fraction molaire devient alors :

$$x_i = \frac{n_i^0 - n_i^G}{n_i^0 - n_i^G + n_{solvant}} \quad \text{Eq IV. 5}$$

La phase gazeuse est constituée principalement d'air et peut être assimilée à un gaz parfait aux faibles pressions :

$$n_i^G = \frac{P_i V_G}{RT} \quad \text{Eq IV. 6}$$

Le volume du gaz est calculé en faisant la différence entre le volume du flacon et le volume occupé par le liquide :

$$V_G = V_{flacon} - V^L \quad \text{Eq IV. 7}$$

Le volume du DEHA est égal au rapport : $m_{solvant}/\rho_{solvant}$. Le volume du PCE est supposé négligeable devant celui du DEHA étant donné que les concentrations sont très faibles.

L'expression finale de la fraction molaire du PCE dans la phase liquide à l'équilibre s'écrit :

$$x_i = \frac{n_i^0 RT - P_i (V_{flacon} - V^L)}{n_i^0 RT - P_i (V_{flacon} - V^L) + m_{solvant}/M_{solvant} RT} \quad \text{Eq IV. 8}$$

III.2.2 Protocole expérimental

Pour déterminer la constante d'Henry, huit mélanges liquides constitués de 5 g de DEHA et d'une masse de PCE permettant d'obtenir des fractions molaires en PCE comprises entre 0,0036 et 0,1 ont été préparés. Ces mélanges sont pesés dans des flacons de 20 mL scellés avec des capsules métalliques renfermant un septum en PTFE siliconé qui permet le prélèvement de la phase gazeuse occupant l'espace de tête. Les mesures sont effectuées à pression atmosphérique et pour une température de 30°C. Afin d'établir la droite de Henry, il est primordial que l'équilibre soit atteint au moment du prélèvement. Pour cela le passeur automatique d'échantillons programmable (CombiPal, CTC ANALYTICS) introduit un à un les flacons dans un incubateur maintenu à 30°C qui assure une agitation cyclique des mélanges à analyser. Le temps d'incubation et d'agitation est fixé à 20 minutes. En effet, des expériences

préliminaires ont montrés que l'équilibre était atteint bien avant 20 minutes. Les conditions opératoires des injections automatiques sont reportées dans le tableau VI. 4.

Vitesse d'injection (mL/s)	Vitesse de prélèvement (μL/s)	Temps de rinçage de la seringue (min)	Vitesse d'agitation (rpm)	Cycle d'agitation	
				temps d'agitation (s)	temps d'arrêt (s)
1	250	10	400	4	2

Tableau IV. 4: Conditions opératoires du passeur d'échantillons automatique

III.2.3 Résultats

L'ensemble des résultats expérimentaux sont données en annexe D.7. Pour des fractions molaires inférieures à 0,1 ($x_i \leq 0,1$), l'équilibre liquide/vapeur du couple PCE/DEHA obéit à la loi de Henry. En effet, la représentation de la fraction molaire du PCE dans la phase gazeuse, y_i , mesurée expérimentalement en fonction de la fraction molaire du PCE dans la phase liquide, x_i , est une droite passant par l'origine, et ayant un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9954$ (Figure IV. 6). La pente de cette droite donne la constante molaire de Henry $\alpha = 0,0198$. Cette valeur s'écarte de 16% par rapport à celle mesurée par Hadjoudj (2004) ($\alpha = 0,0233$). Le chromatographe étant le même ainsi que les conditions opératoires et le mélange, cet écart peut provenir de la différence dans la manière de manipuler et des concentrations nettement plus élevées dans le présent travail.

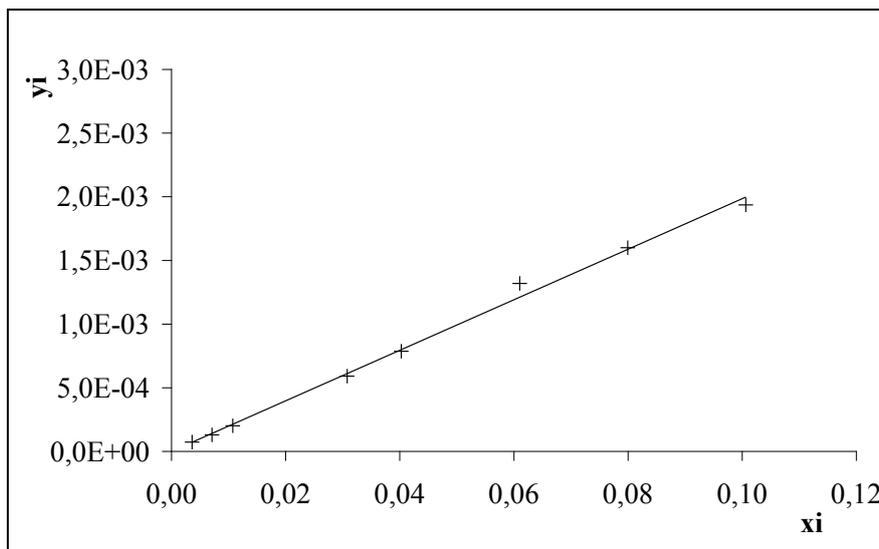


Figure IV. 6: Droite d'équilibre liquide/vapeur pour le couple PCE/DEHA

Le travail avec des solutions très diluées stipule que le nombre de moles du PCE dans les deux phases est négligeable devant celui du solvant dans la phase liquide et devant celui de

l'air dans la phase gazeuse. Ceci permet d'assimiler les fractions molaires aux rapports molaires. Cependant, certaines manipulations ont été conduites à des concentrations élevées. Ceci engendre une déviation entre le rapport molaire et la fraction molaire d'autant plus importante que la teneur en PCE est grande.

Seulement 12% des points expérimentaux se trouvent à des concentrations supérieures à $x_{PCE} = 0,06$. Pour ces points, l'écart maximum calculé entre le rapport molaire X et la fraction molaire x_{PCE} est de 10%. Cet écart a été jugé acceptable et l'ensemble des expériences effectuées ont été exploitées (chapitre V) en considérant les phases gaz et liquide comme suffisamment diluées pour que la loi de Henry calculée soit applicable.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'unité de l'absorption du PCE par le DEHA dans le microabsorbteur à film tombant a été présentée. Les différents circuits permettant l'alimentation du microabsorbteur ont été décrits en détails, notamment les appareils utilisés, les capteurs de mesures, les canalisations, etc. L'automatisation de l'unité a également été évoquée ainsi que le déroulement des manipulations expérimentales.

L'évaluation des performances de l'absorption est effectuée grâce à l'analyse de la phase gazeuse avant et après absorption par chromatographie en phase gazeuse. Les méthodes analytiques utilisant la CPG ont fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Deux méthodes ont été établies : la première visant à analyser les échantillons de gaz prélevés sur l'unité d'absorption et la deuxième a permis de vérifier la validité de la loi de Henry pour l'ensemble des points expérimentaux. Les résultats ont montré que cette loi est applicable sur pratiquement la totalité des expériences réalisées.

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET
INTERPRÉTATIONS DE L'ABSORPTION DU
PCE PAR LE DEHA

I. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus à la suite de la mise en œuvre de l'absorption gaz/liquide d'un COV dans le microabsorbeur à film tombant (MFT), il se subdivise en trois parties :

- La première regroupe les résultats de l'étude paramétrique visant à déterminer l'effet des dimensions géométriques des microcanaux et de la veine gazeuse ainsi que des conditions opératoires (débit de gaz, débit de liquide, mode de contact, concentration du COV, etc.) sur le transfert de matière. Le but de ce travail est d'évaluer les performances du microabsorbeur dans le cas de l'absorption gaz/liquide d'un COV, ce qui représente une nouvelle application pour ce genre de procédés ; est de trouver les conditions de fonctionnement optimales pour intensifier le transfert de matière. Les données expérimentales seront ensuite comparées à un modèle 2D simulant le transfert gaz/liquide au sein du MFT. Ce modèle est décrit et développé dans le chapitre VI.
- La deuxième partie concerne la détermination d'une corrélation empirique permettant la prédiction du transfert de matière en fonction de l'hydrodynamique de la phase gazeuse et de la géométrie de la veine de gaz. Cette relation est d'une grande utilité pour la transposition du microabsorbeur à grande échelle.
- La troisième partie est une étude comparative entre les performances du procédé microstructuré et celles d'un procédé classique : une colonne à garnissages de laboratoire.

II. Effet de la concentration du COV sur le transfert de matière

Cette étude a pour principal objectif de déterminer l'effet des fluctuations de la concentration d'entrée du COV sur les performances d'absorption.

L'ajustement de la concentration du PCE dans l'air par l'intermédiaire du barboteur est difficile, vu sa grande volatilité. Sa pression partielle dans le mélange gazeux dépend principalement de la température, et à moindre mesure du niveau de PCE liquide dans le barboteur lié à son efficacité, au débit d'air introduit, au débit de dilution et à la durée de barbotage. Ainsi pour une même série de manipulations, souvent la teneur en COV dans la phase gazeuse à l'entrée du procédé, n'est pas identique pour toutes les expériences.

II.1 Performances du procédé

Les manipulations expérimentales ont été conduites en utilisant la plaque 1 avec une veine gazeuse de 6mm d'épaisseur. La gamme de concentration de COV balayée est large, elle est

située entre 0,5 et 30,8 g/Nm³ d'air, soit entre 360 et 23815 ppm. Les débits de gaz et de liquide ont été fixés respectivement à 191NmL/min et 0,832±0,044mL/min. L'ensemble des points expérimentaux se trouve en annexe E.1.

Le débit molaire transféré est tracé en fonction de la teneur du PCE dans l'air à l'entrée du procédé dans la figure V. 1.

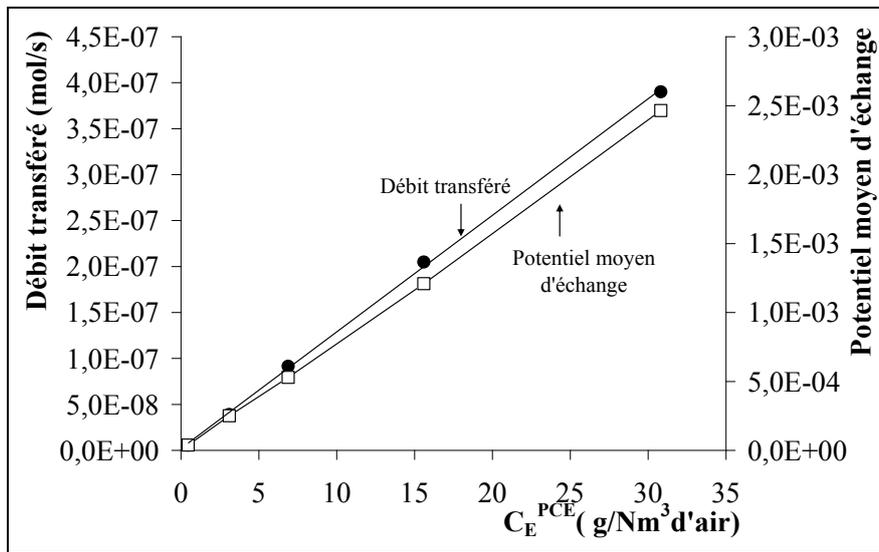


Figure V. 1 : Evolution du débit molaire transféré et du potentiel moyen d'échange en fonction de la teneur du PCE dans l'air, à l'entrée du microabsorbeur-Plaque 1

Les résultats montrent que le débit molaire de COV transféré au film liquide augmente avec la teneur en COV dans l'air entrant. Ceci s'explique par une force motrice plus importante.

Pour illustrer ce résultat, l'évolution du potentiel moyen d'échange en fonction de la concentration du COV est tracée sur la même figure. Le potentiel d'échange moyen dans le cas d'une absorption à contre-courant est défini par :

$$\Delta Y_{ML} = \frac{(Y_E - Y_E^*) - (Y_S - Y_S^*)}{Ln \left(\frac{Y_E - Y_E^*}{Y_S - Y_S^*} \right)} \quad \text{Eq V. 1}$$

Avec :

Y_E^* : Le rapport molaire du PCE dans l'air entrant dans le microabsorbeur, en équilibre avec le liquide sortant (bas du microprocédé),

Y_S^* : Le rapport molaire du PCE dans l'air sortant du microabsorbeur, en équilibre avec le liquide entrant (haut du microprocédé).

L'équilibre gaz/liquide étant représenté par la loi de Henry, les rapports molaires Y_E^* et Y_S^* sont égaux respectivement à $Y_E^* = \alpha X_S$ et $Y_S^* = \alpha X_E$ (Figure V. 2).

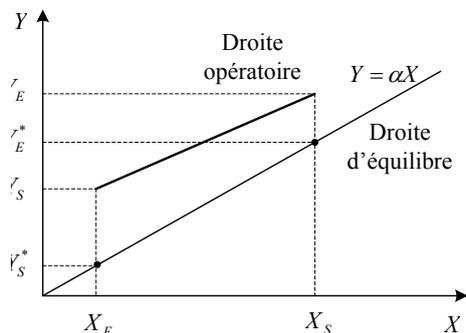


Figure V. 2 : Représentation du diagramme $Y = f(X)$ pour un écoulement gaz/liquide à contre-courant

Le potentiel d'échange moyen est d'autant plus important que la teneur d'entrée du COV est élevée. Le ΔY_{ML} augmente linéairement avec la concentration (Figure V. 1), et l'équation de la droite est égale à : $y = 8.10^{-5} x^{0,99}$. Cette relation de proportionnalité fait que la quantité de COV absorbée ramenée à la quantité introduite à l'entrée du microabsorbteur est indépendante de la teneur d'entrée du COV. Ceci est confirmé par la figure V. 3 représentant l'efficacité d'absorption en fonction de la concentration du polluant dans l'air.

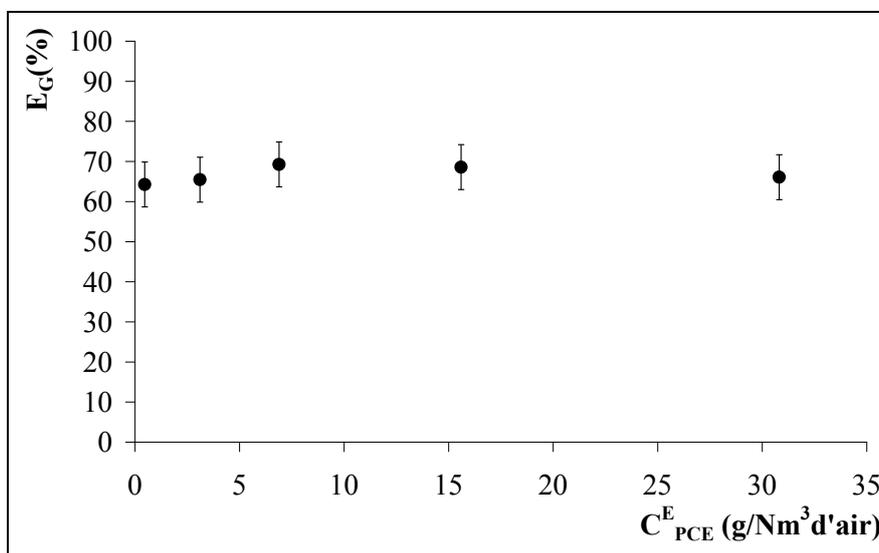


Figure V. 3 : Variation de l'efficacité d'absorption en fonction de la teneur du PCE dans l'air à l'entrée du microabsorbteur

D'après la figure V. 3, l'efficacité moyenne obtenue est de 66,7%, l'écart relatif des valeurs

de E_G par rapport à la moyenne : $\Delta E_G = \frac{|E_G - E_{G,moy}|}{E_{G,moy}}$ est inférieure à l'incertitude

expérimentale (Annexe E.2) estimée ici à 9%. L'efficacité peut alors être considérée comme constante en fonction de la teneur en PCE à l'entrée du procédé.

En conclusion, la performance du procédé ne dépend pas de la concentration d'entrée du PCE.

II.2 Transfert de matière dans les effluents dilués et concentrés

Afin d'appuyer la conclusion présentée ci-dessus et la généraliser pour les différentes conditions opératoires, quatre campagnes de mesures ont été réalisées avec la même plaque pour déterminer l'effet du débit de gaz et du débit de liquide sur le transfert de matière dans le cas des effluents dilués et concentrés.

Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau V. 1. Les données obtenues pour les effluents dilués et concentrés sont présentées en annexes E.3 et E.4 correspondant respectivement à la variation du débit de gaz et de liquide.

	Variation de q_G		Variation de q_L	
Teneur en COV (g/Nm ³)	$27 \leq C_{PCE}^E \leq 45$	$0,23 \leq C_{PCE}^E \leq 1,85$	$21,8 \leq C_{PCE}^E \leq 34$	$1,1 \leq C_{PCE}^E \leq 1,7$
q_G (NmL/min)	$71 < q_G < 690$	$71 < q_G < 690$	91	91
q_L (mL/min)	$0,826 \pm 0,055$	$0,805 \pm 0,045$	$0,075 < q_L < 0,918$	$0,077 < q_L < 0,861$

Tableau V. 1 : Conditions opératoires étudiées

Les résultats relatifs aux efficacités d'absorption dans le cas des effluents dilués et concentrés sont représentés en fonction du nombre de Reynolds gaz (Figure V. 4) et en fonction du nombre de Reynolds liquide (Figure V. 5).

L'examen des deux courbes de la figure V. 4 révèle des performances d'absorption sensiblement identiques lors du traitement d'air à forte et à faible teneur en polluant dans la gamme de gaz employée. En effet, les points sont pratiquement superposés. Les écarts relatifs $\left(\frac{E_{G,effluent\ concentré} - E_{G,effluent\ dilué}}{E_{G,effluent\ concentré}} \times 100 \right)$ oscillent entre 0,02 et 11 % pour constituer une moyenne maximale de 4%, ce qui reste acceptable et permet de conclure que le système n'est pas affecté par la teneur en COV et cela, quelque soit le débit de gaz.

Pour la variation du nombre de Reynolds liquide (Figure V. 5), la comparaison semble moins évidente compte tenu du fait que l'erreur commise sur la mesure du débit de liquide est relativement importante, notamment lorsqu'il est faible. De plus certaines expériences n'ont pas pu être réalisées à des débits identiques avec la pompe péristaltique utilisée. Les écarts ont été calculés uniquement sur trois expériences conduites à un même débit de liquide. Ils sont tout à fait convenables et se situent en dessous de l'incertitude déterminée pour l'efficacité,

E_G . Globalement, l'efficacité peut être considérée indépendante de la teneur du COV pour n'importe quel débit de liquide.

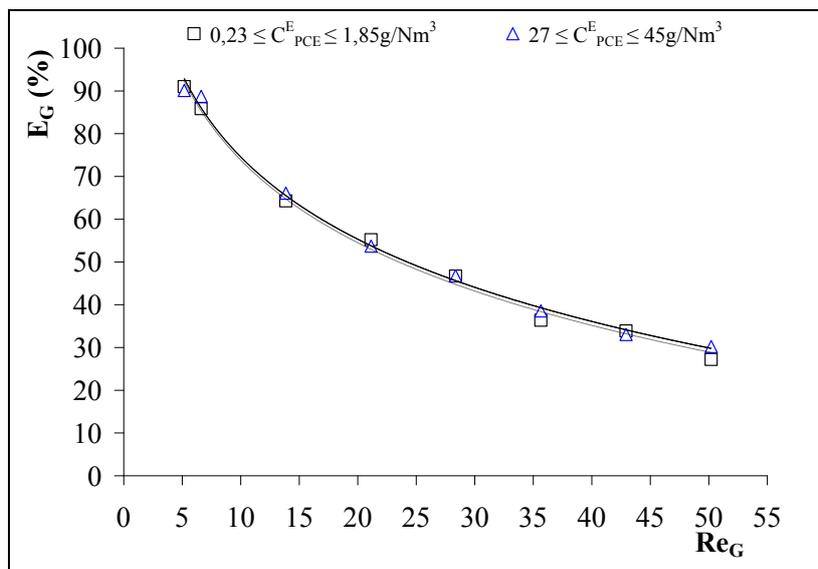


Figure V. 4 : Évolution de l'efficacité d'absorption en fonction du nombre de Reynolds gazeux pour les effluents concentrés et dilués

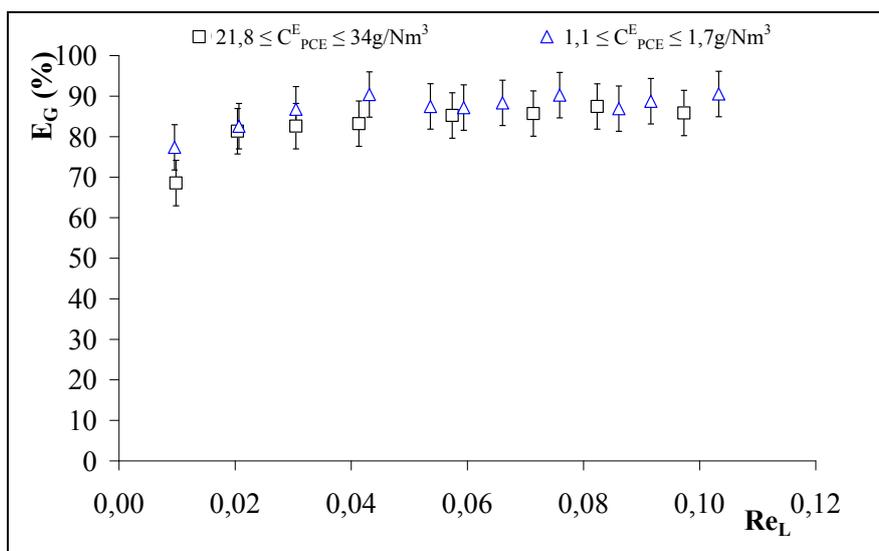


Figure V. 5 : Évolution de l'efficacité d'absorption en fonction du nombre de Reynolds liquide pour les effluents concentrés et dilués

II.3 Avantages et inconvénients du traitement des effluents concentrés et dilués

Bien que la concentration du COV dans l'air à traiter n'ait pas d'influence sur l'efficacité d'absorption, il est intéressant d'évoquer certains avantages et inconvénients du traitement des effluents concentrés et dilués en examinant les aspects économiques et réglementaires.

La dépollution des effluents dilués est souvent plus difficile ou plus coûteuse que les effluents concentrés (Roustan, 2004). Cependant, il est plus facile dans le premier cas d'atteindre la concentration réglementaire imposée : 20 mg de carbone/Nm³d'air correspondante à 138 mg de PCE/Nm³d'air (cf. Annexe E.5). La figure V. 6 montre un exemple de teneur en PCE en sortie du microabsorbeur pour des faibles et des fortes concentrations à l'entrée. Bien que l'abattement du COV avoisine les 90% dans les deux cas (Figure V. 5), les concentrations en sortie, lorsque C_{PCE}^E est importante, restent élevées entre 2700 et 5000 mg/Nm³ d'air ce qui représente 20 à 36 fois les normes de rejets. Cependant, les effluents dilués, après traitement, s'approchent beaucoup plus des normes. Les concentrations en sortie varient entre 149 et 539 mg/Nm³ d'air, soit 1,1 à 4 fois la valeur limite.

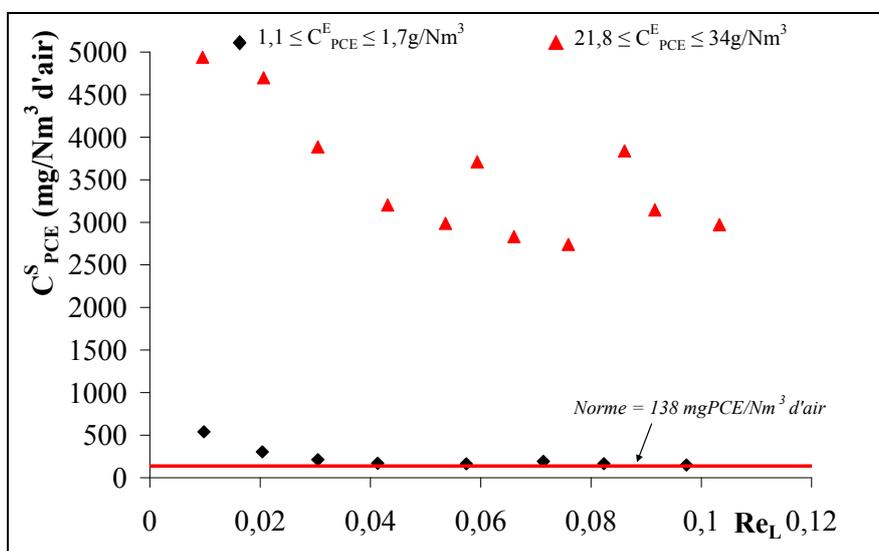


Figure V. 6 : Teneurs en COV dans l'air sortant du microabsorbeur en fonction de Re_L pour les effluents dilués et concentrés

Il est à préciser que la particularité des rejets industriels de COV réside dans leurs faibles concentrations dans des débits souvent importants : les teneurs en COV sont généralement de l'ordre du gramme par mètre cube d'air (Roustan, 2004). Il est alors possible d'atteindre les concentrations réglementaires avec le procédé d'absorption développé pour les effluents dilués. Ceci peut être réalisé avec plusieurs passages de l'air pollué dans le microabsorbeur.

III. Intensification des transferts par optimisation de l'écoulement du liquide

III.1 Effet de la vitesse du liquide sur le transfert de matière

L'effet de la vitesse du liquide sur le transfert de matière est déterminé avec la plaque 2 pour les gammes de débits suivantes : $0,060 < q_L < 1,034$ mL/min ($8 \cdot 10^{-4} \leq \langle u_L \rangle \leq 54 \cdot 10^{-4}$ m/s) et $0,091 < q_L < 1,140$ mL/min ($1,1 \cdot 10^{-3} \leq \langle u_L \rangle \leq 5,8 \cdot 10^{-3}$ m/s) employées respectivement à des débits de gaz de 91NmL/min ($\langle u_G \rangle = 0,011$ m/s) et 390NmL/min gaz ($\langle u_G \rangle = 0,047$ m/s) avec des concentrations moyennes en PCE de $31,14 \pm 5,35$ g/Nm³ et $36,67 \pm 2,76$ g/Nm³. L'épaisseur de la veine gazeuse est maintenue égale à 6mm. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans l'annexe E.6.

III.1.1 Résultats

La figure V. 7 montre l'évolution de l'efficacité d'absorption en fonction de la vitesse moyenne du liquide. Les deux courbes paramétrées par la vitesse du gaz ont sensiblement la même allure. L'efficacité d'absorption augmente progressivement avec $\langle u_L \rangle$ d'une manière quasi-linéaire pour ensuite se stabiliser aux alentours de 87% et 44% pour respectivement $\langle u_G \rangle = 0,011$ m/s et $\langle u_G \rangle = 0,047$ m/s.

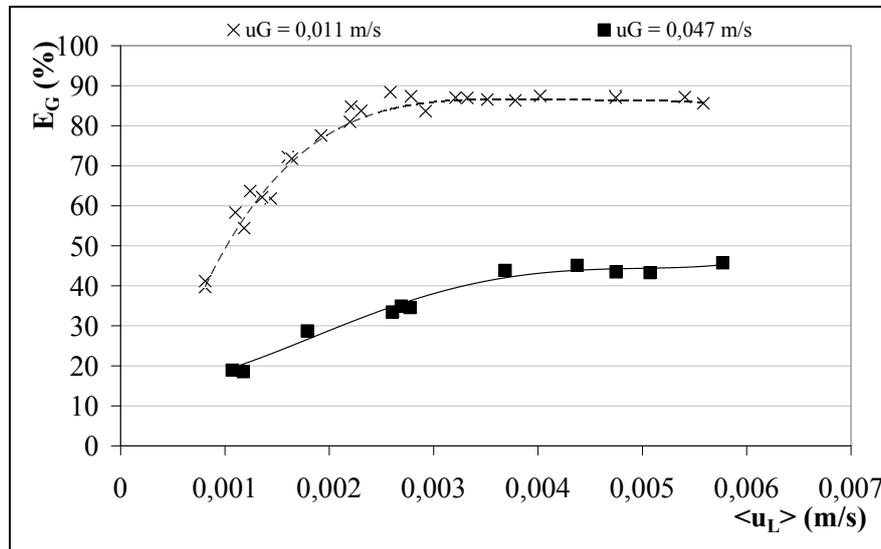


Figure V. 7 : Evolution de l'efficacité d'absorption en fonction de la vitesse du liquide pour deux vitesses de gaz : $\langle u_G \rangle = 0,011$ m/s et $\langle u_G \rangle = 0,047$ m/s

Le coefficient de transfert de matière global volumique, côté gaz, est calculé à partir des expressions données dans le chapitre III selon la procédure présentée dans l'annexe E.7.

Les mêmes tendances de l'efficacité sont observées pour le $K_G a$ (Figure V. 8). À faible vitesse de liquide, le coefficient de transfert augmente quasi-linéairement avec $\langle u_L \rangle$, quelque soit la vitesse de circulation du gaz. Ensuite, le coefficient de transfert atteint un palier à partir duquel aucune variation notable n'est remarquée. Dans cet intervalle, le coefficient de transfert est 30% plus élevé pour une vitesse de gaz quatre fois plus importante.

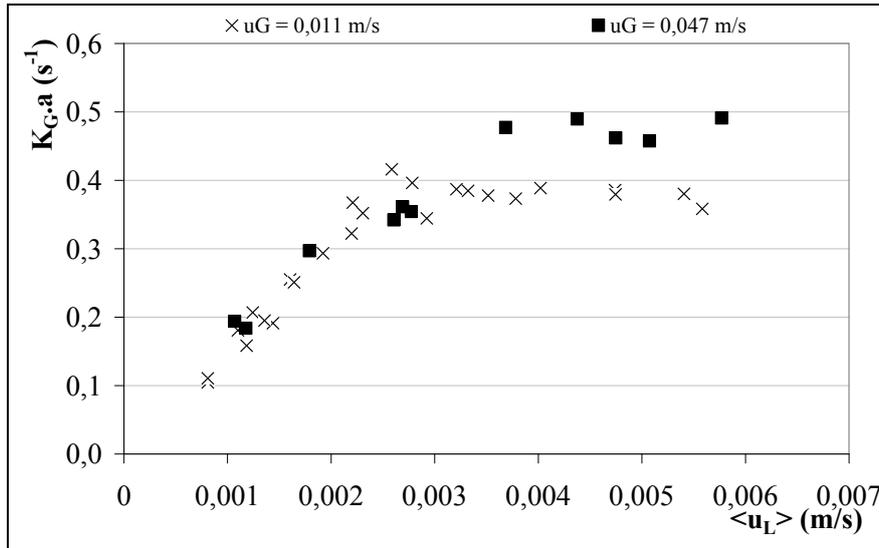


Figure V. 8 : Evolution du coefficient de transfert de matière global volumique en fonction de la vitesse du liquide pour deux vitesses de gaz : $\langle u_G \rangle = 0,011 m/s$ et $\langle u_G \rangle = 0,047 m/s$

III.1.2 Interprétations

On note deux zones de fonctionnement pour le transfert de matière suivant la vitesse d'écoulement du liquide : À faible vitesse, les expériences montrent que les performances de l'absorption sont directement proportionnelles à $\langle u_L \rangle$ ($\langle u_L \rangle \leq 0,0025 m/s$ pour $\langle u_G \rangle = 0,011 m/s$ et $\langle u_L \rangle \leq 0,0035 m/s$ pour $\langle u_G \rangle = 0,047 m/s$). Ce comportement suggère une résistance de la phase liquide au transfert de matière dans ces intervalles de vitesse. Ceci malgré la grande solubilité du PCE dans le DEHA qui nous a conduit à supposer que la résistance est localisée dans la phase gazeuse (Chapitre III).

Lorsque la vitesse du liquide dépasse environ 0,0035 m/s et 0,0025 m/s pour respectivement $\langle u_G \rangle = 0,011 m/s$ et $\langle u_G \rangle = 0,047 m/s$, le coefficient de transfert de matière n'évolue plus.

Ces résultats indiquent qu'à très faibles vitesses de liquide, ce dernier est mal distribué et la surface des microcanaux n'est pas complètement mouillée. Vu la forme en demi-cercle des microcanaux, lors du remplissage, le liquide a toujours tendance à s'écouler au centre, et les

bords ne sont pas mouillés à très faibles débits. La présence de zones sèches abaisse la surface de contact entre les phases et par conséquent l'aire interfaciale, ce qui explique les faibles coefficients de transferts volumiques obtenus. Au fur et à mesure que le débit de liquide augmente, l'épaisseur du film s'accroît, les microcanaux sont d'avantage remplis et la surface mouillée est plus grande. L'aire interfaciale d'échange est alors plus importante, ce qui induit des rendements plus intéressants et des transferts nettement plus rapides. Lorsque la totalité de la surface des microcanaux est mouillée, l'aire interfaciale atteint l'aire interfaciale spécifique disponible. La surface de contact entre les deux phases ne varie plus, impliquant un transfert de matière constant et indépendant du débit de liquide employé. Le transfert est commandé principalement par la phase gazeuse.

Le débit requis pour mouiller la totalité de la surface des microcanaux est situé aux alentours de 0,3mL/min ($\langle u_L \rangle \approx 0,0025$ m/s) pour $q_G = 91$ NmL/min et aux alentours de 0,55mL/min ($\langle u_L \rangle \approx 0,0035$ m/s) pour $q_G = 390$ NmL/min. La comparaison entre les expériences effectuées à $q_G = 91$ NmL/min et $q_G = 390$ NmL/min montrent que la surface des microcanaux est totalement mouillée lorsque $\langle u_L \rangle = 0,0025$ m/s, le transfert aurait du alors se stabiliser à cette vitesse pour $q_G = 390$ NmL/min. Or il continue à augmenter jusqu'à $\langle u_L \rangle = 0,0035$ m/s. Ceci laisse penser que l'augmentation du débit de gaz peut être à l'origine de perturbations à la surface du liquide. Ces derniers accroissent probablement l'aire interfaciale, ce qui explique l'accélération du transfert de matière.

L'apparition des perturbations au niveau du film liquide très mince a été évoquée par Claudel *et al.* (2005) suite aux mesures expérimentales de l'aire interfaciale au sein du microréacteur à film tombant de l'IMM. Les auteurs ont constatés que l'aire géométrique est inférieure à l'aire interfaciale mesurée. L'écart de 10% ou 25% selon la plaque utilisée, les a conduits à considérer la présence d'éventuelles ondulations à la surface du film. Yeong *et al.* (2006) ont mentionné également la possibilité de présence d'instabilités hydrodynamiques à la surface du film, à la suite de la mesure de l'épaisseur du film liquide par microscopie confocale à réflexion du film liquide.

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude révèle que l'amélioration des performances d'absorption avec la vitesse du liquide est principalement due à une meilleure distribution du liquide et à une augmentation de l'aire interfaciale. Ce paramètre peut être d'avantage élevé en optimisant les dimensions des microcanaux afin d'intensifier le transfert.

III.2 Effet de la microstructuration du film sur le transfert de matière

L'objectif de la présente étude est de tester l'influence des dimensions des microcanaux sur le transfert de matière, pour des conditions opératoires identiques. Le but est de définir une structure optimale permettant d'avoir à la fois une intensification des transferts et une utilisation minimale de solvant. Quatre plaques microstructurées et une plaque lisse sont utilisées, les dimensions des microcanaux choisies ainsi que les conditions opératoires sont présentées dans le tableau V.2.

Plaque	Dimensions des microcanaux				Caractéristiques		Conditions opératoires		
	d_c (μm)	s_c (μm)	w_c (μm)	n_c	a (m^2/m^3)	w_c/d_c	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	C_{PCE}^E (g/Nm^3)
1	150	100	500	44	140	3,3	0,075–0,918	91	27,72±3,38
2	150	100	1000	24	152	6,7	0,060–1,085	91	31,34±5,49
3	150	100	1500	17	161	10	0,068–0,228	91	33,71±1,29
4	500	100	1500	17	153	3	0,081–0,932	91	29,24±6,77
lisse	-	-	-	-	161	-	0,247–0,729	91	19,24±8,80

Tableau V. 2 : Conditions opératoires et dimensions des microcanaux

Les plaques microstructurées 1, 2 et 3 diffèrent de part la largeur des microcanaux respectifs de 500, 1000 et 1500 μm (Figure II.16, Chapitre II). La profondeur étant la même ($d_c = 150\mu\text{m}$), l'aire interfaciale spécifique croît avec la largeur des canaux. Cependant, il faut vérifier le degré de stabilité du film liquide avec les différentes configurations employées. Le rapport largeur/profondeur (w_c/d_c) est considéré ; il varie entre 3 et 10. Les valeurs expérimentales sont présentées dans l'annexe E.8.

III.2.1 Effet sur l'efficacité d'absorption

Les figures V. 9 et V. 10 représentent respectivement l'évolution de l'efficacité d'absorption et celle du coefficient de transfert de matière global volumique, côté gaz, en fonction de la vitesse moyenne du film liquide, $\langle u_L \rangle$, pour les plaques 1, 2, 3 et la plaque lisse.

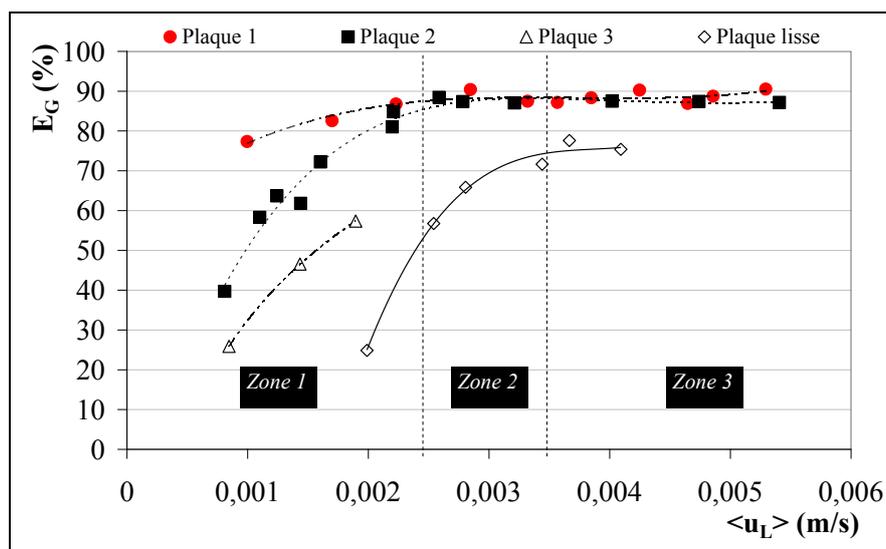


Figure V. 9 : Evolution de l'efficacité d'absorption en fonction de la vitesse du liquide pour les plaques 1, 2, 3 et la plaque lisse

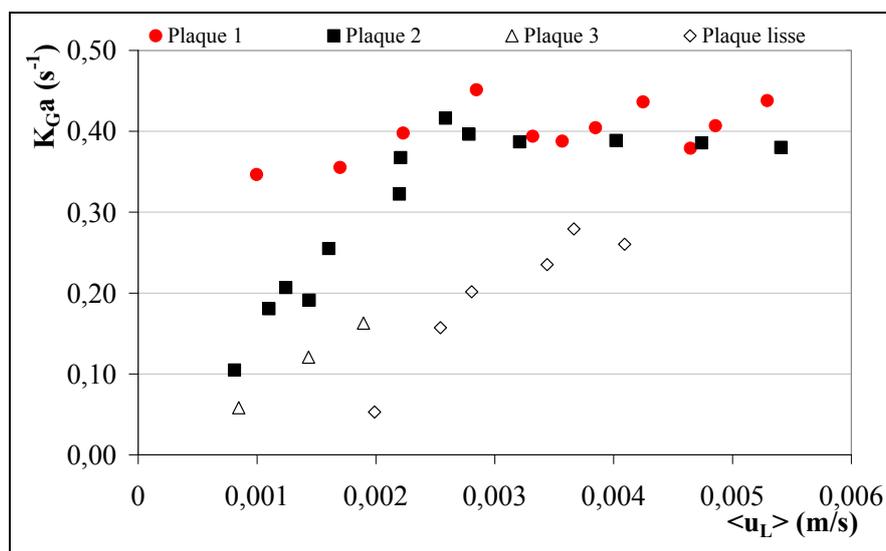


Figure V. 10 : Evolution du coefficient de transfert de matière global volumique, côté gaz en fonction de la vitesse du liquide pour les plaques 1, 2, 3 et la plaque lisse

L'observation globale des courbes montre que l'efficacité d'absorption ainsi que la vitesse de transfert sont nettement plus importantes avec les plaques microstructurées comparé à la plaque lisse. La microstructuration de la surface de contact induit une amélioration considérable des transferts. Néanmoins l'écart de performances entre la plaque lisse et les plaques 1 et 2 diminue avec l'augmentation du débit de liquide. Vu que les variations de l'efficacité et du coefficient de transfert sont les mêmes, seuls les résultats relatifs à E_G seront analysés.

L'évolution générale de l'efficacité est la suivante pour toutes les plaques : E_G augmente progressivement avec la vitesse du liquide jusqu'à atteindre un maximum à partir duquel elle devient constante. Cette tendance a déjà été déterminée suite à l'étude de l'effet du débit de liquide sur le transfert. Ces variations n'ont pas pu être mises en évidence dans le cas de la plaque 3. En effet, les expériences n'ont pas pu être poursuivies au-delà de $\langle u_L \rangle = 0,002 \text{ m/s}$ à cause du débordement des microcanaux. Uniquement la partie de la courbe illustrant l'augmentation du transfert avec le débit de liquide est représentée.

III.2.2 Interprétations

III.2.2.1 Intérêt de la microstructuration

La comparaison entre les plaques microstructurées et la plaque lisse révèle la grande utilité de la microstructuration des surfaces d'échange. En effet, bien que la plaque lisse possède une aire interfaciale spécifique supérieure, la surface de contact n'est pas totalement occupée par le film liquide. Ce dernier a tendance à s'écouler sous forme d'un unique filet (expérience visuelle). La quasi-totalité de la surface d'échange reste alors inexploitée présentant deux grandes zones sèches stationnaires de part et d'autre du filet de liquide (Figure V. 11), notamment pour les faibles débits de liquide, ce qui compromet donc le transfert de matière.

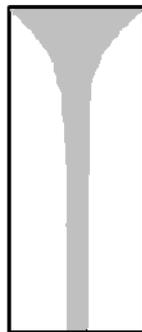


Figure V. 11 : Schéma de l'écoulement d'un film de DEHA sur la plaque lisse

Pour un mouillage total de la plaque lisse, un débit de liquide élevé est requis. La microstructuration de la surface, bien qu'elle engendre la perte d'une très petite surface correspondante à l'espacement entre les microcanaux, permet de canaliser le film liquide et d'exploiter ainsi toute la surface de contact offerte. Ce qui explique l'amélioration significative du transfert de matière par rapport à la plaque lisse.

III.2.2.2 Comparaison entre les plaques microstructurées

La largeur des microcanaux est la seule variable du système. Sur la figure V. 9, trois zones de fonctionnement peuvent être délimitées :

- Zone 1 : Elle est située sur un intervalle de $\langle u_L \rangle$ allant de 0 à 0,0025m/s. L'efficacité est relativement faible notamment pour la plaque 3 où elle ne dépasse pas 57%. À profondeur constante, plus les microcanaux sont étroits, plus le flux de matière transféré est important. L'efficacité dépend alors de la largeur des microcanaux et du débit de liquide employé. À très faible vitesse de liquide, $\langle u_L \rangle = 9,97.10^{-4}$ m/s, les efficacités d'absorption pour les plaques 1, 2 et 3 sont respectivement de 77%, 50% et 30%. Dans ce domaine, l'efficacité augmente avec le débit de liquide. Cette amélioration est due à une meilleure distribution du liquide et à un degré de mouillage plus important au sein des microcanaux étroits. Lors du remplissage, à très faibles débits, il a été constaté visuellement que le liquide s'écoule dans la partie centrale des microcanaux, les bords restent secs. Les zones sèches sont d'autant plus importantes que les microcanaux sont larges. Pour un même débit de liquide, la surface mouillée est alors plus importante dans des microcanaux étroits, et le transfert de matière est intensifié. Ainsi pour un débit de liquide ne dépassant pas les 0,075mL/min, l'efficacité d'absorption est de 77% pour la plaque 1. Au fur et à mesure que la vitesse du liquide augmente, la surface mouillée s'agrandit et la performance de la plaque 2 se rapproche de celle de la plaque 1.

Concernant la plaque 3, les efficacités sont relativement faibles, ceci est du à un rapport w_c/d_c important ($w_c/d_c = 10$). Ce dernier traduit une grande largeur du microcanal par rapport à sa profondeur. À ce faible niveau de débit, la structuration n'est pas assez fine et l'efficacité avoisine celle d'une plaque lisse. Les zones sèches sont plus importantes que celles observées pour les plaques 1 et 2. De plus, il a été constaté clairement, lors des expériences, que le film liquide était instable et que les microcanaux débordent à faible débit. Contrairement aux plaques 1 et 2, où l'écoulement du film examiné visuellement semble stable. L'instabilité du film pour la plaque 3 peut s'expliquer par des pertes de charges plus importantes que celles des deux autres plaques.

Ainsi plus le rapport w_c/d_c augmente, plus les microcanaux s'aplatissent et la plaque tend vers une plaque lisse, ce qui augmente la maldistribution du liquide responsable également de la chute du transfert.

- Zone 2 : La deuxième zone s'étend de $\langle u_L \rangle = 0,0025$ m/s à 0,0035m/s. Sur cet intervalle, l'efficacité d'absorption tend à se stabiliser et atteint sa valeur maximale

aux alentours de 90%. Elle ne dépend plus ni des dimensions des microcanaux ni du débit de liquide.

Les efficacités d'absorption déterminées pour les plaques 1 et 2 se rejoignent pour une vitesse de liquide $\langle u_L \rangle = 0,0025$ m/s ce qui correspond à un débit d'environ 0,3mL/min. Ce dernier constitue le débit de mouillage minimum des plaques 1 et 2. Lorsqu'il est atteint, la totalité de la surface des microcanaux est mouillée par le liquide et l'efficacité ainsi que la vitesse de transfert atteignent une valeur maximale. Les performances de la plaque 1 et 2 sont identiques, le liquide se comporte dans les deux cas comme un film tombant continu. À partir du débit minimum de mouillage l'efficacité se stabilise à sa valeur maximale et ne varie plus. Il n'y a plus de limitation au transfert de la phase liquide dans cette zone.

- Zone 3 : La troisième zone se situe au-delà de $\langle u_L \rangle = 0,0035$ m/s. Le transfert de matière demeure stable quelque soit la vitesse du liquide. Cette zone correspond à un écoulement stable et continu du film liquide.

III.2.3 Etude du transfert de matière pour un même rapport w_C/d_C

D'après l'étude précédente, la plaque 1 ($w_C = 500 \mu m, d_C = 150 \mu m$) donne de meilleurs résultats que les autres plaques testées, en particulier pour les faibles débits de liquide. Il a été établi que le rapport w_C/d_C constitue un paramètre important à prendre en compte pour le choix des dimensions des microcanaux. Pour cela, il est intéressant d'étudier le comportement du système pour un même rapport w_C/d_C en faisant varier simultanément w_C et d_C .

Le choix s'est porté sur $w_C/d_C = 3$ correspondant à la plaque 1. Ce rapport rappelle celui adopté pour l'usinage des microcanaux du microréacteur à film tombant de l'IMM. Les plaques 1 et 4 possèdent le même rapport $w_C/d_C = 3$, mais la largeur et la profondeur des microcanaux de la plaque 4 sont : $w_C = 1500 \mu m$ et $d_C = 500 \mu m$.

La figure V. 12 représente l'efficacité d'absorption avec la vitesse du liquide pour les plaques 1 et 4.

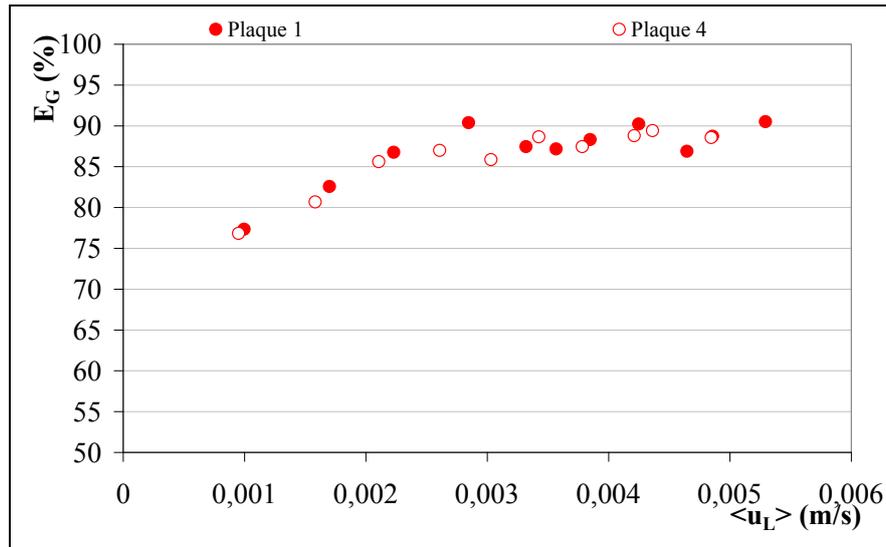


Figure V. 12 : Evolution de l'efficacité d'absorption en fonction de la vitesse du liquide pour les plaques 1 et 4

Le comportement du transfert de matière est identique. L'estimation de l'aire interfaciale spécifique des deux plaques donne pratiquement la même valeur, $a \approx 152\text{m}^2/\text{m}^3$ (Tableau V. 2). Le degré de mouillabilité des deux plaques semble être très proche, voire identique. Ce résultat indique que pour un même rapport w_c/d_c , l'aire interfaciale exploitée est analogue, conduisant ainsi à une même intensité de transfert de matière.

Ces expériences soulignent l'importance du rapport w_c/d_c . Ce dernier peut être alors considéré comme un critère de choix des dimensions des microcanaux. Afin d'optimiser les dimensions de ces derniers, il est impératif de considérer indissociablement la largeur et la profondeur des microcanaux.

Une largeur petite devant la profondeur a pour conséquence une stabilité accrue du film liquide, et donc une surface mouillée beaucoup plus importante. Ce qui signifie de point de vue transfert de matière, l'obtention d'une meilleure efficacité pour une quantité de solvant moindre.

III.2.4 Choix du débit de liquide optimal et de la plaque microstructurée

III.2.4.1 Débit de liquide

À partir des résultats expérimentaux, il a été possible de trouver un intervalle de débit de fonctionnement optimal qui permet à la fois de satisfaire le compromis d'avoir de bonnes efficacités et de limiter la consommation de solvant. Ainsi la zone 2 s'avère être la plus intéressante. Bien que l'utilisation des vitesses situées dans la zone 3 garantisse un transfert de matière maximal, les débits de liquide utilisés sont relativement importants. L'une des

contraintes économiques de l'absorption gaz/liquide étant le coût de fonctionnement lié à l'utilisation de liquide, les débits situés dans la zone 3 ne sont pas adéquats. Il est exclu également de travailler avec les faibles débits de la zone 1, vu les efficacités relativement faibles notamment pour des rapports w_c/d_c élevés. Il est alors préconisé d'adopter un débit de liquide appartenant à la zone 2 et qui dépasse raisonnablement le débit minimum de mouillage étant donné que la détermination de ce dernier est approximative. À titre d'exemple un débit entre 0,35 et 0,4mL/min suffit largement pour obtenir une efficacité maximale.

III.2.4.2 Plaque microstructurée

Parmi les plaques testées, les plaques 1 et 4 donnent les meilleurs résultats de point de vue performances, en particulier à très faibles débits de liquide. Toutefois, pour des raisons économiques, il vaut mieux opter pour la plaque 4 car l'usinage de microcanaux larges est plus aisé et moins onéreux puisque les techniques requises sont moins sophistiquées.

III.3 Effet de l'inclinaison du microabsorbeur

Dans les systèmes microstructurés, l'effet de l'inclinaison du film liquide n'a pas vraiment été exploré. Ce travail vise à déterminer l'influence de ce paramètre sur le transfert de matière.

Les variations de l'efficacité d'absorption et celles de l'épaisseur du film liquide en fonction de l'angle d'inclinaison du microabsorbeur sont représentées dans la figure V. 13 pour un débit de liquide et de gaz fixés respectivement à : $0,958 \pm 0,032$ mL/min et 390 NmL/min avec une concentration moyenne de $36,83 \pm 4,04$ g/Nm³ en PCE. Les expériences ont été conduites en utilisant la plaque 2, et en conservant une épaisseur de veine gazeuse $t_G = 6$ mm. L'annexe E.9 regroupe les résultats expérimentaux obtenus.

La variation de l'angle d'inclinaison entre 0° et 40° entraîne l'augmentation de l'épaisseur moyenne théorique du film liquide (Chapitre III, Eq III.6) d'un peu moins de 10%. En effet, δ_L passe de $129 \mu\text{m}$ à $141 \mu\text{m}$. Aucune variation de l'efficacité n'est notée. Les valeurs obtenues se situent autour de 42%. Lorsque l'angle d'inclinaison augmente, l'épaisseur du film augmente à son tour. Un débit plus petit est alors requis pour mouiller la totalité de la surface des microrainures. Ceci représente une solution pour réduire la quantité de solvant utilisée.

Pour compléter cette étude, il aurait été intéressant de tester l'effet de l'inclinaison pour des faibles débits de liquide, puisque c'est dans ces domaines que la variation de l'épaisseur du film influe sur le transfert. Ce dispositif peut également être d'un grand intérêt pour les systèmes gaz/liquide dont la résistance est localisée du côté du liquide, comme le cas des

travaux effectués par Davies et Warner (1969) sur une plaque rainurée de grandes dimensions (quelques cm).

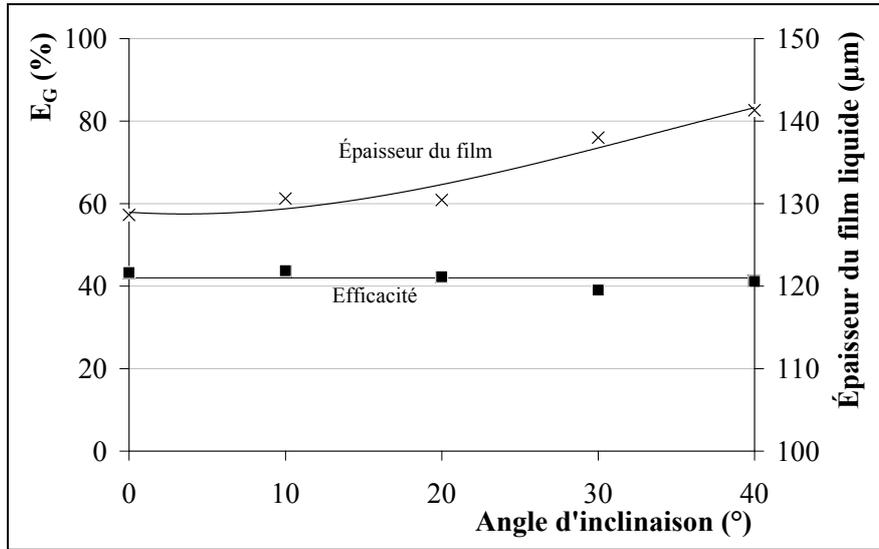


Figure V. 13 : Evolution de l'efficacité d'absorption et de l'épaisseur du film liquide avec l'angle d'inclinaison du microabsorbeur

IV. Intensification du transfert par optimisation de l'écoulement du gaz

IV.1 Effet de la vitesse du gaz sur le transfert de matière

L'influence de la vitesse du gaz sur le transfert de matière est étudiée en faisant varier le débit de gaz, q_G , entre 71 et 690 NmL/min tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants (Tableau V. 3). Ces débits correspondent à des vitesses moyennes débitantes allant de $8,5 \cdot 10^{-3}$ à $8,3 \cdot 10^{-2}$ m/s mesurées pour une veine gazeuse, t_G , de 6mm.

Plaque	q_L (mL/min)	Teneur en COV (g/Nm^3)
1	$0,826 \pm 0,055$	$34,14 \pm 5,43$
2	$0,854 \pm 0,059$	$34,67 \pm 2,94$
1	$0,166 \pm 0,005$	$35,15 \pm 9,03$

Tableau V. 3 : Conditions opératoires étudiées

Les résultats expérimentaux sont présentés en annexe E.10.

IV.1.1 Effet sur l'efficacité d'absorption

La vitesse de la phase gazeuse a un impact direct et important sur la performance de l'opération. Ainsi, comme l'indique la figure V. 14, l'efficacité d'absorption diminue d'une

manière régulière avec la vitesse du gaz. Cette diminution s'explique en réalité par la diminution du temps de passage du gaz.

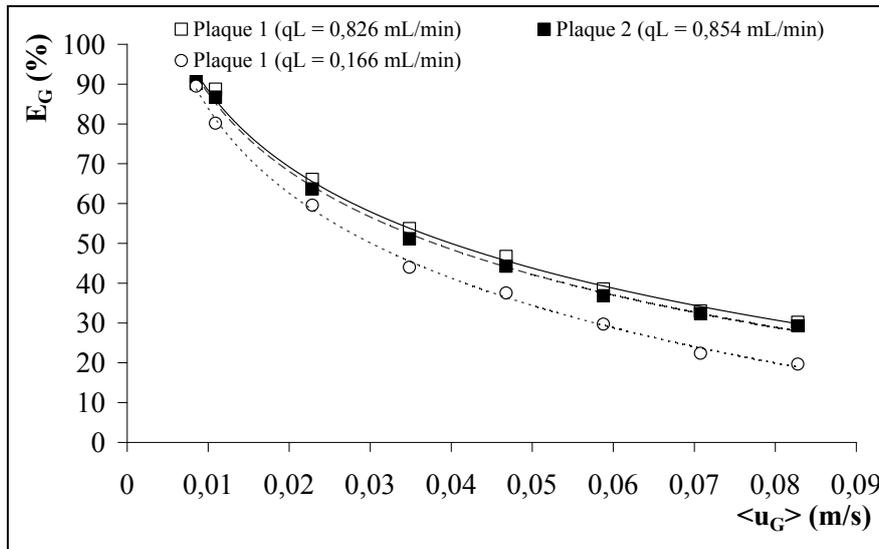


Figure V. 14 : Effet de la vitesse du gaz sur l'efficacité de l'absorption.

Cette tendance est observée quel que soient les dimensions des microcanaux et le débit de liquide utilisé ($q_L \approx 0,16$ mL/min et $q_L \approx 0,84$ mL/min). Néanmoins, les performances de l'absorption sont meilleures à grands débits de liquide. L'augmentation de la vitesse du gaz d'un facteur 10 provoque une baisse de l'efficacité d'environ 67% pour $q_L \approx 0,84$ mL/min et de 78% pour $q_L \approx 0,16$ mL/min.

IV.1.2 Effet sur le coefficient de transfert global volumique

La figure V. 15 décrit l'évolution de K_G en fonction de l'hydrodynamique du gaz, représentée par le nombre de Reynolds, côté gaz.

Contrairement à l'efficacité, le coefficient de transfert de matière global volumique augmente avec la vitesse du gaz. Ce résultat est en accord avec des études de transfert de matière effectuées précédemment (Commenge *et al.*, 2003; Steinfeldt *et al.*, 2007) dans un appareil similaire (le microréacteur à film tombant de l'IMM), où classiquement l'augmentation de la vitesse de la phase gazeuse s'accompagne d'une élévation du coefficient de transfert de matière.

L'observation des différentes courbes de la figure V. 15 permet de constater que la vitesse de transfert augmente avec le nombre de Reynolds jusqu'à une valeur de Re_G située aux alentours de 30. Au-delà, le coefficient de transfert global se stabilise (la diminution pour $q_L = 0,166$ mL/min est sûrement due aux incertitudes importantes).

Deux zones de fonctionnement peuvent alors être délimitées. La première illustre l'augmentation de la vitesse de transfert avec le nombre de Reynolds jusqu'à $Re_G = 30$, ce qui constitue une variation attendue. Cependant la deuxième zone indique clairement que la vitesse de transfert est constante pour $Re_G > 30$.

Habituellement le coefficient de transfert gazeux continue d'augmenter avec le nombre de Reynolds selon une loi en puissance $K_G a = k_1 Re_G^{k_2}$ avec $0,4 < k_2 < 1,05$ dans les procédés à film traditionnelles. Les puissances relevées dans la première zone du graphique varient entre 0,15 et 0,2. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles trouvées dans la littérature, notamment la valeur de $k_2 = 0,84$, calculée par Obein (2006) dans un appareil similaire au microabsorbeur à film tombant.

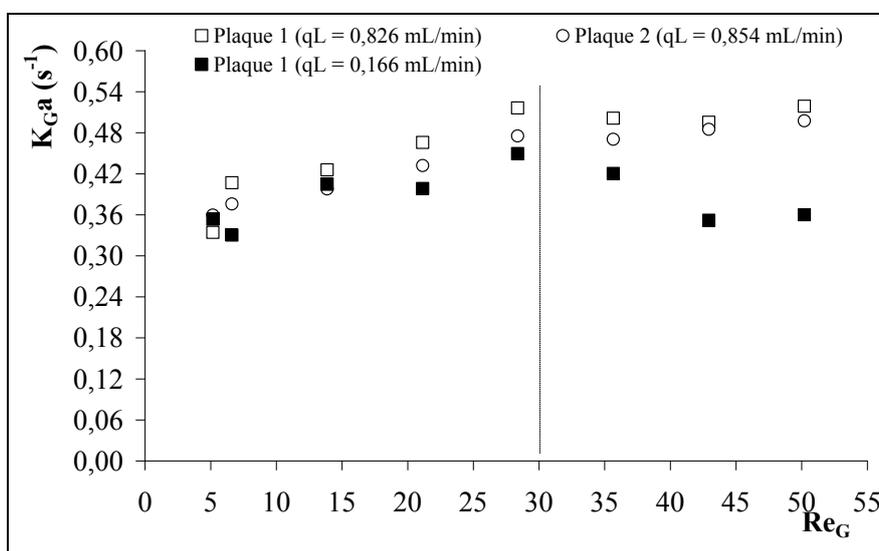


Figure V. 15 : Evolution du coefficient de transfert global volumique en fonction de Re_G

IV.1.3 Effet sur le nombre d'unités de transfert global

La performance de la séparation peut aussi être évaluée en calculant le nombre d'unités de transfert global, NUT_{OG} , à partir de l'efficacité d'absorption et du rapport d'absorption, r . La figure V. 16 montre l'évolution du NUT_{OG} en fonction de la vitesse du gaz.

Le NUT_{OG} suit la même tendance que l'efficacité, il diminue rapidement avec la vitesse du gaz puis semble se stabiliser. Lorsque la vitesse est multipliée par un facteur 10 environ, le NUT_{OG} est divisé par 7.

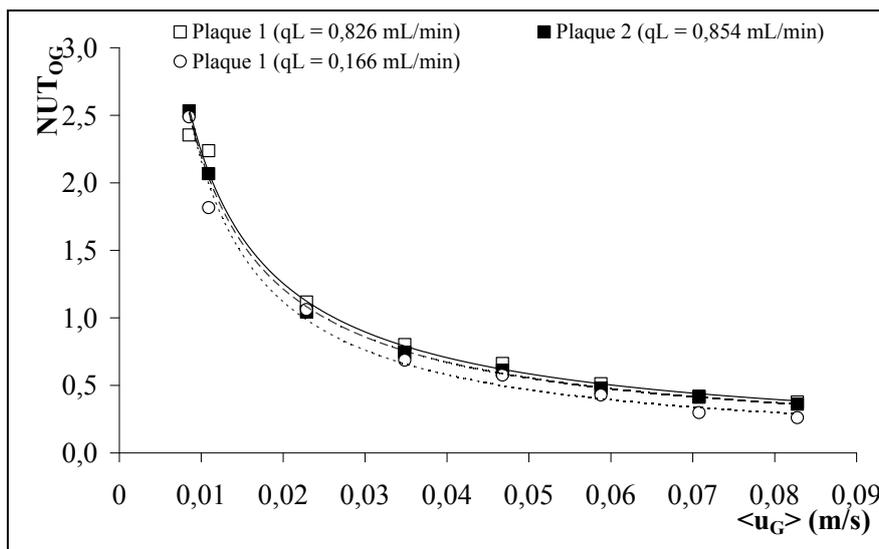


Figure V. 16 : Effet de la vitesse du gaz sur le nombre d'unités de transfert global

IV.1.4 Interprétations

Afin d'expliquer ces résultats, l'évolution du temps de transfert, déterminée à partir du NUT_{OG} (Chapitre III, Eq III.72), est étudiée en fonction de la vitesse du gaz (Figure V. 17). Sur la même figure se situe le temps de passage du gaz. L'objectif est de comparer ces deux temps caractéristiques.

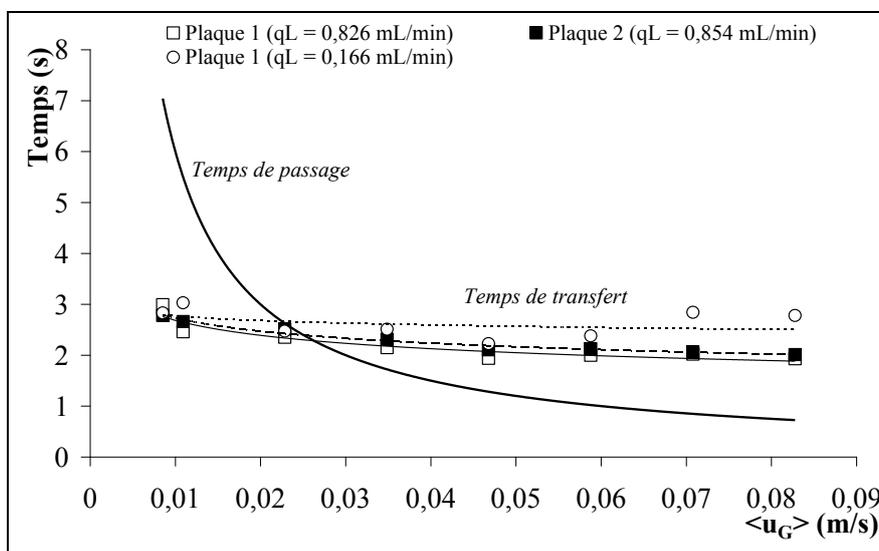


Figure V. 17 : Effet de la vitesse du gaz sur les temps caractéristiques d'absorption

Aux faibles vitesses de gaz, le temps de passage est nettement plus important que le temps de transfert. La valeur du NUT_{OG} est supérieur à 1 ce qui dénote un bon transfert, d'ailleurs l'efficacité est de l'ordre de 90% (Figure V. 16 et Figure V. 14). Mais au fur et à mesure que le débit de gaz augmente, le temps de passage diminue jusqu'à ce qu'il soit inférieur au temps de transfert et le NUT_{OG} devient inférieur à l'unité. Cette tendance est très similaire à

l'évolution de l'efficacité. La baisse de performance de l'absorption est attribuée alors à une chute du temps de passage qui entraîne une réduction du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse.

Bien que l'augmentation de la vitesse soit accompagnée d'une réduction du temps de transfert traduisant une vitesse de transfert plus grande, l'efficacité d'absorption diminue. L'impact du temps de passage l'emporte sur le temps de transfert. En effet, d'après la figure V. 17, lorsque la vitesse du gaz varie entre 0,0085 et 0,083m/s, le temps de passage chute brutalement de 7s à environ 1,28s ($\langle u_G \rangle$ de 0,0085 à 0,0047m/s) ensuite il diminue progressivement jusqu'à 0,7s ($\langle u_G \rangle$ de 0,0047 à 0,083m/s) soit une baisse globale de 90%. Cette chute n'est pas compensée par une forte réduction du temps de transfert. Ce dernier reste quasi-constant, ce qui ne permet pas de surmonter l'effet de la diminution du temps de passage.

D'après la Figure V. 15, le coefficient de transfert global volumique, côté gaz, est faiblement amélioré par l'augmentation de la vitesse du gaz pour des nombres de Reynolds inférieurs à 30. Cette amélioration implique une plus grande facilité au PCE de diffuser à travers la couche limite gazeuse qui voit son épaisseur réduite lorsque la vitesse du gaz s'élève. Ceci confirme que la résistance au transfert est majoritairement localisée du côté de la phase gazeuse. L'augmentation modérée de la vitesse de transfert peut s'expliquer par le régime d'écoulement laminaire du gaz.

Au-delà de $Re_G = 30$, le coefficient de transfert global se stabilise en fonction de Re_G . Cette stabilisation peut provenir d'un changement de l'écoulement du gaz, bien que l'ensemble des expériences se soit déroulé en régime laminaire ($3 < Re_G < 50$). Il est fort probable que la stabilisation de la vitesse de transfert est due à la présence de boucles de recirculation qui apparaissent au niveau de la zone d'entrée du gaz lorsque Re_G augmente (Obein, 2006), et qui contrent l'amélioration du transfert par diminution de l'épaisseur de la couche limite. Ces boucles de recirculations à l'entrée impliquent un mélangeage du gaz avec des portions de gaz ayant déjà échangés de la matière. La force motrice diminue alors et le transfert est ralenti.

D'après notre étude, il est évident que pour avoir des bonnes performances d'absorption ainsi que des vitesses de transfert assez élevées, les débits de gaz à traiter ne doivent pas dépasser $q_G = 390$ NmL/min ($Re_G = 28,4$). Au-delà, la dispersion axiale devient très importante et l'efficacité chute. Ce résultat diffère de celui trouvé par Obein (2006) et qui explique que des effets de jet survenant à un débit de gaz supérieurs à 600mL/min ($Re_G = 37$) sont à l'origine d'une intensification du transfert de matière. Dans notre système, pour les débits

$q_G = 590 \text{ NmL/min}$ et $q_G = 690 \text{ NmL/min}$, le transfert n'est pas intensifié. Ce qui indique l'absence d'effet de jet.

L'une des causes du comportement de ce système est la maldistribution du gaz. Une conception non optimisée des distributeurs de gaz peut être à l'origine d'une mauvaise distribution et à la présence de phénomènes hydrodynamiques limitant le transfert de matière. Ces derniers sont dominants vu le très petit rapport longueur/largeur du microabsorbeur ($L/w_p \approx 2,33$) responsable entre autres de l'apparition d'effets de bords très importants qui limitent le transfert de matière pour les grands débits de gaz.

IV.1.5 Conclusions

Cette étude a permis de présenter les principaux phénomènes probablement à l'origine de la limitation du transfert de matière au sein de la phase gazeuse. Le premier est d'ordre hydrodynamique. Il est dû à une distribution de temps de séjour non-piston qui se manifeste par une dispersion axiale assez importante provenant éventuellement des boucles de recirculation présentes dans la zone d'entrée du microabsorbeur. Le dispositif d'alimentation de la phase gazeuse doit alors être sérieusement reconsidéré. Le deuxième facteur est lié à l'épaisseur du film de gaz, qui doit être minimisé pour accélérer le transfert par diffusion. Outre l'augmentation du débit de gaz, cette épaisseur peut être réduite également en diminuant la profondeur de la cavité gazeuse du microabsorbeur. Cette stratégie d'optimisation simple a été proposée dans des études précédentes menées sur le microréacteur à film tombant de l'IMM. Le but est de diminuer la distance parcourue par les molécules de gaz jusqu'à l'interface afin d'avoir des temps de diffusion courts (Zanfiri *et al.*, 2005) et accélérer ainsi les vitesses de transfert. Jähnisch *et al.* (2000) recommandent, lors de la mise en œuvre de la fluoration du toluène, une réduction de l'épaisseur de la cavité gazeuse pour augmenter l'efficacité du microréacteur. L'autre avantage lié à la diminution de ce paramètre est l'obtention d'une aire interfaciale spécifique plus importante. Claudel *et al.* (2005) prévoient une aire interfaciale allant jusqu'à $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ si la profondeur de la cavité de gaz est réduite de 5,8 mm à 1 mm.

Suite à ces résultats, et dans une optique d'intensification des transferts de matière dans le microabsorbeur à film tombant, deux études portant sur l'influence de l'épaisseur de la veine gazeuse sur le transfert de matière et sur la conception de deux nouveaux distributeurs de gaz sont effectuées.

IV.2 Effet de l'épaisseur de la veine gazeuse sur le transfert de matière

IV.2.1 Pour des débits de gaz constants

L'effet de la variation de l'épaisseur de la veine gazeuse, t_G , sur le transfert de matière, côté gaz, est étudié pour les plaques 1 et 2 dans le cas de trois débits de gaz fixés à : $q_G = 91, 191$ et 390 NmL/min circulant à contre-courant avec le film liquide. Le tableau V. 4 regroupe les conditions expérimentales adoptées.

Les épaisseurs de veines gazeuses testées sont comprises entre 2 et 6mm.

	Plaque 1	Plaque 2
Débit de liquide (mL/min), q_L	0,162±0,003	0,849±0,035
Nombre de Reynolds liquide, Re_L	$2,01.10^{-2} \pm 0,039.10^{-2}$	$9,83.10^{-2} \pm 0,38.10^{-2}$
C_{PCE}^E (g/Nm ³)	37,18±6,37	40,42±8,78

Tableau V. 4 : Conditions opératoires étudiées

L'ensemble des résultats expérimentaux sont rassemblés en annexe E.11.

IV.2.1.1 Effet sur l'efficacité d'absorption

La figure V. 18 représente les variations de l'efficacité d'absorption pour les trois débits de gaz en fonction de l'épaisseur de la veine gazeuse pour les deux plaques.

La variation de l'épaisseur t_G a un impact direct et important sur l'efficacité. En effet, E_G est amélioré lorsque la section de passage de la phase gazeuse est réduite. Ce résultat confirme la prédiction de Jähnisch *et al.* (2000), à savoir une meilleure efficacité pour des épaisseurs de veine gazeuse réduites. De même que les résultats de simulation de l'absorption du CO₂ par NaOH réalisée par Zanfir et Gavriilidis (2005) prévoyant une conservation de la conversion à la suite de la diminution de l'épaisseur de la veine gazeuse. Également pour le même système gaz/liquide (CO₂/NaOH), Al-Rawashed *et al.* (2008) ont montré expérimentalement et numériquement que la conversion du CO₂ augmente légèrement avec la réduction de l'épaisseur de la veine de gaz.

Quelque soit le débit de gaz, l'efficacité décroît linéairement lorsque t_G augmente, avec sensiblement la même tendance (pente moyenne de 4,3% par mm d'épaisseur pour les deux plaques).

À t_G constant, les plus faibles efficacités sont obtenues pour les grands débits de gaz. Cependant une efficacité d'absorption maximale de 97% est atteinte dans le cas de la plaque 1, pour une épaisseur de 2mm et un débit de gaz de 91NmL/min. Ceci constitue une très

bonne performance pour le système microstructuré qui rappelle celle obtenue couramment dans les procédés classiques.

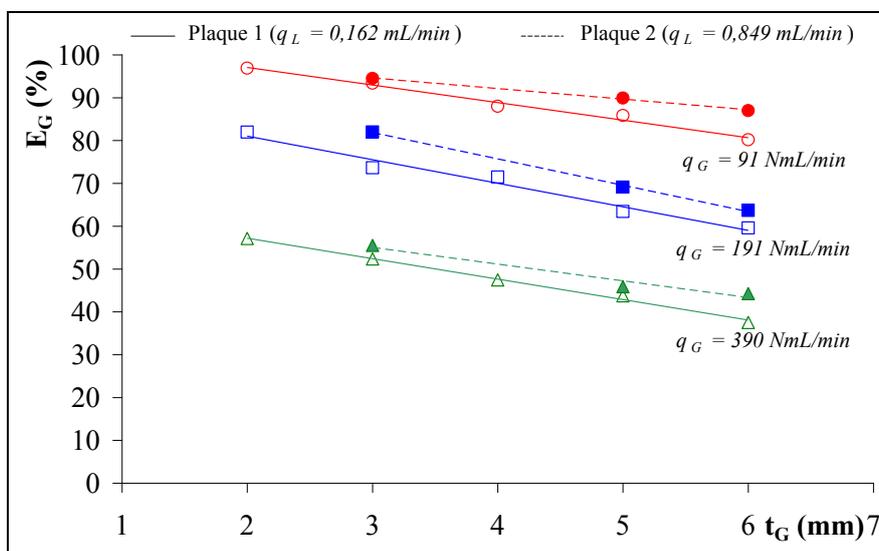


Figure V. 18 : Variation de l'efficacité d'absorption en fonction de l'épaisseur de la veine gazeuse pour trois débits de gaz fixes : $q_G = 91, 191$ et 390 NmL/min

IV.2.1.2 Effet sur le coefficient de transfert de matière global volumique

À partir des valeurs des efficacités, la conductance globale volumique, $K_G a$ est calculée. Sa variation en fonction de l'épaisseur de la veine gazeuse est illustrée par la figure V. 19.

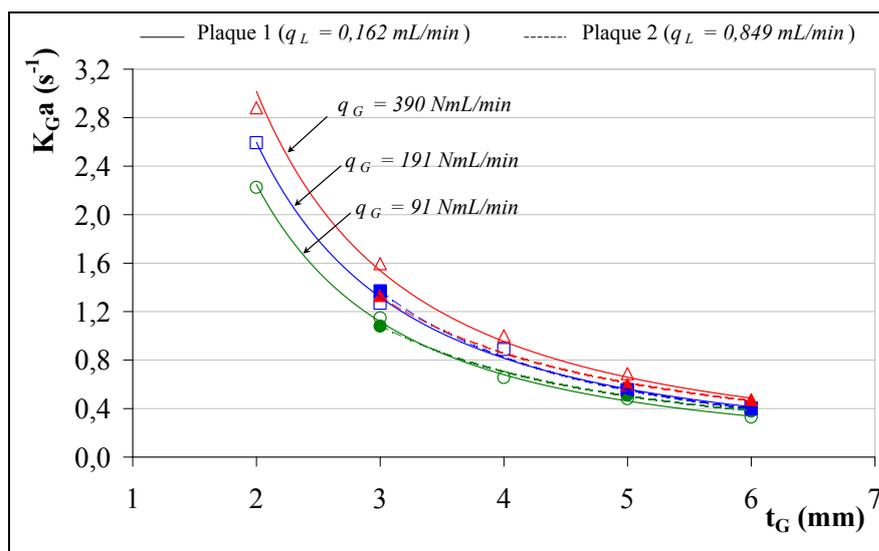


Figure V. 19 : Effet de l'épaisseur de la veine gazeuse sur le coefficient de transfert de matière global volumique pour trois débits de gaz fixes : $q_G = 91, 191$ et 390 NmL/min

Le transfert est accéléré, pour des valeurs de t_G décroissantes suivant une loi en puissance : $K_G a \propto t_G^b$ avec $-1,5 < b < -1,8$. La diminution de t_G d'un facteur 3 permet de multiplier $K_G a$ par un coefficient allant jusqu'à 6,7 fois (lorsque $q_G = 91 \text{ NmL/min}$, $K_G a = 2,23 \text{ s}^{-1}$ pour $t_G = 2 \text{ mm}$ et $0,33 \text{ s}^{-1}$ pour $t_G = 6 \text{ mm}$ dans le cas de la plaque 1).

Généralement, dans le cas des systèmes gaz/liquide contrôlés par la phase gazeuse, l'augmentation du coefficient de transfert de matière est assurée par la réduction de l'épaisseur de la couche limite de diffusion due à une hydrodynamique plus accentuée de la phase gazeuse. D'ailleurs ce résultat est vérifié sur la figure V. 19, un débit de gaz plus important conduit à des vitesses de transfert plus grandes.

L'influence de t_G sur le régime d'écoulement de la phase gaz a été déterminée, en considérant les variations du nombre de Reynolds, côté gaz avec ce paramètre (Figure V. 20).

La figure V. 20 indique que pour un même débit volumique, quelque soit l'épaisseur de la veine gazeuse ($2 < t_G < 6 \text{ mm}$), la variation du nombre de Reynolds n'excède pas les 9%, malgré un accroissement du coefficient d'échange de près de 85 %. En première conclusion, l'épaisseur de la veine gazeuse n'a pratiquement pas d'influence sur le régime d'écoulement de la phase gazeuse. Car son augmentation, induit une réduction de la vitesse du gaz compensée par une augmentation du diamètre hydraulique (Chapitre III, Eq III.16.). Par conséquent le nombre de Reynolds ne varie quasiment pas. Ainsi l'intensification du transfert de matière ne provient pas d'une augmentation du régime d'écoulement. Il est important toutefois de souligner que le nombre de Reynolds est un rapport global qui ne renseigne pas sur l'écoulement local de la phase considérée. Bien que le régime soit laminaire, il est possible que les zones de recirculations éventuelles évoquées auparavant dans ce chapitre soient réduites lorsque t_G diminue, ce qui accélère la vitesse de transfert. D'après l'ensemble des résultats présentés ci-dessus, une élévation de la force motrice entre la phase liquide et gazeuse est directement proportionnelle à la diminution de t_G ce qui se traduit par des quantités de COV absorbées plus importantes et donc de meilleures efficacités. Ceci avec des vitesses de transfert d'autant plus importantes que t_G est faible. Les flux de matière transférés par unité de temps et de surface d'échange sont très importants. L'intensification du transfert de matière est alors réalisée dans des systèmes plus compacts, ce qui permet un gain d'espace considérable, en particulier dans le cas de la transposition industrielle.

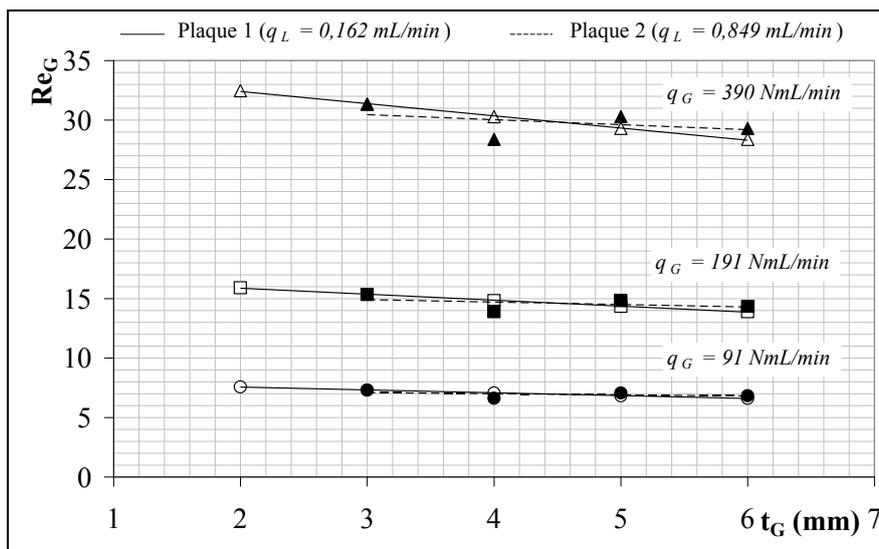


Figure V. 20 : Evolution du nombre de Reynolds, côté gaz, avec l'épaisseur de la veine gazeuse pour trois débits de gaz fixes : $q_G = 91, 191$ et 390 NmL/min

IV.2.1.3 Interprétations

L'interprétation des résultats expérimentaux est relativement compliquée car la modification de la géométrie de la veine gazeuse exerce un effet couplé sur le temps de passage du gaz, τ_G , ainsi que le temps de transfert de matière, t_{tr} .

La représentation de ces deux temps caractéristiques obtenus expérimentalement en fonction de t_G est donnée dans la figure V. 21 pour la plaque 1.

À débit volumique constant, la diminution de l'épaisseur de la veine de gaz a pour conséquence une diminution du temps de passage. Ceci implique un temps de contact plus court entre les deux phases, et une baisse des performances de l'absorption est alors remarquée. Malgré un temps plus court pour les molécules de COV d'atteindre l'interface et une hydrodynamique presque inchangée, l'efficacité est meilleure et le transfert de matière est intensifié (Figures V. 18 et V. 19), grâce à des temps de transfert plus courts pour les faibles t_G . En effet, la diminution de t_G entraîne une augmentation simultanée de l'aire interfaciale (Tableau V. 5) et du coefficient global de transfert de matière. Ce dernier est amélioré grâce à une section de passage du gaz plus petite, donc une vitesse moyenne du gaz importante responsable de l'accélération du transfert convectif au sein du gaz. En conséquence, l'épaisseur de la couche limite au voisinage de l'interface gaz/liquide est réduite ce qui permet aux molécules de COV de diffuser sur une distance plus courte et le transfert est donc accéléré. L'effet de la diminution du temps de transfert l'emporte alors sur celui du temps de

passage. Ces conclusions seront vérifiées avec les simulations du transfert gaz/liquide développées dans le chapitre VI.

t_G (mm)	a (m^2/m^3)
2	402
3	274
4	207
5	167
6	140

Tableau V. 5 : Variation de l'aire interfaciale spécifique en fonction de t_G –Plaque 1

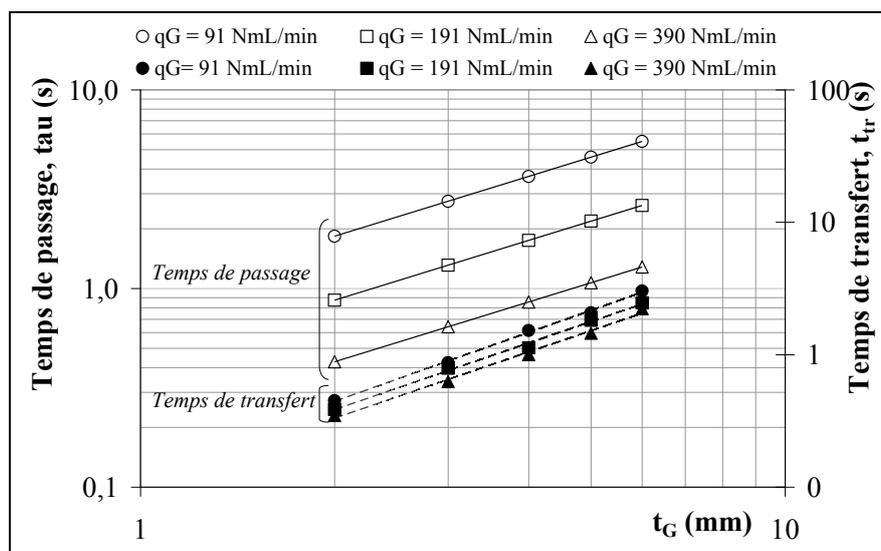


Figure V. 21 : Variations du temps de passage et du temps de transfert avec l'épaisseur de la veine de gaz pour trois débits de gaz fixes : $q_G = 91, 191$ et 390 NmL/min

IV.2.1.4 Choix du débit de gaz et de l'épaisseur de la veine gazeuse

D'après l'ensemble des résultats obtenus, il est *a priori* préférable de travailler avec de faibles débits de gaz pour diminuer le plus possible le temps de transfert de matière. Cependant, d'un point de vue industriel, l'objectif premier reste de traiter le maximum d'effluent en un minimum de temps. Il faut donc trouver le bon compromis entre le débit d'effluent et le temps de transfert. Ceci peut-être réalisé à partir du nombre d'unités de transfert. En remplaçant les deux temps caractéristiques par leurs expressions. Le nombre d'unités de transfert est exprimé par:

$$NUT_{OG} = \frac{V_G K_G a}{q_G} \tag{Eq V. 2}$$

Lorsque les deux temps caractéristiques sont très proches, le nombre d'unités de transfert avoisine l'unité, ce qui indique que les molécules de COV n'ont pas suffisamment le temps de transférer et l'efficacité diminue d'une manière significative.

En considérant la configuration du microabsorbteur à film tombant, l'aire interfaciale est inversement proportionnelle à t_G (Chapitre II, Eq II.4), alors que le volume est directement proportionnel à celui-ci. Le NUT_{OG} peut être alors assimilé à:

$$NUT_{OG} \approx \frac{K_G}{q_G} \quad \text{Eq V. 3}$$

D'après cette expression, l'augmentation du NUT_{OG} est d'autant plus importante lorsque le débit de gaz est faible et le coefficient de transfert global de matière est important. Comme cela a été démontré, ce dernier augmente lorsque t_G diminue. Par conséquent le NUT_{OG} augmente pour une baisse du débit de gaz et de l'épaisseur de la veine gazeuse. Ceci est appuyé par la figure V. 22 représentant le NUT_{OG} en fonction de t_G pour les débits de gaz considérés.

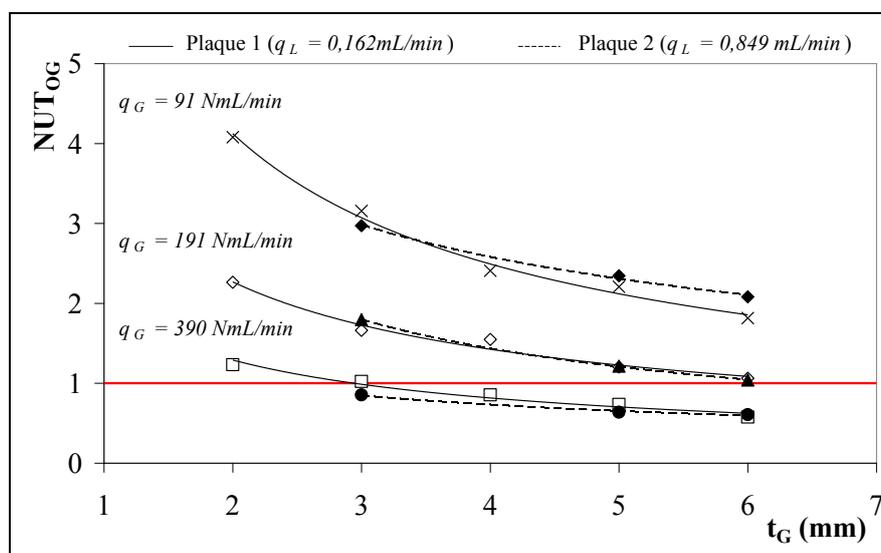


Figure V. 22 : Effet du débit de gaz sur le nombre d'unités de transfert pour $2 < t_G < 6 \text{ mm}$

Le NUT_{OG} maximal obtenu est de 4 pour $t_G = 2 \text{ mm}$ et $q_G = 91 \text{ NmL/min}$ (plaque 1). Pour $t_G = 2 \text{ mm}$ et 3 mm , NUT_{OG} est toujours supérieur à l'unité pour la gamme de débit de gaz considérée, sa valeur est multipliée par quatre lorsque le débit de gaz décroît de 390 NmL/min à 91 NmL/min . Ceci conduit à des efficacités très intéressantes recherchées dans le procédé d'absorption qui atteint les 97% pour $q_G = 91 \text{ NmL/min}$.

En conclusion, quelque soit le débit de gaz à traiter (dans la gamme de débits utilisée lors de expériences), l'absorption gaz/liquide est intensifiée lorsque l'épaisseur de la veine gazeuse est diminuée. L'objectif de cette étude étant d'optimiser la compacité du procédé, il est alors préférable de travailler avec l'épaisseur la plus petite, à savoir 2 mm.

IV.2.2 Performance d'absorption à temps de passage constant

Il a été établi que le transfert de matière est conditionné par la compétition entre le temps de transfert et le temps de passage. Pour un même débit de gaz, les faibles épaisseurs de veine de gaz induisent une augmentation de la vitesse et une diminution de la distance de diffusion, ce qui intensifie le transfert de matière. Afin de s'affranchir de l'influence de t_G sur la vitesse du gaz et mettre en évidence l'impact de ce paramètre uniquement sur la diffusion, une autre campagne de mesures a été effectuée. Le temps de passage est alors fixé à 5,5 ; 2,62 et 1,82 s. Pour cela l'épaisseur de la veine gazeuse et le débit de la phase gazeuse sont variés simultanément afin d'avoir pour chaque temps de passage fixe trois couples (q_G, t_G) . Le débit de gaz utilisé pour chaque expérience est ajusté en fonction de l'épaisseur de la veine de gaz : $\tau_G = V_G/q_G = \Omega_G Z/q_G = t_G w_p Z/q_G \propto t_G/q_G$.

Les conditions opératoires des deux plaques sont regroupées dans le tableau V. 6 et les données brutes des manipulations expérimentales sont fournies en annexe E.12.

	Plaque 1	Plaque 2
Débit de liquide (mL/min), q_L	0,164±0,003	0,829±0,045
Nombre de Reynolds liquide, Re_L	2,02.10 ⁻² ±0,040.10 ⁻²	9,61.10 ⁻² ±0,51.10 ⁻²
C_{PCE}^E (g/Nm³)	38,34±5,74	37,60±7,06
Débit de gaz (NmL/min), q_G	45 ≤ q_G ≤ 91NmL/min ($\tau_G = 5,5s$) 95 ≤ q_G ≤ 191NmL/min ($\tau_G = 2,62s$) 195 ≤ q_G ≤ 390NmL/min ($\tau_G = 1,82s$)	

Tableau V. 6 : Conditions opératoires des plaques 1 et 2

IV.2.2.1 Effet sur le coefficient de transfert de matière global volumique

La figure V. 23 représente la conductance globale volumique du gaz en fonction de l'épaisseur de la veine gazeuse pour $\tau_G = 5,5s$; 2,62s et 1,28s.

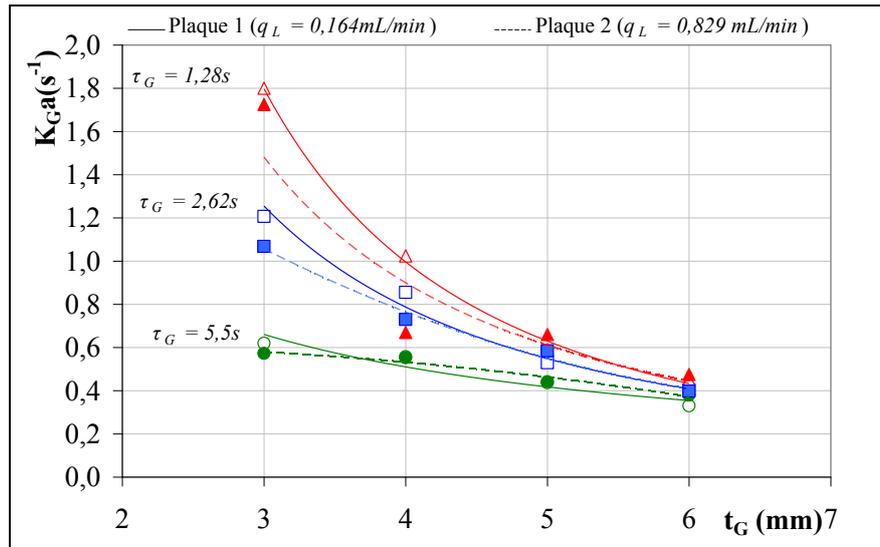


Figure V. 23 : Variation du coefficient de transfert volumique dans la phase gazeuse en fonction de l'épaisseur de la veine de gaz

La vitesse du transfert est accélérée lorsque l'épaisseur de la veine de gaz est réduite, ce qui a déjà été vérifié lors de l'étude précédente. Le coefficient $K_G a$ croît d'une manière plus prononcée lorsque le temps de passage diminue. Un temps de contact relativement élevé entre les molécules de la phase gazeuse et le film tombant n'implique pas forcément un transfert de matière plus rapide.

La conservation du même temps de passage implique une vitesse de gaz constante :

$$\tau_G = \frac{V_G}{q_G} = \frac{Z}{u_G} = \text{constante} \quad \text{Eq V. 4}$$

Comme la vitesse du gaz est constante, le nombre de Reynolds dépend uniquement des variations du diamètre hydraulique du gaz. Ce dernier étant proportionnel à l'épaisseur de la veine gazeuse, le nombre de Reynolds l'est donc également. Ainsi Re_G augmente suite à l'accroissement de l'épaisseur de la veine de gaz. Une augmentation du régime hydrodynamique sous-entend habituellement des vitesses de transfert de matière plus importantes. Or les expériences montrent l'effet opposé. Afin de conserver le même temps de passage, l'augmentation de t_G induit une augmentation du débit de gaz, ceci aboutit à des transferts beaucoup moins rapides. Un effet inhabituel se produit, à savoir l'abaissement de la vitesse de transfert avec l'augmentation du nombre de Reynolds, côté gaz (Figure V. 24).

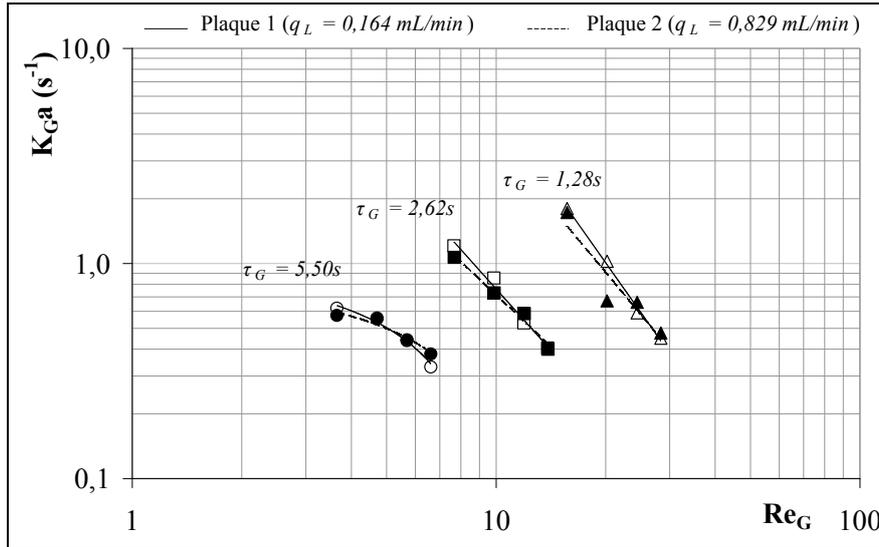


Figure V. 24 : Variation du coefficient de transfert volumique en fonction du nombre de Reynolds, côté gaz pour trois temps de passages constants : $\tau_G = 5,50$; $2,62$ et $1,82s$

Pour un temps de passage constant, l'augmentation simultanée de q_G et t_G impliquent respectivement un nombre de moles de gaz à absorber plus important ainsi qu'une distance radiale de transfert entre le gaz et le liquide plus grande (le diamètre hydraulique du gaz augmente également). Le temps de diffusion radiale, t_{Diff} , défini par l'équation V.5 est plus long. À titre d'exemple pour $t_G = 3mm$: $t_{Diff} = 1,15s$ et pour $t_G = 5mm$: $t_{Diff} = 3,2s$.

$$t_{Diff} = \frac{t_G^2}{D_G} \quad \text{Eq V. 5}$$

Le transfert radial est alors plus lent lorsque l'épaisseur de la veine gazeuse augmente, et donc dans le cas présent lorsque Re_G augmente.

L'accélération du transfert, lorsque t_G est réduit, provient de l'augmentation de l'aire spécifique interfaciale. Dans ces conditions, c'est l'effet de l'épaisseur de la veine de gaz qui influe sur le transfert et domine la diminution du débit de gaz qui a tendance à abaisser le transfert.

Les vitesses de transfert, les plus importantes sont observées pour le temps de séjour le plus faible car la vitesse du gaz est plus élevée (Tableau V. 7).

τ_G (s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)
5,50	0,011
2,62	0,023
1,82	0,047

Tableau V. 7 : Valeurs des vitesses de la phase gazeuse avec les temps de passages choisis

Malgré un temps de contact plus grand, le coefficient de transfert suit l'augmentation de la vitesse du gaz et de l'aire interfaciale suite à la diminution de l'épaisseur de la veine gazeuse. D'après cette étude, il apparaît clairement, pour $\langle u_G \rangle = \text{constante}$, que la vitesse de transfert de matière est fortement accélérée lorsque t_G diminue. Cette accélération est modérée lorsque la vitesse du gaz augmente, en raison du régime laminaire spécifique de ce type de procédé. Le coefficient de transfert de matière est alors plus influencé par la diminution de la distance radiale entre le gaz et le liquide que par l'augmentation de la vitesse du gaz. Ceci indique que le transfert de matière dans la phase gazeuse est limité par la diffusion.

Pour intensifier d'avantage le transfert, il serait nécessaire de remélanger la phase gazeuse sur l'épaisseur de la veine de gaz. Nous mettrons en évidence cette limitation diffusionnelle dans le chapitre de simulation VI.

IV.2.2.2 Effet sur l'efficacité d'absorption

L'efficacité d'absorption mesurée pour les trois temps de passages est représentée sur la figure V. 25.

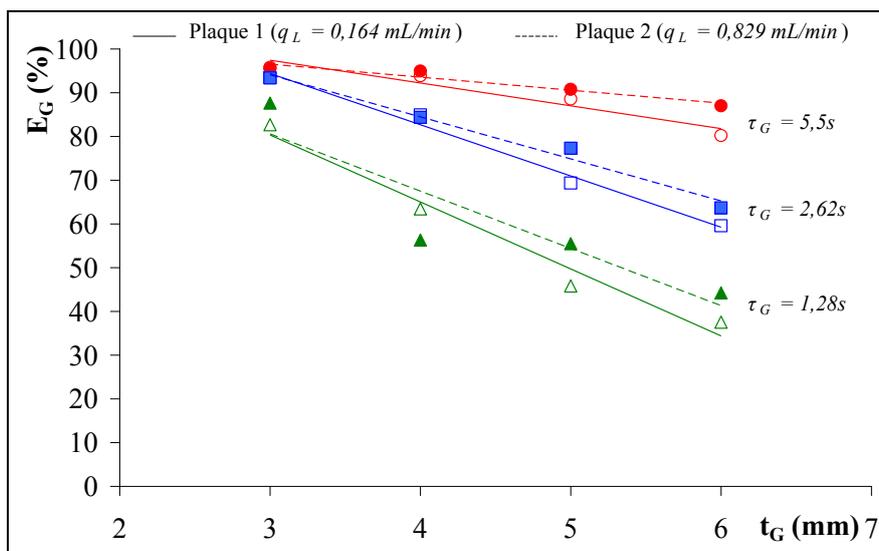


Figure V. 25 : L'efficacité d'absorption pour des épaisseurs de veine gazeuse variables avec des temps de passage constants

À temps de passage constant, l'efficacité diminue avec l'augmentation de t_G . Cette décroissance est quasi-linéaire.

Pour une épaisseur de veine gazeuse constante, l'efficacité diminue avec le temps de passage. Cette diminution est d'autant plus accentuée pour les t_G élevées (cf. Tableau V. 8). En revanche pour les petites épaisseurs telles que 3mm, la diminution n'est que de 14% lorsque

τ_G passe de 5,5 à 1,28s. Étant donné que les efficacités sont très proches, un temps de passage de 2,62s suffit pour aboutir à d'excellentes performances ($E_G = 93\%$). Un temps de passage plus grand n'abouti qu'à un gain très faible en efficacité (à $\tau_G = 5,5s$, $E_G = 96\%$).

t_G (mm)	Diminution de E_G (%)
3	14
4	32
5	48
6	53

Tableau V. 8 : Diminution de l'efficacité lors du passage de τ_G de 5,5 à 1,28s

IV.2.3 Choix des conditions de fonctionnement

La figure V. 26 représente l'efficacité d'appauvrissement en fonction du nombre d'unités de transfert, calculé à partir de la phase gaz. L'ensemble des points expérimentaux des deux études développées ci-dessus y est rapporté.

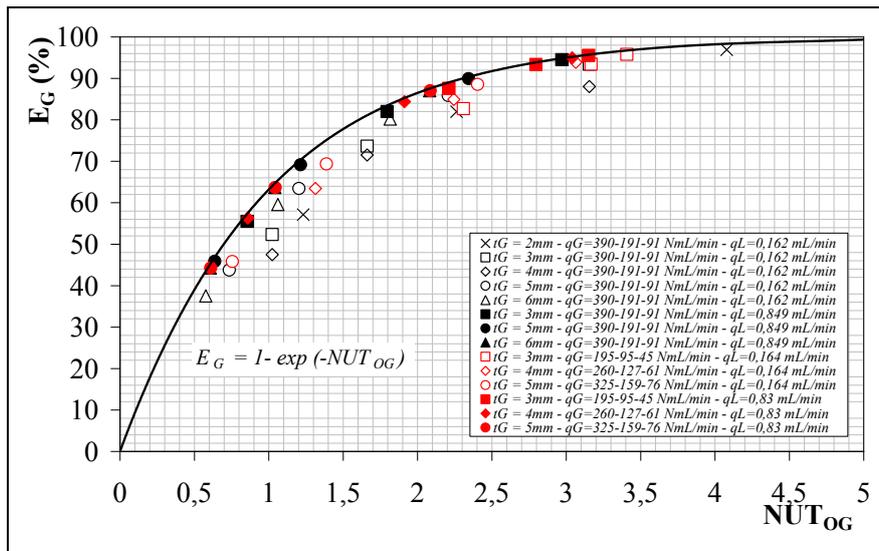


Figure V. 26 : Evolution de l'efficacité d'absorption en fonction du nombre d'unités de transfert global

Quelques soient les conditions opératoires adoptées, l'ensemble des points expérimentaux se regroupe le long de la courbe d'équation :

$$E_G = 1 - \exp(-NUT_{OG}) \quad \text{Eq V. 6}$$

Cette dernière est obtenue à partir d'un bilan matière sur le contacteur avec l'hypothèse d'un écoulement gaz/liquide *piston*. Les expériences réalisées avec la plaque 2 ($q_L = 0,849 \text{ mL/min}$) se superposent parfaitement sur la courbe, alors que ceux déterminés

suite à la mise en œuvre de la plaque 1 avec un débit de liquide aux alentours de 0,16mL/min, sont situés légèrement en dessous de la courbe. Cela provient assurément du débit de liquide insuffisant pour mouiller l'intégralité de la surface offerte par le support structuré.

Généralement, dans un procédé d'absorption, l'efficacité requise est comprise entre 80 et 90%, le nombre d'unités de transfert doit être proche de 2–2,5. Pour ces valeurs, différentes conditions de fonctionnement sont possibles. En voici quelques unes :

- $t_G = 2 \text{ mm}$ - $q_G = 91 \text{ NmL/min}$,
- $t_G = 4 \text{ mm}$ - $q_G = 127 \text{ NmL/min}$,
- $t_G = 5 \text{ mm}$ - $q_G = 76 \text{ NmL/min}$.

Le choix des conditions opératoires doit s'effectuer à partir de l'efficacité souhaitée.

IV.3 Influence des distributeurs de gaz sur le transfert de matière

Suite à l'étude de l'effet de la vitesse du gaz sur le transfert de matière, la conception des distributeurs de gaz a été mise en cause quant à l'évolution inhabituelle du transfert avec l'hydrodynamique du gaz, notamment dans les domaines de Re_G relativement élevés ($Re_G > 30$). D'ailleurs Commenge *et al.* (2006) préconisent une amélioration du *design* des distributeurs de gaz (distributeurs à plusieurs orifices) afin de diminuer la formation des zones de recirculation (rétro-mélange) à l'entrée du microréacteur, mises en évidence avec le microréacteur à film tombant de l'IMM. Il est à préciser que les distributeurs du microabsorbeur à film tombant, conçu pour notre étude, diffèrent de ceux du microréacteur de l'IMM. Ces derniers sont inclinés par rapport à l'horizontale. Alors que le distributeur et le collecteur de gaz utilisés dans ce travail sont constitués simplement de deux orifices de 5mm de diamètre permettant une mise en contact perpendiculaire du gaz avec le liquide (Figure V. 27). La photo des deux distributeurs est fournie en annexe E.13.

La conception de nouveaux distributeurs nécessite une réflexion sur la manière la plus efficace d'alimenter uniformément le gaz. Le but étant de diminuer les effets de bords qui pénalisent le transfert de matière et qui se manifeste par une déviation assez importante de l'écoulement *piston* due à la présence de dispersion axiale non négligeable.

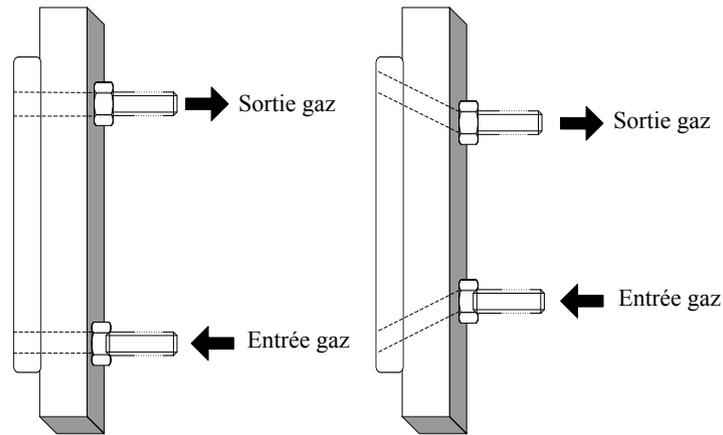


Figure V. 27 : Schéma montrant les distributeurs de gaz du microabsorbeur à film tombant (à gauche) et ceux du microréacteur à film tombant de l'IMM (à droite)

Ainsi deux nouveaux distributeurs, notés 2 et 3, ont été conçus, le distributeur 1 étant le distributeur d'origine. Les trois distributeurs sont schématisés dans les figures V.28, V.29 et V.30. Les photos correspondantes sont présentées dans l'annexe E.14.



Figure V. 28 : Vue de côté et vue de face du distributeur 1



Figure V. 29 : Vue de côté et vue de face du distributeur 2

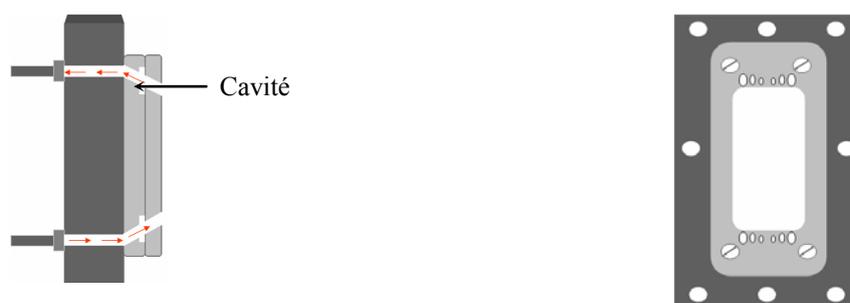


Figure V. 30 : Vue de côté et vue de face du distributeur 3

Comme le distributeur 1, le distributeur 2 comporte une arrivée de gaz par un unique orifice de 5mm de diamètre mais avec une inclinaison par rapport à l'horizontale. Le choix d'une telle configuration a été effectué afin de s'approcher du système de distribution du microréacteur de l'IMM.

Le distributeur 3 a été conçu de telle sorte à fournir une distribution plus uniforme du gaz. Pour cette raison, la zone d'alimentation a été étendue sur la totalité de la largeur de la plaque. Comme le montre la figure V. 30, le distributeur est constitué de six orifices inclinés, disposés par trois d'une manière symétrique par rapport au centre. Ces orifices communiquent avec une cavité usinée dans la plaque superposée à la plaque de distribution. Le gaz est acheminé vers cette cavité via un orifice incliné, ensuite il est distribué à l'intérieur du microabsorbant par l'intermédiaire des six orifices. Le choix des diamètres de ces derniers doit assurer une perte de charge décroissante en partant du centre. Le gaz ayant tendance à passer préférentiellement par le milieu de la plaque, on a créé une perte de charge plus importante dans les deux distributeurs centraux par un plus faible diamètre, $\varnothing = 1\text{mm}$. Les diamètres respectifs des deux autres distributeurs (milieu et l'extrémité) sont de 2 et 3mm.

Les campagnes de mesures effectuées sur les distributeurs 2 et 3 ont été menées dans des conditions opératoires identiques à celles du distributeur 1. Le débit de gaz est la seule variable opératoire du système puisque l'objectif est d'examiner les performances de transfert de matière en fonction de l'hydrodynamique du gaz pour les différents distributeurs. La gamme de débits employée se situe entre 71 et 690NmL/min et la plaque microstructurée utilisée est la plaque 1.

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau V. 9 :

	q_L (mL/min)	C_{PCE}^E (g/Nm ³)
Distributeur 1	0,805±0,045	0,605±0,568
Distributeur 2	0,792±0,035	1,25±0,71
Distributeur 3	0,809±0,024	2,05±0,94

Tableau V. 9 : Conditions opératoires fixées

Les valeurs expérimentales collectées pour les 2 nouveaux distributeurs sont regroupées en annexe E.15.

IV.3.1 Effet sur l'efficacité d'absorption

Pour les trois distributeurs, l'évolution de l'efficacité d'absorption en fonction du nombre de Reynolds, côté gaz est représentée dans la figure V. 31.

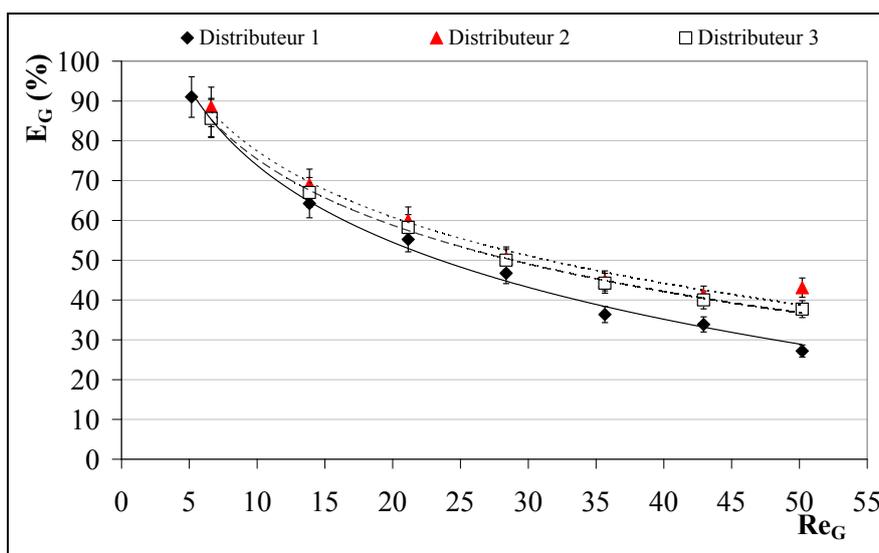


Figure V. 31 : Variation de l'efficacité d'absorption en fonction du nombre de Reynolds, côté gaz, pour les 3 distributeurs de gaz

Les trois courbes obtenues montrent une décroissance voisine de l'efficacité avec Re_G indiquant qu'il n'y a pas de différence significative de la géométrie du distributeur de gaz.

Pour étayer ces observations, l'écart absolu ($E_{G,1} - E_{G,2}$) entre les efficacités d'absorption déterminées avec les nouveaux distributeurs et le distributeur de référence (1) est calculé pour chaque nombre de Reynolds (Figure V. 32). Les écarts sont situés dans la zone d'incertitude expérimentale, et la plupart sont nettement inférieurs à 6%.

Dans le domaine des faibles nombres de Reynolds ($Re_G < 30$), l'efficacité est sensiblement similaire pour les trois distributeurs. Une très légère baisse est toutefois remarquée lors de l'utilisation du distributeur 1.

Plus le nombre de Reynolds augmente, plus les performances de l'opération conduite avec le distributeur 1 s'écartent de celles obtenues avec les nouveaux distributeurs.

La figure V. 32 montre l'écart entre l'efficacité d'absorption obtenue avec le distributeur 1 et celle obtenue avec les distributeurs 2 et 3. Lorsque le nombre de Reynolds dépasse la valeur de 30, l'écart devient supérieur à l'incertitude expérimentale. Dans ce domaine, les

performances déterminées avec le distributeur 1 sont donc moins intéressantes. L'inclinaison de l'arrivée de gaz améliore la distribution du gaz assurant ainsi un écoulement plus proche de l'écoulement *piston*. L'efficacité d'absorption est ainsi augmentée.

Lors de la conception des nouveaux distributeurs, une attention particulière a été faite concernant le choix des diamètres des orifices du distributeur 3. Les mêmes efficacités sont obtenues avec le simple orifice incliné du distributeur 2. En conclusion les orifices du bord du distributeur 3 sont inutiles, l'écoulement du gaz s'effectue essentiellement au centre.

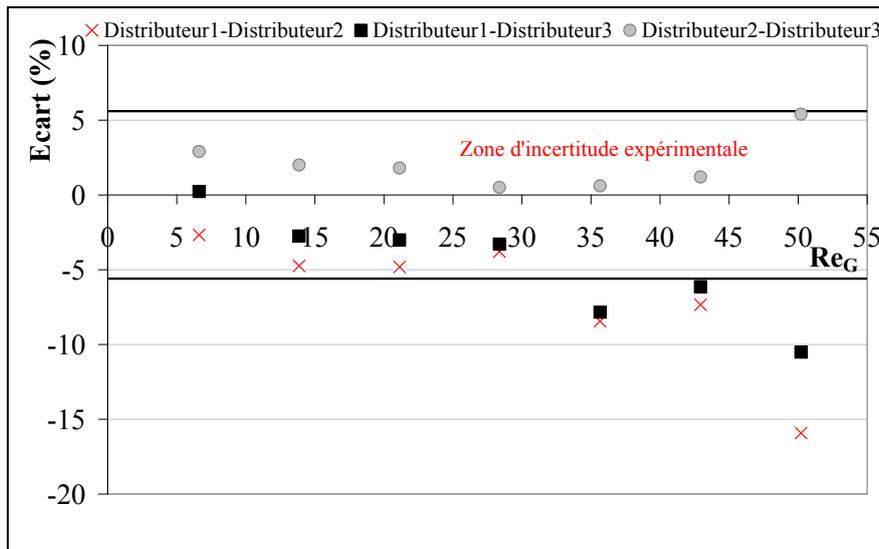


Figure V. 32 : Représentation des écarts absolus entre les efficacités d'absorption obtenus pour les trois distributeurs

IV.3.2 Effet sur le coefficient de transfert de matière global volumique

Les résultats précédemment déterminés permettent de calculer le coefficient de transfert de matière volumique représenté en fonction du nombre de Reynolds, côté gaz par la figure V. 33 et ce pour les trois distributeurs.

Comparé au distributeur initial de gaz, une faible intensification du transfert de matière est observée suite à l'utilisation des distributeurs 2 et 3. Pour ces deux cas, le coefficient de transfert volumique s'exprime en fonction de $Re_G^{0,32}$ alors que pour le distributeur 1, $K_G a$ est corrélé avec $Re_G^{0,16}$. Cette faible corrélation est due à la chute du transfert dans le domaine des nombres de Reynolds élevés, ce qui n'est pas le cas des distributeurs 2 et 3 où il continue d'augmenter avec la vitesse du gaz. Toutefois l'évolution est légèrement moins prononcée dans la zone des grands Re_G . L'utilisation des distributeurs 2 ou 3 est alors préférable au distributeur 1.

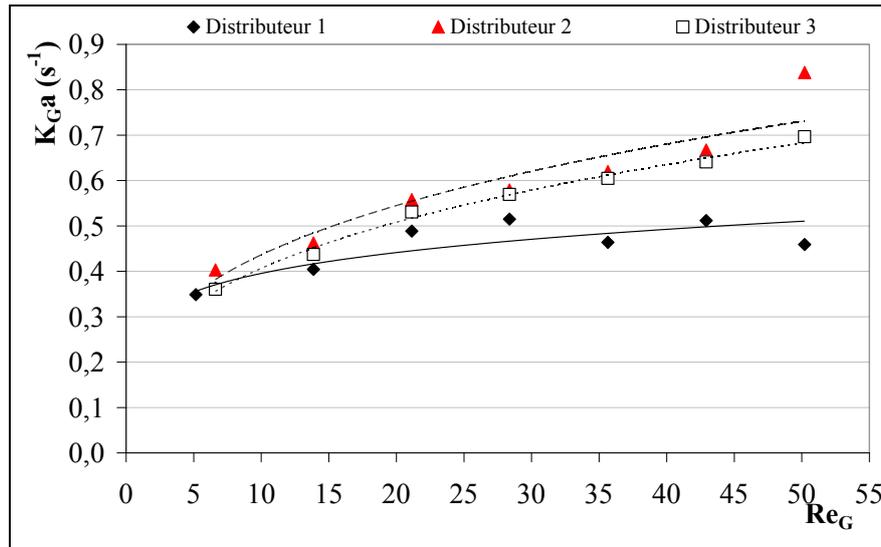


Figure V. 33 : Variation du coefficient de transfert global volumique en fonction du nombre de Reynolds pour les trois distributeurs de gaz

IV.3.3 Interprétations

L'intensification du transfert de matière dans le cas des distributeurs 2 et 3 est sûrement due à l'inclinaison d'arrivée de gaz qui a remplacé l'entrée horizontale du premier. La conception et l'orientation des distributeurs de gaz influent donc sur le transfert de matière.

Leur inclinaison des distributeurs diminue la maldistribution du gaz, probablement suite à la réduction des boucles de recirculation présentes à l'entrée ou suite à la présence d'un léger effet de jet. Ceci induit un mélange radial plus important, favorable au transfert, ce qui améliore les coefficients de transfert de matière.

IV.4 Effet de la configuration des courants sur le transfert de matière

Le contact gaz/liquide à contre-courant est souvent privilégié par rapport au co-courant car le premier peut conduire à plusieurs étages théoriques. Ce mode de contact offre une force motrice moyenne plus importante le long du contacteur par rapport au co-courant, ce qui favorise d'une manière significative le transfert. Le co-courant offre au maximum un seul étage d'équilibre. Ce type de configuration n'est intéressant que dans le cas où le gaz à absorber est pur ou bien lorsque la solubilité du gaz est très élevée de sorte qu'un seul étage suffise. Dans notre cas, le PCE possède une grande solubilité dans le DEHA ($\alpha = 0,0198$ à 30°C et 1bar), par conséquent, on peut s'attendre à ce que le nombre d'étage théorique (NET) requis pour la séparation soit très proche de l'unité. Dans le cas où la courbe d'équilibre et la droite opératoire sont linéaires, le NET peut s'exprimer en fonction du NUT_{OG} et du rapport d'absorption r comme suit :

$$NET = \frac{r-1}{rLn(r)} NUT_{OG} \quad \text{Eq V. 7}$$

Généralement la différence de performances entre le contre-courant et le co-courant est mise en évidence dans les procédés ayant des hauteurs assez importantes, de l'ordre de quelques mètres. Dans le cas des procédés miniaturisés, comme le microabsorbeur à film tombant à une hauteur de quelques centimètres ($Z = 6\text{cm}$), le comportement peut changer par rapport aux procédés conventionnels.

Toujours dans une optique d'optimisation des performances du microprocédé, la meilleure configuration d'écoulement des phases liquide et gazeuse est déterminée en testant l'effet d'une mise en contact à contre-courant et à co-courant sur le transfert en utilisant les plaques 1 et 2. Les mesures sont réalisées d'abord à débit de liquide fixé à environ 0,8mL/min et avec un débit de gaz variable, allant de 71 et 690NmL/min. Le choix du débit de liquide a été effectué dans le but de travailler dans une zone où l'aire interfaciale reste constante. La deuxième série d'expériences s'est déroulée en maintenant un débit de gaz constant à 91NmL/min et en faisant varier le débit de liquide entre 0,06 à 1,03mL/min.

Les détails des conditions opératoires sont résumés dans le tableau V. 10.

	Contre-courant			Co-courant		
	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	C_E^{PCE} (g/Nm ³)	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	C_E^{PCE} (g/Nm ³)
Plaque 1	0,075–0,918	91	27,72± 3,38	0,074–0,919	91	38,23±5,38
	0,826±0,055	71–690	34,14±5,43	0,825±0,027	71–690	40,45±4,94
Plaque 2	0,060–1,034	91	31,34±5,49	0,080–1,026	91	43,23±3,32
	0,854±0,059	71–690	34,67±2,94	0,855±0,018	71–690	36,67±6,13

Tableau V. 10 : Conditions opératoires pour les deux campagnes de mesures

Les résultats sont rassemblés dans l'annexe E.16 et E.17.

IV.4.1 Effet sur l'efficacité d'absorption

IV.4.1.1 À débit de liquide constant

La figure V. 34 montre l'évolution de l'efficacité, E_G , en fonction de la vitesse de la phase gazeuse.

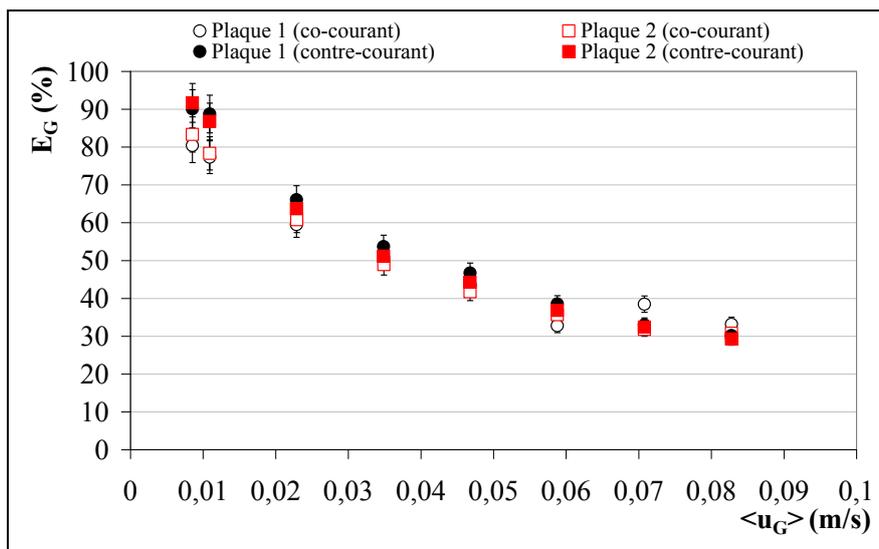


Figure V. 34 : Influence de la configuration des courants sur l'efficacité d'absorption pour des vitesses de gaz croissantes et un débit de liquide fixe

La tendance des courbes obtenues rappelle celle mise en évidence lors de la détermination de l'effet de la vitesse du gaz sur les performances de l'absorption dans la section IV.1 de ce chapitre. Dans la gamme des vitesses étudiées, il apparaît que l'efficacité d'absorption est indépendante de la configuration d'écoulement des phases, excepté pour les faibles vitesses de gaz ($\langle u_G \rangle < 0,03$ m/s) où le contre-courant donne de meilleures performances que le co-courant, et ce pour les deux plaques utilisées.

Afin de mieux comparer les deux modes de contact, l'écart entre l'efficacité est calculé simplement selon l'expression suivante :

$$Ecart = E_{G,contre-courant} - E_{G,co-courant} \quad \text{Eq V. 8}$$

Les résultats sont représentés dans la Figure V. 35.

L'examen, pour les deux plaques, des écarts confirme qu'à des vitesses de gaz très basses, l'écoulement des deux phases à contre-courant est plus favorable au transfert de matière que le co-courant. En effet, la différence entre les deux configurations pour $\langle u_G \rangle < 0,03$ m/s se situe entre 6% et 12%. Elle est supérieure à l'incertitude expérimentale de l'efficacité d'absorption estimée à 6%. Au-delà de 0,03m/s, le contre-courant et le co-courant donnent sensiblement les mêmes efficacités.

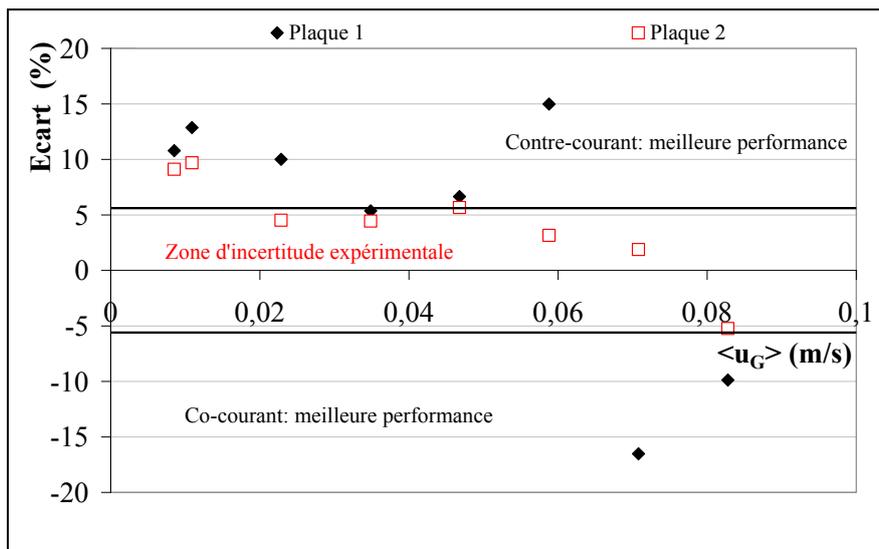


Figure V. 35 : Représentation des écarts absolus entre les efficacités d’absorption obtenus pour le co-courant et le contre courant

IV.4.1.2 À débit de gaz constant

Pour affiner les résultats trouvés précédemment dans le domaine des petites vitesses de gaz, les performances du système sont déterminées en fixant un faible débit de gaz $q_G = 91 \text{ NmL/min}$ qui correspond à une vitesse $\langle u_G \rangle = 0,011 \text{ m/s}$ et cela pour des débits de liquide compris entre 0,06 et 1,03 mL/min. Les variations de l’efficacité avec la vitesse du liquide à débit de gaz constant sont représentées dans la figure V. 36.

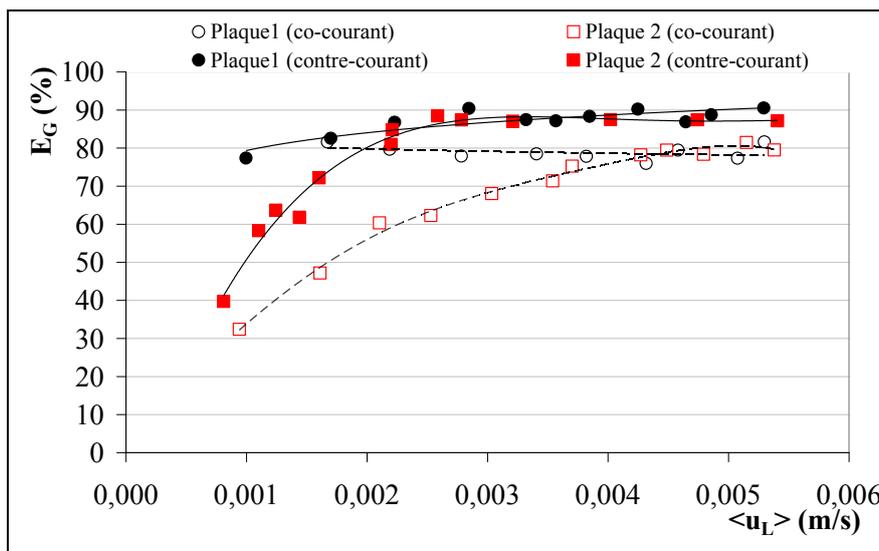


Figure V. 36 : Influence de la configuration des courants sur l’efficacité d’absorption pour des débits de liquide croissants et un débit de gaz faible fixe– $q_G = 91 \text{ NmL/min}$

Les courbes montrent que la circulation des phases à contre-courant est nettement plus intéressante que le co-courant dans le domaine de vitesse de liquide exploré. Ce résultat rejoint celui déterminé dans l'étude précédente.

Ainsi dans la zone des fortes vitesses de liquide, l'efficacité des deux plaques se confond aux alentours de 80% lorsque les phases sont à co-courant. Cette valeur est inférieure de 11% à celle obtenue pour une configuration à contre-courant.

IV.4.2 Effet sur le coefficient de transfert global volumique

Le coefficient de transfert global volumique est représenté en fonction du nombre de Reynolds liquide (Figure V. 37) et en fonction du nombre de Reynolds gazeux (Figure V. 38).

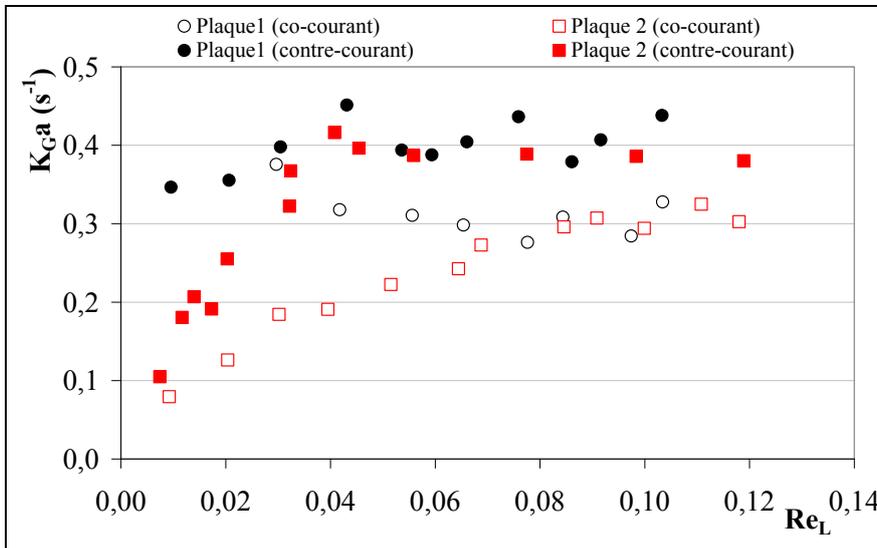


Figure V. 37 : Evolution de $K_G a$ en fonction du nombre de Reynolds liquide

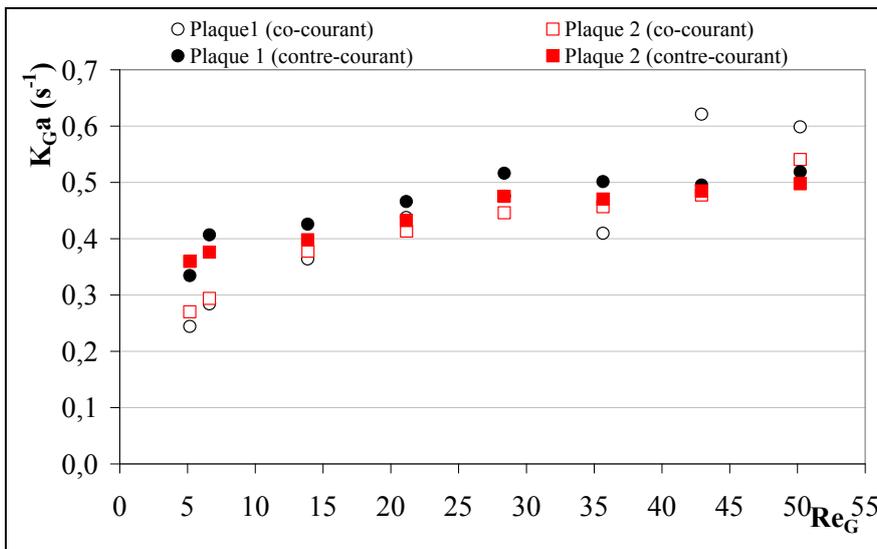


Figure V. 38 : Evolution de $K_G a$ en fonction du nombre de Reynolds de gaz

Les variations de $K_G a$ avec débit de liquide suivent celles de l'efficacité. En effet, le transfert de matière est plus important avec un contact à contre-courant.

L'observation de la figure V. 38 montre qu'aux faibles nombres de Reynolds ($Re_G < 30$), le coefficient de transfert est légèrement plus important pour le contre-courant. Lorsque le nombre de Reynolds, côté gaz, évolue entre 10 et 50, le transfert de matière est indépendant de la configuration des phases, les courbes sont pratiquement confondues.

La représentation de la loi de puissance reliant le coefficient de transfert volumique avec Re_G pour les quatre séries de points est regroupée dans le tableau V. 11.

	Contre-courant		Co-courant	
	Expression transfert	R ²	Expression transfert	R ²
Plaque 1	$K_G a = 0,27 Re_G^{0,17}$	0,88	$K_G a = 0,14 Re_G^{0,37}$	0,91
Plaque 2	$K_G a = 0,28 Re_G^{0,14}$	0,97	$K_G a = 0,17 Re_G^{0,28}$	0,98

Tableau V. 11 : Corrélations de $K_G a$ en fonction de Re_G pour les deux configurations

Le tableau V. 11 révèle que l'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction de Re_G , est plus marquée dans le cas du co-courant que pour le contre-courant.

IV.4.3 Interprétations

D'après les études expérimentales conduites, une meilleure séparation est assurée en adoptant le contre-courant plutôt que le co-courant pour les très faibles vitesses de gaz. Dans ce domaine, le nombre d'unités de transfert à contre-courant est plus important comme l'indique la figure V. 39.

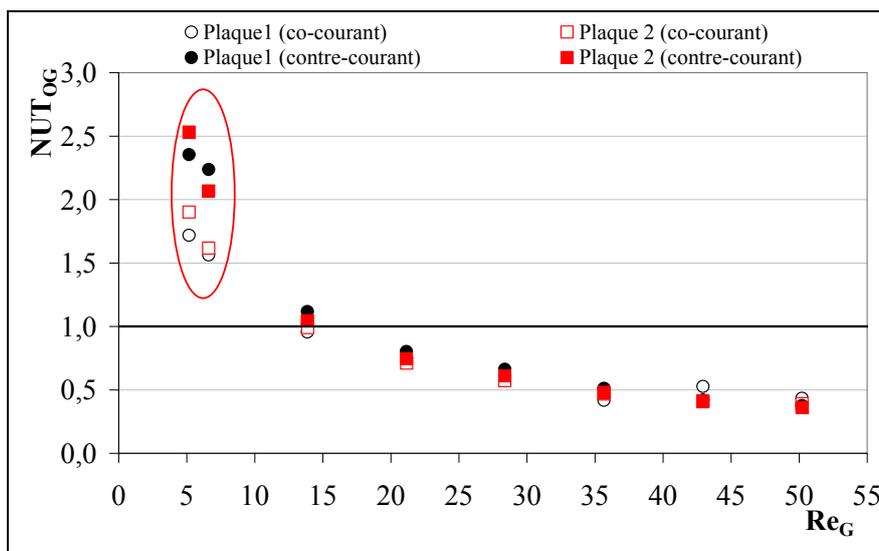


Figure V. 39 : Variations du NUT_{OG} en fonction de Re_G pour les deux configurations

Pour un même temps de passage de gaz, les temps de transferts sont alors plus longs à co-courant.

Les conditions opératoires ainsi que la géométrie du microcontacteur étant identiques pour les deux configurations, la raison d'un avantage du contre-courant est reliée à une force motrice moyenne plus grande que celle du co-courant, ce qui résulte d'une quantité de matière échangée plus importante. Un tel comportement est tout à fait prévisible puisque le contre-courant est généralement considéré dans les procédés traditionnels comme étant le plus efficace.

Toutefois l'écart entre les deux configurations s'atténue fortement lorsque la vitesse du gaz augmente. D'après la figure V. 39, les NUT_{OG} s'égalisent. Ce résultat suggère un nombre d'étages théoriques ne dépassant pas l'unité. Grâce à la relation V.7, le NET est représenté en fonction de Re_G sur la figure V. 40. Cette dernière montre que le NET est inférieur à l'unité dans la gamme des nombres de Reynolds étudiée.

Dans le microprocédé, il n'est pas surprenant d'avoir une équivalence d'efficacité entre le co-courant et le contre-courant. En effet, vu la faible hauteur du contacteur, le co-courant n'est pas limité par une force motrice qui diminue fortement avec la taille du procédé. Bien au contraire, cette configuration semble même être légèrement plus intéressante que le contre-courant aux débits de gaz relativement élevés.

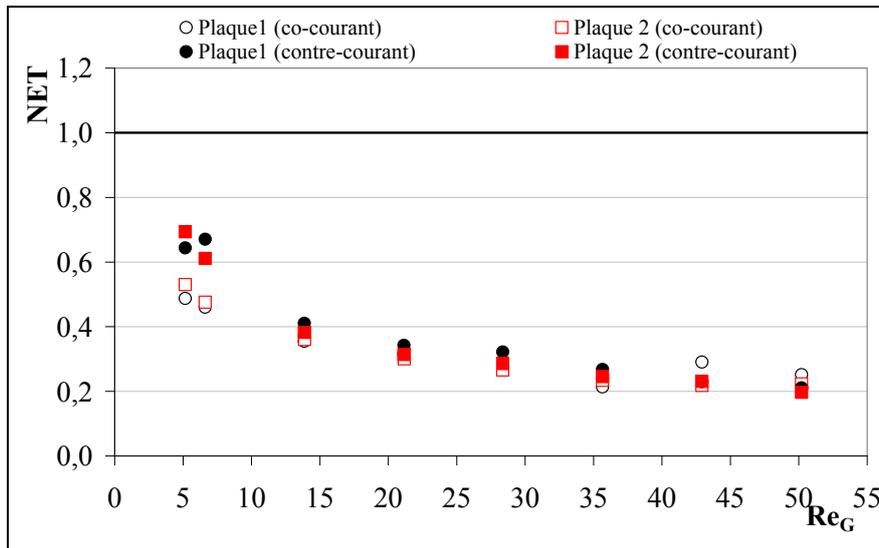


Figure V. 40 : Variations du NET en fonction de Re_G pour les deux configurations

V. Synthèse de l'étude paramétrique

L'étude paramétrique a été effectuée dans le but de situer les zones de fonctionnement du microabsorbeur à film tombant les plus avantageuses pour intensifier le transfert de matière, limiter l'utilisation de solvant de lavage et réduire au mieux l'espace occupé par l'appareil. Ceci implique concrètement la détermination des conditions opératoires ainsi que les caractéristiques géométriques clés pouvant influencer principalement les écoulements du gaz et du liquide. Dans un premier temps, tout l'intérêt a été porté sur l'écoulement de la phase gazeuse, où le transfert de matière est limitant. La diminution de la résistance au transfert nécessite la réduction de la couche limite du film gazeux. Ainsi trois paramètres ont été définis comme étant déterminants : la vitesse du gaz, l'épaisseur de la veine de gaz et la conception des distributeurs de gaz. Les résultats expérimentaux donnent les conditions les plus intéressantes :

- Une épaisseur de veine gazeuse minimale pour permettre à la fois d'améliorer considérablement les performances et de gagner en compacité. L'épaisseur la plus faible testée expérimentalement est de 2mm, soit 3 fois moins importante que l'épaisseur initiale.
- Une plage de débits de gaz opératoires ne dépassant pas 400NmL/min afin d'éviter la zone de chute du transfert de matière et les très faibles efficacités. Le choix du débit sera conditionné par l'efficacité d'absorption visée permettant le respect des normes environnementales.
- Des distributeurs de gaz inclinés par rapport à l'horizontale afin que l'écoulement s'approche plus du modèle *piston*.

Une étude supplémentaire portant sur le sens de l'alimentation du gaz (co-courant ou contre-courant avec le liquide) a également été réalisée. Bien que les expériences montrent des performances similaires pour les deux configurations, il est plus judicieux de travailler avec des flux à contre-courants, en particulier dans le cas d'une version industrielle du procédé. En effet, une hauteur plus importante implique des performances plus intéressantes à contre-courant.

Dans un deuxième temps, l'intensification des transferts a été envisagée en améliorant les conditions d'écoulement du liquide. Outre l'augmentation des performances de l'absorption, cette étude vise également à limiter la quantité de solvant utilisée pour satisfaire des contraintes environnementales et économiques. Deux paramètres d'une grande importance ont

été alors déterminés, à savoir la vitesse du liquide et la microstructuration du film liquide. La variation de ces paramètres a permis de constater que :

- La microstructuration du film tombant doit respecter de préférence des faibles rapports w_c/d_c (largeur du microcanal/profondeur du microcanal) permettant une meilleure stabilité du film et nécessitant moins de liquide pour un mouillage total. Le rapport sélectionné étant de 3, les plaques correspondantes sont la 1 et la 4. Il est toutefois possible d'envisager des rapports w_c/d_c encore plus petits que 3.
- Un débit de solvant de lavage opérationnel légèrement supérieur au débit minimum de mouillage est suffisant pour mouiller la totalité de la surface disponible des microcanaux et pour atteindre une efficacité maximale. En effet, au-delà du débit minimum, l'efficacité reste constante. À titre d'exemple, dans le cas des plaques 1 et 4, un débit d'un peu plus de 0,3 mL/min peut être fixé.

VI. Analyse adimensionnelle du système et caractérisation du transfert de matière dans le microabsorbeur à film tombant

VI.1 Corrélation empirique

Dans le présent travail, le même type de corrélation développé par Obein (2006) (Chapitre III) est déterminé pour caractériser le transfert dans le microabsorbeur à film tombant pour le système PCE/DEHA. L'objectif étant d'une part de fournir un outil de comparaison des performances avec les procédés à film tombant traditionnels et microstructurés ; d'autre part de faciliter l'extrapolation du microprocédé à des échelles plus importantes en vue de traitement de débits d'effluents gazeux plus grands.

Les données expérimentales utilisées pour l'établissement du modèle proviennent des résultats obtenus suite à l'étude de l'effet de l'épaisseur de la veine gazeuse sur le transfert de matière pour la plaque 1 (Annexes E.11 et E.12). Au total, 22 points expérimentaux ayant pour variables le débit de gaz et l'épaisseur de la cavité gazeuse ont servi à déterminer la corrélation. Le débit de liquide est maintenu constant à $0,163 \pm 0,003$ mL/min pour travailler avec une aire interfaciale, a , indépendante de q_L , donc constante pour une configuration géométrique donnée. La valeur de a est supposée égale à l'aire interfaciale spécifique calculée à partir des paramètres géométriques du contacteur. Cette égalité n'est pas tout à fait correcte puisque le débit choisi n'assure pas un mouillage total de la surface des microcanaux. Toutefois elle permet d'exprimer la vitesse de transfert grâce au coefficient de transfert global

K_G au lieu du coefficient de transfert volumique $K_G a$. Ainsi le transfert de matière peut se mettre sous une forme adimensionnelle représenté par le nombre de Sherwood côté gaz.

L'analyse adimensionnelle de notre système aboutit à la forme habituelle suivante :

$$Sh_G = k_1 Re_G^{k_2} Sc_G^{k_3} \quad \text{Eq V. 9}$$

Les caractéristiques physico-chimiques de la phase gazeuse n'ont pas été modifiées dans ce travail, par conséquent, l'influence du nombre de Schmidt sur le transfert de matière n'a pas été évaluée. D'après les corrélations classiques (Chapitre III), l'exposant de Sc_G est compris entre 0,33 et 0,5 avec généralement un nombre de Schmidt allant de 0,6 à 2,5. Dans le cas du PCE à 30°C et sous 1 bar, le nombre de Schmidt, côté gaz est de 2,05, il s'inclut donc parfaitement dans la gamme habituelle.

Récemment Dudukovic et *al.* (1996) ont démontré qu'en attribuant une valeur de 0,5 à l'exposant associé au Sc_G au lieu de 0,44, l'erreur relative des mesures expérimentales de Gilliland et Sherwood (1934) ainsi que Barnet et Kobe (1941) est réduite de 10,41%.

Dans notre étude, nous avons attribuée la puissance de 0,5 au nombre de Schmidt, bien qu'il soit maintenu constant.

L'influence du nombre de Reynolds liquide n'a pas été pris en compte dans l'expression V.9.

VI.2 Résultats

Le nombre de Sherwood est représenté en fonction du nombre de Reynolds pour les cinq épaisseurs de veine gazeuse considérées (Figure V. 41).

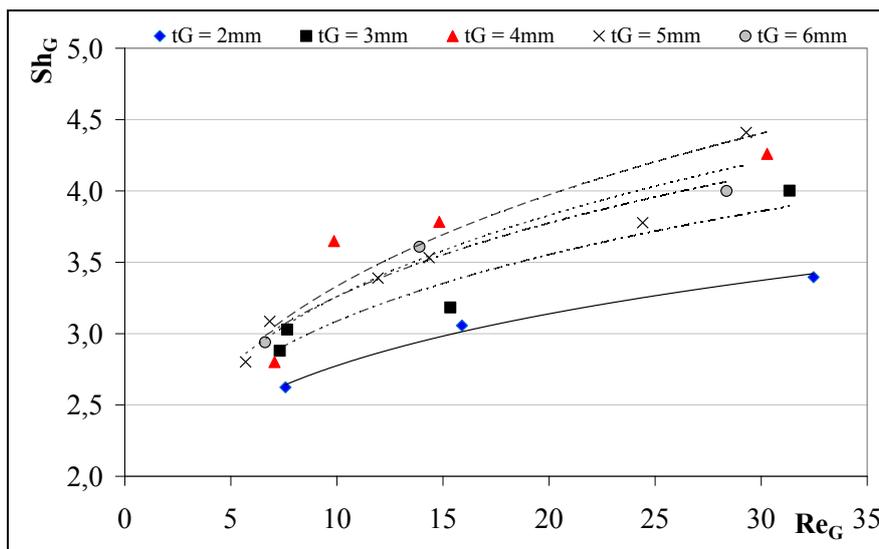


Figure V. 41 : Evolution du nombre de Sherwood expérimental en fonction du nombre de Reynolds de la phase gazeuse pour différentes épaisseurs de la veine gazeuse

Les courbes obtenues évoluent d'une manière quasi-parallèle. Comme prévu le nombre de Sherwood augmente avec le nombre de Reynolds suite à une élévation du débit du gaz. En revanche, il diminue lorsque l'épaisseur de la veine de gaz est réduite. Une diminution de t_G est accompagnée simultanément d'une vitesse de transfert plus rapide et d'un diamètre hydraulique plus faible. Compte tenu de l'expression de $Sh_G = K_G d_{hyd,G} / D_G$, la variation de $d_{hyd,G}$ domine celle de K_G .

Le regroupement des cinq courbes par une même corrélation est effectué suite à une régression multiple ajustée selon la méthode des moindres carrés à partir des points expérimentaux dont le nombre est désigné par N . La somme des différences des carrés des écarts ainsi que l'erreur relative moyenne sont calculées respectivement à partir des expressions suivantes :

$$\text{Somme des différences des carrés des écarts} = \sum_{i=1}^N |Sh_{G,expi} - Sh_{G,corr,i}|^2 \quad \text{Eq V. 10}$$

$$\text{Erreur relative moyenne} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Sh_{G,expi} - Sh_{G,corr,i}}{Sh_{G,expi}} \right| \times 100 \quad \text{Eq V. 11}$$

Dans un premier temps, l'épaisseur de la veine gazeuse n'est pas intégrée dans la corrélation et la régression donne:

$$Sh_G = 1,32 Re_G^{0,22} Sc_G^{0,5} \quad \text{Eq V. 12}$$

Le modèle est déterminé en minimisant la somme des différences des carrés des écarts par le solveur d'EXCEL (Microsoft Office®). Cette somme est égale à 2,2 et l'erreur relative moyenne est estimée à 7%.

Comme cela a été montré, le transfert de matière dépend fortement de l'épaisseur de la veine gazeuse. Afin de faire apparaître l'effet de t_G et de visualiser la relation entre ce paramètre géométrique et le coefficient de transfert, le terme t_G/Z est introduit dans la l'expression V.12. Celle-ci devient alors :

$$Sh_G = 2,04 Re_G^{0,23} Sc_G^{0,5} \left(\frac{t_G}{Z} \right)^{0,17} \quad \text{Eq V. 13}$$

Cette deuxième corrélation est partielle étant donné que la hauteur du microprocédé, Z , a conservé une valeur fixe de 6cm. L'introduction du rapport t_G/Z a permis d'affiner la corrélation. En effet la somme des différences des carrés est réduite de 39% et devient égale à 1,3, et l'erreur relative diminue également de 7% à 5,5%.

Les paramètres de validité de l'expression V.13 sont récapitulés dans le tableau V. 12.

Variables de régression		Conditions expérimentales		
Re_G	t_G (mm)	T (°C)	P (Pa)	Re_L
4–32	2–6	30	101325	$2,02 \cdot 10^{-2} \pm 0,04 \cdot 10^{-2}$

Tableau V. 12 : Conditions opératoires de la régression

VI.2.1 Validité de la corrélation

La figure V. 42 montre le nombre de Sherwood corrélé en fonction du nombre de Sherwood calculé à partir des expériences représentées par des croix. La dispersion des points autour de la droite d'équation $Sh_{G,corr} = Sh_{G,exp}$ est assez faible. Ce qui indique que le modèle déterminé concorde bien avec l'expérience.

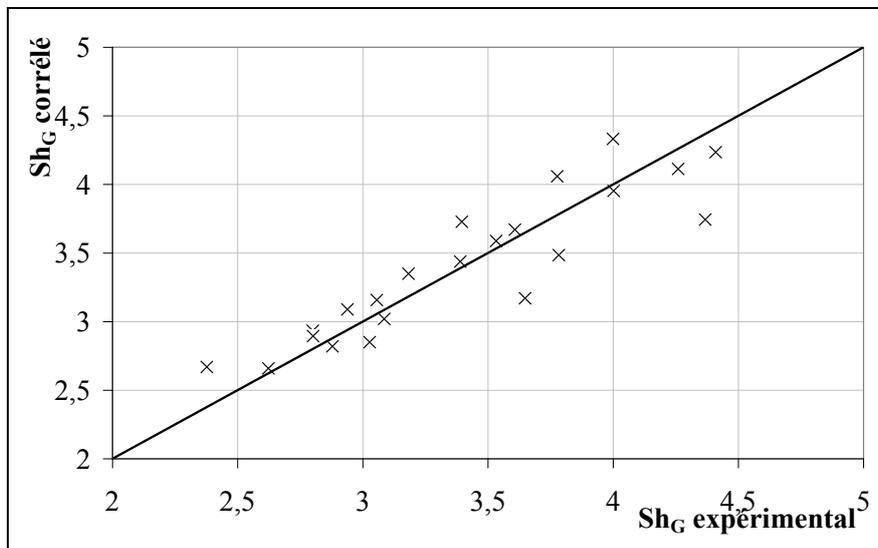


Figure V. 42 : Comparaison entre les données expérimentales et corrélées du transfert de matière, côté gaz, dans le microabsorbeur à film tombant

VI.2.2 Comparaison avec les corrélations des procédés macroscopiques

Le modèle de transfert de matière établi est comparé en premier lieu à des modèles couramment pris comme référence notamment l'expression de Gilliland et Sherwood. Ces modèles ont été calculés pour des procédés de grandes tailles, fonctionnant en régime turbulent. Pour situer le microabsorbeur par rapport à ces procédés, les corrélations classiques ont été extrapolées à un régime laminaire. En effet la gamme de Re_G considérée varie entre 4 et 32.

Etant donné que seule la corrélation déterminée lors de ce travail fait apparaître l'épaisseur de la veine gazeuse, pour faciliter les comparaisons, la valeur de t_G est fixée à 6 mm.

La comparaison s'appuie essentiellement sur l'observation de l'évolution de Sh_G en fonction de Re_G pour les corrélations de Gilliland et Sherwood (1934), Morris et Jackson (1953), Johnson et Crynes (1974), Dudukovic *et al.* (1996), et Akanksha *et al.* (2008) (Figure V. 43). Ces corrélations sont rappelées dans le tableau V. 13.

Auteurs	Corrélation
Gilliland et Sherwood (1934)	$Sh_G = 0,023 Re_G^{0,83} Sc_G^{0,44}$
Morris et Jackson (1953)	$Sh_G = 0,04 Re_G^{0,75} Sc_G^{0,5}$
Johnson et Crynes (1974)	$Sh_G = 0,046 Re_{Gr}^{0,83} Sc_G^{0,44}$
Dudukovic <i>et al.</i> (1996)	$Sh_G = 0,0318 Re_G^{0,79} Sc_G^{0,5}$
Akanksha <i>et al.</i> (2008)	$Sh_G = 0,0387 Re_G^{0,66} Re_L^{0,115} Sc_G^{0,5}$

Tableau V. 13 : Corrélations établies pour des systèmes à films tombant de grandes tailles

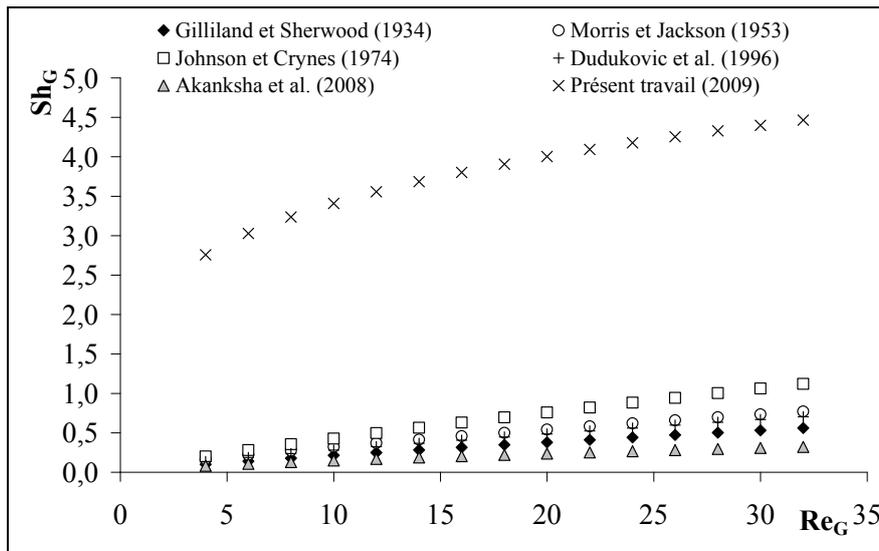


Figure V. 43 : Comparaison de la corrélation établie pour le microabsorbeur à film tombant et des corrélations déterminées pour des systèmes à film tombant de grandes tailles

D'après cette figure, les cinq courbes relatives aux systèmes de grandes tailles sont très proches et se situent nettement en dessous de la courbe représentant le transfert dans le microabsorbeur. Les relations empiriques déterminées pour les colonnes à film tombant de grandes dimensions sous-estiment largement le transfert de matière dans le microabsorbeur. Ces résultats démontrent une grande différence du comportement du procédé microstructuré par rapport aux systèmes conventionnels.

D'ailleurs, en examinant l'équation V.13, la relation de Sh_G avec $Re_G^{0,232}$ dans le microabsorbeur est beaucoup moins prononcée que celle rencontrées habituellement. En effet, la plupart des systèmes étudiés auparavant montrent une forte dépendance du transfert de matière avec l'hydrodynamique de la phase gazeuse (cf. Annexe E.18). La puissance de Re_G est généralement comprise entre 0,4 et 1,05 avec une valeur prédominante aux alentours de 0,8. De plus le coefficient multiplicateur k_1 est nettement supérieur dans le cas du microabsorbeur.

Ces conclusions sont appuyées par les valeurs des écarts entre le modèle calculé et les modèles traditionnels (Annexe E.19). Les écarts sont très importants, en particulier pour les faibles nombre de Reynolds où ils atteignent plus de 90%. Le modèle de Johnson et Crynes s'approche relativement le plus du procédé microstructuré, ainsi l'écart passe de 93% à 75%, soit une diminution de 19% lorsque Re_G est multiplié par huit. Ceci en raison du coefficient k_1 , plus élevé comparé aux autres modèles.

Ces divergences entre les deux types de procédés proviennent d'une part d'une grande différence entre les conditions opératoires, en particulier les débits de gaz et de liquide mis en contact, et d'autre part d'une géométrie très différente.

Les colonnes à film traditionnelles ayant des dimensions assez grandes (Hauteur de quelques dizaines à quelques centaines de cm) sont capables de traiter des débits de gaz élevés impliquant des régimes d'écoulements turbulents. Ces derniers assurent un bon mélangeage au sein de la phase gazeuse, ce qui contribue à élever le coefficient de transfert de matière lorsque le nombre de Reynolds augmente.

En revanche, au sein du microabsorbeur à film tombant, les régimes sont plutôt du type laminaire lisse ($q_L < 0,06$ L/h, $q_G < 0,06$ Nm³/h) conditionnés par une géométrie de petites dimensions ($Z = 6$ cm). Ces conditions ne favorise pas le mélangeage dans les phases, ce qui pourrait expliquer les faibles valeurs de K_G comparé à celles obtenus dans les régimes turbulents.

VI.2.3 Comparaison avec les corrélation du microréacteur de l'IMM

Les études d'Obein (2006) et de Schuster *et al.* (2008) sur le microréacteur à film tombant de l'IMM sont d'un grand intérêt dans le cadre de ce travail, puisqu'elles permettent une comparaison avec un procédé de géométrie très voisine. Les deux corrélation correspondantes aux deux modèles sont rappelées dans le tableau V. 14.

Auteurs	Corrélation	Domaine de validité (Re_G)
Obein (2006)	$Sh_G = 0,37 Re_G^{0,84} Sc_G^{0,33}$	34-94
Schuster <i>et al.</i> (2008)	$Sh_G = 4,698 Re_{G,rel}^{-0,0276}$	0-30

Tableau V. 14 : Corrélations établies pour le microréacteur à film tombant de l'IMM

Dans la figure V. 44, le nombre de Sherwood, côté gaz, est tracé en fonction de Re_G pour les deux modèles cités ci-dessus ainsi que celui calculé dans ce travail. La corrélation d'Obein est extrapolée à des nombres de Reynolds gazeux situés entre 4 et 32. Les écarts entre les modèles sont donnés dans l'annexe E.20.

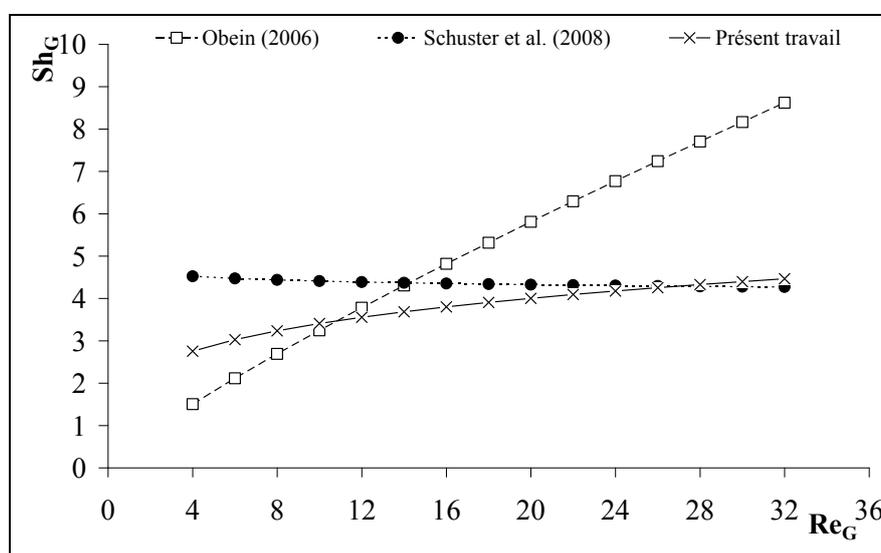


Figure V. 44 : Comparaison de la corrélation établie pour le microabsorbeur à film tombant et des corrélations déterminées pour le microabsorbeur à film tombant de l'IMM

D'après la figure V. 44, les valeurs de Sherwood, calculées à partir des corrélations d'Obein et de Schuster sont du même ordre de grandeurs que celles du microabsorbeur à film tombant. Ceci est dû à des coefficients multiplicateurs, k_1 , assez élevés comparé à ceux trouvés pour les procédés macroscopiques.

➤ *Comparaison avec le modèle d'Obein (2006)*

La confrontation des résultats du microabsorbeur à film tombant avec ceux obtenus par Obein montre globalement des écarts importants entre les deux modèles, notamment pour les nombres de Reynolds très faibles et ceux relativement élevés.

Aux faibles Re_G ($Re_G \leq 6$), le modèle d'Obein sous-estime le transfert de matière dans le microabsorbeur. Cette sous-estimation s'élève à 46% pour $Re_G = 4$. Plus le nombre de Reynolds augmente, plus cet écart diminue jusqu'au croisement des deux courbes à $Re_G = 11$. Lorsque Re_G augmente d'avantage ($Re_G > 12$), les deux courbes divergent, et le modèle d'Obein prévoit un transfert de matière beaucoup plus élevé que celui qui a lieu dans le microabsorbeur. Pour $Re_G = 32$, l'écart est maximal, il atteint 93%.

Cette disparité entre deux procédés si proches et fonctionnant dans des conditions comparables est surprenante. Mais peut s'expliquer d'une part par l'emploi de débits de gaz plus élevés par Obein ($500 \leq q_G \leq 1500$ NmL/min), ce qui favorise le mélange radial et contribue de ce fait à une valeur plus élevée du coefficient de transfert global ; et d'autre part par certaines différences géométriques (orientation des distributeurs des gaz, le système d'étanchéité du liquide, la technique d'usinage des microcanaux et leurs états de surface, etc.) à première vue insignifiantes, mais dans le cas des systèmes microstructurés, capables d'engendrer de grandes dissimilitudes de performances.

➤ *Comparaison avec le modèle de Schuster et al. (2008)*

Dans le domaine de Re_G étudié ($4 \leq Re_G \leq 32$), les nombres de Sherwood calculés par le modèle de Schuster sont pratiquement constants en fonction de Re_G en raison de la très faible corrélation entre Sh_G et Re_G ($k_2 = -0,0276$). Les valeurs de Sh_G sont comprises entre 4,3 et 4,5. Elles tendent vers une valeur limite caractéristique d'un écoulement laminaire établi dans un tube (Schuster *et al.*, 2008).

La comparaison avec notre modèle montre que le modèle de Schuster surestime largement le transfert de matière pour les faibles Re_G (Figure V. 44). Au fur et à mesure que Re_G croît, le transfert de matière dans le microabsorbeur s'améliore conduisant à des nombre de Sherwood plus grands. Les écarts entre les deux modèles diminuent de 64% à 1%.

À partir de $Re_G = 22$, les deux courbes se rejoignent et se stabilisent aux alentours de $Sh_G = 4,5$, valeur très proche de la valeur limite mentionnée ci-dessus. La superposition des deux courbes à $Re_G = 22$ est due à l'emploi des nombres de Reynolds du même ordre.

Dans le domaine de Re_G étudié, en régime laminaire faible, on aboutit dans le cas du présent travail et de la corrélation de Schuster à une valeur de Sh_G quasi-indépendante de Reynolds. Les valeurs sont très proches des valeurs théoriques du film lisse pour laquelle $Sh_G = 4,66$.

➤ *Représentation des trois modèles dans leurs domaines de validité*

Si on trace chacune des corrélations dans son domaine de validité relatif au nombre de Reynolds, côté gaz, nous obtenons les courbes représentées sur la figure V. 45.

La loi en puissance mettant en relation Sh_G en fonction de $Re_G^{0,84}$ calculée par Obein se rapproche des systèmes à film tombant macroscopiques turbulents. L'auteur a attribué cette similitude aux effets de jets survenant à l'entrée du microréacteur à Re_G élevés ($Re_G > 37$) et qui permettent d'améliorer le transfert de matière. Cette corrélation caractérise probablement un régime laminaire ondulé dans le microréacteur à film tombant. D'autant plus qu'elle a été déterminée pour des Re_G relativement élevés ($34 \leq Re_G \leq 94$).

Par comparaison, le faible exposant associé au nombre de Reynolds obtenu pour le microabsorbeur ($Re_G^{0,232}$) et celui calculé par Schuster ($Re_G^{-0,0276}$) indique l'absence des effets de jet responsables d'un transfert intensifié pour les faibles nombres de Reynolds ($Re_G \leq 32$). Ces corrélations caractérisent alors le régime laminaire lisse dans le microprocédé.

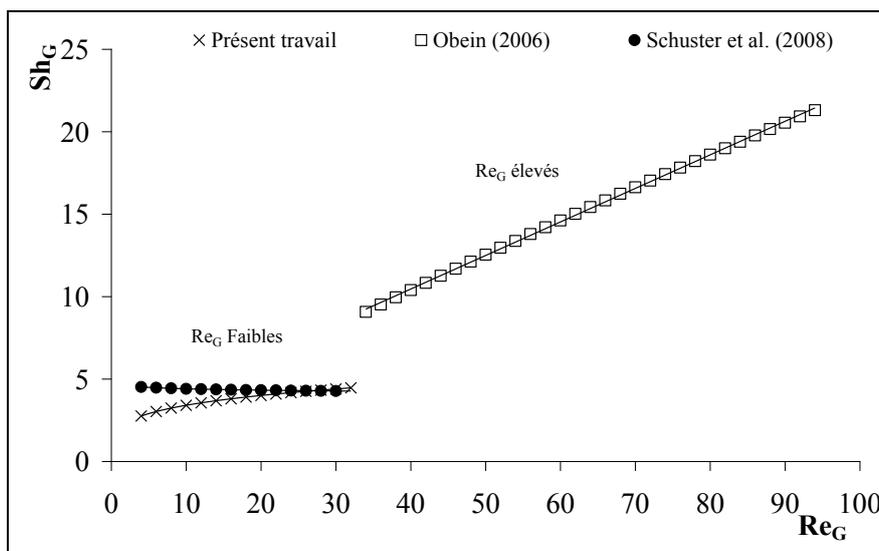


Figure V. 45 : Evolution de Sh_G en fonction de Re_G pour les trois corrélations tracées dans leurs domaines de validité

VII. Comparaison du MFT avec une colonne à garnissages

La microstructuration des procédés n'est intéressante que si elle procure certains avantages par rapport aux procédés classiques. Ces avantages sont liés essentiellement aux performances, à l'aspect économique, à la compacité du procédé et à la sécurité. Il devient important de situer l'aptitude des microprocédés par rapport aux procédés usuels.

Jähnisch *et al.* (2000) ont mis en œuvre la fluoration directe du toluène par le fluor élémentaire dans le microréacteur à film tombant standard de l'IMM et dans une colonne à bulle de laboratoire prise comme référence, dans le but d'évaluer les performances du procédé microstructuré. Les résultats révèlent que les rendements obtenus avec ce dernier dépassent largement ceux de la colonne et peuvent être multipliés par 2 ou 3. De plus, le procédé microstructuré a montré une meilleure efficacité à contrôler la température de la réaction ainsi que le transfert de matière et a permis l'utilisation de réactifs plus concentrés en raison des faibles quantités employées.

Dans le même principe, le microabsorbeur à film tombant est comparé à une colonne à garnissages structurés de type Sulzer EX® ayant servi dans un travail expérimental mettant en œuvre le même système air/PCE/DEHA (Hadjoudj, 2004).

Les conditions opératoires ainsi que les caractéristiques géométriques de la colonne à garnissages et du MFT sont résumées dans le tableau V. 15.

Colonne à garnissages structurés (Hadjoudj, 2004)	Microabsorbeur à film tombant (MFT)
<ul style="list-style-type: none"> • $\varnothing_{\text{colonne}} = 0,054 \text{ m}$, $Z = 1 \text{ m}$ • Aire spécifique = 492 m^{-1} • $u_L = 0,006 - 0,062 \text{ m/s}$ • $u_G = 0,091 - 0,303 \text{ m/s}$ • $C_E^{PCE} = 9 - 21 \text{ g/Nm}^3$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $w_p = 0,0257 \text{ m}$, $Z = 0,06 \text{ m}$ • Aire spécifique = $140 - 402 \text{ m}^{-1}$ • $u_L = 0,00081 - 0,0058 \text{ m/s}$ • $u_G = 0,0085 - 0,14 \text{ m/s}$ • $C_E^{PCE} = 23 - 46 \text{ g/Nm}^3$

Tableau V. 15 : Conditions opératoires et caractéristiques géométriques de la colonne à garnissages et du microabsorbeur à film tombant

D'après ce tableau, il est clair qu'une comparaison objective entre les deux systèmes est difficile, étant donné que les conditions opératoires sont très différentes. Par ailleurs les paramètres de fonctionnement de la colonne à garnissages n'ont pas été optimisés.

La confrontation entre les deux procédés reste néanmoins intéressante car elle permet de situer les performances du microprocédé par rapport à un procédé de laboratoire conventionnel. Les résultats relatifs à la colonne à garnissages sont présentées en annexe E.21 et sont comparés à ceux obtenus pour le MFT lors de la détermination de l'effet de la vitesse du liquide et gaz sur le transfert de matière pour la plaque 1 pour $t_G = 6 \text{ mm}$ et ceux obtenus pour la veine gazeuse $t_G = 2 \text{ mm}$ (Annexe E.6, E.10 et E.11).

VII.1 Efficacité d'absorption

La figure V. 46 regroupe les efficacités de la colonne à garnissages et celles du MFT en fonction du facteur d'absorption, r .

Globalement les efficacités d'élimination du PCE obtenues avec le MFT sont du même ordre que celles de la colonne, en particulier pour les faibles débits de gaz ($q_G \leq 1,27 \cdot 10^{-2} \text{m}^3/\text{h}$), c'est-à-dire des facteurs d'absorption relativement élevés. Ces derniers restent toutefois beaucoup plus faibles que ceux employés dans la colonne à garnissages.

Dans la zone des plus hautes efficacités ($E_G \geq 95\%$), un point de fonctionnement du MFT, pour $t_G = 2\text{mm}$, se distingue avec une efficacité avoisinant les 97% obtenue à un faible facteur d'absorption, $r = 5$. Cette même efficacité, bien qu'atteinte pour la colonne à garnissages, nécessite des facteurs d'absorption supérieurs à 200. Ceci est une indication sur l'aspect économique du MFT vis-à-vis du solvant d'absorption comparé au procédé conventionnel.

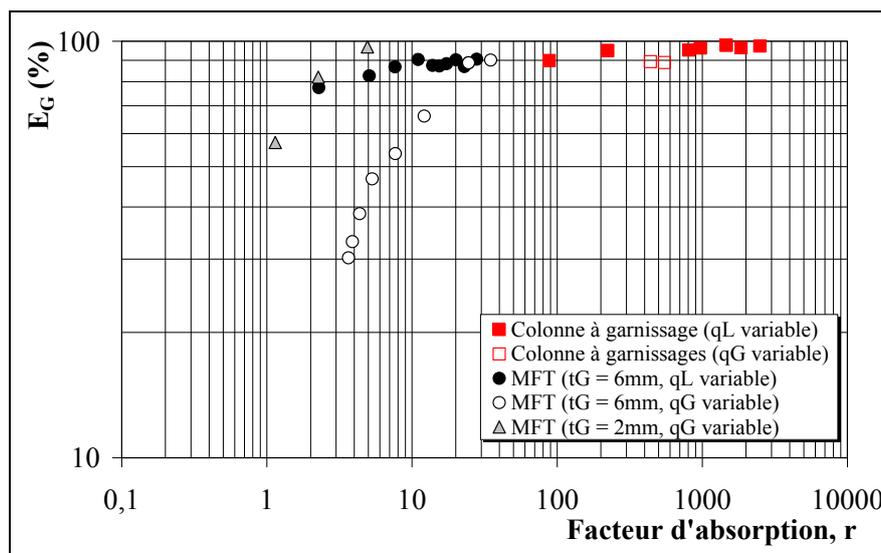


Figure V. 46 : Evolution de l'efficacité d'absorption en fonction du facteur d'absorption, r pour les deux procédés

VII.2 Coefficient de transfert de matière volumique, côté gaz

La représentation des coefficients de transfert volumique, côté gaz, avec le facteur d'absorption pour les deux procédés est illustrée sur la figure V. 47.

Les vitesses de transfert de matière dans le MFT sont comparables à celles déterminées dans la colonne à garnissages. Pour l'ensemble des expériences menées sur le procédé

microstructuré avec toutes les plaques, la gamme de $K_G a$ comprise entre 0,06 et 2,9 s^{-1} est plus large que celle obtenue pour la colonne à garnissages ($0,29 < K_G a_{eff} < 0,74 s^{-1}$).

Dans certaines conditions, les vitesses de transfert sont nettement moins importantes dans le MFT surtout pour les très faibles débits de gaz. Dans d'autres, elles sont beaucoup plus rapides. Notamment pour les faibles épaisseurs de la veine gazeuse ($t_G = 2mm$) et à débit de gaz relativement élevé. Le coefficient de transfert volumique peut augmenter jusqu'à trois fois plus que dans la colonne à garnissages. Ce résultat confirme les prédictions de Claudel *et al.* (2005) concernant l'intensification du transfert de matière du microréacteur à film tombant par rapport à une colonne à garnissages structurés, en réduisant l'épaisseur de la veine gazeuse.

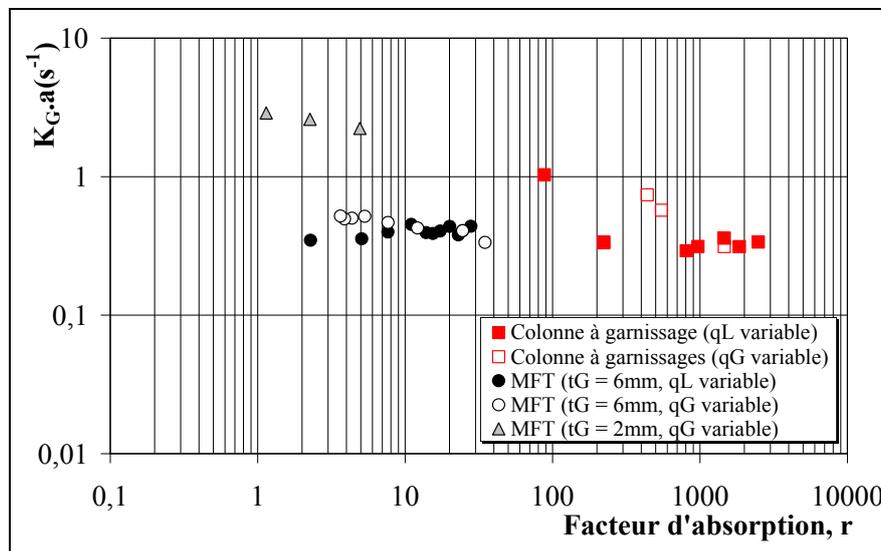


Figure V. 47 : Evolution du coefficient de transfert global volumique en fonction du facteur d'absorption, r pour les deux procédés

VIII. Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'une étude expérimentale du transfert de matière du côté de la phase gazeuse, dans le cas d'une absorption physique d'un COV halogéné par un liquide dans le microabsorbeur à film tombant. Les résultats obtenus ont permis de :

- Déterminer les paramètres influents sur le transfert de matière dans le cas d'un système commandé par la phase gazeuse. Les principaux paramètres mis en évidence pour diminuer la résistance au sein du gaz sont : une vitesse de gaz assez importante, une épaisseur de la veine de gaz minimale et des distributeurs de gaz inclinés assurant une alimentation plus uniforme. Une des priorités de ce procédé réside dans une limitation de la quantité de liquide utilisée pour des raisons économiques et

environnementales. Une microstructuration réfléchie du film liquide, obéissant à un faible rapport w_c/d_c permet une réduction de la quantité de liquide employée.

- Calculer une corrélation décrivant le transfert de matière dans le MFT en fonction du nombre de Reynolds gazeux et l'épaisseur de la veine gazeuse. Sur la base de cette relation, exprimée par $Sh_G = 2,04 Re_G^{0,232} Sc_G^{0,5} \left(t_G/Z \right)^{0,165}$, la prédiction du transfert de matière dans une unité industrielle de traitement de COV peut être envisagée et un premier dimensionnement sera effectué selon le principe du *numbering-up* (Chapitre VII).
- Comparer les performances du MFT pour le même système air/COV/Solvant à celles d'une colonne à garnissages structurés, procédé classique couramment utilisé en absorption gaz/liquide. Il en découle une similitude entre les performances des deux techniques avec toutefois un gain significatif en solvant d'absorption dans le cas du microabsorbeur à film tombant.

CHAPITRE VI : SIMULATION DU
TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LE
MICROABSORBEUR À FILM TOMBANT

I. Introduction

La simulation du transfert de matière gaz/liquide dans le microabsorbeur à film tombant fait l'objet de ce chapitre. En plus de prédire les performances du procédé miniaturisé en fonction de sa géométrie et des conditions opératoires, la simulation permet de représenter les profils de concentrations du PCE dans les deux phases circulant à contre-courant. L'intérêt de ce travail est de mieux comprendre et mieux situer les mécanismes fondamentaux qui régissent le transfert de matière gaz/liquide dans les différentes zones du microprocédé afin :

- d'apporter plus d'explications aux résultats expérimentaux obtenus précédemment et approfondir les interprétations,
- d'éclaircir certains comportements du système,
- de valider les modèles d'écoulements adoptés.

Ce chapitre constitue donc un complément du chapitre V. Il se subdivise en deux parties principales. La première est une description détaillée du modèle et des hypothèses adoptées permettant d'apporter de simplifier les calculs. Ce modèle a été construit par Monnier *et al.*, (2005). Dans ce travail, il va être adapté et utilisé pour notre procédé.

La deuxième partie présente les résultats des simulations effectuées. Dans un premier temps, les profils de concentrations sont tracés et discutés. Ensuite, la validité du modèle est examinée en comparant les simulations avec les expériences.

II. Construction du modèle à deux dimensions

II.1 Domaine d'étude et hypothèses de calculs

Nous allons nous intéresser au transfert de matière gaz/liquide au niveau d'un seul microcanal schématisé par la figure VI.1.

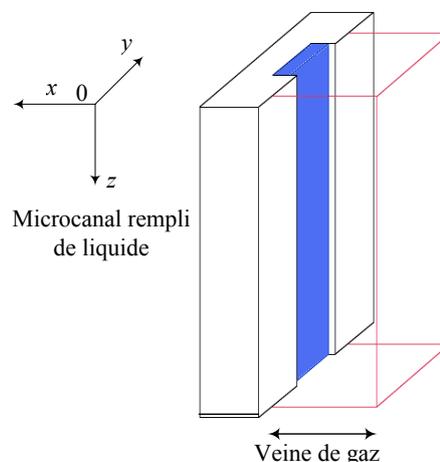


Figure VI. 1 : Schéma d'un microcanal

Les hypothèses permettant de simplifier les calculs du transfert de matière pour l'absorption du PCE par le DEHA liquide sont rappelés :

- Les écoulements du gaz et du liquide sont établis,
- Les régimes d'écoulement du gaz et du liquide sont représentés par le modèle *piston*-dispersion. Ainsi la diffusion axiale est prise en compte dans le transfert de matière,
- L'absorption est isotherme, elle se déroule à 303K sous pression atmosphérique ; aucun dégagement de chaleur d'absorption n'a lieu,
- La phase liquide et la phase gazeuse sont suffisamment diluées pour considérer les fractions molaires (x et y) égales aux rapports molaires en PCE (X et Y),
- L'équilibre gaz/liquide obéit à la loi de Henry : $Y^* = \alpha X$,
- L'air n'est pas soluble dans le DEHA,
- La résistance globale au transfert est localisée dans la phase gazeuse. Le coefficient de transfert de matière global, côté gaz est ainsi égal au coefficient de transfert de matière local : $K_G \approx k_G$ (cf. chapitre III),
- Aucune résistance au transfert n'est considérée au niveau de l'interface gaz/liquide,
- Les propriétés du mélange gazeux Air/PCE et du mélange liquide DEHA/PCE sont respectivement ceux de l'air pur et du DEHA pur en raison des faibles concentrations du PCE dans les deux phases. Les propriétés de l'air et du DEHA ainsi que les coefficients de diffusion sont donnés dans le chapitre IV, tableau IV.1.

II.2 Bilans de matière

La modélisation de l'absorption gaz/liquide consiste à exprimer les équations de la conservation de la matière en fonction des variables de l'espace (x, y, z). L'écoulement diphasique gaz/liquide au sein d'un microcanal est schématisé dans la figure VI. 2. Seul le plan $0xz$ représentant l'écoulement radial et axial du liquide et du gaz est considéré.

Le transfert de matière dans ce plan s'effectue :

- par diffusion selon les axes $0x$ et $0z$. En plus de la dispersion radiale, la dispersion axiale est prise en compte,

et

- par convection selon l'axe $0z$.

La convection radiale, selon $0x$, est négligée vu la faible quantité de PCE absorbée. Quant au transfert de matière transversal (dans la direction $0y$), il est considéré comme négligeable et la concentration en PCE est supposée uniforme.

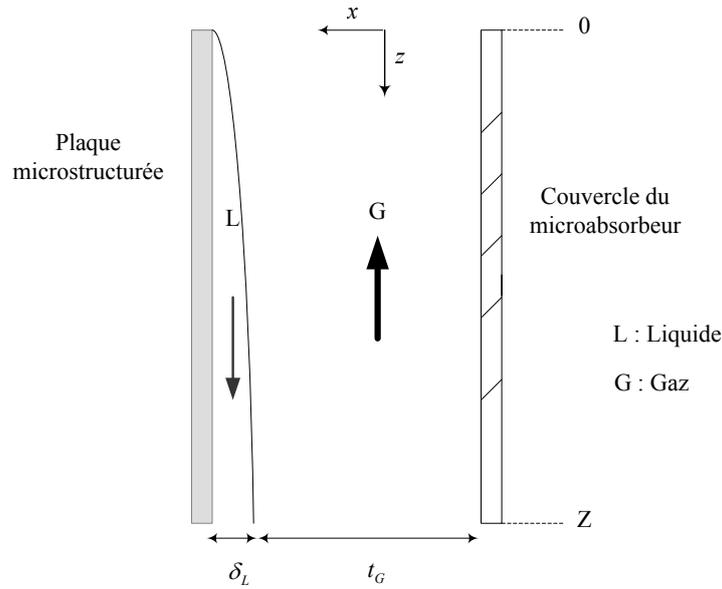


Figure VI. 2 : Schéma de l'écoulement gaz/liquide dans le microabsorbeur à film tombant

En régime stationnaire et en absence de réaction chimique, la conservation de la matière s'écrit : *Entrées = Sorties*.

Les flux de matières échangés diffèrent selon les zones du microcontacteur, ainsi on distingue cinq zones pour chaque phase : le sein de la phase, l'interface gaz/liquide, l'entrée du fluide, la sortie du fluide et la paroi.

Dans ce qui suit les équations de transfert de matière dans les deux phases sont données pour les cinq zones du microabsorbeur. Dans ces équations, les concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse sont exprimées en termes de rapport molaire, notés respectivement par X et Y .

Au niveau de l'interface gaz/liquide, le calcul du transfert de matière requiert la connaissance du coefficient de transfert global, K_G . Ce dernier est déterminé grâce à la corrélation empirique, établie dans le chapitre V (cf Chapitre V, Paragraphe VI.2).

II.2.1 Transfert au sein du film liquide tombant

Dans le cas d'un écoulement d'un film liquide mince, par gravité, sur un support plan, le transfert de matière dans le liquide, d'un soluté gazeux contenu dans une phase gazeuse circulant à contre courant, est exprimé par l'équation de la conservation de la matière au sein du liquide :

$$u_L(x) \frac{\partial X}{\partial z} = D_L \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) \quad \text{Eq VI. 1}$$

Le profil de vitesse du film liquide a été développé précédemment dans le chapitre III, paragraphe II.2 :

$$u_L(x) = \frac{\rho_L g \delta_L^2 \cos \beta}{2\mu_L} \left(1 - \frac{x^2}{\delta_L^2} \right) \quad \text{Eq VI. 2}$$

L'établissement de l'équation de la conservation de la matière donnée ci-dessus (Eq VI.1) est détaillé dans l'annexe F.1. Il est à préciser que cette équation comprend un terme supplémentaire comparé à l'équation habituelle. Il s'agit de l'expression de transfert par diffusion axiale exprimant le phénomène de rétro-mélange $\left(D_L \left(\frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) \right)$.

II.2.2 Conditions aux limites dans le film liquide

- À la paroi

À la paroi du support microstructuré, la vitesse du liquide est supposée nulle, ce qui implique l'absence de transport convectif :

$$\forall 0 \leq z \leq Z, \text{ à } x = \delta_L, u_L = 0 \quad \text{Eq VI. 3}$$

Le transfert diffusionnel dans la direction des x est invariable :

$$\forall 0 \leq z \leq Z, \text{ à } x = \delta_L, D_L \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = 0 \quad \text{Eq VI. 4}$$

- À l'entrée du microabsorbeur

En haut du microabsorbeur, le liquide à l'entrée est pur. Sa concentration en PCE est alors nulle :

$$\forall 0 \leq x \leq \delta_L, \text{ à } z = 0, X = X_E = 0 \quad \text{Eq VI. 5}$$

- En sortie du microabsorbeur

En bas du microabsorbeur, on considère qu'il n'y a plus d'échange de matière entre le liquide sortant et le gaz entrant. La concentration en PCE du liquide en sortie ne varie plus :

$$\forall 0 \leq x \leq \delta_L, \text{ à } z = Z, \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq VI. 6}$$

II.2.3 Transfert interfacial, côté liquide

Le transfert interfacial s'effectue dans la direction $0x$, de la phase gazeuse vers la phase liquide. Le flux transféré s'exprime par :

$$\phi = \frac{\rho_{air}}{M_{air}} K_G (Y - \alpha X) \quad \text{Eq VI. 7}$$

$$\text{Avec : } K_G = 2,04 Re_G^{0,232} Sc_G^{0,5} \left(\frac{t_G}{Z} \right)^{0,165} \left(\frac{D_G}{d_{hyd.G}} \right) \quad \text{Eq VI. 8}$$

II.2.4 Transfert au sein de la phase gazeuse

Le gaz circule dans la veine gazeuse limitée par le couvercle du microabsorbeur et l'interface gaz/liquide. L'équation de conservation de la matière au sein du gaz est établie en prenant en compte les mêmes hypothèses considérées pour le liquide (cf. Annexe F.1). Elle s'écrit :

$$u_G(x) \frac{\partial Y}{\partial z} = D_G \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \right) \quad \text{Eq VI. 9}$$

La détermination du profil de la vitesse de la phase gazeuse est expliquée dans le chapitre III, paragraphe IV.2. Rappelons l'expression de $u_G(x)$:

$$\frac{u_G(x)}{\langle u_G \rangle} = \frac{3}{2} \left[1 - \left(\frac{x}{t_G/2} \right)^2 \right] \quad \text{Eq VI. 10}$$

II.2.5 Conditions aux limites dans le film gazeux

- À la paroi du couvercle du microabsorbeur

La vitesse du gaz est supposée nulle au contact de la paroi.

$$\forall 0 \leq z \leq Z, \text{ à } x = \delta_L + t_G, u_G = 0 \quad \text{Eq VI. 11}$$

Le transfert diffusionnel dans la direction des x est invariable :

$$\forall 0 \leq z \leq Z, \text{ à } x = \delta_L + t_G, \frac{\partial Y}{\partial x} = 0 \quad \text{Eq VI. 12}$$

- À l'entrée du microabsorbeur

L'air entrant en bas du microabsorbeur est chargé en PCE :

$$\forall 0 \leq x \leq t_G, \text{ à } z = Z, Y = Y_E \quad \text{Eq VI. 13}$$

- En sortie du microabsorbeur

En haut du microabsorbeur :

$$\forall 0 \leq x \leq t_G, \text{ à } z = 0, \frac{\partial Y}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq VI. 14}$$

II.2.6 Transfert interfacial, côté gaz

Le flux de matière transféré du gaz vers le liquide au niveau de l'interface est exprimé par :

$$\phi = K_G \frac{\rho_{air}}{M_{air}} (Y - \alpha X) \quad \text{Eq VI. 15}$$

II.3 Méthode de résolution

La simulation de l'absorption dans le microabsorbeur à film tombant est basée sur la méthode des volumes finis, utilisée pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles. La résolution est effectuée d'une manière rapprochée sur un maillage. Ce dernier consiste à discrétiser le domaine d'étude en petits volumes appelés volumes finis (en 3D, des surfaces en 2D, des segments en 1D). Dans chaque volume, le flux entrant est égal au flux sortant du volume adjacent, les méthodes des volumes finis sont conservatrices. Pour cela elles sont appropriées pour résoudre les lois de conservation comme c'est le cas pour cette étude.

Le plan $0xz$ (Figure VI. 2) est découpé en mailles identiques carrés. Au niveau de chaque maille, les équations de la conservation de la quantité de mouvement et celles de la conservation de la matière établies sont résolues pour calculer le rapport molaire du PCE.

Le maillage et la résolution du modèle bidimensionnelle sont effectués grâce au logiciel de calculs MATLAB®.

II.4 Calculs des concentrations de sortie du COV

La simulation du transfert de matière gaz/liquide va fournir les performances du système en calculant les rapports molaires de sortie du PCE dans la phase gazeuse (Y_S) et liquide (X_S) dans un seul microcanal. Ces deux paramètres sont obtenus par le calcul de la moyenne des rapports molaires déterminés respectivement dans les mailles situées en sortie du gaz (en haut de la veine de gaz) et dans les mailles situées en sortie du liquide (en bas du microcanal), pondérée par le débit spécifique. Les expressions de Y_S et X_S pour un seul microcanal s'écrivent :

$$Y_S = \frac{\sum_{j=1}^{MG} u_{G,j} Y_j}{\sum_{j=1}^{MG} u_{G,j}} \quad \text{Eq VI. 16}$$

$$X_S = \frac{\sum_{j=1}^M u_{L,j} X_j}{\sum_{j=1}^M u_{L,j}} \quad \text{Eq VI. 17}$$

MG et M sont respectivement le nombre de mailles dans la phase gazeuse et liquide.

Pour estimer l'efficacité d'appauvrissement du gaz, E_G , nous avons besoin de calculer le rapport molaire du PCE en sortie du gaz, obtenu pour l'ensemble du procédé. Pour cela, nous

supposons que le transfert de matière a lieu entre le gaz circulant en face des microcanaux et le liquide tombant, mais également entre le gaz circulant en face des espacements (séparation entre deux microcanaux de liquide) et le liquide qui s'écoule dans les microcanaux adjacents (Figure VI. 3). Cette hypothèse implique un transfert diffusionnel très rapide des molécules de gaz de l'espacement vers les microcanaux, ce qui est le cas. En effet, le temps de diffusion correspondant est très court, il est estimé à $7,2 \cdot 10^{-4}$ s (Eq VI.18).

$$t_{Diff} = \frac{\left(\frac{s_c}{2}\right)^2}{D_G} = \frac{\left(\frac{150 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^2}{7,8 \cdot 10^{-6}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad \text{Eq VI. 18}$$

La totalité du flux gazeux est alors en contact avec le film liquide.

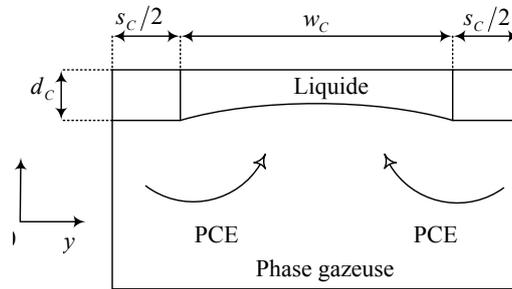


Figure VI. 3 : Schéma d'un microcanal dans le plan 0xy

Le rapport molaire du gaz sortant du microabsorbeur est le même que celui calculé pour un microcanal. L'efficacité simulée est donnée par l'expression suivante : $E_{G, simulé} = Y_E - Y_S / Y_E$.

III. Résultats

III.1 Profils des concentrations du PCE dans les deux phases

Le transfert gaz/liquide est simulé dans un microcanal appartenant à la plaque microstructurée n°1 ($w_c = 500 \mu\text{m}$, $d_c = 150 \mu\text{m}$, $s_c = 100 \mu\text{m}$ et $n_c = 44$). Les débits de gaz et de liquide mis en contact ainsi que la concentration d'entrée du COV dans la phase gazeuse, choisis pour la simulation, sont fournis dans le tableau VI. 1.

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	t_G (mm)
400	0,15	$6,11 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	1,1	0,0186	29,2	$4,79 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	6

Tableau VI. 1 : Conditions de la simulation

À l'issue de la simulation, les rapports molaires du PCE dans les deux phases sont calculés dans le plan d'écoulement diphasique 0xz, au niveau de chaque maille. Les profils de

concentration dans les deux phases sont tracés dans la figure VI. 4 et les performances de l'absorption simulées sont donnés dans le tableau VI. 2.

Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$E_{G,simulé}$ (%)
$3,13.10^{-3}$	$4,18.10^{-2}$	$3,50.10^{-3}$	25,5

Tableau VI. 2 : Résultats de la simulation

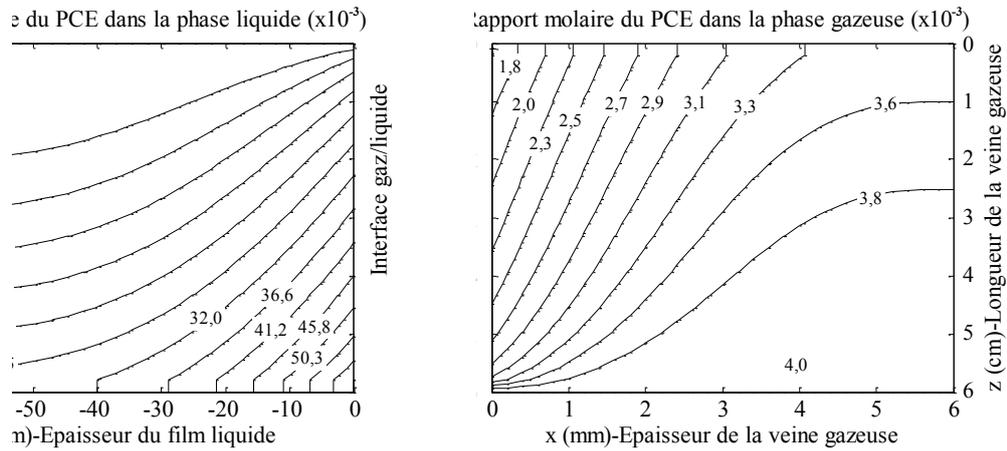


Figure VI. 4 : Profils des concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse

D'après la figure VI. 4, en dépit d'une très faible vitesse de liquide, le profil de concentration du PCE dans le liquide semble dévier du profil plat caractérisant l'écoulement *piston*. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hardt *et al.* (2002) lors de l'étude par simulation et par mesure expérimentale de la distribution du film liquide dans le microréacteur à film tombant.

Dans ce profil, une dispersion axiale et radiale sont remarquées indiquant la présence de deux gradients de concentrations selon la longueur et l'épaisseur de l'écoulement liquide. Dans la direction $0x$, le gradient de concentration est plus grand en bas du microabsorbeur, en sortie du liquide. Dans la direction $0z$, le gradient de concentration est plus élevé au voisinage de l'interface gaz/liquide.

Cette hétérogénéité de la concentration peut être expliquée en examinant la compétition entre le transfert par diffusion et le transfert par convection correspondant également au temps de passage du liquide. Ainsi le rapport entre le temps de diffusion et le temps de convection est calculé :

$$\frac{t_{Diff,L}}{t_{Conv,L}} = \frac{\delta_L^2/D_L}{Z/\langle u_L \rangle} = \frac{(71,5.10^{-6})^2/7,1.10^{-11}}{6.10^{-2}/1,59.10^{-3}} = \frac{72,0}{37,7} = 1,9 \quad \text{Eq VI. 19}$$

Dans les conditions étudiées, ce rapport vaut 1,9. Le temps de diffusion radiale est deux fois plus lent que le temps de convection axiale. Ainsi la diffusion n'est pas suffisamment rapide pour assurer l'homogénéité de la concentration selon $0x$.

Il est important d'attirer l'attention sur le fait que la valeur du coefficient de diffusion du PCE dans le DEHA provient des mesures expérimentales réalisées par Hadjoudj *et al.* (2008) grâce à l'absorption gaz/liquide dans un réacteur à film tombant. En raison d'absence de données dans la littérature, la valeur de D_L obtenue n'a pas pu être comparée et validée. Il est donc possible que ce coefficient soit sous-estimé ou surestimé.

Concernant le profil de concentration dans la phase gazeuse, on remarque la présence d'une dispersion axiale beaucoup plus importante que celle observée dans le liquide. Par ailleurs, le rapport entre le temps de diffusion radiale et le temps de convection est d'autant plus important, il s'élève à 3,8 (Eq VI.20).

$$\frac{t_{Diff,G}}{t_{Conv,G}} = \frac{t_G^2/D_G}{Z/\langle u_G \rangle} = \frac{(6.10^{-3})^2/7,8.10^{-6}}{6.10^{-2}/4,79.10^{-2}} = \frac{4,6}{1,2} = 3,8 \quad \text{Eq VI. 20}$$

Dans la phase gazeuse, la diffusion moléculaire est largement dominée par le transport par convection, de sorte que la concentration ne s'homogénéise pas dans l'axe des x . Cette non-uniformité peut être illustrée par un exemple : à la paroi ($x = 6\text{mm}$), le gaz garde sa concentration initiale d'entrée sur une hauteur $z \approx 3,5\text{cm}$, alors qu'à la même hauteur, au voisinage de l'interface, la concentration chute de 47,5% par rapport à la concentration initiale.

D'après les profils obtenus (Figure VI. 4), il apparaît clairement que les écoulements de la phase gazeuse et de la phase liquide s'écartent du modèle *piston* considéré pour les représenter précédemment. Ceci confirme ce qui a été constaté en analysant les résultats expérimentaux. Les profils de concentrations ne sont pas plats et le comportement des deux phases se rapproche plus de l'écoulement *piston*-dispersion.

III.2 Effet du rapport d'absorption sur le transfert de matière – Validité du modèle

Afin de situer la fiabilité des calculs fournis par le modèle 2D, une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation est effectuée, en examinant l'effet du rapport d'absorption, r , sur les performances du procédé.

Sur la figure VI. 5, les efficacités d'absorption expérimentales et celles obtenues par simulations, calculées pour les mêmes conditions (débits, géométrie, température et pression, concentration d'entrée), sont tracées en fonction du rapport d'absorption. Les coefficients de

transfert de matière déterminés expérimentalement et ceux calculés par la corrélation empirique utilisée pour les simulations sont donnés dans l'annexe F.2.

Les expériences considérées dans cette partie sont celles effectuées avec la plaque n°1 pour étudier l'influence du débit de liquide ($0,075 \leq q_L \leq 0,918 \text{ mL/min}$) et du débit de gaz ($71 \leq q_G \leq 390 \text{ mL/min}$) sur le transfert de matière (cf. Annexes E.4 et E.10). Les rapports d'absorption correspondants à ces débits sont compris entre 1,16 et 28.

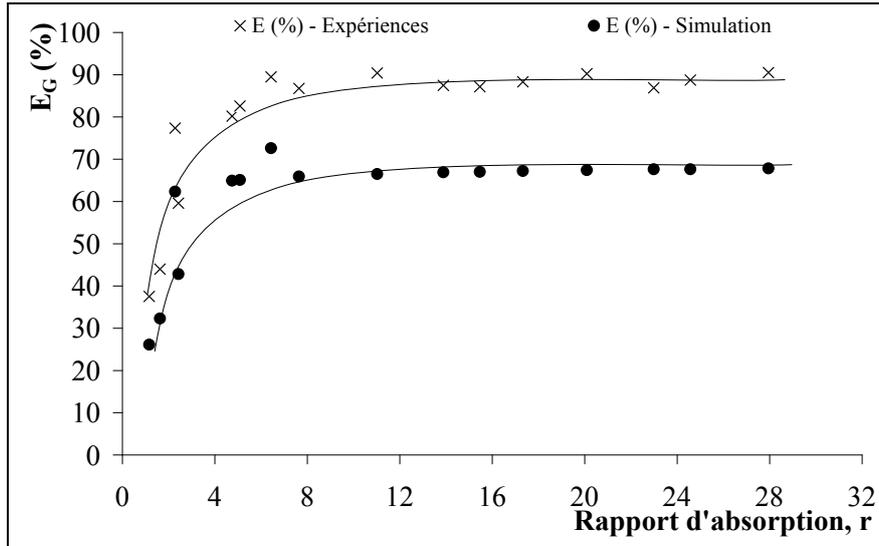


Figure VI. 5 : Évolution de l'efficacité expérimentale et des efficacités calculées par simulation en fonction du rapport d'absorption—Validité du modèle

D'après la figure VI. 5, les efficacités augmentent progressivement avec le rapport d'absorption puis se stabilisent à partir d'un rapport situé aux alentours de 7.

Les simulations sous-estiment l'efficacité d'appauvrissement du gaz, en particulier pour les rapports d'absorption élevés. L'écart relatif moyen par rapport aux mesures expérimentales s'élève à 24%. Malgré les écarts importants entre l'expérience et la simulation, les tendances des courbes d'efficacité sont similaires. Ceci permet tout de même d'exploiter les profils de concentrations du PCE dans les deux phases, générés par le modèle 2D dans le but de compléter les interprétations des résultats expérimentaux.

Les écarts entre le modèle et l'expérience proviennent probablement des faibles valeurs des coefficients de transfert déterminées par la corrélation empirique (Eq VI.8). En effet, dans cette relation, si on remplace l'exposant associé au nombre de Reynolds, $k_2 = 0,23$ par 0,87 (valeur fréquemment trouvée, notamment dans les systèmes de grandes tailles), le coefficient de transfert de matière K_G augmente d'une manière significative en fonction de Re_G comme

l'indique la figure VI. 6, et les efficacités calculées par simulation rejoignent pratiquement les efficacités expérimentales (Figure VI. 7). L'écart moyen, dans ce cas, est de l'ordre de 4% au lieu des 24% obtenus précédemment.

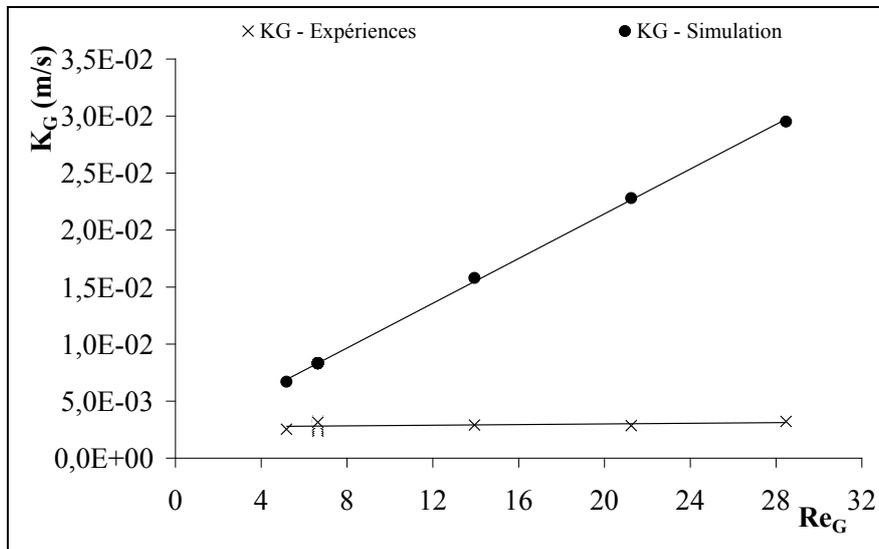


Figure VI. 6 : Évolution du coefficient de transfert expérimental et du coefficient de transfert simulé en fonction de Re_G utilisant une corrélation de la forme $K_G \propto Re_G^{0,87}$

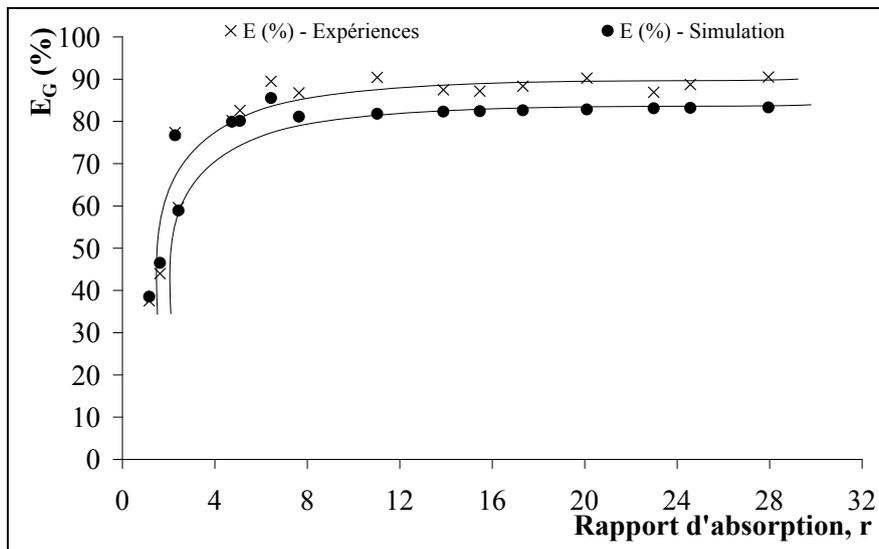


Figure VI. 7 : Évolution de l'efficacité expérimentale et de l'efficacité calculée par simulation en fonction du rapport d'absorption utilisant une corrélation de la forme $K_G \propto Re_G^{0,87}$

D'après ces résultats, il apparaît clairement que les coefficients de transfert de matière réels sont plus importants que ceux calculés à la suite des expériences. Les écarts entre les simulations et les expériences seraient dus aux faibles valeurs de K_G , calculées avec le

modèle *piston*. Alors que le modèle 2D considérait un écoulement *piston*-dispersion qui aurait conduit à des coefficients de transfert plus élevés, et donc plus proches de la réalité.

Ces résultats appuient la déviation de l'écoulement du gaz par rapport au *piston*.

III.3 Profils des concentrations à débits de gaz variables

L'étude expérimentale portant sur l'effet du débit de gaz sur le transfert de matière, côté gaz (chapitre V) a montré une quasi-stabilisation du coefficient de transfert de matière global lorsque le débit de gaz est situé au dessus de 400NmL/min. Par conséquent, la gamme de débits de gaz considérée dans ce chapitre ne dépassera pas cette valeur.

Le transfert gaz/liquide est simulé pour deux débits de gaz différents : $q_G = 71$ et 390 NmL/min. Les conditions de la simulation et les résultats sont regroupés respectivement dans le tableau VI. 3 et tableau VI. 4.

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	t_G (mm)
71	0,165	$6,72 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	6,43	$2,03 \cdot 10^{-2}$	5,18	$8,51 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	6
390	0,164	$6,68 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	1,16	$2,02 \cdot 10^{-2}$	28,5	$4,68 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	6

Tableau VI. 3: Conditions des deux simulations

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$K_{G,expérience}$ (m/s)	$E_{G,simulé}$ (%)	$E_{G,expérience}$ (%)
71	0,165	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	72,6	89,5
390	0,164	$4,89 \cdot 10^{-3}$	$6,03 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	26,1	37,5

Tableau VI. 4 : Résultats des deux simulations

Les profils des concentrations du PCE dans les deux phases pour $q_G = 71$ mL/min et $q_G = 390$ NmL/min sont représentés respectivement dans les figures VI. 8 et VI. 9.

Dans la phase gazeuse, les figures montrent qu'à faible débit de gaz ($q_G = 71$ NmL/min) le profil de concentration du PCE dans la phase gazeuse est très proche d'un profil plan caractérisant l'écoulement *piston*, en particulier en bas du microabsorbeur à l'entrée du gaz. Selon l'axe des x , les courbes de concentration sont pratiquement horizontales sur les deux premiers centimètres en partant de la paroi. Au-delà, la concentration diminue progressivement jusqu'à l'interface. Plus le gaz progresse dans l'appareil, plus l'écart de concentration entre l'interface et la paroi s'accroît. La dispersion axiale dans le gaz est plus prononcée en haut du microabsorbeur en raison d'une vitesse d'écoulement plus élevée, compte tenu du profil parabolique de la vitesse du gaz.

Lorsque le débit de gaz augmente ($q_G = 390\text{NmL/min}$), le profil de concentration dans la phase gazeuse est différent, il s'écarte nettement du comportement *piston*. Les courbes de concentrations internes sont horizontales à un centimètre de la paroi puis diminuent fortement jusqu'à l'interface. Pour des épaisseurs de veine gazeuse inférieures à 5cm, les courbes n'admettent plus de partie horizontale, et se serrent au voisinage de l'interface gaz/liquide. Ainsi, le transfert s'effectue majoritairement près de l'interface, contrairement aux faibles débits de gaz où le transfert de matière s'effectue d'une manière plus continue et homogène sur l'épaisseur de la veine de gaz.

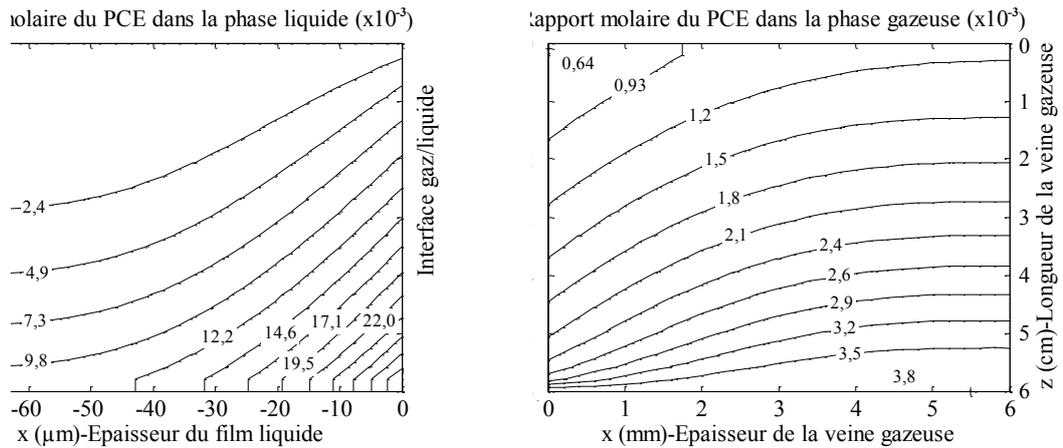


Figure VI. 8 : Profils des concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse—
 $q_G = 71\text{NmL/min}$ et $q_L = 0,165\text{mL/min}$

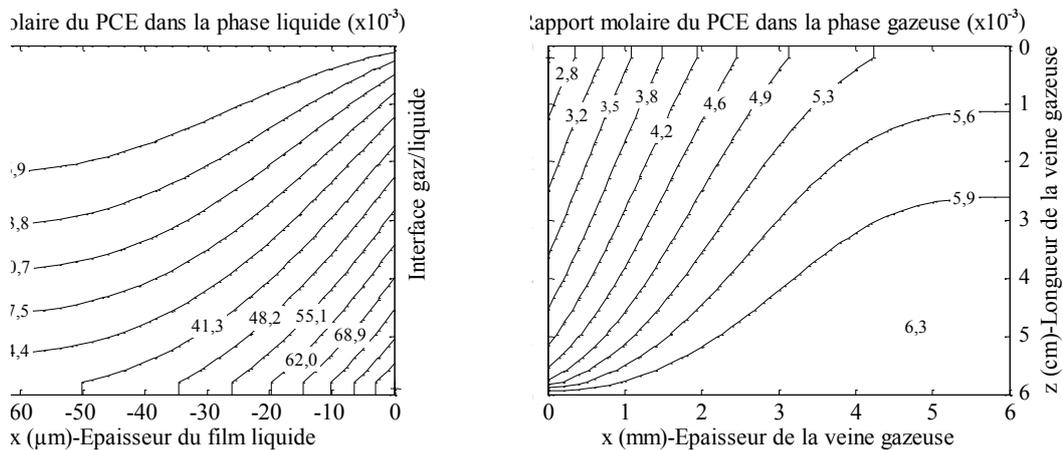


Figure VI. 9 : Profils des concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse—
 $q_G = 390\text{NmL/min}$ et $q_L = 0,164\text{mL/min}$

Le tableau VI. 5 regroupe pour les deux débits de gaz étudiés la diminution en % du rapport molaire du PCE dans la phase gazeuse entre l'entrée et la sortie du gaz pour deux épaisseurs de veine gazeuse.

$0 < z < 6\text{cm}$	$q_G = 390\text{NmL/min}$		$q_G = 71\text{NmL/min}$	
	$x = 1\text{cm}$	$x = 5\text{cm}$	$x = 1\text{cm}$	$x = 5\text{cm}$
	44%	13 %	81%	71%

Tableau VI. 5 : Diminution du rapport molaire du PCE dans la phase gazeuse entre l'entrée et la sortie du gaz pour les deux débits de gaz étudiés

Une plus forte dispersion axiale, est observée pour les grands débits de gaz. Cette dernière se manifeste par des concentrations très différentes entre l'interface et la paroi du couvercle pour une même hauteur de procédé. La dispersion est due à une convection beaucoup plus importante devant la diffusion radiale. En effet pour $q_G = 91\text{NmL/min}$, le rapport entre le temps de diffusion et le temps de convection est estimé à 0,65, alors qu'il s'élève à 3,6 pour $q_G = 390\text{NmL/min}$. Dans le premier cas, la diffusion domine, alors que dans le deuxième, la convection l'emporte sur la diffusion aboutissant à un profil de concentrations beaucoup plus hétérogène. Cette hétérogénéité fait que dans certaines zones, le gaz s'appauvrit en PCE suite au transfert, tandis que dans d'autres les concentrations demeurent élevées ou gardent la valeur d'entrée, ce qui implique qu'il n'y a pratiquement pas de transfert. Ceci abaisse la concentration moyenne de sortie par rapport à un profil de concentration homogène et donne par conséquent des efficacités plus basses.

L'augmentation de la dispersion à la suite de l'élévation du débit de gaz entraîne donc une diminution de l'efficacité d'absorption.

Les comportements de l'écoulement du gaz dégagés à partir des graphiques ci-dessus sont en accord avec les résultats publiés par Commenge *et al.* (2006), à savoir que la déviation de l'écoulement par rapport au modèle *piston* est d'autant plus grande que le débit de gaz est élevé. Dans ces conditions (débit de gaz élevé), les coefficients de transfert s'écartent d'avantage des valeurs calculées avec ce modèle. À fort débit de gaz, d'importants gradients de concentration s'établissent et conduisent à des coefficients de transfert de matière locaux élevés dans certaines zones et nettement plus faibles dans d'autres. En supposant le modèle *piston*, nous avons moyenné les concentrations sur les tranches d'écoulement du gaz, ainsi les concentrations sont sous-estimées, de même que les coefficients de transfert locaux. Pour cette raison, nous obtenons des coefficients de transfert de matière globaux plus faibles que les coefficients réels.

Les comportements décrits ci-dessus sont très caractéristiques des procédés miniaturisés. Ils sont dus d'une part au régime laminaire qui ne permet pas un mélangeage radial des phases; et d'autre part à la petite taille du procédé induisant des temps d'homogénéisation très courts. Une simulation effectuée avec un procédé deux fois plus long montre une homogénéisation

beaucoup plus importante aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase liquide (Annexe F.3).

Pour la phase liquide, d'après les figures VI.9 et VI.8, on ne note aucune influence significative de l'écoulement du gaz sur celui du liquide. Les profils de concentration du PCE dans la phase liquide en contact avec les deux débits de gaz sont pratiquement identiques.

III.4 Profils des concentrations pour différentes épaisseurs de veine gazeuse

Les expériences (Chapitre V) ont montré que le transfert de matière est plus rapide et plus efficace lorsque la veine de gaz est réduite. La comparaison de l'efficacité d'absorption calculée par le modèle 2D et celle obtenue expérimentalement est illustrée par la figure VI. 10 pour différents t_G et dans le cas de deux débits de gaz. Les conditions opératoires de la simulation sont celles de l'étude expérimentale effectuées avec la plaque 1 (cf. Annexe E.11).

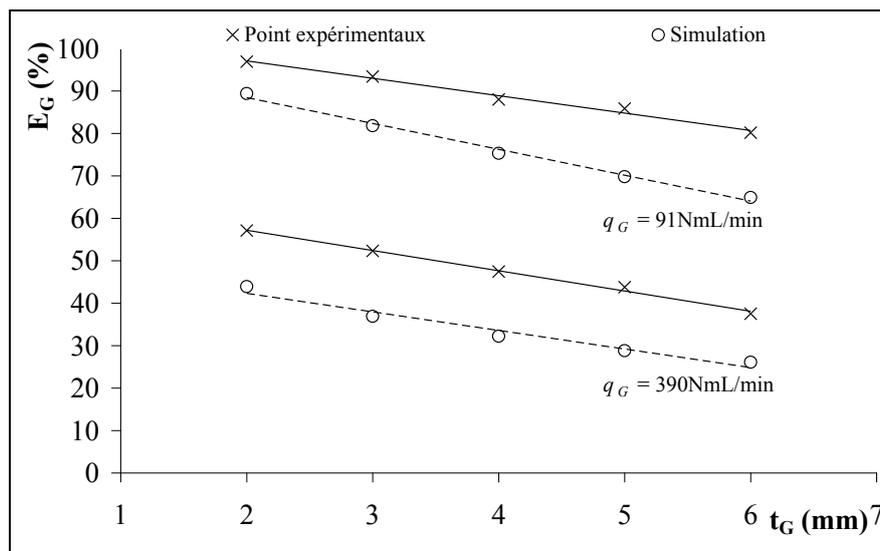


Figure VI. 10 : Évolution de l'efficacité expérimentale et des efficacités calculées par simulation en fonction de l'épaisseur de la veine gazeuse

La figure VI. 10 confirme les observations effectuées précédemment, les performances prédites par le modèle sont inférieures aux performances réelles. Cependant, les tendances des courbes sont identiques.

Les profils des concentrations du COV dans la phase gazeuse sont déterminés pour deux épaisseurs de veine de gaz : $t_G = 2$ et 5 mm dans le cas de deux débits de gaz : $q_G = 91$ et 390 NmL/min. Ils sont présentés respectivement sur les figures VI. 11 et VI. 12. Les profils

dans la phase liquide sont fournis dans l'annexe F.4. Les conditions de simulations sont rappelées dans le tableau VI. 6 et les résultats des calculs sont donnés par le tableau VI. 7.

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	t_G (mm)
91	0,162	$6,59.10^{-6}$	$6,76.10^{-5}$	4,92	$2,0.10^{-2}$	7,6	$3,27.10^{-2}$	$1,66.10^{-3}$	$5,1.10^{-3}$	2
91	0,165	$6,72.10^{-6}$	$6,76.10^{-5}$	5,02	$2,03.10^{-2}$	6,9	$1,31.10^{-2}$	$1,68.10^{-3}$	$6,3.10^{-3}$	5
390	0,161	$6,56.10^{-6}$	$2,90.10^{-4}$	1,14	$1,98.10^{-2}$	32,6	$14,0.10^{-2}$	$1,65.10^{-3}$	$3,4.10^{-3}$	2
390	0,166	$6,76.10^{-6}$	$2,90.10^{-4}$	1,18	$2,04.10^{-2}$	29,4	$5,6.10^{-2}$	$1,69.10^{-3}$	$5,4.10^{-3}$	5

Tableau VI. 6 : Conditions des simulations pour différentes t_G

q_G (NmL/min)	t_G (mm)	Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$K_{G,expérience}$ (m/s)	$E_{Gsimulé}$ (%)	$E_{G,expérience}$ (%)	t_{Diff}/t_{Conv} (-)
91	2	$1,2.10^{-3}$	$3,96.10^{-2}$	$5,61.10^{-3}$	$5,53.10^{-3}$	89,5	96,9	0,28
91	5	$2,53.10^{-3}$	$3,79.10^{-2}$	$2,82.10^{-3}$	$2,88.10^{-3}$	69,8	85,8	0,70
390	2	$2,1.10^{-3}$	$5,53.10^{-2}$	$7,86.10^{-3}$	$7,16.10^{-3}$	43,9	57,1	1,20
390	5	$4,07.10^{-3}$	$5,62.10^{-2}$	$3,96.10^{-3}$	$4,12.10^{-3}$	28,8	43,8	3,00

Tableau VI. 7 : Résultats des simulations pour différentes t_G

Les figures VI. 11 et VI. 12 révèlent que la réduction de la veine de gaz, de 5 mm à 2 mm permet à l'écoulement de se rapprocher du modèle *piston*. En effet, les écarts de concentration entre l'interface et la paroi diminuent d'une manière significative. Ce résultat est observé pour les deux débits de gaz considérés. Ainsi une plus petite veine de gaz réduit la dispersion axiale causée par le transport convectif. Le rapport entre le temps de diffusion et le temps de convection est proportionnel à t_G (Eq VI. 20). Lorsque ce dernier est divisé par un facteur 2,5, le rapport des temps est également divisé par le même facteur. La diffusion est ainsi plus rapide pour $t_G = 2$ mm et homogénéise d'une manière significative les concentrations, ce qui explique les excellentes efficacités obtenues. Ainsi plus l'écoulement tend vers le modèle *piston*, plus l'efficacité d'absorption est meilleure.

Pour un même débit de gaz, on remarque que la vitesse de transfert est accélérée (K_G plus grand) lorsque t_G diminue. Ceci en dépit des gradients de concentration plus petits obtenus pour les faibles épaisseurs de la veine de gaz. Cette accélération est le résultat d'un transport diffusionnel très important qui domine l'effet de la force motrice.

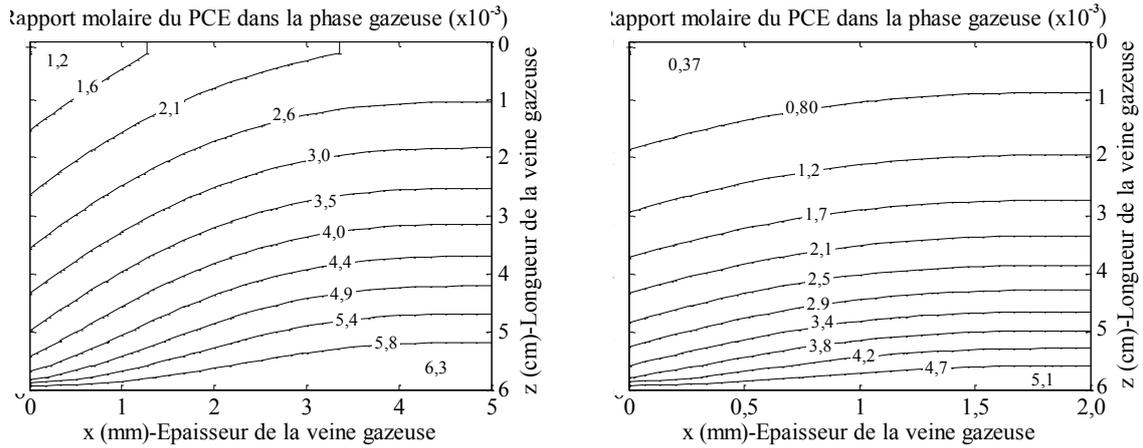


Figure VI. 11 : Profils de concentrations du PCE dans la phase gazeuse— $q_G = 91 \text{ NmL/min}$,

$t_G = 5 \text{ mm}$ (à gauche), $t_G = 2 \text{ mm}$ (à droite)

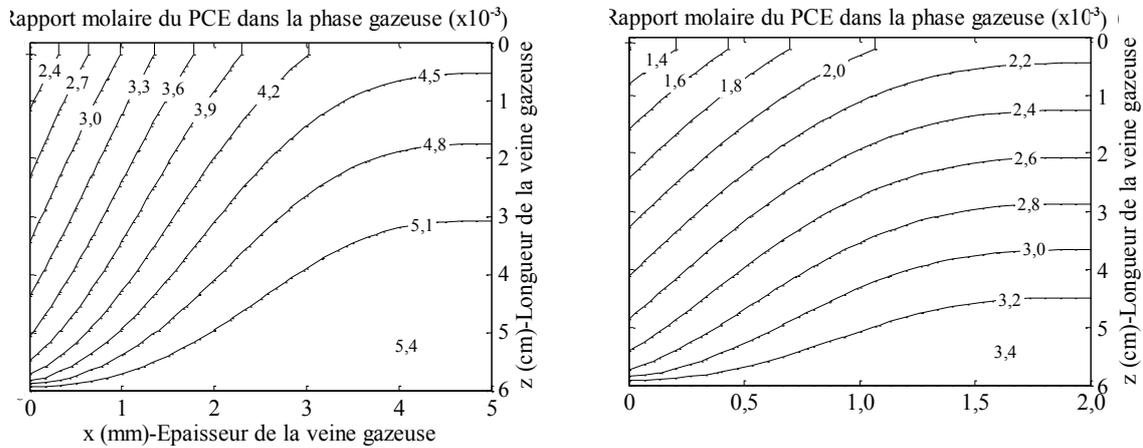


Figure VI. 12 : Profils de concentrations du PCE dans la phase gazeuse— $q_G = 390 \text{ NmL/min}$,

$t_G = 5 \text{ mm}$ (à gauche), $t_G = 2 \text{ mm}$ (à droite)

III.5 Profils des concentrations pour différents débits de liquide

Les profils de concentrations du PCE dans la phase liquide des débits de liquide croissants : $q_L = 0,06 ; 0,251 ; 0,456$ et $0,66 \text{ mL/min}$ sont présentés dans la figure VI. 13. Le débit de gaz est maintenu constant à 91 NmL/min . Les conditions et les résultats des simulations sont donnés respectivement dans les tableaux VI. 8 et VI. 9. Les profils de concentration du PCE dans la phase gazeuse correspondants se trouvent dans l'annexe F.5. Ils sont inchangés lorsque le débit de liquide varie.

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	t_G (mm)
91	0,06	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	1,82	$7,68 \cdot 10^{-3}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$8,58 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	6
91	0,251	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	7,63	$3,03 \cdot 10^{-2}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	6
91	0,456	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	13,9	$5,30 \cdot 10^{-2}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	6
91	0,660	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	20,1	$7,56 \cdot 10^{-2}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	6

Tableau VI. 8 : Conditions de la simulation pour différents débits de liquide

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$K_{G,expérience}$ (m/s)	$E_{G,simulé}$ (%)	$E_{G,expérience}$ (%)
91	0,06	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$	61,0	77,3
91	0,251	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	65,9	86,8
91	0,456	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$6,73 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$	66,9	87,4
91	0,660	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	67,4	90,2

Tableau VI. 9 : Résultats des simulations pour différents débits de liquide

La figure VI. 13 montre qu'à très faible débit de liquide ($q_L = 0,06 \text{ mL/min}$), le profil de concentration est présenté par des courbes parallèles proches de l'horizontale. Ceci indique que l'écoulement tend vers le modèle *piston*. Au fur et à mesure que le débit augmente, l'écoulement dévie du modèle piston et les courbes se concentrent au voisinage de l'interface gaz/liquide. Pour les deux débits de liquide relativement élevés ($q_L = 0,456$ et $0,66 \text{ mL/min}$), on remarque que le gradient de concentration s'établit entre l'interface et le bas du microabsorbeur, en sortie du liquide. Plus de 50% du volume du film ne contient pas de COV, en particulier la zone d'entrée du liquide (haut du microabsorbeur) et la zone adjacente à la paroi. Le COV se solubilise sur une épaisseur qui ne dépasse pas les $60 \mu\text{m}$, le reste est du liquide pur. Pour cela, à partir d'un certain débit de liquide, son augmentation devient inutile puisque le transfert de matière se fait uniquement sur quelques dizaines de μm à partir de l'interface. Ceci explique la stabilisation de l'efficacité en fonction du débit de liquide lorsque ce dernier augmente.

Malgré la grande différence dans les profils de concentration, l'évolution des efficacités restent faibles pour des débits de liquide croissants (Tableau VI. 9). Cette évolution est deux fois moins importante que l'évolution réelle. Ceci indique que le modèle ne renseigne pas sur le degré de mouillabilité des microcanaux qui augmente avec l'augmentation du débit de liquide. Ce point sera développé dans la partie qui suit.

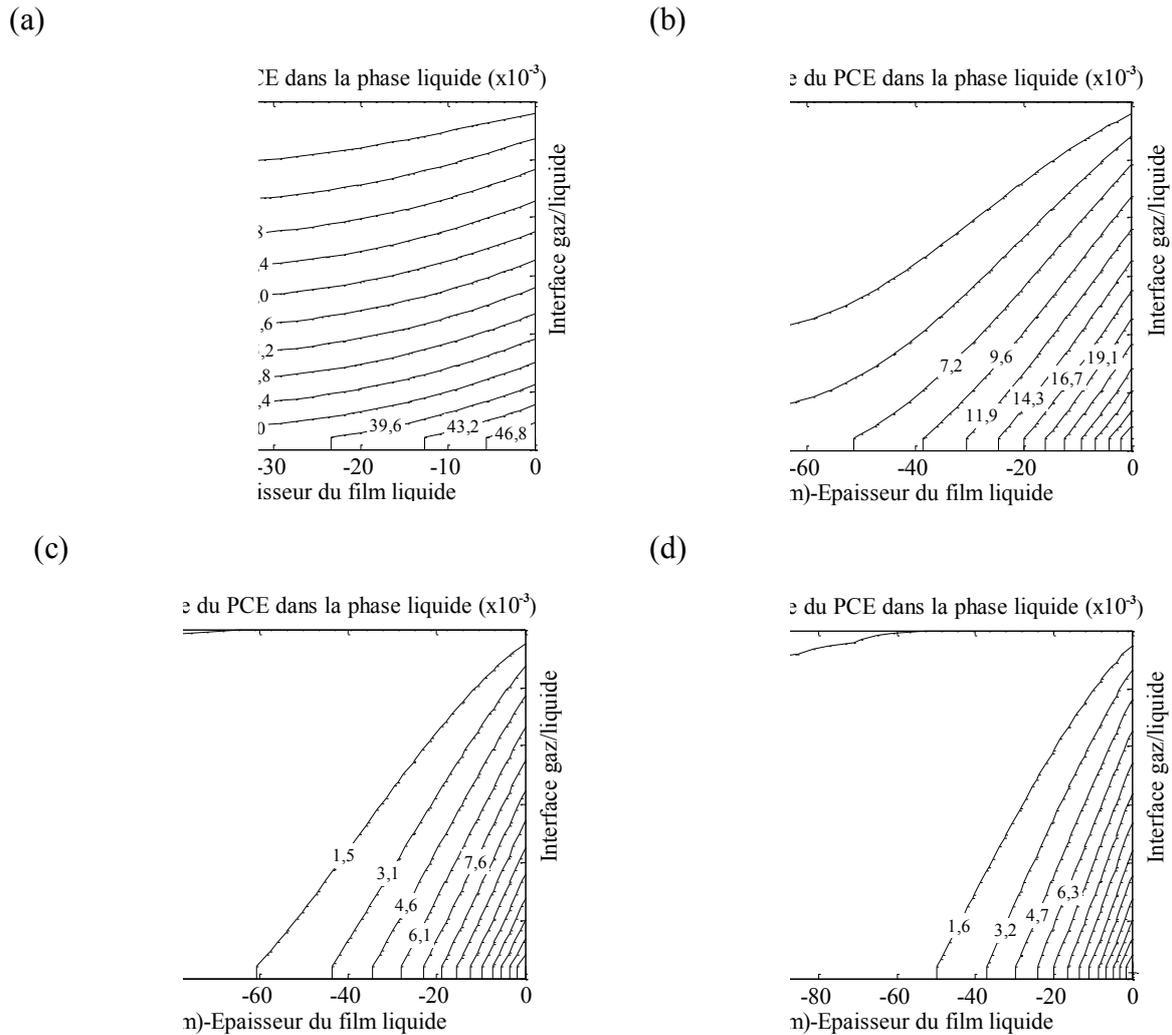


Figure VI. 13 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide- (a) $q_L = 0,06\text{mL}/\text{min}$, $r = 1,82$ (b) $q_L = 0,251\text{mL}/\text{min}$, $r = 7,63$ (c) $q_L = 0,456\text{mL}/\text{min}$, $r = 13,9$
 (d) $q_L = 0,66\text{mL}/\text{min}$, $r = 20,1$

III.6 Profils des concentrations pour différentes largeurs de microcanaux

La prédiction de la performance de l'absorption par le modèle pour des plaques ayant des microcanaux de différentes largeurs est vérifiée. Pour cela les profils des concentrations du PCE dans le liquide sont déterminés dans un microcanal ayant une largeur de $500\mu\text{m}$ (plaque1), $1000\mu\text{m}$ (Plaque 2) et $1500\mu\text{m}$ (Plaque 3). Ils sont montrés respectivement dans les figures VI. 14, VI. 15 et VI. 16.

Les conditions et les résultats des simulations sont résumés dans les tableaux VI. 10 et VI. 11.

Plaque	q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	t_G (mm)
1	91	0,167	$6,80 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	5,07	$2,06 \cdot 10^{-2}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	6
2	91	0,167	$6,80 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	5,07	$2,02 \cdot 10^{-2}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	6
3	91	0,150	$6,11 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	4,56	$1,75 \cdot 10^{-2}$	6,64	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	6

Tableau VI. 10 : Conditions des simulations pour différents w_C

Plaque	Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$K_{G,expérience}$ (m/s)	$E_{G,simulé}$ (%)	$E_{G,expérience}$ (%)
1	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	65,1	82,6
2	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	64,9	71,2
3	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$	64,4	46,5

Tableau VI. 11 : Résultats des simulations pour différents w_C

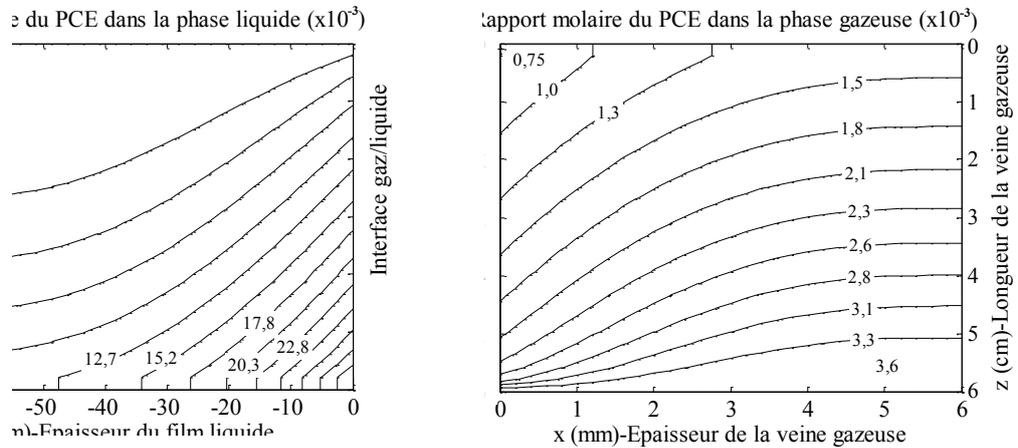


Figure VI. 14 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse—Plaque 1

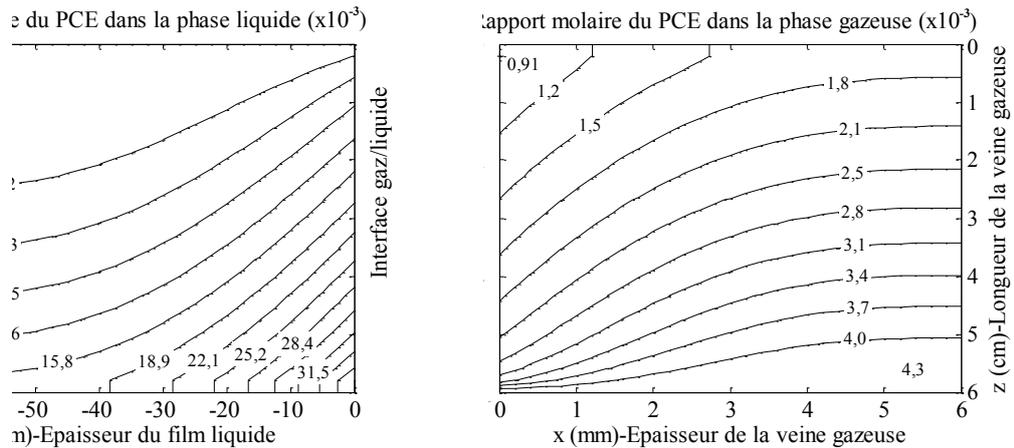


Figure VI. 15 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse—Plaque 2

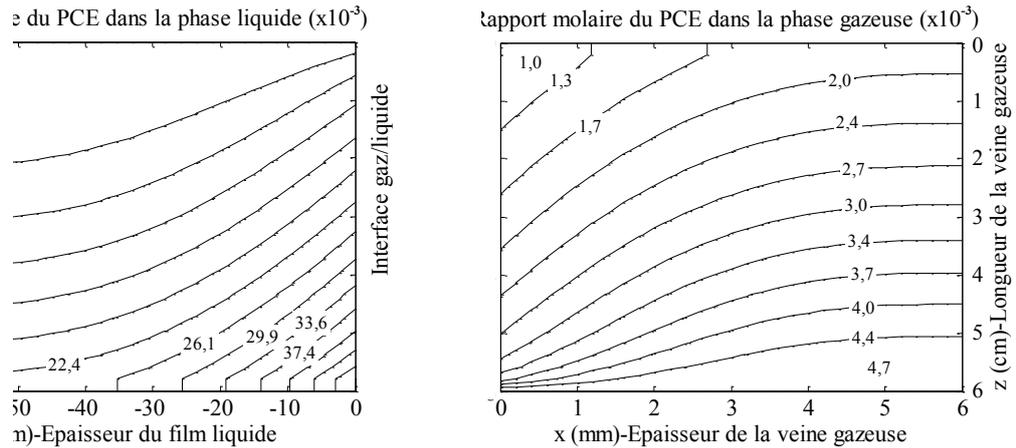


Figure VI. 16 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse—Plaque 3

Dans la phase liquide, il apparaît que toutes les plaques se comportent d'une manière très similaire. Les profils des concentrations sont presque identiques. D'ailleurs les efficacités calculées sont sensiblement les mêmes. Ce résultat ne traduit pas la réalité. En effet, les expériences ont montrés que l'absorption est nettement plus efficace lorsque la largeur des microcanaux diminue. Cet écart entre le modèle et l'expérience provient du fait que le premier ne prend pas en compte le degré de mouillabilité des microcanaux qui dépend de leurs dimensions. Or pour le même débit de liquide, le taux de remplissage des microcanaux augmente avec la réduction de leur largeur. Pour tenir en compte de la portion mouillé du microcanal, il aurait fallu intégrer dans le modèle le profil courbé des microcanaux ainsi que le ménisque du liquide comme cela a été effectué par Al-Rawashdeh *et al.* (2008). Le modèle 2D n'est alors fiable que lorsque les microcanaux sont totalement remplis, puisque l'aire interfaciale calculée correspond à l'aire interfaciale spécifique.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, le transfert de matière diphasique au sein du microabsorbeur à film tombant a été simulé grâce à un modèle à deux dimensions. Le but de ce travail consiste à apporter plus d'explications aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent.

Le modèle 2D a été construit sur la base d'un maillage 2D réalisé dans le plan Oxz représentant le contact entre les deux phases dans la direction radiale et axiale au niveau d'un microcanal. Les concentrations selon l'axe Oy sont supposées homogènes et les phénomènes de transfert sont négligés par rapport aux deux autres directions. Dans chaque maille, la concentration du COV est calculée, ce qui a permis par la suite de prédire les performances du microprocédé et de visualiser les profils de concentration du PCE dans les deux phases.

La fiabilité du modèle a été déterminée par rapport aux expériences effectuées précédemment dans le chapitre V. Les résultats montrent que la simulation sous-estime de 24% l'efficacité d'absorption réelle, à cause des faibles valeurs des coefficients de transfert calculés par le modèle *piston*. Cependant les tendances des courbes représentant l'évolution de l'efficacité restent les mêmes pour l'expérience et la simulation, ce qui permet d'exploiter les profils de concentrations fournis par la simulation.

Globalement, nous avons constaté que les profils de concentration du PCE dans les deux phases ne sont pas plats, ce qui indique que les écoulements ne sont pas *pistons*. En effet, une dispersion axiale, entraînant une hétérogénéité des concentrations, est présente. Elle est beaucoup plus accentuée dans la phase gazeuse, vu les vitesses beaucoup plus importantes. Cette hétérogénéité des concentrations est d'autant plus grande lorsque le débit est élevé. Au sein du gaz, elle est responsable d'un abaissement de l'efficacité d'absorption et d'une augmentation des coefficients de transfert de matière globaux. Tout de même, ces derniers sont sous-estimés par le modèle *piston*. Lors de l'utilisation de ce dernier, les concentrations dans les tranches d'écoulement ont été moyennées, alors qu'en réalité elles sont plus importantes à cause des gradients plus élevés. Les concentrations ont ainsi été sous-estimées par le modèle *piston*, de même que les coefficients de transferts.

Les comportements observés sont dus essentiellement au régime laminaire qui n'assure pas un mélange radial et à la petite taille du microabsorbeur conduisant à des temps d'homogénéisation très courts. Pour y remédier, des promoteurs de turbulence doivent être intégrés.

Selon les conditions opératoires et géométriques, les profils de concentration changent. On remarque que pour la phase gazeuse, plus le profil de concentration s'approche du modèle *piston* plus l'efficacité est meilleure. Ce comportement est observé pour les faibles débits de gaz et les faibles épaisseurs de veine gazeuse. Le modèle 2D représente bien l'écoulement de la phase gazeuse et les résultats concordent avec les expériences. Il est alors adéquat pour prédire le comportement du gaz au sein du microprocédé. En revanche dans la phase liquide, on remarque que les efficacités évoluent peu avec l'augmentation du débit de liquide et avec la variation de la largeur des microcanaux. Ce qui n'est pas le cas réellement. Ceci illustre la limite du modèle à représenter le transfert de matière dans le film liquide. En effet, il ne prend pas en compte le degré de mouillabilité des microcanaux car l'aire interfaciale calculée considère que ces derniers sont totalement mouillés. Il ne peut alors être utilisé que pour les débits de liquide relativement élevés. La simulation du transfert dans le cas des débits faibles requière l'intégration du profil des microcanaux et du ménisque du liquide.

CHAPITRE VII : ÉLÉMENTS DE
CONCEPTION D'UNE UNITÉ
INDUSTRIELLE DE TRAITEMENT D'AIR
POLLUÉ

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la conception d'une unité industrielle de traitement d'air pollué par le PCE, adaptée aux PME/PMI. Cette unité est constituée par un absorbeur microstructuré pour la purification de l'air, couplé à un dispositif de distillation pour la valorisation du COV et le recyclage du liquide d'absorption.

La première partie de ce chapitre concerne la conception d'un absorbeur microstructuré par une transposition à grande échelle du microabsorbeur à film tombant. Il s'agit d'une extrapolation, à partir des résultats expérimentaux déterminés précédemment sur le procédé de laboratoire (Chapitre V).

En premier lieu, la méthode d'extrapolation sera développée en considérant le concept de *numbering-up*. En deuxième lieu, des indications seront fournies sur le choix des conditions opératoires et des dimensions géométriques de l'unité permettant de satisfaire les contraintes telles que la minimisation de la maldistribution, l'économie de liquide et la réduction du volume de l'unité.

Enfin, la méthode d'extrapolation sera appliquée pour un traitement d'un débit industriel d'effluent typiquement employé dans les PME/PMI.

La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude de la séparation par distillation du mélange binaire PCE/DEHA provenant de l'absorbeur industriel. Le recyclage du COV et du liquide de lavage est d'une importance capitale, puisqu'il conditionne la faisabilité économique du procédé. Tout d'abord, l'équilibre liquide-vapeur du mélange PCE-DEHA sera étudié pour des pressions constantes. Ensuite une recherche des conditions opératoires permettant d'obtenir de très hautes puretés des produits, de diminuer les pertes du solvant dans le distillat et de réduire la teneur en COV de l'air rejeté pour obéir aux normes, est entamée. Une fois que toutes les conditions de fonctionnement de la distillation sont spécifiées, le dimensionnement du procédé est effectué.

Partie A : Conception d'un absorbeur microstructuré industriel pour le traitement d'air chargé par un COV

I. Généralités sur les unités microstructurées

La transposition des procédés miniaturisés à plus grandes échelles est en principe plus facile et plus rapide comparé aux systèmes classiques. Toutefois, un important manque de connaissances et d'expériences fait qu'elle reste à ce jour limitée. Depuis deux décennies, la majorité des travaux de recherches s'est focalisée essentiellement sur l'étude de micro-procédés isolés. Mais, au cours de ces dernières années, les études s'orientent vers la conception et la mise en œuvre des unités microstructurées pouvant traiter des débits importants.

II. Méthodes d'extrapolation des procédés miniaturisés

L'augmentation de la productivité des procédés miniaturisés est principalement réalisée grâce à trois méthodes différentes : le *numbering-up*, l'amélioration du procédé miniaturisé et ce qu'on appelle le dimensionnement intelligent.

II.1 Numbering-up

Le *numbering-up* couramment appelé *scale-out* consiste à assembler en parallèle des procédés miniaturisés ou des unités microstructurés identiques dans le but d'augmenter la productivité, qui peut aller jusqu'à l'échelle industrielle. La connexion entre ces procédés est effectuée par l'intermédiaire de lignes de distributions ou de zones d'équipartition des fluides.

Cette approche peut être appliquée de deux manières:

- le *numbering-up* externe (Figure VII. 1) : représente le *numbering-up* au vrai sens du terme. Il consiste à connecter en parallèle des procédés microstructurés identiques. La liaison est assurée par les connexions extérieures des appareils qui suivent la plupart du temps les normes commerciales. Bien que l'idée de ce concept soit très intéressante, le *numbering-up* externe rencontre un problème majeur, celui de l'équipartition des fluides.

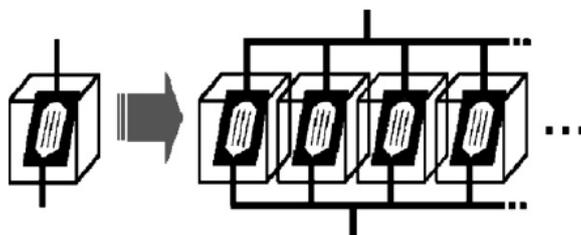


Figure VII. 1 : Schéma de principe du *Numbering-up* externe (Tonomura *et al.*, 2008)

- Le *numbering-up* interne (Figure VII. 2) : il est considéré comme une alternative au premier. Le principe est de relier en parallèle uniquement les éléments fonctionnels plutôt que les dispositifs complets (Schenk *et al.*, 2004). Ces éléments sont regroupés et empilés dans une nouvelle enveloppe de telle sorte à avoir un procédé compact. Cette enveloppe renferme typiquement un seul dispositif de distribution et un seul collecteur.

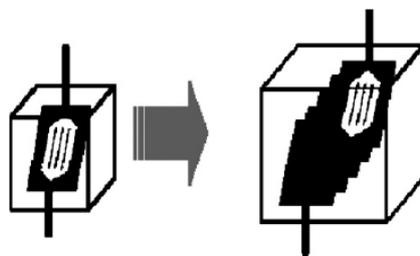


Figure VII. 2 : Schéma de principe du *Numbering-up* interne (Tonomura *et al.*, 2008)

Le concept du *numbering-up* est perçu par certains comme étant l'un des plus grands avantages de l'utilisation des procédés miniaturisés et comme étant une approche future pour le développement rapide des unités chimiques microstructurées. Ceci grâce essentiellement à une grande flexibilité permettant d'une part d'adapter ces unités à plusieurs applications en arrangeant les modules selon le système « LEGO » ; et d'autre part de mettre en œuvre des gammes de conditions opératoires plus importantes que celles employées dans les systèmes macroscopiques (Ehrfeld *et al.*, 2000).

Cette opinion est contestée par d'autres qui doutent de la capacité économique de fabriquer un grand nombre d'unités microstructurées fonctionnant en parallèles, de les assembler et de les contrôler tout en obtenant des unités fiables.

Afin de valider d'une manière rationnelle le concept du *numbering-up* et de résoudre le débat qu'il suscite, il est impératif de tester à travers des études expérimentales la fiabilité des unités construites selon ce principe. Plusieurs travaux ont déjà été effectués, d'autres sont en cours (Schenk *et al.*, 2004; Pennmann *et al.*, 2004; Tonkovich *et al.*, 2005; Tanomura *et al.*, 2008; etc.).

II.2 Optimisation du procédé

L'optimisation du procédé miniaturisé consiste à améliorer le *design* du procédé en lui-même (Okamoto *et al.*, 2004) et/ou les conditions opératoires dans le but d'augmenter sa productivité.

II.3 Dimensionnement intelligent (Hessel *et al.*, 2007)

Cette approche appelée en anglais *Smart dimensionning* est la moins connu des trois. Le principe consiste à augmenter légèrement la taille caractéristique des canaux jusqu'à une certaine limite où les modèles d'écoulement ainsi que les corrélations représentant le transfert de matière et de chaleur restent valables.

III. Unités microstructurées

III.1 Structures

Les structures globales des unités microstructurées développées dans la littérature ont été classées par Hasebe (2004) en quatre principales configurations présentées dans la figure VII. 3. La figure VII. 3a montre un cas typique de *numbering-up*. L'augmentation de la productivité est réalisée en multipliant le nombre de micro-unités fonctionnant en parallèle. La figure VII. 3b présente une structure composée de micro-procédés identiques reliés entre eux et formant un dispositif agrégé. Ces unités sont combinées avec des procédés conventionnels dans le cas où, pour une opération donnée, les procédés microstructurés n'existent pas.

La configuration schématisée dans la figure VII. 3c est similaire à celle de la figure VII. 3b sauf que la distribution des fluides est différente. Enfin, la figure VII. 3d est une structure hybride des figures VII. 3a et 3b.

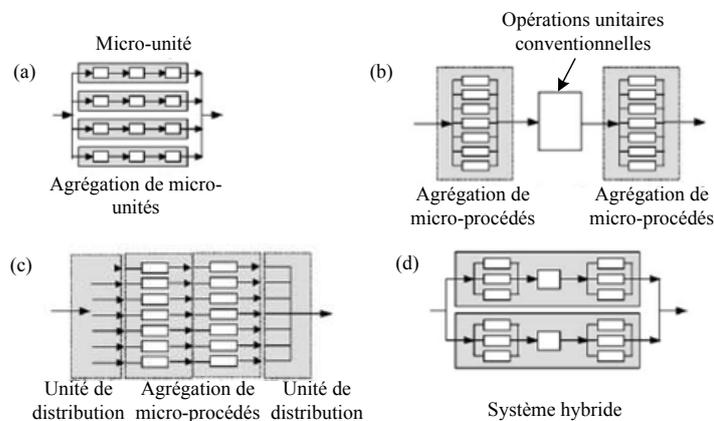


Figure VII. 3 : Quatre types d'unités microstructurées (Hasebe, 2004)

III.2 Étapes de conception

D'une manière générale, la conception d'une unité microchimique s'effectue en trois étapes principales (Kirschneck *et al.*, 2005) :

- La faisabilité dite « de base » : il s'agit d'une étude préliminaire visant à vérifier l'applicabilité générale du procédé et à assurer sa stabilité. Sur la base de cette étude la conception et le montage d'une unité de laboratoire opérant en continu peuvent être envisagées,
- La faisabilité technique : elle permet d'identifier les facteurs qui gouvernent le système, ces derniers sont appelés les paramètres critiques du procédé. Le but de cette étape étant de les optimiser,
- La faisabilité industrielle qui aboutit à l'unité de production microchimique.

L'application de ces trois étapes au microabsorbeur à film tombant, à ce stade, conduit à la faisabilité industrielle. En effet, la faisabilité du traitement d'un effluent gazeux contenant un COV dans le microabsorbeur à film tombant ainsi que l'identification des paramètres critiques ont été déjà vérifiées et validées à travers une étude expérimentale et des simulations numériques du transfert de matière au sein de l'appareil (Chapitres V et VI).

IV. Transposition à grandes échelles du microréacteur À film tombant

À l'heure actuelle, Il n'existe aucune version industrielle basée sur le microréacteur à film tombant standard de l'IMM. Une des rares études effectuées est une transposition à l'échelle pilote de ce procédé, entamée à l'IMM par Vankayala *et al.* (2007). Dans ce travail, un « simple » *numbering-up* a été jugé non adapté, vu que la production par microréacteur est très faible. La stratégie adoptée alors pour augmenter la production est l'optimisation des paramètres opératoires (débits, pression et température) ainsi que la géométrie du microréacteur (dimensions des microcanaux, forme du microréacteur).

Actuellement l'IMM travaille sur deux nouveaux appareils: le microréacteur à film tombant plat (Figure VII. 4) et le microréacteur à film tombant cylindrique (Figure VII. 5). De part leur plus grande capacité de production, dix fois plus celle du microréacteur standard, ces deux procédés constituent un point de départ pour la transposition à grande échelle.



Figure VII. 4 : Photo du microréacteur à film tombant plat avec le microréacteur à film tombant standard (Vankayala *et al.*, 2007)

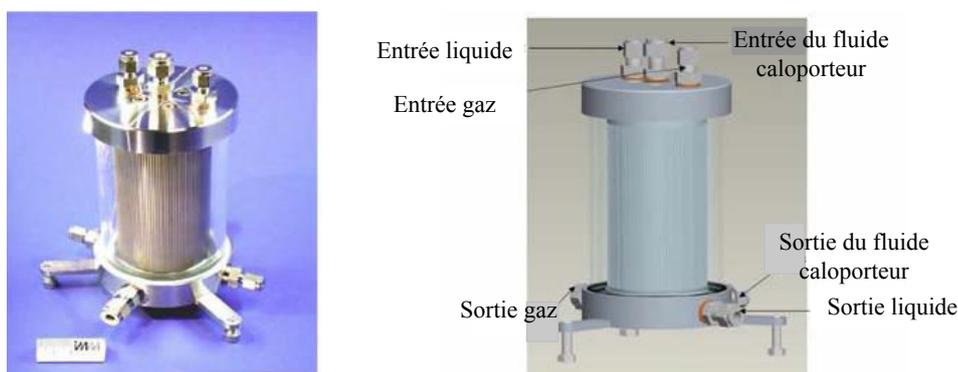


Figure VII. 5 : Photo du microréacteur à film tombant cylindrique (à gauche) et schéma du procédé (à droite) (Vankayala *et al.*, 2007)

L'utilisation de débits dix fois plus importants que pour le microréacteur standard implique une surface structurée plus grande. La longueur des microcanaux ainsi que leur nombre a été augmentée de telle sorte à multiplier par dix la surface structurée et à avoir des procédés compacts. Les spécifications du microréacteur à film tombant standard, cylindrique et plat sont reportées dans l'annexe F.1.

Les performances de ces trois réacteurs ont pu être comparées à travers la mise en œuvre de deux réactions différentes : l'oxydation d'un composé organique par l'oxygène et l'absorption du CO_2 par un film de NaOH. La performance des deux microréacteurs fonctionnant à l'échelle pilote est comparable à celle du microréacteur de laboratoire.

Cette étude de faisabilité est d'un grand intérêt, toutefois plus d'expériences sont requises pour pouvoir confirmer les performances des microréacteurs pour d'autres réactions et pour optimiser leurs fonctionnements avant le passage à grande échelle.

Un aspect important doit aussi être pris en compte, à savoir la sécurité de ces dispositifs dans le cas des réactions dangereuses telles que les réactions hautement exothermiques (par exemple la fluoration des composés aromatiques) ou encore les réactions conduisant à des produits présentant des risques d'explosivité.

Il a été mentionné précédemment (Chapitre II) que le microréacteur à film tombant standard est très approprié pour la conduite de ce type de réaction. Cette caractéristique doit être vérifiée pour les microréacteurs cylindrique et plat dans la mesure où ces deux procédés utilisent des quantités de réactifs multipliées par dix.

V. Extrapolation du MFT à l'échelle industrielle

V.1 Principe

L'extrapolation du microabsorbeur à film tombant à une échelle industrielle repose essentiellement sur le *numbering-up*. Il s'agit de concevoir une unité constituée par des plaques superposées dans lesquelles les flux totaux de gaz et de liquide sont distribués équitablement. Cette approche confère au procédé une flexibilité d'utilisation qui s'adapte aux besoins de l'industriel.

L'unité telle qu'elle est imaginée est montrée dans la figure VII.6.

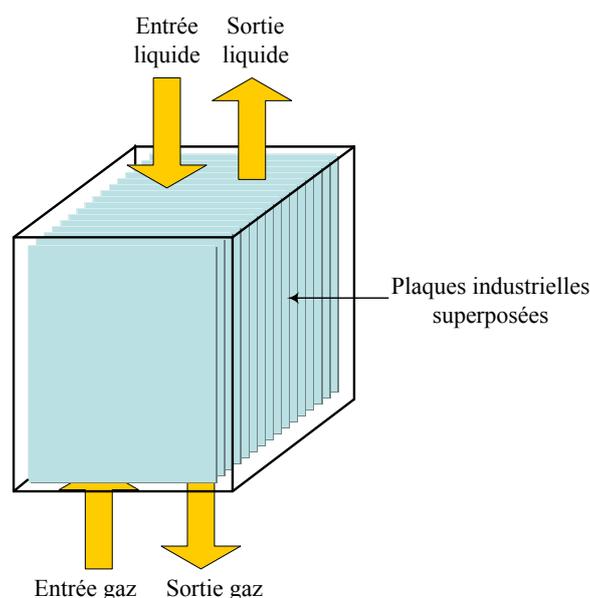


Figure VII. 6 : Schéma de principe de l'unité d'absorption microstructurée

La conception doit s'effectuer en tenant compte de certaines contraintes :

- minimisation de la maldistribution des flux de gaz et de liquide,
- économie du liquide d'absorption,
- faible volume de l'unité,
- bonne compacité de l'unité,
- excellente performance.

L'extrapolation du microabsorbeur à film tombant à grande échelle par simple duplication du dispositif de laboratoire (*Numbering-up* externe) ne peut pas être envisagée, en raison des

débites de gaz à traiter relativement élevés. En effet, cela conduirait dans le meilleur des cas (débit de gaz par dispositif = 700NmL/min) à relier entre 12000 et 24000 modules en parallèle. Un tel nombre engendrerait des problèmes de connectiques, une grande maldistribution des flux, une consommation de liquide élevée et une très faible compacité de l'unité, ce qui n'est pas en accord avec les objectifs de ce projet.

Comme alternative, nous avons choisi d'augmenter d'abord les dimensions du procédé miniaturisé (Figure VII.7) dans le but de réduire le nombre de plaques d'absorption à connecter, puis de procéder à sa duplication par *numbering-up*. On appellera plaque d'absorption l'ensemble formé par le support microstructuré industriel et la veine de gaz correspondante. Au niveau de la plaque, le gaz et le liquide s'écoulent à contre-courant.

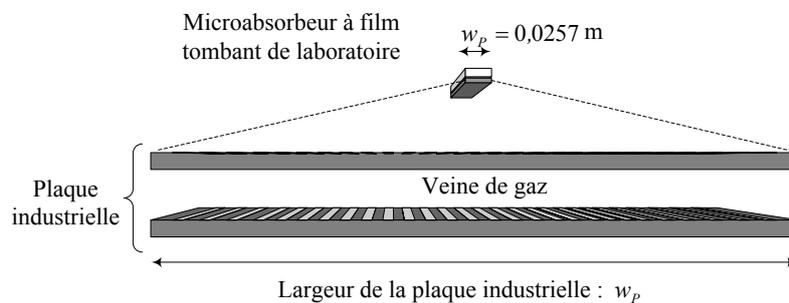


Figure VII. 7 : Schéma comparatif en coupe transversale de la plaque industrielle et du microabsorbeur à film tombant de laboratoire

La stratégie de conception choisie est couramment utilisée, elle permet d'optimiser le gain d'espace de l'unité tout en conservant sa performance, avant d'appliquer le *numbering-up*.

V.2 Objectif

L'objectif de cette étude est de développer une méthode rapide et simple d'extrapolation du microabsorbeur à film tombant de laboratoire à une échelle industrielle. Il s'agit de dimensionner un absorbeur industriel microstructuré, capable de traiter des débits d'effluents gazeux relativement élevés (500-1000Nm³/h) à partir des données obtenues, à la suite des expériences conduites sur le dispositif de laboratoire (Chapitre V).

Dans un premier temps, cette méthode servira comme outil préliminaire, permettant de prédire rapidement, pour un débit de gaz souhaité, les dimensions de l'unité, le nombre de plaques requis, son volume, sa consommation en liquide et son efficacité.

Dans un deuxième temps, grâce aux résultats obtenus, une première optimisation est effectuée, pour obéir aux contraintes du système.

V.3 Présentation de la méthode d'extrapolation

La méthode d'extrapolation est basée, comme pour les procédés traditionnels, sur le concept du NUT . Dans le système PCE/DEHA, la phase gazeuse commande le transfert. Pour cette raison, le dimensionnement est effectué en considérant le transfert de matière côté gaz.

Pour un écoulement piston gaz/liquide à contre-courant, la relation de Colburn est appliquée au gaz circulant dans une plaque pour exprimer le NUT_{OG} par plaque:

$$NUT_{OG,plaque} = \frac{r}{r-1} \text{Ln} \frac{r-E_G}{r(1-E_G)} \quad \text{Eq VII. 1}$$

Cette relation permet de déterminer le nombre d'unités de transfert nécessaire pour effectuer une séparation par absorption avec une efficacité E_G désirée et un rapport d'absorption fixé.

Le NUT_{OG} est défini également par le rapport entre le temps de passage et le temps de transfert :

$$NUT_{OG,plaque} = \frac{\tau_G}{t_r} \quad \text{Eq VII. 2}$$

Cette expression va permettre d'exprimer le nombre d'unités de transfert en fonction des dimensions géométriques de la plaque, du nombre de plaques et du débit de gaz traité.

Considérons une plaque ayant les dimensions suivantes : une largeur w_p , une longueur L_p , et une épaisseur de veine gazeuse t_G . Elle est alimentée par un débit de gaz Q_G .

Le temps de passage du gaz dans la plaque est:

$$\tau_G = \frac{V_G}{Q_G} = \frac{t_G \times L_p \times w_p}{Q_G} \quad \text{Eq VII. 3}$$

Le nombre de plaque, N_p , nécessaire pour traiter un débit total de gaz, noté Q_{GT} , est calculé par :

$$N_p = \frac{Q_{GT}}{Q_G} \quad \text{Eq VII. 4}$$

Le temps de passage devient alors :

$$\tau_G = \frac{V_G}{Q_G} = \frac{t_G \times L_p \times w_p \times N_p}{Q_{GT}} \quad \text{Eq VII. 5}$$

Le temps de transfert est égal à :

$$t_r = \frac{1}{K_G a} \quad \text{Eq VII. 6}$$

Le coefficient K_G est déterminé grâce à la corrélation empirique calculée précédemment pour caractériser le transfert de matière dans le microabsorbeur à film tombant. Elle est rappelée:

$$Sh_G = \frac{K_G d_{hyd.G}}{D_G} = 2,04 Re_G^{0,23} Sc_G^{0,5} \left(\frac{t_G}{Z} \right)^{0,17} \quad \text{Eq VII. 7}$$

D'où l'expression de K_G :

$$K_G = 2,04 \left(\frac{\rho_G d_{hyd.G}}{\mu_G} \right)^{0,23} \left(\frac{Q_G}{\Omega_G} \right)^{0,23} \left(\frac{\mu_G}{D_G \rho_G} \right)^{0,5} \left(\frac{t_G}{Z} \right)^{0,17} \left(\frac{D_G}{d_{hyd.G}} \right)$$

Le diamètre hydraulique, $d_{hyd.G}$, et la section de passage du gaz, Ω_G , sont déterminés par les expressions suivantes :

$$d_{hyd.G} = \frac{2(t_G w_P)}{(t_G + w_P)} \approx 2t_G \quad \text{Eq VII. 8}$$

$$\Omega_G = t_G w_P \quad \text{Eq VII. 9}$$

Le diamètre hydraulique est approximé à $2t_G$, car l'épaisseur de la veine de gaz est négligeable devant la largeur de la plaque. Cette approximation est d'autant plus vraie pour le procédé industriel (cf. Annexe G.2).

L'aire interfaciale spécifique est proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur de la veine de gaz :

$$a = \frac{n_C w_C}{n_C w_C d_C + t_G w_P} \approx \frac{1}{t_G} \quad \text{Eq VII. 10}$$

Plus précisément, elle est égale à (cf. annexe G.3):

$$a \approx 0,99 \left(\frac{1}{t_G} \right)^{0,96} \quad \text{Eq VII. 11}$$

En remplaçant le diamètre hydraulique, la section de passage du gaz, l'aire interfaciale spécifique et le débit de gaz par plaque par leurs expressions Eq VII. 8, Eq VII. 9, Eq VII. 11 et Eq VII. 4, le temps de transfert s'exprime par :

$$t_{tr} = 0,53 D_G^{-0,5} \left(\frac{\rho_G}{\mu_G} \right)^{0,27} \frac{N_P^{0,23} w_P^{0,23}}{Q_{GT}^{0,23}} t_G^{1,8} \quad \text{Eq VII. 12}$$

Ainsi le nombre d'unités de transfert caractérisant le transfert dans le microabsorbeur à film tombant est calculé par :

$$NUT_{OG} = 1,9 D_G^{0,5} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G} \right)^{0,27} \frac{w_P^{0,77} L_P N_P^{0,77}}{Q_{GT}^{0,77}} t_G^{-0,8} \quad \text{Eq VII. 13}$$

Cette relation va permettre l'extrapolation du procédé de laboratoire au procédé industriel. Néanmoins, il faut rappeler que la corrélation du transfert de matière (Eq VII. 7) a été calculée pour un régime d'écoulement laminaire. En effet, elle est validée pour un procédé de faibles

dimensions ($L_p = 6\text{cm}$, $w_p = 2,57\text{cm}$) opérant avec des nombres de Reynolds, côté gaz, compris entre 4 et 32. Ces derniers doivent être conservés pour le procédé industriel de sorte à travailler dans le domaine de validité de la corrélation. Ceci est réalisé en augmentant simultanément et d'une manière proportionnelle la section de passage du gaz et le débit de gaz traité pour plaque.

Si on considère l'expression du nombre de Reynolds par plaque :

$$Re_G = \frac{\rho_G Q_G (2t_G)}{\mu_G (t_G w_p)} = 2 \left(\frac{\rho_G}{\mu_G} \right) \frac{Q_G}{w_p} \quad \text{Eq VII. 14}$$

Fixer un Re_G entre 4 et 32, revient à fixer le rapport Q_G/w_p :

$$2 \frac{\mu_G}{\rho_G} \leq \frac{Q_G}{w_p} \leq 16 \frac{\mu_G}{\rho_G} \quad \text{Eq VII. 15}$$

Ce rapport peut également s'exprimer en fonction du nombre de plaque, on aura ainsi:

$$2 \frac{\mu_G}{\rho_G} \leq \frac{Q_{GT}}{w_p N_p} \leq 16 \frac{\mu_G}{\rho_G} \quad \text{Eq VII. 16}$$

V.4 Procédure de dimensionnement

Grâce à la méthode décrite ci-dessus, l'extrapolation s'effectue selon la procédure suivante :

- 1- Définir le débit total de gaz à traiter, Q_{GT} ,
- 2- Fixer l'efficacité d'absorption souhaitée, E_G ,
- 3- Fixer le rapport d'absorption, r , de telle sorte à avoir un débit de liquide à la fois économique et suffisant pour mouiller la totalité de la surface des microcanaux et assurer une bonne distribution du liquide,
- 4- Déterminer le nombre d'unités de transfert nécessaire pour la séparation grâce à l'équation VII. 1,
- 5- Choisir la température et la pression opératoires, et calculer les caractéristiques du gaz : ρ_G , μ_G et D_G ,
- 6- Fixer l'épaisseur de la veine de gaz, t_G ,
- 7- Choisir une largeur de la plaque, w_p ,
- 8- Déterminer la gamme de débit de gaz par plaque, Q_G , d'après l'équation VII. 15 et l'intervalle du nombre de plaque, N_p , selon l'équation VII. 16,
- 8- Calculer la longueur de la plaque, L_p , à la suite de la résolution de l'équation à une inconnue fournie par l'égalité entre les relations VII. 1 et VII. 13,

V.5 Critères de choix des paramètres géométriques et opératoires

Le choix des paramètres géométriques et opératoires, pour une même performance, va être orienté par les critères déjà mentionnés. Ces derniers mènent au procédé le plus économique, le moins volumineux et assurant la meilleure distribution des fluides.

Si nous fixons l'ensemble des paramètres cités dans le paragraphe précédent jusqu'à l'étape 7, le premier choix qui s'impose est celui du débit de gaz par plaque.

Considérons deux débits de gaz par plaque noté par 1 et 2, avec $Q_{G,1} > Q_{G,2}$. Pour conserver la même efficacité, le rapport des NUT_{OG} doit être égal à l'unité :

$$\frac{NUT_{OG,1}}{NUT_{OG,2}} = \frac{L_{P,1}}{L_{P,2}} \frac{N_{P,1}^{0,77}}{N_{P,2}^{0,77}} = 1 \quad \text{Eq VII. 17}$$

Lorsque le débit de gaz par plaque augmente, le nombre de plaque diminue, on aurait alors $N_{P,1} < N_{P,2}$. Comme le nombre d'unité de transfert est identique, pour garder le même rapport, il faut compenser par une longueur plus importante. Ainsi, pour un débit de gaz par plaque plus grand, on aurait un procédé plus long.

Pour faciliter la sélection du débit de gaz par plaque, le volume de l'unité est un bon critère de choix. Ce dernier doit être minimisé afin de diminuer l'espace occupé. Il est proportionnel au volume du gaz dans l'appareil :

$$V = (t_G w_P) L_P \times N_P \quad \text{Eq VII. 18}$$

Le rapport des volumes donne, pour une épaisseur et une largeur de veine gazeuse constante :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{L_{P,1}}{L_{P,2}} \frac{N_{P,1}}{N_{P,2}} = \frac{N_{P,2}^{0,77}}{N_{P,1}^{0,77}} \frac{N_{P,1}}{N_{P,2}} = \left(\frac{N_{P,1}}{N_{P,2}} \right)^{0,23} \quad \text{Eq VII. 19}$$

Cette équation révèle que l'unité fonctionnant avec $Q_{G,1}$ occupe un volume plus faible que celui d'une unité utilisant $Q_{G,2}$. Ceci, en dépit d'une longueur de plaque plus importante.

D'après les informations obtenues ci-dessus, il vient que, pour une largeur de plaque donnée, il est préférable de travailler avec un débit de gaz par plaque maximal. Selon l'équation VII.15, ce dernier s'exprime en fonction de la largeur par : $Q_G = 16 \mu_G / \rho_G w_P$.

Maintenant, si on définit plusieurs largeurs de plaque, après avoir choisi le débit de gaz maximal pour chaque largeur, il faut ensuite déterminer la largeur optimale.

On considère deux largeurs $w_{P,1}$ et $w_{P,2}$, avec $w_{P,1} > w_{P,2}$. L'égalité des rapports $Q_{G,1}/w_{P,1} = Q_{G,2}/w_{P,2} = 16 \mu_G / \rho_G$ conduit à une longueur de plaque et un volume d'unité identiques :

$$\frac{NUT_{OG,1}}{NUT_{OG,2}} = \frac{w_{P,1}^{0,77} / Q_{G,1}^{0,77} L_{P,1}}{w_{P,2}^{0,77} / Q_{G,2}^{0,77} L_{P,2}} = \frac{\left(\rho_G / 16\mu_G\right)^{0,77} L_{P,1}}{\left(\rho_G / 16\mu_G\right)^{0,77} L_{P,2}} = \frac{L_{P,1}}{L_{P,2}} = 1 \quad \text{Eq VII. 20}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{L_{P,1} w_{P,1} Q_{G,2}}{L_{P,2} w_{P,2} Q_{G,1}} = \frac{L_{P,1} \left(\rho_G / 16\mu_G\right)}{L_{P,2} \left(\rho_G / 16\mu_G\right)} = \frac{L_{P,1}}{L_{P,2}} = 1 \quad \text{Eq VII. 21}$$

À longueurs et à volumes égaux, le choix de la largeur se fera essentiellement de sorte à satisfaire deux conditions : une meilleure équirépartition des débits totaux entre l'ensemble des plaques, et la minimisation de la maldistribution au sein des plaques, notamment celle du liquide au niveau des microcanaux. Ces conditions impliquent un nombre de plaque réduit et un faible nombre de microcanaux par plaque. Ce dernier est calculé par l'expression suivante :

$$n_c = \frac{w_p}{(w_c + s_c)} + 1 \quad \text{Eq VII. 22}$$

D'après cette relation, plus la largeur de la plaque est faible, plus le nombre de microcanaux est petit. En se référant à l'exemple pris ci-dessus, la largeur $w_{P,2}$ donnerait de meilleure distribution au sein des plaques. Néanmoins, elle exige plus de plaques comparé à une largeur plus grande, $w_{P,1}$. En effet, si on examine le rapport des volumes :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{w_{P,1} N_{P,1}}{w_{P,2} N_{P,2}} = 1 \quad \text{Eq VII. 23}$$

Il s'avère que la conservation d'un rapport égal à l'unité exige, pour une largeur décroissante, une compensation par un nombre plus important de nombre de plaque, ainsi $N_{P,2} > N_{P,1}$.

Les expressions VII.22 et VII.23 indiquent alors qu'un compromis doit être trouvé pour déterminer la largeur de plaque optimale.

Pour appuyer les observations trouvées dans cette partie, nous allons les illustrer avec une application de traitement d'un débit d'effluent réel. Il s'agit également de donner un ordre de grandeur des dimensions d'une unité d'absorption microstructurée conçue par la méthode développée.

V.6 Application à un débit industriel

V.6.1 Conditions de travail

Nous allons procéder au dimensionnement d'un absorbeur microstructuré industriel traitant un débit réel $Q_{GT} = 1000\text{Nm}^3/\text{h}$ d'air pollué. Ce débit est du même ordre que ceux employés typiquement dans les *pressings*.

➤ Détermination du NUT_{OG}

Pour déterminer le NUT_{OG} (Eq VII.1), le rapport d'absorption et l'efficacité d'absorption doivent être définis :

- le rapport d'absorption est fixé à $r = 5$. Cette valeur est choisie à partir des résultats expérimentaux. Elle permet d'assurer un mouillage satisfaisant des microcanaux aussi bien pour les faibles débits de gaz que pour les débits de gaz plus élevés. Dans le procédé industriel, un rapport d'absorption de 5 implique un débit total de DEHA de $1,8\text{m}^3/\text{h}$.
- L'efficacité d'absorption visée est comparable à celle des procédés conventionnels. Elle est établie à 95%.

La figure VII. 8 représente l'efficacité d'absorption en fonction du nombre d'unités de transfert, calculée par la relation de Colburn pour un rapport d'absorption : $r = 5$. Le nombre d'unités de transfert requis pour atteindre une efficacité de 95% est égal à 3,5.

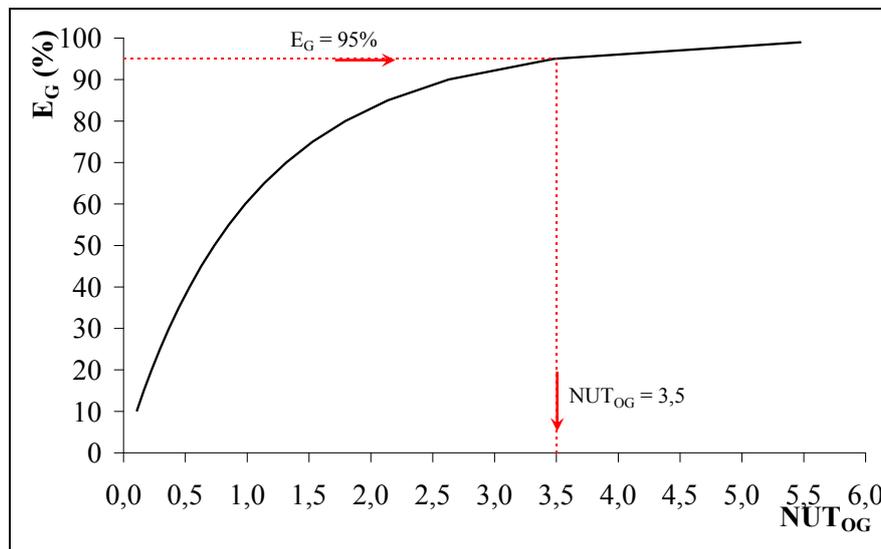


Figure VII. 8 : Evolution de l'efficacité d'absorption en fonction du NUT_{OG} selon la relation de Colburn pour un rapport d'absorption : $r = 5$

➤ Choix des paramètres opératoires et géométriques

L'expression du NUT_{OG} est rappelée :
$$NUT_{OG} = 1,9D_G^{0,5} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G} \right)^{0,27} \frac{w_P^{0,77} L_P N_P^{0,77}}{Q_{GT}^{0,77}} t_G^{-0,8}$$

- La température et la pression d'absorption sont maintenues respectivement à 303K et 101325Pa. Dans ces conditions, les caractéristiques du gaz sont : $\mu_G = 1,87.10^{-5}$ Pa.s, $\rho_G = 1,17$ kg/m³ et $D_G = 7,8.10^{-6}$ m²/s.

- L'épaisseur de la veine gazeuse, t_G , est fixée à 2mm. Cette valeur est optimale, elle a été déterminée lors de l'étude expérimentale menée sur le microabsorbeur de laboratoire. Comparé aux épaisseurs plus grandes, elle permet de réduire le volume du procédé, d'augmenter son efficacité d'absorption et d'intensifier le transfert de matière (Cf. Chapitre V).

- La largeur de la plaque, choisie, varie dans un intervalle de 0,2 à 1m.

V.6.2 Résultats et discussions

V.6.2.1 Choix du débit de gaz par plaque

D'après l'expression VII. 14, la connaissance de la largeur de la plaque permet de fixer les gammes de débit de gaz par plaque à employer et l'intervalle du nombre de plaques. Ils sont donnés dans le tableau VII.1.

w_P (m)	Gamme de Q_G (Nm ³ /h)	Intervalle de N_P
0,2	$0,02 \leq Q_G \leq 0,17$	$47619 \geq N_P \geq 5917$
0,3	$0,03 \leq Q_G \leq 0,25$	$32258 \geq N_P \geq 4000$
0,5	$0,05 \leq Q_G \leq 0,42$	$19231 \geq N_P \geq 2381$
1,0	$0,10 \leq Q_G \leq 0,84$	$9615 \geq N_P \geq 1190$

Tableau VII. 1 : Gammes de débits de gaz et intervalles du nombre de plaques selon la largeur de la plaque

D'après ce tableau, on remarque que, pour une même largeur de plaque, le nombre de plaques est divisé par huit lorsque le débit de gaz par plaque est multiplié par le même facteur. Il est plus intéressant de travailler avec des débits de gaz par plaque élevés. En effet, la maldistribution des flux entre les plaques dépend du nombre de plaques alimentées. Plus ce dernier est faible, plus la maldistribution est réduite.

La longueur des plaques et le volume de l'unité ont été également déterminés pour chaque largeur. Les figures VII.9 et VII.10 montrent l'évolution du nombre de plaques, de la

longueur des plaques ainsi que celle du volume de l'unité en fonction du débit de gaz par plaque. Et ce pour deux largeurs respectives : $w_p = 0,2$ m et $w_p = 1$ m.

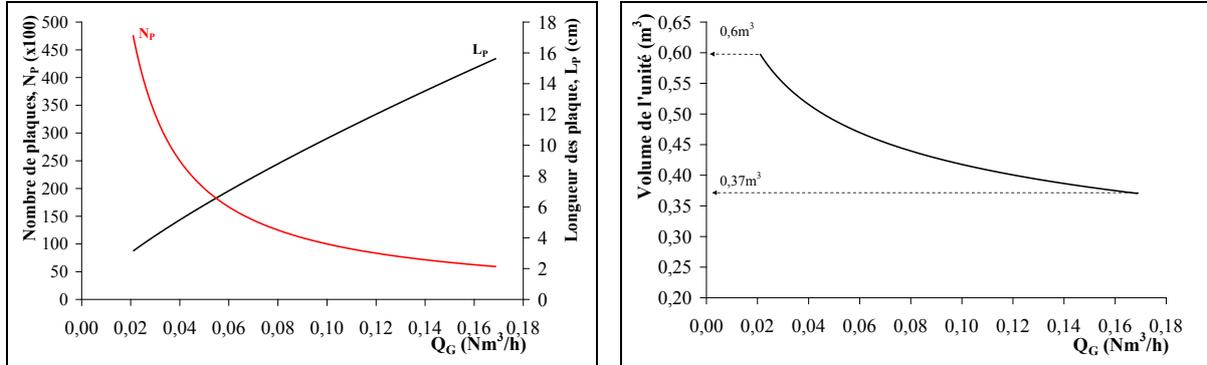


Figure VII. 9 Evolution du nombre de plaques, de la longueur de la plaque (à gauche) et du volume de l'unité (à droite) en fonction du débit de gaz par plaque pour $w_p = 0,2$ m

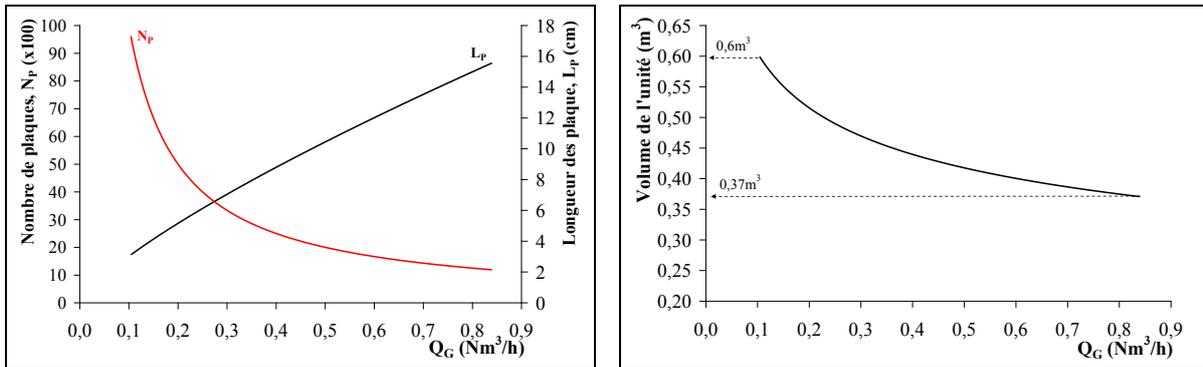


Figure VII. 10 Evolution du nombre de plaques, de la longueur de la plaque (à gauche) et du volume de l'unité (à droite) en fonction du débit de gaz par plaque pour $w_p = 1$ m

Quelque soit la largeur du procédé, le nombre de plaque diminue en fonction du débit de gaz par plaque. Parallèlement la longueur de la plaque augmente de 3 à 16 cm. Au final, ces deux variations conduisent à une diminution du volume total de l'unité de $0,6\text{m}^3$ à $0,37\text{m}^3$, soit 38% de gain d'espace.

On remarque que l'intervalle de variation de la longueur et du volume est identique pour toutes les largeurs. Ce résultat est attendu puisque le rapport Q_G/w_p varie entre deux valeurs constantes : $2\mu_G/\rho_G$ et $16\mu_G/\rho_G$.

Pour une largeur de plaque donnée, nous allons choisir de travailler avec le débit maximal de gaz par plaque, soit $Q_G = 16\mu_G/\rho_G \times w_p$ ($Q_G = 2,56 \cdot 10^{-4} \times w_p$). Les avantages sont :

- La diminution du nombre de plaques, ce qui implique une meilleure distribution des débits totaux entre les plaques, une réduction significative du volume de l'unité et une diminution des coûts de fabrication,
- L'obtention d'un procédé suffisamment long ($L_p = 16$ cm, environ 2 fois et demi la taille du procédé de laboratoire), pour assurer l'établissement des régimes d'écoulement. Ainsi les temps de mélangeage au sein de la phase gazeuse seront, assez importants pour homogénéiser les concentrations et diminuer la dispersion. En effet, nous avons conclu lors de la simulation du transfert dans le procédé de laboratoire que la dispersion dans le gaz est due en partie à la petite taille du procédé ($L_p = 6$ cm). Il est alors impératif de travailler avec des longueurs plus importantes que celle du procédé de laboratoire.

Le seul souci dans le choix des grands débits par plaque est une forte dispersion responsable de la déviation de l'écoulement du modèle *piston* et de la chute de l'efficacité d'absorption (Cf. Chapitre VI). Pour examiner le comportement du gaz dans les deux plaques industrielles, nous avons effectué des simulations. Les profils de concentrations dans la phase gazeuse sont donnés dans l'annexe G.4. Les graphes montrent que l'écoulement du gaz est très proche du *piston* compte tenu de la grande taille des plaques et de la faible épaisseur de la veine de gaz. D'ailleurs, les efficacités d'absorption obtenues sont nettement plus élevées ($E_G = 82$ %) que celles du microabsorbeur de laboratoire ($E_G = 50$ %) pour un même rapport Q_G/w_P et un même rapport d'absorption $r = 5$. *A priori*, pour le procédé industriel, le problème de la dispersion ne se pose pas et le traitement des débits de gaz par plaque élevés donnent d'excellentes performances contrairement à l'appareil de laboratoire.

V.6.2.2 Choix de la largeur des plaques

Puisque nous allons utiliser les débits de gaz maximum par plaque, le rapport d'absorption peut être diminué d'avantage. En se référant à l'étude expérimentale effectuée précédemment sur le microabsorbeur de laboratoire, pour un débit de gaz équivalent ($q_G/w_P = 16 \mu_G/\rho_G$, $q_G = 390$ NmL/min), l'efficacité d'absorption se stabilise à partir d'un rapport d'absorption situé aux alentours de 3,9 (Cf. Chapitre V, paragraphe III.1). Cette nouvelle valeur de r est adoptée pour le reste de l'étude. Le débit total de liquide de lavage passe ainsi de $1,8\text{m}^3/\text{h}$ à $1,41\text{m}^3/\text{h}$, soit une économie de 22%. En revanche, le nombre d'unités de transfert augmente à 3,7, ce qui implique une légère augmentation de la longueur du procédé de 16 à 17cm et du volume de l'unité de $0,37$ à $0,39\text{m}^3$.

À présent, nous allons nous intéresser, au choix de la largeur optimale des plaques. Il va s'effectuer, comme ça a été évoqué, en minimisant la maldistribution entre les plaques et au niveau des microcanaux. Le nombre de plaque et le nombre de microcanaux par plaque doivent être minimisés. Ce dernier est calculé avec les dimensions des microcanaux de la plaque 1 : $w_c = 500 \mu m$, $d_c = 150 \mu m$ et $s_c = 100 \mu m$

La figure VII. 11 représente le nombre de plaques et le nombre de microcanaux par plaque en fonction de la largeur d'une plaque. Elle montre qu'un compromis doit être effectué pour le choix de la largeur optimale. En effet, les grandes largeurs, bien qu'elles conduisent à des unités constituées par un nombre de plaques relativement réduit, elles fournissent des plaques renfermant un très grand nombre de microcanaux. Ce dernier atteint 1668 pour $w_p = 1$ m. Un tel nombre sous-entend une maldistribution très importante du liquide. Pour les petites largeurs, ce problème ne se pose pas, puisque les microcanaux sont nettement moins nombreux ($n_c = 334$ pour $w_p = 0,2$). En revanche, le nombre de plaques est très élevé, il atteint environ 6000 pour $w_p = 0,2$ m.

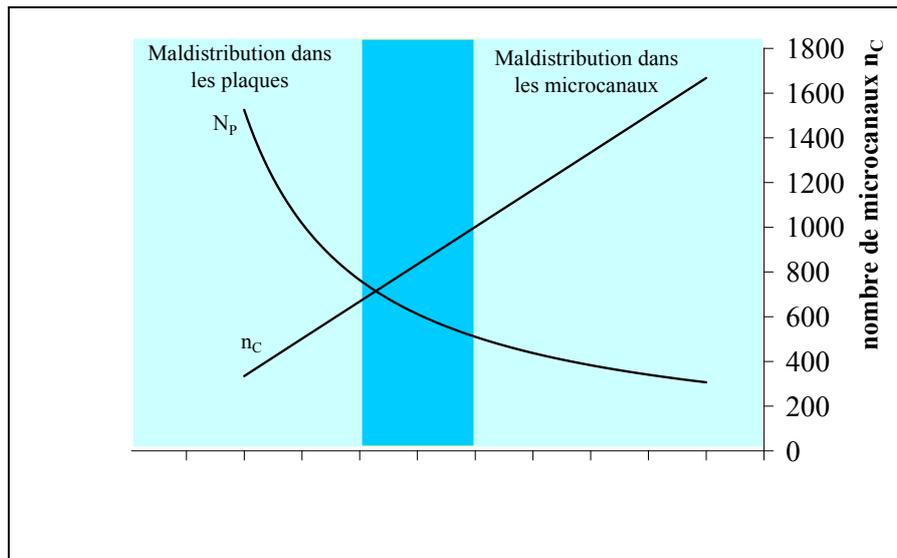


Figure VII. 11 : Variations du nombre de plaques et du nombre de microcanaux par plaque en fonction de la largeur d'une plaque

La largeur optimale est située entre ces deux zones limites (Figure VII. 11), son intervalle est fixé entre 0,4 et 0,6m. Nous optons pour $w_p = 0,4$ m, correspondant à un débit de gaz par plaque de $Q_G = 0,34 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et à un nombre de plaque de 2941.

Le tableau VII.2 donne les conditions opératoires de l'unité microstructurée ainsi que ses dimensions.

Débits par plaques			Caractéristiques de la plaque							Caractéristiques de l'unité			
r	Q_G (Nm ³ /h)	Q_L (L/h)	w_P (cm)	L_P (cm)	t_G (mm)	n_C	Re_G	δ_L (μm)	τ_G (s)	Q_{LT} (m ³ /h)	Q_{GT} (Nm ³ /h)	N_P	V (m ³)
3,9	0,34	0,48	40	17	2	668	32,7	109	1,3	1,41	1000	2941	0,39

Tableau VII. 2 : Caractéristiques de l'unité d'absorption industrielle

En superposant l'ensemble des plaques industrielles les unes contre les autres, l'épaisseur totale de l'unité ($t_G \times N_P$) s'élève à 6 m. Cette configuration donne une unité encombrante. Pour cette raison, dans la partie qui suit, une étude portant sur l'amélioration de la compacité de l'unité est effectuée.

V.6.2.3 Étude de la compacité de l'unité

Le but de cette étude est de proposer des agencements de plaques, permettant d'avoir l'unité la plus compacte afin d'optimiser l'espace occupé. L'idée est de diviser la totalité des plaques en groupes de n_1 plaques. Chaque groupe constitue ce qu'on appellera un module. On aura alors un nombre de modules noté n_2 , contenant chacun n_1 plaques, avec :

$$n_2 = \frac{N_P}{n_1} \quad \text{Eq VII. 24}$$

L'alimentation totale du liquide et du gaz va être distribué sur n_2 modules. Puis, au niveau de chaque module le flux sera distribué sur n_1 plaques.

Nous avons sélectionné quatre exemples de configurations. Elles sont regroupées dans le tableau VII.3.

Configuration	n_1	n_2	Épaisseur d'un module (cm)
1	100	30	20
2	200	15	40
3	300	10	60
4	400	8	80

Tableau VII. 3 : Configurations choisies

Les quatre configurations sont schématisées dans la figure VII. 12. Les dispositions des modules ont été choisies de telle façon à avoir une surface totale occupée assez faible et des dimensions de l'ensemble de l'unité relativement petites.

Les dimensions ainsi que les surfaces occupées par les quatre unités sont données dans le tableau VII.4.

Configuration	Hauteur (cm)	Largeur (cm)	Épaisseur (cm)	Surface occupée (m ²)
1	85	80	60	0,48
2	68	80	80	0,64
3	85	80	60	0,48
4	68	80	80	0,64

Tableau VII. 4 : Dimensions et surfaces occupées des quatre unités

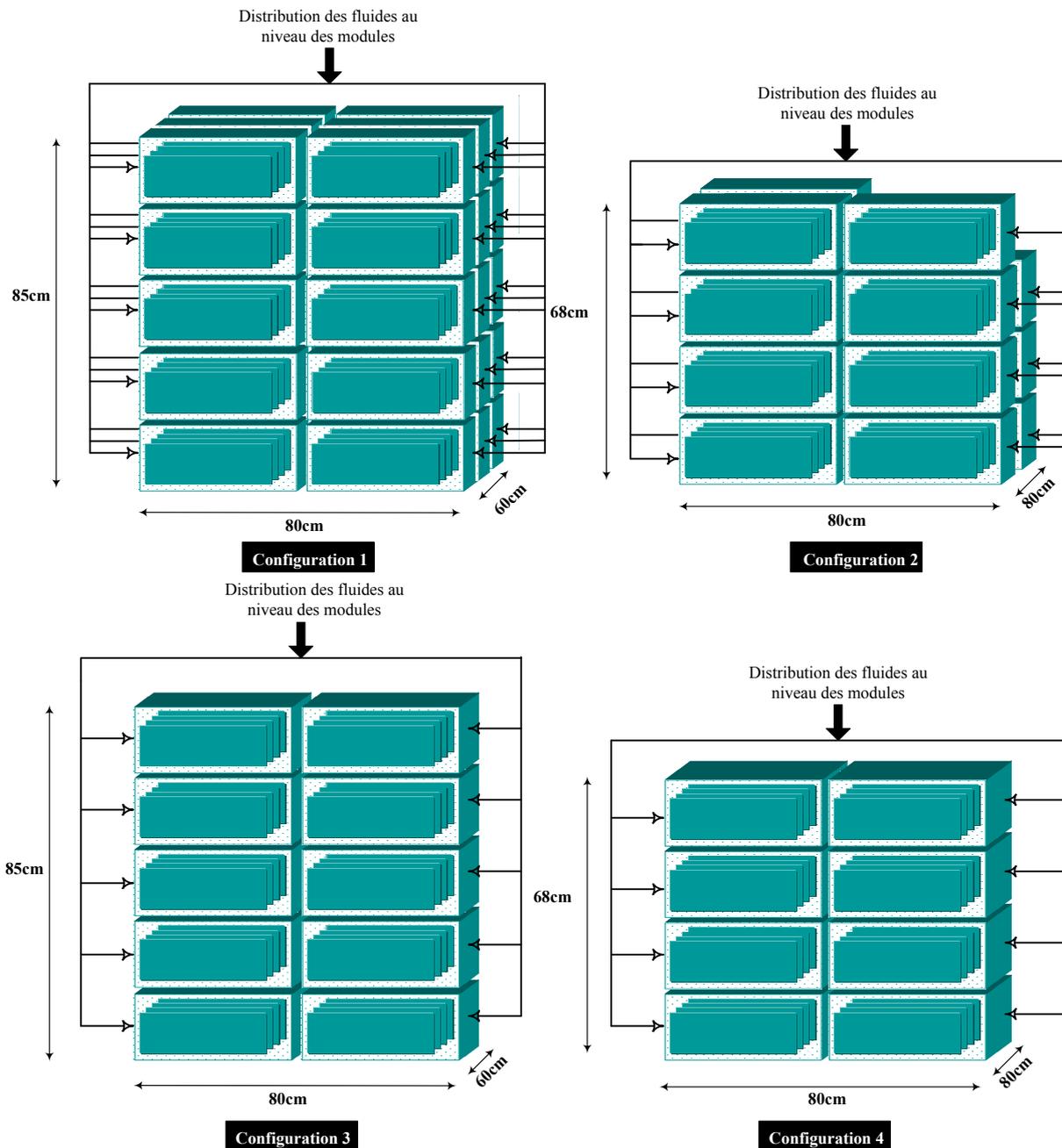


Figure VII. 12 : Schéma des quatre configurations choisies

D'après la figure VII. 12 et le tableau VII.4, il apparaît clairement que les unités dimensionnées occupent des surfaces assez faibles, entre 0,48 et 0,64m². Elles sont ainsi très

bien adaptées pour un fonctionnement dans les petits espaces dont disposent les PME/PMI, en particulier les ateliers de *pressings*.

Toutes les dimensions sont relativement petites, inférieures à 1m, nettement moins importantes que celles des procédés classiques utilisés couramment pour l'absorption gaz/liquide. Les unités microstructurées sont à priori moins encombrantes. Néanmoins, un réel souci est lié à l'efficacité de distribution des fluides qui conditionne la performance de ces unités. L'efficacité de distribution est le critère sur lequel nous allons nous baser pour choisir l'unité d'absorption microstructurée de traitement de COV parmi les quatre configurations présentées.

La configuration 1 semble répondre à ce critère. En effet, elle permet une bonne répartition des maldistributions comparée aux trois autres. Les flux sont divisés sur 30 modules, puis chaque flux est réparti sur 100 plaques. En revanche, la maldistribution dans les autres configurations semble beaucoup moins équilibrée. Plus le nombre de plaque par module augmente, plus le nombre de module diminue et la maldistribution est déséquilibrée.

Toutes les caractéristiques de l'unité industrielle de traitement du PCE par un film tombant de DEHA sont récapitulées dans le tableau VII.5.

Caractéristiques d'une plaque		
Conditions opératoires	rapport d'absorption, r	3,9
	Débit de gaz, Q_G (Nm ³ /h)	0,34
	Débit de liquide, Q_L (L/h)	0,48
	Nombre de Reynolds, côté gaz, Re_G	32,7
	Epaisseur du film liquide, δ_L (μm)	109
	Temps de passage du gaz, τ_G (s)	1,3
Caractéristiques géométriques	Largeur, w_P (cm)	40
	Longueur, L_P (cm)	17
	Epaisseur de la veine de gaz, t_G (mm)	2
	Nombre de microcanaux, n_C	668
Caractéristiques de l'ensemble de l'unité		
Conditions opératoires	Débit de liquide, Q_{LT} (m ³ /h)	1,41
	Débit de gaz, Q_{GT} (Nm ³ /h)	1000
Caractéristiques géométriques	Nombre de plaques, N_P	2941
	Volume, V (m ³)	0,39
	Hauteur (cm)	85
	Largeur (cm)	80
	Epaisseur (cm)	60
	Surface occupée (m ²)	0,48

Tableau VII. 5 : Caractéristiques de l'unité industrielle microstructurée de traitement du PCE par le DEHA

VI. Conclusion

Cette première partie du chapitre a porté sur l'extrapolation du microabsorbeur à film tombant de laboratoire à plus grande échelle, destiné à l'absorption du PCE par le DEHA. Grâce à la caractérisation du transfert de matière dans cet appareil, une méthode d'extrapolation simple et rapide, basée sur le concept du NUT , a pu être développée. L'expression du NUT_{OG} déterminée en fonction de la géométrie du procédé, des caractéristiques du gaz et de sa vitesse est valable uniquement pour un régime laminaire lisse. Ce dernier doit être conservé dans le procédé extrapolé.

Cette méthode tient compte de la stratégie de conception de l'unité d'absorption et qui consiste à augmenter les dimensions du procédé de laboratoire pour constituer une plaque industrielle puis la dupliquer, par *numbering-up*, pour s'adapter au débit d'effluent traité. Par conséquent le nombre de plaques nécessaires est intégré dans l'expression du NUT_{OG} .

D'après l'analyse des résultats, et considérant les contraintes du système, en particulier la minimisation de la maldistribution dans l'unité et l'optimisation de l'espace occupé, les premières tendances de variation du système ont pu être déterminées. Il est s'est avéré que pour une largeur donnée, le traitement d'un débit de gaz élevé par plaque est meilleur comparé aux faibles débits, puisqu'il permet de réduire le nombre de plaques nécessaires à la séparation. Ainsi le volume de l'unité est diminué et la distribution des flux est améliorée. Un autre avantage est associé à l'utilisation des grands débits de gaz par plaque, c'est d'avoir un procédé assez long pour que les écoulements s'établissent et s'affranchir de la dispersion causée par la petite taille du procédé de laboratoire.

Avec le débit de gaz par plaque, la largeur de la plaque constitue également un paramètre important à optimiser. En effet, elle intervient dans la distribution des fluides totaux sur les plaques et la distribution du liquide au niveau des microcanaux. Des largeurs importantes diminuent le nombre de plaque et réduisent donc la maldistribution au niveau des plaques. En revanche, cela augmente la maldistribution du liquide dans les microcanaux puisque ces derniers sont plus nombreux comparé à de faibles largeurs. Une valeur optimale doit alors être déterminée pour satisfaire les deux conditions.

Pour donner un ordre de grandeur des dimensions que peut avoir une unité d'absorption industrielle destinée à une implantation dans une PMI/PME, la méthode d'extrapolation développée a été appliquée au traitement d'un débit d'effluent réel : $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ avec une efficacité fixée à 95%.

Les calculs montrent que d'assez faibles volumes d'unités sont obtenus ($V \leq 0,6 \text{ m}^3$), ce qui est en accord avec les objectifs de ce projet. En considérant l'analyse des variations des paramètres, la plaque retenue permet d'épurer $0,34 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'effluents et a les dimensions suivantes : largeur = 0,4m, longueur = 0,17m, épaisseur = 2mm. Le nombre de plaque pour traiter la totalité du débit de gaz reste tout de même élevé, il est de 2941. Pour obtenir une unité compacte, une étude de l'agencement des plaques a été effectuée. Parmi les configurations envisagées, celle qui a été choisie est constitué de 30 modules contenant chacun environ 100 plaques. Comparé aux autres configurations, celle-ci permet une bonne répartition de la maldistribution et la diminution de la surface occupée qui n'est que de $0,48 \text{ m}^2$.

Bien que l'unité dimensionnée présente l'avantage d'occuper un espace réduit, et d'avoir une efficacité comparable à celle des procédés traditionnels, la distribution des fluides reste un souci majeur et demande une étude poussée pour valider la faisabilité de cette unité. Egalement le débit de liquide consommé peut être d'avantage optimisé. En effet, la valeur du rapport d'absorption, fixée à 3,9, reste relativement élevée par rapport à celle publiée pour un optimal économique situé entre 1,25 et 1,43 (Lecloirec, 2004) dans le cas des colonnes à garnissages. L'optimisation de r demande la réalisation d'une étude expérimentale complète sur la plaque industrielle. Concernant la distribution du liquide dans les microcanaux, elle peut également être améliorée en augmentant les dimensions des microcanaux jusqu'à une certaine limite, sans pour autant modifier la distribution du liquide, comme c'est le cas de la plaque expérimentale 4. Mais pour cela aussi, il est nécessaire d'effectuer des expériences.

Cette étude préliminaire est très intéressante, elle ouvre la voie à une autre étude qui s'inscrit dans les projets d'actualité des procédés microstructurées, à savoir le dimensionnement et l'expérimentation d'une unité microstructurée réelle d'absorption.

Partie B : Conception d'un procédé de distillation pour la régénération du DEHA et la valorisation du PCE

I. Introduction

L'absorption gaz/liquide avec des solvants organiques, rencontre souvent des réticences liées aux coûts de fonctionnement très importants engendrés par l'emploi de tels absorbants. Ce procédé, adapté à l'abattement des COV hydrophobes, n'est rentable que si une étape de régénération du solvant d'absorption est intégrée afin de séparer le COV du solvant.

Pour le système PCE/DEHA, le procédé prévu pour la régénération est la distillation sous vide.

Le présent travail s'intéresse à la conception d'un dispositif de distillation capable de séparer le mélange liquide PCE/DEHA provenant de l'absorbeur microstructuré industriel, avec d'excellentes puretés. Cette condition est exigée en raison du recyclage du DEHA en tête du procédé d'absorption et de la valorisation du PCE. Le degré de pureté du DEHA intervient dans la performance de l'absorption, plus il est pur, plus l'absorption est efficace et l'air est purifié. Pour le PCE, son degré de pureté conditionne sa réutilisation et agit sur les pertes en DEHA. Plus il est pur, plus les pertes en solvant sont limitées.

Pour réaliser cette étude, l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire est d'abord calculé. Ensuite les pressions et les températures sont choisies de sorte à respecter les conditions de hautes puretés et d'économie énergétique. Et finalement un dimensionnement du procédé de distillation est proposé.

II. Choix de la distillation sous vide

Parmi les procédés classiques appliqués à la séparation d'un mélange liquide COV/solvant issu d'une opération d'absorption, la distillation et le stripage sont les plus utilisées (Heymes *et al.*, 2006). Il existe dans la littérature, plusieurs études consacrées aux développements des procédés hybrides de traitement d'air chargé en COV, couplant l'absorption à la pervaporation (Heymes *et al.*, 2006 ; Heymes *et al.*, 2007, Marki *et al.*, 2001) ou au stripage (Ozturk et Yilmaz, 2006).

L'étude de Heymes *et al.* (2007) a particulièrement retenu notre attention puisqu'elle concerne la régénération du même solvant d'absorption utilisé dans notre travail : le DEHA. Ce solvant ayant servi pour l'absorption du toluène dans une colonne à garnissages, est séparé du COV par pervaporation sous vide à travers une membrane en polydiméthylsiloxane

(PDMS). Les auteurs ont expérimenté une unité de traitement d'air à l'échelle pilote. Le transfert de matière a été évalué pour l'absorption et la pervaporation fonctionnant séparément. Les résultats ont permis d'une part d'identifier les paramètres les plus influents sur les performances des deux opérations ; et d'autre part de modéliser l'ensemble de l'unité. Cette modélisation a ensuite été exploitée pour le calcul et l'optimisation d'une unité industrielle traitant un effluent de $10\,000\text{Nm}^3/\text{h}$ d'air chargé en toluène ($5\text{g}/\text{Nm}^3$). Parmi les innombrables possibilités, une colonne à garnissages de 3,6m de hauteur et 1,3m de diamètre couplée à une membrane de 20m^2 de surface constitue l'unité la plus économique.

Dans le présent travail, le procédé sélectionné pour régénérer le DEHA est la distillation sous vide, procédé que préconisent Heymes *et al.* (2007) comme alternative à la pervaporation pour le recyclage du DEHA. Cette technique est considérée comme plus rentable pour les opérations continues, en raison de sa grande inertie thermique.

La distillation a été choisie en premier lieu à cause de la grande volatilité relative entre le DEHA et le PCE ($\alpha_{1,2} \gg 100$). En effet, la différence de température d'ébullition entre ces deux composés s'élève à plus de 200°C (sous 1 bar : $T_{PCE}^{éb} = 123^\circ\text{C}$ et $T_{DEHA}^{éb} = 417^\circ\text{C}$), ce qui prédit une séparation facile par distillation. D'autant plus que la conception de ce procédé s'avère être aisée. D'autres avantages nous ont poussés à opter pour cette technique, à savoir : une grande flexibilité d'utilisation, un faible coût d'investissement, des vitesses de transfert de matière assez élevées, peu d'exigence en termes d'équipement et la possibilité d'utilisation à petite échelle.

Toutefois, il est essentiel de vérifier la stabilité des composés à distiller aux hautes températures.

D'après la fiche toxicologique du PCE, publiée par l'INRS (Bonnard *et al.*, 2004), le PCE se décompose à partir de 140°C en présence d'oxygène et de lumière. À cette température, il subit une oxydation photochimique conduisant à la formation de phosgène (COCl_2) très toxique et d'acide chlorhydrique (HCl) connu pour son effet corrosif vis-à-vis des métaux. Il faut donc distiller à des températures inférieures à 140°C .

Nous avons précisé précédemment que la distillation sera effectuée à pression réduite. Cette condition est imposée par le point critique du PCE. Comme l'indique le tableau VII.6, à pression atmosphérique, la température d'ébullition du DEHA est supérieure à la température critique du PCE. Cela signifie que ce dernier sera supercritique sur une partie du diagramme d'équilibre liquide/vapeur sous 1 bar.

	T° critique (°C)	P critique (Pa)	T° ébullition (°C) sous 1 bar
PCE	347	97.10 ⁵	123
DEHA	572	11,2.10 ⁵	417

Tableau VII. 6 : Coordonnées des points critiques et températures de bulles sous 1 bar du PCE et du DEHA

La pression de distillation doit être inférieure ou égale à 0,2 bar pour abaisser le point de bulle du DEHA en dessous de la température critique du PCE (sous 0,2 bar : $T_{DEHA}^{éb} = 345^{\circ}\text{C}$). De plus, l'emploi du vide permet d'accéder à des températures de travail plus basses.

III. Critères de conception

L'étape de distillation a un impact économique et environnemental déterminant sur l'ensemble de l'unité de traitement. Ces deux impacts sont liés à la pureté des produits récupérés en sortie du procédé de distillation.

Le critère économique considéré est la perte en solvant d'absorption. En effet les coûts de fonctionnement de l'unité sont majoritairement dus aux coûts de solvant éventuellement perdu par vaporisation. Ces pertes doivent être compensées par un ajout de la même quantité à l'entrée de l'absorbeur pour maintenir un débit de liquide constant, et garder ainsi les mêmes performances d'absorption.

La pureté de la phase vapeur conditionne alors l'intérêt économique de l'ensemble du procédé. Une pureté proche de 100% de la vapeur est requise pour minimiser les pertes en solvant et pour pouvoir réutiliser le COV.

L'impact environnemental de la distillation est lié à la pureté de la phase liquide ou résidu de distillation. Comme le DEHA récupéré est recyclé en tête de l'absorbeur, sa concentration en PCE influe sur l'efficacité de l'absorption et donc sur la teneur en COV de l'air purifié. Cette dernière doit satisfaire les normes environnementales.

Une pureté maximale du DEHA est alors exigée afin de maintenir une excellente efficacité de séparation de l'absorbeur. À titre d'information, les normes concernant les rejets gazeux de COV chlorés imposent une valeur maximale de 20mg de carbone/Nm³d'air (**Directive 1999/13/CE**) correspondante à une limite de 138mg de PCE/Nm³ d'air exprimée en terme de fraction molaire par : $y_{S,normes} = 1,87.10^{-5}$.

IV. Conception du procédé de distillation

IV.1 Calcul de l'équilibre liquide-vapeur

Le calcul de l'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire PCE/DEHA est présenté en détails dans l'annexe G.5. Vu l'absence de données expérimentales, nous avons choisi le modèle de contribution de groupes UNIFAC (Universal Function For Activity Coefficients) pour estimer les coefficients d'activité dans la phase liquide.

L'équilibre liquide-vapeur a été calculé à 200mbar, 50mbar et 3,6mbar. Le tableau VII.7 donne les températures d'ébullition du PCE et du DEHA pour les trois pressions de travail.

	Température d'ébullition (°C)		
	$P = 200\text{mbar}$	$P = 50\text{mbar}$	$P = 3,6\text{mbar}$
PCE	70	38	-7
DEHA	345	296	227

Tableau VII. 7 : Température d'ébullition du PCE et du DEHA pour les trois pressions de travail

Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur pour les trois pressions sont calculés grâce à deux algorithmes fournis dans les annexes G.6 et G.7. Ils sont représentés dans la figure VII.13.

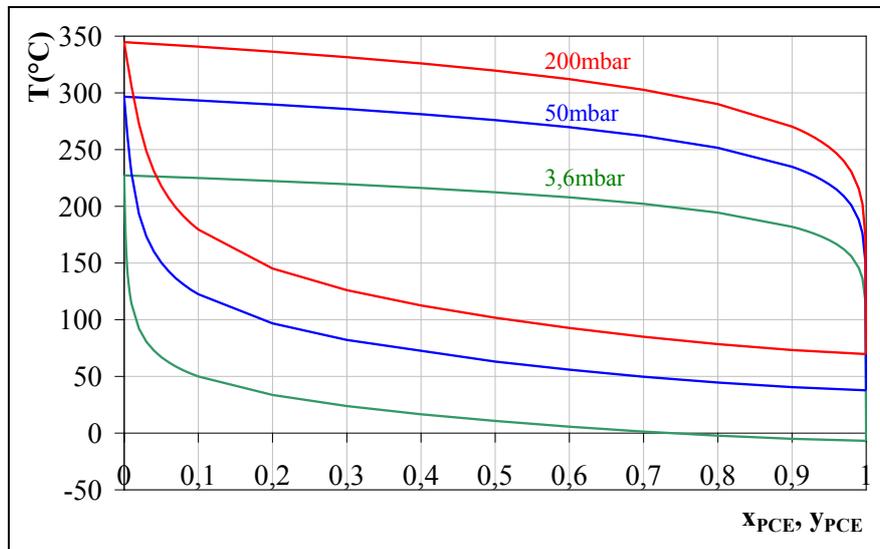


Figure VII. 13 : Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur du mélange PCE/DEHA pour des pressions fixées à 200mbar, 50mbar et 3,6mbar

Cette figure montre des diagrammes sous forme de fuseaux assez larges en raison des grandes différences de volatilité entre les deux composés.

L'analyse des courbes de rosée révèle un comportement très particulier du système au voisinage de $y_{PCE} = 1$. En effet, au-delà d'une certaine composition en PCE dans la phase

liquide, à la température d'équilibre correspondante, largement supérieure à la température d'ébullition du PCE, la vapeur en équilibre est composée uniquement de PCE et $y_{PCE} = 1$.

Le tableau VII.8 regroupe, pour les trois pressions de travail, les compositions du liquide et les températures d'équilibre à partir desquelles la composition de la vapeur en PCE se stabilise à 1.

P (mbar)	x_{PCE}	y_{PCE}	$T_{\text{équilibre}} (^\circ\text{C})$	$T_{PCE}^{\text{éb}} (^\circ\text{C})$
3,6	0,004	0,99	146	-7
50	0,02	0,99	190	38
200	0,05	0,99	217	70

Tableau VII. 8 : Valeurs de x_{PCE} à partir desquelles la composition de la vapeur en équilibre est constituée de PCE pur pour les trois pressions

Par exemple pour une pression de 50mbar, lorsque le mélange liquide renferme une fraction molaire en PCE de 0,02, la température d'équilibre est de 190°C et la vapeur est composée pratiquement que de PCE puisque y_{PCE} vaut 0,99. Dans l'intervalle $0,02 \leq x_{PCE} < 1$ correspondant aux températures d'équilibre : $190 \leq T_{\text{équilibre}} < 38^\circ\text{C}$, la vapeur est constituée uniquement de PCE et $y_{PCE} = 1$.

Cette caractéristique est d'un grand intérêt pour la séparation puisqu'elle permet de récupérer du COV pur à très basses compositions de PCE dans le mélange liquide. Ainsi les pertes en solvant (DEHA) sont diminuées et la réutilisation du PCE est possible.

Grâce aux diagrammes d'équilibre tracés, le nombre d'étages théoriques a pu être déterminé en utilisant la méthode graphique de McCabe et Thiele au niveau des courbes $y_{PCE} = f(x_{PCE})$ (Figure VII. 14).

Cette méthode a conduit à un seul étage théorique de séparation. Le procédé qui va être adopté est connu sous l'appellation de chambre *flash*, simple à mettre en œuvre et suffisant pour atteindre le degré de séparation recherché. Le principe de fonctionnement d'une chambre *flash* est décrit dans l'annexe G.8.

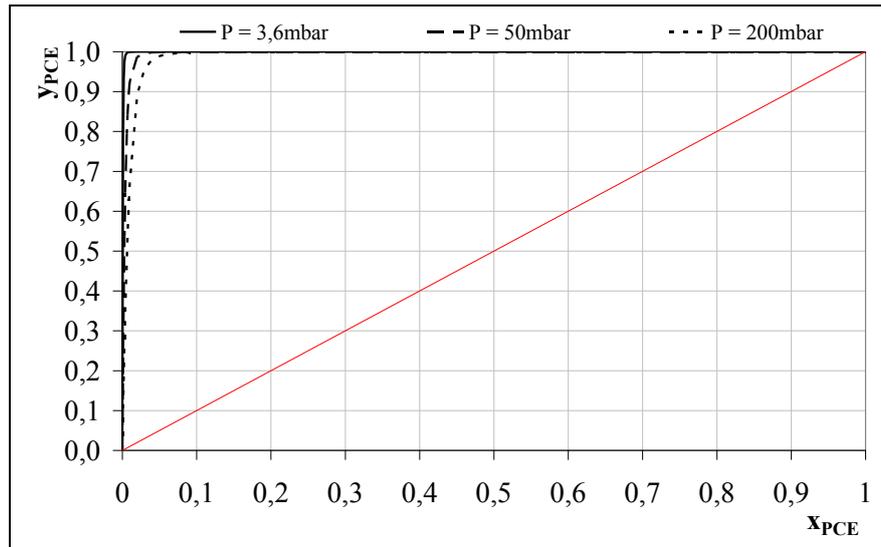


Figure VII. 14 : Courbes d'équilibre $y_{PCE} = f(x_{PCE})$ pour les trois pressions de travail

IV.2 Choix de la pression et de la température de distillation

Avant de procéder au dimensionnement de la chambre *flash*, les conditions d'équilibre (pression et température) de la distillation doivent être déterminées de sorte à ce que l'ensemble de l'unité absorption-distillation rejette des effluents dont les teneurs obéissent aux normes et pour que les pertes en solvant soient limitées. L'évaluation de ces dernières est détaillée dans la partie suivante.

IV.2.1 Evaluation des pertes en solvant d'absorption

L'unité de traitement d'air couplant l'absorption et la distillation est schématisée dans la figure VII. 15.

L'évaluation des pertes en DEHA consiste à déterminer le débit molaire de DEHA présent dans la phase vapeur par rapport au débit molaire de DEHA introduit dans la chambre *flash*.

Les pertes sont estimées par :

$$Pertes(\%) = \frac{D(1 - y_D)}{L(1 - x_S)} \times 100 \quad \text{Eq VII. 25}$$

Avec :

D : Débit molaire du distillat, en mol/s,

L : Débit molaire total du liquide d'alimentation de la chambre *flash*, en mol/s,

y_D : Fraction molaire du PCE dans le distillat,

x_S : Fraction molaire du PCE dans le liquide à l'entrée de la chambre *flash*.

Ces pertes peuvent également être évaluées comme suit :

$$Pertes(kg/Nm^3 \text{ d'air}) = \frac{D(1-y_D)M_{DEHA}}{Q_{GT}} \quad \text{Eq VII. 26}$$

$$Pertes(kg/jour) = \frac{D(1-y_D)M_{DEHA}}{Q_{GT}} \times 7000 Nm^3/jour \quad \text{Eq VII. 27}$$

$$Pertes(euros/jour) = \frac{D(1-y_D)M_{DEHA}}{Q_{GT}} \times 7000 \times \rho_{DEHA} \times \text{prix de 1L de DEHA} \quad \text{Eq VII. 28}$$

Avec : Q_{GT} : Débit volumique total de l'effluent gazeux en Nm^3/h , il est fixé à $1000Nm^3/h$.

L'expression VII. 27 et VII. 28 suppose que l'unité fonctionne 7h par jour, ce qui revient à traiter $7000Nm^3/jour$. Dans l'expression VII. 28, le prix du DEHA considéré est le plus bas trouvé sur le marché, à savoir 22,5 €/L. Il s'agit d'un prix unitaire et pas d'un prix de gros, auquel cas, le coût du DEHA sera probablement beaucoup plus bas.

Les concentrations en PCE et en DEHA dans la phase liquide et vapeur sont exprimées en termes de fraction molaire. En effet, le nombre de moles du PCE ne peut pas être négligé devant celui du DEHA alors qu'on cherche à récupérer une vapeur en tête de la chambre *flash* constituée majoritairement de PCE.

Les pertes en solvant d'absorption ainsi que la teneur du PCE dans l'air sortant de l'absorbeur, y_S , sont estimées grâce aux bilans de matière effectués sur l'ensemble de l'unité.

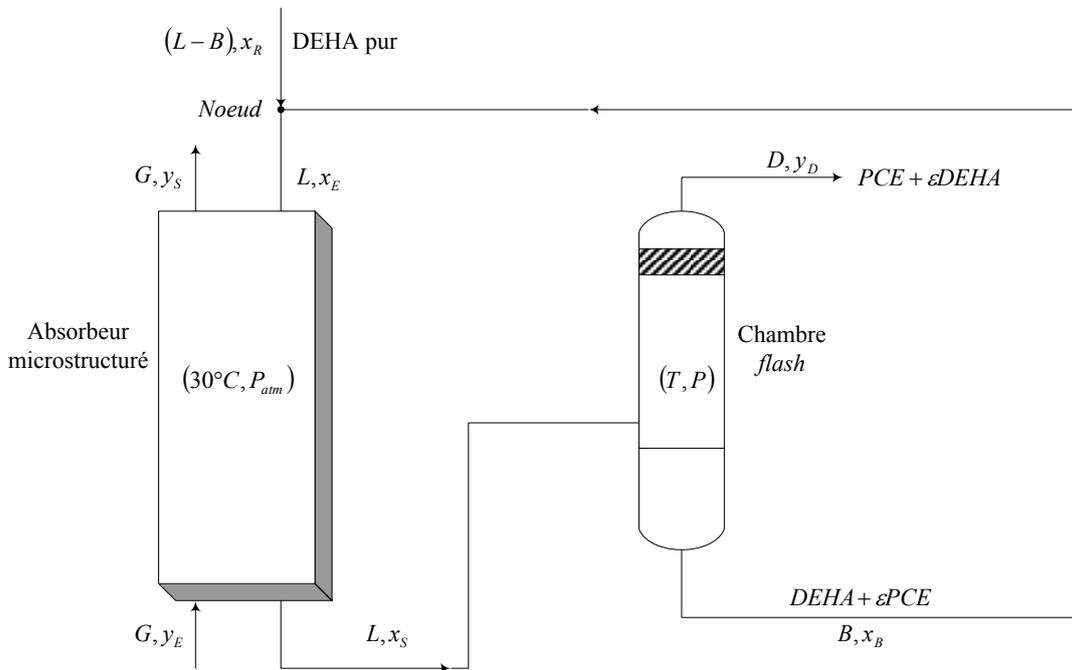


Figure VII. 15 : Schéma de l'unité de traitement d'air couplant l'absorption à la distillation *flash*

IV.2.2 Bilans de matière sur l'ensemble de l'unité

On considère l'unité schématisée dans la figure VII. 15. Les bilans de matière dans les différentes parties de l'unité sont établis.

- Bilan de matière en PCE sur la chambre *flash* :

$$Lx_S = Bx_B + Dy_D \quad \text{Eq VII. 29}$$

- Bilan de matière global sur la chambre *flash* :

$$L = B + D \quad \text{Eq VII. 30}$$

- Bilan de matière au niveau du nœud :

$$Lx_E = Bx_B + (L - B)x_R \quad \text{Eq VII. 31}$$

- Bilan de matière en PCE sur l'absorbeur industriel :

$$Lx_E + Gy_E = Lx_S + Gy_S \quad \text{Eq VII. 32}$$

L'efficacité d'absorption est exprimée par la relation de Colburn puisque les écoulements au sein du procédé sont représentés par le modèle *piston*, on aurait alors l'égalité suivante :

$$\frac{r - r \exp\left(\frac{r-1}{r} NUT_{OG}\right)}{1 - r \exp\left(\frac{r-1}{r} NUT_{OG}\right)} = \frac{y_E - y_S}{y_E - \alpha x_E} \quad \text{Eq VII. 33}$$

Les variables spécifiées du système sont :

- le rapport d'absorption, r . Par conséquent le débit de liquide circulant dans l'unité est fixé,
- la teneur en COV de l'air à traiter : y_E . Cette dernière doit être faible afin de pouvoir garder l'approximation d'un débit de liquide constant dans l'absorbeur. Ce débit constitue l'alimentation de la chambre *flash*,
- les fractions molaires en PCE dans le distillat et le résidu. Cela revient à fixer la température et la pression de la chambre *flash*,
- le nombre d'unités de transfert de l'absorbeur microstructuré calculé par l'expression :

$$NUT_{OG} = 2,04 Re_G^{0,23} Sc_G^{0,5} \left(\frac{t_G}{Z}\right)^{0,17} \times \left(\frac{t_G w_P L_P}{Q_G}\right) \times \left(\frac{D_G}{d_{hyd.G}}\right) \times a \quad \text{Eq VII. 34}$$

D'après les expressions VII. 31, VII.32, VII.33 et VII.34, L et y_D étant fixés, l'estimation des pertes en solvant nécessite la détermination du débit molaire du distillat, D , ainsi que la fraction molaire du PCE du liquide sortant de l'absorbeur, x_S , qui correspond à la teneur en COV dans le liquide alimentant la chambre *flash*.

La résolution du système des cinq équations VII.30, VII.31, VII.32, VII.33 et VII.34 à cinq inconnues, réalisée analytiquement, conduit aux valeurs de : x_E , y_S , x_S , B et D .

La procédure de calcul est simple, elle suit les étapes suivantes :

1) calcul de la fraction molaire en PCE du liquide entrant dans l'absorbeur :

$$x_E = \left(y_E \cdot \frac{r - r \exp\left(\frac{r-1}{r} NUT_{OG}\right)}{1 - r \exp\left(\frac{r-1}{r} NUT_{OG}\right)} - \alpha r y_D \right) \times \frac{1}{\alpha \frac{r - r \exp\left(\frac{r-1}{r} NUT_{OG}\right)}{1 - r \exp\left(\frac{r-1}{r} NUT_{OG}\right)} - r \alpha \frac{y_D}{x_B}} \quad \text{Eq VII. 35}$$

2) calcul de la fraction molaire du gaz sortant de l'absorbeur (y_S) par l'expression VII.33,

3) calcul de la fraction molaire du liquide entrant dans la chambre flash (x_S) par l'équation VII.32,

4) calcul des débits du distillat et du résidu (D et B) par l'équation VII.29 et VII.30.

IV.2.3 Résultats

IV.2.3.1 Pression opératoire

Pour chaque pression : $P = 3,6\text{mbar}$, 50mbar et 200mbar , les conditions d'équilibre sont fixées de telle sorte que les compositions de la vapeur en PCE balayent un large intervalle : $0,2 \leq y_D \leq 0,999$. Ces conditions sont regroupées dans le tableau VII. 9.

P (mbar)	y_D	T (°C)	x_B
3,6	0,2–0,999	222–116	0,0002–0,0093
50	0,2–0,999	290–151	0,0009–0,049
200	0,2–0,999	336–174	0,002–0,11

Tableau VII. 9 : Conditions d'équilibre fixées.

L'absorbeur microstructuré considéré est celui sélectionné lors de l'étude effectuée dans la partie A de ce chapitre. Ses conditions opératoires, ses dimensions géométriques ainsi que ses performances sont rappelés dans le tableau VII. 10.

Conditions opératoires						Dimensions de l'absorbeur			Performances de l'absorbeur			
Q_{GT} (Nm ³ /h)	Q_{LT} (m ³ /h)	L (mol/s)	r	y_E	C_E^{PCE} (g/Nm ³)	w_P (m)	t_G (mm)	L_P (m)	Re_G	Sc_G	NUT_{OG}	E_G (%)
1000	1,41	0,96	3,9	$2,5 \cdot 10^{-3}$	17	0,4	2	0,17	32,3	2,05	3,7	95

Tableau VII. 10 : Conditions opératoires, dimensions de l'absorbeur et performance fixées

▪ Effet de la pression sur les pertes en DEHA

Les résultats obtenus en calculant les pertes en DEHA sont reportés dans l'annexe G.9.

Les pertes, exprimées en kg/jour, sont représentées dans la figure VII. 16a en fonction de la température d'équilibre. Cette figure montre que les pertes en DEHA suivent les mêmes tendances pour les trois pressions de travail. Elles diminuent progressivement avec la température d'équilibre jusqu'à ne plus dépasser quelques centaines voire quelques dizaines de g par jour (Figure VII. 16b).

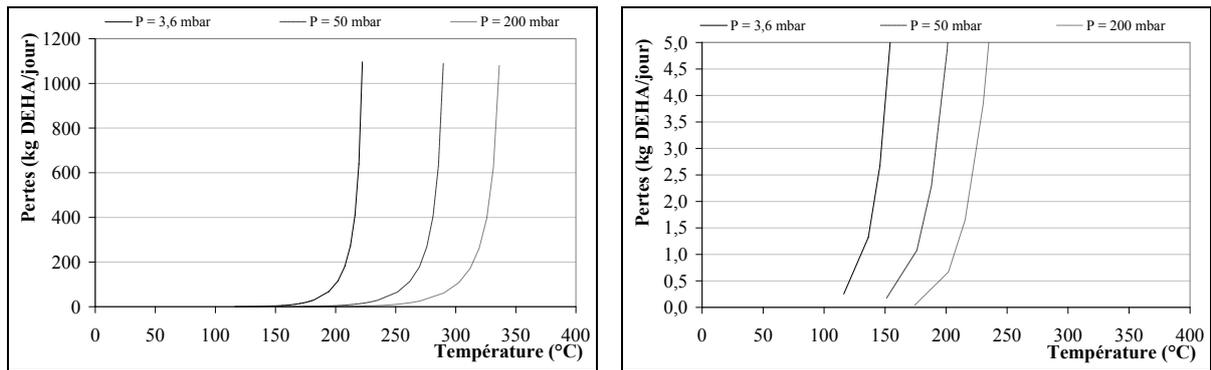


Figure VII. 16 : (a) Pertes en solvant en fonction de la température de distillation pour les trois pressions de travail (b) Zoom sur la zone des faibles pertes en solvant

La réduction de la pression de travail permet de distiller à des températures beaucoup plus faibles pour des pertes en DEHA sensiblement égales (puisque l'intervalle de y_D est le même). Ces conditions permettent à la fois de faire des économies d'énergie et de travailler avec des températures inférieures à la température de dégradation du PCE (140°C) tout en obtenant des puretés de produits satisfaisantes.

Un autre avantage est associé à l'emploi d'une pression basse. D'après le tableau VII. 9, pour une même composition de la vapeur, plus la pression de travail diminue, plus le liquide à l'équilibre est pur (x_B diminue). Ainsi l'alimentation liquide de l'absorbeur sera moins concentrée en PCE comme le confirme la figure VII. 17. Cette dernière montre que la fraction molaire du PCE dans le liquide à l'entrée de l'absorbeur (x_E) est nettement plus faible pour $P = 3,6\text{mbar}$ comparé aux deux autres pressions. Sous 3,6mbar, la valeur maximale de x_E est de $9 \cdot 10^{-3}$. Cette dernière est multipliée par un facteur 5 lorsque P passe à 50mbar et par un facteur 12 pour une pression de 200mbar.

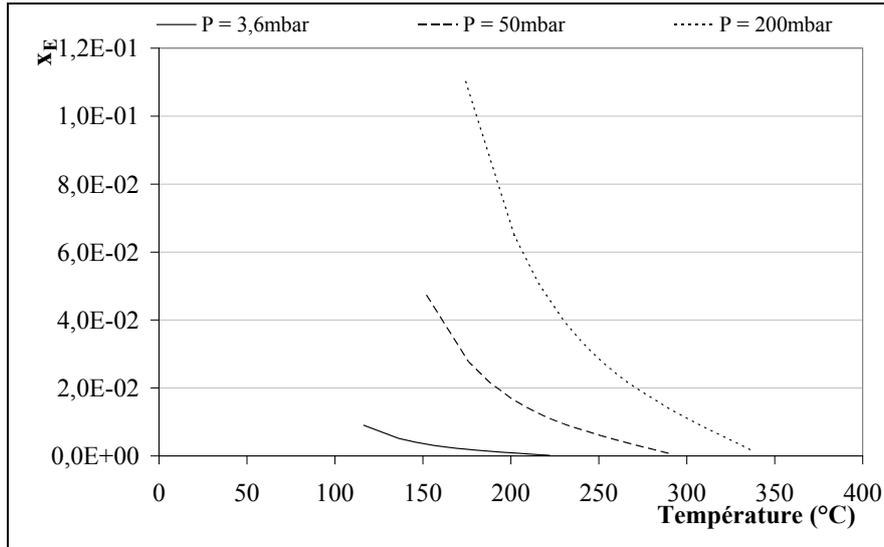


Figure VII. 17 : Fraction molaire du PCE dans le liquide entrant dans l'absorbeur microstructurée en fonction de la température d'équilibre pour les trois pressions de travail L'efficacité d'appauvrissement du gaz dans l'absorbeur, E_G , et y_E étant fixés (Tableau VII. 10), une diminution de x_E implique une réduction de la teneur en COV de l'air rejeté : y_S .

- Effet de la pression sur la teneur en PCE de l'air sortant de l'absorbeur

L'évolution du rapport $y_S/y_{S,normes}$ avec la température d'équilibre pour les trois pressions est représentée dans la figure VII. 18.

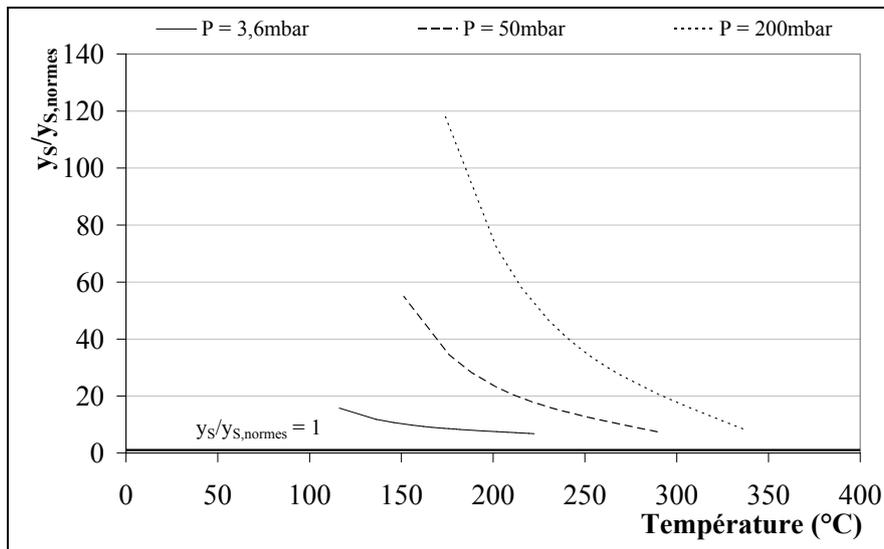


Figure VII. 18 : Evolution du rapport $y_S/y_{S,normes}$ en fonction de la température d'équilibre D'après cette figure, la teneur en PCE dans l'air traité par absorption s'approche d'avantage des normes environnementales lorsque la pression de distillation est réduite.

À la suite des résultats présentés ci-dessus, il apparaît qu'il est plus avantageux de travailler avec des pressions de distillation de plus en plus basses. En effet, les calculs ont montré, pour une même composition de la vapeur, que la diminution de la pression permettait d'une part de travailler avec des températures de distillation nettement plus basses, ce qui satisfait le critère économique ; et d'autre part de réduire la teneur en PCE de l'air rejeté, ce qui est en accord avec le critère environnemental. Nous allons donc, retenir la pression de 3,6mbar comme pression de travail de la chambre *flash* à dimensionner.

Toutefois, il est essentiel de signaler qu'un vide de plus en plus poussé peut s'avérer plus compliqué à mettre en œuvre et à contrôler à l'échelle industrielle. De plus les basses pressions conduisent dans une chambre *flash* à des vitesses de vapeur élevées engendrant des pertes de charges importantes et un entraînement du liquide d'autant plus grand.

IV.2.3.2 Température opératoire

La pression de la chambre *flash* étant fixée à 3,6mbar, l'effet de la température d'équilibre sur les pertes en solvant et sur la concentration du PCE dans l'air sortant de l'absorbeur sera examiné. L'intervalle de la température est choisi de telle sorte à avoir un résidu de distillation faiblement concentré. Ainsi la fraction molaire en PCE maximale dans le résidu est fixée à 0,05 ($0 < x_B \leq 0,05$), ce qui correspond à une gamme de température comprise entre 225 et 67°C.

Les conditions données dans le tableau VII.10 sont conservées, à l'exception de la teneur du PCE dans l'air alimentant l'absorbeur. Pour s'approcher des concentrations des effluents réels qui ne dépassent pas quelques g/Nm^3 , y_E est fixé à 1.10^{-3} ($C_{PCE}^E = 6,7\text{g/nm}^3$). Les détails des calculs sont donnés dans l'annexe G.10.

La figure VII. 19 représente en axe des ordonnées principales les pertes en DEHA en kg/jour et en axe des ordonnées secondaire y_S , tous deux en fonction de la température d'équilibre.

Selon cette figure, la température exerce un effet antagoniste sur les deux paramètres examinés. Bien que sa diminution réduise d'une manière significative les pertes en DEHA jusqu'à ce qu'elles s'annulent, elle entraîne simultanément une augmentation de y_S . Par conséquent, l'air rejeté à l'atmosphère après absorption est de plus en plus chargé en PCE, et sa concentration s'éloigne d'autant plus de la concentration imposée par les normes.

À l'équilibre, la réduction de la température implique une diminution de la fraction vaporisée du mélange binaire. On aurait donc de moins en moins de DEHA dans la phase vapeur. Ceci constitue un avantage puisque la vapeur devient plus pure et les pertes en DEHA sont

réduites. En revanche, le résidu de distillation est plus riche en PCE. En conséquence, le DEHA, à l'entrée de l'absorbeur sera plus chargé en PCE, et la performance de dépollution de l'air par absorption va être de moins en moins efficace. Autrement dit, la concentration en COV de l'air traité sera plus importante en sortie de l'absorbeur.

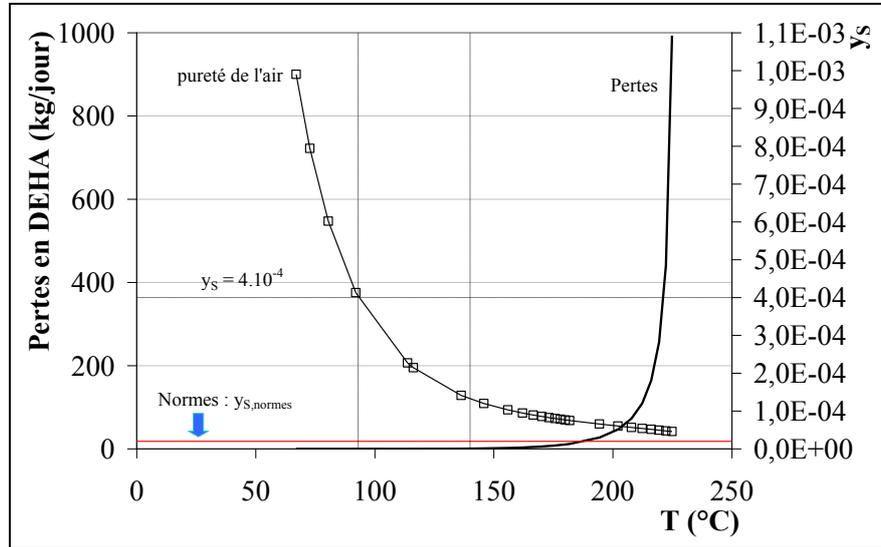


Figure VII. 19 : Variations des pertes en DEHA (axe principal des ordonnées) et variations de y_s (axe secondaire des ordonnées) en fonction de la température d'équilibre

D'après ces observations, afin de satisfaire à la fois le critère environnemental et économique, le choix de la température de distillation adéquate doit obéir à un compromis.

Un premier intervalle de température opératoire peut être défini. Les hautes températures sont exclues pour des raisons économiques et pour éviter la dégradation du PCE. L'intervalle aura alors une borne supérieure fixée à 140°C. La borne inférieure où la température minimale est choisie de sorte que y_s n'exécède pas 20 fois la valeur des normes, soit $y_s \leq 4.10^{-4}$. La température de distillation est ainsi comprise entre 93 et 140°C. Dans cet intervalle, les pertes en DEHA et les teneurs des rejets gazeux de l'absorbeur sont regroupés dans le tableau VII.11.

T (°C)	Pertes en DEHA (kg/jour)	Pertes (€/jour)	y_E	C_{PCE}^E (g/m³)	y_s
93-140	0,0-0,7	0-14	1.10^{-3}	6,7	4.10^{-4} - $1,2.10^{-4}$

Tableau VII. 11 : Pertes en DEHA et teneurs en COV de l'air sortant de l'absorbeur pour l'intervalle de température choisi

Le tableau VII.11 montre que les pertes en DEHA par vaporisation restent raisonnables pour le fonctionnement d'une PME/PMI. En effet, elles s'échelonnent entre 0 et 700mg/jour, ce qui représente en euros un intervalle compris entre 0 et 14€/jour.

Concernant y_s , au meilleur des cas, il est 6 fois supérieur à la valeur réglementaire pour 140°C. Les normes environnementales ne sont pas atteintes même pour les hautes températures. Pour palier à ce problème, un deuxième passage du gaz dans l'absorbeur peut être envisagé. Dans ce cas, nous pouvons travailler avec une basse température pour ne pas engendrer de pertes de DEHA. Pour la suite, nous avons choisi de travailler avec une température de 93°C.

IV.3 Dimensionnement de la chambre flash

Le dimensionnement de la chambre flash suit une procédure standard présentée dans plusieurs ouvrages (Hicks et Hicks, 1985; Wankat, 1988 ; etc.). Nous allons adopter la méthode empirique décrite par Wankat (1988), destinée au dimensionnement des chambres flash verticales. Cette méthode est développée dans l'annexe G.11.

Le dimensionnement de la chambre flash a été effectué pour différentes teneurs en PCE dans l'air à l'entrée de l'absorbeur. La fraction molaire y_E est comprise entre 5.10^{-4} à $2,5.10^{-3}$ ($3,3 \leq C_{PCE}^E \leq 16,7 \text{ g/m}^3$). En considérant les conditions posées précédemment dans le tableau VII.10, la fraction molaire du PCE dans le liquide alimentant le distillateur, x_s , est située entre 0,022 et 0,046. Les calculs des propriétés de la phase liquide et vapeur et les calculs de dimensionnement sont regroupés respectivement dans les annexes G.12 et G.13.

Le tableau VII. 12 résume les dimensions de la chambre flash déterminées (Diamètre : D_f et Hauteur : H_f) en fonction de la concentration d'entrée du COV.

y_E	T (°C)	x_B	y_D	x_E	y_S	x_S	pertes par jour (kg/jour)	D_f (cm)	H_f (cm)
2,5E-03	93	0,021	1	0,0205	5,09E-04	0,046	0	6,7	33,5
1,0E-04	93	0,021	1	0,0208	4,42E-04	0,028	0	5,6	28,2
6,0E-04	93	0,021	1	0,0210	4,24E-04	0,023	0	6,4	32,1
5,0E-04	93	0,021	1	0,0210	4,20E-04	0,022	0	8,5	42,6

Tableau VII. 12 : Dimensions de la chambre flash pour différentes teneurs en PCE à l'entrée de l'absorbeur

Pour les teneurs considérées, le diamètre de la chambre flash, D_f , est compris entre 6 et 9cm. Ces valeurs sont faibles, elles conduisent à des hauteurs allant de 28 à 43cm. Les volumes de l'unité correspondants sont situés dans l'intervalle [704-2420cm³]. Ces valeurs

sont relativement faibles, notamment comparé à celles de l'absorbeur microstructuré où le volume est estimé à un peu moins de $0,4\text{m}^3$.

La chambre *flash* adoptée a les plus grandes dimensions : $D_f = 9\text{cm}$ et $L_f = 43\text{cm}$. Ceci afin qu'elle puisse s'adapter aussi bien pour le traitement des effluents faiblement concentrés que pour les effluents moyennement concentrés.

Il est important de signaler que la vitesse de la vapeur, dans le cas des concentrations relativement élevées est grande, elle avoisine les 60m/s pour $y_E = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (Annexe G.11). En conséquence, les pertes de charges seront très importantes.

V. Conclusion

Cette section du chapitre VII a porté sur la conception du procédé de distillation destiné à séparer le mélange PCE-DEHA. D'après les calculs d'équilibre liquide-vapeur, il s'est avéré qu'un étage théorique suffisait pour atteindre une très haute qualité de séparation. Toutefois, de part la grande volatilité relative entre les deux composés, la pression de distillation ne doit pas dépasser 200mbar . Parmi trois pressions différentes : 200mbar , 50mbar et $3,6\text{mbar}$, la dernière a été retenue comme pression de travail puisqu'elle permettait à la fois d'abaisser les températures de distillation, de limiter les pertes du solvant et de diminuer la concentration en COV de l'air traité. À cette pression une température a été sélectionnée pour satisfaire le compromis entre le critère économique (pertes de solvant) et le critère environnemental (normes). En effet, les résultats ont montré que les pertes en solvant diminuaient dans le même sens que la température, parallèlement l'air est de moins en moins purifié en sortie de l'absorbeur. Les températures choisies permettent d'avoir des pertes de solvant raisonnables, qui ne dépassent pas les 700mg/jour , en revanche y_S ne respecte pas les normes.

Avec toutes les conditions étudiées, les normes environnementales ne sont pas respectées. Le seul moyen d'y parvenir est d'abaisser d'avantage la pression de travail ou de prévoir un deuxième passage de l'effluent dans l'unité.

Le dimensionnement de la chambre *flash* adaptée au traitement de $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ d'effluent gazeux a conduit à un procédé de faibles dimensions : hauteur = 43cm et diamètre = 9cm . Ce dernier convient pour la dépollution d'effluents très dilués ($2,7\text{g}/\text{Nm}^3$) ou moyennement concentrés ($16\text{g}/\text{Nm}^3$). Le faible volume de la chambre *flash* s'accorde parfaitement avec l'objectif de ce projet visant principalement une minimisation de la taille de l'installation.

Le travail effectué dans cette partie est théorique, une étude expérimentale est requise pour valider la régénération du DEHA par le procédé la distillation sous vide. Nous avons réalisé le

montage d'une installation de distillation *flash* sous vide, mais les manipulations expérimentales n'ont pas pu être poursuivies en raison d'un manque de temps.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Cette thèse a eu pour objectif le développement d'un procédé propre destiné au traitement, à la source, d'effluents gazeux chargés en Composés Organiques Volatils, adapté particulièrement aux besoins des PME/PMI. La technique d'épuration est un couplage entre un absorbeur gaz/liquide microstructuré à film tombant et un procédé de distillation. Le couple COV/solvant adopté est le Perchloroéthylène/Di(2-EthylHexyl)Adipate.

Ce travail est constitué de deux parties : la première est une étude expérimentale de l'absorption du PCE par un film tombant de DEHA dans un microabsorbeur à film tombant de laboratoire. La deuxième partie concerne la conception d'une unité industrielle de traitement d'air, couplant un procédé d'absorption microstructuré, conçu par extrapolation de l'appareil de laboratoire, à un dispositif de distillation.

Étude de l'absorption du PCE par le DEHA dans le microabsorbeur de laboratoire

La première partie de ce travail a concerné la présentation du microabsorbeur à film tombant de laboratoire pour lequel nous avons étudié ses performances ainsi que le transfert de matière lors de l'absorption du PCE par le DEHA.

Cet appareil fonctionne sur le principe du film tombant, il met en contact continu, un film liquide très mince avec une phase gazeuse. Cette configuration est particulièrement adaptée pour le système COV/solvant choisi, compte tenu de la grande solubilité du PCE dans le DEHA (faible constante de Henry). Cette caractéristique prévoit une limitation du transfert de matière, majoritairement localisée du côté du gaz.

Les parties du microabsorbeur sont décrites et ses caractéristiques géométriques sont mises en avant, notamment l'aire interfaciale spécifique comprise entre 402 et 140m²/m³. Ce procédé possède une particularité par rapport au microréacteur de l'IMM, sa veine gazeuse est modulable, elle peut varier de 2 à 6mm.

Les écoulements du gaz et du liquide dans le microabsorbeur ont été caractérisés théoriquement dans le chapitre III. Compte tenu des très faibles vitesses employées et des petites dimensions du procédé, les régimes établis sont laminaires lisses. Le modèle d'écoulement considéré pour représenter les deux phases est le modèle *piston*. Ce dernier a permis le calcul du coefficient de transfert de matière, côté gaz.

L'unité d'absorption est décrite. Elle met en œuvre le microabsorbeur à film tombant alimenté par la phase gazeuse, la phase liquide et le fluide caloporteur qui maintient la température d'absorption constante à 303K.

Les expériences effectuées ont servi à identifier les paramètres influant sur le transfert de matière et à déterminer les conditions conduisant aux meilleures efficacités, à l'économie du liquide et à une meilleure compacité. Les paramètres opératoires étudiés sont : la composition du gaz à l'entrée du microabsorbeur, le débit de gaz et de liquide, l'épaisseur de la veine de gaz, les dimensions des microcanaux, l'inclinaison du microabsorbeur, le mode de contact gaz/liquide et le *design* des distributeurs de gaz.

Les résultats montrent la faisabilité de l'absorption du PCE par le DEHA dans le microabsorbeur à film tombant, avec des efficacités comparables à celles des procédés classiques. D'ailleurs la comparaison des performances du microprocédé avec celles d'une colonne à garnissages a révélé qu'elles sont du même ordre avec un fonctionnement avantageux du microprocédé employant des faibles rapports d'absorption comparé à la colonne.

La résistance au transfert de matière pour le système PCE/DEHA a été établie majoritairement du côté de la phase gazeuse. En effet, le coefficient de transfert de matière, côté gaz, augmente lorsque le débit de gaz s'élève. Toutefois cette augmentation est modérée comparée à celle observée dans les systèmes à film tombant classiques et dans un le microréacteur à film tombant de l'IMM. Ceci est dû au régime laminaire lisse du gaz et à la petite taille du procédé.

Une limitation du transfert, côté liquide, a également été détectée pour les très faibles débits de liquide. Dans ce domaine, le coefficient de transfert de matière, côté gaz, augmente avec le débit de liquide jusqu'à ce qu'il se stabilise. L'efficacité en fait autant. Ce comportement indique une maldistribution du liquide dans les microcanaux aux très faibles débits et la présence de zones sèches entraînant une diminution de l'aire interfaciale. Par conséquent, un débit supérieur ou égal à 0,35 mL/min est requis pour s'affranchir de la résistance du liquide et pour s'assurer que les microcanaux sont totalement mouillés. Le débit indiqué suffit pour obtenir les performances maximales, puisqu'au-delà, elles se stabilisent.

L'étude de l'effet de la microstructuration a mis en évidence l'intérêt des microcanaux par rapport à une plaque lisse. Pour un même débit de liquide, les efficacités sont nettement meilleures dans le cas des plaques microstructurées.

Par la suite, quatre plaques microstructurées avec différentes profondeurs et largeurs des microcanaux ont été étudiées. Les résultats ont révélé que plus ces derniers sont étroits, plus la distribution est meilleure et l'efficacité est importante. Un critère de choix des dimensions des microcanaux a été établi. Il s'agit du rapport entre la largeur et la profondeur des microcanaux. Les meilleures performances sont obtenues lorsque ce dernier est faible (largeur

nettement supérieure à la profondeur). Dans cette étude le meilleur rapport, en termes de performances, est aux alentours de trois.

Pour diminuer la résistance de la phase gazeuse, la variation de l'épaisseur de la veine gazeuse est étudiée. Les expériences montrent une intensification importante du transfert de matière et une amélioration de l'efficacité lorsque la veine gazeuse est réduite. En effet, la distance de diffusion des molécules de COV diminue, ce qui abaisse le temps de transfert devant le temps de passage. Le nombre d'unités de transfert augmente. L'épaisseur de la veine gazeuse est un paramètre clé : sa réduction intensifie le transfert et permet de gagner en compacité. Une efficacité maximale de 97% est obtenue pour une épaisseur de 2mm et un débit de gaz de 91NmL/min.

Pour améliorer d'avantage le transfert dans la phase gazeuse, le *design* des distributeurs de gaz a été modifié, à la suite des recommandations de Commenge *et al.* (2006). Les résultats montrent qu'une légère intensification du transfert de matière est remarquée. Il est fort probable que les distributeurs inclinés diminuent la maldistribution en réduisant les boucles de recirculations responsables de la chute des performances ou induisent un léger effet de jet qui permet un mélange radial et intensifie le transfert.

Les variations des paramètres : mode de contact gaz/liquide, composition de la phase gazeuse à l'entrée et l'inclinaison du microabsorbeur ont montré que le transfert de matière, côté gaz est indépendant de ces paramètres. Excepté pour le mode de contact où le contre courant s'est révélé plus performant que le co-courant dans le cas des faibles débits de gaz.

Le transfert de matière dans la phase gazeuse a été caractérisé en considérant 22 expériences sélectionnées à partir de l'étude de la variation de l'épaisseur de la veine de gaz et du débit de gaz. Une corrélation empirique mettant en relation le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds, du nombre de Schmidt et de l'épaisseur de la veine gazeuse est calculée. Elle s'écarte des corrélations habituelles déterminées pour les systèmes de grandes tailles turbulents et également de la corrélation obtenue dans le microréacteur de l'IMM. Ceci est du au régime laminaire lisse du gaz, en raison des très faibles débits de gaz employés. En effet, le nombre de Sherwood tend vers une valeur limite caractéristique d'un régime laminaire lisse située aux alentours de 4,6. La corrélation caractérise ainsi le régime laminaire lisse dans le microabsorbeur à film tombant et s'approche d'un modèle théorique établi par Schuster *et al.* (2008) dans des conditions opératoires similaires.

Cette étude expérimentale a permis de conclure que l'intensification du transfert de matière et les meilleures efficacités d'absorption sont obtenues pour : une épaisseur de veine gazeuse réduite (2mm), des débits de gaz faibles, des débits de liquides moyens, des distributeurs de gaz inclinés et des microcanaux ayant un rapport largeur/profondeur faible (~ 3). Les faibles efficacités obtenues pour des petits rapports d'absorption constituent une limite de ce système. Pour tenter de trouver des solutions à ce problème et afin de pouvoir mieux comprendre le comportement des deux phases dans le microprocédé, des simulations du transfert de matière gaz/liquide sont réalisées. Le modèle représente correctement l'écoulement du gaz, ce qui n'est pas le cas pour le liquide.

Les simulations ont permis de déterminer les profils de concentrations du PCE dans les deux phases. Ces derniers montrent des profils dispersés traduisant d'importants gradients de concentration, notamment pour les débits de gaz élevés. Le COV, au voisinage de l'interface est rapidement absorbé, et il existe une limitation diffusionnelle dans la veine de gaz. Ce qui abaisse les efficacités.

Ce comportement révèle un écart de l'écoulement du gaz par rapport au modèle *piston*, en particulier pour les grands débits de gaz. Ainsi, les coefficients de transfert de matière réels sont plus importants que ceux prévus par le modèle *piston*. Ce qui explique les faibles valeurs obtenus précédemment.

La dispersion des concentrations peut être réduite en créant de la turbulence dans la phase gazeuse pour assurer une bonne homogénéité des concentrations. Ainsi, il sera possible de traiter des débits de gaz élevés avec de bonnes efficacités.

Conception d'une unité industrielle de traitement de COV

La deuxième partie de ce travail concerne la conception d'une unité industrielle de traitement d'effluent adaptée aux PME/PMI. Elle est constituée d'un couplage absorption/distillation.

Un absorbeur à film tombant microstructuré est conçu par extrapolation du microabsorbeur de laboratoire. Cela est rendu possible grâce à la caractérisation du transfert de matière dans ce dernier. Une méthode simple et rapide basée sur le concept du nombre d'unités de transfert est développée. L'unité d'absorption est composée de plaques industrielles dupliquées mettant en contact le gaz et liquide et ayant des dimensions plus grandes que l'appareil de laboratoire. Les contraintes prises en compte pour la conception sont : un faible rapport d'absorption, une unité peu volumineuse et compacte et une minimisation de la maldistribution. Ces contraintes sont satisfaites avec des débits de gaz maximum par plaque et une largeur de plaque optimisée

pour limiter à la fois la maldistribution du liquide dans les microcanaux et la maldistribution des flux totaux entre les plaques.

Le dimensionnement d'une unité traitant $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ d'effluents, efficace à 95% et fonctionnant avec un rapport d'absorption de 3,9 (débit de liquide = $1,41\text{m}^3/\text{h}$) est réalisé.

L'une des meilleures configurations sélectionnée est la suivante : débit de gaz par plaque = $0,34\text{Nm}^3/\text{h}$, nombre de plaque = 668, Longueur = 17cm, largeur = 40cm, épaisseur de la veine de gaz = 2mm. Le volume total de l'unité ne dépasse pas $0,4\text{m}^3$. Après l'étude de l'agencement des plaques pour avoir une bonne compacité de l'unité, les dimensions de l'unité finale sont : hauteur = 85cm, épaisseur = 60cm et largeur = 80cm, ce qui aboutit à une faible surface occupée de moins de $0,5\text{m}^2$. Ces valeurs s'accordent parfaitement avec les objectifs de ce projet. Cependant un aspect important reste à étudier, à savoir la distribution des flux sur les modules d'absorption.

La deuxième partie de la conception concerne le procédé de distillation. Les calculs d'équilibre liquide-vapeur ont établi qu'une chambre *flash* (étage théorique) suffit pour séparer le PCE du DEHA. En tenant en compte de la nécessité d'obtenir de très hautes puretés de la vapeur et du liquide pour limiter les pertes en solvant et s'approcher des normes environnementales de l'air traité, la température de l'étage théorique et sa pression sont choisis respectivement à 93°C et 3,6mbar. La chambre *flash* adaptée au traitement de $1,41\text{m}^3/\text{h}$ de liquide est dimensionnée selon une méthode classique. Les dimensions obtenues sont faibles : diamètre = 9cm et hauteur = 43cm. Le volume ne dépasse pas $0,024\text{m}^3$. Seul inconvénient : le non respect des normes, même pour des effluents dilués. La solution est un passage une seconde fois de l'air pollué dans l'absorbeur.

L'unité globale de traitement dimensionnée est hybride, efficace, de faible volume, facile à mettre en œuvre et s'adapte aux espaces disponibles des PME/PMI.

Perspectives

Amélioration du design du microabsorbeur

L'étude expérimentale menée sur le microabsorbeur à film tombant a permis non seulement de déterminer les conditions aboutissant aux meilleures performances, mais également de mettre en évidence les limites de cet appareil.

Des débits de gaz élevés n'ont pas pu être expérimentés en raison de la forte dispersion causant un écart de l'écoulement par rapport au modèle piston et une importante chute de l'efficacité. Pour diminuer la dispersion axiale, il est nécessaire de favoriser les turbulences en intégrant des dispositifs pour homogénéiser radialement la concentration du gaz. On peut imaginer par exemple l'insertion de chicanes dans la veine de gaz.

La dispersion axiale peut également être diminuée en modifiant les distributeurs de gaz. L'étude de la distribution du gaz, entamée dans ce travail, peut être poursuivie. Les nouveaux distributeurs étudiés n'ont abouti qu'à de faibles intensifications. L'expérimentation d'autres distributeurs notamment avec plusieurs arrivées de gaz peut être envisagée.

Du côté de la phase liquide, il serait intéressant d'étudier d'avantage la plaque n°4 ($w_c = 1500\mu\text{m}$, $d_c = 500\mu\text{m}$, $s_c = 100\mu\text{m}$) pour vérifier qu'elle donne les mêmes performances que la plaque 1 dans toutes les conditions opératoires adoptées pour cette dernière. D'autres plaques ayant un rapport de 3 entre la largeur et la profondeur des microcanaux peuvent également être conçues. De préférence avec un nombre de microcanaux plus réduits pour diminuer la maldistribution. On peut proposer par exemple une plaque ayant les dimensions des microcanaux suivantes: Largeur = 2mm, profondeur = 660 μm , nombre de microcanaux = 11.

Développement de l'unité industrielle

La conception pourrait être poursuivie dans le but de développer une unité de traitement industrielle. Le dimensionnement effectué dans ce travail donne une idée sur la taille de l'installation et appuie l'intérêt de recourir aux procédés microstructurés. Cependant l'étude théorique et expérimentale du couplage des deux procédés fonctionnant en continu est nécessaire.

D'abord un travail de simulation de l'ensemble de l'unité en régime continu peut être effectué. Les équations d'équilibre liquide-vapeur, les bilans massiques et énergétique de la distillation *flash* peuvent être intégrés dans le modèle 2D déjà construit. Ce dernier permettrait alors de prédire les performances des deux procédés, les pertes de solvant et la consommation

d'énergie et de liquide. Ceci dans le but d'optimiser le fonctionnement de l'unité et les dimensions des deux procédés. Le modèle constituerait une méthode complète et très rapide de dimensionnement d'une unité hybride.

La deuxième étape du travail consisterait à monter une unité pilote fonctionnant avec une seule plaque industrielle d'absorption couplée à une chambre *flash* adaptée au débit de liquide circulant sur la plaque. Pour cette dernière, certains détails du *design* doivent être pris en compte, telle que l'intégration de chicanes dans la veine de gaz. Une attention particulière doit être également portée sur la conception des distributeurs de gaz.

Les résultats des expériences serviront à valider les simulations et à monter une unité industrielle en dupliquant la plaque d'absorption. Toutefois une étude de la distribution des flux de gaz et de liquide sur les modules d'absorption doit être effectuée.

Enfin une étude technico-économique est nécessaire pour pouvoir justifier le côté économique de l'unité et vérifier qu'il s'adapte bien aux petits budgets dont dispose les petites entreprises.

Il est à préciser que l'unité à développer ne se limiterait pas au système PCE/DEHA, elle peut être adaptée à d'autres systèmes gaz/liquide intervenant dans d'autres secteurs tels que le traitement des odeurs.

NOTATIONS

a	Aire interfaciale d'échange volumique, m^2/m^3
a_i	Activité de l'espèce i
A	Aire interfaciale spécifique, m^2/m^3
A_p	Aire du pic chromatographique
B	Débit molaire du résidu de distillation, mol/s
C	Concentration, g/Nm ³
d_c	Profondeur des microcanaux, μm
$d_{hyd.}$	Diamètre hydraulique, m
D	Débit molaire du distillat, mol/s
D_j	Diamètre de la chambre <i>flash</i> , cm
D_G	Coefficient de diffusion du soluté dans le gaz, m^2/s .
D_L	Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide, m^2/s
E	Efficacité de plateau, d'étage ou d'unité de transfert relative à une phase donnée
f_i	Fugacité du constituant i
g	Accélération de la gravité, $g = 9,81 m^2/s$
g^E	Énergie molaire de Gibbs, J/mol
\bar{g}_i^E	Potentiel chimique d'excès, J/mol
G	Débit molaire de la phase gazeuse, mol/s
G^E	Énergie d'excès de Gibbs, J
H	Constante de Henry, Pa
H_j	Hauteur de la chambre <i>flash</i> , cm
HUT	Hauteur d'Unité de Transfert, cm
J	Nombre de mélangeurs
J_i	Flux de matière diffusif, $mol/m^2.s$
k_G	Coefficient local de transfert de matière côté gaz, m/s
k_L	Coefficient local de transfert de matière côté liquide, m/s
K_G	Coefficient global de transfert de matière côté gaz, m/s
K_L	Coefficient global de transfert de matière côté liquide, m/s

L	Débit molaire du liquide, mol/s
L_C	Longueur de la plaque microstructurée, cm
L_P	Longueur de la plaque industrielle, m
m	Masse, kg
M	Masse molaire, g/mole
n	Nombre de moles, mole
n_C	Nombre de microcanaux
N_i	Densité de flux molaire du soluté i , mol/m ² s
N_P	Nombre de plaques industrielles
NUT	Nombre d'unités de transfert
NET	Nombre d'Etages Théoriques
P	Pression totale, Pa
P_i	Pression partielle du soluté i dans un mélange gazeux, Pa
P_i^{Sat}	Pression de vapeur saturante de l'espèce i , Pa
q_G	Débit volumique de la phase gazeuse dans le microabsorbeur, NmL/min
q_L	Débit volumique de la phase liquide dans le microabsorbeur, mL/min
Q_G	Débit volumique du gaz dans la plaque industrielle, Nm ³ /h
Q_L	Débit volumique du liquide dans la plaque industrielle, L/h
Q_{GT}	Débit volumique du gaz total à traiter par le procédé industriel, Nm ³ /h
Q_{GL}	Débit volumique du liquide total circulant dans le procédé industriel, Nm ³ /h
r	Rapport d'absorption
R	Constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$
R_i	Vitesse de génération du constituant i , mol/m ³ .s
R_f	Facteur de réponse du détecteur du Chromatographe en Phase Gazeuse
S	Surface de contact gaz/liquide et surface normale à l'écoulement, m ²
s_C	Espacement entre les microcanaux, μm
T	Température, °C ou K
t_{Conv}	Temps caractéristique de convection, s
t_{Diff}	Temps caractéristique de diffusion, s

t_G	Épaisseur de la veine gazeuse, mm
t_{tr}	Temps caractéristique de transfert, s
u	Vitesse instantanée, m/s
$\langle u \rangle$	Vitesse moyenne, m/s
V	Volume, m ³
W	Débit massique, kg/s
w_C	Largeur des microcanaux, μm
w_P	Largeur de la plaque microstructurée, cm
x_i	Fraction molaire du composé i dans la phase liquide
X_i	Rapport molaire du composé i dans la phase liquide
y_i	Fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse
Y_i	Rapport molaire du composé i dans la phase gazeuse
Z	Longueur du microabsorbeur, cm
x, y, z	Coordonnées cartésiennes

Nombres adimensionnels

Re	Nombre de Reynolds, $Re = \frac{\rho \langle u \rangle d_{hyd.}}{\mu}$
Sc	Nombre de Schmidt, $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$
Sh	Nombre de Sherwood, $Sh = \frac{k d_{hyd.}}{D}$
Ka	Nombre de Kapitza, $Ka = \frac{g \mu^4}{\rho \sigma^3}$

Lettres grecques

α	Constante molaire de Henry
β	Angle d'inclinaison du microabsorbeur
Γ	Débit massique du liquide par unité de périmètre, kg/m.s
δ	Épaisseur moyenne du film, μm
ΔY_{ML}	Moyenne logarithmique molaire
Ω	Section de passage, m ²

ϕ_i	Flux molaire d'un soluté i , mol/s
Φ_i	Coefficient de fugacité du constituant i
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
μ	Viscosité dynamique, Pa.s
ν	Viscosité cinématique, m ² /s
ρ	Masse volumique, kg/m ³
σ	Tension interfaciale, J/m ²
τ	Temps de passage, s

Indices et exposants

B	Résidu de distillation
C	Microcanal
$Conv$	Convection
D	Distillat
$Diff$	Diffusion
E	Entrée
$éb$	Ébullition
eff	Effective
exp	Expérimental
G	Gaz
int	Interface
i	Indice désignant une espèce chimique
L	Liquide
max	Maximum
min	Minimum
mol	Molaire
moy	Moyen
O	Global
$perm$	Permissible
P	Plaque
R	Nœud
rel	Relative
S	Sortie

<i>Sat</i>	Saturante
<i>t</i>	Total
<i>tr</i>	Transfert
<i>V</i>	Vapeur
*	Équilibre
<i>0</i>	Initial, état standard

GLOSSAIRE DES ACRONYMES

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
CETIM	Centre Technique des Industries Mécaniques
CNRS	Centre Nationale de la Recherche Scientifique
COV	Composé Organique Volatil
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CRL	Central Research Laboratories
DEHA	Di(2-éthylhexyl)Adipate
EDF	Electricité De France
HSGC	Head Space Gas Chromatography
HUT	Hauteur d'Unité de Transfert.
HUT	Hauteur d'Unité de Transfert
IMM	Institut de microtechnique de Mayence (Allemagne)
LSGC	Laboratoire des Sciences du Génie Chimiques
MATLAB	MATrix LABoratory
MFT	Microabsorbeur à film tombant
NUT	Nombre d'Unité de Transfert
PCE, PERC	Perchloroéthylène
PME	Petite et Moyenne Entreprise
PMI	Pacific et Moyenne Industrie
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
SME	Schéma de Maîtrise des émissions

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdallah R., Meille V., Shaw J., Wenn D. et de Bellefon C., Gas-liquid and gas-liquid-solid catalysis in a mesh microreactor. *Chem. Commun.* (2004) 372 – 373.
- Ajmera S. K., Losey M.W., Jensen K.F. et Schmid M. A., Microfabricated packed-bed reactor for phosgene synthesis. *AIChE J.* 47 (2001)1639-1647.
- Akanksha, K.K. Pant, V.K. Srivastava, Mass transport correlation for CO₂ absorption in aqueous monoethanolamine in a continuous film contactor. *Chem. Eng. and Process.* 47 (2008) 920-928.
- Al-Rawashdeh M., Hessel V., Löb P., Mevissen K. et Schönfeld F., Pseudo 3-D simulation of a falling film microreactor based on realistic channel and film profiles. *Chem. Eng. Sc.* 63 (2008) 5149-5159.
- Anandan S. et Yoon M., Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews* 4 (2003) 5-18.
- Aydin B., Cassanello M. C. et Larachi F., Influence of temperature on fast-mode cyclic operation hydrodynamics in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sc.* 63 (2008) 141-152.
- Bankhoff S.G., Minimum thickness of a draining liquid film. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 14 (1971) 2143-2146.
- Barnet W.I. et Kobe K.A., Heat and vapour transfer in a Wetted-Wall tower. *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 436.
- Bayraktar T. et Pidugu S.B., Characterisation of liquid flows in microfluidic systems. *Int. J. of heat and mass transfer* 49 (2006) 815-824.
- Benz K., Jäckel K.P., Regenauer K.J., Schiewe J., Drese K., Ehrfled W., Hessel V. et Löwe H., Utilization of micromixers for extraction processes. *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 11-17.
- Bird R. B., Stewart W.E. et Lightfoot E. N., Transport Phenomena. New York Wiley, cop. (1960).
- Blackwell W., W., Chemical Process design on a programmable calculator. McGraw-Hill, New York (1984).
- Bonnard N., Brondeau M. T., Falcy M., Protois J. C., Schneider O. et Serre P., Tétrachloroéthylène. Fiche toxicologique de l'INRS n°29 (2004).
- Bošković D., Türcke T., Löbbecke S., Haase J. et Ruloff C., Synthesis and purification of Trinitroglycerin in microfluidic devices. *Book of abstracts IMRET9* (2006) 161-162.
- Brauer H., Flow and heat transfer at falling liquid films. *VDI- Forschungsh* (1956) 457.
- Braun D. et Hiby J.W., Der gaseitige Stoffübergangskoeffizient am rieselfilm. *Chem. Ing. Technol.* 42 (1970) 345 (en allemand).

- Brotz W., Über die Vorausberedingung der absorptions geschweineig von Gayen instromenden flüssig kectsschichten. *Chem.Ing.Tech.* 26 (1954) 470-478.
- Cairns R.C. et Roper G.H., Heat and mass transfer at high humidities in a wetted wall column. *Chem. Eng. Sc.* 3 (1954) 97-109.
- Cao E., Gavriilidis A., Montherwell W. B., Oxidative dehydrogenation of 3-Methyl-2-buten-1-ol in a microreactors. *Chem. Eng. Sc.* 59 (2004) 4803-4808.
- Cao E., Gavriilidis A., Oxidative dehydrogenation of methanol in a microstructured reactor. *Catalysis today* 110 (2005) 154-163.
- Cassano A. E. et Alfano O.M, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today* 58 (2000) 167-197.
- Charpentier J.C, Four main objectives for the future of chemical and process engineering mainly concerned by the science and technologies of new materials production. *Chem. Eng. J.* 107 (2005) 3-17.
- Charpentier J.C, In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money). *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 84-92.
- Chung P. M.-Y. et Kawaji M., The effect of channel diameter on adiabatic two-phase flow characteristics in microchannels. *International Journal of Multiphase Flow* 30 (2004) 735-761.
- Claudel S., Nikitine C., Boyer C. et Font P., Gas-liquid mass transfer in a microstructured falling film reactor. *Proceedings IMRET 8* (2005).
- Commenge J.M., Falk L., Corriou J.P., Matlosz M., Intensification des procédés par microstructuration. *Comptes Rendus Physiques* 5 (2004) 597-608.
- Commenge J.M., Obein T., Genin G., Framboisier X., Rode S., Schanen V. , Pitiot P. et Matlosz M., Gas-phase residence time distribution in a falling-film microreactor. *Chem. Eng. Sc.* 61 (2006) 597 – 604
- Dabir R., Riazi M. R. et Davoudirad H. R., Modelling of falling film reactors. *Chem. Eng. Sc.* 51 (1996) 2553-2558.
- Davies J.T. et Warner K.V., The effect of large-scale roughness in promoting gas absorption. *Chem. Eng. Sc.* 24 (1969) 231-240.
- De Bellefon C., Lamouille T., Pestre N., Bornette F., Pennemann H., Naumann F. et Hessel V., Asymmetric catalytic hydrogenations at micro-litre scale in a helicoidal singl channel falling film micro-reactor. *Catalysis Today* 110 (2005) 179-187

- Drioli E. et Curcio E., Membrane engineering for process intensification: a perspective. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82 (2007) 223-227.
- Dudukovic A., Milosevic V., Pjanovic R., Gas-solid and gas-liquid mass transfer coefficients. *AIChE J.* 42 (1996) 269-270.
- Dudukovic M.P., Larachi F. et Mills P.L., Multiphase reactors: a perspective on current knowledge and future trends. *Catalysis reviews* 44 (2002) 123-246.
- Ehrfeld W., Hessel V. et Löwe H., Generation of thin films in a falling film microreactor, in microreactors : New technology for modern chemistry. Ed. Wiley Interscience, Weinheim (2000) 244-254.
- Ehrfeld W., Hessel V. et Löwe H., Microreactors: New technology for modern chemistry. Ed. WILEY-VCH (2000).
- Ehrich H., Linke D., Morgenschweis K., Baerns M. et Jähnisch K. *Chimia* 56 (2002) 647.
- El-Genk M. et Saber H.H., Minimum thickness of a flowing down liquid film on a vertical surface. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 2809-2825.
- Feind K., Stomungsuntersuchungen bei gegenstrom von rieselfilmen und gas in lotrechten rohren. *VDI-Forschungsh* (1960) 481, 32.
- Fissore D., Barresi A.A. et Botar-Jid C.C., NO_x removal in forced unsteady-state chromatographic reactors. *Chem. Eng. Sc.* 61 (2006) 3409-3414.
- Fries D.M., Waelchli S., von Rohr P.R., Gas-liquid two-phase flow in meandering microchannels. *Chem. Eng. J.* 135S (2008) S37-S45.
- Fu B.R., Tseng F.G. et Pan C., Two-phase flow in converging and diverging microchannels with CO₂ bubbles produced by chemical reactions. *Int. J. of heat and mass transfer* 50 (2007) 1-14.
- Furman M., Corbel H., Le Gall H., Zahraa O. et Bouchy M., Influence of the geometry of a monolithic support on the efficiency of photocatalyst for air cleaning. *Chem. Eng. Sc.* 62 (2007) 5312-5316.
- Ganchev B.G., Kozolov X. et Lozovetskig V. *Heat Transfer Soviet Research* 4 (1972) 102.
- Gielens C., Tong H.D., van Rijn C.J.M., Vorstman M.A.G. et Keurentjes J.T.F, Microsystem technology for high-flux hydrogen separation membranes. *Journal of Membrane Science* 243 (2004) 203-213F.
- Gilliland E.R. et Sherwood T.K., Diffusion of vapours into air streams. *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 516-523.
- Gogate P.R., Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 515-527.

- Goralski G. T. Jr., Schmidt L. D. et Brown W.L., Catalytic incineration of VOC containing air streams at very short contact times. *AIChE J.* 44 (1998) 1880-1888.
- Gutierrez-Gonzalez J., Mans-Teixido C., et Costa-Lopez J., Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1701-1707.
- Hadjoudj R., Monnier H., Roizard C. et Lapicque F., Absorption of chlorinated VOCs in high-boiling solvents: Determination of Henry's law constants and infinite dilution activity coefficients. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2238-2246.
- Hadjoudj R., Procédés propres pour le traitement des composés organiques volatils par absorption sélectives. *Thèse INPL* (2004).
- Hadjoudj R., Monnier H., Roizard C. et Lapicque F., Measurements of diffusivity of chlorinated VOCs in heavy absorption solvents using a laminar falling film contactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 1478-1483.
- Hardt S., Doffing F. et Penneman H., Simulation of Hydrodynamic dispersion in gas/liquid microreactors. In MSM 2002-2002 International Conference on Modeling and simulation of Microsystems (2002). San Juan, Puerto Rico, USA: Computational Publications, Principia Scientia.
- Harmsen G. J., Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chem. Eng. and Processing* 46 (2007) 774-780.
- Hartmans S., Biological waste treatment. IGT Gas, Oil, and Environmental Biotechnology Symposium, Colorado Springs, Colo., Institut of Gas Technology, Chicago (1991).
- Harvey A.P, Mackley M.R et Seliger T., Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 78 (2003) 338-341.
- Hasebe S., Design and operation of micro-chemical plants-bridging the gap between nano, micro and macro technologies. *Computers & chemical engineering* 29 (2004) 57-64.
- Haverkamp V., Hessel V., Löwe H., Menges G., Warnier M.J.K., Rebrov E.V., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C., Liauw M.A., Hydrodynamics and mixer-induced bubble formation in micro bubble columns with single and multiple-channels. *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 1015-1026.
- Henry W. *Royal Soc. London Phil. Trans.* 93 (1803) 29-43.
- Hessel V., Ehrfeld W., Golbig K., Haverkamp V., Löwe H., Storz M., Wille Ch., Gas/Liquid microreactors for direct fluorination of aromatic compounds using elemental fluorine. *Proceedings IMRET 3* (1999) 526-540.

- Hessel V., Löwe H., Müller A. et Kolb G., Chemical microprocess engineering-processing and plants. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
- Hessel V., Löwe H., Löb P., Menges G., Warnier M. J. F., Rebrov E. V., De Croon M. H. J. M. et Schouten J. C., G-L and G-L-S Micro process engineering: Transfer of laboratory development to production-oriented scaling-out. 6th International Symposium on catalysis in multiphase, Prune, INDIA (2007).
- Hetsroni G., Mosyak A., Pogrebnyak E. et Yarin L.P., Fluid flow in micro-channels. *Int. J. of Heat and mass transfer* 48 (2005) 1982-1998.
- Heymes F., Manno Demoustier P., Charbit F., Fanlo J.L., Moulin P., Recovery of toluene from high temperature boiling absorbents by pervaporation. *Journal of membrane science* 285 (2006) 145-154.
- Heymes F., Manno Demoustier P., Charbit F., Fanlo J.L., Moulin P., Treatment of gas containing hydrophobic VOCs by a hybrid absorption-pervaporation process: the case of toluene. *Chem. Eng. Sc.* 62 (2007) 2576-2589.
- Hicks T.G. et Hicks D. S. Standard Handbook of engineering and calculations. McGraw-Hill, New York (c1985) 2nd edition.
- Holladay J.D., Jones E.O., Phelps M. et Hu J., Microfuel processor for use in a miniature power supply. *Journal of Power Sources* 108 (2002) 21-27.
- Hwang J.J., Tseng F.G. et Pan C., Ethanol-CO₂ two-phase flow in diverging and converging microchannels. *International Journal of Multiphase flow* 31 (2005) 548-570.
- Ismagilov Z. R., Zagoruiko A. N., Rebrov E. V., De Croon M. H. J. M. et Schouten J.C., Oxidation of organic compounds in a microstructured catalytic reactor. *Chem. Eng. J.* 135S (2008) S57-S65.
- Jackson M. L., Liquid films in viscous flow. *AICHE J.* 1 (1955) 231-240.
- Jähnisch K., Baerns M., Hessel V., Ehrfeld W., Haverkamp V., Löwe H., Wille Ch. Et Guber A., Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors. *Journal of fluorine chemistry* 105 (2000) 117-128.
- Jähnisch K. et Dingerdissen U., Photochemical Generation and [4+2]-Cycloaddition of Singlet oxygen in a Falling-Film Microreactor. *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 426-427.
- Johnson G.R. et Crynes B.L., Modeling of a thin-film sulphur trioxide sulfonation reactor. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 13 (1974) 6-14.
- Johnstone H. F. et Pigford R. L., Distillation in a wetted wall column. *Trans. Am. Ind. Chem. Eng.* 38 (1942) 25-50.

- Kafesjian R., Plank C.A. et Gerhard E.R., Liquid flow and Gas phase mass transfer in wetted-wall towers. *AIChE J.* 7 (1961) 463-466.
- Kapitza P.L., Collected papers by P.L. Kapitza. Macmillan, N.Y. (1964) 662.
- Kirschneck D., Kober M. et Marr R., New scopes in process design using microstructured devices. *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 314-317.
- Kolodziej A. et Lojewska J., Short-channel structured reactor for catalytic combustion : Design and evaluation. *Chem. Eng. and Process.* 46 (2007) 637-648.
- Kolodziej A et Lojewska J., Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion. *Catalysis Today* 105 (2005) 378-384.
- Kosky P.G., Thin liquid films under simultaneous shear and gravity forces. *Int. J. Heat Mass Transfer* 14 (1971) 1220-1224.
- Kralisch D. et Kreisel G., Assessment of the ecological potential of microreaction technology. *Chem. Eng. Sc.* 62 (2007) 1094-1100.
- Kremer D., Usinage par électroérosion. Ed., *Techniques de l'ingénieur, traité Génie mécanique* (2000) BM 7 251, France.
- Kursawe A., Pilz R., Dürr H., Hönicke D., Development and design of a modular microchannel reactor for laboratory use. *Proceedings IMRET4* (2000) 227-235.
- Kwak C. E. et Song T. H., Natural convection around horizontal downward-facing plate with rectangular grooves: experiments and numerical simulations. *Int. J. of Heat and mass transfer* 43 (2000) 825-838.
- Le Cloirec P., Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. Ed. *Lavoisier TEC&DOC* (1998).
- Le Cloirec P., COV (Composés Organiques Volatils). Ed. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés* (2004) G 1 835, France.
- Lee P. S. et Garimella V., Thermally developing flow and heat transfer in rectangular microchannels of different aspect ratios. *Int. J. of Heat and mass transfer* 49 (2006) 3060-3067.
- Lee P. S., Garimella S. V. et Liu D., Investigation of heat transfer in rectangular microchannels. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 1688-1704.
- Lehmann J., Joh R. et Gmehling J., From UNIFAC to modified UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 957-964.
- Lewis W. K. et Whitman W. G. *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924) 1215.

- Liu R.H., Stremmer M.A., Sharp K.V., Oslen M.G., Santiago J.G., Adrian R.J., Aref H. et Beebe D.J., Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel. *J. Microelectromech. Syst.* 9 (2000) 190-197.
- Löb P., Pennemann H. et Hessel V., g/l-Dispersion in interdigital micromixers with different mixing chamber geometries. *Chem. Eng. J.* 101 (2004) 75-85.
- Löb P., Pennemann H., Hessel V. et Men Y., Impact of fluid path geometry and operating parameters on l/l-dispersion in interdigital micromixers. *Chem. Eng. Sc.* 61 (2006) 2959-2967.
- Lojewska J., Kolodziej A, Zak J. et Stoch J., Pd/Pt promoted Co₃O₄ catalysts for VOCs combustion preparation of active catalyst on metallic carrier. *Catalysis Today* 105 (2005a) 655-661.
- Lojewska J., Kolodziej A., Dynarowicz-Latka P. et Weselucha-Biczynska A., Engineering and chemical aspects of the preparation of microstructured cobalt catalyst for VOC combustion. *Catalysis Today* 101 (2005b) 81-91.
- Lukach Y.Y., Radchenko L.B. et Tananayiko Y.M., Determination of the average thickness of a film of water during gravitation of flow along the exterior surface of vertical polymeric pipes. *Int. Chem. Eng.* 12 (1972) 517-519.
- Marki E., Lenti B., Vatai Gy. et Bekassy-Monlar E., Clean technology for acetone absorption and recovery. *Separation and purification technology* 22-23 (2001) 377-382.
- Maron Molaem D., Ingel G. et Brauner N., Wettability and break-up of thin films on inclined surfaces with continuous and intermittent feed. *Desalination* 42 (1982) 87-96.
- Martin P.M, Matson D.W et Bennett W.D, Microfabrication methods for microchannel reactors and separations systems. *Proceedings IMRET2* (1998) 75-80.
- McCarter R.J. et Stutzman L.F., Transfer resistance and fluid mechanics. *AIChE J.* 5 (1959) 502-505.
- Mikielewicz J. et Moszynski J.R., Minimum thickness of a liquid film flowing down a solid surface. *Int. J. Heat Mass Transfer* 19 (1976) 771-776.
- Modey W. K., Mulholland D. A., Raynor M. W., Analytical Supercritical Fluid Extraction of Natural Products. *Phytochemical Analysis* 7 (1996) 1-15.
- Möllmann K. P., Lutz N. et Vollmer M., Thermography of microsystems. *Proceedings InfraMation* (2004).
- Monnier H., Barriol A. et Falk L., Dimensionnement d'un micro-contacteur à film tombant pour le traitement des COV chlorés. *Congrès de la société française de génie des procédés SFGP, Toulouse, France* (2005).
- Morris G.A. et Jackson J., Absorption Towers. Butterworth, London, (1953).

- Mostofizadeh C. *PhD thesis Univ. Stuttgart* (1980).
- Moulijn J. A., Stankiewicz A., Grievink J. et Górak A., Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis. *Computers & Chemical Engineering* 32 (2008) 3-11.
- Nielsen C.H.E., Kiil S., Thomsen H.W. et Johansen K., Mass transfer in wetted-wall columns: Correlations at high Reynolds numbers. *Chem. Eng. Sc.* 53 (1998) 495-503.
- Nigam K.D.P. et Larachi F., Process intensification in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sc.* 60 (2005) 5880-5894.
- Nusselt W., Die oberflächen kondensation des wasserdampfes. *VDI-Zeitschrift* 54 (1910) 1154-1158.
- Obein T., Caractérisation d'un microréacteur à film tombant et étude de la fluoration directe de l'Anisole dans ce microréacteur. *Thèse INPL/Rhodia* (2006).
- Okamoto H., Ushijima T. et Kitoh O., New methods for increasing productivity by using microreactors of planar pumping and alternating pumping types. *Chem. Eng. J.* 101 (2004) 57-63.
- Ozturk B., Yilmaz D., Absorptive removal of volatile compounds from flue gas streams. *Process Safety and environmental protection* 84 (2006) 391-398.
- Pennemann H., Hessel V. et Löwe H., Chemical microprocess technology—from laboratory-scale to production. *Chem. Eng. Sc.* 59 (2004) 4789-4794.
- Pfeifer P., Fichtner M., Schubert K., Liauw M.A., Emig G. et Ehrfeld W., Microstructured Catalysts for Methanol-Steam Reforming. *Proceedings IMRET3* (2000) 373-382.
- Pratt N.R.C., The performance of packed absorption and distillation columns with particular reference to wetting. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 29 (1951) 195-214.
- Rebrov E.V., Seijger G.B.F., Calis H.P.A., de Croon M.H.J.M., van den Bleek C.M. et Schouten J.C., The preparation of highly ordered single layer ZSM-5 coating on prefabricated stainless steel microchannels. *Applied Catalysis A: General* 206 (2001) 125-143.
- Reis N., Mena P.C., Vicente A.A., Teixeira J.A. et Rocha F.A., The intensification of gas-liquid flows with a periodic, constricted oscillatory-meso tube. *Chem. Eng. Sc.* 62 (2007) 7454-7462.
- Renken A., Hessel V., Löb P., Mischczuk R., Uerdingen M. et Kiwi-Minsker L., Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification. *Chem. Eng. and Process.* 46 (2007) 840-845.

- Revellin R. et Thome J.R., Experimental of R-134a and R-245fa two-phase flow in microchannels for different flow conditions. *International Journal of Multiphase Flow* 28 (2007) 63-71.
- Roustan. M. Absorption en traitement d'air. *Ed. Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés* (2004) G1750, France.
- Roustan M., Transferts Gaz-Liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. *TEC&DOC* 2003.
- Ryu J. H., Choi D. H. et Kim S. J., Numerical optimization of the thermal performance of a microchannel heat sink. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 45 (2002) 2823-2827.
- Schenk R., Hessel V., Hofmann C., Kiss J., Löwe H. et Ziogas A., Numbering-up of micro devices : a first liquid-flow splitting unit. *Chem. Eng. J.* 101 (2004) 421-429.
- Schönfeld F., Hessel V. et Hoffmann C., An optimised split-and-recombine micro mixer with uniform « chaotic » mixing. *Lab Chip* 4 (2004) 65-69.
- Schütz E., Supercritical Fluids and Applications - A Patent Review. *Chem. Eng. & Tech.* 30 (2007) 685-688.
- Schuster A., Sefiane K. et Ponton J., Multiphase mass transport in mini/micro-channels microreactor. *Chem. Eng. Res. and Design* 86 (2008) 527-534.
- Shaw J., Turner C., Miller B., Robins I., Kingston J. et Harper M., Characterisation of micro-contactors for solute transfer between immiscible liquids and development of arrays for high throughput. *Proceedings IMRET2* (1998) 267-271.
- Smitha B., Sridhar S. et Khan A.A., Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications- review. *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10-26.
- Soltys N., Procédés de traitement des COV. *Ed. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés* (1998) J 3 928, France.
- Spedding P.L. et Jones M.T., Heat and mass transfer in Wetted-wall columns: I. *Chem. Eng. J.* 37 (1988) 165-176.
- Stankiewicz A., Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chem. Eng. and Processing* 42 (2003) 7-144
- Steinfeldt N., Abdallah R., Dingerdissen U. et Jähnisch K., Ozonolysis of Acetic Acid 1-Vinylhexyl Ester in a falling film microreactor. *Organic Process Research & Development* 11 (2007) 1025-1031.
- Steinke M. E. et Kandlikar S. G., Single-phase liquid friction factors in microchannel. *Int. J. of Thermal Sciences* 45 (2006) 1073-1083.
- Stirba C. et Hurt D. M., Turbulence in falling liquid films. *AIChE J.* 1 (1955) 178-184.

- Strumillo C. et Porter K.E., The evaporation of carbon tetrachloride in a wetted-wall column. *AIChE J.* 11 (1965) 1139-1142.
- Sun L.M et Thonnellier J.Y., Perméation gazeuse. *Ed. Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés* (2004) J 2 810, France.
- Takahama H. et Kato S., Longitudinal flow characteristics of vertically falling liquid films. *International Journal Multiphase flow* 6 (1980) 203-215.
- TeGrotenhuis W.E., Cameron R.J., Viswanathan V.V. et Wegeng R.S., Solvent extraction and gas absorption using microchannel contactors. *Proceedings IMRET 3* (2000) 541-549.
- Tonkovich A., Kuhlmann D., Rogers A., McDaniel J., Fitzgerald S., Arora R. et Yuschak T., Microchannel technology scale-up to commercial capacity. *Chem. Eng. Research and Design* 83 (A6) (2005) 634-639.
- Tonomura O., Tominari T., Kano M. et Hasebe S., Operation policy for micro chemical plants with external numbering-up structure. *Chem. Eng. J.* 135S (2008) S131-S137.
- Trela M., Minimum wetting rate for a decelerating liquid film. *Int. J. Heat and Fluid Flow* 9 (1988) 415-420.
- Trela M., A semi-theoretical model of stability of vertical falling liquid film. *Chem. Eng. Sc.* 49 (1993) 1007-1013.
- Triplett K. A., Ghiaasiaan S. M., Abdel-Khalil S. I. et Sadowski D.L., Gas-liquid two phase flow in microchannels Part I: two-phase flow patterns. *International Journal of Multiphase Flow* 25 (1999a) 377-394.
- Triplett K. A., Ghiaasiaan S. M., Abdel-Khalil S. I., LeMouel A. et McCord B. N., Gas-liquid two phase flow in microchannels Part II: void fraction and pressure drop. *International Journal of Multiphase Flow* 25 (1999b) 395-410.
- Turner C., Shaw J., Miller B. et Bains V., Solvent extraction using Micro-Mesh reactors. *Proceedings IMRET4* (2000) 334-340.
- Upadhye H.R. et Kandlikar S.G., Optimization of microchannel geometry for direct chip cooling using single phase heat transfer. Second International Conference on Microchannels and Minichannels, New York, USA, 2004.
- Van der Bruggen B., Curcio E. et Drioli E., Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology. *Journal of Environmental Management* 73 (2004) 267-274.
- Van Gerven T., Mul G., Moulijn J. et Stankiewicz A., A review of intensification of photocatalytic processes. *Chem. Eng. and Process.* 46 (2007) 781-789.
- Van Krevelen D.W. et Hoftyzer P.J., Studies of gas absorption, I: liquid film resistance to gas absorption in scrubbers. *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* 66 (1947) 49-66.

- Vankayala B. K., Löb P., Hessel V., Menges G., Hoffman C., Metzke D., Kost H. J. et Krtschil U., Scale-up of process intensifying falling film microreactors to pilot production scale. Proceedings 1st International Congress on Green Process Engineering (GPE), *Récents Progrès en génie des procédés* 94 (2007).
- Viecco G. A. et Caram H. S., Comparison between simulated moving bed and reverse flow chromatographic reactors for equilibrium limited reactions. *Chem. Eng. Sc.* 61 (2006) 6869-6879.
- Vijayendran R.A., Motsegood K.M., Beebe D.J. et Leckband D.E., Evaluation of three-dimensional micromixer in a surface-based biosensor. *Langmuir* 19 (2003) 1942-1947.
- Wagner M., Synthesis and catalysis in ionic liquids. *Chimia Oggi* 22 (2004) 17-19.
- Walter St., Malmberg St., Schmidt B. et Liauw M. A., Mass transfer limitations in microchannel reactors. *Catalysis Today* 110 (2005) 15-25.
- Wan Y.S.S., Chau J.L.H., Gavriilidis A. et Yeung K.L., Design and fabrication of zeolite-based microreactors and membrane, microseparators. *Microporous and Mesoporous Materials* 42 (2001) 157-175.
- Wang S., Ang H.M. et Trade M.O., Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of art. *Environment International* 33 (2007) 694-705.
- Wankat P. C., Equilibrium staged separations. Ed. ELSEVIER (1988).
- Wasserscheid P. et Welton T., Ionic liquids in synthesis. Weinheim: Wiley-VCH (2004).
- Watkins R. N., Sizing separators and accumulators. *Hydrocarbon Processing* 46 (1967) 253.
- Wille Ch., Ehrfeld W., Haverkamp V., Herweck T., Hessel V., Löwe H., Lutz N., Möllmann K.P. et Pinno F., Dynamic monitoring of fluid equipartition and heat release in a falling film microreactor using real-time thermography. *Proceedings MICRO.TEC 2000 VDE WORLD MICROTECHNOLOGIES CONGRESS*, Hanover, Germany (2000).
- Wegeng R. S., Drost M. K. et Brenchley D. L., Process Intensification through miniaturization of chemical and thermal systems in the 21st century. *Proceeding IMRET 3* (2001) 2-13.
- Xu J.L., Cheng P. et Zhao T.S., Gaz-liquide two-phase flow regimes in rectangular channels with mini/micro gaps. *International Journal of Multiphase Flow* 25 (1999) 411-432.
- Xu J., Feng Y. et Cen J., Transient flow patterns and bubble slug lengths in parallel microchannels with oxygen gas bubbles produced by catalytic chemical reactions. *International Journal of heat and mass transfer* 50 (2007) 857-871.
- Yeong K.K., Gavriilidis A., Zapf R. et Hessel V., Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor. *Catalysis Today* 81 (2003) 641-651.

- Yeong K.K., Gavriilidis A., Zapf R. et Hessel V., Experimental studies of nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor. *Chem. Eng. Sc.* 59 (2004) 3491-3494.
- Yeong K.K., Gavriilidis A., Zapf R., Kost H.J, Hessel V. et Boyde A., Characterisation of liquid film in a microstructured falling film reactor using laser scanning confocal microscopy. *Experimental Thermal and Fluid Science* 30 (2006) 463-472.
- Yih S.M., Modeling heat and mass transport in falling liquid films. *Handbook of heat and mass transfer, Mass transfer and reactor Design*. Ed. Gulf Publishing Company, Houston Vol.2 (1986) 111-210.
- Yube K., Furuta M., Aoki N. et Mae K., Control of selectivity in phenol hydroxylation using microstructured catalytic wall reactors. *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 278-286.
- Yue J., Chen G., Yuan Q., Luo L. et Gonthier Y., Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel. *Chem. Eng. Sc.* 62 (2007) 2096-2108.
- Zanfir M. et Gavriilidis A., Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: Experiments and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1742-1751.
- Zhao T.S. et Bi Q.C., Co-current air-water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels. *International Journal of Multiphase Flow* 27 (2001) 765-782.
- Zhivaikin L. Y., liquid film thickness in film-type units. *Int. Chem. Eng.* 2 (1962) 337-345.

Documents en ligne

Poirot P., Lecler M.T., Galland B., Hubert-Pelle G., Nicot T. et Grosjean J., Profil d'exposition au Perchloroéthylène dans le secteur du nettoyage à sec. INRS- Hygiène et sécurité du travail (2007), Note Documentaire ND 2280. Document en ligne <[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/718F04B0268F8D99C12573B70053F8DB/\\$FILE/nd2280.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/718F04B0268F8D99C12573B70053F8DB/$FILE/nd2280.pdf)>

Triolet J., Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004. Hygiène et sécurité du travail (2005), Note Documentaire ND 2230. Document en ligne <[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/23711A1E146C3645C1257023004C45CC/\\$FILE/nd2230.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/23711A1E146C3645C1257023004C45CC/$FILE/nd2230.pdf)>

Source CETIM: Document en ligne:

<http://www.cetim.fr/_upload/Evenement/Actualite/CETIM_SME_COV.pdf>

Source ADEME: Documents en ligne:

<<http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/themes/TechnTrait/OxyTherm.asp>>

<<http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/polluant.asp?ID=46&o=1&niv=2>>

ANNEXES

ANNEXES A

Annexe A.1. Principales familles des Composés Organiques Volatils

Familles des COV	Composés
Composés hydrocarbonés	Alcanes : Ethane, butane, dodécane, etc. Cycloalcanes : cyclohexane, Alcènes Alcynes Diènes Polyènes
Composés oxygénés	Alcools : éthanol, méthanol, butanol, alcool isopropylique, etc. Cétones : acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone, etc. Aldéhydes : formol, aldéhyde éthylénique, aldéhyde acroléïque, etc. Acides carboxyliques Ethers
Composés aromatiques	Monocycliques : Benzène, toluène, xylène, etc. Polycycliques : naphtalène, benzopyrènes, etc.
Composés azotés	Amines Nitriles Amides
Composés soufrés	Mercaptans, diméthylsulfure, etc.
Composés chlorés	Perchloroéthylène, Trichloroéthylène, Dichlorométhane, etc.
Plastifiants	Diocylphtalate, etc.

Annexe A.2. Principaux secteurs d'utilisation des COV (Soltys, 1998)

<i>Secteurs d'activité</i>	<i>Familles de COV</i>
Traitement de surface : (aéronautique, automobile, mobilier) <ul style="list-style-type: none"> ▪ dégraissage ▪ peinture 	Solvant chlorés Aliphatiques/aromatiques/alcools
Imprimerie de labeur : <ul style="list-style-type: none"> ▪ impression 	Toluène
Impression sur emballages tous supports : <ul style="list-style-type: none"> ▪ impression 	Esters/cétones/alcools
Chimie/pharmacie/pétrochimie : <ul style="list-style-type: none"> ▪ extraction ▪ séchage ▪ stockage des produits 	Chlorés (Dichlorométhane) Cétones/alcools Divers
Fabrication peintures/encres/colles : <ul style="list-style-type: none"> ▪ extraction ▪ malaxage 	Aromatiques/esters
Industrie du caoutchouc/joints/pneumatiques : <ul style="list-style-type: none"> ▪ extraction des malaxeurs ▪ collage/vulcanisation 	Chlorés (Trichloroéthylène) Aliphatiques
Textiles : <ul style="list-style-type: none"> ▪ nettoyage à sec ▪ enduction ▪ impression 	Chlorés (Perchloroéthylène) Aliphatiques/aromatiques/plastifiants Aromatiques/cétones/alcools
Agroalimentaire : <ul style="list-style-type: none"> ▪ séchage ▪ malaxage de produit ▪ extraction 	Chlorés (Dichlorométhane) Alcools Amines

Annexe A.3. Principe des incinérateurs récupératifs et régénératifs

A.3.1. Les Incinérateurs récupératifs

Les COV destinés à la combustion peuvent dans certains cas avoir une chaleur de combustion faible. Or la réaction d'oxydation doit être maintenue à la température désirée et ceci grâce à une alimentation supplémentaire de gaz auxiliaire. Le coût de cette opération étant élevé, une compensation par la récupération d'énergie est alors mise en œuvre. Ces systèmes sont adaptés à des effluents dont le débit ne dépasse pas 30 000 Nm³/h avec des concentrations en COV allant de 5 à 12g/Nm³, l'autothermie (fonctionnement sans gaz d'appoint) est assurée pour une teneur supérieure à 8g/Nm³. De point de vue valorisation d'énergie, ils assurent la récupération de 60 à 70% de la chaleur dégagée par les fumées pour préchauffer l'effluent entrant dans l'épurateur (Figure A.3.1) qui est constitué de :

- une chambre de combustion : lieu de la réaction d'oxydation,
- un brûleur à « veine d'air » conique alimenté en gaz d'appoint,
- un système de récupération de chaleur constitué par un échangeur primaire qui permet de préchauffer l'effluent à l'entrée grâce à la récupération de l'enthalpie des gaz sortant. Si la température le permet, lorsque l'énergie nécessaire au préchauffage est prélevée, le reste peut servir pour la produire de la vapeur ou à chauffer d'autres effluents sur le site.

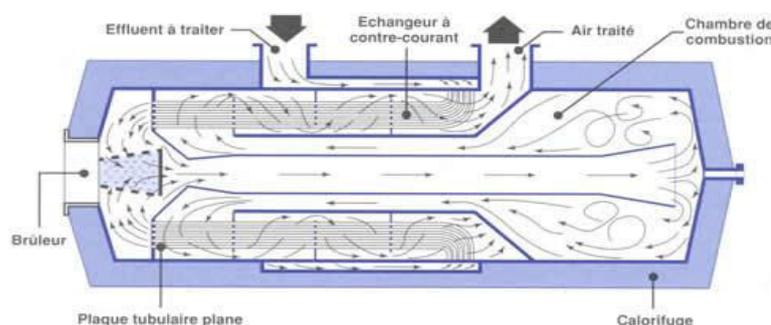


Figure A.3.1 : Schéma d'un épurateur récupératif (Source : ADEME).

Le principe de ce procédé est présenté par la Figure A.3.2. L'effluent gazeux, constitué d'un mélange COV/air, est préchauffé dans un échangeur primaire jusqu'à une température de 200 à 500°C, ensuite il est acheminé vers l'épurateur. Au niveau du brûleur alimenté par un gaz

combustible (méthane, propane, etc.), les COV subissent la réaction d'oxydation aux alentours de 750°C, bien connue pour son caractère endothermique. Les fumées chaudes dégagées vont servir de fluide caloporteur pour préchauffer l'effluent entrant, pour finalement subir un post-traitement ou être rejetés via la cheminée.

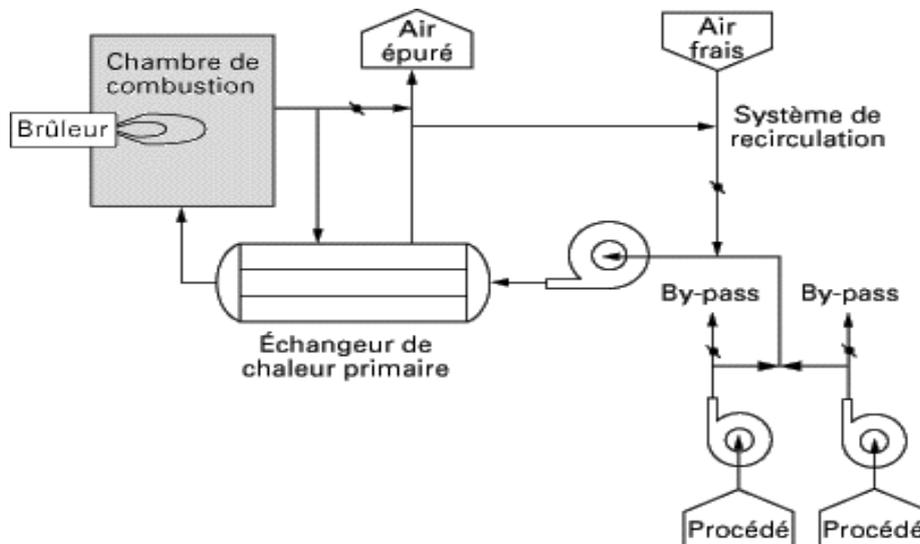


Figure A.3.2 : Principe de l'oxydation thermique récupérative (Soltys, 1998)

A.3.2 Les Incinérateurs régénératifs

L'oxydation thermique régénérative est un des procédés les plus flexibles et économiques. Ces systèmes sont conçus pour le traitement d'une large gamme de débit d'effluent entre 1000 et 300 000 Nm³/h avec des concentrations plus faibles que le procédé récupératif de l'ordre de 1 à 8 g/Nm³. L'efficacité de récupération de la chaleur peut atteindre 98%, grâce à la mise en œuvre de lits en céramiques qui jouent le rôle de réacteurs et d'accumulateurs de chaleur. Cette valorisation permet au système d'atteindre facilement l'autothermie à des concentrations en COV de 2 à 3 g/Nm³, d'où le caractère économique du procédé.

Un incinérateur régénératif fonctionne au minimum avec 2 lits en céramiques, le maximum étant de 7 lits, il est aussi constitué d'un brûleur et d'une chambre de combustion. Le principe de fonctionnement sens de la circulation du gaz est alterné. En effet, l'effluent entrant est chauffé par le premier lit, qui va se refroidir. Suite à la réaction de combustion, l'air purifié va céder son enthalpie au deuxième lit, qui va servir à chauffer le gaz entrant, le sens est alors inversé. Cette manœuvre génère des COV résiduels qui n'ont pas assez de temps pour être convertis par la réaction d'oxydation, ils sont rejetés avec l'air purifié. Pour s'affranchir de

cette baisse de rendement, le système à trois lits représente une bonne alternative (Figure A.3.3), il dispose d'un lit supplémentaire où les COV non brûlés sont purgés vers l'alimentation.

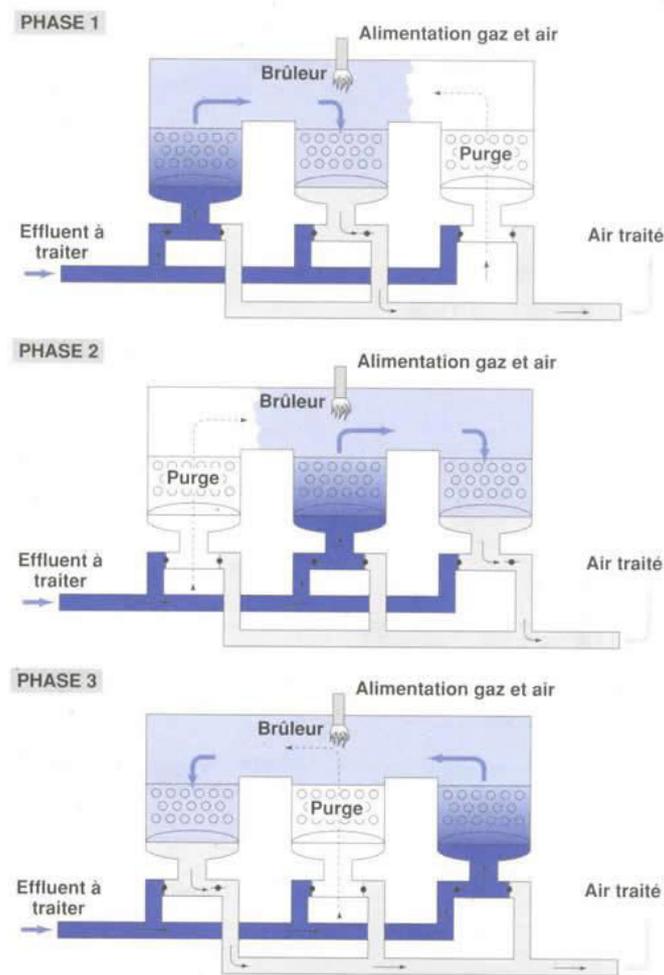


Figure A.3.3 : Oxydation thermique régénérative à 3 lits (Source : ADEME).

Le dispositif à trois lits est équipé d'un système de vanne de régulation pour pouvoir modifier le sens de circulation de l'air. Son cycle de fonctionnement se déroule en 3 phases dont la durée est estimée à 3 minutes.

Le tableau suivant récapitule les paramètres de fonctionnement de l'oxydation récupérative et régénérative.

Paramètre	Incinérateur récupératif	Incinérateur régénératif
Température	720-760°C	800°C
Temps de résidence	0,5 à 1 s	0,5 à 1 s
Turbulence	Mélange COV/O ₂	Mélange COV/O ₂ pour T

	pour T homogène	homogène
Concentration	5 à 12 g/Nm ³	1 à 8 g/Nm ³
Concentration autothermie	6 à 8 g/Nm ³	2 à 3 g/Nm ³
Débit	< 30 000 Nm ³ /h	1000 à 300 000 Nm ³ /h
Paramètre	Incinérateur récupératif	Incinérateur régénératif
Efficacité de l'échangeur	60 – 70%	90 – 98%
Energie secondaire récupérée	++++	++
Performances	HCNM < 20 mg/Nm ³ CO < 100 mg/Nm ³ NOx < 100 mg/Nm ³	

Annexe A.4. Procédés biologiques de destruction des COV

A.4.1 Biofiltre

Depuis son apparition en 1950, c'est de loin le réacteur le plus utilisé en industrie. Il permet l'élimination des COV ainsi que les composés odorants. Les bactéries sont fixées sur un support organique (tourbe, bois,...), traversé par le flux d'air pollué. Afin de maintenir l'activité biologique, une aspersion d'eau est assurée régulièrement ainsi que l'apport de nutriments complémentaires, le cas échéant. Un exemple de filtre biologique à ruissellement est représenté par la figure A.4.1.

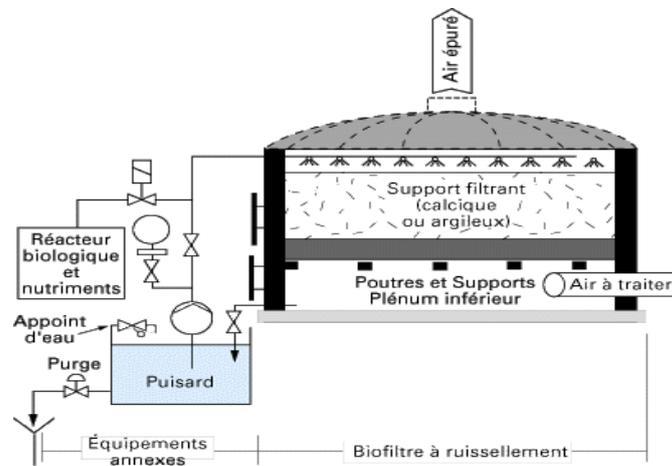


Figure A.4.1: Désodorisation par filtre biologique à ruissellement (Soltys, 1998).

A.4.2 Filtre percolateur

La biomasse est ensemencée au niveau d'un support solide minéral (chamotte, zéolithes,...) ou constitué de garnissages (anneaux de Rashig, tellerettes,...) en vrac ou ordonnés. Un biofilm dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs mm est formé. Un arrosage continu, distribuant l'eau et le complément nutritif, crée autour du biofilm un film liquide dans lequel l'oxygène et les COV sont absorbés et transférés vers le biofilm.

A.4.3 Biolaveur

L'absorption est effectuée dans une tour de lavage à pulvérisation et la biodégradation dans un bassin d'activation contenant la biomasse en suspension. Les biolaveurs, en utilisant une émulsion huile/eau, présentent l'avantage de traiter des composés peu solubles dans l'eau ou toxiques vis-à-vis des microorganismes.

Coefficient de diffusion dans l'eau à 25°C, cm ² /s	8,2.10 ⁻⁶
Coefficient de diffusion dans le DEHA à 27°C, cm ² /s (Hadjoudj, 2004)	7,1.10 ⁻⁸
Propriétés thermodynamiques	
Chaleur latente de vaporisation à 121,2°C, kJ/mol	34,72
Coordonnées du point critique	
Température, °C	347,1
Pression, MPa	9,74
Volume molaire, m ³ /mol	0,307.10 ⁻³
Volume molaire liquide, m ³ /mol	0,1028.10 ⁻³

Tableau A.5.1 : Quelques propriétés du Perchloroéthylène

A.5.3 Utilisation

Le PCE est utilisé dans les secteurs suivants :

- Nettoyage à sec des vêtements.
- Dégraissage et nettoyage des pièces métalliques.
- Finissage des textiles.
- Extraction des huiles et graisses.
- Intermédiaire de synthèse, notamment pour la fabrication des hydrocarbures fluorés.
- Diluant pour peintures et vernis.

A.5.4 Toxicologie

Chez l'homme, le PCE est facilement absorbé par voie pulmonaire, plus faiblement par voie digestive, et partiellement par voie cutanée. Il s'accumule dans les tissus graisseux de l'organisme. Des concentrations supérieures à 680 mg/m³ provoquent des irritations des yeux et des voies respiratoires, et une exposition de 45 minutes à des concentrations de 4000-6780 mg/m³ entraîne une insensibilisation des tissus. Cette substance agit sur le système nerveux central et provoque des maux de tête, vertiges et nausées. L'inhalation est souvent à l'origine de troubles neurologiques qui peuvent se manifester longtemps après l'exposition. L'OMS a classé le PCE parmi les substances cancérigènes.

La valeur moyenne d'exposition (VME) en France correspond à 50 ppm soit 335 mg/m³.

A.5.5 Stabilité (Bonnard *et al.*, 2004)

- Oxydation photochimique

Le Perchloroéthylène est un constituant susceptible de se décomposer lors de son utilisation. Non stabilisé, en présence d'oxygène et de lumière, il subit une oxydation photochimique en donnant en particulier du phosgène (COCl₂) très toxique et de l'acide chlorhydrique (HCl)

connu pour son effet corrosif vis-à-vis des métaux. La stabilisation est assurée par des amines associées à des antioxydants (phénols substitués). Ces produits préviennent la dégradation du PCE en présence d'air, d'humidité et de lumière jusqu'à environ 140°C.

- Action des rayons Ultraviolets

Sous l'action de radiations ultraviolettes intenses, l'oxydation des vapeurs de PCE produit également du chlorure de trichloroacétyle.

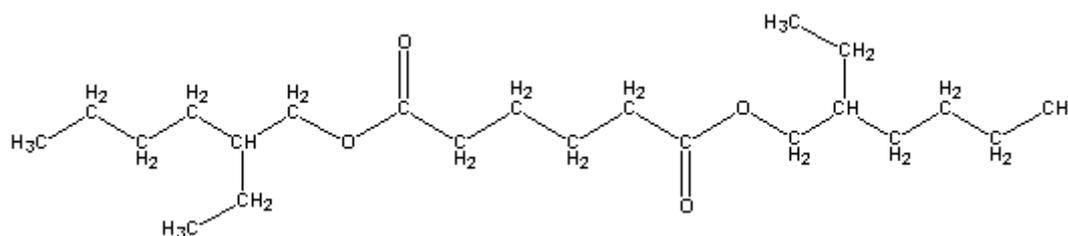
- Compatibilité avec les métaux

Le PCE est sans action sur les métaux usuels jusqu'à environ 140°C mais la formation de produits acides par hydrolyse ou décomposition thermique peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques. On considère généralement que le chlorure d'aluminium n'a pas d'action sur le PCE ; c'est pourquoi ce solvant peut être utilisé au contact des métaux légers et de leurs alliages. Il peut cependant réagir violemment avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux et avec les produits fortement alcalins comme la soude et la potasse.

Annexe A.6. Présentation du Di (2-EthylHexyl)Adipate

Le Di(2-EthylHexyl)Adipate ($C_{22}H_{42}O_4$) est un liquide de faible volatilité, largement répandu comme plastifiant dans les films en PVC et comme solvant dans l'industrie cosmétique. Dans notre étude il joue le rôle de solvant d'absorption du PCE contenu dans l'air à purifier.

A.6.1 Structure chimique



Le DEHA est soluble dans la plupart des solvants organiques (chloroforme, éther, benzène, etc.), par contre il est légèrement soluble dans la glycérine et le glycol.

A.6.2 Stabilité

Le DEHA est un solvant stable à haute température, toutefois il est incompatible avec les agents oxydants, l'eau et les nitrates. En effet, il peut réagir avec les oxydants forts et les acides forts en causant des risques d'incendie.

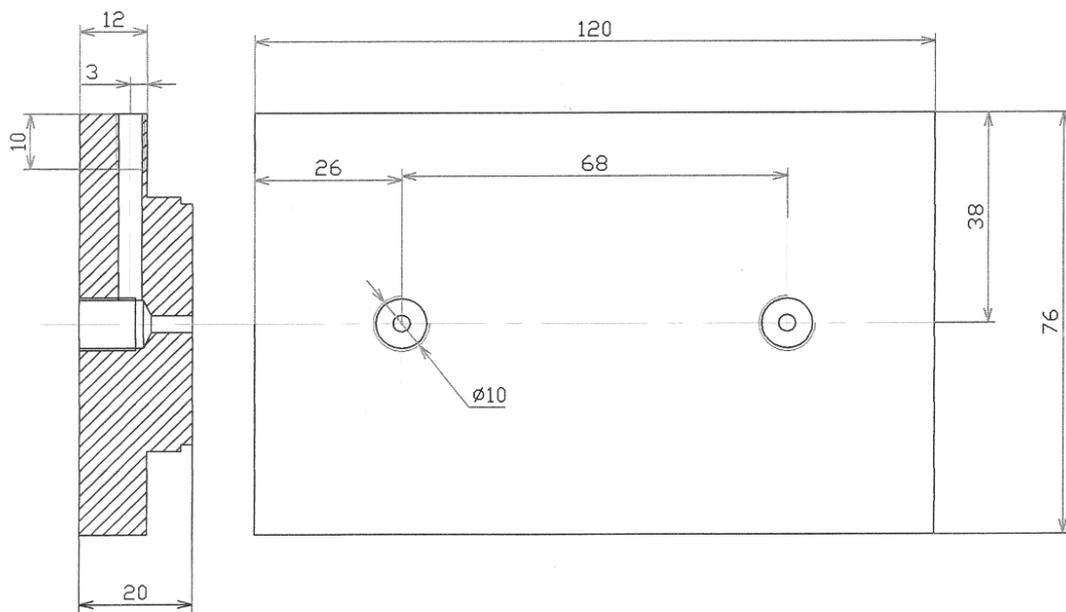
A.6.3 Propriétés physiques et chimiques

Quelques propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques du DEHA sont regroupées dans le tableau A.6.1.

Propriétés	
N° CAS	123-23-1
Nom usuel Synonymes	Di(2-HethylHexyl) adipate : DEHA Adipic acid bis(2-EthylHexyl) ester Bis(2-EthylHexyl) adipate DOA acide Hexanedioïque , dioctyl ester
Formule chimique	$C_{22}H_{42}O_4$
Propriétés physico-chimiques	
Couleur	légèrement ambré
Masse molaire, g/mol	370,57
Température d'ébullition à 101kPa, °C	417
Densité du liquide à 25°C, kg/m ³	922
Densité de vapeur à T ^{éb} et à 101kPa, kg/m ³	12,8
Viscosité à 20°C, mPa.s	13,7

Propriétés thermodynamiques	
volume molaire liquide, m ³ /mol	0,40716
Chaleur latente de vaporisation à -111,66°C, kJ/mol	1,25.10 ⁵
Coordonnées du point critique	
Température, °C	571,84
Pression, kPa	1120
Volume molaire, m ³ /mol	1,26.10 ⁻³

Tableau A.6.1 : Quelques propriétés du Di(2-EthylHexyl)Adipate



Annexe B.2. Photos des différentes parties du microabsorbeur à film tombant

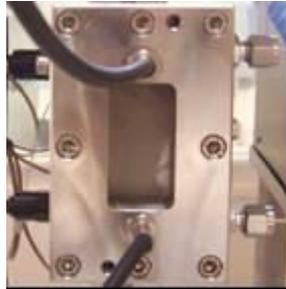


Figure B.2.1 : Photo du microabsorbeur à film tombant en marche

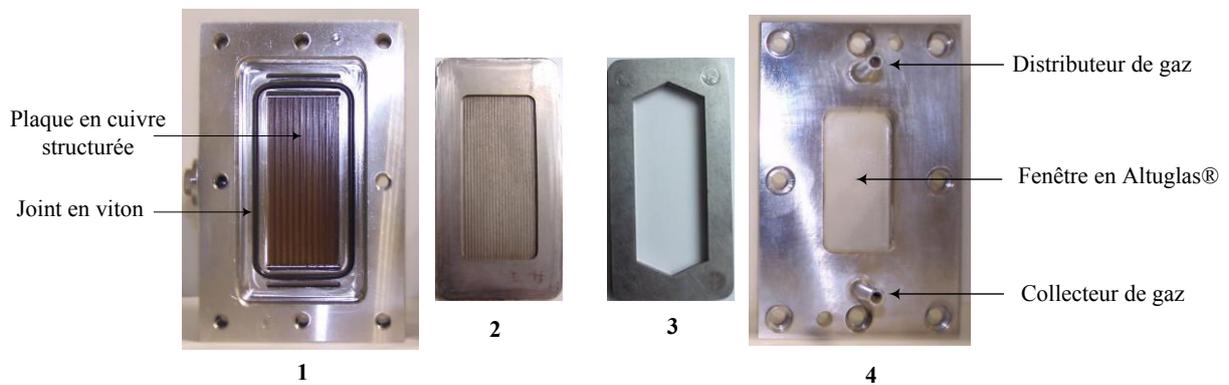
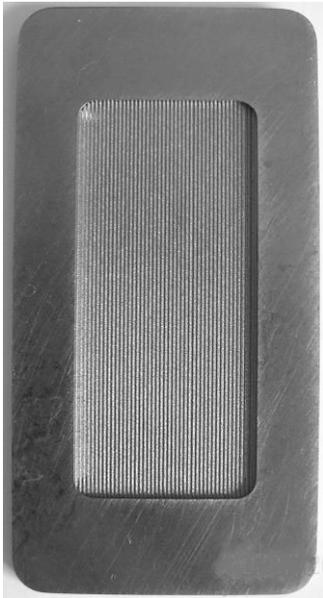


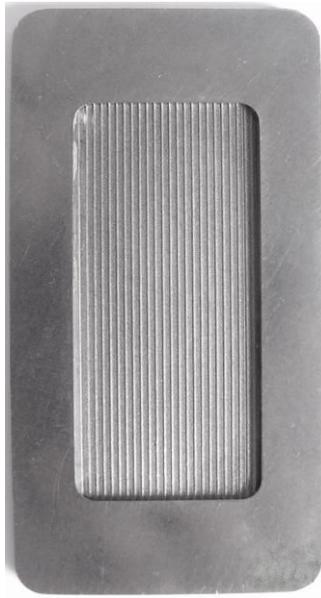
Figure B.2.2 : Photo des différentes parties du microabsorbeur–1 : Corps, 2 : Plaque microstructurée, 3 : Plaques pour la veine gazeuse, 4 : Couvercle

Annexe B.3. Photos des 4 plaques microstructurées et de la plaque lisse

Plaque n°1



Plaque n°2



Plaque n°3



Plaque n°4



Plaque lisse



ANNEXES C

Annexe C.1. Différentes formes d'expression de la solubilité d'un gaz dans un liquide

<i>Expression</i>	<i>Description</i>
$C_G = HeC_L^*$	<p>La fraction molaire de i dans le liquide peut s'exprimer par :</p> $x_i = \frac{C_L^* M_L}{\rho_L}$ <p>D'après la loi des gaz parfaits : $P_i = C_G RT$</p> <p>Donc : $C_G = \left(\frac{M_L H}{\rho_L RT} \right) C_L^*$ Avec : $He = \left(\frac{M_L H}{\rho_L RT} \right)$</p> <p>$C_L^*$: concentration du soluté dans le liquide à l'équilibre. C_G : concentration du soluté dans la phase gazeuse. Les deux concentrations s'expriment dans les mêmes unités en mol/m³ ou kg/m³. He : constante de Henry, adimensionnelle.</p>
$C_L^* = mC_G$	<p>m est appelé le rapport de solubilité, il est égal à : $m = 1/He$</p>
$P_i = He' C_L^*$	<p>avec $He' = \frac{HM_L}{\rho_L}$ en Pa.m³.mol⁻¹.</p> <p>C_L^* : concentration du soluté dans le liquide à l'équilibre, en mol/m³.</p>
$P_i = He'' C_L^*$	<p>avec $He'' = \frac{H}{\rho_L}$ en Pa.m³.kg⁻¹.</p> <p>C_L^* : concentration du soluté dans le liquide à l'équilibre, en kg/m³.</p>

H , He , He' , He'' et m sont les diverses formes de la constante de Henry.

Annexe C.2. Expressions de la concentration du soluté dans la phase gaz et liquide

L'absorption d'un soluté contenu dans un mélange gazeux par un liquide peut être évaluée de plusieurs manières différentes.

C.2.1 Fraction molaire

La fraction molaire d'un soluté gazeux i absorbé par un solvant est exprimée par :

$$x_i = \frac{n_{i,L}}{n_{i,L} + n_L} \quad \text{Eq C.2.1}$$

$n_{i,L}$ et n_L étant respectivement le nombre de mole de i dissous dans la phase liquide et le nombre de moles du solvant. Au-delà de deux constituants, l'expression devient :

$$x_i = \frac{n_{i,L}}{\sum n} \quad \text{Eq C.2.2}$$

La fraction molaire du composé gazeux i dans la phase gazeuse binaire est exprimée par :

$$y_i = \frac{n_{i,G}}{n_{i,G} + n_G} \quad \text{Eq C.2.3}$$

$n_{i,G}$ et n_G sont respectivement le nombre de moles de i dans la phase gazeuse et le nombre de moles de l'effluent gazeux.

C.2.2 Rapport molaire

Le rapport molaire de i dans la phase liquide est défini par la grandeur X_i , telle que :

$$X_i = \frac{n_{i,L}}{n_L} \quad \text{Eq C.2.4}$$

Lorsque le nombre de moles du soluté dans le liquide est très faible devant celui du solvant, ce qui est souvent le cas, la fraction molaire peut être assimilée au rapport molaire. En revanche, si la solubilité du gaz est élevée, l'égalité n'est plus valable et le passage de la fraction molaire au rapport molaire se fait comme suit :

$$x_i = \frac{X_i}{1 + X_i} \quad \text{Eq C.2.5}$$

Et par conséquent :

$$X_i = \frac{x_i}{1 - x_i} \quad \text{Eq C.2.6}$$

Le rapport molaire de i dans la phase gazeuse est noté par Y_i , tel que :

$$Y_i = \frac{n_{i,G}}{n_G} \quad \text{Eq C.2.7}$$

Pour les solutions diluées de gaz, le nombre de moles de i est négligé devant celui du gaz et le rapport molaire de i est égal à sa fraction molaire.

ANNEXES D

Annexe D.1. Courbes d'étalonnages des débitmètres massiques de gaz

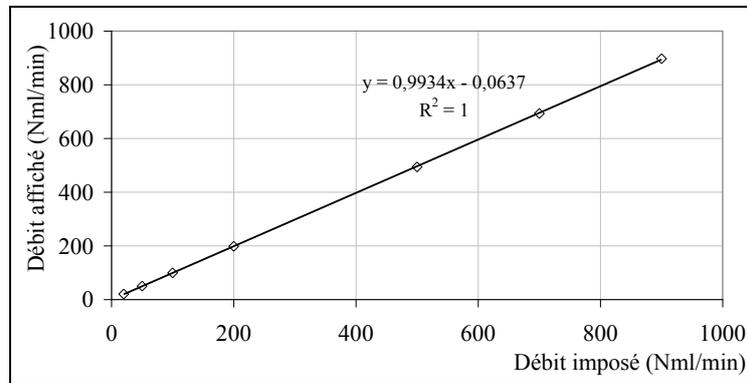


Figure D.1.1 : Droite d'étalonnage du débitmètre n°1 délivrant le débit d'air de dilution

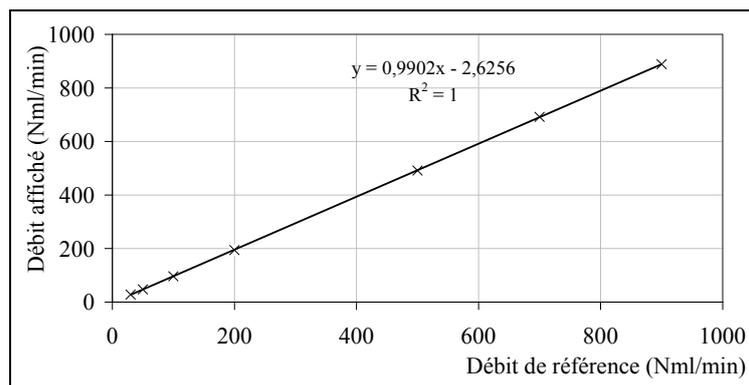


Figure D.1.2 : Droite d'étalonnage du débitmètre n°2 délivrant le débit du mélange Air/PCE

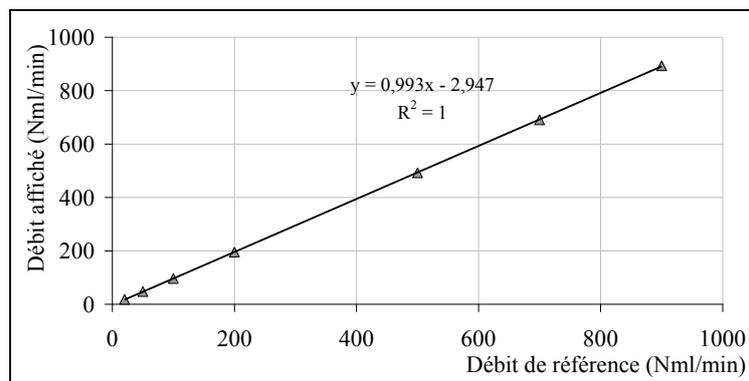


Figure D.1.3 : Droite d'étalonnage du débitmètre n°3 permettant la mesure du débit d'air total en sortie du microabsorbeur

Annexe D.2. Propriétés du mélange gazeux Air/PCE

Pour pouvoir calculer le nombre de Reynolds ainsi que le nombre de Schmidt de la phase gazeuse constituée d'air et de PCE aux conditions opératoires d'absorption, à savoir 30°C et 1 bar, l'estimation des grandeurs suivantes est requise :

- la masse volumique du mélange gazeux, ρ_G (kg/m³),
- la viscosité dynamique du mélange gazeux, μ_G (Pa.s),
- le coefficient de diffusion du PCE dans l'air, $D_{PCE/Air}$ (m²/s).

Les mélanges gazeux sont considérés comme étant de l'air pur vu qu'ils sont très dilués ($Y_{PCE}^E \leq 0,0072$). Dans le calcul de la masse volumique et de la viscosité, uniquement les propriétés de l'air seront donc prises en compte.

D.2.1 Calcul de la masse volumique du mélange gazeux

L'air est considéré comme un gaz parfait, sa masse volumique est calculée grâce à la loi des gaz parfaits :

$$P_{Air} V_{Air} = n_{Air} RT \quad \text{Eq D.2.1}$$

P_{Air} étant la pression en Pa, V_{Air} est le volume en m³, n_{Air} est le nombre de moles, et R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K.

Le nombre de moles s'exprime par : $n_{Air} = m_{Air} / M_{Air}$

D'où l'expression de la masse volumique :

$$\rho_{Air} = \frac{P_{Air} M_{Air}}{RT} \quad \text{Eq D.2.2}$$

D.2.2 Calcul de la viscosité du mélange gazeux

La viscosité de l'air en fonction de la température est déterminée à partir de l'expression fournie dans la base de données DIPPR :

$$\mu_{Air} = \frac{1,4373 \cdot 10^{-6} T^{5,023 \cdot 10^{-1}}}{\left(1 + \frac{1,08 \cdot 10^2}{T}\right)} \quad \text{Eq D.2.3}$$

D.2.3 Calcul du coefficient de diffusion du PCE dans l'air

La méthode de Fuller *et al.* (1966) est destinée à prédire la diffusivité des mélanges binaires gazeux Air/hydrocarbure à basse pression selon l'expression :

$$D_{AB} = \frac{0,01013T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0,5}}{P \left[\left(\sum v_A \right)^{1/3} + \left(\sum v_B \right)^{1/3} \right]^2} \quad \text{Eq D.2.4}$$

La pression est exprimée en Pa, et la température en K, ce qui permet d'obtenir directement D_{AB} en m^2/s .

M_A et M_B sont respectivement la masse molaire de l'hydrocarbure et la masse molaire de l'air, $\sum v_A$ et $\sum v_B$ représentent respectivement les volumes atomiques de l'hydrocarbure et de l'air. Ces paramètres sont tabulés dans *le Perry* (1999).

Les données suivantes sont utilisées dans les applications numériques :

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$M_{Air} = 29 \text{ g/mol}$$

$$M_{PCE} = 165,83 \text{ g/mol}$$

$$\sum v_{Air} = 20,1$$

$$\sum v_{PCE} = 2 \times v_C + 4 \times v_{Cl} = 2 \times (16,5) + 4 \times (19,5) = 111$$

Ainsi à 30 °C et sous 1 bar, l'estimation de la masse volumique de l'air, la viscosité de l'air ainsi que le coefficient de diffusion du PCE dans l'air fournit :

$$\rho_{Air} = 1,17 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu_{Air} = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

$$D_{PCE/air} = 7,83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Annexe D.3. Propriétés du DEHA à la température d'absorption

Le calcul du nombre de Reynolds liquide fait intervenir la masse volumique, ρ_L , et la viscosité, μ_L , qui dépendent de la température de l'absorption. L'estimation de ces deux grandeurs est réalisée grâce aux expressions suivantes prises des bases de données du logiciel de simulation PRO II :

$$\rho_L = \frac{0,20972}{0,26425 \left(1 + \left(\frac{T}{845}\right)^{0,3766}\right)} \times M_L \quad \text{Eq D.3.1}$$

$$\mu_L = \text{Exp} \left(-171,96 + \frac{10441}{T} + 23,253 \text{Ln}(T) + 9,6738 \cdot 10^{-28} T^{10} \right) \quad \text{Eq D.3.2}$$

La température étant en K, la masse volumique ainsi que la viscosité du DEHA sont calculées respectivement en kg/m^3 et en Pa.s.

À la température d'absorption $T = 30^\circ\text{C}$, et en considérant $M_L = 370,57 \text{ g/mol}$, les valeurs de la masse volumique et de la viscosité du DEHA sont estimées à :

$$\rho_L = 906,6 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu_L = 9,67 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

Annexe D.4. Stabilisation de la concentration à l'entrée et en sortie du microabsorbeur

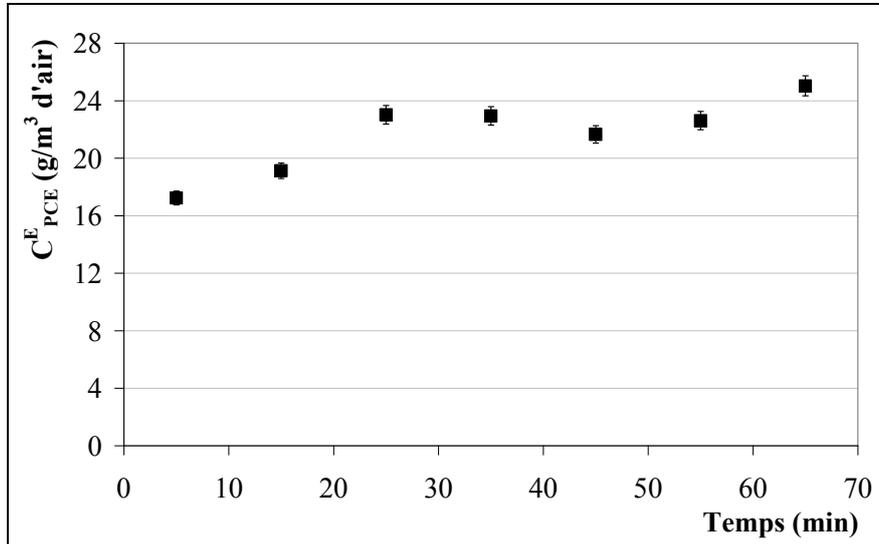


Figure D.4.1 : Teneur du PCE dans l'air au cours du temps en sortie du barboteur avant la mise en contact entre les deux phases— $q_G=390$ NmL/min

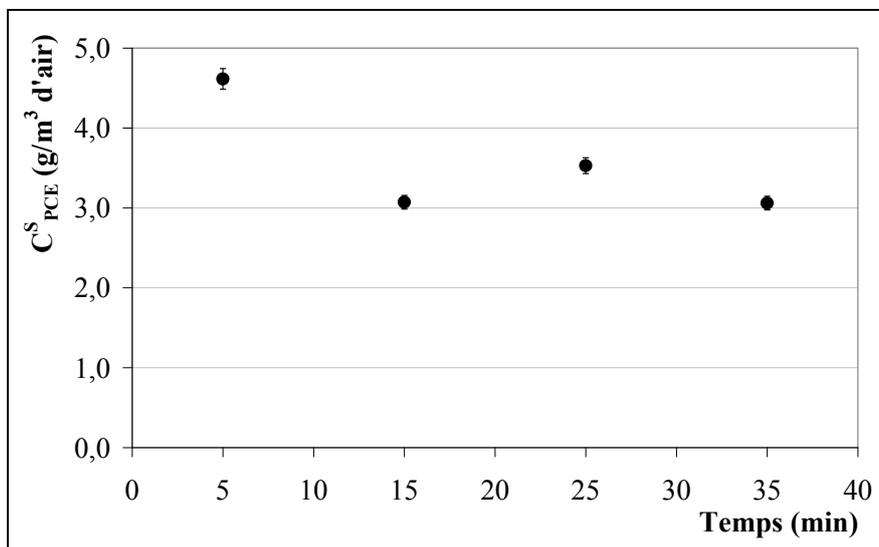


Figure D.4.2 : Teneur du PCE dans l'air en sortie du microabsorbeur après la mise en contact entre les deux phases— $q_L=0,280$ mL/min, $q_G=91$ NmL/min, $C^E_{PCE}=22,66$ g/m^3

Annexe D.5. Etablissement de la courbe d'étalonnage du chromatographe gaz

Pour corrélérer la concentration du PCE dans les mélanges Air/PCE avec l'aire du pic fournie par le chromatographe, un étalonnage externe est effectué afin d'obtenir la courbe d'étalonnage $P_{PCE}^{Sat} = f(A_p)$. L'analyse, à une température fixée, de la phase gazeuse en équilibre avec le liquide pur est réalisée pour trois échantillons identiques de PCE liquide pour s'assurer de la répétabilité des résultats. Dans trois flacons scellés, 5g de PCE sont introduits. Pour faire varier la pression de vapeur saturante du PCE, les flacons sont portés à des températures allant de -5 à +5°C par l'intermédiaire d'un cryostat (HAAKE). La pression de vapeur saturante est calculée à partir de l'expression suivante obtenue à partir des bases de données du logiciel de simulation PRO II:

$$\ln(P_{PCE}^{Sat}) = 21,34 + \frac{3277,9}{T - 52,698} - 0,00040364T \quad \text{Eq D.5.1}$$

La pression étant en kPa et la température en Kelvin.

A chaque température correspond une pression de vapeur saturante du PCE proportionnelle à une aire de pic. Une fois que la température est stabilisée et l'équilibre liquide-vapeur est atteint (20 minutes environ), la phase gazeuse constituant l'espace de tête est prélevée et analysée. L'injection de 1 mL de vapeur est assurée automatiquement à l'aide d'un bras CTC Analytics COMBIPAL programmable.

Les résultats des mesures expérimentales sont donnés dans le tableau suivant :

T (°C)	A_p moyen	P_{PCE}^{Sat} (kPa)	Y_i
-5,1	188377	0,408	3,99E-03
-4,2	198978	0,434	4,25E-03
-3,1	212087	0,469	4,59E-03
-0,6	256998	0,556	5,45E-03
2,2	311743	0,670	6,58E-03
4,6	363118	0,783	7,71E-03

Ces résultats ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représenté dans la figure D.5.2.

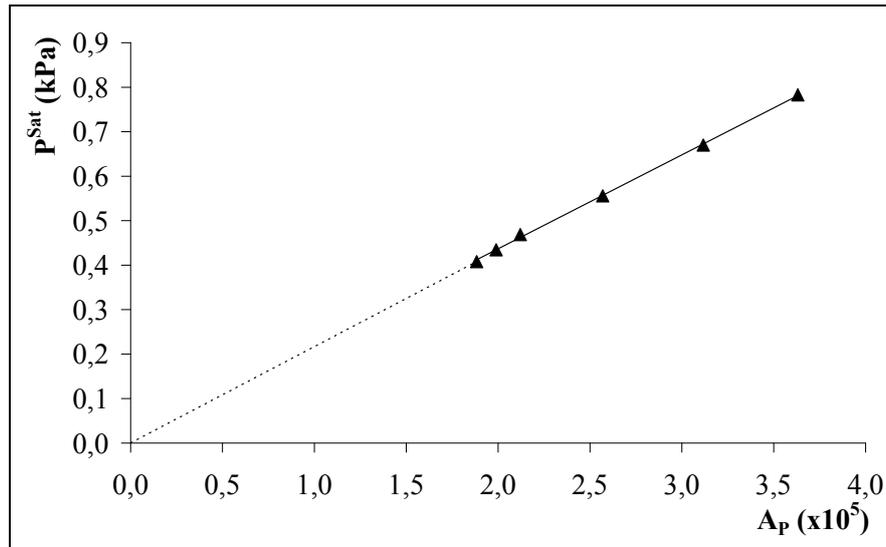


Figure D.5.2: Droite d'étalonnage du mélange Air/PCE

Les points obtenus correspondent à la moyenne des trois mesures effectuées sur les trois flacons contenant le PCE. Une bonne reproductibilité est enregistrée. En effet l'écart à la moyenne de tous les points expérimentaux est compris entre 0,1 et 6%.

La courbe montre une relation de proportionnalité entre l'aire des pics chromatographiques et la pression de vapeur saturante du PCE située entre 0,4 et 0,8 kPa. Pour simplifier les calculs, les pressions de vapeurs saturantes sont converties en rapport molaire en utilisant la condition d'équilibre liquide/vapeur dans le cas d'un liquide pur : $P y_{PCE} = P_{PCE}^{Sat}$ ($\gamma_{PCE} = 1, x_{PCE} = 1$). Une régression linéaire des points expérimentaux passant par l'origine a permis de déterminer le facteur de réponse du détecteur par rapport au PCE, R_f , qui n'est autre que la pente de la droite d'étalonnage. L'équation de la droite est : $P_i^{Sat} = 2.10^{-6} \times A_p$ déterminée avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9997.

Annexe D.6. Calcul d'incertitude pour les injections manuelles des échantillons PCE/Air par la méthode de *Student*

La méthode de *Student* est appliquée pour une population constituée de n échantillons. L'incertitude $u(x)$ est calculée en fonction de l'écart type, du nombre d'échantillons ainsi que l'intervalle de confiance :

$$u(x) = t_{\%} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq D.6.1}$$

L'écart type empirique d'ordre $n-1$ est donné par l'expression suivante:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Eq D.6.2}$$

\bar{x} est la moyenne empirique des n échantillons, elle est égale à : $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

L'intervalle de confiance choisi est de 95%, le terme $t_{95\%}$ dépend du nombre d'échantillons.

Nous allons utiliser la méthode de *Student* pour calculer l'incertitude sur l'injection manuelle par CPG des échantillons gazeux constitués de mélanges PCE/air. Pour cela, un échantillon est injecté 15 fois. Ainsi pour les 15 aires de pic chromatographiques, A_p obtenus : $t_{95\%} = 2,131$. Les mesures d'aire des pics chromatographiques sont présentées dans le tableau D.6.1. Le calcul d'incertitude sur ces mesures est donné dans le tableau D.6.2.

Mesures	Aire du pic, A_p
1	59066
2	57351
3	53033
4	57732
5	54577
6	62603
7	62253
8	55459
9	54680
10	56730
11	54626
12	54894
13	60383
14	55211
15	57522

Tableau D.6.1 : Aires des pics chromatographiques pour 15 mesures

<i>Mesures</i>	<i>Ap</i>
Moyenne, \bar{x}	57075
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	118267531
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)$	8447681
Ecart type, σ_{n-1}	2906
σ_{n-1} / \sqrt{n}	750
$t_{95\%}$	2,131
$u(x)$	1599
Incertitude (%)	2,8

Tableau D.6.2 : Calcul d'incertitude pour les 15 mesures

Annexe D.7. Résultats expérimentaux bruts relatifs à la détermination de la loi de Henry

Phase gazeuse après l'équilibre				Phase liquide après l'équilibre	
n_{PCE}^0 (mol)	A_P	y_i	P_i^{PCE} (Pa)	n_{PCE}^L (mol)	x_i
4,89E-05	3644	7,29E-05	7,29	4,89E-05	3,61E-03
9,78E-05	6447	1,29E-04	12,89	9,78E-05	7,11E-03
1,47E-04	10052	2,01E-04	20,1	1,47E-04	1,07E-02
4,31E-04	29564	5,91E-04	59,09	4,30E-04	3,08E-02
5,68E-04	39361	7,87E-04	78,66	5,67E-04	4,03E-02
8,81E-04	66040	1,32E-03	131,91	8,80E-04	6,10E-02
1,17E-03	80090	1,60E-03	159,92	1,17E-03	8,00E-02
1,52E-03	96960	1,94E-03	193,54	1,52E-03	1,01E-01

ANNEXES E

Annexe E.1. Résultats obtenus pour l'effet de la teneur de l'air en PCE à l'entrée du microabsorbeur sur le transfert de matière

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m ² /m ³)	Diamètre hydraulique $d_{hyd.G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m ²)	Re _G
1	6	140	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	13,9

Conditions opératoires												Résultats							
q_L (mL/min)	L (mol/s)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μ m)	Re_L	q_G (NmL/min)	G (mol/s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	Y_E	C^E_{PCE} (g/Nm ³)	r	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	ΔY_{mL}
0,836	3,41E-05	4,97E-03	127	9,47E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	2,62	4,16E-03	30,8	12,1	1,41E-03	66,07	1,12	0,054	3,05E-03	0,426	2,35	2,46E-03
0,865	3,53E-05	5,09E-03	129	9,77E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	2,62	2,11E-03	15,6	12,6	6,62E-04	68,57	1,20	0,050	3,26E-03	0,456	2,19	1,21E-03
0,850	3,47E-05	5,03E-03	128	9,62E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	2,62	9,31E-04	6,9	12,4	2,86E-04	69,25	1,22	0,049	3,33E-03	0,465	2,15	5,28E-04
0,756	3,08E-05	4,65E-03	123	8,62E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	2,62	4,21E-04	3,1	11,0	1,45E-04	65,46	1,10	0,054	3,01E-03	0,420	2,38	2,50E-04
0,853	3,48E-05	5,04E-03	128	9,65E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	2,62	6,29E-05	0,5	12,4	2,25E-05	64,25	1,06	0,057	2,89E-03	0,404	2,47	3,81E-05

Annexe E.2. Calcul de l'incertitude sur l'efficacité d'absorption

L'incertitude « e » sur la détermination de l'aire du pic chromatographique, A_P , a été déterminée par le test de *Student* avec un intervalle de confiance de 95%, $e = 2,8\%$ (Annexe D.6).

Pour évaluer l'incertitude sur l'efficacité qui est égale à :

$$E_G = \frac{Y_E - Y_S}{Y_E} = \frac{A_P^E - A_P^S}{A_P^E} \quad \text{Eq E.2.1}$$

L'expression de l'incertitude relative a été établie :

$$\frac{\Delta E_G}{E_G} = \frac{\Delta A_P^E}{A_P^E} + \frac{\Delta A_P^E}{A_P^E - A_P^S} + \frac{\Delta A_P^S}{A_P^E - A_P^S} \quad \text{Eq E.2.2}$$

Soit :

$$\Delta E_G = \left(E_G \times \frac{e \times A_P^E}{A_P^E} + \frac{e \times A_P^E}{A_P^E - A_P^S} + \frac{e \times A_P^S}{A_P^E - A_P^S} \right) \quad \text{Eq E.2.3}$$

L'incertitude absolue sur E_G a été évaluée à 5,6%.

L'incertitude relative dépend donc de la valeur de E_G déterminée et augmente avec la diminution de l'efficacité comme l'illustre le tableau suivant :

$A_P^{entrée}$	A_P^{sortie}	$E_G(\%)$	delta E_G (%)	$\Delta E_G/E_G$ (%)
12479,83	1124,80	90,99	5,6	6,2
7132,17	1011,25	85,82	5,6	6,5
3145,40	1124,53	64,25	5,6	8,7
2427,20	1087,68	55,19	5,6	10,1
2186,13	1165,13	46,70	5,6	12,0
2021,53	1286,63	36,35	5,6	15,4
1797,20	1188,73	33,86	5,6	16,5
1537,20	1119,45	27,18	5,6	20,6

Annexe E.3. Résultats obtenus pour l'effet de la concentration d'entrée du PCE dans le gaz sur le transfert de matière, à débit de gaz variable

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m^2/m^3)	Diamètre hydraulique $d_{hyd,G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m^2)
1	6	140	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$

Conditions opératoires													Résultats						
q_L (mL/min)	L (mol/s)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	G (mol/s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_E	C^E_{PCE} (g/Nm ³)	r	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)
0,825	3,36E-05	4,93E-03	127	9,35E-02	71	5,28E-05	8,52E-03	5,2	7,04	2,50E-04	1,85	32,2	2,25E-05	90,99	2,45	0,024	2,50E-03	0,349	2,87
0,861	3,51E-05	5,07E-03	129	9,73E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,43E-04	1,06	26,2	2,02E-05	85,82	2,00	0,030	2,60E-03	0,363	2,75
0,853	3,48E-05	5,04E-03	128	9,65E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	13,9	2,62	6,29E-05	0,47	12,4	2,25E-05	64,25	1,06	0,057	2,89E-03	0,404	2,47
0,733	2,99E-05	4,56E-03	122	8,37E-02	291	2,16E-04	3,49E-02	21,1	1,72	4,85E-05	0,36	7,0	2,18E-05	55,19	0,84	0,071	3,50E-03	0,488	2,05
0,777	3,17E-05	4,74E-03	124	8,84E-02	390	2,90E-04	4,68E-02	28,4	1,28	4,37E-05	0,32	5,5	2,33E-05	46,70	0,66	0,091	3,69E-03	0,515	1,94
0,777	3,17E-05	4,74E-03	124	8,84E-02	490	3,64E-04	5,88E-02	35,7	1,02	4,04E-05	0,30	4,4	2,57E-05	36,35	0,47	0,127	3,32E-03	0,464	2,16
0,836	3,41E-05	4,97E-03	127	9,47E-02	590	4,39E-04	7,08E-02	42,9	0,85	3,59E-05	0,27	3,9	2,38E-05	33,86	0,43	0,138	3,66E-03	0,512	1,95
0,779	3,18E-05	4,74E-03	124	8,86E-02	690	5,13E-04	8,28E-02	50,2	0,72	3,07E-05	0,23	3,1	2,24E-05	27,18	0,33	0,180	3,28E-03	0,459	2,18
0,895	3,65E-05	5,20E-03	130	1,01E-01	71	5,28E-05	8,52E-03	5,2	7,04	4,50E-03	33,27	34,9	4,45E-04	90,10	2,35	0,025	2,39E-03	0,334	2,99
0,807	3,29E-05	4,86E-03	126	9,16E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,77E-03	27,89	24,6	4,25E-04	88,73	2,24	0,027	2,91E-03	0,407	2,46
0,836	3,41E-05	4,97E-03	127	9,47E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	13,9	2,62	4,16E-03	30,81	12,1	1,41E-03	66,07	1,12	0,054	3,05E-03	0,426	2,35
0,805	3,28E-05	4,85E-03	126	9,14E-02	291	2,16E-04	3,49E-02	21,1	1,72	4,74E-03	35,07	7,67	2,19E-03	53,69	0,80	0,075	3,33E-03	0,466	2,15
0,750	3,06E-05	4,63E-03	123	8,56E-02	390	2,90E-04	4,68E-02	28,4	1,28	6,05E-03	44,78	5,33	3,22E-03	46,71	0,66	0,091	3,69E-03	0,516	1,94
0,773	3,15E-05	4,72E-03	124	8,80E-02	490	3,64E-04	5,88E-02	35,7	1,02	5,27E-03	39,01	4,37	3,24E-03	38,54	0,51	0,117	3,59E-03	0,501	2,00
0,829	3,38E-05	4,95E-03	127	9,39E-02	590	4,39E-04	7,08E-02	42,9	0,85	4,15E-03	30,74	3,89	2,78E-03	33,00	0,42	0,143	3,55E-03	0,495	2,02
0,910	3,71E-05	5,26E-03	131	1,02E-01	690	5,13E-04	8,28E-02	50,2	0,72	4,27E-03	31,58	3,65	2,98E-03	30,18	0,38	0,160	3,71E-03	0,519	1,93

Annexe E.4. Résultats obtenus pour l'effet de la concentration d'entrée du PCE dans le gaz sur le transfert de matière, à débit de liquide variable

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m^2/m^3)	Diamètre hydraulique $d_{hyd,G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m^2)	Re_G
1	6	140	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	6,62

Conditions opératoires													Résultats						
q_L (mL/min)	L (mol/s)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	G (mol/s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)
0,077	3,14E-06	1,01E-03	58	9,81E-03	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	2,32E-04	1,72	2,3	7,30E-05	68,54	1,41	0,0424	1,84E-03	0,257	3,89
0,165	6,73E-06	1,69E-03	74	2,04E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	2,20E-04	1,63	5,0	4,11E-05	81,33	1,87	0,0320	2,44E-03	0,341	2,93
0,251	1,02E-05	2,23E-03	85	3,05E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,64E-04	1,21	7,6	2,85E-05	82,57	1,88	0,0319	2,45E-03	0,342	2,93
0,346	1,41E-05	2,76E-03	95	4,13E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,36E-04	1,01	10,5	2,29E-05	83,19	1,88	0,0319	2,45E-03	0,342	2,93
0,490	2,00E-05	3,48E-03	107	5,74E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,49E-04	1,10	14,9	2,20E-05	85,21	1,99	0,0302	2,58E-03	0,361	2,77
0,618	2,52E-05	4,07E-03	115	7,14E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,81E-04	1,34	18,8	2,59E-05	85,69	2,00	0,0299	2,61E-03	0,364	2,74
0,720	2,94E-05	4,50E-03	121	8,24E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,78E-04	1,31	21,9	2,23E-05	87,42	2,13	0,0282	2,77E-03	0,387	2,58
0,861	3,51E-05	5,07E-03	129	9,73E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	1,43E-04	1,06	26,2	2,02E-05	85,82	2,00	0,0301	2,60E-03	0,363	2,75
0,075	3,06E-06	9,97E-04	57	9,57E-03	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	2,95E-03	21,80	2,3	6,67E-04	77,34	1,91	0,0315	2,48E-03	0,346	2,89
0,167	6,81E-06	1,70E-03	74	2,07E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,64E-03	26,95	5,1	6,35E-04	82,57	1,95	0,0307	2,54E-03	0,355	2,81
0,251	1,02E-05	2,23E-03	85	3,05E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,97E-03	29,35	7,6	5,25E-04	86,76	2,19	0,0274	2,85E-03	0,398	2,51
0,362	1,48E-05	2,85E-03	96	4,31E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	4,50E-03	33,32	11,0	4,33E-04	90,39	2,48	0,0242	3,23E-03	0,451	2,22
0,456	1,86E-05	3,32E-03	104	5,36E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,22E-03	23,80	13,9	4,04E-04	87,44	2,17	0,0277	2,82E-03	0,394	2,54
0,508	2,07E-05	3,57E-03	108	5,94E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,90E-03	28,89	15,5	5,01E-04	87,16	2,13	0,0281	2,78E-03	0,388	2,58
0,569	2,32E-05	3,85E-03	112	6,61E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,28E-03	24,24	17,3	3,83E-04	88,32	2,22	0,0270	2,89E-03	0,404	2,47
0,660	2,69E-05	4,25E-03	118	7,59E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,79E-03	28,05	20,1	3,70E-04	90,23	2,40	0,0250	3,12E-03	0,436	2,29
0,755	3,08E-05	4,65E-03	123	8,61E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,96E-03	29,28	23,0	5,19E-04	86,89	2,08	0,0288	2,71E-03	0,379	2,64
0,807	3,29E-05	4,86E-03	126	9,16E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,77E-03	27,89	24,6	4,25E-04	88,73	2,24	0,0268	2,91E-03	0,407	2,46
0,918	3,74E-05	5,29E-03	131	1,03E-01	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	4,23E-03	31,32	28,0	4,02E-04	90,51	2,41	0,0249	3,14E-03	0,438	2,28

Annexe E.5. Concentration réglementaire du PCE dans l'air émis par une installation classée

Compte tenu de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, article 27 (Réf : J.O. Numéro 52 du 3 Mars 1998) : pour les installations rejetant un flux horaire total de Perchloroéthylène dépassant 0,1kg/h, la valeur limite de la concentration est de 20mg de carbone/Nm³ d'air.

E.5.1. Concentration limite exprimée en mg de PCE/Nm³d'air

Sachant qu'une molécule de Perchloroéthylène comporte deux carbones, la conversion de la concentration limite en mg de PCE/Nm³ d'air est donnée par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{Teneur en mg de PCE / Nm}^3 \text{ d'air} &= \frac{M_{PCE} \times \text{Teneur en mg de Carbone / Nm}^3 \text{ d'air}}{2 \times M_{\text{Carbone}}} && \text{Eq E.5.1} \\ &= \frac{165,8 \times 20}{24} = 138,2 \text{ mg de PCE/Nm}^3 \text{ d'air} \end{aligned}$$

E.5.2. Concentration limite exprimée en rapport molaire

Le rapport molaire limite est le rapport entre le nombre de moles de PCE sur le nombre de moles d'air contenu dans 1Nm³ d'air :

$$Y_{\text{Limite}} = \frac{\frac{m_{PCE}}{M_{PCE}}}{\frac{PV}{RT}} = \frac{\frac{0,1382}{165,8}}{\frac{101325 \times 1}{8,314 \times 273,15}} = 1,87 \cdot 10^{-5} \quad \text{Eq E.5.2}$$

E.5.3. Concentration limite exprimée en ppm

$$\begin{aligned} \text{Teneur en ppm} &= C_{PCE} (\text{mg} / \text{Nm}^3) \times \frac{RT}{PM_{\text{air}} V_{\text{air}}} && \text{Eq E.5.3} \\ &= 138,2 \times \frac{8,314 \times 303,15}{101325 \times 0,029 \times 1} = 107 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Annexe E.6. Résultats obtenus pour l'effet de la vitesse du liquide sur le transfert de matière.

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m ² /m ³)	Diamètre hydraulique $d_{hyd.G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m ²)	Re _G
2	6	152	9,73.10 ⁻³	1,54.10 ⁻⁴	6,62 (q _G = 91NmL/min) 28,4 (q _G = 390NmL/min)

Conditions opératoires											Résultats							
q_L (mL/min)	L (mol/s)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	r	Y_E	C^E_{PCE} (g/Nm ³)	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)
0,060	2,45E-06	8,10E-04	51	7,43E-03	91	1,1E-02	5,50	1,8	3,39E-03	25,09	2,05E-03	3,72E-02	39,69	0,58	1,04E-01	6,89E-04	0,105	9,55
0,060	2,45E-06	8,10E-04	51	7,43E-03	91	1,1E-02	5,50	1,8	4,00E-03	29,61	2,35E-03	4,55E-02	41,17	0,61	9,87E-02	7,27E-04	0,111	9,05
0,095	3,87E-06	1,10E-03	60	1,17E-02	91	1,1E-02	5,50	2,9	3,67E-03	27,12	1,53E-03	3,73E-02	58,30	0,99	6,04E-02	1,19E-03	0,181	5,54
0,106	4,32E-06	1,18E-03	62	1,30E-02	91	1,1E-02	5,50	3,2	3,91E-03	28,90	1,78E-03	3,33E-02	54,41	0,87	6,89E-02	1,04E-03	0,158	6,32
0,114	4,65E-06	1,24E-03	64	1,40E-02	91	1,1E-02	5,50	3,5	3,65E-03	27,00	1,33E-03	3,38E-02	63,66	1,14	5,28E-02	1,36E-03	0,207	4,84
0,130	5,30E-06	1,36E-03	67	1,59E-02	91	1,1E-02	5,50	4,0	3,24E-03	23,97	1,23E-03	2,57E-02	62,15	1,07	5,60E-02	1,28E-03	0,195	5,13
0,142	5,79E-06	1,44E-03	69	1,73E-02	91	1,1E-02	5,50	4,3	3,10E-03	22,90	1,18E-03	2,23E-02	61,80	1,05	5,71E-02	1,26E-03	0,191	5,23
0,167	6,81E-06	1,60E-03	72	2,03E-02	91	1,1E-02	5,50	5,1	4,27E-03	31,61	1,19E-03	3,06E-02	72,18	1,40	4,28E-02	1,68E-03	0,255	3,92
0,173	7,05E-06	1,64E-03	73	2,10E-02	91	1,1E-02	5,50	5,3	3,45E-03	25,55	9,75E-04	2,38E-02	71,75	1,38	4,35E-02	1,65E-03	0,251	3,99
0,219	8,93E-06	1,92E-03	79	2,64E-02	91	1,1E-02	5,50	6,7	3,61E-03	26,71	8,10E-04	2,12E-02	77,56	1,61	3,72E-02	1,93E-03	0,293	3,41
0,268	1,09E-05	2,20E-03	85	3,22E-02	91	1,1E-02	5,50	8,2	4,00E-03	29,60	7,61E-04	2,01E-02	80,98	1,77	3,39E-02	2,12E-03	0,322	3,10
0,270	1,10E-05	2,21E-03	85	3,24E-02	91	1,1E-02	5,50	8,2	4,89E-03	36,16	7,43E-04	2,55E-02	84,79	2,02	2,97E-02	2,41E-03	0,367	2,72
0,288	1,17E-05	2,31E-03	87	3,45E-02	91	1,1E-02	5,50	8,8	4,43E-03	32,80	7,22E-04	2,14E-02	83,72	1,94	3,10E-02	2,31E-03	0,352	2,84
0,342	1,39E-05	2,59E-03	92	4,08E-02	91	1,1E-02	5,50	10,4	4,90E-03	36,22	5,66E-04	2,10E-02	88,43	2,29	2,62E-02	2,74E-03	0,416	2,40
0,382	1,56E-05	2,78E-03	95	4,54E-02	91	1,1E-02	5,50	11,6	5,40E-03	39,93	6,81E-04	2,05E-02	87,38	2,18	2,75E-02	2,61E-03	0,396	2,52
0,411	1,68E-05	2,92E-03	98	4,88E-02	91	1,1E-02	5,50	12,5	4,13E-03	30,56	6,75E-04	1,39E-02	83,65	1,89	3,17E-02	2,26E-03	0,344	2,90
0,473	1,93E-05	3,21E-03	102	5,59E-02	91	1,1E-02	5,50	14,4	5,47E-03	40,46	7,10E-04	1,67E-02	87,02	2,13	2,82E-02	2,54E-03	0,387	2,58

q_L (mL/min)	L (mol/s)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	r	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)
0,498	2,03E-05	3,32E-03	104	5,88E-02	91	1,1E-02	5,50	15,2	4,29E-03	31,75	5,61E-04	1,24E-02	86,92	2,11	2,84E-02	2,53E-03	0,385	2,60
0,542	2,21E-05	3,52E-03	107	6,38E-02	91	1,1E-02	5,50	16,5	4,23E-03	31,32	5,70E-04	1,12E-02	86,53	2,08	2,89E-02	2,48E-03	0,378	2,65
0,605	2,47E-05	3,78E-03	111	7,09E-02	91	1,1E-02	5,50	18,4	4,45E-03	32,89	6,08E-04	1,05E-02	86,32	2,05	2,92E-02	2,45E-03	0,373	2,68
0,663	2,70E-05	4,02E-03	115	7,75E-02	91	1,1E-02	5,50	20,2	3,91E-03	28,93	4,90E-04	8,55E-03	87,46	2,14	2,81E-02	2,56E-03	0,389	2,57
0,849	3,46E-05	4,74E-03	124	9,84E-02	91	1,1E-02	5,50	25,9	4,36E-03	32,24	5,48E-04	7,44E-03	87,42	2,12	2,83E-02	2,54E-03	0,386	2,59
0,850	3,47E-05	4,75E-03	124	9,85E-02	91	1,1E-02	5,50	25,9	4,23E-03	31,29	5,50E-04	7,18E-03	87,00	2,09	2,88E-02	2,49E-03	0,379	2,64
1,034	4,22E-05	5,41E-03	133	1,19E-01	91	1,1E-02	5,50	31,5	4,08E-03	30,21	5,24E-04	5,71E-03	87,15	2,09	2,87E-02	2,50E-03	0,380	2,63
1,085	4,42E-05	5,58E-03	135	1,25E-01	91	1,1E-02	5,50	33,0	6,17E-03	45,62	8,89E-04	8,07E-03	85,59	1,97	3,04E-02	2,36E-03	0,358	2,79
0,091	3,71E-06	1,07E-03	59	1,12E-02	390	4,7E-02	1,28	0,65	5,57E-03	41,21	4,52E-03	8,21E-02	18,89	0,25	2,41E-01	1,27E-03	0,194	5,16
0,105	3,83E-05	1,18E-03	62	1,29E-02	390	4,7E-02	1,28	0,75	5,37E-03	39,76	4,38E-03	6,72E-02	18,49	0,24	0,2541	1,21E-03	0,184	5,44
0,197	4,28E-06	1,79E-03	76	2,38E-02	390	4,7E-02	1,28	1,40	5,39E-03	39,87	3,84E-03	5,58E-02	28,72	0,38	1,57E-01	1,95E-03	0,297	3,37
0,346	8,03E-06	2,61E-03	92	4,13E-02	390	4,7E-02	1,28	2,46	4,79E-03	35,41	3,19E-03	3,28E-02	33,43	0,44	1,37E-01	2,25E-03	0,342	2,92
0,363	4,65E-05	2,69E-03	94	4,32E-02	390	4,7E-02	1,28	2,58	5,10E-03	37,70	3,32E-03	3,48E-02	34,93	0,46	0,1293	2,37E-03	0,361	2,77
0,380	1,41E-05	2,77E-03	95	4,52E-02	390	4,7E-02	1,28	2,70	4,89E-03	36,18	3,20E-03	3,15E-02	34,52	0,46	1,32E-01	2,33E-03	0,354	2,82
0,582	1,48E-05	3,69E-03	110	6,83E-02	390	4,7E-02	1,28	4,14	5,25E-03	38,81	2,95E-03	2,81E-02	43,84	0,61	9,79E-02	3,14E-03	0,477	2,10
0,753	1,55E-05	4,38E-03	119	8,76E-02	390	4,7E-02	1,28	5,36	4,52E-03	33,43	2,48E-03	1,92E-02	45,08	0,63	9,54E-02	3,22E-03	0,489	2,04
0,851	2,37E-05	4,75E-03	124	9,86E-02	390	4,7E-02	1,28	6,05	4,91E-03	36,30	2,78E-03	1,78E-02	43,43	0,59	1,01E-01	3,04E-03	0,462	2,17
0,940	3,07E-05	5,07E-03	129	1,08E-01	390	4,7E-02	1,28	6,69	4,48E-03	33,18	2,54E-03	1,47E-02	43,26	0,59	1,02E-01	3,01E-03	0,457	2,19
1,140	3,47E-05	5,77E-03	137	1,31E-01	390	4,7E-02	1,28	8,11	4,82E-03	35,66	2,62E-03	1,37E-02	45,72	0,63	9,51E-02	3,23E-03	0,491	2,04

Annexe E.7. Procédure de calcul du coefficient de transfert de matière global volumique, côté gaz, $K_G a$

L'évaluation du transfert de matière dans le système est réalisée à travers le calcul du coefficient de transfert de matière global volumique, $K_G a$. Ce dernier est supposé égal au coefficient de transfert local volumique $k_G a$, étant donné que le transfert est commandé par la phase gazeuse. La procédure conduisant à sa détermination à partir des résultats expérimentaux est la suivante :

- 1) Calcul de l'efficacité d'appauvrissement du gaz grâce aux compositions d'entrée et de sortie de l'air en PCE à contre-courant (Eq III. 56) ou à co-courant (Eq III. 55).
- 2) Détermination du nombre d'unités de transfert global, du côté de la phase gazeuse par la relation de Colburn ou par le bilan de matière : à contre-courant (Eq III. 67 ou Eq III. 74) ou à co-courant (Eq III. 68 ou Eq III. 75). Le facteur d'absorption r étant fixé par le choix des débits de gaz et de liquide (Eq III.57).
- 3) Calcul de la hauteur d'unité de transfert global par l'expression : $HUT_{OG} = \frac{Z}{NUT_{OG}}$.
- 4) Calcul de l'aire interfaciale spécifique (Eq II.4).
- 5) Détermination du coefficient de transfert de matière global, côté gaz à partir du HUT_{OG} à contre-courant (Eq III. 69) ou à co-courant à partir de l'équation III.70.
- 6) Evaluation du temps de passage et du temps transfert respectivement par les expressions III.72 et III.73.

Annexe E.8. Résultats obtenus pour l'effet du rapport w_c/d_c sur le transfert de matière

Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Section de passage du gaz Ω_G (m ²)	Diamètre hydraulique $d_{hyd.G}$ (m)	Temps de passage τ_G (s)	Re_G
6	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$9,73 \cdot 10^{-3}$	5,5	6,62

Conditions opératoires									Résultats								
N°	q_L	$\langle u_L \rangle$	δ_L	Re_L	q_G	Y_E	C^E_{PCE}	r	a	Y_S	X_S	E_G	NUT_{OG}	HUT_{OG}	K_G	K_{Ga}	t_{tr}
Plaque	(mL/min)	(m/s)	(μ m)		(NmL/min)		(g/Nm ³)		(m ² /m ³)			(%)		(m)	(m/s)	(s ⁻¹)	(s)
Plaque 1	0,075	9,97E-04	57	9,57E-03	91	2,95E-03	21,80	2,3	140	6,67E-04	5,04E-02	77,34	1,91	0,031	2,48E-03	0,346	2,89
	0,167	1,70E-03	74	2,07E-02	91	3,64E-03	26,95	5,1	140	6,35E-04	2,99E-02	82,57	1,95	0,031	2,54E-03	0,355	2,81
	0,251	2,23E-03	85	3,05E-02	91	3,97E-03	29,35	7,6	140	5,25E-04	2,27E-02	86,76	2,19	0,027	2,85E-03	0,398	2,51
	0,362	2,85E-03	96	4,31E-02	91	4,50E-03	33,32	11,0	140	4,33E-04	1,86E-02	90,39	2,48	0,024	3,23E-03	0,451	2,22
	0,456	3,32E-03	104	5,36E-02	91	3,22E-03	23,80	13,9	140	4,04E-04	1,02E-02	87,44	2,17	0,028	2,82E-03	0,394	2,54
	0,508	3,57E-03	108	5,94E-02	91	3,90E-03	28,89	15,5	140	5,01E-04	1,11E-02	87,16	2,13	0,028	2,78E-03	0,388	2,58
	0,569	3,85E-03	112	6,61E-02	91	3,28E-03	24,24	17,3	140	3,83E-04	8,44E-03	88,32	2,22	0,027	2,89E-03	0,404	2,47
	0,660	4,25E-03	118	7,59E-02	91	3,79E-03	28,05	20,1	140	3,70E-04	8,60E-03	90,23	2,40	0,025	3,12E-03	0,436	2,29
	0,755	4,65E-03	123	8,61E-02	91	3,96E-03	29,28	23,0	140	5,19E-04	7,55E-03	86,89	2,08	0,029	2,71E-03	0,379	2,64
	0,807	4,86E-03	126	9,16E-02	91	3,77E-03	27,89	24,6	140	4,25E-04	6,88E-03	88,73	2,24	0,027	2,91E-03	0,407	2,46
0,918	5,29E-03	131	1,03E-01	91	4,23E-03	31,32	28,0	140	4,02E-04	6,92E-03	90,51	2,41	0,025	3,14E-03	0,438	2,28	
Plaque 3	0,068	8,46E-04	53	8,05E-03	91	4,35E-03	32,21	2,1	161	3,23E-03	2,74E-02	25,84	0,32	0,187	3,61E-04	0,058	17,16
	0,150	1,43E-03	68	1,76E-02	91	4,66E-03	34,51	4,6	161	2,49E-03	2,40E-02	46,53	0,66	0,090	7,48E-04	0,121	8,28
	0,228	1,90E-03	79	2,66E-02	91	4,65E-03	34,40	6,9	161	1,98E-03	1,94E-02	57,36	0,90	0,067	1,01E-03	0,163	6,14

N°	q_L	$\langle u_L \rangle$	δ_L	Re_L	q_G	Y_E	C_{PCE}^E	r	a	Y_S	X_S	E_G	NUT_{OG}	HUT_{OG}	K_G	K_{Ga}	t_{tr}
Plaque	(mL/min)	(m/s)	(μ m)		(NmL/min)		(g/Nm ³)		(m ² /m ³)			(%)		(m)	(m/s)	(s ⁻¹)	(s)
Plaque 2	0,060	8,10E-04	51	7,43E-03	91	3,39E-03	25,09	1,8	152	2,05E-03	3,72E-02	39,69	0,58	0,104	6,89E-04	0,105	9,55
	0,095	1,10E-03	60	1,17E-02	91	3,67E-03	27,12	2,9	152	1,53E-03	3,73E-02	58,30	0,99	0,060	1,19E-03	0,181	5,54
	0,114	1,24E-03	64	1,40E-02	91	3,65E-03	27,00	3,5	152	1,33E-03	3,38E-02	63,66	1,14	0,053	1,36E-03	0,207	4,84
	0,142	1,44E-03	69	1,73E-02	91	3,10E-03	22,90	4,3	152	1,18E-03	2,23E-02	61,80	1,05	0,057	1,26E-03	0,191	5,23
	0,167	1,60E-03	72	2,03E-02	91	4,27E-03	31,61	5,1	152	1,19E-03	3,06E-02	72,18	1,40	0,043	1,68E-03	0,255	3,92
	0,268	2,20E-03	85	3,22E-02	91	4,00E-03	29,60	8,2	152	7,61E-04	2,01E-02	80,98	1,77	0,034	2,12E-03	0,322	3,10
	0,270	2,21E-03	85	3,24E-02	91	4,89E-03	36,16	8,2	152	7,43E-04	2,55E-02	84,79	2,02	0,030	2,41E-03	0,367	2,72
	0,342	2,59E-03	92	4,08E-02	91	4,90E-03	36,22	10,4	152	5,66E-04	2,10E-02	88,43	2,29	0,026	2,74E-03	0,416	2,40
	0,382	2,78E-03	95	4,54E-02	91	5,40E-03	39,93	11,6	152	6,81E-04	2,05E-02	87,38	2,18	0,028	2,61E-03	0,396	2,52
	0,473	3,21E-03	102	5,59E-02	91	5,47E-03	40,46	14,4	152	7,10E-04	1,67E-02	87,02	2,13	0,028	2,54E-03	0,387	2,58
	0,663	4,02E-03	115	7,75E-02	91	3,91E-03	28,93	20,2	152	4,90E-04	8,55E-03	87,46	2,14	0,028	2,56E-03	0,389	2,57
	0,849	4,74E-03	124	9,84E-02	91	4,36E-03	32,24	25,9	152	5,48E-04	7,44E-03	87,42	2,12	0,028	2,54E-03	0,386	2,59
1,034	5,41E-03	133	1,19E-01	91	4,08E-03	30,21	31,5	152	5,24E-04	5,71E-03	87,15	2,09	0,029	2,50E-03	0,380	2,63	
Plaque 4	0,081	9,51E-04	56	9,57E-03	91	2,81E-03	20,79	2,5	153	6,51E-04	4,42E-02	76,82	1,83	0,033	2,18E-03	0,333	3,00
	0,174	1,58E-03	72	2,04E-02	91	3,01E-03	22,27	5,3	153	5,82E-04	2,32E-02	80,68	1,82	0,033	2,17E-03	0,331	3,02
	0,267	2,11E-03	83	3,10E-02	91	4,55E-03	33,70	8,1	153	6,56E-04	2,42E-02	85,60	2,08	0,029	2,48E-03	0,379	2,64
	0,368	2,61E-03	92	4,25E-02	91	4,90E-03	36,26	11,2	153	6,38E-04	1,92E-02	86,98	2,15	0,028	2,56E-03	0,391	2,56
	0,461	3,03E-03	99	5,30E-02	91	4,21E-03	31,12	14,0	153	5,95E-04	1,30E-02	85,86	2,04	0,029	2,43E-03	0,371	2,70
	0,554	3,43E-03	106	6,34E-02	91	2,93E-03	21,65	16,9	153	3,32E-04	7,77E-03	88,66	2,26	0,027	2,69E-03	0,410	2,44
	0,643	3,78E-03	111	7,34E-02	91	4,32E-03	31,93	19,6	153	5,42E-04	9,73E-03	87,45	2,14	0,028	2,55E-03	0,389	2,57
	0,755	4,21E-03	117	8,58E-02	91	4,55E-03	33,65	23,0	153	5,10E-04	8,87E-03	88,79	2,25	0,027	2,68E-03	0,409	2,45
	0,796	4,36E-03	119	9,04E-02	91	5,23E-03	38,67	24,2	153	5,54E-04	9,74E-03	89,41	2,30	0,026	2,74E-03	0,419	2,39
	0,932	4,85E-03	126	1,05E-01	91	3,02E-03	22,35	28,4	153	3,45E-04	4,76E-03	88,56	2,21	0,027	2,64E-03	0,403	2,48
Plaque lisse	0,247	1,99E-03	81	2,42E-02	91	3,03E-03	22,38	7,5	161	2,27E-03	5,05E-03	24,86	0,29	0,206	3,28E-04	0,053	18,90
	0,357	2,54E-03	91	3,95E-02	91	3,19E-03	23,57	10,9	161	1,38E-03	8,40E-03	56,73	0,86	0,069	9,74E-04	0,157	6,37
	0,414	2,81E-03	96	4,82E-02	91	3,44E-03	25,43	12,6	161	1,17E-03	9,07E-03	65,83	1,11	0,054	1,25E-03	0,201	4,96
	0,562	3,44E-03	106	7,24E-02	91	2,94E-03	21,73	17,1	161	8,33E-04	6,21E-03	71,63	1,29	0,046	1,46E-03	0,235	4,25
	0,618	3,67E-03	109	8,22E-02	91	2,80E-03	20,73	18,8	161	6,28E-04	5,84E-03	77,60	1,54	0,039	1,73E-03	0,279	3,58
	0,729	4,09E-03	116	1,02E-01	91	2,14E-04	1,58	22,2	161	5,27E-05	3,67E-04	75,37	1,43	0,042	1,61E-03	0,260	3,84

Annexe E.9. Résultats obtenus pour l'effet de l'angle d'inclinaison du microabsorbeur sur le transfert de matière

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m^2/m^3)	Diamètre hydraulique $d_{hyd.G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m^2)	Re_G
2	6	152	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	28,4

Conditions opératoires												Résultats							
Inclinaison (°)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μ m)	q_G (NmL/min)	G (mol/s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G \cdot a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)
0	0,940	3,83E-05	5,07E-03	129	390	2,90E-04	4,67E-02	1,28	4,48E-03	33,2	6,7	2,54E-03	0,015	43,26	0,59	0,10	3,01E-03	0,457	2,19
10	0,969	3,95E-05	5,15E-03	131	390	2,90E-04	4,67E-02	1,28	5,49E-03	40,6	6,9	3,09E-03	0,018	43,73	0,60	0,10	3,05E-03	0,464	2,16
20	0,921	3,76E-05	4,90E-03	130	390	2,90E-04	4,67E-02	1,28	5,65E-03	41,8	6,6	3,26E-03	0,018	42,24	0,57	0,11	2,91E-03	0,443	2,26
30	1,005	4,10E-05	5,06E-03	138	390	2,90E-04	4,67E-02	1,28	4,61E-03	34,1	7,1	2,81E-03	0,013	39,01	0,51	0,12	2,61E-03	0,397	2,52
40	0,955	3,89E-05	4,69E-03	141	390	2,90E-04	4,67E-02	1,28	4,65E-03	34,4	6,8	2,74E-03	0,014	41,11	0,55	0,11	2,80E-03	0,426	2,35

Annexe E.10. Résultats obtenus pour l'effet de vitesse du gaz sur le transfert de matière

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m ² /m ³)	Diamètre hydraulique $d_{hyd,G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m ²)
1	6	140	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
2	6	152	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$

Conditions opératoires											Résultats							
N° Plaque	q_L (mL/min)	Re_L	q_G (NmL/min)	G (mol/s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_e	C^E_{PCE} (g/Nm ³)	r	Y_s	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_r (s)	Sh_G
Plaque 1	0,895	1,01E-01	71	5,28E-05	8,52E-03	5,2	7,04	4,50E-03	33,27	34,9	4,45E-04	90,10	2,35	0,025	2,39E-03	0,334	2,99	2,97
	0,807	9,16E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,77E-03	27,89	24,6	4,25E-04	88,73	2,24	0,027	2,91E-03	0,407	2,46	3,62
	0,836	9,47E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	13,9	2,62	4,16E-03	30,81	12,1	1,41E-03	66,07	1,12	0,054	3,05E-03	0,426	2,35	3,79
	0,805	9,14E-02	291	2,16E-04	3,49E-02	21,1	1,72	4,74E-03	35,07	7,7	2,19E-03	53,69	0,80	0,075	3,33E-03	0,466	2,15	4,15
	0,750	8,56E-02	390	2,90E-04	4,68E-02	28,4	1,28	6,05E-03	44,78	5,3	3,22E-03	46,71	0,66	0,091	3,69E-03	0,516	1,94	4,59
	0,773	8,80E-02	490	3,64E-04	5,88E-02	35,7	1,02	5,27E-03	39,01	4,4	3,24E-03	38,54	0,51	0,117	3,59E-03	0,501	2,00	4,46
	0,829	9,39E-02	590	4,39E-04	7,08E-02	42,9	0,85	4,15E-03	30,74	3,9	2,78E-03	33,00	0,42	0,143	3,55E-03	0,495	2,02	4,41
	0,910	1,02E-01	690	5,13E-04	8,28E-02	50,2	0,72	4,27E-03	31,58	3,7	2,98E-03	30,18	0,38	0,160	3,71E-03	0,519	1,93	4,62
Plaque 2	0,890	1,03E-01	71	5,28E-05	8,52E-03	5,2	7,04	4,49E-03	33,26	34,7	3,75E-04	91,67	2,53	0,024	2,36E-03	0,359	2,78	2,94
	0,849	9,84E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	4,14E-03	30,60	25,9	5,48E-04	86,75	2,07	0,029	2,47E-03	0,376	2,66	3,07
	0,849	9,84E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	13,9	2,62	5,07E-03	37,52	12,3	1,84E-03	63,67	1,04	0,057	2,62E-03	0,398	2,51	3,25
	0,836	9,69E-02	291	2,16E-04	3,49E-02	21,1	1,72	5,02E-03	37,12	8,0	2,45E-03	51,16	0,74	0,081	2,84E-03	0,432	2,31	3,53
	0,828	9,60E-02	390	2,90E-04	4,68E-02	28,4	1,28	5,15E-03	38,12	5,9	2,87E-03	44,24	0,61	0,098	3,12E-03	0,475	2,10	3,88
	0,821	9,52E-02	490	3,64E-04	5,88E-02	35,7	1,02	4,91E-03	36,35	4,6	3,10E-03	36,83	0,48	0,125	3,09E-03	0,470	2,13	3,84
	0,780	9,06E-02	590	4,39E-04	7,08E-02	42,9	0,85	4,45E-03	32,95	3,7	3,01E-03	32,39	0,41	0,146	3,19E-03	0,485	2,06	3,96
	0,978	1,13E-01	690	5,13E-04	8,28E-02	50,2	0,72	4,25E-03	31,47	3,9	3,01E-03	29,26	0,36	0,166	3,27E-03	0,497	2,01	4,06

<i>N° Plaque</i>	q_L (mL/min)	Re_L	q_G (NmL/min)	G (mol/s)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_e	C^E_{PCE} (g/Nm ³)	r	Y_s	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G
Plaque 1	0,165	2,04E-02	71	5,28E-05	8,52E-03	5,2	7,04	3,76E-03	27,82	6,4	3,96E-04	89,47	2,49	0,024	2,53E-03	0,353	2,83	3,14
	0,156	1,94E-02	91	6,76E-05	1,09E-02	6,6	5,50	3,38E-03	24,98	4,8	6,69E-04	80,18	1,82	0,033	2,36E-03	0,330	3,03	2,94
	0,167	2,07E-02	191	1,42E-04	2,29E-02	13,9	2,62	5,87E-03	43,42	2,4	2,37E-03	59,58	1,06	0,057	2,90E-03	0,404	2,47	3,60
	0,171	2,11E-02	291	2,16E-04	3,49E-02	21,1	1,72	6,38E-03	47,22	1,6	3,58E-03	43,98	0,69	0,088	2,85E-03	0,398	2,51	3,54
	0,164	2,03E-02	390	2,90E-04	4,68E-02	28,4	1,28	6,29E-03	46,52	1,2	3,93E-03	37,52	0,58	0,104	3,22E-03	0,449	2,23	4,00
	0,165	2,04E-02	490	3,64E-04	5,88E-02	35,7	1,02	4,21E-03	31,18	0,9	2,96E-03	29,70	0,43	0,140	3,01E-03	0,420	2,38	3,74
	0,172	2,12E-02	590	4,39E-04	7,08E-02	42,9	0,85	4,19E-03	31,01	0,8	3,25E-03	22,36	0,30	0,201	2,52E-03	0,352	2,84	3,13
	0,167	2,07E-02	690	5,13E-04	8,28E-02	50,2	0,72	3,93E-03	29,06	0,7	3,15E-03	19,66	0,26	0,230	2,58E-03	0,360	2,78	3,20

Annexe E.11. Résultats obtenus pour l'effet de la veine gazeuse sur le transfert de matière pour des débits de gaz fixes

Plaque 1

Conditions opératoires									Paramètres géométriques			Résultats							
t_G (mm)	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	Re_G	Y_E	C_E^{PCE} (g/Nm ³)	r	$d_{hyd.G}$ (m)	Ω_G (m ²)	a (m ² /m ³)	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	K_{Ga} (s ⁻¹)	t_r (s)	Sh_G
2	0,162	91	3,27E-02	1,83	7,57	5,05E-03	37,33	4,9	3,71E-03	5,14E-05	402	1,57E-04	96,89	4,08	0,015	5,53E-03	2,23	0,45	2,62
	0,156	191	6,87E-02	0,87	15,90	4,26E-03	31,50	2,3	3,71E-03	5,14E-05	402	7,68E-04	81,96	2,26	0,027	6,44E-03	2,59	0,39	3,06
	0,161	390	1,40E-01	0,43	32,47	3,41E-03	25,24	1,1	3,71E-03	5,14E-05	402	1,46E-03	57,11	1,23	0,049	7,16E-03	2,88	0,35	3,40
3	0,159	91	2,18E-02	2,75	7,31	5,24E-03	38,77	4,8	5,37E-03	7,71E-05	274	3,46E-04	93,40	3,16	0,019	4,19E-03	1,15	0,87	2,88
	0,164	191	4,58E-02	1,31	15,35	5,00E-03	36,97	2,4	5,37E-03	7,71E-05	274	1,32E-03	73,64	1,66	0,036	4,64E-03	1,27	0,79	3,18
	0,163	390	9,36E-02	0,64	31,34	4,70E-03	34,76	1,2	5,37E-03	7,71E-05	274	2,24E-03	52,33	1,02	0,059	5,83E-03	1,60	0,63	4,00
4	0,165	91	1,64E-02	3,67	7,06	5,02E-03	37,17	5,0	6,92E-03	1,03E-04	207	6,03E-04	88,00	2,41	0,025	3,17E-03	0,66	1,52	2,80
	0,164	191	3,44E-02	1,75	14,83	5,33E-03	39,45	2,4	6,92E-03	1,03E-04	207	1,52E-03	71,50	1,55	0,039	4,28E-03	0,89	1,13	3,78
	0,162	390	7,02E-02	0,86	30,28	4,96E-03	36,73	1,2	6,92E-03	1,03E-04	207	2,61E-03	47,47	0,85	0,070	4,82E-03	1,00	1,00	4,26
5	0,165	91	1,31E-02	4,58	6,83	6,35E-03	47,02	5,0	8,37E-03	1,29E-04	167	9,00E-04	85,84	2,21	0,027	2,88E-03	0,48	2,08	3,09
	0,162	191	2,75E-02	2,18	14,35	5,14E-03	38,03	2,3	8,37E-03	1,29E-04	167	1,88E-03	63,43	1,20	0,050	3,30E-03	0,55	1,81	3,53
	0,166	390	5,61E-02	1,07	29,30	5,38E-03	39,83	1,2	8,37E-03	1,29E-04	167	3,03E-03	43,76	0,74	0,082	4,12E-03	0,69	1,45	4,41
6	0,156	91	1,09E-02	5,50	6,62	3,38E-03	24,98	4,8	9,73E-03	1,54E-04	140	6,69E-04	80,18	1,82	0,033	2,36E-03	0,33	3,03	2,94
	0,167	191	2,29E-02	2,62	13,89	5,87E-03	43,42	2,4	9,73E-03	1,54E-04	140	2,37E-03	59,58	1,06	0,057	2,90E-03	0,41	2,47	3,61
	0,164	390	4,68E-02	1,28	28,37	6,29E-03	46,52	1,2	9,73E-03	1,54E-04	140	3,93E-03	37,52	0,58	0,104	3,22E-03	0,45	2,23	4,00

Plaque 2

Conditions opératoires									Paramètres géométriques			Résultats							
t_G (mm)	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	Re_G	Y_E	C_E^{PCE} (g/Nm ³)	r	$d_{hyd.G}$ (m)	Ω_G (m ²)	a (m ² /m ³)	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	K_{Ga} (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G
3	0,935	91	2,18E-02	2,75	7,31	3,72E-03	27,53	28,5	5,37E-03	7,71E-05	297	2,05E-04	94,50	2,97	0,0202	3,63E-03	1,08	0,93	2,49
	0,808	191	4,58E-02	1,31	15,35	4,69E-03	34,67	11,7	5,37E-03	7,71E-05	297	8,43E-04	82,00	1,80	0,0334	4,61E-03	1,37	0,73	3,16
	0,858	390	9,36E-02	0,64	31,34	4,25E-03	31,44	6,1	5,37E-03	7,71E-05	297	1,89E-03	55,50	0,85	0,0702	4,48E-03	1,33	0,75	3,07
4	0,829	91	1,64E-02	3,67	7,06	7,20E-03	53,26	25,2	6,92E-03	1,03E-04	226	1,07E-03	85,14	1,95	0,0308	2,36E-03	0,532	1,88	2,08
	0,818	191	3,44E-02	1,75	14,83	5,84E-03	43,19	11,9	6,92E-03	1,03E-04	226	2,26E-03	61,25	0,98	0,0614	2,48E-03	0,560	1,79	2,19
	0,859	390	7,02E-02	0,86	30,28	5,30E-03	39,22	6,1	6,92E-03	1,03E-04	226	3,08E-03	41,97	0,57	0,1061	2,93E-03	0,661	1,51	2,59
5	0,874	91	1,31E-02	4,58	6,83	7,06E-03	52,27	29,5	8,37E-03	1,29E-04	182	7,11E-04	89,93	2,34	0,0256	2,82E-03	0,512	1,95	3,01
	0,810	191	2,75E-02	2,18	14,35	7,08E-03	52,41	13,0	8,37E-03	1,29E-04	182	2,19E-03	69,14	1,21	0,0494	3,06E-03	0,556	1,80	3,27
	0,862	390	5,61E-02	1,07	29,30	5,96E-03	44,11	6,8	8,37E-03	1,29E-04	182	3,23E-03	45,87	0,64	0,0941	3,28E-03	0,597	1,68	3,51
6	0,850	91	1,09E-02	5,50	6,62	4,23E-03	31,29	28,7	9,73E-03	1,54E-04	152	0,00055	87,00	2,08	0,0288	2,49E-03	0,379	2,64	3,09
	0,850	191	2,29E-02	2,62	13,89	5,07E-03	37,52	13,7	9,73E-03	1,54E-04	152	0,00184	63,67	1,04	0,0576	2,61E-03	0,397	2,52	3,25
	0,830	390	4,68E-02	1,28	28,37	5,15E-03	38,12	6,5	9,73E-03	1,54E-04	152	0,00287	44,24	0,61	0,0989	3,11E-03	0,473	2,11	3,86

Annexe E.12. Résultats obtenus pour l'effet de la veine gazeuse sur le transfert de matière pour des temps de passage constants

Plaque 1

Conditions opératoires									Paramètres géométriques			Résultats							
t_G (mm)	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_E	C_E^{PCE} (g/Nm ³)	r	$d_{hyd,G}$ (m)	Ω_G (m ²)	a (m ² /m ³)	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G
3	0,163	45	1,09E-02	3,65	5,50	4,90E-03	36,2	9,9	5,37E-03	7,71E-05	274	2,06E-04	95,78	3,41	0,0176	2,26E-03	0,62	1,61	1,55
	0,164	95	2,29E-02	7,66	2,62	5,50E-03	40,7	4,8	5,37E-03	7,71E-05	274	3,62E-04	93,42	3,17	0,0189	4,41E-03	1,21	0,83	3,03
	0,163	195	4,68E-02	15,67	1,28	5,52E-03	40,8	2,3	5,37E-03	7,71E-05	274	9,56E-04	82,69	2,31	0,0260	6,58E-03	1,80	0,56	4,52
4	0,165	61	1,09E-02	4,71	5,50	5,64E-03	41,8	7,5	6,92E-03	1,03E-04	207	3,46E-04	93,86	3,06	0,0196	2,69E-03	0,56	1,79	2,38
	0,166	127	2,29E-02	9,87	2,62	5,42E-03	40,1	3,6	6,92E-03	1,03E-04	207	8,17E-04	84,92	2,24	0,0267	4,12E-03	0,86	1,17	3,65
	0,158	260	4,68E-02	20,19	1,28	5,43E-03	40,2	1,7	6,92E-03	1,03E-04	207	1,99E-03	63,44	1,31	0,0457	4,94E-03	1,02	0,98	4,37
5	0,166	76	1,09E-02	5,69	5,50	4,20E-03	31,06	6,1	8,37E-03	1,29E-04	167	4,81E-04	88,53	2,40	0,0250	2,62E-03	0,44	2,29	2,80
	0,166	159	2,29E-02	11,93	2,62	4,92E-03	36,37	2,9	8,37E-03	1,29E-04	167	1,51E-03	69,35	1,39	0,0432	3,17E-03	0,53	1,89	3,39
	0,165	325	4,68E-02	24,41	1,28	5,12E-03	37,87	1,4	8,37E-03	1,29E-04	167	2,77E-03	45,79	0,76	0,0794	3,53E-03	0,59	1,70	3,78
6	0,156	91	1,09E-02	6,62	5,50	3,38E-03	24,98	4,8	9,73E-03	1,54E-04	140	6,69E-04	80,18	1,82	0,0330	2,36E-03	0,33	3,03	2,94
	0,167	191	2,29E-02	13,87	2,62	5,87E-03	43,42	2,4	9,73E-03	1,54E-04	140	2,37E-03	59,58	1,06	0,0565	2,90E-03	0,40	2,47	3,60
	0,164	390	4,68E-02	28,37	1,28	6,29E-03	46,52	1,2	9,73E-03	1,54E-04	140	3,93E-03	37,52	0,58	0,1041	3,22E-03	0,45	2,23	4,00

Plaque 2

Conditions opératoires									Paramètres géométriques			Résultats							
t_G (mm)	q_L (mL/min)	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_E	C_E^{PCE} (g/Nm ³)	r	$d_{hyd.G}$ (m)	Ω_G (m ²)	a (m ² /m ³)	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	K_{Ga} (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G
3	0,84	45	1,09E-02	3,65	5,50	6,33E-03	46,8	50,9	5,37E-03	7,71E-05	297	2,83E-04	95,53	3,15	0,019	1,93E-03	0,573	1,75	1,32
	0,74	95	2,29E-02	7,67	2,62	6,67E-03	49,4	21,5	5,37E-03	7,71E-05	297	4,43E-04	93,36	2,80	0,021	3,59E-03	1,068	0,94	2,46
	0,74	195	4,68E-02	15,67	1,28	4,15E-03	30,7	10,4	5,37E-03	7,71E-05	297	5,14E-04	87,61	2,21	0,027	5,80E-03	1,725	0,58	3,98
4	0,82	61	1,09E-02	4,71	5,50	6,49E-03	48,0	37,4	6,92E-03	1,03E-04	226	3,28E-04	94,94	3,04	0,020	2,45E-03	0,553	1,81	2,17
	0,86	127	2,29E-02	9,89	2,62	5,02E-03	37,2	18,7	6,92E-03	1,03E-04	226	7,86E-04	84,36	1,91	0,031	3,24E-03	0,730	1,37	2,86
	0,84	260	4,68E-02	20,19	1,28	4,91E-03	36,4	8,9	6,92E-03	1,03E-04	226	2,15E-03	56,30	0,86	0,070	2,97E-03	0,670	1,49	2,63
5	0,86	76	1,09E-02	5,69	5,50	4,87E-03	36,0	31,3	8,37E-03	1,29E-04	182	4,50E-04	90,75	2,43	0,025	2,43E-03	0,442	2,26	2,6
	0,89	159	2,29E-02	11,95	2,62	4,24E-03	31,4	15,4	8,37E-03	1,29E-04	182	9,62E-04	77,30	1,53	0,039	3,22E-03	0,584	1,71	3,44
	0,85	325	4,68E-02	24,41	1,28	3,84E-03	28,4	7,2	8,37E-03	1,29E-04	182	1,71E-03	55,49	0,85	0,071	3,63E-03	0,660	1,51	3,89
6	0,85	91	1,09E-02	6,62	5,50	4,23E-03	31,3	25,9	9,73E-03	1,54E-04	152	0,00055	87,00	2,09	0,029	2,49E-03	0,379	2,64	3,1
	0,85	191	2,29E-02	13,89	2,62	5,07E-03	37,5	12,3	9,73E-03	1,54E-04	152	0,00184	63,67	1,04	0,057	2,62E-03	0,399	2,51	3,26
	0,83	390	4,68E-02	28,37	1,28	5,15E-03	38,1	5,9	9,73E-03	1,54E-04	152	0,00287	44,24	0,61	0,098	3,12E-03	0,475	2,10	3,88

Annexe E.13. Photo des distributeurs de gaz du microabsorbeur et du microréacteur à film tombant de l'IMM

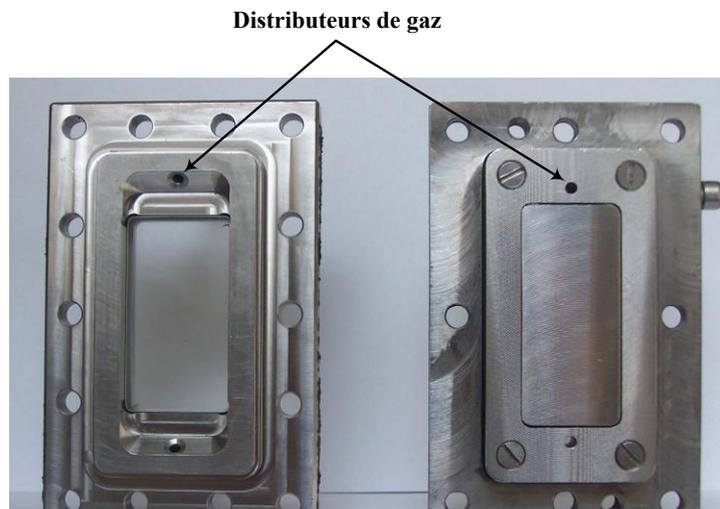


Figure E.13.1: Photo des distributeurs de gaz du microabsorbeur à film tombant (à droite) et du microréacteur à film tombant de l'IMM (à gauche)

Annexe E.14. Photos des trois distributeurs de gaz

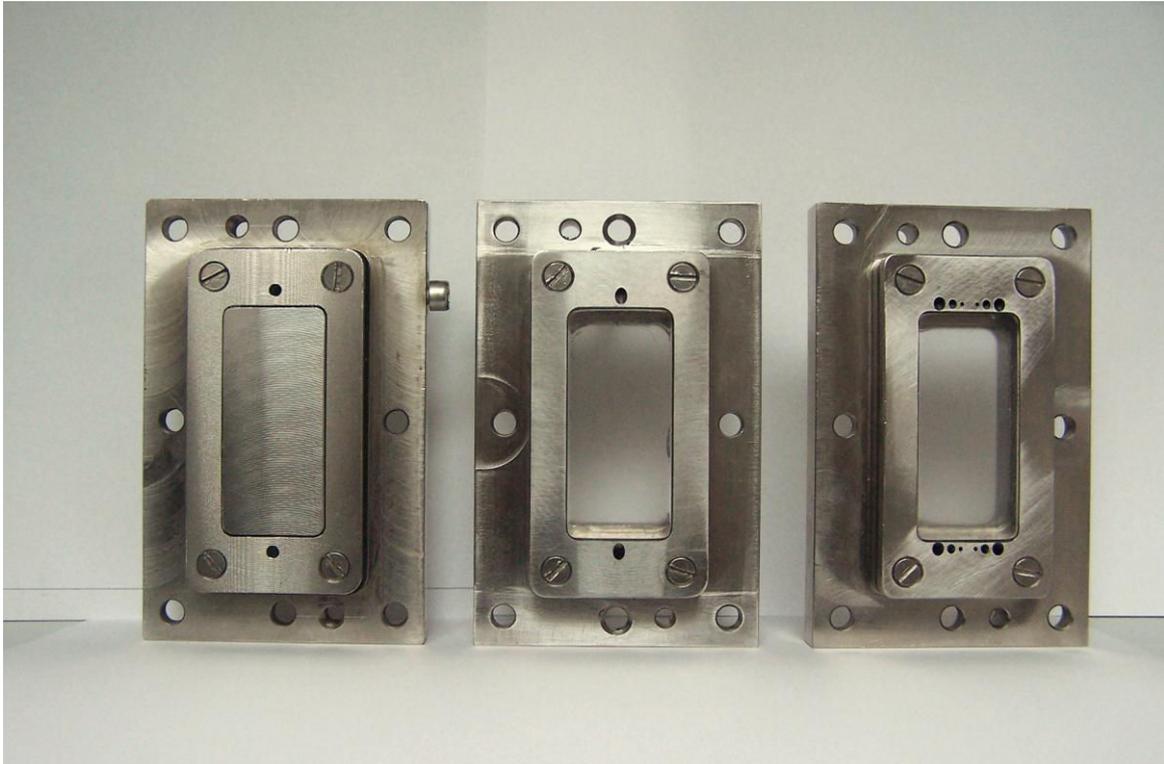


Figure F.14.1 : Photo des trois distributeurs de gaz. De gauche à droite : distributeur n°1, distributeur n°2 et distributeur n°3



Figure F.14.2 : Photo détaillée des trois distributeurs de gaz. De gauche à droite : distributeur n°1, distributeur n°2 et distributeur n°3

Annexe E.15. Résultats obtenus pour l'effet des distributeurs de gaz sur le transfert de matière

Plaque	Epaisseur de la veine de gaz t_G (mm)	Aire interfaciale a (m^2/m^3)	Diamètre hydraulique $d_{hyd.G}$ (m)	Section de passage du gaz Ω_G (m^2)
1	6	140	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$

Conditions opératoires												Résultats							
Distributeur N°	q_L (mL/min)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	τ_G (s)	Re_G	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G \cdot a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G
Distributeur 1	0,825	4,93E-03	127	9,35E-02	71	8,52E-03	7,04	5,17	2,50E-04	1,85	32,2	2,25E-05	90,99	2,45	0,024	2,50E-03	0,349	2,87	3,10
	0,861	5,07E-03	129	9,73E-02	91	1,09E-02	5,50	6,62	1,43E-04	1,06	26,2	2,02E-05	85,82	2,00	0,030	2,60E-03	0,363	2,75	3,23
	0,853	5,04E-03	128	9,65E-02	191	2,29E-02	2,62	13,87	6,29E-05	0,47	12,4	2,25E-05	64,25	1,06	0,057	2,89E-03	0,404	2,47	3,60
	0,733	4,56E-03	122	8,37E-02	291	3,49E-02	1,72	21,14	4,85E-05	0,36	7,0	2,18E-05	55,19	0,84	0,071	3,50E-03	0,488	2,05	4,35
	0,777	4,74E-03	124	8,84E-02	390	4,68E-02	1,28	28,37	4,37E-05	0,32	5,5	2,33E-05	46,70	0,66	0,091	3,69E-03	0,515	1,94	4,58
	0,777	4,74E-03	124	8,84E-02	490	5,88E-02	1,02	35,66	4,04E-05	0,30	4,4	2,57E-05	36,35	0,47	0,127	3,32E-03	0,464	2,16	4,13
	0,836	4,97E-03	127	9,47E-02	590	7,08E-02	0,85	42,93	3,59E-05	0,27	3,9	2,38E-05	33,86	0,43	0,138	3,66E-03	0,512	1,95	4,55
	0,779	4,74E-03	124	8,86E-02	690	8,28E-02	0,72	50,21	3,07E-05	0,23	3,1	2,24E-05	27,18	0,33	0,180	3,28E-03	0,459	2,18	4,08
Distributeur 2	0,804	4,85E-03	126	9,13E-02	91	1,09E-02	5,50	6,62	3,39E-04	2,51	24,5	3,90E-05	88,50	2,22	0,027	2,89E-03	0,403	2,48	3,59
	0,814	4,88E-03	126	9,23E-02	191	2,29E-02	2,62	13,87	8,15E-05	0,60	11,8	2,53E-05	69,00	1,21	0,049	3,31E-03	0,462	2,16	4,12
	0,803	4,84E-03	126	9,12E-02	291	3,49E-02	1,72	21,14	1,18E-04	0,88	7,7	4,73E-05	60,00	0,96	0,062	3,99E-03	0,558	1,79	4,96
	0,755	4,65E-03	123	8,61E-02	390	4,68E-02	1,28	28,37	1,06E-04	0,79	5,4	5,26E-05	50,50	0,74	0,081	4,15E-03	0,579	1,73	5,15
	0,735	4,57E-03	122	8,40E-02	490	5,88E-02	1,02	35,66	9,38E-05	0,69	4,2	5,18E-05	44,80	0,63	0,095	4,44E-03	0,620	1,61	5,51
	0,796	4,81E-03	125	9,04E-02	590	7,08E-02	0,85	42,93	2,33E-04	1,72	3,7	1,37E-04	41,20	0,57	0,106	4,78E-03	0,667	1,50	5,94
	0,837	4,98E-03	127	9,48E-02	690	8,28E-02	0,72	50,21	2,22E-04	1,64	3,4	1,26E-04	43,10	0,61	0,099	6,00E-03	0,838	1,19	7,46
Distributeur 3	0,85	5,02E-03	128	9,59E-02	91	1,09E-02	5,50	6,62	5,00E-04	3,70	25,8	7,20E-05	85,60	1,98	0,030	2,58E-03	0,360	2,78	3,21
	0,82	4,93E-03	127	9,34E-02	191	2,29E-02	2,62	13,87	1,77E-04	1,31	12,0	5,84E-05	67,00	1,15	0,052	3,13E-03	0,437	2,29	3,89
	0,79	4,78E-03	125	8,95E-02	291	3,49E-02	1,72	21,14	2,07E-04	1,53	7,5	8,66E-05	58,20	0,91	0,066	3,80E-03	0,531	1,88	4,72
	0,79	4,77E-03	125	8,94E-02	390	4,68E-02	1,28	28,37	1,87E-04	1,39	5,6	9,37E-05	50,00	0,73	0,082	4,07E-03	0,569	1,76	5,06
	0,80	4,84E-03	126	9,12E-02	490	5,88E-02	1,02	35,66	2,00E-04	1,48	4,5	1,12E-04	44,20	0,62	0,097	4,33E-03	0,604	1,65	5,38
	0,79	4,78E-03	125	8,95E-02	590	7,08E-02	0,85	42,93	2,57E-04	1,90	3,7	1,54E-04	40,00	0,54	0,110	4,59E-03	0,641	1,56	5,70
	0,82	4,93E-03	127	9,35E-02	690	8,28E-02	0,72	50,21	4,09E-04	3,03	3,3	2,55E-04	37,70	0,50	0,119	4,99E-03	0,696	1,44	6,20

Annexe E.16. Résultats obtenus pour l'effet du mode de contact sur le transfert de matière pour des débits de liquide variables

Plaque 1

Mode de contact	Conditions opératoires									Résultats									
	q_L (mL/min)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	$d_{hyd.G}$ (m)	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	K_{Ga} (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G	NET
Co-courant	0,074	9,88E-04	57	9,44E-03	91	9,73E-03	3,71E-03	27,45	2,3	1,68E-03	4,54E-02	72,15	–	–	–	–	–	–	–
	0,163	1,67E-03	74	2,02E-02	91	9,73E-03	4,73E-03	34,98	5,0	1,42E-03	3,37E-02	81,59	3,27	0,0184	4,25E-03	0,594	1,68	5,29	1,63
	0,244	2,19E-03	84	2,97E-02	91	9,73E-03	4,85E-03	35,90	7,4	1,36E-03	2,37E-02	79,67	2,06	0,0291	2,69E-03	0,375	2,66	3,34	0,89
	0,350	2,78E-03	95	4,18E-02	91	9,73E-03	4,54E-03	33,58	10,7	1,24E-03	1,56E-02	77,90	1,75	0,0343	2,27E-03	0,318	3,15	2,83	0,67
	0,474	3,41E-03	105	5,56E-02	91	9,73E-03	5,22E-03	38,60	14,4	1,33E-03	1,36E-02	78,47	1,71	0,0351	2,22E-03	0,311	3,22	2,76	0,60
	0,563	3,82E-03	112	6,54E-02	91	9,73E-03	6,09E-03	45,07	17,1	1,56E-03	1,34E-02	77,83	1,64	0,0366	2,13E-03	0,298	3,35	2,65	0,54
	0,676	4,32E-03	119	7,76E-02	91	9,73E-03	5,33E-03	39,46	20,6	1,43E-03	9,59E-03	75,97	1,52	0,0395	1,98E-03	0,276	3,62	2,46	0,48
	0,739	4,58E-03	122	8,44E-02	91	9,73E-03	6,00E-03	44,42	22,5	1,40E-03	1,03E-02	79,46	1,70	0,0354	2,21E-03	0,308	3,24	2,74	0,52
	0,862	5,08E-03	129	9,74E-02	91	9,73E-03	5,63E-03	41,68	26,2	1,40E-03	8,14E-03	77,31	1,56	0,0384	2,03E-03	0,284	3,52	2,53	0,46
	0,919	5,30E-03	131	1,03E-01	91	9,73E-03	5,57E-03	41,19	28,0	1,15E-03	7,97E-03	81,62	1,80	0,0333	2,35E-03	0,328	3,05	2,92	0,52
Contre-courant	0,075	9,97E-04	57	9,57E-03	91	9,73E-03	2,95E-03	21,80	2,3	6,67E-04	5,04E-02	77,34	1,91	0,0315	2,48E-03	0,346	2,89	3,08	1,30
	0,167	1,70E-03	74	2,07E-02	91	9,73E-03	3,64E-03	26,95	5,1	6,35E-04	2,99E-02	82,57	1,95	0,0307	2,54E-03	0,355	2,81	3,16	0,97
	0,251	2,23E-03	85	3,05E-02	91	9,73E-03	3,97E-03	29,35	7,6	5,25E-04	2,27E-02	86,76	2,19	0,0274	2,85E-03	0,398	2,51	3,54	0,93
	0,362	2,85E-03	96	4,31E-02	91	9,73E-03	4,50E-03	33,32	11,0	4,33E-04	1,86E-02	90,39	2,48	0,0242	3,23E-03	0,451	2,22	4,02	0,94
	0,456	3,32E-03	104	5,36E-02	91	9,73E-03	3,22E-03	23,80	13,9	4,04E-04	1,02E-02	87,44	2,17	0,0277	2,82E-03	0,394	2,54	3,50	0,76
	0,508	3,57E-03	108	5,94E-02	91	9,73E-03	3,90E-03	28,89	15,5	5,01E-04	1,11E-02	87,16	2,13	0,0281	2,78E-03	0,388	2,58	3,45	0,73
	0,569	3,85E-03	112	6,61E-02	91	9,73E-03	3,28E-03	24,24	17,3	3,83E-04	8,44E-03	88,32	2,22	0,0270	2,89E-03	0,404	2,47	3,60	0,73
	0,660	4,25E-03	118	7,59E-02	91	9,73E-03	3,79E-03	28,05	20,1	3,70E-04	8,60E-03	90,23	2,40	0,0250	3,12E-03	0,436	2,29	3,88	0,76
	0,755	4,65E-03	123	8,61E-02	91	9,73E-03	3,96E-03	29,28	23,0	5,19E-04	7,55E-03	86,89	2,08	0,0288	2,71E-03	0,379	2,64	3,37	0,64
	0,807	4,86E-03	126	9,16E-02	91	9,73E-03	3,77E-03	27,89	24,6	4,25E-04	6,88E-03	88,73	2,24	0,0268	2,91E-03	0,407	2,46	3,62	0,67
0,918	5,29E-03	131	1,03E-01	91	9,73E-03	4,23E-03	31,32	28,0	4,02E-04	6,92E-03	90,51	2,41	0,0249	3,14E-03	0,438	2,28	3,90	0,70	

Plaque 2

Conditions opératoires										Résultats									
Mode de contact	q_L (mL/min)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	δ_L (μm)	Re_L	q_G (NmL/min)	$d_{hyd.G}$ (m)	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	K_{G-a} (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G	NET
Co-courant	0,075	9,40E-04	55	9,26E-03	91	9,73E-03	6,11E-03	45,20	2,3	4,38E-03	3,83E-02	32,40	0,44	0,1376	5,21E-04	0,079	12,61	0,648	0,30
	0,168	1,61E-03	72	2,04E-02	91	9,73E-03	6,23E-03	46,11	5,1	3,54E-03	2,66E-02	47,16	0,69	0,0865	8,30E-04	0,126	7,92	1,031	0,34
	0,251	2,10E-03	83	3,02E-02	91	9,73E-03	5,96E-03	44,12	7,6	2,63E-03	2,20E-02	60,32	1,01	0,0592	1,21E-03	0,184	5,43	1,506	0,43
	0,331	2,53E-03	91	3,95E-02	91	9,73E-03	6,08E-03	44,98	10,1	2,51E-03	1,79E-02	62,25	1,05	0,0572	1,25E-03	0,191	5,24	1,559	0,41
	0,435	3,04E-03	99	5,15E-02	91	9,73E-03	6,07E-03	44,88	13,2	2,14E-03	1,50E-02	68,03	1,22	0,0491	1,46E-03	0,222	4,50	1,817	0,44
	0,548	3,54E-03	107	6,45E-02	91	9,73E-03	4,82E-03	35,67	16,7	1,52E-03	9,99E-03	71,38	1,33	0,0450	1,59E-03	0,242	4,12	1,981	0,45
	0,586	3,70E-03	110	6,88E-02	91	9,73E-03	5,13E-03	37,96	17,8	1,43E-03	1,05E-02	75,25	1,50	0,0400	1,79E-03	0,273	3,67	2,228	0,49
	0,726	4,27E-03	118	8,46E-02	91	9,73E-03	5,74E-03	42,46	22,1	1,40E-03	9,90E-03	78,20	1,63	0,0369	1,94E-03	0,296	3,38	2,417	0,50
	0,782	4,49E-03	121	9,09E-02	91	9,73E-03	5,99E-03	44,28	23,8	1,38E-03	9,76E-03	79,45	1,69	0,0355	2,02E-03	0,307	3,26	2,509	0,51
	0,863	4,79E-03	125	9,99E-02	91	9,73E-03	6,14E-03	45,44	26,3	1,47E-03	8,98E-03	78,35	1,62	0,0371	1,93E-03	0,294	3,40	2,402	0,48
0,961	5,15E-03	130	1,11E-01	91	9,73E-03	6,23E-03	46,12	29,3	1,29E-03	8,53E-03	81,44	1,79	0,0336	2,13E-03	0,325	3,08	2,653	0,51	
1,026	5,38E-03	132	1,18E-01	91	9,73E-03	5,61E-03	41,54	31,2	1,26E-03	7,04E-03	79,50	1,66	0,0361	1,99E-03	0,303	3,31	2,473	0,47	
Contre-courant	0,060	8,10E-04	51	7,43E-03	91	9,73E-03	3,39E-03	25,09	1,8	2,05E-03	3,72E-02	39,69	0,58	0,1042	6,89E-04	0,105	9,55	0,856	0,43
	0,095	1,10E-03	60	1,17E-02	91	9,73E-03	3,67E-03	27,12	2,9	1,53E-03	3,73E-02	58,30	0,99	0,0604	1,19E-03	0,181	5,54	1,475	0,61
	0,114	1,24E-03	64	1,40E-02	91	9,73E-03	3,65E-03	27,00	3,5	1,33E-03	3,38E-02	63,66	1,14	0,0528	1,36E-03	0,207	4,84	1,690	0,65
	0,142	1,44E-03	69	1,73E-02	91	9,73E-03	3,10E-03	22,90	4,3	1,18E-03	2,23E-02	61,80	1,05	0,0571	1,26E-03	0,191	5,23	1,562	0,55
	0,167	1,60E-03	72	2,03E-02	91	9,73E-03	4,27E-03	31,61	5,1	1,19E-03	3,06E-02	72,18	1,40	0,0428	1,68E-03	0,255	3,92	2,084	0,69
	0,268	2,20E-03	85	3,22E-02	91	9,73E-03	4,00E-03	29,60	8,2	7,61E-04	2,01E-02	80,98	1,77	0,0339	2,12E-03	0,322	3,10	2,634	0,74
	0,270	2,21E-03	85	3,24E-02	91	9,73E-03	4,89E-03	36,16	8,2	7,43E-04	2,55E-02	84,79	2,02	0,0297	2,41E-03	0,367	2,72	3,002	0,84
	0,342	2,59E-03	92	4,08E-02	91	9,73E-03	4,90E-03	36,22	10,4	5,66E-04	2,10E-02	88,43	2,29	0,0262	2,74E-03	0,416	2,40	3,400	0,88
	0,382	2,78E-03	95	4,54E-02	91	9,73E-03	5,40E-03	39,93	11,6	6,81E-04	2,05E-02	87,38	2,18	0,0275	2,61E-03	0,396	2,52	3,238	0,81
	0,473	3,21E-03	102	5,59E-02	91	9,73E-03	5,47E-03	40,46	14,4	7,10E-04	1,67E-02	87,02	2,13	0,0282	2,54E-03	0,387	2,58	3,162	0,74
	0,663	4,02E-03	115	7,75E-02	91	9,73E-03	3,91E-03	28,93	20,2	4,90E-04	8,55E-03	87,46	2,14	0,0281	2,56E-03	0,389	2,57	3,177	0,68
	0,849	4,74E-03	124	9,84E-02	91	9,73E-03	4,36E-03	32,24	25,9	5,48E-04	7,44E-03	87,42	2,12	0,0283	2,54E-03	0,386	2,59	3,152	0,63
	1,034	5,41E-03	133	1,19E-01	91	9,73E-03	4,08E-03	30,21	31,5	5,24E-04	5,71E-03	87,15	2,09	0,0287	2,50E-03	0,380	2,63	3,107	0,59

Annexe E.17. Résultats obtenus lors de la détermination de l'effet du mode de contact sur le transfert de matière pour des débits de gaz variables

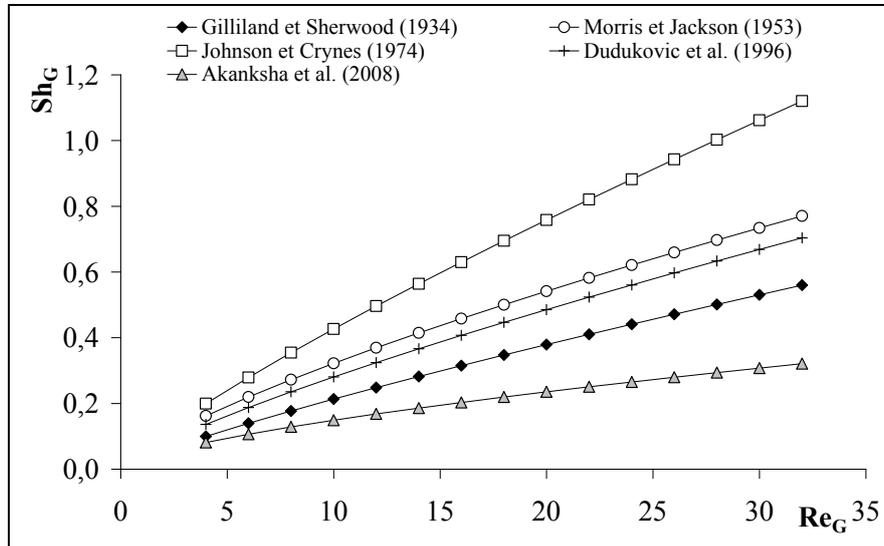
Plaque 1

Mode de contact	Conditions opératoires									Résultats									
	q_L (mL/min)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	$K_G a$ (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G	NET
co-courant	0,775	4,73E-03	71,04	8,52E-03	5,17	7,04	5,54E-03	41,00	30,2	1,20E-03	7,25E-03	80,39	1,72	0,0349	1,75E-03	0,244	4,10	2,17	0,49
	0,862	5,08E-03	90,95	1,09E-02	6,62	5,50	5,63E-03	41,68	26,2	1,40E-03	8,14E-03	77,31	1,56	0,0384	2,03E-03	0,284	3,52	2,53	0,46
	0,808	4,86E-03	190,59	2,29E-02	13,87	2,62	6,57E-03	48,60	11,7	2,85E-03	1,60E-02	59,46	0,96	0,0628	2,61E-03	0,364	2,75	3,24	0,35
	0,850	5,03E-03	290,59	3,49E-02	21,14	1,72	5,82E-03	43,04	8,1	3,04E-03	1,73E-02	50,82	0,75	0,0797	3,13E-03	0,438	2,29	3,89	0,32
	0,834	4,97E-03	389,95	4,68E-02	28,37	1,28	5,90E-03	43,65	5,9	3,50E-03	2,04E-02	43,61	0,61	0,0984	3,40E-03	0,475	2,10	4,23	0,28
	0,824	4,93E-03	490,12	5,88E-02	35,66	1,02	4,96E-03	36,71	4,7	3,44E-03	1,65E-02	32,77	0,42	0,1436	2,93E-03	0,409	2,44	3,64	0,21
	0,812	4,88E-03	590,08	7,08E-02	42,93	0,85	4,68E-03	34,61	3,8	3,04E-03	2,17E-02	38,46	0,53	0,1140	4,45E-03	0,621	1,61	5,53	0,29
	0,836	4,97E-03	690,09	8,28E-02	50,21	0,72	4,64E-03	34,31	3,4	3,24E-03	2,11E-02	33,17	0,43	0,1383	4,28E-03	0,598	1,67	5,33	0,25
contre-courant	0,895	5,20E-03	71,04	8,52E-03	5,17	7,04	4,50E-03	33,27	34,9	4,45E-04	5,86E-03	90,10	2,35	0,025	2,39E-03	0,334	2,99	2,97	0,64
	0,807	4,86E-03	90,95	1,09E-02	6,62	5,50	3,77E-03	27,89	24,6	4,25E-04	6,88E-03	88,73	2,24	0,027	2,91E-03	0,407	2,46	3,62	0,67
	0,836	4,97E-03	190,59	2,29E-02	13,87	2,62	4,16E-03	30,81	12,1	1,41E-03	1,14E-02	66,07	1,12	0,054	3,05E-03	0,426	2,35	3,79	0,41
	0,805	4,85E-03	290,59	3,49E-02	21,14	1,72	4,74E-03	35,07	7,7	2,19E-03	1,68E-02	53,69	0,80	0,075	3,33E-03	0,466	2,15	4,15	0,34
	0,750	4,63E-03	389,95	4,68E-02	28,37	1,28	6,05E-03	44,78	5,3	3,22E-03	2,68E-02	46,71	0,66	0,091	3,69E-03	0,516	1,94	4,59	0,32
	0,773	4,72E-03	490,12	5,88E-02	35,66	1,02	5,27E-03	39,01	4,4	3,24E-03	2,35E-02	38,54	0,51	0,117	3,59E-03	0,501	2,00	4,46	0,27
	0,829	4,95E-03	590,08	7,08E-02	42,93	0,85	4,15E-03	30,74	3,9	2,78E-03	1,78E-02	33,00	0,42	0,143	3,55E-03	0,495	2,02	4,41	0,23
	0,910	5,26E-03	690,09	8,28E-02	50,21	0,72	4,27E-03	31,58	3,7	2,98E-03	1,78E-02	30,18	0,38	0,160	3,71E-03	0,519	1,93	4,62	0,21

Plaque 2

Mode de contact	Conditions opératoires									Résultats									
	q_L (mL/min)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	q_G (NmL/min)	$\langle u_G \rangle$ (m/s)	Re_G	τ_G (s)	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	r	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG} (m)	K_G (m/s)	K_{Ga} (s ⁻¹)	t_{tr} (s)	Sh_G	NET
co-courant	0,83	4,66E-03	71,04	8,52E-03	5,17	7,04	4,89E-03	36,17	32,3	9,18E-04	6,21E-03	83,33	1,90	0,0316	1,77E-03	0,270	3,70	2,21	0,53
	0,86	4,79E-03	90,95	1,09E-02	6,62	5,50	6,14E-03	45,44	26,3	1,47E-03	8,98E-03	78,35	1,62	0,0371	1,93E-03	0,294	3,40	2,40	0,48
	0,87	4,80E-03	190,95	2,29E-02	13,89	2,62	4,61E-03	34,08	12,6	1,93E-03	1,07E-02	60,79	0,99	0,0606	2,48E-03	0,378	2,65	3,09	0,36
	0,83	4,67E-03	290,95	3,49E-02	21,17	1,72	6,32E-03	46,78	7,9	3,41E-03	1,86E-02	48,89	0,71	0,0845	2,72E-03	0,413	2,42	3,38	0,30
	0,85	4,73E-03	389,95	4,68E-02	28,37	1,28	4,79E-03	35,44	6,0	2,92E-03	1,57E-02	41,74	0,57	0,1049	2,93E-03	0,446	2,24	3,64	0,27
	0,87	4,80E-03	490,12	5,88E-02	35,66	1,02	4,55E-03	33,63	4,9	3,03E-03	1,56E-02	35,67	0,47	0,1287	3,00E-03	0,457	2,19	3,73	0,23
	0,86	4,79E-03	590,08	7,08E-02	42,93	0,85	4,21E-03	31,12	4,1	2,97E-03	1,55E-02	31,78	0,40	0,1482	3,14E-03	0,478	2,09	3,90	0,22
	0,88	4,85E-03	690,09	8,28E-02	50,21	0,72	4,15E-03	30,72	3,5	2,98E-03	1,69E-02	30,79	0,39	0,1531	3,55E-03	0,541	1,85	4,42	0,22
contre-courant	0,89	4,89E-03	71,04	8,52E-03	5,17	7,04	4,49E-03	33,26	34,7	3,75E-04	6,00E-03	91,67	2,53	0,024	2,36E-03	0,359	2,78	2,94	0,69
	0,85	4,74E-03	90,95	1,09E-02	6,62	5,50	4,14E-03	30,60	25,9	5,48E-04	7,01E-03	86,75	2,07	0,029	2,47E-03	0,376	2,66	3,07	0,61
	0,85	4,74E-03	190,59	2,29E-02	13,89	2,62	5,07E-03	37,52	12,3	1,84E-03	1,32E-02	63,67	1,04	0,057	2,62E-03	0,398	2,51	3,25	0,38
	0,84	4,69E-03	290,59	3,49E-02	21,17	1,72	5,02E-03	37,12	8,0	2,45E-03	1,63E-02	51,16	0,74	0,081	2,84E-03	0,432	2,31	3,53	0,31
	0,83	4,66E-03	389,95	4,68E-02	28,37	1,28	5,15E-03	38,12	5,9	2,87E-03	1,96E-02	44,24	0,61	0,098	3,12E-03	0,475	2,10	3,88	0,29
	0,82	4,64E-03	490,12	5,88E-02	35,66	1,02	4,91E-03	36,35	4,6	3,10E-03	1,97E-02	36,83	0,48	0,125	3,09E-03	0,470	2,13	3,84	0,25
	0,78	4,48E-03	590,08	7,08E-02	42,93	0,85	4,45E-03	32,95	3,7	3,01E-03	1,99E-02	32,39	0,41	0,146	3,19E-03	0,485	2,06	3,96	0,23
	0,98	5,21E-03	690,09	8,28E-02	50,21	0,72	4,25E-03	31,47	3,9	3,01E-03	1,60E-02	29,26	0,36	0,166	3,27E-03	0,497	2,01	4,06	0,20

Annexe E.18. Evolution de Sh_G en fonction de Re_G pour des systèmes gaz/liquide à film tombant de grandes tailles



Annexe E.19. Ecart en % entre le modèle du microabsorbeur et certains modèles établis pour des procédés de grandes tailles

Re_G	Nombre de Sherwood, côté gaz (Sh_G)						Ecart par rapport à ce travail (%)				
	Gilliland et Sherwood (1934)	Morris et Jackson (1953)	Johnson et Crynes (1974)	Dudukovic <i>et al.</i> (1996)	Akanksha <i>et al.</i> (2008)	Ce travail	Gilliland et Sherwood (1934)	Morris et Jackson (1953)	Johnson et Crynes (1974)	Dudukovic <i>et al.</i> (1996)	Akanksha <i>et al.</i> (2008)
4	0,100	0,162	0,199	0,136	0,081	2,76	96	94	93	95	97
6	0,140	0,220	0,279	0,188	0,106	3,03	95	93	91	94	96
8	0,177	0,272	0,354	0,235	0,129	3,24	95	92	89	93	96
10	0,213	0,322	0,427	0,281	0,149	3,41	94	91	87	92	96
12	0,248	0,369	0,496	0,324	0,168	3,56	93	90	86	91	95
14	0,282	0,415	0,564	0,366	0,186	3,68	92	89	85	90	95
16	0,315	0,458	0,630	0,407	0,203	3,80	92	88	83	89	95
18	0,347	0,500	0,695	0,447	0,220	3,91	91	87	82	89	94
20	0,379	0,542	0,758	0,485	0,235	4,00	91	86	81	88	94
22	0,410	0,582	0,821	0,523	0,251	4,09	90	86	80	87	94
24	0,441	0,621	0,882	0,561	0,265	4,18	89	85	79	87	94
26	0,471	0,659	0,943	0,597	0,280	4,25	89	84	78	86	93
28	0,501	0,697	1,002	0,633	0,294	4,33	88	84	77	85	93
30	0,531	0,734	1,062	0,669	0,308	4,40	88	83	76	85	93
32	0,560	0,771	1,120	0,704	0,321	4,46	87	83	75	84	93

Les écarts sont calculés par la formule suivante :

$$Ecart(\%) = \frac{|Sh_{G,préstravail} - Sh_{G,Modèle}|}{Sh_{G,préstravail}} \times 100$$

Annexe E.20. Ecart en % entre le modèle du microabsorbeur et deux modèles établis pour le microréacteur à film tombant de l'IMM

Re_G	Nombre de Sherwood, côté gaz (Sh_G)			Ecart par rapport à ce travail (%)	
	Obein (2006)	Schuster <i>et al.</i> (2008)	Ce travail	Obein (2006)	Schuster <i>et al.</i> (2008)
4	1,50	4,52	2,76	45,5	64,1
6	2,11	4,47	3,03	30,2	47,7
8	2,69	4,44	3,24	16,9	37,1
10	3,24	4,41	3,41	4,8	29,4
12	3,78	4,39	3,56	6,3	23,4
14	4,30	4,37	3,68	16,8	18,5
16	4,81	4,35	3,80	26,7	14,5
18	5,32	4,34	3,91	36,1	11,1
20	5,81	4,33	4,00	45,1	8,1
22	6,29	4,31	4,09	53,7	5,4
24	6,77	4,30	4,18	62,1	3,1
26	7,24	4,29	4,25	70,2	0,9
28	7,70	4,29	4,33	78,0	1,0
30	8,16	4,28	4,40	85,6	2,7
32	8,62	4,27	4,46	93,1	4,4

Les écarts sont calculés par la formule suivante :

$$Ecart(\%) = \frac{|Sh_{G,préstravail} - Sh_{G,Modèle}|}{Sh_{G,préstravail}} \times 100$$

Annexe E.21. Résultats des expériences effectuées par Hadjoudj (2004) sur la colonne à garnissages

Conditions opératoires											Résultats					
q_G (m ³ /h)	G (mol/h)	u_G (m/s)	Re_G	q_L (m ³ /h)	L (mol/h)	$\langle u_L \rangle$ (m/s)	Re_L	r	Y_E	C_{PCE}^E (g/Nm ³)	Y_S	X_S	E_G (%)	NUT_{OG}	HUT_{OG}	K_{Ga} (s ⁻¹)
0,75	30,67	0,09	105,51	0,05	112,4	0,006	3,4	223	2,83E-03	21,0	1,42E-04	0,045	95,00	3,71	0,270	0,27
0,75	30,67	0,09	105,51	0,05	112,4	0,006	3,4	223	2,38E-03	17,6	1,24E-04	0,037	94,79	3,65	0,274	0,27
0,75	30,67	0,09	105,51	0,16	407,0	0,020	11,4	807	2,64E-03	19,6	1,27E-04	0,011	95,17	3,20	0,313	0,28
0,75	30,67	0,09	105,51	0,20	489,8	0,024	13,7	971	2,64E-03	19,6	9,89E-05	0,010	96,25	3,44	0,291	0,30
0,75	30,67	0,09	105,51	0,30	738,1	0,036	20,5	1464	4,55E-03	33,9	9,98E-05	0,011	97,81	3,94	0,254	0,35
0,75	30,67	0,09	105,51	0,38	934,5	0,046	26,2	1853	4,55E-03	33,9	1,60E-04	0,009	96,49	3,43	0,292	0,30
0,75	30,67	0,09	105,51	0,51	1257,9	0,062	35,3	2494	3,16E-03	23,5	8,41E-05	0,005	97,34	3,69	0,271	0,33
2,00	81,79	0,24	189,70	0,05	118,8	0,006	3,4	88	1,21E-03	8,9	1,22E-04	0,045	89,87	4,25	0,235	0,56
2,00	81,79	0,24	189,70	0,30	738,1	0,036	20,5	549	1,30E-03	9,6	1,44E-04	0,008	88,89	2,35	0,425	0,53
2,50	102,24	0,30	223,38	0,30	738,1	0,036	20,5	439	1,45E-03	10,7	1,55E-04	0,011	89,27	2,44	0,410	0,68

ANNEXES F

Annexe F.1. Transfert de matière lors d'une absorption gaz/liquide par un film tombant laminaire

F.1.1. Equation générale de la conservation de la matière

Dans un mélange de fluides en écoulement constitué de n composés dont les concentrations ne sont pas uniformes en tout point, le bilan de matière à l'échelle microscopique, est effectué sur un élément de volume $dx.dy.dz$ (Figure F.1.1). En raisonnant sur un constituant A de ce mélange, l'équation de la conservation de la matière est de la forme :

Entrée = Sortie + Accumulation + Consommation

On va expliciter un à un les termes de cette expression générale.

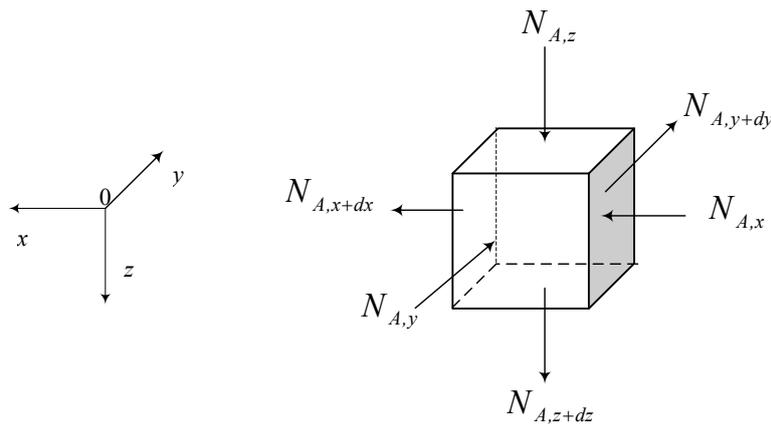


Figure F.1.1. Elément de volume $dx.dy.dz$

- Dans le volume de contrôle $dx.dy.dz$, l'entrée du flux molaire de A noté N_A s'effectue par les 3 faces :

$$N_A(\text{Entrée}) = (N_{A,x})_x dy.dz + (N_{A,y})_y dx.dz + (N_{A,z})_z dx.dy \quad \text{Eq F.1.1}$$

- En sortie, la quantité de matière est exprimée par :

$$\begin{aligned} N_A(\text{Sortie}) &= (N_{A,x})_{x+dx} dy.dz + (N_{A,y})_{y+dy} dx.dz + (N_{A,z})_{z+dz} dx.dy \\ &= (N_{A,x} + \partial N_{A,x}) dy.dz + (N_{A,y} + \partial N_{A,y}) dx.dz + (N_{A,z} + \partial N_{A,z}) dx.dy \quad \text{Eq F.1.2} \end{aligned}$$

- Le nombre de moles de A accumulé par unité de temps dans l'élément de volume $dx.dy.dz$ est donné par :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} dx.dy.dz \quad \text{Eq F.1.3}$$

- En présence de réaction chimique, le constituant A est consommé avec une vitesse de réaction égale à : $-R_A$.

En divisant tous ces termes par l'élément de volume $dx.dy.dz$, on obtient l'équation générale de conservation de la matière :

$$R_A = \nabla N_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad \text{Eq F.1.4}$$

Avec :

c_A : concentration molaire de A , mol/m³.

$-R_A$: vitesse de génération de A , mol/m³.s.

Le flux transféré représenté par N_A résulte de la somme de deux termes relatif à la diffusion et à la convection (Saatdjian, 1998) :

$$N_A = J_A + u_{mol} \cdot c_A \quad \text{Eq F.1.5}$$

Avec :

J_A : flux de matière diffusif, mol/m².s.

u_{mol} : vitesse molaire moyenne du mélange, $u_{mol} = \frac{\sum_{i=1}^n u_i c_i}{\sum_{i=1}^n c_i}$, m/s.

La diffusion de A dans une solution diluée est donnée par la première loi de Fick :

$$J_A = -D_L \nabla c_A \quad \text{Eq F.1.6}$$

L'équation générale de conservation de la matière devient alors:

$$R_A = -D_L \nabla^2 c_A + \nabla u_{mol} c_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad \text{Eq F.1.7}$$

F.1.2. Equation de la conservation de la matière pour une absorption d'une soluté gazeux par un film liquide tombant

On va étudier un cas particulier d'une absorption physique d'un soluté A au sein d'un film liquide qui ruisselle par gravité le long d'un plan incliné par rapport à la verticale (Figure F.1.2). Le film s'écoule à contre-courant avec un flux gazeux.

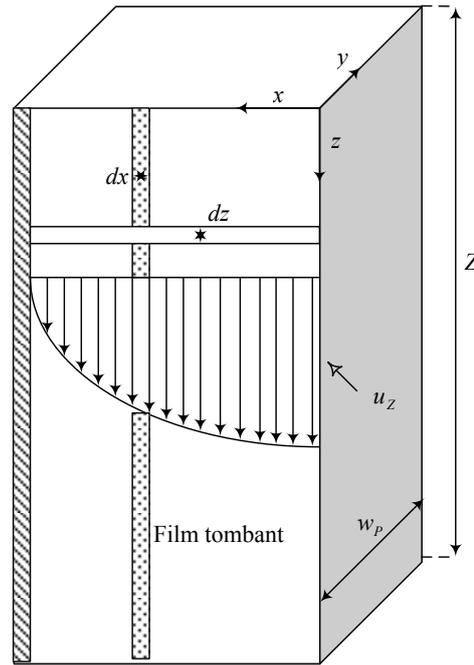


Figure F.1.2. Bilan différentiel en A sur un élément de volume du film liquide tombant

En absence de réaction chimique et dans le cas où le liquide est en régime stationnaire, l'équation F.1.4 est réduite à :

$$\nabla N_A = 0 \quad \text{Eq F.1.8}$$

Le transfert de matière selon y est négligé par rapport à celui qui a lieu selon x par diffusion et selon z par convection et par diffusion. En effet, l'écoulement est considéré comme « piston », ainsi selon $0y$ les vitesses et les concentrations sont constantes.

La quantité de matière transférée par unité de surface de contact et par unité de temps est :

$$\nabla N_A = \frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq F.1.9}$$

La densité de flux de matière peut s'exprimer par rapport à un repère fixe par :

$$N_A = J_A + \frac{u_A \cdot c_A + u_B \cdot c_B}{c_A + c_B} \cdot c_A \quad \text{Eq F.1.10}$$

Donc :

$$N_{A,x} = J_{A,x} + x_A (c_A u_{A,x} + c_B u_{B,x}) \quad \text{Eq F.1.11}$$

$$N_{A,z} = J_{A,z} + x_A (c_A u_{A,z} + c_B u_{B,z}) \quad \text{Eq F.1.12}$$

La quantité de soluté gazeux absorbée étant faible, le transport par convection selon l'axe $0x$ est quasiment nul. Le terme convectif peut alors être négligé devant le terme diffusif :

$$N_{A,x} = J_A = -D_L \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{Eq F.1.13}$$

Le liquide s'écoule par gravité selon oz avec une vitesse u_z , le transfert se fait par convection et par diffusion :

$$N_{A,z} = -D_L \frac{\partial c_A}{\partial z} + u_z c_A \quad \text{Eq F.1.14}$$

Le bilan de matière sur une espèce gazeuse A absorbée par un film tombant laminaire s'écrit:

$$D_L \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + D_L \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} = u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad \text{Eq E.1.15}$$

Dans l'équation F.1.16, la concentration de A peut être exprimée en terme de rapport molaire, ce qui donne :

$$D_L \frac{\partial^2 X_A}{\partial x^2} + D_L \frac{\partial^2 X_A}{\partial z^2} = u_z \frac{\partial X_A}{\partial z} \quad \text{Eq F.1.16}$$

Annexe F.2. Validité du modèle 2D

<i>r</i>	<i>K_{G,expérience}</i> (m/s)	<i>K_{G,corrélé}</i> (m/s)	<i>Ecart</i> (%)
1,16	3,22E-03	3,48E-03	8
1,63	2,85E-03	3,25E-03	14
2,28	2,69E-03	2,48E-03	8
2,43	2,90E-03	2,95E-03	2
4,75	2,36E-03	2,48E-03	5
5,09	2,54E-03	2,48E-03	2
6,43	2,53E-03	2,34E-03	7
7,64	2,85E-03	2,48E-03	13
11,02	3,23E-03	2,48E-03	23
13,88	2,82E-03	2,48E-03	12
15,47	2,78E-03	2,48E-03	11
17,33	2,89E-03	2,48E-03	14
20,10	3,12E-03	2,48E-03	21
22,99	2,71E-03	2,48E-03	9
24,57	2,91E-03	2,48E-03	15
27,95	3,14E-03	2,48E-03	21

Figure F.2.1 : Valeurs de K_G calculées expérimentalement et celles calculées par la corrélation empirique

L'écart entre les valeurs expérimentales et corrélées de K_G sont calculées par l'expression suivante :

$$Ecart(\%) = \frac{|K_{G,expérience} - K_{G,corrélé}|}{K_{G,expérience}} \times 100$$

Annexe F.3. Simulation 2D du transfert dans un procédé deux fois plus long que le microabsorbeur de laboratoire

Dans cette simulation, la longueur du procédé est multipliée par deux, elle est égale à 12cm.

Les conditions et les résultats de la simulation sont données respectivement dans le tableau F.3.1 et F.3.2.

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	X_E	t_G (mm)
390	0,164	$6,68 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	1,16	$2,02 \cdot 10^{-2}$	28,5	$4,68 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0	6

Tableau F.3.1 : Conditions de la simulation

q_G (NmL/min)	q_L (mL/min)	Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$K_{G,expérience}$ (m/s)	$E_{G,simulé}$ (%)	$E_{G,expérience}$ (%)
390	0,164	$4,06 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	41,4	37,5

Tableau F.3.2: Résultats de la simulation

Les profils de concentrations sont tracés dans la figure F.3.3.

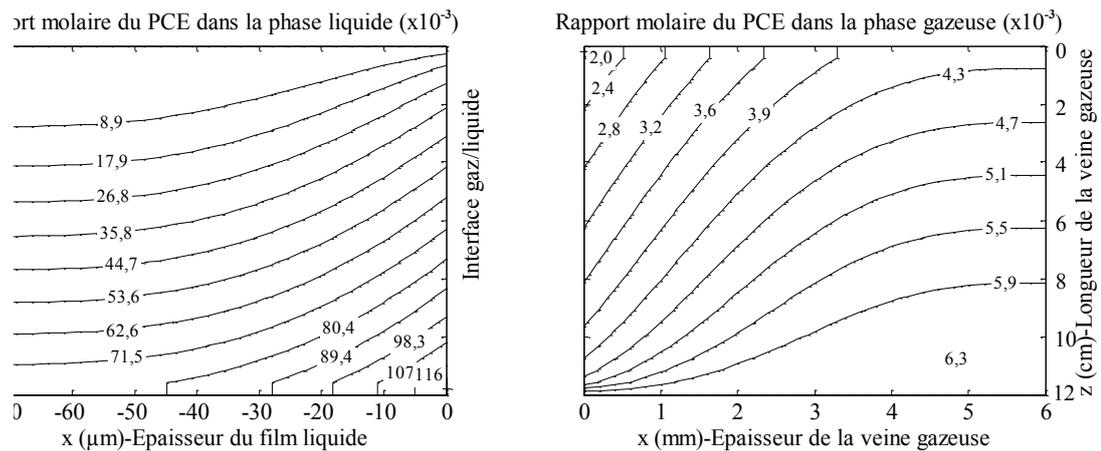


Figure F.3.3 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse pour un procédé deux fois plus long que le microabsorbeur de laboratoire

Annexe F.4. Simulations du transfert de matière pour différentes épaisseurs de veine gazeuse

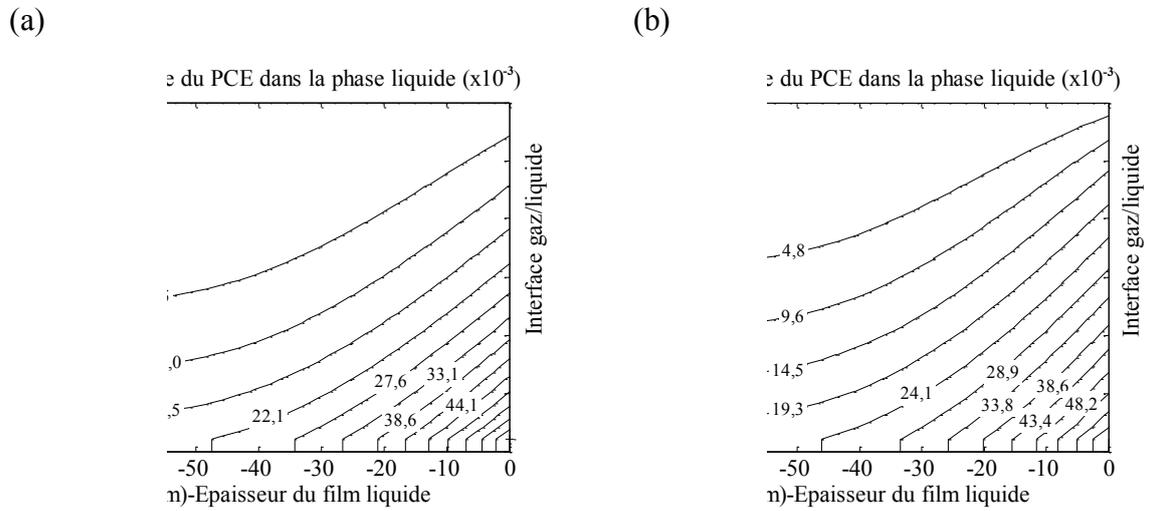


Figure F.4.1 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide – $q_G = 91 \text{ NmL/min}$

(a) $q_L = 0,162 \text{ mL/min}$, $t_G = 2 \text{ mm}$ (b) $q_L = 0,165 \text{ mL/min}$, $t_G = 5 \text{ mm}$

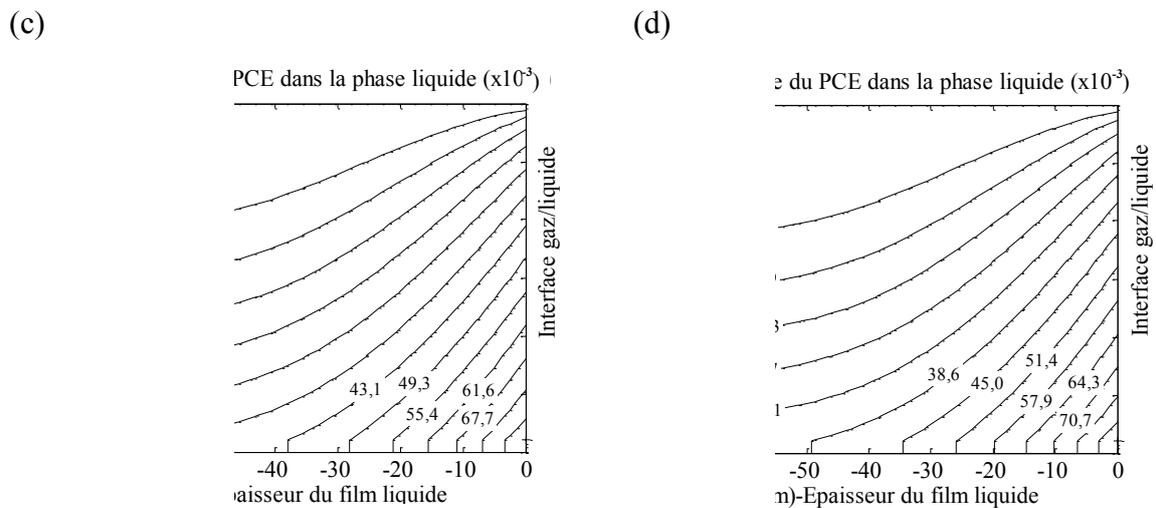


Figure F.4.2 : Profils de concentrations du PCE dans la phase liquide – $q_G = 390 \text{ NmL/min}$

(c) $q_L = 0,161 \text{ mL/min}$, $t_G = 2 \text{ mm}$ (d) $q_L = 0,166 \text{ mL/min}$, $t_G = 5 \text{ mm}$

Annexe F.5. Profils de concentrations du PCE dans la phase gazeuse pour différents débits de liquide

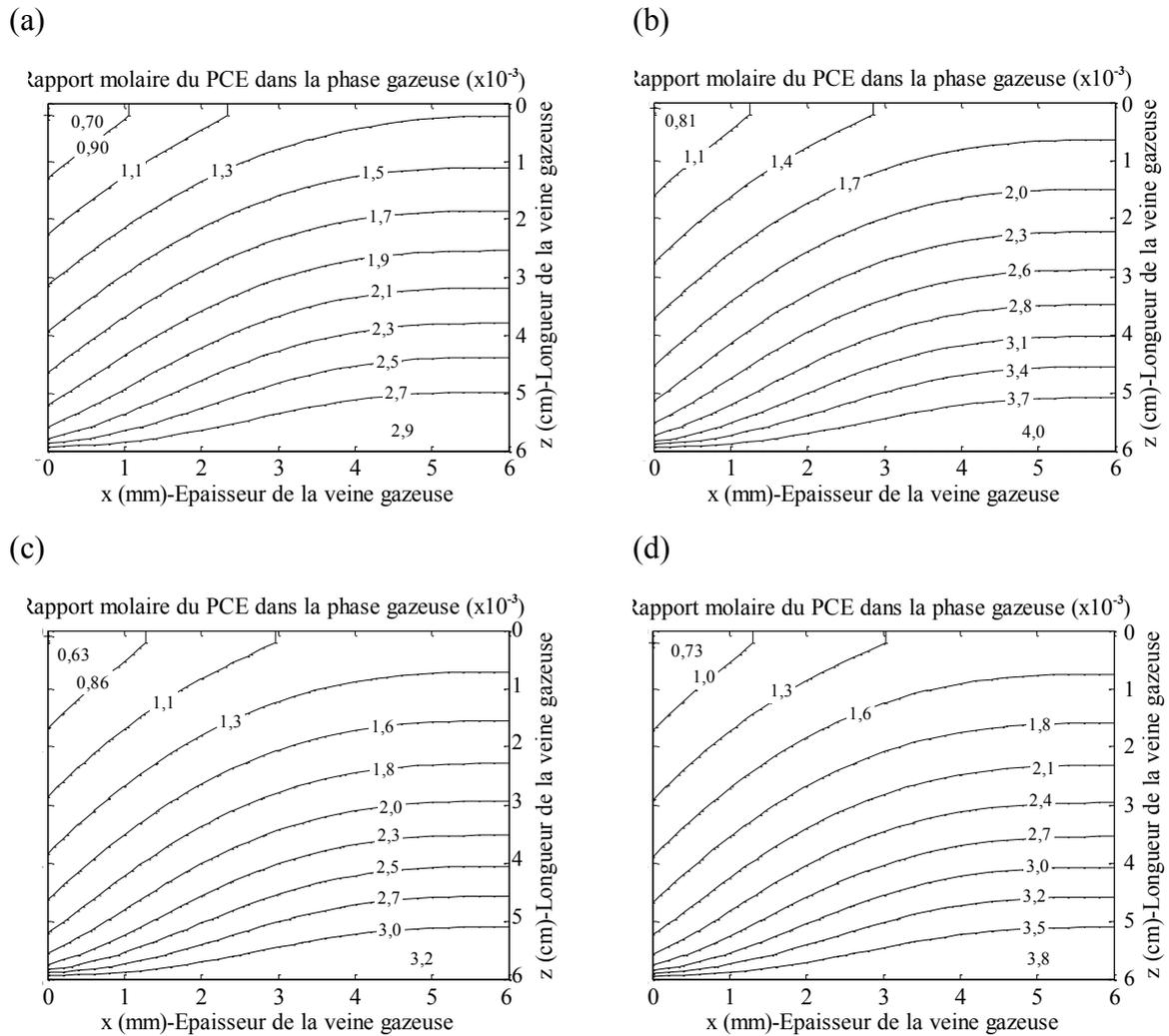


Figure F.5.1: Profils de concentrations du PCE dans la phase gazeuse pour $q_G = 91 \text{ NmL/min}$ -
 (a) $q_L = 0,06 \text{ mL/min}$, $r = 1,82$ (b) $q_L = 0,251 \text{ mL/min}$, $r = 7,63$ (c) $q_L = 0,456 \text{ mL/min}$, $r =$
 $13,9$ (d) $q_L = 0,66 \text{ mL/min}$, $r = 20,1$

ANNEXES G

Annexe G.1. Spécifications du microréacteur à film tombant standard, cylindrique et plat (Vankayala *et al.*, 2007)

<i>Spécifications</i>	<i>Microréacteur à film tombant standard</i>	<i>Microréacteur à film tombant cylindrique</i>	<i>Microréacteur à film tombant plat</i>
Dimensions du réacteur (cm)	longueur × largeur × profondeur 12,0 × 7,5 × 3,8	longueur × diamètre 17,0 × 9,0	longueur × largeur × profondeur 32,0 × 15,6 × 4,0
Dimensions des microcanaux			
w_C (largeur) (μm)	1200	1200	1200
d_C (profondeur) (μm)	400	400	400
L_C (longueur) (cm)	7,6*	10	25
n_C (nombre)	16	120	50
Épaisseur de la cavité gazeuse (mm)	5	5	4,5
Rétention du liquide (cm^3)	0,6	6	6
Gamme de débits étudiés			
Débit de liquide (mL/min)	0,4 – 2	4 – 20	4 – 20
Débit de gaz (L/h)	0,25 – 1,2	2,5 – 1000	2,5 – 12
Surface structurée (cm^2)	14,6	144	150
Aire interfaciale spécifique (m^2/m^3)***	14460 – 24 730	13140 – 22 470	9814 – 16780
Épaisseur du film liquide (μm)**	40 – 70	45 – 76	60 – 100
Temps de passage du liquide (s)**	15 – 5	16 – 6	23 – 8
Temps de diffusion (O_2 dans l'eau) (s)	0,34 – 0,99	0,41 – 1,2	0,74 – 2,15
*Longueur active des microcanaux (longueur des canaux en contact avec le gaz) ; aucun joint en téflon n'est utilisé.			
**Calculée en utilisant l'équation de Nernst.			
***Le volume du réacteur considéré est le volume du liquide dans les microcanaux.			

Annexe G. 2. Evolution du diamètre hydraulique en fonction de t_G

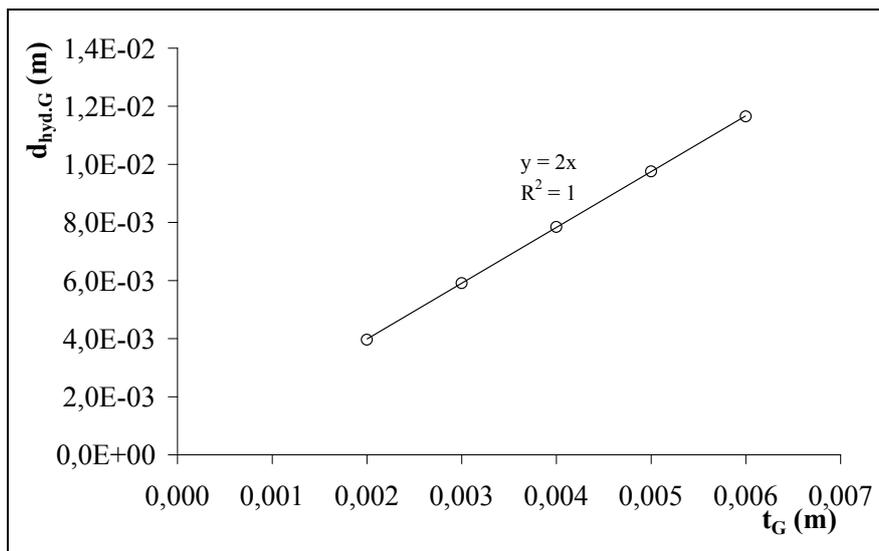
Le diamètre hydraulique du gaz est défini par :

$$d_{hyd.G} = \frac{2(t_G w_P)}{(t_G + w_P)} \quad \text{Eq G.2.1}$$

Il est calculé pour une largeur de plaque industrielle de 0,2m. Les caractéristiques de la plaque sont données dans le tableau suivant :

t_G (mm)	w_P (m)	n_C	w_C (μm)	d_C (μm)
2-6	0,2	334	500	150

L'évolution du diamètre hydraulique en fonction de t_G est représentée dans la figure qui suit :



L'équation de la droite obtenue est :

$$d_{hyd.G} \approx 2t_G \quad \text{Eq G.2.2}$$

Annexe G.3. Evolution de l'aire interfaciale en fonction de $1/t_G$

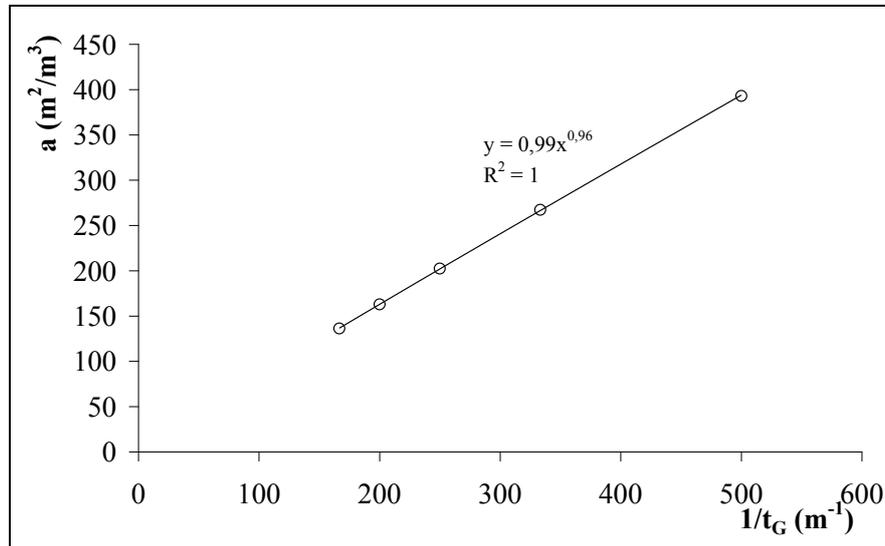
L'aire interfaciale est définie par :

$$a = \frac{n_C w_C}{n_C w_C d_C + t_G w_P} \quad \text{Eq G.3.1}$$

Elle est calculée pour une largeur de plaque industrielle de 0,2m. Les caractéristiques de la plaque sont données dans le tableau suivant :

t_G (mm)	w_P (m)	n_C	w_C (μm)	d_C (μm)
2-6	0,2	334	500	150

L'évolution de l'aire interfaciale en fonction de $1/t_G$ est représentée dans la figure qui suit :



$$\text{Ainsi : } a \approx 0,99 \left(\frac{1}{t_G} \right)^{0,96} \quad \text{Eq G.3.2}$$

Annexe G. 4. Simulation du transfert de matière gaz/liquide dans une plaque industrielle

Nous avons effectué deux simulations du transfert de matière gaz/liquide dans une plaque industrielle ayant une largeur de 0,2m et 1m.

Les conditions et les résultats des simulations sont regroupés dans le tableau G.4.1 et G.4.2.

w_P (m)	Q_G (NmL/min)	Q_L (mL/min)	L (mol/s)	G (mol/s)	r	Re_L	Re_G	u_G (m/s)	u_L (m/s)	Y_E	X_E	t_G (mm)
0,2	2817	5,1	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	5	0,077	32,3	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,29 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0	2
1	14000	25,3	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	5	0,0764	32,3	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0	2

Tableau G.4.1 : Conditions des simulations

w_P (m)	Q_G (NmL/min)	Q_L (mL/min)	Y_S	X_S	$K_{G,corrélé}$ (m/s)	$E_{G,simulé}$ (%)
0,2	2817	5,1	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,027	$7,35 \cdot 10^{-3}$	81,9
1	14000	25,3	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,027	$7,29 \cdot 10^{-3}$	82,0

Tableau G.4.2 : Résultats des simulations

Les profils de concentrations du PCE dans la phase gazeuse et liquide au sein de la plaque de largeur 0,2 et 1m, sont présentés respectivement dans les figures G.4.1 et G.4.2.

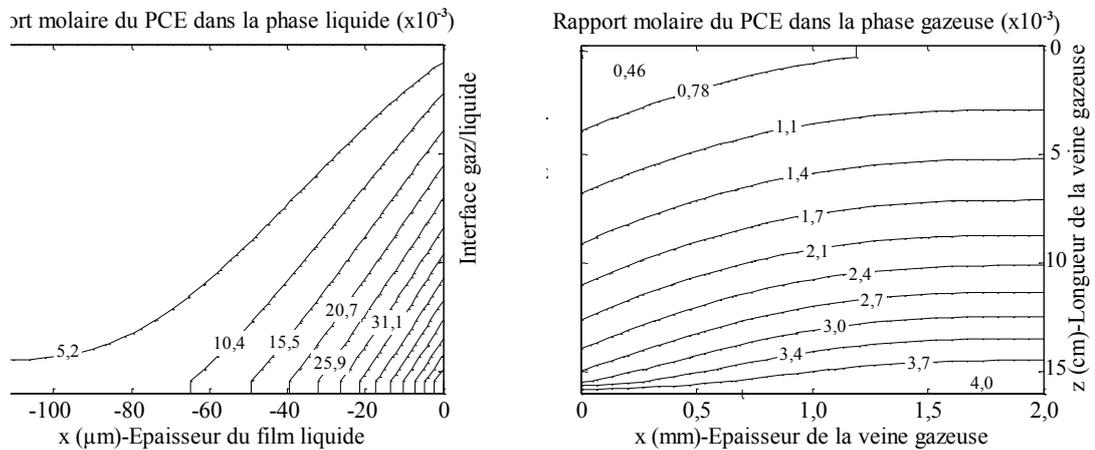


Figure G.4.1: Profils des concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse— $w_P = 0,2m$,

$$Q_G = 2817NmL/min \text{ et } Q_L = 5,1mL/min$$

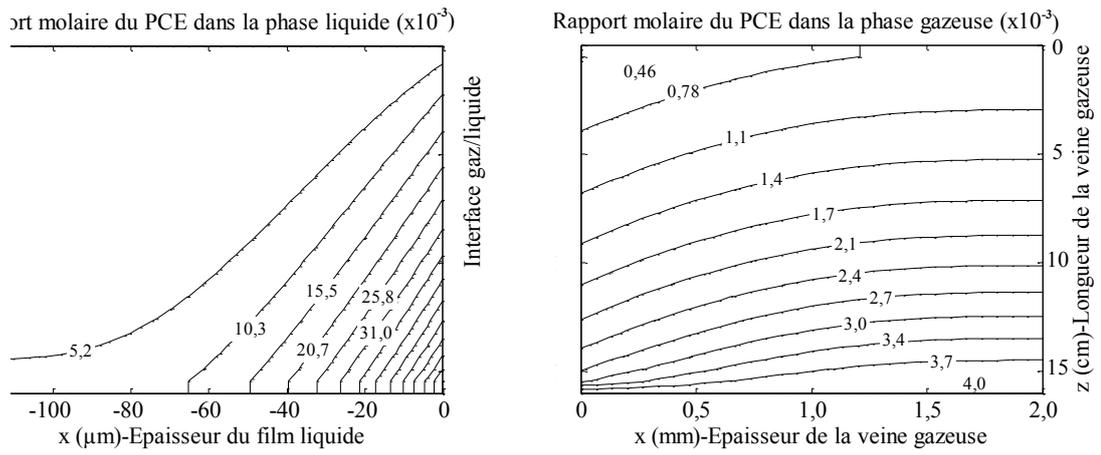


Figure G.4.2: Profils des concentrations du PCE dans la phase liquide et gazeuse— $w_p = 1\text{ m}$,

$$Q_G = 14000\text{ NmL/min et } Q_L = 25,3\text{ mL/min}$$

Annexe G.5. Calcul de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire PCE-DEHA

Pour un mélange binaire, l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et vapeur est atteint lorsque le potentiel chimique de chaque espèce i (μ_i), la température (T) ainsi que la pression (P) s'égalisent dans les deux phases:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad \text{Eq G.5.1}$$

$$T^V = T^L \quad \text{Eq G.5.2}$$

$$P^V = P^L \quad \text{Eq G.5.3}$$

Dans le cas général, la résolution d'un problème d'équilibre entre phases passe par le calcul des potentiels chimiques de tous les constituants dans les phases en présence. En réalité, le calcul des potentiels chimiques peut être remplacé par un calcul de fugacités, on aura alors :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad \text{Eq G.5.4}$$

Le problème consiste à relier les fugacités avec la composition du mélange binaire.

G.5.1. Calculs des fugacités dans les deux phases

G.5.1.1. Fugacité dans la phase vapeur

Afin de relier f_i^V à la température, pression et la fraction molaire, il est nécessaire d'introduire le coefficient de fugacité du constituant i dans la phase vapeur :

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad \text{Eq G.5.5}$$

Ce coefficient est calculé par l'intermédiaire d'une équation d'état (EOS). Pour les gaz parfaits $\phi_i^V = 1$. À basse pression, une approximation de $\phi_i^V = 1$ peut être considérée. Il faut préciser que cette approximation n'est pas valable pour tous les mélanges.

G.5.1.2. Fugacité dans la phase liquide

La fugacité d'un constituant i au sein d'une phase liquide à basse pression est généralement calculée par l'intermédiaire des coefficients d'activité. Dans ce cas, l'équilibre liquide-vapeur est déterminé par ce qu'on appelle l'approche $\gamma_i^L - \phi_i^V$.

Le coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide peut être exprimé en fonction de sa fugacité, sa composition molaire notée x_i et de la fugacité à l'état standard f_i^0 par l'expression suivante :

$$\gamma_i^L = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad \text{Eq G.5.6}$$

On note que pour les solutions idéales $\gamma_i^L = 1$.

La fugacité du liquide pur i à la pression P et à la température T est donnée par l'expression suivante :

$$f_i^0(T, P, x_i = 1) = P_i^{\text{Sat}}(T) \cdot \phi_i^{\text{Sat}}(T) \cdot \exp \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{R^{\text{GPT}}} dP \quad \text{Eq G.5.7}$$

La fugacité dans la phase liquide est déduite :

$$f_i^L(T, P, x_i) = \gamma_i^L \cdot x_i \cdot P_i^{\text{Sat}}(T) \cdot \phi_i^{\text{Sat}}(T) \cdot \exp \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{R^{\text{GPT}}} dP \quad \text{Eq G.5.8}$$

Le terme exponentiel est appelé le facteur de Poynting, il apporte une correction à cette expression et il est noté par C_i .

Le coefficient de fugacité ϕ_i^{Sat} peut être calculé par l'intermédiaire d'une équation d'état, on peut citer l'équation d'état du viriel. Pour les fluides typiquement non associés à des températures plus faible que la température critique, on considère que $\phi_i^{\text{Sat}} = 1$.

V_i^L est le volume molaire du liquide, il est calculé généralement par l'équation de Rackett. Pour des températures largement inférieures à la température critique, le liquide est incompressible. Dans ce cas là, l'effet de la pression sur la fugacité de la phase liquide est négligeable.

G.5.2. Expression de l'équilibre liquide-vapeur

La condition d'équilibre liquide-vapeur, comme, ça a été précisé est la suivante :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad \text{Eq G.5.9}$$

La fugacité du constituant i dans la phase liquide est la suivante :

$$f_i^L = \gamma_i^L \times x_i \times P_i^{\text{Sat}}(T) \phi_i^{\text{Sat}}(T) \exp \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{v_i^L(T, P)}{R^{\text{GPT}}} dP \quad \text{Eq G.5.10}$$

En remplaçant la fugacité de la vapeur et celle du liquide par leurs expressions développées ci-dessus, on obtient la condition d'équilibre liquide-vapeur suivante :

$$P y_i C_i(T, P) = P_i^{\text{Sat}}(T) x_i \gamma_i(T, P) \quad \text{Eq G.5.11}$$

Avec :

P : Pression totale du système, Pa

C_i : Facteur de correction. À basses pressions ($1 \text{ bar} < P < 10 \text{ bars}$), pour les composés sous-critiques, C_i est souvent égal à 1,

y_i : Fraction molaire du composé i dans la phase vapeur,

P_i^{Sat} : Pression de vapeur saturante du composé i à la température T , Pa

x_i : Fraction molaire du composé i dans la phase liquide,

γ_i : Coefficient d'activité du composé i dans la phase liquide à température T et pression P .

Le diagramme d'équilibre considéré dans cette étude est calculé pour des pressions constantes.

D'après l'expression G.5.11, la résolution de l'équilibre liquide-vapeur nécessite le calcul des coefficients d'activité ainsi que la pression de vapeur saturante du composé i pour chaque température d'équilibre comprise entre les températures d'ébullition des deux composés.

Les coefficients d'activité sont calculés grâce à des modèles thermodynamiques qui dépendent essentiellement du mélange binaire ainsi que son écart à l'idéalité. La disponibilité des données expérimentales entre en compte également, si ces données sont absentes, ce qui est notre cas, le meilleur modèle thermodynamique à adopter est UNIFAC (Universal Fonction For Activity Coefficients). Ce dernier fait parti des méthodes de contribution de groupe. Les pressions de vapeurs saturantes sont estimées grâce aux expressions fournies par la base de données SIMSCI disponible dans le logiciel de conception des procédés PRO II.

Dans ce qui suit les calculs des coefficients d'activité et des pressions de vapeurs saturantes sont développés.

G.5.3. Calcul du coefficient d'activité

Le calcul des coefficients d'activité joue un rôle clé dans le calcul de l'équilibre liquide-vapeur. Le comportement des coefficients d'activité dans les mélanges liquides peut être décrit par un des modèles proposés pour l'énergie de Gibbs, ou enthalpie libre d'excès. L'énergie de Gibbs d'excès d'un mélange et les coefficients d'activité des différents composants sont reliés :

$$G^E = RT \sum_i n_i \text{Ln } \gamma_i \quad \text{Eq G.5.12}$$

Pour les liquides, la température et la composition sont les variables qui affectent plus fortement G^E . Seuls des variations très importantes de pression auraient un effet non négligeable.

Pour un mélange binaire, G^E peut être relié aux coefficients d'activité individuels γ_1 et γ_2 par différenciation :

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad \text{Eq G.5.13}$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad \text{Eq G.5.14}$$

On peut définir une autre grandeur à partir de G^E , il s'agit de l'énergie de Gibbs molaire totale de la solution.

$$g^E = \frac{G^E}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i \bar{g}_i^E \quad \text{Eq G.5.15}$$

\bar{g}_i^E est le potentiel chimique d'excès définis par l'expression suivante :

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i (T, P, x) \quad \text{Eq G.5.16}$$

De nombreuses expressions reliant g^E à la composition ont été proposées. Toutes ces expressions contiennent des paramètres ajustables qui dépendent essentiellement de la température et de la nature du mélange. On peut citer comme exemple le modèle NRTL, UNIQUAC, WILSON. Le choix du modèle thermodynamique dépend essentiellement du mélange binaire ainsi que son écart à l'idéalité. La disponibilité des données expérimentales entre en compte également, si ces données sont absentes, ce qui est notre cas, le meilleur modèle thermodynamique à adopter est UNIFAC (Universal Function For Activity Coefficients). Ce dernier fait parti des méthodes de contribution de groupe.

G.5.3.1. Calcul des coefficients d'activité par le modèle UNIFAC

L'idée fondamentale du modèle est d'utiliser des données existantes d'équilibre des phases afin de prédire les équilibres pour des systèmes qui ne possèdent pas de données expérimentales.

Dans le concept de la méthode UNIFAC, les coefficients d'activités sont reliés aux interactions entre les groupes structuraux. Le principe est de découper les différentes molécules en groupes fonctionnels. Les propriétés de ces derniers déterminent celles de la solution.

Au sein de ce modèle, le coefficient d'activité moléculaire est divisé en deux parties : la première partie est appelée « partie combinatoire », elle fournit la contribution due aux différences de taille et de forme. La deuxième traduit la contribution due aux interactions moléculaires, c'est la partie résiduelle.

$$\text{Ln } \gamma_i = \text{Ln } \gamma_i^{\text{Combinatoire}} + \text{Ln } \gamma_i^{\text{Résiduel}} \quad \text{Eq G.5.17}$$

■ *Calcul du terme combinatoire*

Il dépend essentiellement de la taille et la forme des molécules présentes.

$$\text{Ln } \gamma_i^{\text{Combinatoire}} = \text{Ln } \frac{\varphi_i}{x_i} + 5q_i \text{Ln } \frac{\theta_i}{\varphi_i} + L_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^p x_j L_j \quad \text{Eq G.5.18}$$

Dans cette équation, θ_i et φ_i sont respectivement la fraction de surface et la fraction de volume occupée par les molécules du constituant i . Elles sont données par les expressions suivantes :

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^p r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^p q_j x_j}, \quad L_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{Eq G.5.19}$$

Les paramètres r_i et q_i d'un constituant pur représentent respectivement les mesures des volumes et des surfaces moléculaires. Ils sont calculés à partir de la somme des paramètres des volumes et surfaces des groupes R_k et Q_k , ces valeurs sont tabulées.

$$r_i = \sum_{k=1}^{\text{NGS}} \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{et} \quad q_i = \sum_{k=1}^{\text{NGS}} \nu_k^{(i)} Q_k \quad \text{Eq G.5.20}$$

Avec :

$\nu_k^{(i)}$: le nombre de groupe de type k dans la molécule i ,

NGS : le nombre de types de groupes dans la molécule i ,

R_k : mesure du volume du groupe k ,

Q_k : mesure de la surface du groupe k .

■ *Calcul du terme résiduel*

Il est associé aux interactions moléculaires. Pour une molécule i d'un mélange à p constituants :

$$\text{Ln } \gamma_i^{\text{résiduel}} = \sum_{k=1}^{\text{NGS}} \nu_k^{(i)} [\text{Ln } \Gamma_k - \text{Ln } \Gamma_k^{(i)}] \quad \text{Eq G.5.21}$$

Avec :

Γ_k : le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution étudiée,

$\Gamma_k^{(i)}$: le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution ne contenant que le composé i pur,

$\nu_k^{(i)}$: le nombre de groupes de type k dans la molécule i ,

NGS : le nombre de types de groupes dans la molécule i .

Pour calculer Γ_k , on a recours à l'expression suivante :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{\text{NGS}} \theta_j \Psi_{jk} \right) - \sum_{j=1}^{\text{NGS}} \frac{\theta_j \Psi_{kj}}{\sum_{l=1}^{\text{NGS}} \theta_l \Psi_{lj}} \right] \quad \text{Eq G.5.22}$$

θ_j étant la fraction de surface du groupe j dans le mélange considéré et Ψ_{jk} est un paramètre qui caractérise l'interaction en solution des groupes j et k . Elle est exprimée comme suit :

$$\theta_j = \frac{Q_j X_j}{\sum_{k=1}^{\text{NGS}} Q_k X_k} \quad \text{Eq G.5.23}$$

Avec Q_k : la surface du groupe k (valeurs tabulées),

X_k : la fraction molaire du groupe k dans le mélange considéré.

X_k peut être calculé par :

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^p X_i \nu_k^{(i)}}{\sum_{i=1}^p X_i \left(\sum_{j=1}^{\text{NGS}} \nu_j^{(i)} \right)} \quad \text{Eq G.5.24}$$

Ψ_{jk} est fonction de la température ainsi que de a_{mn} dont les valeurs sont tabulées.

$$\Psi_{jk} = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad \text{Eq G.5.25}$$

De même afin de calculer $\Gamma_k^{(i)}$, on a :

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{\text{NGS}} \theta_j^{(i)} \Psi_{jk} \right) - \sum_{j=1}^{\text{NGS}} \frac{\theta_j^{(i)} \Psi_{kj}}{\sum_{l=1}^{\text{NGS}} \theta_l^{(i)} \Psi_{lj}} \right] \quad \text{Eq G.5.26}$$

$\theta_j^{(i)}$: la fraction de surface du groupe j dans une solution de i pur.

$$\theta_j^{(i)} = \frac{Q_j X_j^{(i)}}{\sum_{k=1}^{NGS} Q_k X_k^{(i)}} \quad \text{Eq G.5.27}$$

Avec

Q_k : la surface du groupe k (valeurs tabulées),

$X_k^{(i)}$: la fraction molaire du groupe k dans la molécule i .

Soit :

$$X_k^{(i)} = \frac{\sum_{i=1}^p \nu_k^{(i)}}{\sum_{j=1}^{NGS} \nu_j^{(i)}} \quad \text{Eq G.5.28}$$

G.5.3.2. Limites du modèle UNIFAC

Bien que le modèle UNIFAC soit largement utilisé dans le calcul des équilibres liquide-vapeur, il présente toutefois les limitations suivantes (Lehmann, 2001) :

- Difficulté de prédiction de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges réels à hautes températures ($T > 400\text{ K}$) et à basses températures ($T < 290\text{ K}$),
- Non concordance des résultats expérimentaux avec les prédictions d'UNIFAC au voisinage des régions infiniment diluées pour certains mélanges réels,
- Manque de performance de ce modèle pour les mélanges dissymétriques (c'est-à-dire, les mélanges constitués de molécules de tailles et de formes très différentes, comme les binaires solvant-polymère).

D'après ces limitations, nous précisons que les calculs des équilibres liquide-vapeur restent des estimations qui doivent être validées par des points expérimentaux.

G.5.4. Calcul des pressions de vapeurs saturantes du PCE et du DEHA

Les expressions des pressions de vapeurs saturantes du PCE et du DEHA proviennent de la base de données SIMSCI du logiciel de conception des procédés PROII. Elles s'expriment comme suit :

$$P_{DEHA}^{Sat} = \text{Exp} \left(C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot \text{LN}(T) + C_4 \cdot T^{C_5} + C_6 \cdot T^3 + C_7 \cdot T^6 \right) \quad \text{Eq G.5.29}$$

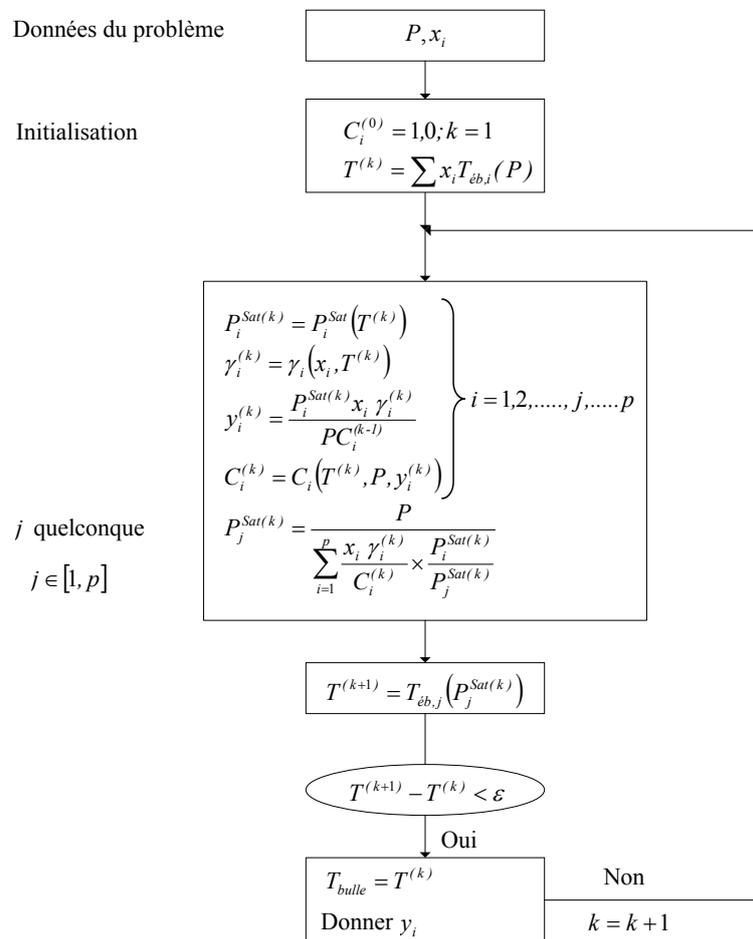
$$P_{PCE}^{Sat} = \text{Exp} \left(C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} + C_4 \cdot T + C_5 \cdot T^2 + C_6 \cdot \text{LN}(T) + C_7 \cdot \frac{P_{PCE}^{Sat}}{T^2} \right) \quad \text{Eq G.5.30}$$

Les valeurs des constantes $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ et C_7 sont données dans le tableau suivant :

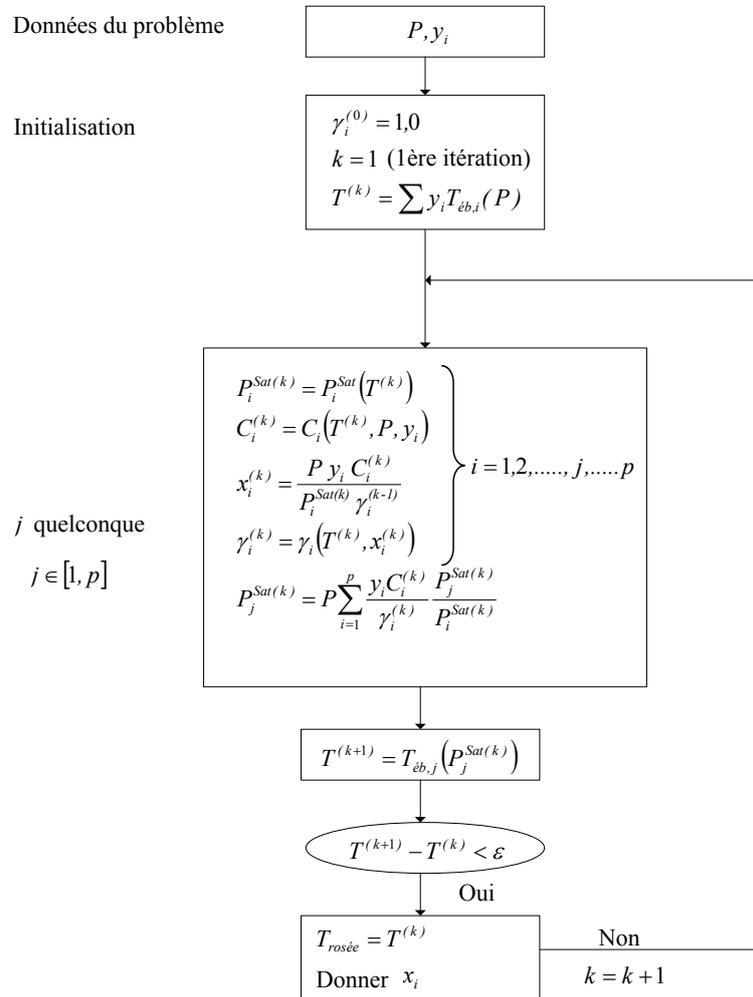
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
DEHA	177,86	- 20558	-21,268	$5,2252 \cdot 10^{-6}$	2	0	0
PCE	21,34	-3277,9	-52,698	-0,00040364	0	0	0

Les expressions G.5.29 et G.5.30 sont valides dans les domaines de températures respectifs $[161,5K - 845 K]$ et $[223,15K - 595,42K]$.

Annexe G.6. Algorithme pour calculer la courbe de bulle du mélange PCE-DEHA à pression constante



Annexe G.7. Algorithme pour calculer la courbe de rosée du mélange PCE-DEHA à pression constante



Annexe G.8. Principe de fonctionnement d'une chambre *flash*

L'unité de distillation *flash* sous vide nécessite en général les équipements schématisés dans la figure G.8.1. Le liquide d'alimentation provient de l'absorbeur, il est sous pression atmosphérique P_1 , sa température T_1 est de 30°C et sa composition en PCE est notée par x_s . Il est acheminé par une pompe vers la chambre *flash*, sa pression augmente légèrement à P_2 . Ensuite il est chauffé à une température T_2 inférieure à sa température d'ébullition sous P_2 . Puis le liquide est introduit dans la chambre *flash* par l'intermédiaire d'une vanne de détente. Sous l'effet de la perte de charge, une fraction du mélange liquide s'évapore. La pression de la chambre *flash*, P_f , est choisie de telle sorte que le liquide à séparer soit au dessus de sa température d'ébullition.

En sortie du procédé, la vapeur est récupérée en tête, tandis que le liquide est soutiré en bas du procédé. Comme le montre la figure G.8.1, la chambre *flash* est munie d'un dévésiculateur ayant pour rôle de retenir les gouttelettes liquides entraînées par les vapeurs ascendantes.

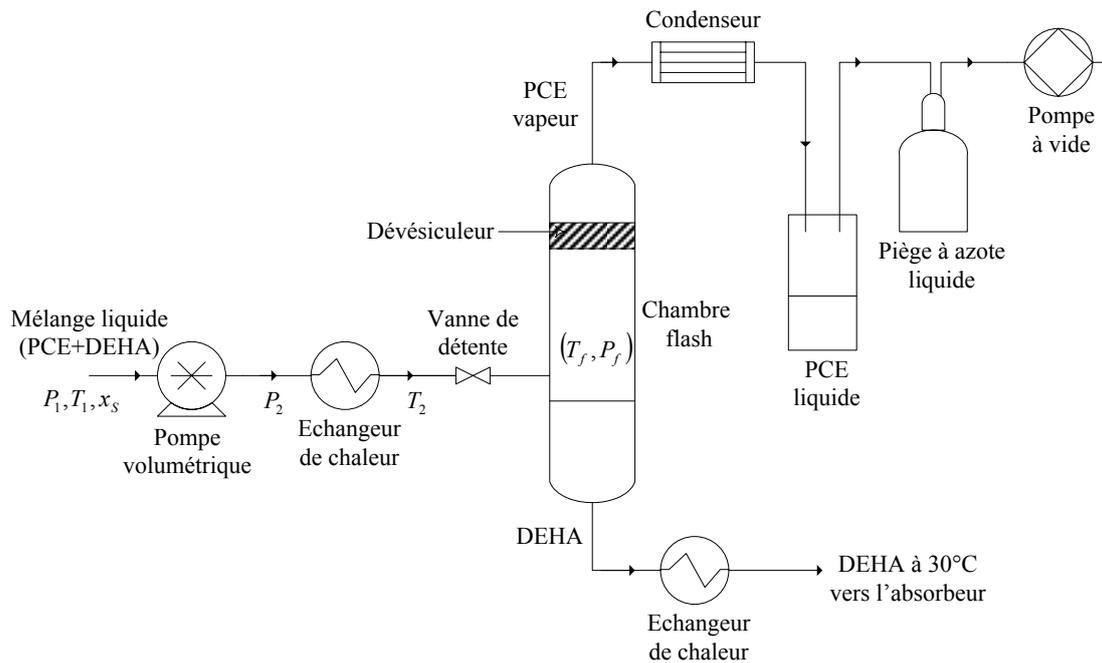


Figure G.8.1 : Schéma d'une installation de distillation *flash* sous vide

Annexe G.9. Evaluation des pertes en DEHA pour trois pressions opératoires

Le tableau suivant rappelle les caractéristiques de l'absorbeur microstructuré industriel :

Conditions opératoires globales							Conditions opératoires et géométrie pour une plaque d'absorption								Performances			
Q_{GT} (Nm ³ /h)	G (mol/s)	Q_{LT} (m ³ /h)	r	Y_E	y_E	N_P	Q_G (Nm ³ /h)	Re_G	$\tau_G(s)$	Q_L (mL/mn)	δ_L (μ m)	w_P (m)	a (m ² /m ³)	$d_{hyd.G}$ (m)	K_G (m/s)	t_{tr} (s)	NUT_{OG}	E_G (%)
1000	12,39	1,41	3,9	2,50E-03	2,49E-03	2941	0,34	32,5	1,30	8,0	109	0,4	393	3,98E-03	7,17E-03	0,35	3,7	95

Données de l'équilibre liquide-vapeur				Débits molaires			Compositions				Calculs des pertes			
P (mbar)	T (°C)	x_B	y_D	L (mol/s)	D (mol/s)	B (mol/s)	x_E	y_S	y_S/y_Snorme	x_S	$Pertes$ (%)	$Pertes$ (g/Nm ³ d'air)	$Pertes$ (kg/jour)	$Pertes$ (euros/jour)
3,6	225	8,05E-05	0,1	0,96	0,29	0,66	5,58E-05	1,25E-04	7	3,07E-02	28,4	352,45	2467,13	50292
3,6	222	1,68E-04	0,2	0,96	0,15	0,81	1,42E-04	1,27E-04	7	3,08E-02	12,6	156,54	1095,75	22337
3,6	219	2,76E-04	0,3	0,96	0,10	0,86	2,48E-04	1,29E-04	7	3,08E-02	7,4	91,24	638,65	13019
3,6	216	3,89E-04	0,4	0,96	0,07	0,89	3,59E-04	1,31E-04	7	3,09E-02	4,7	58,60	410,20	8362
3,6	212	5,19E-04	0,5	0,96	0,06	0,90	4,88E-04	1,33E-04	7	3,10E-02	3,2	39,03	273,18	5569
3,6	208	6,76E-04	0,6	0,96	0,05	0,91	6,41E-04	1,36E-04	7	3,11E-02	2,1	25,99	181,90	3708
3,6	202	8,75E-04	0,7	0,96	0,04	0,92	8,37E-04	1,40E-04	7	3,13E-02	1,3	16,68	116,75	2380
3,6	194	1,16E-03	0,8	0,96	0,04	0,92	1,11E-03	1,45E-04	8	3,15E-02	0,8	9,71	67,96	1385
3,6	182	1,67E-03	0,9	0,96	0,03	0,93	1,61E-03	1,55E-04	8	3,19E-02	0,3	4,30	30,08	613
3,6	180	1,75E-03	0,91	0,96	0,03	0,93	1,69E-03	1,56E-04	8	3,19E-02	0,3	3,82	26,76	545
3,6	178	1,85E-03	0,92	0,96	0,03	0,93	1,79E-03	1,58E-04	8	3,20E-02	0,3	3,36	23,51	479
3,6	176	1,96E-03	0,93	0,96	0,03	0,93	1,89E-03	1,60E-04	9	3,21E-02	0,2	2,90	20,33	414
3,6	173	2,09E-03	0,94	0,96	0,03	0,93	2,02E-03	1,62E-04	9	3,22E-02	0,2	2,46	17,22	351
3,6	170	2,25E-03	0,95	0,96	0,03	0,93	2,18E-03	1,65E-04	9	3,23E-02	0,2	2,03	14,18	289
3,6	167	2,47E-03	0,96	0,96	0,03	0,93	2,39E-03	1,69E-04	9	3,25E-02	0,1	1,60	11,21	229
3,6	162	2,76E-03	0,97	0,96	0,03	0,93	2,67E-03	1,74E-04	9	3,27E-02	0,1	1,19	8,30	169
3,6	156	3,21E-03	0,98	0,96	0,03	0,93	3,12E-03	1,83E-04	10	3,30E-02	0,1	0,78	5,46	111
3,6	146	4,14E-03	0,99	0,96	0,03	0,93	4,02E-03	2,00E-04	11	3,37E-02	0,0	0,38	2,68	55
3,6	136	5,31E-03	0,995	0,96	0,03	0,93	5,15E-03	2,21E-04	12	3,45E-02	0,0	0,19	1,32	27
3,6	116	9,30E-03	0,999	0,96	0,03	0,93	9,04E-03	2,94E-04	16	3,75E-02	0,0	0,04	0,25	5

Données de l'équilibre liquide-vapeur				Débits molaires			Compositions				Calculs des pertes			
<i>P</i> (mbar)	<i>T</i> (°C)	<i>x_B</i>	<i>y_D</i>	<i>L</i> (mol/s)	<i>D</i> (mol/s)	<i>B</i> (mol/s)	<i>x_E</i>	<i>y_S</i>	<i>y_S/y_{Snorme}</i>	<i>x_S</i>	<i>Pertes</i> (%)	<i>Pertes</i> (g/Nm ³ d'air)	<i>Pertes</i> (kg/jour)	<i>Pertes</i> (euros/jour)
50	293	4,37E-04	0,10	0,96	0,29	0,67	3,03E-04	1,30E-04	7	3,09E-02	28,4	351,8	2462,3	50194
50	290	9,13E-04	0,20	0,96	0,15	0,81	7,74E-04	1,39E-04	7	3,12E-02	12,6	155,7	1090,2	22225
50	286	1,44E-03	0,30	0,96	0,10	0,86	1,29E-03	1,49E-04	8	3,16E-02	7,3	90,5	633,3	12911
50	281	2,03E-03	0,40	0,96	0,07	0,89	1,88E-03	1,60E-04	9	3,21E-02	4,7	57,9	405,2	8261
50	276	2,72E-03	0,50	0,96	0,06	0,90	2,56E-03	1,72E-04	9	3,26E-02	3,1	38,4	268,7	5477
50	270	3,55E-03	0,60	0,96	0,05	0,91	3,37E-03	1,88E-04	10	3,32E-02	2,1	25,4	177,9	3627
50	262	4,60E-03	0,70	0,96	0,04	0,92	4,41E-03	2,07E-04	11	3,40E-02	1,3	16,2	113,4	2312
50	252	6,11E-03	0,80	0,96	0,03	0,92	5,89E-03	2,35E-04	13	3,51E-02	0,8	9,3	65,4	1332
50	235	8,85E-03	0,90	0,96	0,03	0,93	8,57E-03	2,85E-04	15	3,71E-02	0,3	4,1	28,4	579
50	232	9,30E-03	0,910	0,96	0,03	0,93	9,01E-03	2,94E-04	16	3,75E-02	0,3	3,6	25,2	513
50	230	9,81E-03	0,920	0,96	0,03	0,93	9,51E-03	3,03E-04	16	3,78E-02	0,3	3,1	22,0	449
50	227	1,04E-02	0,930	0,96	0,03	0,93	1,01E-02	3,14E-04	17	3,83E-02	0,2	2,7	19,0	387
50	223	1,11E-02	0,940	0,96	0,03	0,93	1,08E-02	3,27E-04	18	3,88E-02	0,2	2,3	16,0	326
50	219	1,20E-02	0,950	0,96	0,03	0,93	1,17E-02	3,43E-04	18	3,95E-02	0,2	1,9	13,1	267
50	215	1,31E-02	0,960	0,96	0,03	0,93	1,28E-02	3,64E-04	19	4,03E-02	0,1	1,5	10,3	209
50	209	1,47E-02	0,970	0,96	0,03	0,93	1,43E-02	3,93E-04	21	4,15E-02	0,1	1,1	7,5	153
50	201	1,72E-02	0,980	0,96	0,03	0,93	1,67E-02	4,39E-04	23	4,33E-02	0,1	0,7	4,9	99
50	188	2,21E-02	0,990	0,96	0,02	0,93	2,16E-02	5,30E-04	28	4,70E-02	0,0	0,3	2,3	47
50	176	2,83E-02	0,995	0,96	0,02	0,94	2,76E-02	6,44E-04	34	5,16E-02	0,0	0,2	1,1	22
50	151	4,90E-02	0,999	0,96	0,02	0,94	4,81E-02	1,03E-03	55	6,71E-02	0,0	0,0	0,2	3

Données de l'équilibre liquide-vapeur				Débits molaires			Compositions				Calculs des pertes			
<i>P</i> (mbar)	<i>T</i> (°C)	x_B	y_D	<i>L</i> (mol/s)	<i>D</i> (mol/s)	<i>B</i> (mol/s)	x_E	y_S	y_S/y_{Snorme}	x_S	<i>Pertes</i> (%)	<i>Pertes</i> (g/Nm ³ d'air)	<i>Pertes</i> (kg/jour)	<i>Pertes</i> (euros/jour)
200	341	1,02E-03	0,10	0,96	0,29	0,67	7,12E-04	1,38E-04	7	3,12E-02	28,3	350,6	2454,3	50030
200	336	2,14E-03	0,20	0,96	0,14	0,81	1,82E-03	1,58E-04	8	3,20E-02	12,5	154,4	1081,1	22039
200	331	3,38E-03	0,30	0,96	0,10	0,86	3,04E-03	1,81E-04	10	3,30E-02	7,2	89,2	624,5	12729
200	326	4,78E-03	0,40	0,96	0,07	0,89	4,42E-03	2,07E-04	11	3,40E-02	4,6	56,7	396,9	8091
200	320	6,39E-03	0,50	0,96	0,06	0,90	6,02E-03	2,37E-04	13	3,52E-02	3,0	37,3	261,1	5323
200	312	8,34E-03	0,60	0,96	0,05	0,91	7,94E-03	2,74E-04	15	3,67E-02	2,0	24,5	171,3	3492
200	303	1,08E-02	0,70	0,96	0,04	0,92	1,04E-02	3,20E-04	17	3,85E-02	1,3	15,4	107,8	2198
200	290	1,44E-02	0,80	0,96	0,03	0,93	1,39E-02	3,86E-04	21	4,12E-02	0,7	8,7	61,0	1243
200	270	2,09E-02	0,90	0,96	0,03	0,93	2,03E-02	5,06E-04	27	4,60E-02	0,3	3,7	25,6	521
200	267	2,19E-02	0,910	0,96	0,03	0,93	2,13E-02	5,25E-04	28	4,68E-02	0,3	3,2	22,5	459
200	264	2,32E-02	0,920	0,96	0,03	0,93	2,25E-02	5,48E-04	29	4,77E-02	0,2	2,8	19,6	399
200	261	2,46E-02	0,930	0,96	0,03	0,93	2,39E-02	5,74E-04	31	4,87E-02	0,2	2,4	16,7	341
200	257	2,62E-02	0,940	0,96	0,02	0,93	2,56E-02	6,05E-04	32	5,00E-02	0,2	2,0	14,0	284
200	252	2,83E-02	0,950	0,96	0,02	0,93	2,76E-02	6,44E-04	34	5,15E-02	0,1	1,6	11,3	230
200	247	3,10E-02	0,960	0,96	0,02	0,93	3,02E-02	6,93E-04	37	5,35E-02	0,1	1,2	8,7	177
200	240	3,47E-02	0,970	0,96	0,02	0,94	3,39E-02	7,62E-04	41	5,63E-02	0,1	0,9	6,2	126
200	230	4,04E-02	0,980	0,96	0,02	0,94	3,95E-02	8,68E-04	46	6,06E-02	0,0	0,5	3,8	78
200	216	5,19E-02	0,990	0,96	0,02	0,94	5,09E-02	1,08E-03	58	6,92E-02	0,0	0,2	1,6	34
200	202	6,59E-02	0,995	0,96	0,01	0,94	6,50E-02	1,35E-03	72	7,98E-02	0,0	0,1	0,7	14
200	174	1,11E-01	0,999	0,96	0,00	0,95	1,11E-01	2,21E-03	118	1,15E-01	0,0	0,0	0,0	1

Annexe G.10. Choix de la température de distillation pour une pression opératoire de 3,6 mbar

Caractéristiques de l'absorbeur microstructuré industriel :

Conditions opératoires globales							Conditions opératoires et géométrie pour une plaque d'absorption								Performances			
Q_{GT} (Nm ³ /h)	G (mol/s)	Q_{LT} (m ³ /h)	r	Y_E	y_E	N_P	Q_G (Nm ³ /h)	Re_G	$\tau_G(s)$	Q_L (mL/mn)	δ_L (μ m)	w_P (m)	a (m ² /m ³)	$d_{hyd.G}$ (m)	K_G (m/s)	t_{tr} (s)	NUT_{OG}	E_G (%)
1000	12,39	1,41	3,9	1,0E-03	0,99E-03	2941	0,34	32,5	1,30	8,0	109	0,4	393	3,98E-03	7,17E-03	0,35	3,7	95

Données de l'équilibre liquide-vapeur				Débits molaires			Compositions				Calculs des pertes			
P (mbar)	T (°C)	x_B	y_D	L (mol/s)	D (mol/s)	B (mol/s)	x_E	y_S	y_S/y_Snorme	x_S	$Pertes$ (%)	$Pertes$ (g/Nm ³ d'air)	$Pertes$ (kg/jour)	$Pertes$ (euros/jour)
3,6	225	8,05E-05	0,1	0,96	0,12	0,84	7,06E-05	5,11E-05	2,7	0,012	11,2	141,1	987,4	20127,8
3,6	222	1,68E-04	0,2	0,96	0,06	0,90	1,58E-04	5,27E-05	2,8	0,012	5,0	62,6	438,1	8930,2
3,6	219	2,76E-04	0,3	0,96	0,04	0,92	2,65E-04	5,47E-05	2,9	0,012	2,9	36,4	255,0	5198,2
3,6	216	3,89E-04	0,4	0,96	0,03	0,93	3,77E-04	5,68E-05	3,0	0,013	1,9	23,4	163,6	3334,2
3,6	212	5,19E-04	0,5	0,96	0,02	0,93	5,07E-04	5,93E-05	3,2	0,013	1,2	15,5	108,8	2217,1
3,6	208	6,76E-04	0,6	0,96	0,02	0,94	6,62E-04	6,22E-05	3,3	0,013	0,8	10,3	72,3	1473,4
3,6	202	8,75E-04	0,7	0,96	0,02	0,94	8,60E-04	6,59E-05	3,5	0,013	0,5	6,6	46,3	943,5
3,6	194	1,16E-03	0,8	0,96	0,01	0,94	1,14E-03	7,12E-05	3,8	0,013	0,3	3,8	26,8	547,2
3,6	182	1,67E-03	0,9	0,96	0,01	0,95	1,65E-03	8,07E-05	4,3	0,014	0,1	1,7	11,8	240,7
3,6	180	1,75E-03	0,91	0,96	0,01	0,95	1,73E-03	8,23E-05	4,4	0,014	0,1	1,5	10,5	213,9
3,6	178	1,85E-03	0,92	0,96	0,01	0,95	1,82E-03	8,41E-05	4,5	0,014	0,1	1,3	9,2	187,7
3,6	176	1,96E-03	0,93	0,96	0,01	0,95	1,93E-03	8,61E-05	4,6	0,014	0,1	1,1	8,0	162,1
3,6	173	2,09E-03	0,94	0,96	0,01	0,95	2,06E-03	8,86E-05	4,7	0,014	0,1	1,0	6,7	137,1
3,6	170	2,25E-03	0,95	0,96	0,01	0,95	2,23E-03	9,16E-05	4,9	0,014	0,1	0,8	5,5	112,7
3,6	167	2,47E-03	0,96	0,96	0,01	0,95	2,44E-03	9,56E-05	5,1	0,014	0,0	0,6	4,4	88,8
3,6	162	2,76E-03	0,97	0,96	0,01	0,95	2,72E-03	1,01E-04	5,4	0,014	0,0	0,5	3,2	65,5
3,6	156	3,21E-03	0,98	0,96	0,01	0,95	3,18E-03	1,10E-04	5,9	0,015	0,0	0,3	2,1	42,8
3,6	146	4,14E-03	0,99	0,96	0,01	0,95	4,10E-03	1,27E-04	6,8	0,015	0,0	0,1	1,0	20,8
3,6	136	5,31E-03	0,995	0,96	0,01	0,95	5,25E-03	1,48E-04	7,9	0,016	0,0	0,1	0,5	10,1
3,6	116	9,30E-03	0,999	0,96	0,01	0,95	9,21E-03	2,23E-04	11,9	0,019	0,0	0,0	0,1	1,8

<i>P</i> (mbar)	<i>T</i> (°C)	<i>x_B</i>	<i>y_D</i>	<i>L</i> (mol/s)	<i>D</i> (mol/s)	<i>B</i> (mol/s)	<i>x_E</i>	<i>y_S</i>	<i>y_S/y_{Snorme}</i>	<i>x_S</i>	<i>Pertes</i> (%)	<i>Pertes</i> (g/Nm ³ d'air)	<i>Pertes</i> (kg/jour)	<i>Pertes</i> (euros/jour)
3,6	114	1,00E-02	1,00	0,96	0,01	0,95	9,90E-03	2,36E-04	12,6	0,020	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	92	2,00E-02	1,00	0,96	0,01	0,95	1,99E-02	4,23E-04	22,6	0,027	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	80	3,00E-02	1,00	0,96	0,00	0,95	2,98E-02	6,11E-04	32,7	0,035	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	73	4,00E-02	1,00	0,96	0,00	0,96	3,99E-02	8,00E-04	42,8	0,042	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	67	5,00E-02	1,00	0,96	0,00	0,96	5,00E-02	9,90E-04	53,0	0,050	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	62	6,00E-02	1,00	0,96	0,00	0,96	6,01E-02	1,18E-03	63,2	0,058	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	59	7,00E-02	1,00	0,96	0,00	0,96	7,03E-02	1,37E-03	73,4	0,066	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	55	8,00E-02	1,00	0,96	-0,01	0,97	8,06E-02	1,57E-03	83,7	0,073	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	52	9,00E-02	1,00	0,96	-0,01	0,97	9,09E-02	1,76E-03	94,1	0,081	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	50	1,00E-01	1,00	0,96	-0,01	0,97	1,01E-01	1,95E-03	104,5	0,089	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	34	2,00E-01	1,00	0,96	-0,04	0,99	2,08E-01	3,96E-03	211,6	0,169	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	24	3,00E-01	1,00	0,96	-0,06	1,02	3,20E-01	6,06E-03	324,3	0,254	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	17	4,00E-01	1,00	0,96	-0,09	1,05	4,38E-01	8,28E-03	443,0	0,343	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	11	5,00E-01	1,00	0,96	-0,12	1,08	5,62E-01	1,06E-02	568,4	0,438	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	6	6,00E-01	1,00	0,96	-0,15	1,11	6,94E-01	1,31E-02	700,8	0,537	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	1	7,00E-01	1,00	0,96	-0,18	1,14	8,33E-01	1,57E-02	841,1	0,643	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	-2	8,00E-01	1,00	0,96	-0,22	1,18	9,81E-01	1,85E-02	989,8	0,755	0,0	0,0	0,0	0,0
3,6	-5	9,00E-01	1,00	0,96	-0,25	1,21	1,14E+00	2,15E-02	1147,8	0,874	0,0	0,0	0,0	0,0

Annexe G.11. Procédure de dimensionnement d'une chambre *flash* industrielle

La méthode empirique décrite par Wankat (1988), destinée au dimensionnement des chambres *flash* verticales est développée dans ce qui suit.

- Calcul de la vitesse permissible de la vapeur, u_{perm}

La première étape consiste à calculer la vitesse permissible de vapeur, u_{perm} . Elle correspond à la vitesse maximale de vapeur permissible pour une section maximale. Son expression est la suivante :

$$u_{perm} = K_{flash} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad \text{Eq G.11.1}$$

Avec :

ρ_L et ρ_V : les masses volumiques respectives de la phase liquide et de la phase vapeur, en kg/m^3 .

K_{flash} : Une constante empirique qui dépend du type de dévésiculation. Dans la chambre *flash* considérée, un dévésiculateur est prévu. K_{flash} est alors calculée grâce à la corrélation de Watkins (1967), ajustée par Blackwell (1984) pour les procédés avec dévésiculateur :

$$K_{flash} = \exp\left(A + B \cdot \text{Ln}F_{lv} + C \cdot (\text{Ln}F_{lv})^2 + D \cdot (\text{Ln}F_{lv})^3 + E \cdot (\text{Ln}F_{lv})^4\right) \quad \text{Eq G.11.2}$$

Où :

A, B, C, D et E représentent les constantes Blackwell données dans le tableau suivant :

A	B	C	D	E
-1,8775	-0,8146	-0,1871	-0,01452	-0,00101

$$\text{Et } F_{lv} = \frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad \text{Eq G.11.3}$$

W_L et W_V étant respectivement les débits massiques de liquide et de vapeur exprimés en kg/s . La détermination de F_{lv} nécessite la connaissance des masses volumiques ainsi que les masses molaires de la phase liquide et de la phase vapeur. Le calcul de ces grandeurs est présenté dans l'annexe G.12.

- Calcul de la surface horizontale du procédé, A_f

La deuxième étape de la procédure de dimensionnement est le calcul de la surface horizontale, A_f , de la chambre flash, en utilisant l'expression du débit molaire de la vapeur :

$$D = \frac{u_{perm} A_f \rho_V}{M_V} \quad \text{Eq G.11.4}$$

Le diamètre de la chambre *flash*, D_f , est déduit à partir de la relation suivante :

$$D_f = \sqrt{\frac{4 \cdot A_f}{\pi}} \quad \text{Eq G.11.5}$$

Le diamètre permet d'estimer la hauteur, L_f , du procédé. Généralement, pour les chambres *flash* verticales, le rapport diamètre/hauteur est situé entre 3 et 5. On retiendra un rapport de 5 pour cette étude.

Annexe G.12. Détermination des propriétés de la phase liquide et vapeur du mélange binaire PCE/DEHA

G.12.1. Calcul de la masse volumique de la phase vapeur

La masse volumique de la phase vapeur constituée par un mélange de DEHA et de PCE est approximée par l'expression suivante :

$$\rho_V = y_D \rho_{PCE,V} + (1 - y_D) \rho_{DEHA,V} \quad \text{Eq G.12.1}$$

Avec :

$\rho_{PCE,V}$: Masse volumique du PCE à l'état vapeur, kg/m³,

$\rho_{DEHA,V}$: Masse volumique du DEHA à l'état vapeur, kg/m³,

y_D : Fraction molaire du PCE dans la phase vapeur.

Le PCE et la DEHA à l'état vapeur sont considérés comme étant des gaz parfaits, leurs masses volumiques s'expriment, à une pression P et une température T , par :

$$\rho_{PCE,V} = \frac{PM_{PCE}}{RT} \quad \text{Eq G.12.2}$$

$$\rho_{DEHA,V} = \frac{PM_{DEHA}}{RT} \quad \text{Eq G.12.3}$$

Les masses molaires respectives du PCE et du DEHA sont : $M_{PCE} = 165,83$ g/mol et $M_{DEHA} = 370,57$ g/mol.

G.12.2. Calcul de la masse volumique de la phase liquide

La masse volumique du liquide binaire, ρ_L , constitué de PCE et de DEHA est calculée par :

$$\rho_L = x_B \rho_{PCE,L} + (1 - x_B) \rho_{DEHA,L} \quad \text{Eq G.12.4}$$

Avec :

$\rho_{PCE,L}$: Masse volumique du PCE à l'état liquide pur, kg/m³,

$\rho_{DEHA,L}$: Masse volumique du DEHA à l'état liquide pur, kg/m³,

x_B : Fraction molaire du PCE dans la phase liquide,

Les masses molaires du PCE et du DEHA à l'état liquide sont exprimées en fonction de la température par les relations suivantes fournies par la banque de données SIMSCI du logiciel de Conception des procédés PROII :

$$\rho_{PCE,L} = (1000 \times M_{PCE}) \sum_{i=1}^n C_i \cdot (1 - T_r)^{\frac{(i-1)}{F}} \quad \text{Eq G.12.5}$$

$$\rho_{DEHA,L} = (1000 \times M_{DEHA}) \frac{C_1}{C_2^X} \quad \text{Avec : } X = 1 + \left(1 - \frac{T}{C_3}\right)^{C_4} \quad \text{Eq G.12.6}$$

Les différentes constantes sont regroupées dans le tableau suivant :

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	F
DEHA	0,20972	0,26425	845	0,37666	–	–	–
PCE	3,2573	5,1747	3,3719	0	0,32116	630,25	3

Les masses volumiques calculées à partir des relations G.12.5 et G.12.6 sont exprimées en kg/m^3 .

G.12.3. Calcul des masses molaires de la phase liquide et vapeur

Les masses molaires de la phase liquide et de la phase vapeur, notées respectivement par M_L et M_V , sont déterminées grâce aux relations suivantes:

$$M_L = x_B M_{PCE} + (1 - x_B) M_{DEHA} \quad \text{Eq G.12.7}$$

$$M_V = y_D M_{PCE} + (1 - y_D) M_{DEHA} \quad \text{Eq G.12.8}$$

Annexe G.13. Dimensionnement de la chambre *flash*

Équilibre liquide-vapeur				Débits molaires			Compositions						Pertes
P (mbar)	T (°C)	x_B	y_D	L (mol/s)	D (mol/s)	B (mol/s)	x_E	Y_E	y_E	y_S	y_S/y_Snorme	x_S	Pertes (g/Nm ³ d'air)
3,6	93	0,021	1	0,96	0,0246	0,934	0,020	2,50E-03	2,49E-03	5,09E-04	27,23	4,61E-02	0,00
3,6	93	0,021	1	0,96	0,0069	0,951	0,021	1,00E-03	9,99E-04	4,42E-04	23,64	2,81E-02	0,00
3,6	93	0,021	1	0,96	0,0022	0,956	0,021	6,00E-04	6,00E-04	4,24E-04	22,68	2,32E-02	0,00
3,6	93	0,021	1	0,96	0,0010	0,957	0,021	5,00E-04	5,00E-04	4,20E-04	22,44	2,20E-02	0,00

Caractéristiques de la vapeur et du liquide				Caractéristiques et dimensions de la chambre <i>flash</i>							
ρ_V (kg/m ³)	M_V (kg/mol)	ρ_L (kg/m ³)	M_L (kg/mol)	F_{lv}	K_{flash}	u_t (m/s)	u_A (m/s)	A_C (cm ²)	D_f (cm)	$H_f (= 5xD_f)$ (cm)	
0,0196	0,1658	875	0,37	0,4	0,28	59,1	8,9	35,2	6,7	33,5	
0,0196	0,1658	875	0,37	1,4	0,11	23,4	3,5	25,0	5,6	28,2	
0,0196	0,1658	875	0,37	4,6	0,03	5,7	0,9	32,3	6,4	32,1	
0,0196	0,1658	875	0,37	10,1	0,01	1,5	0,2	57,0	8,5	42,6	

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pierre LE CLOIREC, Professeur, ENSC, Rennes

Monsieur Laurent PRAT, Professeur, INPT, ENSIACET, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame MHIRI Neïla

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructurée avec la
distillation pour le traitement d'air chargé par un Composé Organique Volatil"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 10 juin 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur le développement d'un procédé industriel propre constitué par un couplage absorption-distillation, destiné aux traitements d'effluents gazeux chargés par un Composé Organique Volatil (COV). L'absorption est effectuée dans un microabsorbeur à film tombant. La première étape de ce travail consiste à caractériser le transfert de matière dans cet appareil, lors de l'absorption gaz/liquide du Perchloroéthylène (PCE) par le Di(2-EthylHexyl)Adipate (DEHA). Les expériences ont montré la faisabilité et l'intérêt de cette opération dans un micro-contacteur. En effet, les efficacités d'épuration obtenues sont comparables à celles des procédés classiques (jusqu'à 97%) et les quantités de solvant d'absorption utilisées sont très faibles. Une étude paramétrique a révélé une intensification significative du transfert de matière, côté gaz, et un gain en compacité, à la suite de la minimisation de l'épaisseur de la veine de gaz (2mm) et du débit de la phase gazeuse. Cette étude a également montré la limite du microabsorbeur à traiter de grands débits de gaz avec de bonnes efficacités, causée par la faible influence qu'exerce la vitesse du gaz sur le coefficient de transfert de matière. Ce comportement a été expliqué, grâce à des simulations en 2D, par une dispersion importante des profils de concentration indiquant une limitation diffusionnelle. Cette dernière provient essentiellement du régime laminaire lisse et de la petite taille caractérisant ce type de micro-procédé. Pour s'affranchir de cette limitation, la turbulence doit être favorisée dans le gaz. La deuxième étape de ce travail concerne l'extrapolation du microabsorbeur de laboratoire à l'échelle industrielle des PME/PMI, basée sur le concept du *numbering-up*. À l'issue des calculs, un absorbeur microstructuré efficace (95%), et compact (surface occupée $\approx 0,5\text{m}^2$) a été développé. Pour rentabiliser son fonctionnement, un recyclage par distillation *flash* du solvant d'absorption a été étudié. Les résultats obtenus ouvrent la voie sur une technique d'épuration prometteuse, qui nécessite néanmoins une validation théorique et expérimentale du couplage absorbeur-distillateur.

Mots clés : COV, Absorption gaz/liquide, Microabsorbeur à Film Tombant, *Numbering-up*.

ABSTRACT

This project focuses on the development of an industrial process, in which a coupled absorption/distillation unit is developed to treat gaseous effluents contaminated by a Volatile Organic Compound (VOC). Absorption is performed in a falling film microabsorber. The first stage of this work consists in characterizing the mass transfer in this device. The gas/liquid absorption of Perchloroethylene (PCE) by Di (2-EthylHexyl) Adipate (DEHA) is used as test case. Experiments showed the feasibility and the benefit of this separation process operated in a micro-contactor. Indeed, the purification efficiencies obtained are comparable to those of conventional processes (97%). Moreover, the required absorption solvent quantities are very low. A parametric study revealed significant mass transfer intensification on gas side and a gain in compactness due to the minimization of gas cavity thickness (2mm) and gas flowrate. This study also showed the limits of microabsorbers to handle large gas flowrates with good efficiencies, due to a low influence of gas velocity on the mass transfer coefficient. This behaviour was explained, thanks to 2D simulations, by a significant dispersion of concentration profiles, which indicates a diffusion limitation. The latter comes mainly from smooth laminar flow and the small size, a typical characteristic of micro-processes. To overcome this limitation, turbulence should be promoted in the gas.

The second stage of this work concerns the microabsorber extrapolation from laboratory scale to industrial SMEs, based on the numbering-up concept. Calculations predict high throughputs with a microstructured absorber of competitive efficiency (95%) and high compactness (area occupied $\approx 0.5\text{ m}^2$). For profitable operation, solvent absorption recycling by a flash distillation is studied. The results lead to a promising treatment technique, which still requires a theoretical and experimental validation of the coupled absorber-distiller unit.

Keywords: VOC, Gas/liquid absorption, Falling Film Microabsorber, Numbering-up.