



**HAL**  
open science

# Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques

Guillaume Charles

► **To cite this version:**

Guillaume Charles. Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL012N . tel-01748878

**HAL Id: tel-01748878**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748878v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Ecole doctorale RP2E  
*Ressources, Procédés, Produits et Environnement*

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), UPR 3349 CNRS-INPL

## ***THESE***

*Présentée en vue de l'obtention du grade de*

**DOCTEUR DE L'INPL**

*Spécialité : Génie des Procédés et des Produits*

---

# **Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques**

---

Par

**Guillaume CHARLES**  
Ingénieur ENSIC

Soutenue publiquement le 25 Février 2011

### *Membres du Jury*

Rapporteurs :	Mme Sylvie BEGIN-COLIN
	Mme Lingai LUO
Examineurs :	Mr Laurent FALK
	Mr Serge CORBEL
Invités	Mr Thibault ROQUES-CARMES
	Mr Orfan ZAHRAA



## Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP- UPR 3349) du CNRS à Nancy dirigé par Gabriel WILD que je tiens tout d'abord à remercier pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont également à la Région de Lorraine pour le cofinancement de la thèse, Serge CORBEL et Gabriel WILD pour l'aide financière.

Je remercie Serge CORBEL, Thibault ROQUES-CARMES et Orfan ZAHRAA pour m'avoir encadré au cours de ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Mesdames Sylvie BEGIN-COLIN, Professeur (IPCMS, Université de Strasbourg) et Lingai LUO, Professeur (LOCIE, Université de Savoie) d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Laurent FALK pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que pour son aide dans la recherche. Je remercie aussi Jean-Marc COMMENGE pour son aide sur la caractérisation des microréacteurs et Ghislain GENIN pour son aide en simulation numérique.

Je remercie Hervé Le GALL et les membres de l'Atelier du laboratoire, Pascal, Yann ..., pour leur aide dans la fabrication et la réalisation des montages de microréacteurs.

Je tiens à associer à mes remerciements tous les chercheurs et enseignants-chercheurs du laboratoire et je ne saurais oublier de remercier tout le personnel technique et administratif du laboratoire. Que les thésards qui ont contribué, chacun à leur manière, à créer une ambiance amicale, soient ici remerciés. Je remercie Mehdi et Nidhal, Jessica et les stagiaires de photocatalyse pour m'avoir aidé à mener certaines de mes expériences.

Enfin, je remercie surtout ma famille de m'avoir soutenu et aidé tout au long de cette thèse.

# Sommaire

Nomenclature.....	1
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>5</b>
<b>Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Introduction aux techniques d'oxydation avancée .....</b>	<b>13</b>
1.1. Photolyse du peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	13
1.2. Procédés de Fenton et de Photo-Fenton .....	13
1.3. Ozonation, couplage avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et irradiation UV de l'ozone .....	14
<b>2. Photocatalyse.....</b>	<b>14</b>
2.1. Généralités, mécanisme réactionnel simplifié.....	15
2.2. Adsorption et réaction à la surface du catalyseur.....	16
2.3. Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	18
2.4. Paramètres influençant la photocatalyse .....	21
2.5. Catalyse hétérogène.....	23
2.6. Exemples de réactions photocatalytiques.....	28
<b>3. Réacteurs photocatalytiques .....</b>	<b>31</b>
3.1. Sources d'irradiation .....	32
3.2. Réacteurs tubulaires/annulaires.....	33
3.3. Réacteurs à disques rotatifs .....	34
3.4. Réacteurs solaires .....	35
3.5. Réacteurs à film ruisselant .....	36
3.6. Supports photocatalytiques en photopolymère .....	38
3.7. Microréacteurs.....	39
<b>4. Prototypage rapide .....</b>	<b>43</b>
4.1. Elaboration du modèle 3D.....	44
4.2. Procédé de stéréolithographie .....	45
4.3. Micro-stéréolithographie .....	47
4.4. Autres procédés .....	48
<b>5. Conclusion de l'étude bibliographique .....</b>	<b>50</b>
<b>Partie II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>51</b>
<b>1. Réactifs chimiques utilisés .....</b>	<b>53</b>
<b>2. Technique d'analyse .....</b>	<b>53</b>
<b>3. Montage expérimental pour la photodégradation .....</b>	<b>54</b>
<b>4. Fabrication du réacteur .....</b>	<b>56</b>
4.1. Stéréolithographie .....	56
4.2. Usinage mécanique de précision .....	57
4.3. Imprégnation du canal.....	58
4.4. Difficultés de fabrication du réacteur.....	60
<b>5. Caractérisation de l'hydrodynamique.....</b>	<b>61</b>
5.1. Distribution des temps de séjour (DTS).....	61
5.2. Simulation numérique .....	66
<b>6. Conclusion des techniques expérimentales.....</b>	<b>69</b>
<b>7. Annexes de la partie II .....</b>	<b>70</b>
7.1. Technique d'analyse.....	70
7.2. Spectre d'émission des lampes UV .....	71
7.3. Profilométrie laser .....	72

7.4. Mesure d'angle de contact de suspension aqueuse de TiO <sub>2</sub> sur solide .....	73
<b>Partie III : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION.....</b>	<b>75</b>
<b>1. Résultats expérimentaux et interprétation.....</b>	<b>77</b>
1.1. Etude du régime transitoire et photocatalyse .....	78
1.2. Influence du débit et de la concentration d'entrée .....	81
1.3. Influences de paramètres géométriques .....	83
1.4. Effet de l'intensité lumineuse.....	90
1.5. Influence du support du catalyseur.....	91
<b>2. Modélisation globale de la réaction de dégradation .....</b>	<b>93</b>
2.1. Modèle du réacteur piston parfait.....	93
2.2. Modèle d'un réacteur piston non idéal.....	100
<b>3. Conclusion de l'étude expérimentale et de la modélisation .....</b>	<b>120</b>
<b>4. Annexes de la partie III.....</b>	<b>121</b>
4.1. Taux de conversion calculé par le modèle RPP .....	121
4.2. Modèle du réacteur à dispersion axiale et transfert de matière .....	122
<b>PARTIE IV : SIMULATION EXTRAPOLATION .....</b>	<b>137</b>
<b>1. Simulation de la dégradation de l'acide salicylique dans un réacteur monocanal</b>	<b>140</b>
1.1. Taux de conversion en fonction du débit dans R1 et R2.....	140
1.2. Concentration en acide salicylique et vitesse de la réaction .....	141
1.3. Taux de conversion en fonction de la longueur du canal dans des réacteurs de type R1 et R2.....	143
<b>2. Conception de réacteurs multicanaux .....</b>	<b>146</b>
2.1. Réacteurs plans.....	146
2.2. Réacteur annulaire.....	151
<b>3. Fonctionnement en batch .....</b>	<b>155</b>
3.1. Description du montage .....	155
3.2. Simulation de la dégradation dans R1 et R2 .....	157
<b>4. Conclusion de la simulation et de l'extrapolation.....</b>	<b>158</b>
<b>5. Annexes de la Partie IV .....</b>	<b>160</b>
5.1. Perte de charge par frottement dans un canal.....	160
5.2. Comparaison entre un réacteur multicanaux et un réacteur monocanal de même volume	162
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>165</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>171</b>

# Nomenclature

## Alphabet Latin

A : rapport entre concentrations dans le fluide et concentration à la surface du catalyseur ;  
absorbance de la lumière  
a : aire spécifique ( $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ )  
ads : adsorbé  
BV, BC : bandes de conduction et de valence  
B : constante du coefficient de frottement  $C_f$  en laminaire  
C : concentration massique ou molaire en soluté ( $\text{mg/L}$  ou  $\text{mmol/L}$ )  
 $C_S$  : concentration massique ou molaire en soluté à la surface d'un catalyseur ( $\text{mg/L}$  ou  $\text{mmol/L}$ )  
 $e, s_o$  : indice d'entrée et de sortie  
 $C_0$  : concentration massique ou molaire en soluté initiale d'une solution avant dégradation photocatalytique ( $\text{mg/L}$  ou  $\text{mmol/L}$ )  
 $C_f$  : coefficient de frottement d'un fluide dans une conduite  
CAO : Conception Assistée par Ordinateur  
CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance  
d : diamètre (mm)  
 $d_h$  : diamètre hydraulique (mm)  
 $D_m$  : coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $D_A$  : coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce suivant l'axe d'un réacteur ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
DTS : Distribution des Temps de Séjour  
E : nombre de photons par seconde émis par une source lumineuse (Einstein/s)  
 $e^-, h^+$  : électrons, lacunes électroniques  
 $E(t_s)$  : distribution des temps de séjour  
e : épaisseur d'un film, d'une paroi (mm)  
F : flux massique ou molaire ( $\text{g/s}$  ou  $\text{mmol/s}$ )  
G : facteur géométrique  
I : intensité lumineuse reçue par une surface ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )  
 $I_0$  : intensité lumineuse incidente avant absorption par un milieu ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )  
h : profondeur d'un canal rectangulaire d'un réacteur (mm)  
 $k_{ads}$  : constante de vitesse d'adsorption d'un composé sur une surface ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_{des}$  : vitesse de désorption d'un composé d'une surface ( $\text{mmol/L/s}$ )  
 $k_D$  : constante de transfert de matière (m/s)  
 $k_d$  : constante de transfert de matière par l'aire spécifique ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_r$  : constante de vitesse du modèle de Langmuir-Hinshelwood ( $\text{mmol/L/s}$ )  
 $k_{r0}$  : coefficient de la relation liant  $k_r$  à I ( $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{s}/(\text{mW}/\text{cm}^2)^m$ )  
 $k_{rS}$  : constante de vitesse du modèle de Langmuir-Hinshelwood rapportée à la surface catalytique ( $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{s}$ )  
K : constante d'adsorption du modèle de Langmuir ( $\text{L}/\text{mmol}$ )  
l : largeur d'un canal rectangulaire d'un réacteur (mm)  
L : longueur d'un canal rectangulaire d'un réacteur (mm)  
 $L_d$  : distance entre un point et la surface externe d'une lampe (mm)  
 $L_{dev,lam}$  : longueur de développement laminaire (mm)  
 $L_m$  : longueur d'une structure multicanaux (mm)  
 $l_m$  : largeur d'une structure multicanaux (mm)



$l_a$  : longueur du chemin suivi par la lumière à travers un milieu (cm)  
 $l_c$  : dimension caractéristique (m)  
 $m$  : puissance de variation de  $k_r$  avec  $I$   
 $N$  : nombre de canaux d'un réacteur multicanaux  
 $N_D$  : densité de flux de matière (mg/L/s ou mmol/L/s)  
 $NUT$  : Nombre d'Unité de Tranfert  
 $Pe$  : nombre de Peclet  
 $\overline{Po}$  : nombre de Poiseuil  
 $P$  : pression (Pa)  
 $\Delta P$  : perte de pression (Pa)  
 $p$  : périmètre (mm)  
 $p_m$  : périmètre mouillé d'une conduite (mm)  
 $Q$  : débit volumique (mL/h)  
 $r$  : vitesse volumique (mmol/L/s)  
 $r_s$  : vitesse surfacique (mmol/m<sup>2</sup>/s)  
 $r_a$  : vitesse du modèle de Langmuir-Hinshelwood (mmol/L/s)  
 $r_D$  : vitesse de transfert de matière (mmol/L/s)  
 $r_{ads}$  : vitesse d'adsorption d'un composé sur une surface (mmol/L/s)  
 $r_{des}$  : vitesse de désorption d'un composé d'une surface (mmol/L/s)  
 $R$  : rayon (mm)  
 $R_L$  : rayon d'une lampe UV (mm)  
 $Re$  : nombre de Reynolds  
 $Sc$  : nombre de Schmidt  
 $Sh$  : nombre de Sherwood  
 $S_c$  : surface catalytique (m<sup>2</sup>)  
 $t_s$  : temps de séjour (s)  
 $t_D$  : temps de diffusion (s)  
 $u$  : vitesse d'un fluide (cm/s)  
 $V$  : volume (L)  
 $x$  : distance suivant la longueur de l'axe d'une lampe ou d'un réacteur  
 $X$  : taux de conversion ou fraction dégradée  
 $z$  : distance entre un point et la surface externe d'une lampe (mm)

## Alphabet Grecque

$\alpha$  : coefficient d'absorption de la lumière (m<sup>-1</sup>) ; rapport entre la largeur et la profondeur d'un canal  
 $\beta$  : coefficient  
 $\Delta$  : opérateur différentiel  
 $\varepsilon$  : coefficient  
 $\zeta, \varphi$  : coefficients mathématiques  
 $\theta$  : taux de recouvrement des sites d'adsorption d'une surface par des composés ; angle de contact (°)  
 $\lambda$  : longueur d'onde (nm)  
 $\kappa$  : surface spécifique de catalyseur illuminée (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)  
 $\phi$  : rendement quantique  
 $\rho$  : masse volumique d'un fluide (kg/m<sup>3</sup>)  
 $\mu$  : viscosité dynamique d'un fluide (Pa.s)  
 $\mu_n$  : moment mathématique d'ordre  $n$

$\tau$  : temps de passage d'un fluide dans un réacteur (s)

$\tau_{op}$  : temps caractéristique d'une opération (s)

$\sigma$  : charge électronique de surface, variance d'une distribution mathématique

$\Omega$  : section de passage d'une conduite ( $\text{mm}^2$ )

## **Symboles mathématiques**

$\nabla$  : opérateur vectoriel de différentiation



# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

Le volume d'eau sur Terre s'élève à  $1,34 \times 10^{18} \text{ m}^3$ , mais il apparaît qu'environ 97% des ressources totales en eau sont salées. L'eau douce, soit 3%, se répartit principalement entre les glaces pour 2,1% (dont 90% en Antarctique) et les nappes phréatiques pour 0,9%. L'eau sous forme de gaz est la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère qui représente seulement 0.005% de la quantité totale d'eau sur terre. L'eau des fleuves et rivières représente 1 millionième des ressources totales en eau.

A l'heure actuelle même l'eau douce est de plus en plus contaminée par divers polluants, sa qualité est de plus en plus détériorée. Les sources de pollution sont diverses : industries, agriculture intensive, transport, déchets domestiques, produits de santé, déchets urbains, pollution aérienne soluble dans l'eau, etc.

La pollution peut être soluble ou non (matières en suspensions, huiles ...). Les grandes catégories de pollution soluble de l'eau sont représentées par : des polluants minéraux (métaux, composés phosphorés), des polluants biologiques et des polluants organiques (engrais, pesticides, herbicides, colorants, détergents, produits pétroliers, substances pharmaceutiques ...).

Il existe différents procédés de traitement d'une eau usée, suivant les propriétés de la pollution. La Figure 1 (Boeglin, Techniques de l'Ingénieur) illustre les différents procédés de traitement suivant la nature de la pollution.

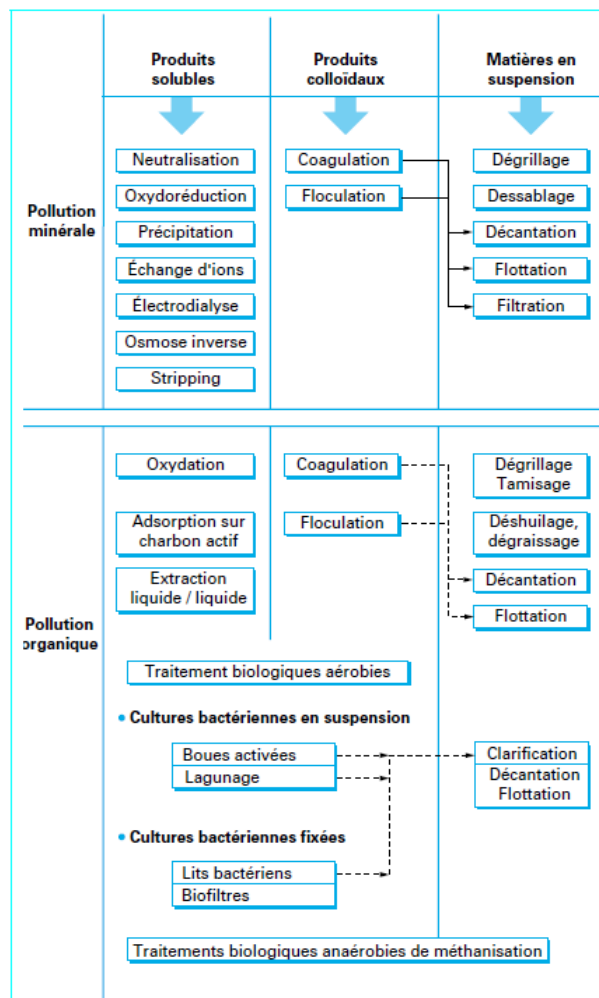


Figure 1 : Procédés de traitement de la pollution de l'eau (Boeglin, Techniques de l'Ingénieur).

## Introduction générale

Les procédés de traitement dans les stations d'épuration ne permettent pas toujours d'éliminer toute la pollution et l'on retrouve des traces de polluants dans les eaux en sortie des stations. L'exemple caractéristique est la présence de substances pharmaceutiques (Haguenoer, 2008) qui peuvent avoir un impact sur les organismes vivants. On peut même retrouver ces substances dans les eaux pour la consommation humaine (Castiglioni et al., 2005 ; Delgado Zambrano et Albasi, 2009). La quantité d'une substance pharmaceutique absorbée en 70 ans par un être humain restera inférieure à celle d'une dose médicale, mais on ignore les effets sur la santé humaine que peut avoir la consommation chronique en très faible quantité d'une de ces substances (problème des faibles doses). Ces substances peuvent aussi avoir des effets synergiques non connus.

Afin d'éliminer cette pollution résiduelle, fortement diluée (à l'état de traces), il est nécessaire d'appliquer à l'eau des traitements poussés et faire de la finition haute performance (Gilles, Techniques de l'Ingénieur). Parmi les techniques envisageables pour la destruction de cette pollution résiduelle se trouvent les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA). Parmi celles-ci on peut citer : ozonation, utilisation du peroxyde d'hydrogène, des UV, procédé Fenton ou Photo Fenton, photocatalyse ou un couplage de ces différentes techniques.

La photocatalyse minéralise les molécules organiques qui s'adsorbent à la surface d'un semi-conducteur soumis à un rayonnement UV. Elle est également applicable au traitement de l'air car elle se révèle parfois (Faure et al., 2009) efficace dans la destruction des Composés Organiques Volatils (COV) (Vincent et al., 2007 ; Queffeuilou et al., 2010).

Il est possible d'utiliser le catalyseur directement sous forme de poudre, en suspension, mais ceci nécessite une étape supplémentaire de séparation des particules. Pour s'en affranchir, le catalyseur peut être déposé sur un support. L'accès du polluant au catalyseur est alors plus restreint et d'autre part la surface catalytique est réduite. Afin d'améliorer l'accès du polluant au catalyseur et d'augmenter la surface catalytique par rapport au volume, il peut sembler judicieux de réduire les dimensions des réacteurs.

Les microréacteurs présentent un très grand rapport entre la surface catalytique et le volume réactionnel. Ils semblent donc attractifs pour intensifier la réaction de dépollution.

Dans ce contexte, la contribution que nous voulons apporter concerne la conception de réacteurs photocatalytiques plutôt que l'étude mécanistique de la photodégradation d'un polluant particulier, avec comme objectif global le dimensionnement de procédés de traitement de l'eau. Il s'agit de concevoir et fabriquer par stéréolithographie des réacteurs photocatalytiques ayant pour principale caractéristique une taille proche de celle des microréacteurs. Nous souhaitons par ailleurs évaluer l'influence du transfert de matière sur l'efficacité photocatalytique.

Dans la première partie nous commencerons par présenter les différentes techniques d'oxydation avancées, dont celle de photocatalyse. Puis nous détaillerons les paramètres importants qui interviennent dans la réaction de photodégradation. Nous présenterons différents montages expérimentaux mettant en œuvre des réacteurs photocatalytiques. Enfin, différentes techniques de fabrication de réacteurs seront présentées, en particulier la stéréolithographie.

Dans une seconde partie, nous présenterons le montage expérimental avec les caractéristiques des microréacteurs, ainsi que les moyens analytiques permettant le suivi de la

## Introduction générale

réaction. Une attention particulière sera mise sur la caractérisation de l'hydrodynamique dans les réacteurs.

Dans la troisième partie nous présenterons les résultats expérimentaux de dégradation de l'acide salicylique. Nous avons fait varier les paramètres suivant : débit de liquide, concentration d'acide salicylique, intensité d'irradiation et nature du support du catalyseur. De plus nous regarderons l'influence de la géométrie des réacteurs sur l'efficacité de dégradation.

Nous proposerons un modèle permettant de prévoir la dégradation de l'acide salicylique en fonction des différents paramètres précédents. Ce modèle sera établi à partir du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood tenant compte des phénomènes de transfert de matière dans le réacteur. Pour cela nous avons testé plusieurs corrélations du nombre de Sherwood caractérisant les transferts de matière dans le réacteur. L'ajustement entre valeurs expérimentales et valeurs calculées par le modèle permet de déterminer les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Dans la dernière partie, nous utiliserons le modèle proposé dans la troisième partie pour simuler la dégradation de l'acide salicylique dans différentes configurations de réacteurs et pour des paramètres de fonctionnement plus larges.





**Partie I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



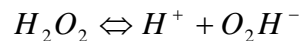
## 1. Introduction aux techniques d'oxydation avancée

Le principe de l'oxydation avancée est d'exciter une substance permettant l'attaque et la dégradation en milieu oxygéné de composés organiques, notamment via la génération d'un agent intermédiaire, le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ . Le radical hydroxyle est un puissant agent d'oxydation. Nous allons présenter brièvement quelques unes des techniques qui permettent de générer le radical  $\text{OH}^\bullet$ . Ensuite, nous présenterons plus en détails la photocatalyse et les techniques de fabrication des microréacteurs.

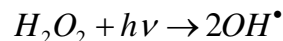
### 1.1. Photolyse du peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$

Le peroxyde d'hydrogène est obtenu par une hydrogénation catalytique suivie d'une oxydation d'une solution d'alkylantraquinone (Duperon, Techniques de l'ingénieur). Le peroxyde d'hydrogène est extrait de la solution par rinçage à l'eau pure puis concentré par différentes opérations de séparation.

Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se décomposer dans l'eau suivant :



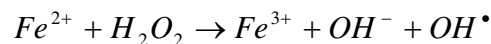
Soumis à une irradiation UV de longueur d'onde inférieure à 365 nm (Guittonneau et al., 1988), le peroxyde d'hydrogène se décompose en deux radicaux hydroxyles :



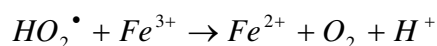
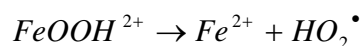
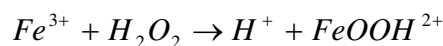
La production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la présence de consommateurs de radicaux. Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique.

### 1.2. Procédés de Fenton et de Photo-Fenton

Le procédé de Fenton (Fenton, 1894) génère un radical hydroxyle par la réaction suivante :

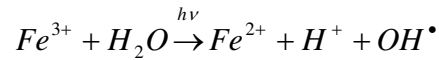


A pH inférieur à 3, le  $\text{Fe}^{2+}$  peut être régénéré :



Ce procédé a pour désavantage la génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du pH.

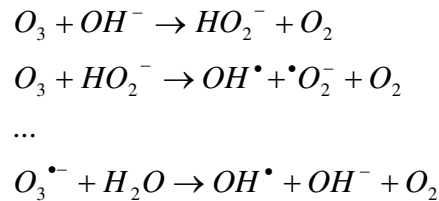
Le procédé photo-fenton met en œuvre l'irradiation par les UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) de complexes formés avec  $\text{Fe}^{3+}$  et mène à une nouvelle réaction générant un radical hydroxyle et catalyse la réaction de Fenton (Fdil et al., 2003) :



Le procédé Electro-Fenton (Zawlotzki Guivarch, 2004) consiste à générer par l'électrochimie (sur anode et cathode)  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

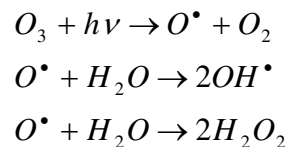
### 1.3. Ozonation, couplage avec $\text{H}_2\text{O}_2$ et irradiation UV de l'ozone

L'ozone est un oxydant thermique spontané (ozonolyse). Il se décompose rapidement dans l'eau. A pH inférieur à 9, il réalise une attaque directe électrophile. A pH supérieur à 9, une succession de réactions génère des espèces radicalaires, notamment le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ . Par exemple (Hernandez et al., 2002) :



En présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , les ions  $\text{O}_2\text{H}^-$  peuvent jouer le même rôle d'amorceurs que les ions  $\text{OH}^-$  et l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélérera la décomposition de l'ozone.

Soumis à des UV, l'ozone se décompose suivant le mécanisme :



L'inconvénient de l'utilisation de l'ozone est sa toxicité, une limitation par le processus de dissolution de l'ozone dans l'eau, la nécessité d'un réacteur de destruction de l'ozone non consommé. Par ailleurs, le réacteur d'ozonation doit être constitué de matériaux résistants à la corrosion générée par  $\text{O}_3$ .

## 2. Photocatalyse

L'ensemble des techniques précédentes permet de fabriquer des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Elles présentent cependant des inconvénients : utilisation de réactifs, production de résidus, forte consommation d'énergie. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique générant des  $\text{OH}^\bullet$  à partir de la lumière et d'un matériau non consommé.

Cette partie présente quelques aspects fondamentaux de la photocatalyse. Nous décrirons le phénomène de photocatalyse ainsi que des paramètres pouvant influencer l'efficacité photocatalytique, puis nous donnerons quelques exemples de mise en œuvre du procédé de photocatalyse à travers des réacteurs photocatalytiques.

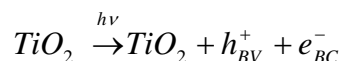
## 2.1. Généralités, mécanisme réactionnel simplifié

La photocatalyse hétérogène apparaît depuis plusieurs années comme un procédé de détoxification de l'eau et de l'air. Elle permet en principe l'élimination de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les : engrais, pesticides, colorants, solvants, composés organiques volatils (COV) ... en les dégradant en espèces minérales non toxiques (si la minéralisation est totale).

Pour une meilleure compréhension du phénomène il est utile de rappeler que dans l'architecture électronique d'un matériau conducteur, la bande la plus élevée en énergie est partiellement remplie, ce qui permet la mobilité des charges électriques et donc la conduction électrique. C'est la « Bande de conduction » (BC). Dans un isolant électrique la bande de conduction est vide et la bande sous-jacente est la Bande de Valence (BV) dont les électrons assurent la cohésion du cristal mais ne sont pas mobiles. La bande sans niveau ou Bande Interdite est trop large pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence BV à la bande conduction BC par simple activation thermique.

Les catalyseurs utilisés en photocatalyse sont des oxydes semi-conducteurs. Il s'agit d'isolants dont la « bande interdite » est suffisamment faible pour qu'une excitation d'origine thermique ou photonique permette à un petit nombre d'électrons de passer de la « bande de valence » à la « bande de conduction » (cf. Figure 2 à gauche). Cette particularité propre aux semi-conducteurs permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique.

Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse, il absorbe les photons qui ont une énergie au moins égale à celle de la bande interdite. Des électrons arrivent alors à s'échapper de la bande de valence et à passer dans la bande de conduction (électrons  $e^-_{BC}$ ) créant par la même des trous positifs dans la bande de valence (les lacunes  $h^+_{BV}$ ). Le catalyseur, par exemple du dioxyde de Titane, possède alors des sites d'oxydation ( $h^+_{BV}$ ) et des sites de réduction ( $e^-_{BC}$ ), c'est un système redox.

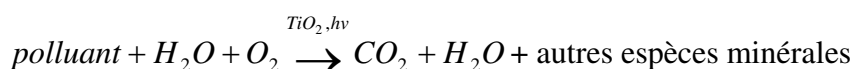


L'oxyde semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le  $TiO_2$ . Il est en effet le plus efficace, le plus stable, bon marché et non toxique (sauf sous forme nanoparticulaire). Les formes cristallographiques actives du  $TiO_2$  (l'anatase, le rutile) absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 411 nm (Hermann, 1999).

Si elles ne se recombinent pas, ces deux espèces photogénérées ( $e^-_{cb}, h^+_{vb}$ ) peuvent migrer vers la surface du catalyseur et agir comme réducteur ou comme oxydant.

La Figure 2 illustre le principe de la photocatalyse.

Ainsi l'élimination ultime d'un polluant par le  $TiO_2$  peut se résumer à



Les espèces adsorbées à la surface du catalyseur seront oxydées par le radical  $OH^\bullet$ .

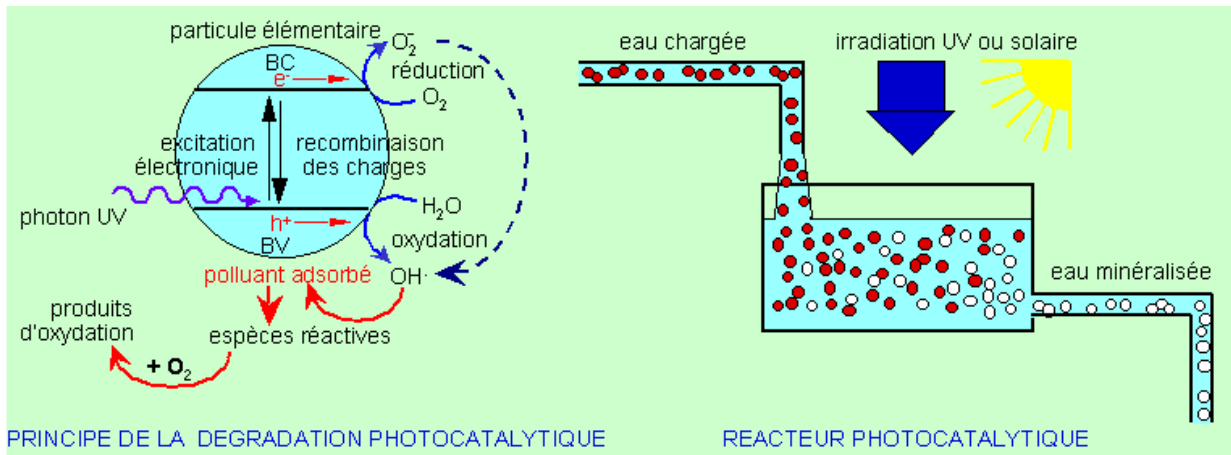
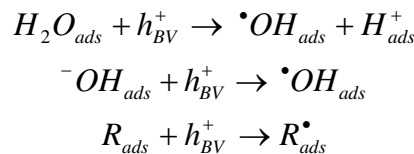


Figure 2: Principe général de la photocatalyse.

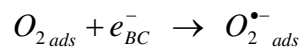
## 2.2. Adsorption et réaction à la surface du catalyseur

L'adsorption des espèces réactives se fait sur des sites d'adsorption à la surface du catalyseur. Suivant les espèces chimiques en présence, les sites d'adsorption potentiels peuvent être ou non les mêmes, donnant lieu à une compétition éventuelle pour l'adsorption. Cela peut être le cas entre l'eau et un polluant particulier, entre deux polluants.

Les réactions de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. Les lacunes  $h^+$ , présentes à l'intérieur de la structure cristalline, peuvent migrer vers sa surface et réagir avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les ions  $OH^-$  et les molécules organiques  $R$  suivant les mécanismes (le suffixe en indice ads désigne les espèces adsorbées à la surface du catalyseur) :

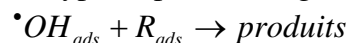


Les électrons  $e^-$  réagissent quant à eux avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène :



Les radicaux superoxyde peuvent réagir ensuite pour donner des radicaux  $OH^{\cdot}$ .

Les radicaux hydroxyle  $\cdot OH$  formés vont attaquer les liaisons carbone des molécules organiques adsorbées  $R_{ads}$  ce qui aboutira en phase ultime à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé.



Cependant d'autres réactions se produisent, amenant à la formation d'intermédiaires réactionnels voire de produits secondaires. Cela se traduit par une minéralisation incomplète du polluant à éliminer. Par exemple, les intermédiaires réactionnels de la réaction de dégradation du 4-chlorophénol dans de l'eau pure (milli-q), identifiés par Gorges et al. (2004) dans un microréacteur, sont le 4-chlorocatechol, l'hydroquinone et la benzoquinone.

Guinea et al. (2008) ont proposé un mécanisme de réaction de l'acide salicylique avec des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  formés par la réaction de Fenton (Figure 3). On peut penser qu'à priori ce mécanisme réactionnel sera assez similaire en photocatalyse.

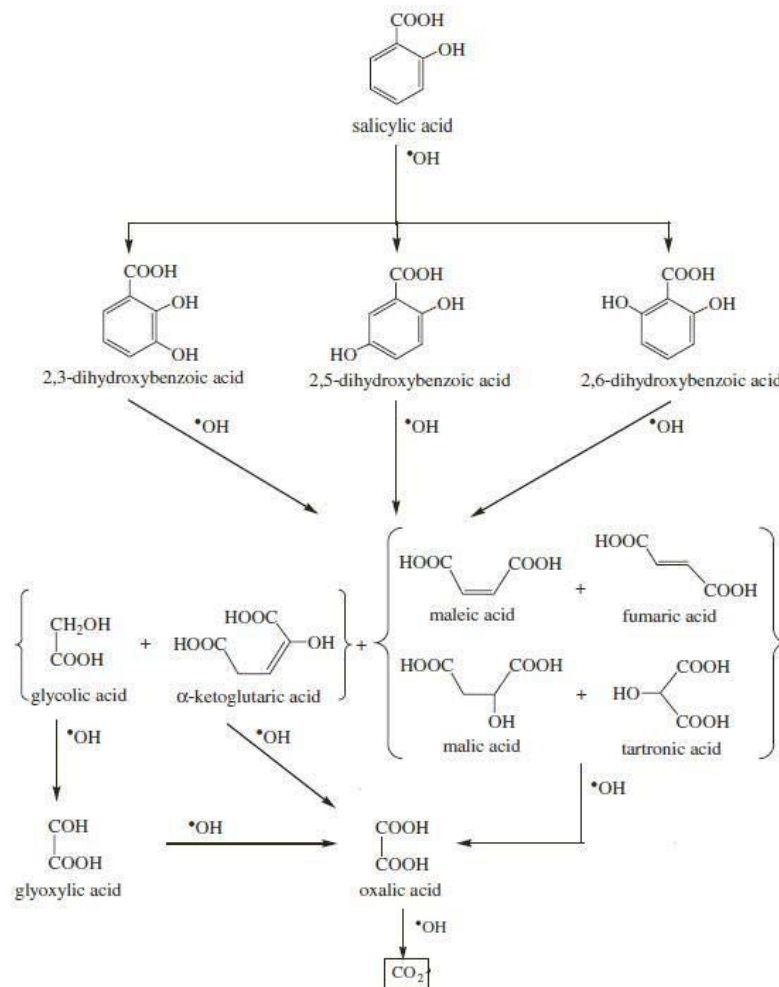
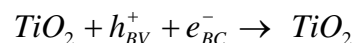


Figure 3 : Mécanisme de la réaction de l'acide salicylique avec les radicaux hydroxyle (Guinea et al., 2008).

Il est donc important de s'assurer que les produits secondaires ne soient pas plus toxiques que le polluant d'origine. Il est même plus important d'éviter de les former.

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, on assiste à une réaction de recombinaison lacune/électron dans ou à la surface du cristal très rapide, de l'ordre de la picoseconde (Hoffmann et al., 1995) :



Cette réaction peut être en compétition avec les réactions citées précédemment. Un grand nombre de ces lacunes/électrons se recombinent sans réagir avec les espèces adsorbées.



## 2.3. Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane étant le catalyseur le plus utilisé, nous allons donner quelques détails concernant ce semi-conducteur, et notamment les procédés pour le préparer.

Les minerais de titane sont relativement nombreux, mais l'exploitation industrielle porte principalement sur deux d'entre eux : le rutile et l'ilménite. Le rutile est la forme naturelle du dioxyde de titane (97 à 98,5 % de  $\text{TiO}_2$ ) auquel s'ajoutent diverses impuretés métalliques comme le fer ou le manganèse. Le rutile se trouve principalement aux États-Unis, en Australie, et en Norvège. L'ilménite est un mélange de titanate et d'oxydes de fer, il est donc impur (teneur maximale en Ti de 30 %), mais beaucoup plus répandu que le rutile. Les principaux gisements d'ilménite se trouvent en Russie, au Canada, en Inde, en Afrique, et en Amérique du Sud (Combres, Technique de l'Ingénieur)

La Figure 4 (Malato et al., 2009) illustre le spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$  (comparé au spectre du soleil). On voit que l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV mais qu'il est possible d'opérer la photocatalyse avec du  $\text{TiO}_2$  activé par de la lumière solaire.

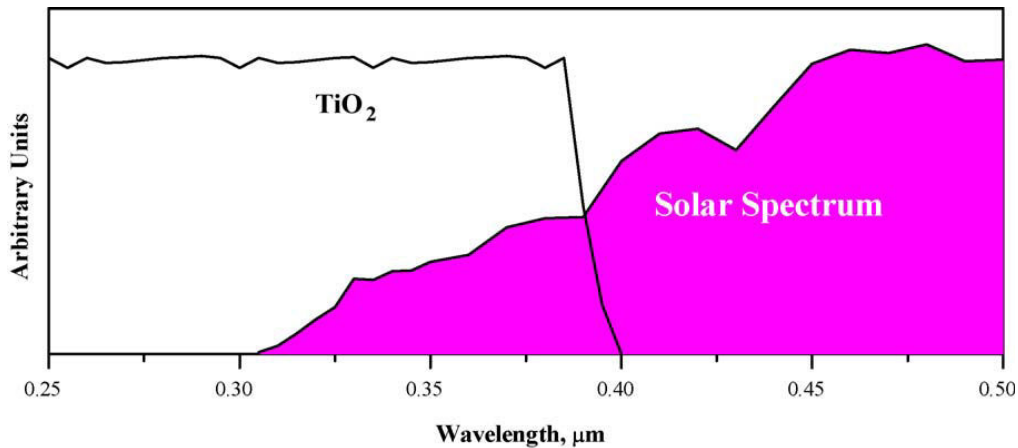


Figure 4 : spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$  comparé à celui du soleil (Malato et al., 2009).

### 2.3.1. Structure cristalline du $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallographiques : le rutile, l'anatase et le brookite.

Le rutile (Figure 5) est la forme la plus abondante (stable d'un point de vue thermodynamique) mais la forme anatase (Figure 5), métastable, est celle qui montre la plus grande activité photocatalytique.

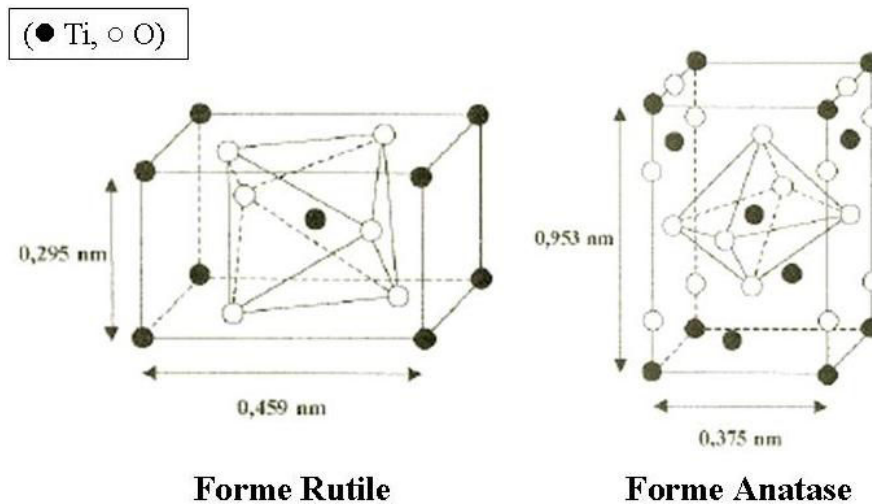


Figure 5 : Formes rutile et anatase du dioxyde de titane.

### 2.3.2. Préparation du $\text{TiO}_2$ sur support

Deux configurations basiques d'utilisation du dioxyde de titane sont le catalyseur mis en suspension (réacteurs « slurry ») et le catalyseur immobilisé sur support.

Dans le cas des réacteurs à catalyseur en suspension, les petites particules de catalyseur dispersées fournissent une grande aire spécifique (surface des particules / volume des particules) pour la réaction. Cependant une grande partie de cette aire sera inactive, surtout pour des réacteurs de grande dimension, car la profondeur de pénétration de la lumière est souvent limitée. L'augmentation de la charge catalytique peut avoir pour effet d'obstruer le passage de la lumière. Par ailleurs l'utilisation de réacteurs slurry nécessite une étape de séparation et de recyclage du catalyseur (Dijkstra et al., 2001).

Les réacteurs à catalyseur immobilisé permettent de s'affranchir de cette étape de séparation. Cependant leur surface spécifique est en général plus faible et des limitations de transfert de matière de la solution vers le catalyseur peuvent ralentir le processus réactionnel.

Divers procédés permettent de préparer et de fixer le catalyseur  $\text{TiO}_2$  sur un support. Le procédé le plus courant consiste à immerger le support plusieurs fois dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$ . Un film de  $\text{TiO}_2$  se dépose au fur et à mesure des imprégnations successives. L'adhésion du catalyseur sur le support est assurée par une étape de calcination aux alentours de  $500^\circ\text{C}$  (Zahraa et al., 2006).

D'autres procédés existent, on peut citer par exemple :

- Le procédé sol-gel qui consiste à mettre un précurseur de titane dans un alcool, par exemple de l'éthanol. Après hydrolyse de la solution, on obtient un polymère inorganique formant un gel qui est en fait un réseau d'atomes de titane reliés entre eux par des ponts oxygène. Le gel est ensuite déposé sur le support avant d'être séché et calciné à environ  $450^\circ\text{C}$  afin d'obtenir le  $\text{TiO}_2$  cristallin. Les précurseurs de titane les plus courants sont le tétraisopropoxyde de titane (TTIP), le tétraéthoxyde de titane (TEOT), la triéthanolamine de titane ou le tetra n-butoxyde de Titane (Takei et al., 2005 ; Youl Jung et Bin Park, 1999 ; Zahraa et al., 1999).

- Le dip-coating où le support est immergé puis remonté plusieurs fois à une vitesse constante dans une suspension colloïdale de  $\text{TiO}_2$ . Le dépôt est ensuite séché et calciné (Hu et Yuan, 2005).
- Le spray-coating où la solution de  $\text{TiO}_2$  est pulvérisée sur le support à l'aide d'une buse (Byrne et al., 1998).
- Le traitement hydrothermique qui consiste à obtenir un précipité de  $\text{TiO}_2$  en ajoutant de l'alcool (isopropanol) dans une solution aqueuse contenant un sel de titane ( $\text{TiOSO}_4$  ou  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ). La calcination à 150-250°C permet de récupérer la poudre de  $\text{TiO}_2$  (Kolen'ko et al., 2004).
- Le procédé CVD (chemical vapor deposition) est basé sur une série de réactions chimiques ( $\text{TiCl}_4 + \dots \rightarrow \dots \rightarrow \text{TiO}_2 + \dots$ ) dans une enceinte placée à haute température de l'ordre de 500°C à 1000°C (Byun et al., 2000 ; Ahn et al., 2003). L'avantage de ce procédé est que le dépôt est directement formé sur le support sans autre étape de traitement. Une méthode similaire est le MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) qui utilise des précurseurs organiques comme le TTIP. Ce procédé permet de travailler à des températures plus basses de l'ordre de 500°C (Kang et al., 2003).

Selon la méthode de préparation employée, la proportion relative des phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  peut varier (Dorion, 1996). En effet, la plupart de ces procédés nécessite une étape de recuit aux alentours de 500 °C afin de transformer les précurseurs de titane en  $\text{TiO}_2$ . Cette température correspond à peu près à la température de transformation de l'anatase en rutile.

Parmi les divers supports sur lesquels le  $\text{TiO}_2$  peut être déposé on trouve typiquement (De Lasa et al., 2005) : le charbon activé, des câbles de fibre optique, du verre, de la fibre de verre, de la laine de verre, des membranes, du sable de quartz, du gel de silice, des zéolites, de l'inox et du téflon.

Les procédés cités plus haut, faisant intervenir une étape à haute température, par exemple de calcination, ne sont pas applicables à tous les supports, comme des polymères.

Il est également possible de réaliser une couche intermédiaire entre la surface du support et le  $\text{TiO}_2$ , par exemple par dépôt de particules nanométriques sphériques de silice  $\text{SiO}_2$  (Nakamura et al., 2004). Il semblerait que ce procédé favorise l'accrochage du  $\text{TiO}_2$  sur le support.

Le  $\text{TiO}_2$  aussi peut être dopé afin d'améliorer la réaction photocatalytique. Takei et al. (2005) ont ajouté du platine au  $\text{TiO}_2$  à partir d'une solution d'acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) dans l'éthanol. La masse de Pt représente environ 0,2 % de celle du  $\text{TiO}_2$ . Matsushita et al. (2007, 2008) ont ajouté, sur du  $\text{TiO}_2$ , des particules de platine par photodéposition (irradiation avec une lampe à vapeur de mercure d'une solution d'acide chloroplatinique dans le méthanol).

Afin d'utiliser une gamme plus large du spectre solaire dans le domaine du visible, le  $\text{TiO}_2$  peut être dopé avec  $\text{WO}_3$  (Alatrache et al., 2009). Ce dopage rend la dégradation plus efficace qu'avec le  $\text{TiO}_2$  seul avec la lumière visible, mais pas avec les UV.

## 2.4. Paramètres influençant la photocatalyse

Nous allons aborder quelques paramètres ayant une influence sur la réaction photocatalytique ou sur les performances du procédé photocatalytique.

### 2.4.1. pH et Température

Le pH de la solution influence la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  et dans certains cas la charge du polluant (acide ou base faible). La charge de surface de  $\text{TiO}_2$  varie avec le pH. Pour le  $\text{TiO}_2$ , le point de charge nulle se situe autour de  $\text{pH} = 7$ . Pour un pH inférieur à 7, la charge de surface  $\sigma_0$  de  $\text{TiO}_2$  est positive. En fait la charge de surface influence principalement l'adsorption de polluant sur la surface. Il est évident que si le polluant et la surface portent la même charge, l'adsorption sera très faible (Roques-Carmes et al., 2002).

La température influence la cinétique (énergie d'activation  $E_a$ ) et l'équilibre d'adsorption via l'existence d'une chaleur d'adsorption ( $Q_a$ ) (Herrmann, 1999). Ce paramètre est très sensible pour des polluants gazeux. Cependant en phase liquide, l'effet de la température entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  reste toutefois très faible sur la vitesse de réaction.

### 2.4.2. Masse et surface catalytique

L'un des paramètres importants est la masse de catalyseur déposée sur le support catalytique. Herrmann (1999) et Malato et al. (2009) ont rapporté qu'en général la vitesse de dégradation croît avec la charge catalytique jusqu'à une valeur limite. Dans le cas où le catalyseur est déposé sur une surface, la charge catalytique est la masse de catalyseur rapportée à la surface imprégnée par le catalyseur ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).

Pour le  $\text{TiO}_2$ , cette charge seuil est d'environ de  $1,3 \text{ mg TiO}_2/\text{cm}^2$  (Herrmann, 1999). Une valeur assez proche a été trouvée par Ould-Mame et al. (2000) dans le cas de la dégradation de l'acide salicylique.

On conçoit qu'un réacteur présentant une grande surface imprégnée en catalyseur par rapport à son volume ( $\text{m}^2$  de catalyseur par  $\text{m}^3$  de réacteur) aura une masse de catalyseur plus importante qu'un réacteur présentant une plus faible surface imprégnée en catalyseur par rapport à son volume, à même volume et même charge catalytique. Cette surface imprégnée en catalyseur rapportée au volume du réacteur est appelée surface spécifique. Elle est un paramètre fondamental.

Une illumination uniforme du catalyseur n'est pas aisée. Certaines zones du catalyseur peuvent ne pas être illuminées, malgré une grande aire spécifique. Ray (1999) et Van Gerven et al. (2007) ont noté la surface spécifique effectivement irradiée  $\kappa (m_{\text{surface irradiée}}^2 \cdot m_{\text{reacteur}}^{-3})$ . Cette valeur sera d'autant plus élevée que la surface spécifique en catalyseur du réacteur sera grande et que la lumière pourra y avoir accès. La Figure 6 est un tableau (Van Gerven et al., 2007) donnant des valeurs de  $\kappa$  pour certains réacteurs. Le tableau montre que les catalyseurs en suspension (slurry) présentent des valeurs relativement élevées de  $\kappa$ . Dans le cas des réacteurs où le catalyseur est déposé sur un support, on peut remarquer que les microréacteurs présentent des valeurs élevées de  $\kappa$ .

Comparison of different photoreactor configurations

Photocatalytic Reactor	Catalyst coated surface per reaction liquide volume <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Reference
Slurry reactor <sup>b</sup>	2631 <sup>c</sup>	Mukherjee et Ray (1999)
	8500-170.000 <sup>d</sup>	Aguglaro et al. (1997)
	27 <sup>c-e</sup>	Mukherjee et Ray (1999)
	69 <sup>c-e</sup>	Ray et Beenackers (1998)
(Multi)annular/immersion reactor	133 <sup>c-e</sup>	Mukherjee et Ray (1999)
	170	Lim et Kim (2004)
	340	Imoberdorf et al. (2006)
	2667 <sup>c-e</sup>	Mukherjee et Ray (1999)
	46	Wang et Ku (2003)
	53	Wu et al. (2005)
Optical fiber/hollow tube reactor <sup>f</sup>	112	Danion et al. (2006)
	210	Peill et Hoffmann (1995)
	1087 <sup>c-e</sup>	Ray et Beenackers (1998)
	1920	Hostadler al. (1994)
Monolith reactor	2000 <sup>c-e</sup>	Mukherjee et Ray (1999)
	943	Sauer et Ollis (1994)
	1333 <sup>f</sup>	Lin et Valsaraj (2005)
Spinning disc reactor <sup>g</sup>	50-130	Dionysiou et al. (2000)
	20.000-66.000	DalGLISH et al. (1999)
	7300	Barthe et al. (2004)
Microreactor	12.000 <sup>c</sup>	Gorges et al. (2004)
	14.000 <sup>c</sup>	Matsushita et al. (2006)
	250.000 <sup>c</sup>	Takei et al. (2005)

<sup>a</sup>The catalyst coated surface does not take into account the catalyst specific surface

<sup>b</sup>The illuminated surface per volume ( $\kappa$ ) will be much lower than this value due to the small penetration of depth light

<sup>c</sup>This value is explicitly given in the reference, all other values are calculated by the authours of present article based on the data given on the reference

<sup>d</sup>The ratio of values is due to the variety of tested catalyst concentration in the slurry

<sup>e</sup>This value is explicitly equalled to the illuminadted surface per volume ( $\kappa$ ) in the reference

<sup>f</sup>The illuminated surface per volume ( $\kappa$ ) will lower than this value due to the progressive extinction of light along the fiber length

<sup>g</sup>The ratio of values is due to the varing film thickness of the reaction liquide as a funtion of the spinning velocity

**Figure 6 : Tableau de valeurs de  $\kappa$  (Van Gerven et al., 2007)**

### 2.4.3. Paramètres optiques

La vitesse de la réaction de dégradation d'un polluant est généralement proportionnelle au flux d'irradiation jusqu'à la valeur approximative de 25 mW/cm<sup>2</sup> à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse (Herrmann, 1999).

Mehrotra et al. (2005) ont cependant trouvé une variation de la vitesse de la réaction avec une puissance 0,89 de l'intensité lumineuse, pour une gamme d'intensité lumineuse de 5-20 mW/cm<sup>2</sup>, dans le cas de la dégradation de l'acide benzoïc.

Lorsque que l'on accroît l'intensité du rayonnement, on augmente également la densité d'électrons  $e_{cb}^-$  et de trous  $h_{vb}^+$  et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée. L'irradiation sera optimale dans le domaine où la vitesse de réaction est proportionnelle à l'intensité d'irradiation.

Certains auteurs caractérisent l'efficacité photonique par le rendement quantique  $\phi$ , défini par le rapport entre le nombre de moles de polluants dégradés par seconde  $r$  (vitesse de la réaction photocatalytique) rapporté au nombre de photons émis (en fait absorbés par le catalyseur) par seconde  $E$  (en Einstein par s, un Einstein étant une mole de photon) :

$$\phi = \frac{r}{E} \quad (1)$$

Il est à noter qu'il est difficile de connaître la lumière réellement absorbée par le catalyseur.

Dans la plupart des photo-réacteurs la lumière traverse des fluides et des murs transparents tels des parois en verre. Cette lumière peut être absorbée le long du trajet jusqu'au catalyseur par les différents milieux qu'elle traverse. Ceci est gouverné par la loi de Lambert-Beer (pour un faisceau parallèle) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha l_a \quad (2)$$

Où A est l'absorbance,  $I_0$  est l'intensité d'irradiation en Watt/m<sup>2</sup> avant absorption, I celle après absorption,  $l_a$  est la longueur du chemin suivi par la lumière à travers le milieu et  $\alpha$  est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés.

Plus l'épaisseur des parois et des films de fluide seront fines, plus la lumière incidente sera faiblement absorbée. Dans le cas d'un micro-réacteur, l'épaisseur du film de fluide sera fine.

## 2.5. Catalyse hétérogène

La réaction de photocatalyse s'apparente à une réaction de catalyse hétérogène.

Celle-ci implique l'adsorption d'au moins un des réactifs sur lequel a lieu la réaction proprement dite (Scacchi et al., 1996). Les réactifs en photocatalyse sont principalement l'eau, l'oxygène, les polluants et les espèces intermédiaires telles que les radicaux hydroxyle.

Il y a une étape physique de transfert de matière des espèces de la phase fluide vers la surface active du catalyseur. En catalyse hétérogène classique, les surfaces actives se situent généralement dans des pores du catalyseur.

Les étapes sont les suivantes (Figure 7) :

1. transport des réactifs de la phase fluide vers la surface du grain de catalyseur,
2. migration diffusionnelle des réactifs dans le pore du grain jusqu'à la surface catalytique
3. adsorption des réactifs,
4. réaction de surface ou superficielle,
5. désorption des produits de réaction,
6. migration diffusionnelle des produits dans le pore vers la surface du grain de catalyseur
7. transport des produits de la surface du grain de catalyseur vers la phase fluide.

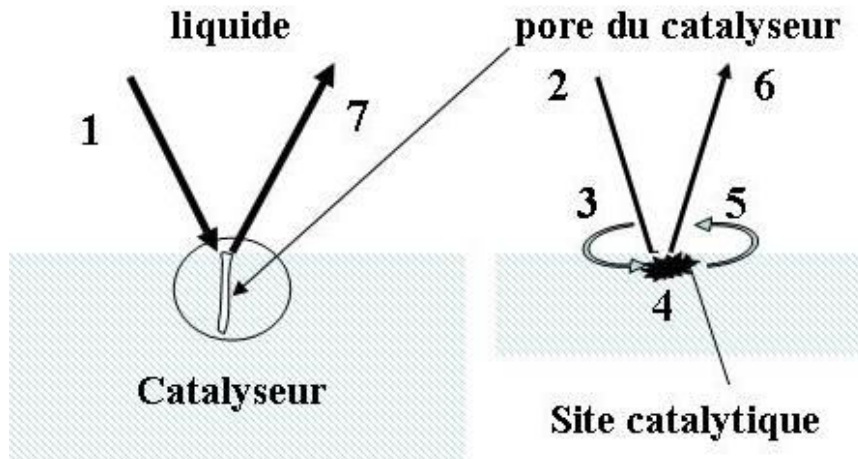


Figure 7 : Etapes de la photocatalyse.

L'ensemble de ces étapes détermine la cinétique de la réaction. On distingue la cinétique physique (étapes 1,2,6 et 7) et la cinétique chimique (étapes 4, 5 et 6). Dans le mécanisme global, ce sont les étapes les plus lentes qui déterminent la vitesse de réaction. Ces étapes lentes sont suivant les cas de nature chimique ou physique. Dans le cas de la réaction photocatalytique utilisant du  $\text{TiO}_2$  non poreux de type Degussa P25, les étapes 2 et 6 peuvent éventuellement prendre place dans des pores d'agrégats de catalyseur (porosité interparticulaire).

### 2.5.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

L'adsorption des espèces réactives se fait sur des sites d'adsorption à la surface du catalyseur. Cela peut être de la physisorption (forces de Van der Waals) ou bien de la chimisorption. Dans ce dernier cas, il y a formation de liaisons chimiques entre le catalyseur et les espèces adsorbées. Suivant les espèces chimiques en présence, ces sites d'adsorption potentiels peuvent être ou non les mêmes pour ces espèces, donnant lieu à une éventuelle compétition d'adsorption. De plus, il faut distinguer deux cas suivant que l'adsorption se fait sur une surface dite uniforme, les sites d'adsorption sont alors tous équivalents d'un point de vue énergétique et l'adsorption se fait en quelque sorte au hasard, ou bien sur une surface dite hétérogène, les sites les plus favorables étant occupés en premier.

Pour représenter l'équilibre d'adsorption d'un composé sur une surface on trace en général une isotherme d'adsorption. Celle-ci décrit l'équilibre de partage entre la quantité adsorbée  $Q$  et la concentration dans la phase fluide  $C$ . Divers modèles existent, le plus connu étant celui de Langmuir. La Figure 8 (Ould-Mame et al., 2000) représente une isotherme (21°C) d'adsorption de l'acide salicylique sur des dépôts de  $\text{TiO}_2$  de deux marques, le Degussa P25 et le Sachtleben-(Hombikat UV-100) HK.

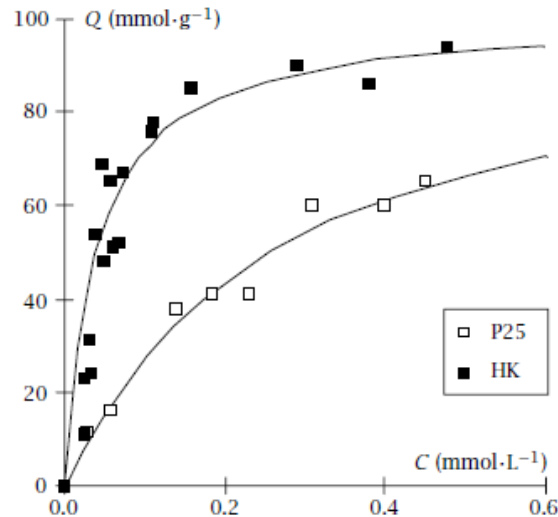


Figure 8 : Isotherme d'adsorption sur  $\text{TiO}_2$  P25 ( $\mu = 0,22 \text{ mg/cm}^2$ ) et HK ( $\mu = 0,54 \text{ mg/cm}^2$ ) de l'acide salicylique, à  $21^\circ\text{C}$  (Ould-Mame et al., 2000).

Différents modèles existent pour modéliser les isothermes d'adsorption. Le modèle de Langmuir s'applique bien à la description des isothermes d'adsorption en photocatalyse.

Le modèle de Langmuir suppose simplement que tous les sites ont la même énergie (surface homogène) et qu'une molécule soit « heurte » un site libre et s'adsorbe (avec une probabilité d'adsorption, proportionnelle à la surface non recouverte, de la forme  $p = p_0 (1 - \theta)$ ), soit heurte un site déjà occupé par une autre molécule et rebondit (pas d'adsorption). Les vitesses superficielles d'adsorption  $r_{ads}$  et de désorption  $r_{des}$ , qui est proportionnelle à la surface recouverte, s'expriment alors de la façon suivante :

$$r_{ads} = k_{ads} C(1 - \theta) \quad (3)$$

$$r_{des} = k_{des} \theta \quad (4)$$

$k_{ads}$  et  $k_{des}$  représentent respectivement les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption,  $C$  est concentration du réactif qui s'adsorbe et  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface catalytique.

A l'équilibre, l'adsorption et la désorption des molécules ont lieu constamment mais le recouvrement global ne change pas en moyenne, on parle d'équilibre cinétique. Les vitesses superficielles d'adsorption et de désorption sont donc égales, ce qui conduit à l'expression analytique du taux de recouvrement  $\theta$  :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (5)$$

$K$  est le coefficient d'adsorption qui est le rapport des constantes de vitesse :  $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ .

Il a été traditionnellement reporté (Herrmann (1999) et Malato et al. (2009)) que le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'appliquait mathématiquement à la description de la cinétique initiale de la réaction de dégradation photocatalytique pour de nombreux composés.



Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood repose sur trois hypothèses fondamentales :

- l'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir,
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique moyenne (elles ne seront pas les étapes limitantes),
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Dans le cas d'une réaction monomoléculaire  $A \rightarrow B$ , l'expression de la vitesse de décomposition de A peut se mettre sous la forme :

$$r = k_r \frac{KC}{1 + KC} \quad (6)$$

Où r est la vitesse de la réaction et  $k_r$  la constante cinétique de la réaction chimique.

### 2.5.2. Diffusion externe à travers la couche limite

La migration du réactif de la phase liquide de concentration C vers le grain s'effectue par un processus diffusionnel au voisinage du grain, à travers une couche limite dite de diffusion. Le flux de réactif vers le grain se traduit par une concentration en surface,  $C_s$ , inférieure à C (Figure 9).

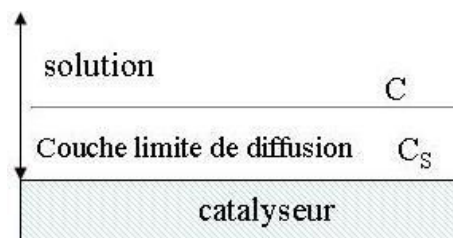


Figure 9 : Schéma du principe d'une couche limite de diffusion.

Considérons un lit catalytique parcouru par un flux. La densité de flux de matière  $N_D$  entre le fluide et la surface, à travers la couche limite, peut se mettre sous la forme (Villermaux, 1993) :

$$N_D = k_D (C - C_s) \quad (7)$$

$k_D$  est le coefficient de transfert de matière externe (m/s). Il peut être estimé à partir de corrélations utilisant des nombres adimensionnels, tels que les nombres de Sherwood Sh (Sherwood et al., 1975), de Reynolds Re et de Schmidt Sc.

Avec :

$$Sh = \frac{k_D l_c}{D_m} \quad (8)$$

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (9)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (10)$$

Où

- $l_c$  est une dimension caractéristique de la forme du catalyseur ou du réacteur (par exemple pour une bille  $l_c$  est le diamètre de la bille,  $l_c$  peut être aussi l'épaisseur d'une couche laminaire, le diamètre d'un canal) ;
- $d$  est le diamètre de la conduite dans laquelle circule le fluide ;
- $\rho$  et  $\mu$  sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide
- $D_m$  est le coefficient de la diffusivité moléculaire de l'espèce qui diffuse (par exemple un polluant dans l'eau) ;
- $u$  est la vitesse moyenne du fluide dans le réacteur.

Le nombre de nombre de Sherwood peut être corrélé aux nombres de Reynold et de Schmidt :

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (11)$$

Cette diffusion des réactifs à travers la couche limite peut constituer une étape limitante. On parle alors de limitation par le transfert de matière externe. Ceci se produit quand le processus de consommation à la surface catalytique est rapide devant celui de diffusion externe. On alors  $C \gg C_s$ .

Par contre, si le réactif est consommé dans le grain relativement lentement par rapport à la diffusion externe, on a alors  $C_s$  qui tend vers  $C$ .

Selon Commenge et al. (2005), pour chaque opération de transfert (chaleur, matière, etc.) ou de transformation (réaction homogène, réaction hétérogène, etc.), dans un système ouvert, on peut définir un nombre d'unités de transfert NUT comme le rapport du temps de passage  $\tau$  du fluide dans l'appareil sur le temps caractéristique d'opération  $\tau_{op}$  tel que :

$$NUT = \frac{\tau}{\tau_{op}} \quad (12)$$

On conçoit que l'efficacité du procédé est d'autant plus élevée que le temps de passage du fluide est grand devant le temps caractéristique d'opération (nombre d'unités de transfert important), puisqu'on laisse plus de temps au fluide pour assurer le transfert ou la conversion nécessaire.

Dans le cas d'une réaction hétérogène limitée par la diffusion externe, le temps caractéristique d'opération  $\tau_{op}$  varie avec le carré de la dimension caractéristique du réacteur, à savoir le rayon d'un canal  $R$  dans le cas d'un réacteur tubulaire :

$$\tau_{op} \propto R^2 / (D_m Sh) \quad (13)$$

Il apparaît donc que la diminution du rayon du canal, par exemple par microstructuration, permet de diminuer  $\tau_{op}$ .

## 2.6. Exemples de réactions photocatalytiques

### 2.6.1. Dégradation photocatalytique

Hermann (1999) a dressé une liste non-exhaustive de polluants organiques dégradables par photocatalyse. Cette liste est donnée dans le tableau de la Figure 10. Beaucoup de composés organiques sont dégradés par photocatalyse, ce qui permet d'éliminer les tensioactifs, engrais, colorants ...

Class of organics	Examples
Alkanes	isobutane, pentane, heptane, cyclohexane, paraffins
Haloalkanes	mono-, di-, tri- and tetrachloromethane, tribromoethane, 1,1,1-trifluoro-2,2,2 trichloroethane
Aliphatic alcohols	methanol, ethanol, propanol, glucose
Aliphatic carboxylic acids	formic, ethanoic, propanoic, oxalic, butyric, malic acids
Alkenes	propene, cyclohexene
Haloalkenes	1,2-dichloroethylene, 1,1,2-trichloroethylene
Aromatics	Benzene, naphthalene
Haloaromatics	chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene
Nitrohaloaromatics	dichloronitrobenzene
Phenolic compounds	phenol, hydroquinone, catechol, methylcatechol, resorcinol, <i>o</i> - <i>m</i> - <i>p</i> -cresol, nitrophenols
Halophenols	2-, 3-, 4-chlorophenol, pentachlorophenol, 4-fluorophenol
Amides	Benzamide
Aromatic carboxylic acids	benzoic, 4-aminobenzoic, phthalic, salicylic, <i>m</i> - and <i>p</i> -hydroxybenzoic, chlorohydroxybenzoic and chlorobenzoic acids
Surfactants	sodium dodecylsulphate, polyethylene glycol, sodium dodecyl benzene sulphonate, trimethyl phosphotetrabutylammonium phosphate
Herbicides	atrazine, prometon, propetryne, bentazon, 2-4D, monuron
Pesticides	DDT, parathion, lindane, tetrachlorvinphos, phenitrothion,,,
Dyes	methylene blue, rhodamine B, methyl orange, fluorescein

**Figure 10 : Tableau de polluants organiques dégradables par photocatalyse (Hermann, 1999).**

La dégradation photocatalytique de certains des polluants listés dans ce tableau a été testée avec des microréacteurs, comme le D-glucose (Choi et al. (2006)).

Matsushita et al. (2008) ont étudié la dégradation de trois polluants organiques : le Bisphenol A, le *m*-chlorophenol et le DMF (Figure 11). Gorges et al. (2004) ont étudié la dégradation du 4-Chlorophénol (4-CP) (Figure 12). Nakamura et al. (2004) ont testé la dégradation du bleu de méthylène. Dans ces trois cas, l'alimentation de leur microréacteur était continue, à débit et concentration en polluant constants (fonctionnement en continu).

La Figure 11 présente la variation de la concentration de sortie réduite (i.e. rapportée à celle d'entrée) en fonction du temps de passage du liquide dans le réacteur. Le temps de passage est le rapport entre le volume libre du réacteur et le débit volumique (Les temps de passage les plus longs correspondent aux débits les plus petits et vice-versa). La Figure 12 présente les résultats sous deux aspects différents : à droite (Figure 12b) de la même manière que la Figure 11 et à gauche (Figure 12a) la variation du taux de dégradation (la quantité dégradée rapportée à la quantité d'origine soit  $1-C/C_0$ ) en fonction du débit.

On voit que la dégradation augmente de manière non linéaire quand on augmente le temps de passage, à savoir quand on ralentit le débit. Des résultats similaires ont été trouvés par Nakamura et al. (2004). Par ailleurs, la Figure 12 montre que le taux de dégradation est meilleur quand la concentration en entrée du réacteur est plus faible.

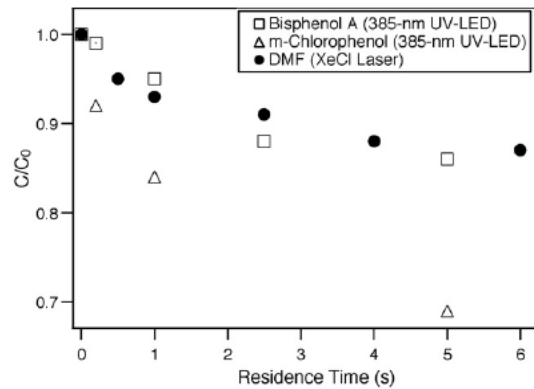


Figure 11 : Dégradation de trois polluants organiques en fonction du temps de passage (Matsushita et al., 2008).

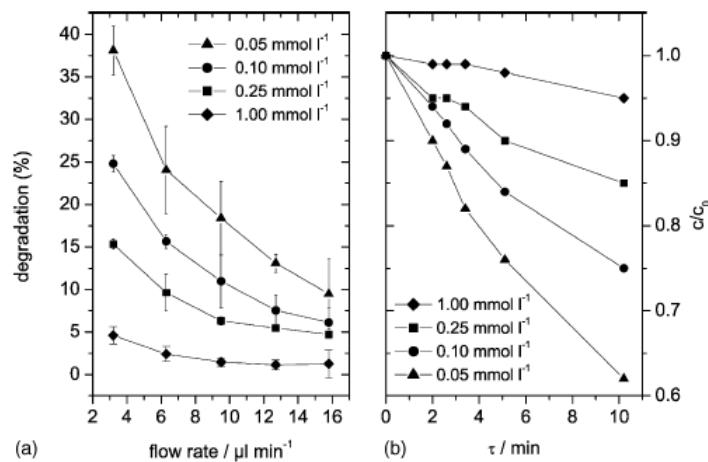


Figure 12 : Taux de dégradation du 4-Chlorophénol (4-CP) en fonction du débit et de la concentration en 4-CP (Gorges et al., 2004).

Nakamura et al. (2004) ont, par ailleurs, testé la dégradation du bleu de méthylène dans deux canaux de diamètres différents, l'un de 530 µm de diamètre et l'autre de 200 µm de diamètre, et ont trouvé une dégradation quatre fois plus rapide dans le réacteur de 200 µm de diamètre.

### 2.6.2. Synthèse photocatalytique

Des microréacteurs photocatalytiques ont été utilisés non pas pour dégrader des polluants mais pour réaliser des réactions de synthèse. Les microréacteurs, fonctionnant en continu de manière similaire à des réacteurs pistons, présentent un intérêt pour ce type de réaction car ils sont plus sélectifs que des réacteurs fermés agités.

Takei et al. (2005) ont synthétisé l'acide L-pipecolinique par une réduction photocatalytique combinée de L-Lysine en présence d'eau (Figure 13). Le dépôt de TiO<sub>2</sub> était dopé avec du platine.

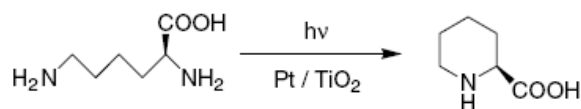


Figure 13 : Réduction photocatalytique de la L-Lyssine (Takei et al., 2005).

Matsushita et al. (2007 et 2008) ont aussi effectué des réactions de synthèse. Ils ont mené celle de la N-alkylation photocatalytique d'amines, par exemple la réaction d'éthylation de la benzylamine (Figure 14).

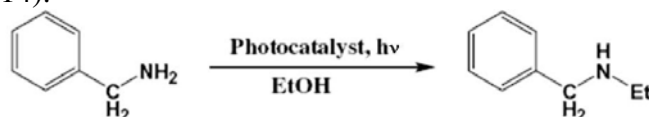


Figure 14 : Ethylation de la benzylamine (Matsushita et al., 2007 et 2008).

Le réacteur est alimenté de 2 à 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  avec une solution alcoolique d'amine saturée avec de l'azote. L'intérêt de cette réaction en microréacteur est que la réaction secondaire N,N-dialkylation n'a pas lieu (sélectivité) contrairement au cas d'un réacteurs slurry.

Ces mêmes auteurs ont expérimenté des réactions de réduction :

- d'une part (Figure 15), la réduction photocatalytique du benzaldéhyde dans 3 alcools (méthanol, éthanol et 2-propanol) :

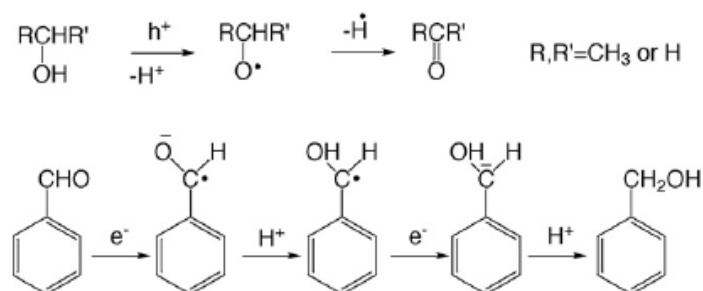


Figure 15 : Réduction photocatalytique du benzaldhède (Matsushita et al. 2007).

- d'autre part (Figure 16), la réduction photocatalytique du p-nitrocétophénone dans une solution alcoolique saturée en oxygène ou en azote :

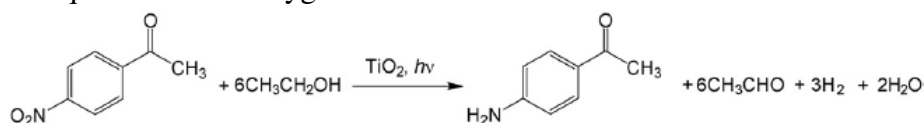


Figure 16 : Réduction photocatalytique du p-nitrocétophénone (Matsushita et al., 2007).

Il apparaît que la photocatalyse en microréacteurs se montre efficace pour la synthèse de produits.

### 3. Réacteurs photocatalytiques

Dans cette partie nous ne présenterons que les réacteurs à catalyseur immobilisé sur un support. Il s'agit d'illustrer différentes technologies de photocatalyse.

Le mode de fonctionnement des réacteurs photocatalytiques de traitement de l'eau est généralement celui en système fermé. Les Figure 17 (Choi et al., 2006) et 18 (Zahraa et al., 2006) illustrent ce mode de fonctionnement. Une solution contenue initialement dans un réservoir agité et aéré circule en boucle dans le réacteur. En fait, au lieu d'être présent dans le réservoir agité, le catalyseur est « externalisé » par rapport à celui-ci.

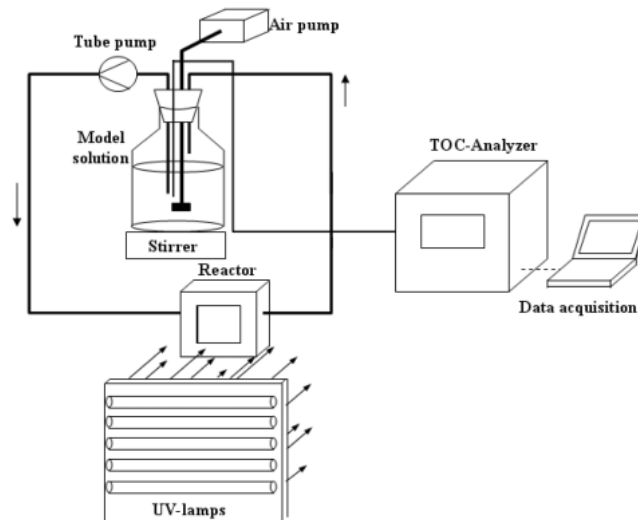


Figure 17 : Schéma du montage de Choi et al. (2006).

La Figure 18 est un schéma d'un montage du laboratoire LRGP servant aux tests de dégradation photocatalytique. Le réacteur est une cuve parallélépipédique en verre dans laquelle sont déposées des plaques de support catalytique.

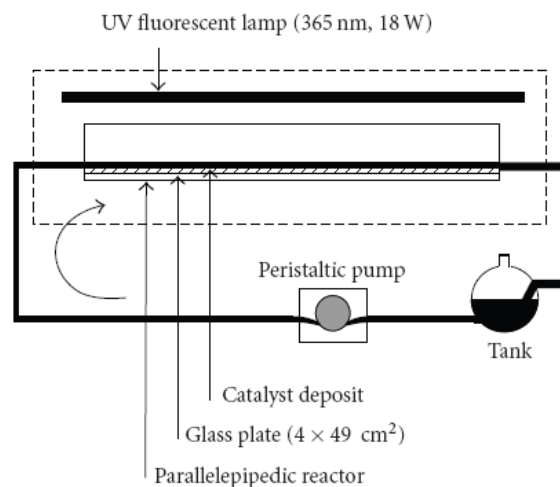


Figure 18 : Schéma d'un montage du laboratoire pour les tests photocatalytique au LRGP (Zahraa et al., 2006).

Le réacteur peut être le réservoir agité lui-même si le catalyseur irradié est présent dans ce réservoir agité (Figure 19, Huchon (2006)).

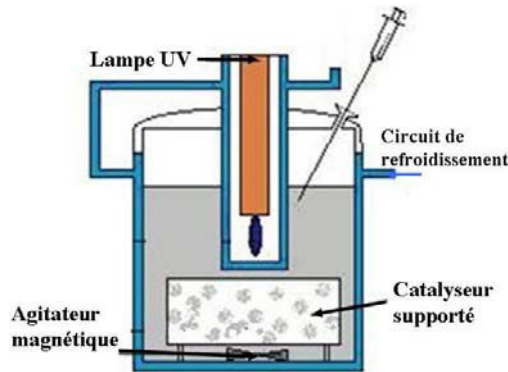


Figure 19 : Réacteur agité avec catalyseur supporté (Huchon, 2006).

### 3.1. Sources d'irradiation

Il existe plusieurs types de sources lumineuses pouvant être utilisées en photocatalyse. On distingue : les lampes à décharge, les lampes fluorescentes, les lampes à excimère, les UV-LEDs et les lasers ou la lumière solaire. Il est évident que le spectre d'émission, la répartition des photons ainsi que la puissance peuvent varier d'une source lumineuse à l'autre.

Les lampes à décharge sont constituées d'un tube en verre rempli de gaz ou de vapeur métallique (préférentiellement du mercure) à haute, moyenne ou basse pression. Le gaz s'ionise lorsqu'il est traversé par un courant électrique par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Les collisions entre des atomes ionisés et les électrons favorisent l'émission de photons dans le domaine UV-visible :

- Les lampes à mercure basse pression (254 nm) possèdent un haut rendement (50 %) bien que la puissance d'environ  $30 \text{ W/m}^2$  soit relativement faible. Les lampes germicides utilisées pour éliminer les bactéries font partie de cette famille de lampes.

- Les lampes à moyenne et haute pression sont de plus grande puissance, de quelques  $\text{kW/m}^2$  à quelques dizaines de  $\text{kW/m}^2$ , mais demeurent moins efficaces (rendement). Elles émettent des arcs dans le domaine UV-visible mais le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la pression et la puissance augmentent.

Les lampes fluorescentes sont constituées d'un tube rempli de vapeur de mercure que l'on ionise pour produire de la lumière ultraviolette. Le tube est recouvert d'une substance luminescente qui permet de changer le rayonnement vers une plus grande longueur d'onde (par exemple centrée autour de 365 nm).

Les lampes à excimères contiennent des molécules ou des atomes qui ne se combinent sous forme de paire que lorsqu'une de ces entités est excitée électroniquement. En retournant dans leur état fondamental, elles émettent un rayonnement sous forme de raies (spectre de raie). Ces molécules (excimères) sont par exemple KrF (248 nm), XeCl (308 nm), XeF (351 nm).

Les UV-LEDs sont des composants optoélectroniques qui émettent de la lumière dans l'UV. La LED émet la lumière par le biais d'une petite puce électronique. Cette puce est composée de matériaux semi-conducteurs. Dans une LED, il y a émission de photons

lorsqu'un électron passe de la bande de conduction à la bande de valence. Ce type de source lumineuse semble bien adaptée pour l'irradiation de microréacteurs de laboratoire car les lampes sont petites (Gorges et al., 2004 ; Matsushita et al., 2007, 2008).

L'irradiation du catalyseur peut être dite « interne ». C'est par exemple le cas d'un réacteur annulaire où la lampe est placée au centre du tube interne pour avoir une illumination homogène du catalyseur (Figure 20 et 21). L'irradiation peut être également « externe ». Dans ce cas la source d'irradiation est placée à l'extérieur du réacteur. C'est le cas par exemple de l'irradiation par la lumière solaire, d'une lampe placée au dessus d'un canal ou d'un réacteur tubulaire avec des lampes placées autour du réacteur (Figure 18).

### 3.2. Réacteurs tubulaires/annulaires

La Figure 20 présente une photographie d'un montage pilote développé au laboratoire où le réacteur est externe à un réservoir contenant le fluide à traiter. Le fluide passe en boucle à travers le réacteur et le réservoir. Le réacteur est de type annulaire avec une irradiation interne. L'espace annulaire peut être garni d'un support catalytique.

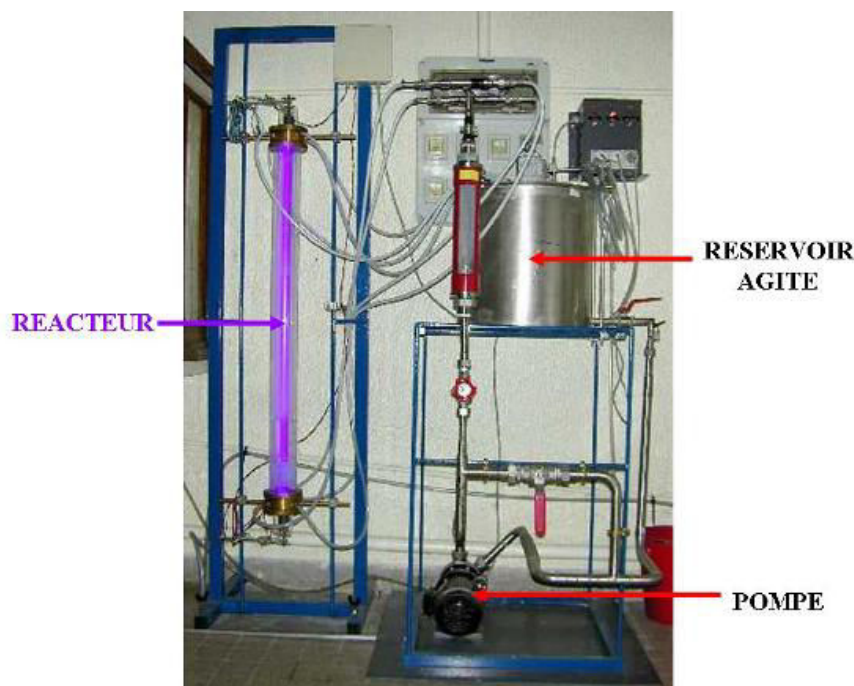
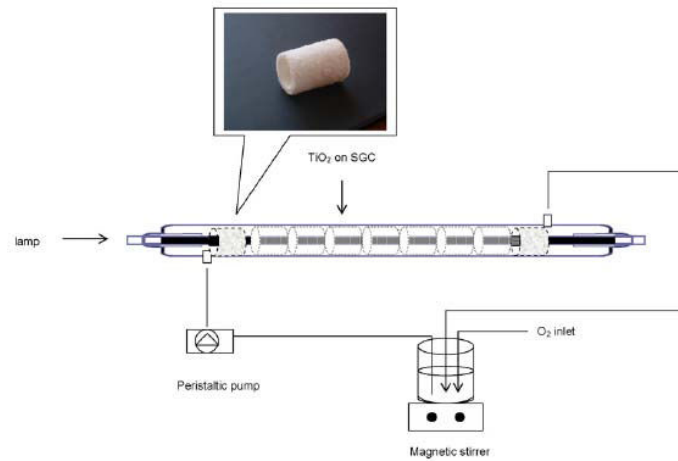


Figure 20 : Photo d'un montage pilote du LRGP.

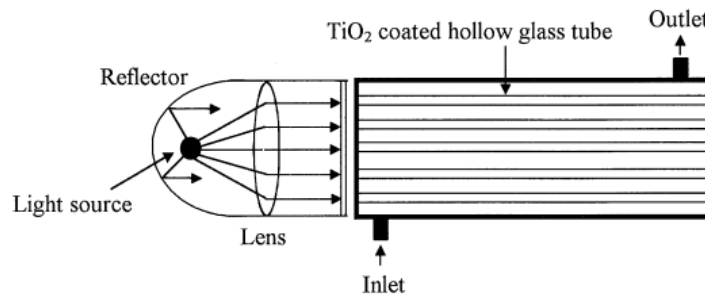
La Figure 21 (Mansilla et al., 2007) présente un réacteur tubulaire à lit catalytique fixe (immobilisé). Le catalyseur est déposé sur des anneaux poreux de verre Pyrex fritté (verre broyé puis compacté).





**Figure 21 : Réacteur avec catalyseur déposé sur des anneaux de verre fritté (Mansilla et al., 2007).**

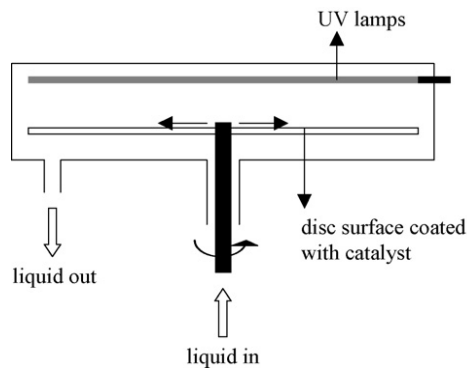
La Figure 22 montre le réacteur conçu par Ray et Beenakers (1998). Il s'agit d'un réacteur multitubulaire (MTR) pour lequel chaque entrée de tube est illuminée uniformément. Dans chaque tube la lumière se propage par réflexion le long d'un tube.



**Figure 22 : Réacteur multi-tubulaire (Ray et Beenakers, 1998).**

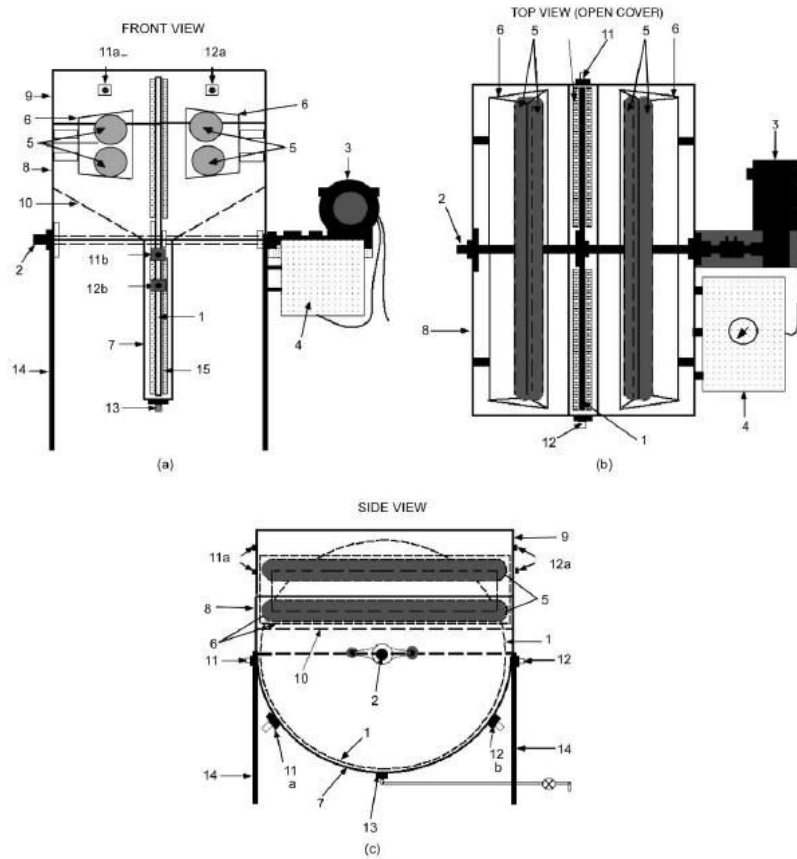
### 3.3. Réacteurs à disques rotatifs

La Figure 23 (Yatmaz et al., 2001) montre un réacteur à disque rotatif sur lequel est déposé le catalyseur.



**Figure 23 : Réacteur à disque rotatif (Yatmaz et al., 2001).**

La Figure 24 montre le réacteur conçu par Dionysiou et al. (2002). Il s'agit d'un réacteur agité par un disque rotatif. Une vitesse de rotation seuil permet de s'affranchir des limitations de transfert de matière. Au-delà l'agitation se révèle non nécessaire, la réaction étant le facteur limitant (régime chimique).



Rotating disk photocatalytic reactor: (a) front view; (b) top view; (c) elevation (reactor not drawn to scale): 1, stainless steel rotating disk support; 2, shaft; 3, motor; 4, controller for disk angular velocity; 5, UV tubes; 6, UV source metal housing; 7, reactor vessel; 8, stainless steel reactor body; 9, stainless steel cover (thinner line compared to that of the base); 10, stainless steel inclined wall; 11, inlet or sampling port (gas (11a) or liquid (11b) phase); 12, outlet or sampling port (gas (12a) or liquid (12b) phase); 13, sampling or drainage port (liquid phase); 14, stainless steel base; 15,  $\text{TiO}_2$  catalyst pellets.

Figure 24 : Réacteur à disque rotatif (Dionysiou et al., 2002).

### 3.4. Réacteurs solaires

En Espagne, à Almería se trouve une plateforme où des réacteurs photocatalytiques d'échelle pilote à semi-industrielle utilisant la lumière solaire ont été développés.

Certains réacteurs consistent en des tubes en verre dans lesquels circule la solution à traiter avec le catalyseur en suspension ou immobilisé sur des cylindres dans les tubes (réacteur annulaire). Afin que les tubes soient irradiés sur l'ensemble de leur circonférence, des concentrateurs de lumière sont ajoutés sous les tubes. La Figure 25 montre le schéma d'un système dénommé « Compound Parabolic Concentrator (CPC)».

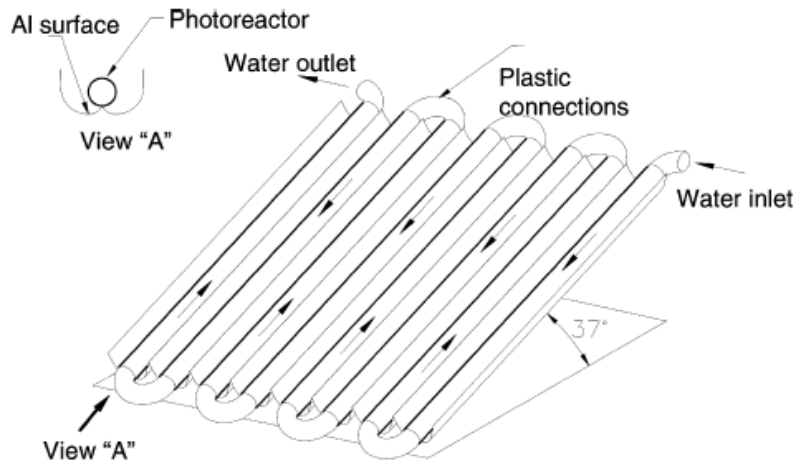


Figure 25 : Système avec concentrateur de lumière dénommé Compound Parabolic Concentrator (Malato et al., 2002).

Les concentrateurs peuvent avoir d'autres formes, par exemple parabolique simple dans le cas d'un système dénommé « Parabolic Trough Reactor (PTR) ».

### 3.5. Réacteurs à film ruisselant

Un réacteur solaire d'Almería consiste en un lit catalytique fixe sur lequel ruisselle la solution à traiter. Il n'utilise pas de système concentrateur de lumière. La Figure 26 montre un schéma du montage et une photographie du réacteur. Ce réacteur est dénommé « Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR) ».

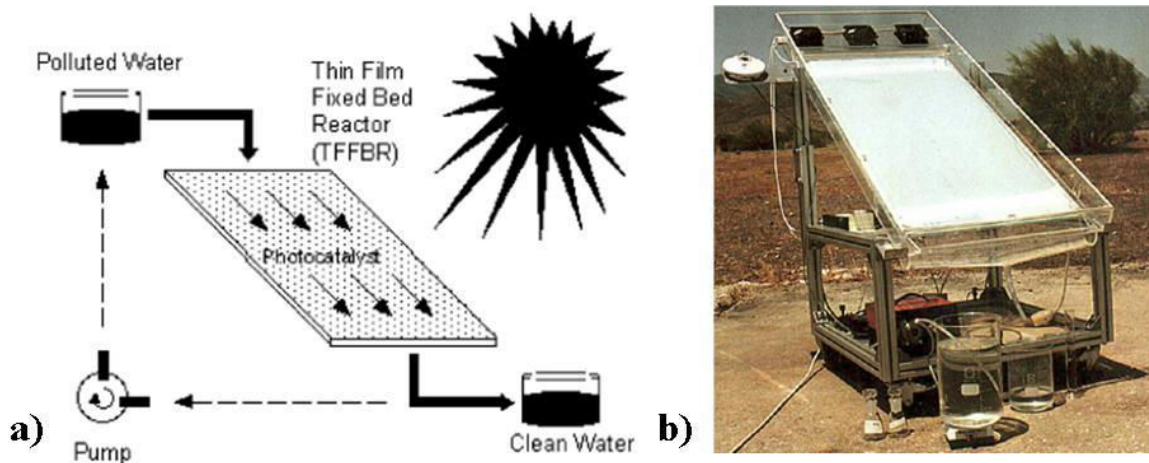


Figure 26 : Thin Film Fixed Bed Reactor TFFBR : a) Schéma du procédé ; b) Photographie. (Bahnmann, 2004).

La Figure 27 (A.H.C. Chan et al., 2003) montre une photographie d'un autre type de réacteur à film ruisselant constitué d'un escalier de 9 plaques en inox supportant le catalyseur.



Figure 27 : Photo d'un réacteur à film ruisselant (A.H.C. Chan, 2003).

La Figure 28 (R. Huchon, 2007) montre le schéma et la photographie d'un réacteur à film ruisselant en forme d'escalier. Ce réacteur de laboratoire utilise la lumière artificielle.

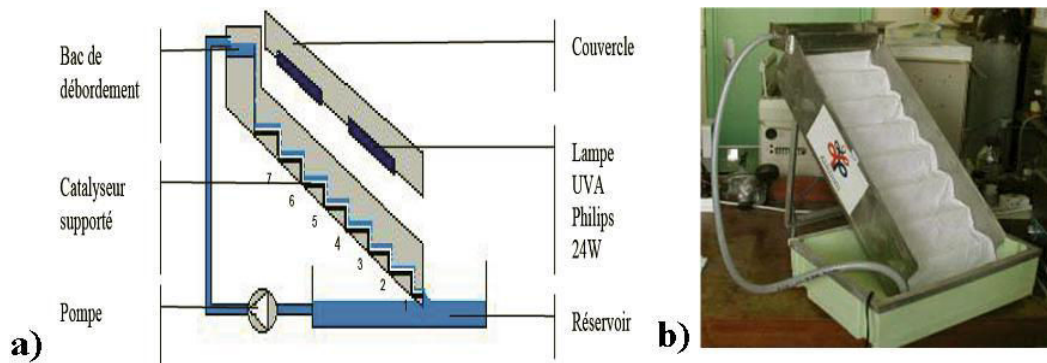


Figure 28 : Réacteur à film ruisselant en escalier a) Schéma du montage b) Photographie du montage (R. Huchon, 2007).

Un réacteur à film ruisselant pouvant utiliser la lumière solaire ou artificielle a été développé au laboratoire (Zahraa et al., 2006). La Figure 29 montre des photographies de ce réacteur et du montage utilisant la lumière artificielle. Le réacteur est constitué de plaques imprégnées de catalyseur mises en parallèle.

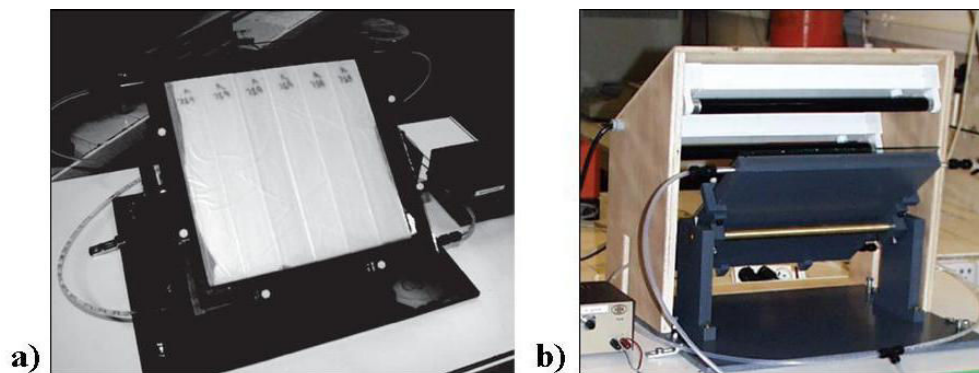


Figure 29 : a) Photographie d'un réacteur à film ruisselant du laboratoire ; b) Photographie du montage utilisant la lumière artificielle (Zahraa et al., 2006).

### 3.6. Supports photocatalytiques en photopolymère

Furman (2006) a mis en forme des géométries complexes de lits catalytiques pour le traitement de l'air. Il a ensuite étudié l'influence de la géométrie du lit catalytique sur le rendement de la réaction photocatalytique de dégradation du méthanol en phase gazeuse. La Figure 30 montre quelques exemples de ces supports, en photopolymère, qui ont été fabriqués par stéréolithographie. Ces supports recouverts de catalyseur étaient ensuite insérés dans un réacteur tubulaire avec irradiation externe (Figure 31).

Les géométries complexes de ces objets leur confèrent une grande aire spécifique, ce qui favorise la réaction photocatalytique. Le support alvéolaire est celui qui a montré expérimentalement la plus grande activité photocatalytique.

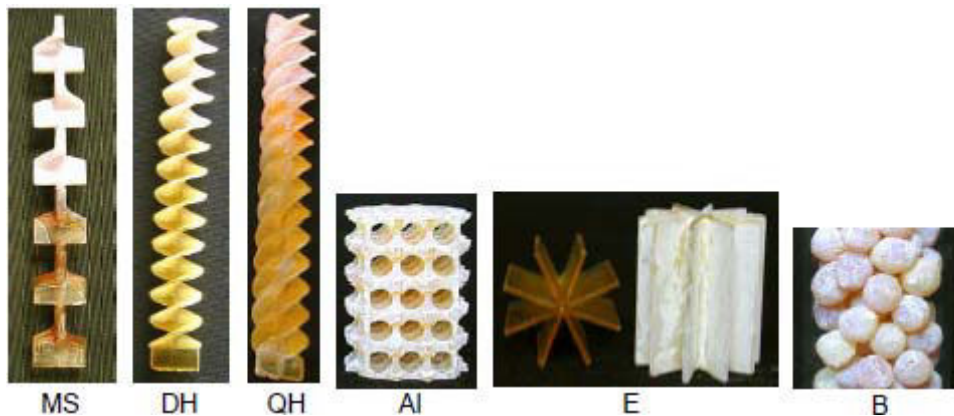


Figure 30 : Supports catalytiques pour réacteur en phase gazeuse (Furman, 2006).

MS : mélangeur statiques, DH : Double Hélice, QH : Quadruple hélice, Al : support alvéolaire, E : support en étoile, B : billes).

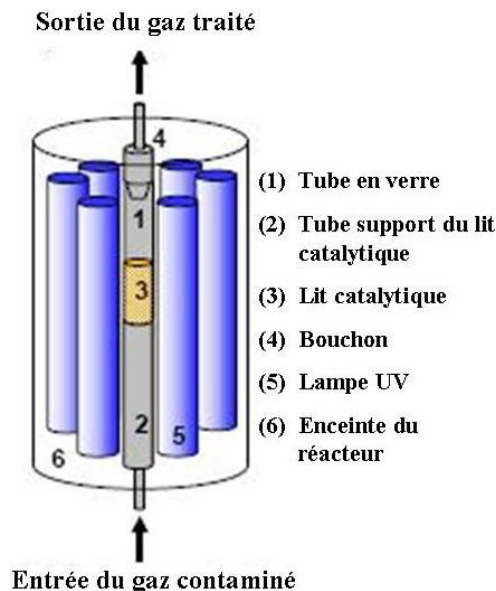


Figure 31 : Schéma du montage pour lits catalytiques fabriqués par stéréolithographie (Furman, 2006).

### 3.7. Microréacteurs

Une voie pour l'intensification des transferts consiste, grâce à une utilisation pertinente de la microfluidique, à effectuer la structuration des procédés (Commenge et al., 2005). Il s'agit d'adapter les dimensions géométriques du système aux temps caractéristiques des processus limitants. Le développement des microtechniques permet à l'heure actuelle de réaliser des micro-objets. Grâce à leurs très faibles dimensions de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de millimètres, ces micro-objets sont caractérisés par des canaux de petites dimensions et un rapport surface sur volume extrêmement important.

Les microréacteurs sont une voie envisageable pour l'intensification des réactions photocatalytiques (Van Gerven et al., 2007). Nous allons présenter ici quelques exemples de microréacteurs photochimiques, ainsi que des techniques de fabrication de ces microréacteurs.

#### 3.7.1. Forme de microréacteurs

Les micro-réacteurs utilisés en photocatalyse consistent généralement en des canaux ouverts (pas de paroi supérieure), gravés dans un premier matériau, puis fermés par recouvrement d'une vitre transparente pour permettre à la lumière de passer tout en en scellant le canal. Il est nécessaire de sceller le canal pour empêcher le débordement du liquide et tout échange de matière avec le milieu extérieur. Nous allons présenter ici des photographies ou des schémas de microréacteurs photochimiques rapportés dans la littérature.

La Figure 32 (R. Gorges et al., 2004) est un réacteur constitué d'un support fabriqué en céramique, dans lequel ont été gravés 19 micro-canaux rectangulaires de section de passage de  $300 \times 200 \mu\text{m}^2$ .

La Figure 33 montre le réacteur, avec des canaux en forme de serpent, breveté par Barthe et al. (2004). La Figure 34 montre un réacteur multicanaux composé de canaux de  $700 \mu\text{m}$  de large et  $3,5 \mu\text{m}$  de profondeur (Takei et al., 2005). La Figure 35 montre un réacteur non photocatalytique conçu par Lu et al. (2001). C'est aussi un réacteur dont le canal est en forme de serpent.

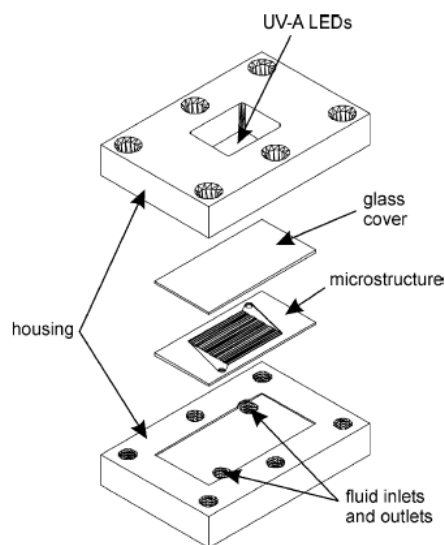
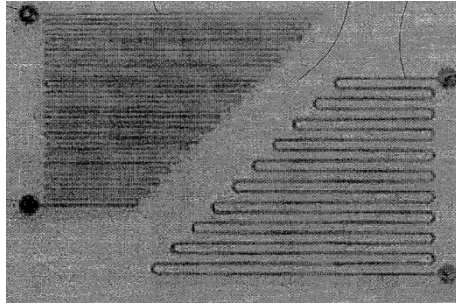
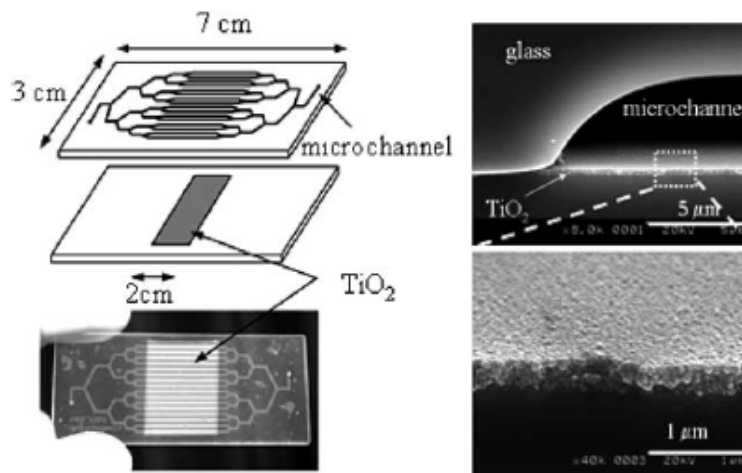


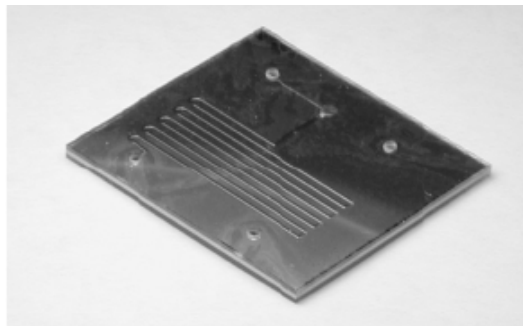
Figure 32 : Microréacteur photocatalytique (R. Gorges et al., 2004).



**Figure 33 : Microréacteur photocatalytique en forme de serpent (P.J. Barthe et al., 2004).**



**Figure 34 : Microréacteurs multicanaux (G. Takei et al., 2005).**



**Figure 35 : Microréacteur photochimique (H. Lu et al., 2001).**

La Figure 36 montre un réacteur monocanal (longueur 50 mm, largeur 500 μm et profondeur 100 μm) conçu par Matsushita et al. (2008). La Figure 37 montre un autre réacteur de Matsushita et al. (2007). Celui-ci est multi-canaux. La longueur des canaux est de 40 mm, leur largeur 500 μm. Leur profondeurs est de 300, 500 ou 1000 μm. Ces réacteurs sont aussi en verre.



Figure 36 : Microréacteur photocatalytique mono-canal droit (Y. Matsushita et al., 2008).

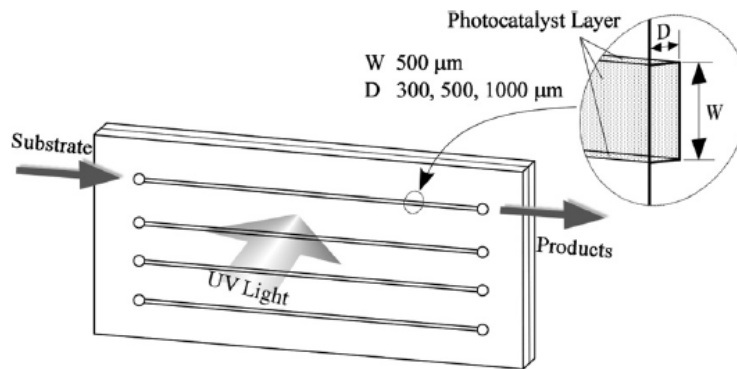


Figure 37 : Microréacteur multicanaux (Y. Matsushita et al., 2007).

La figure 38 montre le réacteur le Choi et al. (2006). Le réacteur est en inox. Le canal, en forme de spirale, a un diamètre de 800  $\mu\text{m}$  et une longueur de 2,5 m.

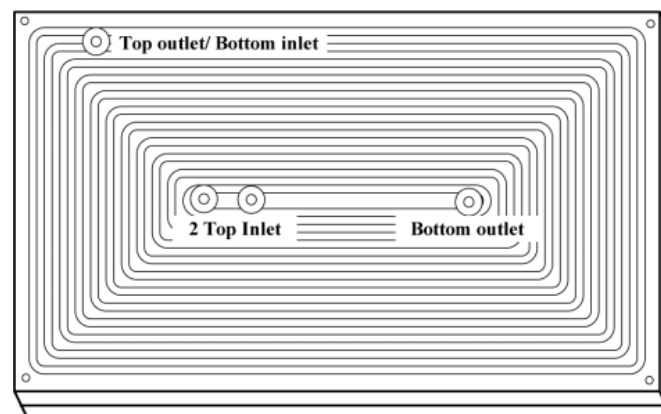


Figure 38 : Microréacteur de Choi et al. (2006).

### 3.7.2. Fabrication de microréacteurs

La fabrication des microréacteurs est une étape délicate. On distingue plusieurs procédés de fabrication.

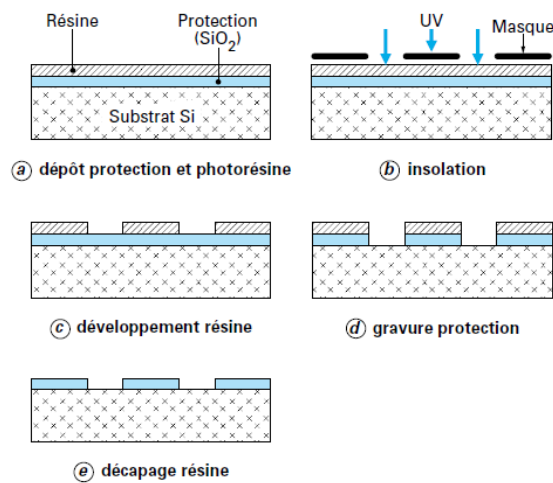


### *Microphotolithographie et gravure*

La photolithographie est une technique de base issue de l'électronique. Elle permet essentiellement de travailler le silicium mais est applicable à d'autres matériaux, comme du verre (Takei et al., 2005). Elle sert, avec la gravure, à définir les motifs des différentes couches.

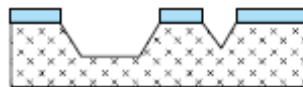
Les étapes successives de cette technique pour le silicium sont présentées sur la Figure 39 (Danel, Techniques de l'Ingénieur).

La photorésine polymérise sous l'effet des UV. Un masque opaque aux UV (généralement du verre supportant une couche métallique) permet de sélectionner les zones à faire polymériser.



**Figure 39 : Étapes de la microphotolithographie (Danel, Techniques de l'Ingénieur).**

Au terme de ces étapes, le substrat en silicium peut être gravé par voie humide (Figure 40) ou par gravure sèche (à l'aide d'un plasma). Pour la gravure humide, il existe différents produits d'attaque comme HF, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, Éthylène diamine pyrocathécol (EDP), KOH.

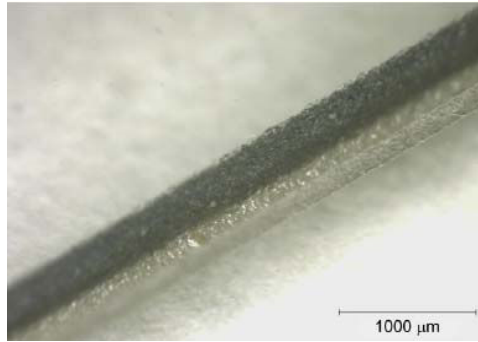


**Figure 40 : Gravure humide.**

### *Usinage mécanique de précision*

Il est possible de structurer une surface en gravant des canaux de section rectangulaire grâce à des outils à pointes de diamant, céramique ou carbures. Des techniques de fraisage, de perçage et de tournage ont été adaptées à des échelles de l'ordre de la centaine de micromètres.

La Figure 41 (Matsushita et al., 2008) montre une plaque de quartz gravée par micro-fraisage.



**Figure 41 : Micro-canal (Y. Matsushita et al., 2008).**

Les canaux du réacteur de la Figure 32 (Gorges et al., 2004) ont été creusés par micro-usinage.

### *Usinage au laser*

Le micro-usinage au laser permet d'ajouter ou d'enlever de la matière à l'aide d'un laser de forte puissance. Selon le type de laser, la matière peut être enlevée dans un champ magnétique intense par fusion, évaporation, décomposition ou ablation.

### *Photogravure du verre Foturan*

Il existe un verre photosensible appelé Foturan, pour lequel des noyaux d'argent sont formés lorsque le verre est soumis au rayonnement UV. Une cristallisation autour de ces noyaux est provoquée entre 500 et 900°C. Une attaque à l'acide fluorhydrique dissout les zones cristallisées de façon plus rapide que les zones non exposées.

Cette méthode a été utilisée par Fukuyama et al. (2004) pour fabriquer un réacteur photochimique (non catalytique) ayant comme dimensions 500 μm de profondeur, 1000 μm de large et 1,4 m de long.

On peut également citer comme technique de fabrication des microréacteurs la stéréolithographie. Nous avons retenu cette technique pour la fabrication de nos microréacteurs. Par conséquent nous expliciterons plus en détails cette technique dans les paragraphes suivants qui seront consacrés aux techniques de prototypage rapide.

## **4. Prototypage rapide**

Le prototypage rapide regroupe un ensemble d'outils qui, agencés entre eux, permettent d'aboutir à des projets de représentation intermédiaire de la conception de produits : les modèles numériques (au sens géométrie du modèle), les maquettes, les prototypes et les préséries (Dubois et al., Techniques de l'Ingénieur). Le prototypage rapide permet de réaliser rapidement des modèles et de fabriquer des formes complexes que les procédés classiques d'usinage ne peuvent réaliser. Nous allons présenter ici quelques uns des procédés de prototypage rapide, basés sur l'ajout de matière couche par couche. Nous détaillerons

notamment la stéréolithographie car ce procédé sera utilisé pour la fabrication de réacteurs photocatalytiques.

#### 4.1. Elaboration du modèle 3D

Le principe de fabrication est le même pour tous les procédés de prototypage rapide. Un modèle est préalablement créé à l'aide d'un logiciel de conception assisté par ordinateur (CAO). Un exemple de modèle CAO est représenté sur la Figure 42 a. Dans cette étude, tous les modèles CAO ont été dessinés avec le logiciel TOP Solid (Missler Software). Après avoir effectué une opération de maillage, l'objet est décrit sous la forme d'un polyèdre à facettes triangulaires. Le format de l'objet à facettes triangulaires s'appelle stl (pour stéréolithographie). La Figure 42 b montre les facettes de la surface de l'objet. Plus le nombre de facettes sera important, plus la description de l'objet sera précise.

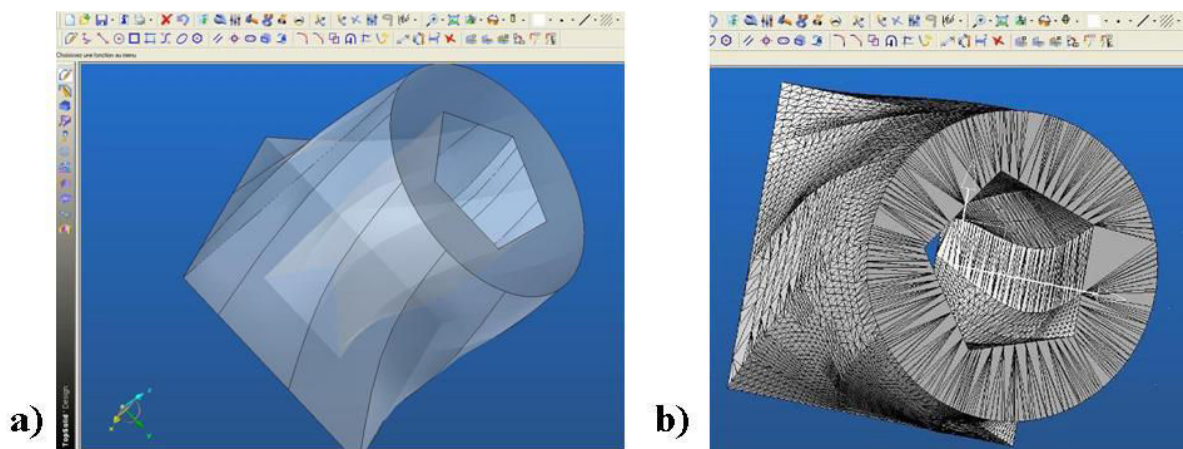


Figure 42 : a) Modèle CAO conçu avec le logiciel Top Solid ; b) objet facetté, format stl.

L'objet, ainsi maillé, est ensuite découpé en une succession de sections de plans parallèles, la distance entre chaque section correspondant à l'épaisseur d'une couche. L'objet sera reconstitué par empilement séquentiel des couches les unes sur les autres. La Figure 43 illustre ce principe dans le cas d'un objet pyramidal creux.

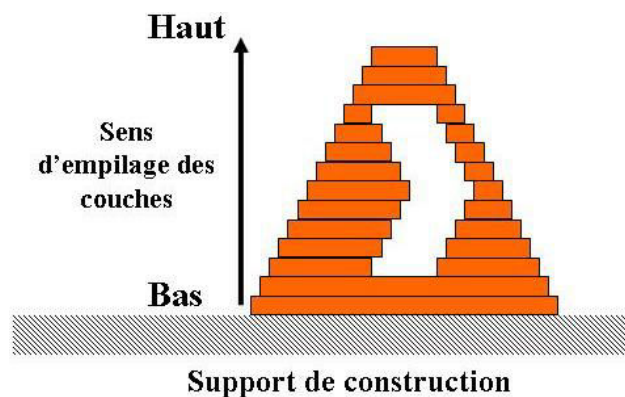
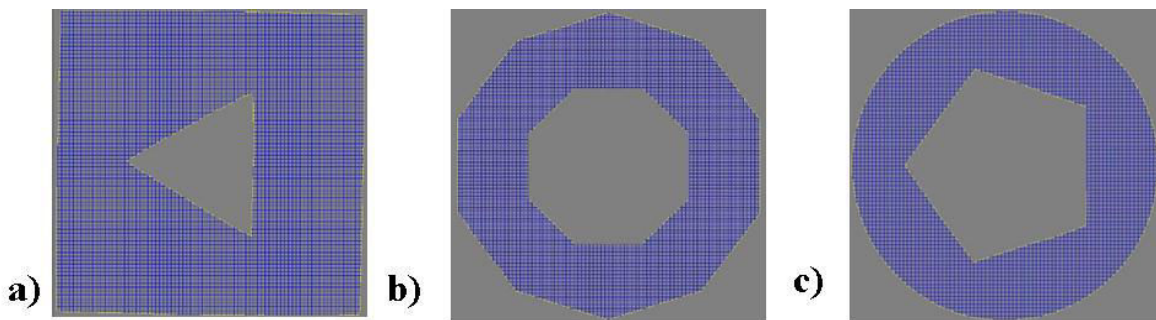


Figure 43 : Principe du découpage en couches.

La Figure 44 montre, vues du dessus, les couches inférieure, centrale et supérieure issues du découpage de l'objet montré sur la Figure 42. Les zones hachurées représentent celles remplies de matière.



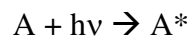
**Figure 44 : Couches de l'objet de la Figure 42 : a) couche inférieure ; b) couche centrale ; c) couche supérieure.**

L'objet est ensuite reconstitué par fabrication du motif de chaque couche dans un matériau donné. Nous allons présenter maintenant quelques techniques permettant de fabriquer l'objet en trois dimensions par l'empilement successif des couches.

## 4.2. Procédé de stéréolithographie

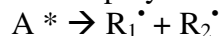
En stéréolithographie classique (André et al., 1984, 1994), le matériau de base est une résine photosensible, acrylate ou époxyde. Cette résine est polymérisée par irradiation lumineuse à l'aide d'un faisceau laser UV piloté par ordinateur (Corbel, 1994). Elle est formulée pour absorber très fortement dans l'UV si bien que la polymérisation induite par le passage du faisceau laser n'a lieu qu'en surface sur une très faible profondeur. La polymérisation dépend de la résine, de la puissance et de la vitesse de balayage du laser (Schaeffer et al., 1997).

Dans le cas du mécanisme de photopolymérisation radicalaire, celui-ci met en jeu un photoamorceur qui se décompose en radicaux libres sous l'effet des radiations lumineuses. C'est cette étape d'amorçage de la réaction qui se fait par voie photochimique. L'amorceur A absorbe un rayonnement lumineux et forme un état excité instable  $A^*$  :

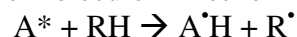


Selon la nature de l'amorceur et son environnement, deux processus de formation de radicaux primaires sont à envisager :

- L'état excité instable  $A^*$  peut se décomposer en deux espèces radicalaires dont l'une au moins est capable d'amorcer la réaction de polymérisation :



- Il peut aussi réagir avec une molécule RH et former une espèce réactive :



Après l'étape d'amorçage, les radicaux libres réagissent avec le monomère ou l'oligomère pour former une chaîne linéaire ou réticulée, selon la nature de la résine employée.

Une machine de stéréolithographie (Figure 45) comprend une cuve contenant le monomère liquide surmontée de miroirs galvanométriques qui vont pivoter pour guider le faisceau laser.

Dans le cas de la stéréolithographie dite point par point à balayage vectoriel, le faisceau laser va dessiner le motif d'une couche point par point, en commençant par les contours du motif (par exemple sur la Figure 44a le carré extérieur et le triangle intérieur) puis balayera les lignes hachurées afin de réaliser le remplissage.

Les lasers employés sont de type laser à hélium-cadmium (HeCd ; 325 nm) ou laser argon ionisé ( $\text{Ar}^+$  ; 351 et 363 nm) ou Nd:YVO<sub>4</sub> laser YAG triplé (355nm).

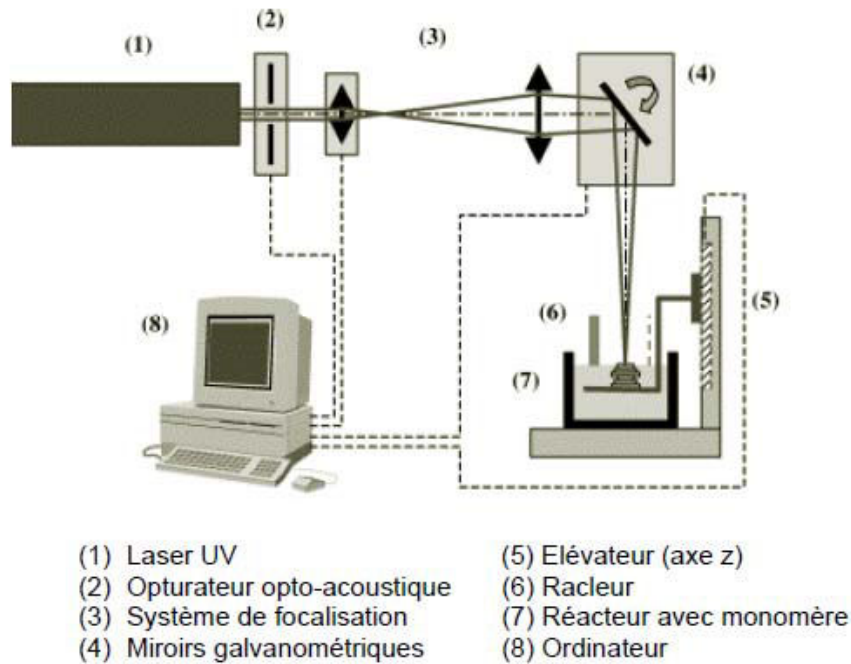


Figure 45 : Schéma d'un procédé de stéréolithographie.

L'objet est construit sur une plate-forme baignant dans le photopolymère. Après chaque polymérisation d'une couche, l'objet descend d'une épaisseur de couche, comprise entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ , grâce à un élévateur (direction z), pour permettre la superposition des couches (Figure 46)

Il est très important que l'épaisseur polymérisée soit légèrement supérieure à l'épaisseur de couche déposée (distance entre la plate-forme ou l'objet et la surface du monomère) pour assurer une bonne adhérence entre celles-ci.

La présence d'une surépaisseur à quelque moment que ce soit, peut amener à une déformation de l'objet ou même une délamination des couches provoquant la destruction de l'objet en cours de fabrication. C'est pourquoi un racleur effectue un aller-retour à la surface de la résine juste avant que celle-ci ne soit irradiée afin d'obtenir une surface aussi plane et uniforme que possible. De plus, cela évite d'attendre trop longtemps la relaxation de la résine ce qui augmenterait considérablement le temps de fabrication.

Pendant la fabrication, le niveau de liquide doit rester constant. En effet le laser est focalisé sur la surface de la résine.

A la fin de la fabrication, la pièce est désolidarisée de la plate-forme, nettoyée avec un solvant et placée dans un four UV afin d'achever la polymérisation (post-traitement).

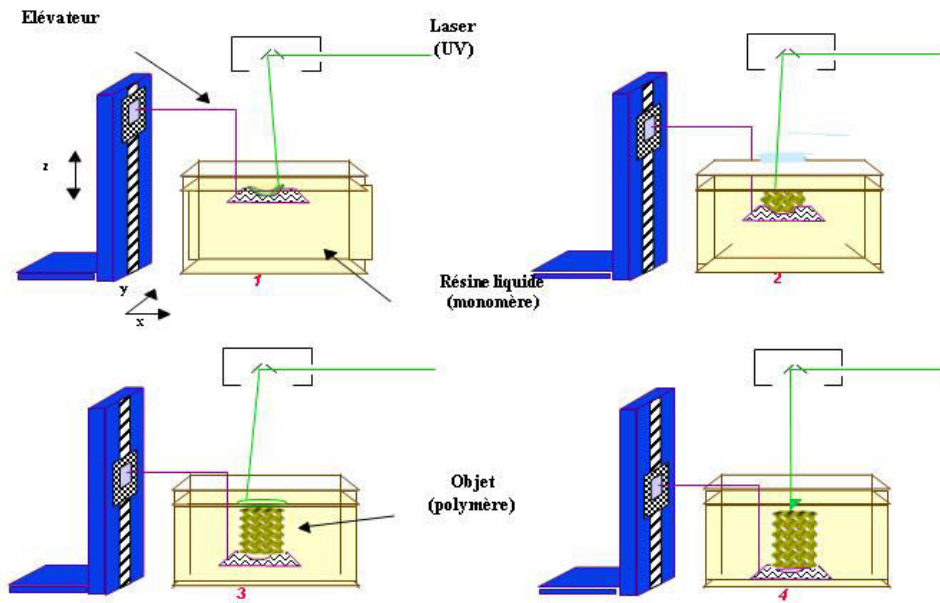


Figure 46 : Principes de fabrication d'un objet par stéréolithographie (Furman, 2006).

Il existe aussi la stéréolithographie dite par couches entières, où la source lumineuse est une lampe UV. Ici, un masque cache les parties de la résine à ne pas polymériser (Figure 47).

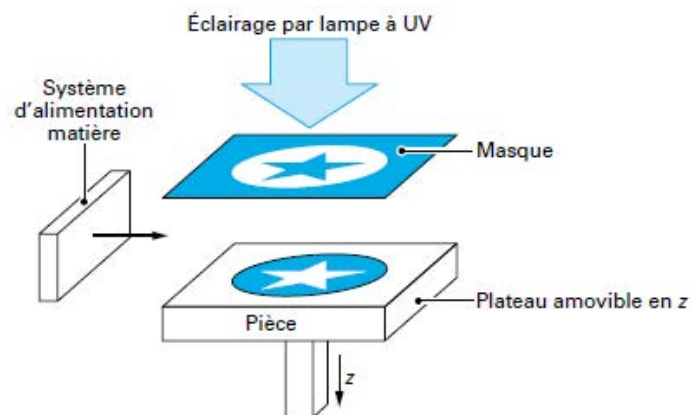


Figure 47 : Stéréolithographie par couches entières (Dubois et al., Techniques de l'Ingénieur).

Enfin, il est possible de charger la résine avec des matériaux tels que des céramiques (Hincszewski et al., 1998 ; Dufaud et al., 2002), des métaux, de la silice ou du verre (Roques-Carmes et al., 2009) afin obtenir de nouvelles propriétés pour la pièce à fabriquer.

### 4.3. Micro-stéréolithographie

La polymérisation des couches ne se fait plus par balayage vectoriel d'un faisceau laser, mais en projetant une image bidimensionnelle sur la surface de la résine à l'aide d'un masque dynamique à cristaux liquide (Figure 48) ou DMD, reconfigurable à volonté (Zissi et al., 1996 ; Monneret et al., 2002 ; Corbel, 2004). Cela permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  en latéral (plan x-y). Un système optique adéquat qui corrige les aberrations

chromatiques, permet d'imager le masque dynamique sur la surface de la résine avec un grandissement variable facilitant le contrôle de la taille des objets fabriqués. De plus, le procédé à masque a l'avantage d'être plus rapide que l'écriture vectorielle puisque l'irradiation d'une couche est indépendante de la complexité du motif à polymériser (Corbel et al., 2001). Le temps d'illumination va de quelques secondes à quelques dizaines de secondes suivant la réactivité du matériau chargé ou non.

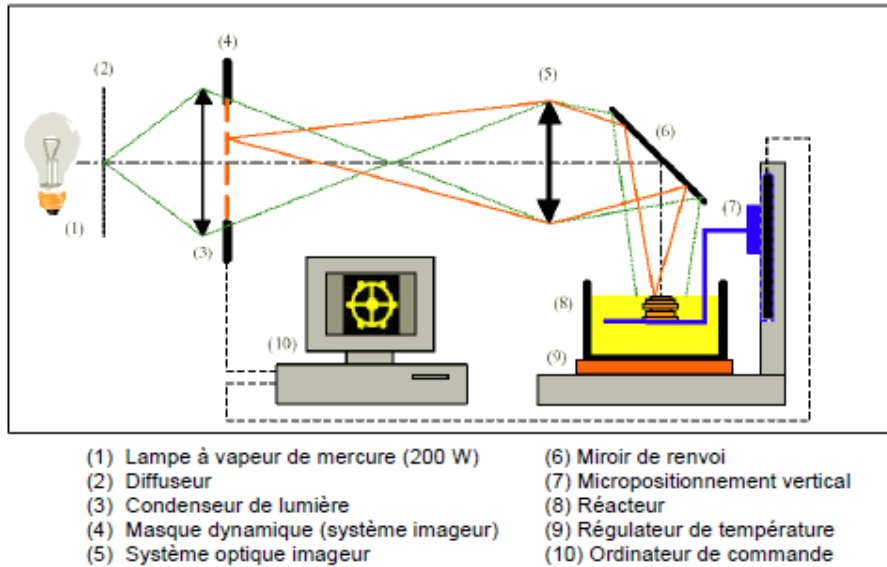


Figure 48 : Schéma d'un procédé de microstéréolithographie (Corbel., 2007)

## 4.4. Autres procédés

### 4.4.1. Frittage de poudres

Le procédé de frittage des poudres possède des analogies avec la stéréolithographie. Ici le laser est un laser infrarouge (au lieu d'un laser UV) et le matériau est une poudre (au lieu d'une résine photopolymérisable). La poudre est portée à une température proche de son point de fusion et le laser apporte juste l'énergie nécessaire pour faire fusionner la poudre.

Un plateau mobile supportant un bac de poudre descend d'une épaisseur de couche après la mise en forme de celle-ci. Ce plateau ne baigne pas dans la poudre. Un système d'alimentation en poudre permet de déposer une nouvelle épaisseur de poudre une fois le plateau abaissé d'une épaisseur de couche. Le schéma de ce procédé est montré Figure 49.

Les poudres utilisées peuvent être : des polymères (Nylon, polystyrène butadiène acrylonitrile ABS, polycarbonate, Nylon composite), des métaux (acier, bronze-nickel), des céramiques, de la cire et du sable.

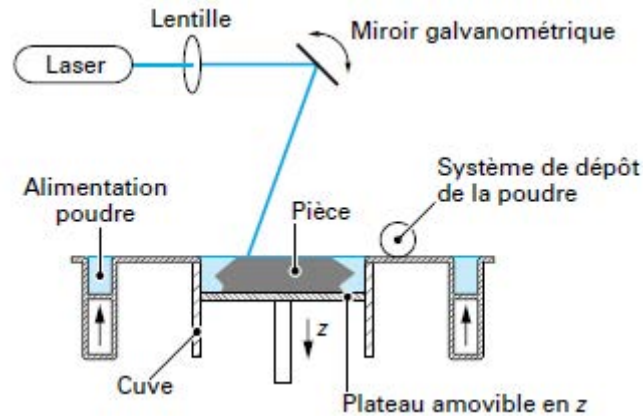


Figure 49 : Schéma d'un procédé de frittage de poudre (Dubois et al., Techniques de l'Ingénieur).

#### 4.4.2. Extrusion et laminage d'un filament

Un filament de matière, porté au-delà de son point de fusion (liquéfié), est laminé et extrudé par une buse. Le matériau liquide, déposé sur la couche précédente (ou sur support), se solidifie instantanément à son contact. La Figure 50 montre le schéma de ce procédé.

Les matériaux employés sont essentiellement des polymères thermofusibles (ABS, élastomères, polyamides) et de la cire.

La tête peut être munie de deux buses, l'une pour le modèle à fabriquer l'autre pour les supports de fabrication. Ceci facilite l'étape finale de préparation du modèle qui consiste, en fin de réalisation de la pièce prototype, à supprimer les supports en matériau plus fragile.

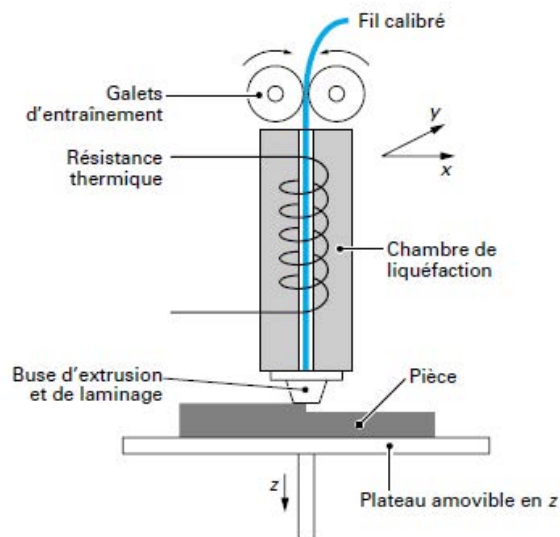


Figure 50 : Schéma d'un procédé d'extrusion et laminage de filament (Dubois et al., Techniques de l'Ingénieur).



### 4.4.3. Projection de matières ou imprimante 3D

Une tête mobile projette de la matière liquéfiée (au dessus de la température de fusion du matériau). Cette matière est le matériau dans lequel doit être fabriqué le modèle. Un deuxième système de projection projette de la cire pour fabriquer les supports (qui seront par la suite supprimés par dissolution). Les matériaux utilisés sont des polymères thermofusibles.

La figure 51 montre le schéma de ce procédé.

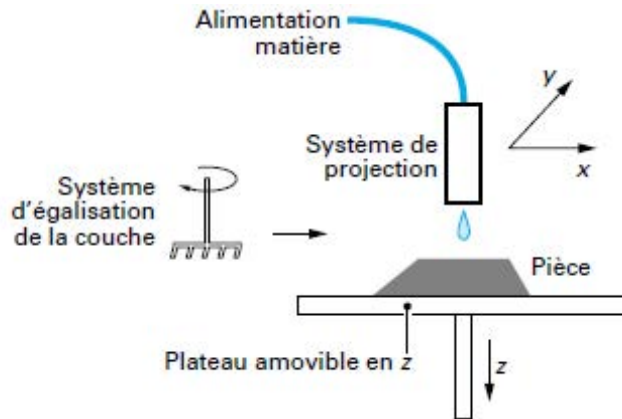


Figure 51 : Schéma d'un procédé de projection de matière (Dubois et al., Techniques de l'Ingénieur).

## 5. Conclusion de l'étude bibliographique

La photocatalyse est une technique d'oxydation avancée qui présente l'avantage de générer des radicaux hydroxyle, sans ajout de réactif consommable, par irradiation d'un semi-conducteur avec des UV. Cette technique permet de dégrader la plupart des molécules organiques. Le semi-conducteur le plus actif est le dioxyde de titane.

La cinétique de la dégradation photocatalytique peut être décrite à partir de modèles cinétiques de catalyse hétérogène classique, comme le modèle de Langmuir-Hinshelwood. D'autre part, l'étude bibliographique met en évidence le couplage nécessaire entre la cinétique de la réaction et l'hydrodynamique de l'écoulement qui régit l'écoulement.

Pour éviter une étape de séparation de nano ou micro particules catalytique de l'effluent à traiter, il est préférable de déposer le catalyseur sur un support. Cependant la réaction peut être alors limitée par le transfert du polluant vers la surface catalytique.

Afin de réduire ces limitations, l'utilisation de microréacteurs est envisagée. La miniaturisation permet à priori de réduire les temps de transfert de matière. Par ailleurs, elle permet d'augmenter le rapport entre la surface catalytique et le volume du réacteur.

La stéréolithographie, techniques de prototypage rapide, est bien adaptée à la fabrication et la structuration du support catalytique.

Nous allons présenter dans la partie suivante les techniques expérimentales mises en œuvre pour la conception, la fabrication et la caractérisation de nos réacteurs.

**Partie II :**  
**TECHNIQUES**  
**EXPERIMENTALES**



Dans cette partie nous présenterons les réactifs chimiques utilisés pour les expériences de dégradation photocatalytique et pour fabriquer nos réacteurs. Puis nous présenterons les techniques analytiques employées pour suivre les réactions photocatalytiques. Après nous présenterons le matériel utilisé pour mettre en œuvre les réactions photocatalytiques. La quatrième sous-partie sera consacrée à la fabrication des réacteurs photocatalytiques. Enfin, nous présenterons des méthodes de caractérisation de l'hydrodynamique dans les microréacteurs.

## 1. Réactifs chimiques utilisés

Nous utilisons au laboratoire un polluant modèle pour caractériser l'efficacité photocatalytique des microréacteurs. Il s'agit de l'acide salicylique (Fluka, pureté  $\geq 99\%$ ),  $C_7H_6O_3$  (Acide 2-hydroxybenzoïque, Figure 52). Cet acide, à l'origine sous forme de poudre, est dissous dans de l'eau ultra-pure de résistivité  $18,2\text{ M}\Omega$  (station de purification Sartorius Arium® 611UV).

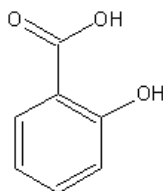


Figure 52 : Acide salicylique

Le catalyseur utilisé pour la réaction est du  $TiO_2$  P25. Ce  $TiO_2$  a les caractéristiques suivantes (Ohno et al, 2001) : une surface BET de  $49\text{ m}^2/\text{g}$ , une teneur en  $TiO_2$  anatase de  $75\%$ , un diamètre moyen des particules anatase de  $25\text{ nm}$  et de  $85\text{ nm}$  pour les particules rutil.

Afin de déposer le catalyseur sur les parois des réacteurs, nous utilisons une suspension de catalyseur. Cette suspension peut être préparée à partir d'eau pure et/ou d'éthanol (Carlo Erba, pureté  $\geq 99,7\%$ ). Elle est acidifiée à partir d'acide nitrique (Fluka, pureté  $> 65\%$ ).

Les résines photopolymérisables utilisées en stéréolithographie pour la fabrication des réacteurs sont des résines époxydes commerciales fournies par la société 3D Systems. Nous avons utilisé les résines Si30. Sous l'effet du rayonnement UV, elles polymérisent par polymérisation cationique. Cette résine a été choisie car elle permet d'obtenir des pièces solides peu déformées comparée aux résines acrylates.

## 2. Technique d'analyse

La méthode de dosage de l'acide salicylique est la Chromatographie Liquide haute Performance (CLHP) couplée à un détecteur UV-VIS mesurant l'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$ .

L'appareil CLHP est de marque SHIMADZU avec une pompe LC-20AT et une unité d'analyse SPD-20A. Celle-ci est équipée d'une boucle d'injection de 20  $\mu\text{L}$  et d'une colonne de séparation Lichrosorb RP-18, de longueur 250 mm, de diamètre interne 4,6 mm, de taille des pores de 5  $\mu\text{m}$ . Elle est précédée d'une colonne cartouche de garde de même type, de longueur 10 mm.

La phase mobile est composée à 69,9 % v/v de méthanol (Prolabo, pureté de 99,8 %) 30 % v/v d'eau pure et 0,1 % v/v d'acide orthophosphorique (SDS, pureté de  $\geq 84$  %). Nous avons acidifié la phase mobile afin que l'acide salicylique reste sous sa forme non dissociée.

La technique analytique employée, adaptée à la détection de l'acide salicylique, ne nous a pas permis de détecter d'autres composés.

### 3. Montage expérimental pour la photodégradation

Le dispositif expérimental que nous avons développé au cours de la thèse est montré sur la Figure 53.

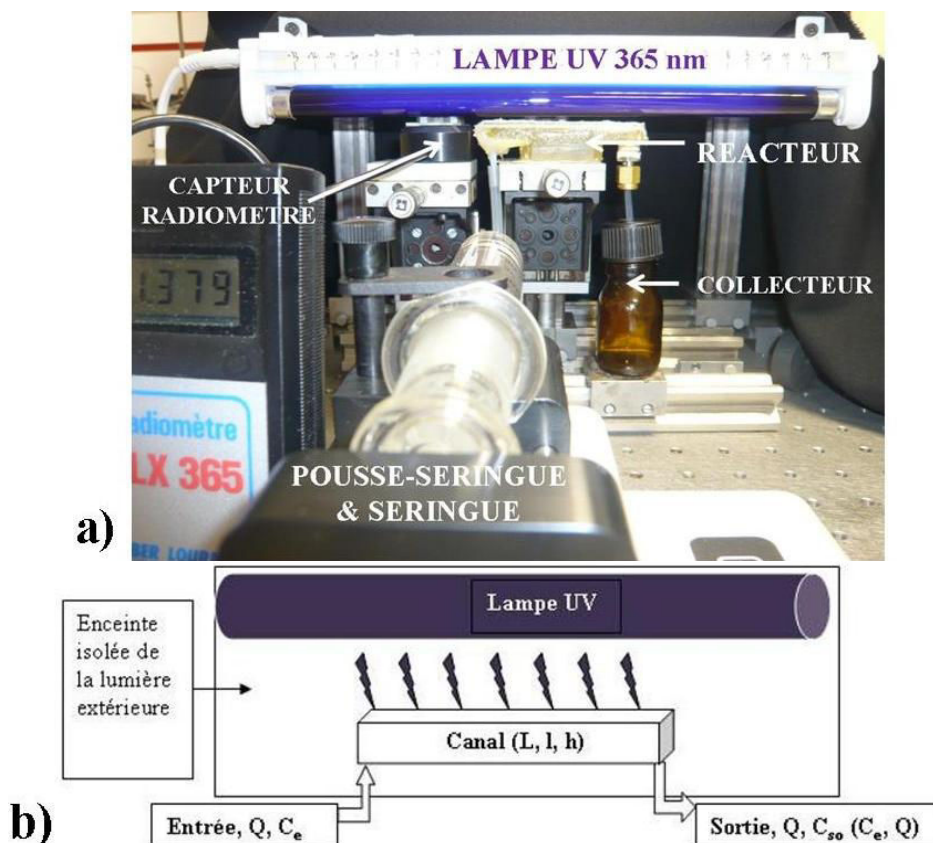


Figure 53 : Montage expérimental : a) Photographie ; b) Schéma simplifié.

Le réacteur est alimenté avec une solution d'acide salicylique de concentration  $C_e$  à un débit  $Q$ . La concentration en acide salicylique  $C_{so}$  à la sortie du réacteur est déterminée par CLHP.

En fonction de l'intensité lumineuse désirée, nous avons utilisé différents modèles de lampes "LUMIERE NOIRE" UV de longueur d'onde centrée sur 365 nm. L'intensité lumineuse reçue sur la face supérieure du canal (à travers la lame de verre) est ajustée par déplacement micrométrique vertical de la position du canal par rapport à la surface externe de la lampe.

L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide d'un Radiomètre VLX 365 dont la valeur est donnée en  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Le réacteur est isolé dans une enceinte opaque afin d'éviter des perturbations provenant de la lumière ambiante.

Les principales lampes UV utilisées sont des lampes Oaric Halolite code 1351 avec tube F8 T5BLB 8W. Les tubes ont un diamètre de 15,2 mm et une longueur de 260 mm.

La variation de l'intensité reçue par le capteur du radiomètre, en fonction de la distance  $L_d$  (distance entre la paroi externe de la lampe et le capteur) et de la position  $x$  le long de l'axe de la lampe (distance par rapport au milieu de la lampe) a été mesurée pour ce type de lampe (Figure 54). Les valeurs mesurées sont représentées sur la Figure 55.

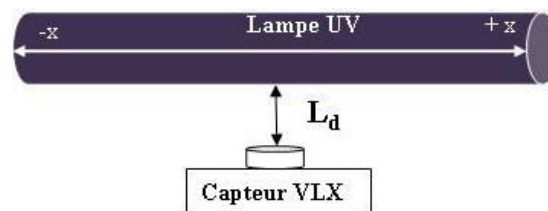


Figure 54 : Schéma de principe de mesure de l'intensité lumineuse.

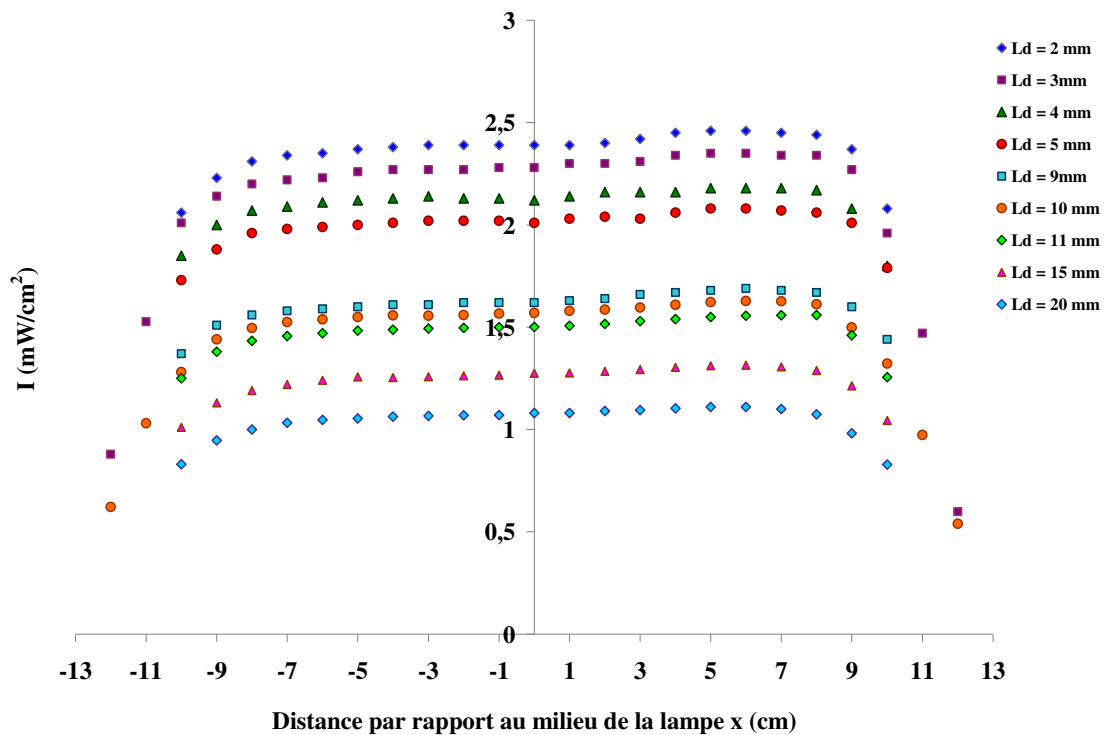


Figure 55 : Distribution de l'intensité d'irradiation du tube F8 T5BLB 8W.

On retrouve un profil typique des lampes avec une forte diminution de l'irradiation aux extrémités et une variation moindre au centre de l'axe (de -7 à +7 cm). Pour les expériences de photocatalyse, nous avons aligné nos réacteurs au milieu de l'axe de la lampe. Le centre du réacteur est placé en  $x = 0$ . La longueur des canaux des réacteurs est de 7 cm. Dans cette zone centrale, (-3,5 cm; +3,5 cm), l'intensité reçue par le canal est pratiquement constante. Nous considérons donc une illumination homogène du canal.

Les autres modèles de lampes utilisées en fonction des expériences sont :

- Philips TLD 18W/08 (diamètre 25,7 mm et longueur de 57 cm),
- Duke black light blue F15T8.BLB 15 W (diamètre 25,2 mm et longueur 36 cm).

L'alimentation du réacteur se fait via un pousse seringue (modèle monocanal perfusant de KDScientific). Ce type d'appareil a été choisi car il s'agit du mode le plus adapté pour fournir de faibles débits. L'alimentation se fait à débit continu et constant pendant toute la durée de l'expérience. La concentration en acide salicylique en entrée du réacteur est elle aussi constante.

Des auteurs (Nakamura et al., 2005, Matsushita et al., 2008, Takei et al., 2005) ont utilisé cette méthode pour alimenter des microréacteurs, avec par exemple des débits allant de 0,1 à 9 mL/h pour Matsushita et al.(2008). Par contre Gorges et al. (2004) ont utilisé une pompe péristaltique apte à fournir un débit allant de 0,1 à 1 mL/h.

Le pousse seringue est relié au réacteur via un tuyau souple, lui-même raccordé au réacteur par des raccords rigides de type swage-lok. Le liquide sortant du réacteur est recueilli dans un flacon en verre. Nous avons contrôlé nos débits par empotage (mesure de la quantité de liquide recueillie dans le flacon pendant une certaine durée  $\Delta t$ ).

## 4. Fabrication du réacteur

Le réacteur consiste en un support dans lequel est creusé un canal de section rectangulaire constante. Deux méthodes de fabrication du support catalytique ont été utilisées, l'une par stéréolithographie, l'autre par usinage mécanique de précision.

### 4.1. Stéréolithographie

Un support catalytique tel que celui de la Figure 56 (modèle CAO en vue transparente) a été fabriqué (Figure 57). Le modèle CAO a été conçu à partir du logiciel Top Solid<sup>®</sup> (Missler Software). Une fois le maillage réalisé, le fichier est sauvegardé au format \*.stl puis tranché en couches de 100  $\mu\text{m}$  par le logiciel Optoform. L'appareil de stéréolithographie est piloté par le logiciel Optovue. La fabrication du réacteur est ensuite réalisée par stéréolithographie à partir de la résine Si30.

L'objet repose sur une grille métallique plongée dans la résine et la fabrication s'effectue suivant les étapes suivantes :

1. Le plateau plonge d'une hauteur de 10 mm, reste 2 s statique, puis remonte de la même hauteur moins l'épaisseur d'une couche de 100  $\mu\text{m}$  (soit 9,9 mm),
2. La surface de la résine est nivelée à l'aide d'un racleur en téflon et fait un aller retour à la vitesse de 1,2 cm/s. La distance de raclage dépend de la taille de l'objet,

3. Le motif est dessiné par le laser à l'aide de miroirs galvanométriques dont on peut ajuster la vitesse de balayage (0,4 cm/s). La puissance du faisceau laser est de 80 mW à la surface de la résine,
4. On recommence à l'étape n°1

Le temps de fabrication d'une couche est de l'ordre de la minute mais dépend de la complexité du motif et du remplissage.

Une fois la fabrication terminée, l'objet est détaché de la grille métallique. Il est nettoyé avec de l'isopropanol afin d'éliminer les résidus liquides de résine non-polymérisée. Enfin, une étape de post-traitement consiste à placer la pièce « brute de fabrication » pendant 4h sous four UV à une puissance de 100 mW afin de terminer la polymérisation.

Les entrées et sorties du réacteur sont percées puis taraudées de manière à pouvoir y adapter des raccords rigides. Il est ensuite imprégné de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.

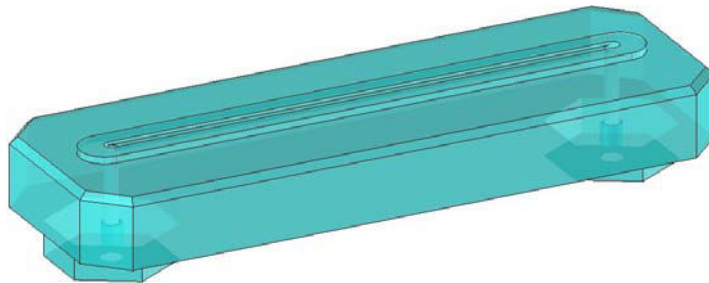


Figure 56 : Modèle CAO d'un réacteur conçu par Top Solid.

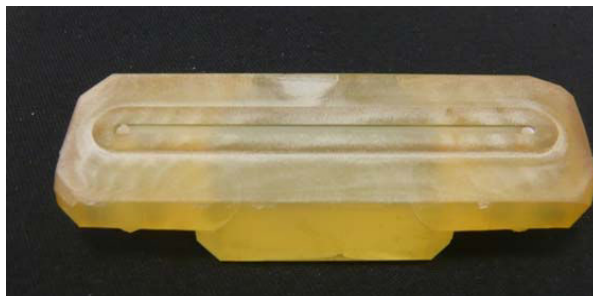


Figure 57 : Réacteur fabriqué en résine Si30.

## 4.2. Usinage mécanique de précision

Des réacteurs en résine ou en métal (inox ou aluminium) ont été fabriqués par usinage (Figures 58). Le canal a été creusé via des fraises en carbure de tungstène de diamètres allant de 0,3 à 2 mm avec une vitesse de rotation de 50000 trs/min.



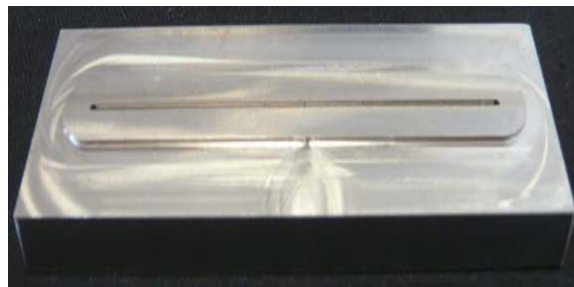


Figure 58 : Réacteur usiné par fraisage à partir d'un support en inox.

### 4.3. Imprégnation du canal

On imprègne de  $\text{TiO}_2$  le canal du réacteur en veillant à respecter deux conditions :

- La première, est de déposer suffisamment de catalyseur sur les supports pour avoir les conditions d'absorption maximale. Ainsi, on s'affranchit de l'effet de la charge surfacique de catalyseur sur l'activité des supports imprégnés.

- La seconde, est de faire en sorte que le dépôt soit le plus homogène possible.

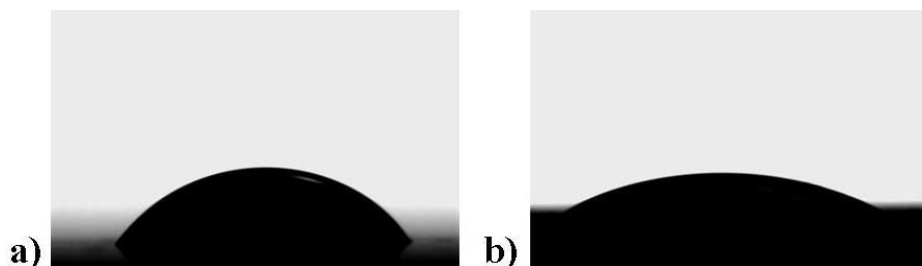
Une fois l'imprégnation du canal terminée, il est scellé par une lame de verre (lame de microscope de 1 mm d'épaisseur) pour empêcher le liquide de déborder du canal tout en restant transparent aux UV de longueur d'onde proche de 365 nm.

Nous avons utilisé un protocole d'imprégnation basé sur celui de Furman (2006). Le canal est imprégné à partir d'une suspension acide de catalyseur à 4 g/L. Cette suspension peut être purement aqueuse ou être un mélange eau/éthanol. Le pH est maintenu à 3 avec de l'acide nitrique qui permet de stabiliser les particules de  $\text{TiO}_2$ . A ce pH, ces dernières portent une charge de surface positive (Dorion, 1996). La répulsion de nature électrostatique permet d'éviter la formation d'agglomérats trop importants et donc la sédimentation des particules.

L'imprégnation du  $\text{TiO}_2$  sur les différents supports va dépendre des propriétés de surface de ces supports. Pour des raisons évidentes de reproductibilité lors des mesures de photocatalyse nous avons voulu effectuer l'imprégnation de catalyseur à partir de la même suspension de catalyseur quelle que soit la nature du support. Cependant, les supports en résine sont à tendance hydrophobe alors que ceux en aluminium et inox sont plutôt hydrophiles. Il apparaît que l'imprégnation de  $\text{TiO}_2$  sera plus délicate avec des supports hydrophobes.

Pour comprendre ce phénomène, nous avons mesuré les propriétés de mouillage de suspensions aqueuses de  $\text{TiO}_2$  contenant différentes proportions d'éthanol. Pour cela nous avons déposé une goutte de suspension ( $v = 12 \mu\text{L}$ ) sur la surface en résine époxyde. Nous avons mesuré l'angle de contact entre la goutte et le support plat (Roques-Carmes et al, 2010). L'angle de contact d'une suspension purement aqueuse est de  $55^\circ$  (Figure 59). Cet angle diminue à une valeur de l'ordre de  $28^\circ$  avec une fraction volumique en éthanol de 30 %. L'étalement de la goutte de suspension purement aqueuse est relativement faible. Par contre l'étalement est meilleur en présence de 30 % d'éthanol. Le dépôt sera plus homogène avec une telle solution, mais ne peut expliquer la bonne adhésion du  $\text{TiO}_2$  sur la résine.

Le défaut d'une suspension à 100 % éthanol est une mauvaise dispersion du catalyseur et une sédimentation rapide de celui-ci.



**Figure 59 : Microgoutte de suspension de TiO<sub>2</sub> sur photopolymère : a) Suspension purement aqueuse ; b) Suspension avec 30 % volumique d'éthanol.**

La grande rugosité de surface de la résine permet d'augmenter l'adhésion du TiO<sub>2</sub> sur le support. La rugosité moyenne de la surface des canaux, déterminée aussi par profilométrie, est comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ .

Il est nécessaire de caractériser les propriétés du TiO<sub>2</sub> déposé sur nos différents supports. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la charge massique du catalyseur (masse de catalyseur / surface) et à l'épaisseur des couches de TiO<sub>2</sub>. La charge massique a été mesurée par pesée en comparant la masse du réacteur sur TiO<sub>2</sub> avec celle du réacteur imprégné. L'épaisseur du film de TiO<sub>2</sub> a, quant à elle, été évaluée par profilométrie optique (système UBM). Le principe de la profilométrie optique est expliqué en Annexe 7.3.

Les mesures effectuées sur l'ensemble des réacteurs montrent que les propriétés du film de TiO<sub>2</sub> ne dépendent pas du support catalytique. La charge massique est de  $3,8 \pm 0,5 \text{ mg/cm}^2$ . Celle-ci est largement supérieure à la charge seuil de  $1,5 \text{ mg/cm}^2$ .

La comparaison des masses de TiO<sub>2</sub> déposées dans un canal et celle déposée sur une surface plane, montre sans ambiguïté que le TiO<sub>2</sub> se dépose également sur les parois verticales du canal. La charge surfacique semble inférieure à celle déposée sur le fond du canal mais reste supérieure à la charge seuil.

Il n'a pas été possible de mesurer par profilométrie l'épaisseur du film de TiO<sub>2</sub> dans nos canaux. Nous avons mesuré l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> déposée sur plaque plane. L'épaisseur du film de TiO<sub>2</sub> est comprise entre 5 et 6  $\mu\text{m}$ . Nous avons considéré que cette épaisseur était représentative de l'épaisseur du film de TiO<sub>2</sub> de nos canaux. Les canaux que nous avons fabriqués ont une hauteur comprise entre 0,5 et 1 mm (500 – 1000  $\mu\text{m}$ ) et une largeur de 0,5 à 2 mm (500 – 2000  $\mu\text{m}$ ). L'influence de l'épaisseur du film de TiO<sub>2</sub> est donc négligeable par rapport aux dimensions du canal.

Tous les réacteurs ont été imprégnés à partir de la suspension eau/éthanol décrite précédemment. Le protocole est le suivant :

1. Préalablement à l'imprégnation, les entrées et les sorties sont bouchées. Le canal est entièrement rempli par la suspension de catalyseur. Après chaque remplissage, le réacteur est placé dans une étuve à 50°C pendant 1 h pour sécher la suspension. Cette opération de remplissage/séchage est effectuée 10 fois.
2. Puis le réacteur est placé dans l'étuve à 150 °C pendant 4h pour éliminer les traces d'eau.
3. Après ces opérations, le canal est rincé avec de l'eau pure pour éliminer les grains de catalyseurs non accrochés au support.

- On répète le processus d'imprégnation à partir de l'étape 1 jusqu'à ce que l'on dépasse le seuil de charge surfacique  $1,5 \text{ mg/cm}^2$  (masse de catalyseur par surface imprégnée).

#### 4.4. Difficultés de fabrication du réacteur

Nous avons réussi à fabriquer de nombreux réacteurs. Cependant dans cette partie nous voulons attirer l'attention du lecteur sur les difficultés que nous avons rencontrées lors de la fabrication des réacteurs.

Sceller le canal est une étape très délicate. Il faut réaliser l'étanchéité du canal pour que le liquide ne passe que dans le canal sans toutefois l'obstruer ou recouvrir le catalyseur avec de la colle. Il faut par ailleurs que le joint résiste à la pression exercée par le fluide.

La première technique consistait à fabriquer des réacteurs avec des bords pour caler la lame de verre (Figure 60). Il était prévu d'alimenter axialement le canal directement par un tuyau souple. Les bords de calage ont été enlevés car la lame de verre ne recouvrait pas le canal sur toute sa longueur et celui-ci n'était pas scellé à ses extrémités.

La Figure 61 présente le deuxième modèle de conception. Les rebords ont été enlevés et l'alimentation du canal est faite de manière perpendiculaire à celui-ci, de sorte qu'il puisse être entièrement couvert par la lame de verre.

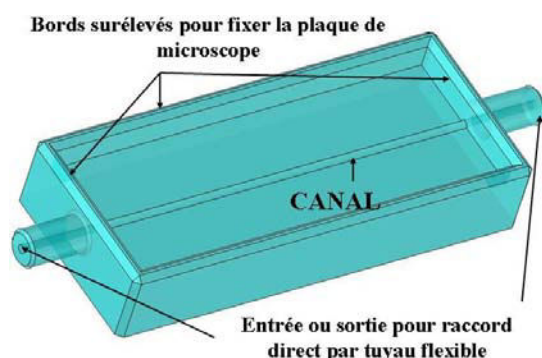


Figure 60 : Premier modèle de réacteur.

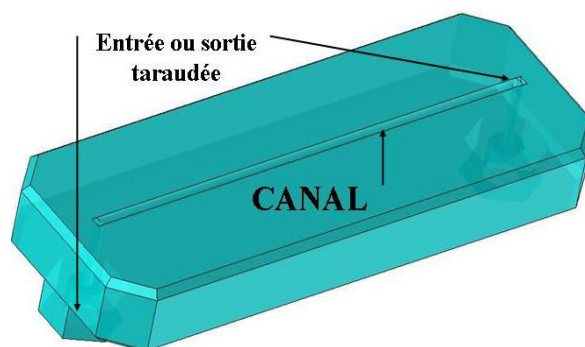


Figure 61 : Deuxième modèle de réacteur.

Pour les premiers modèles de réacteur, la technique de collage consistait à utiliser de la résine photopolymérisable que l'on déposait finement à la surface du réacteur, autour du canal, et que l'on faisait polymériser dans un four UV. L'inconvénient était que la résine s'étalait trop, se déposait dans le canal et ne collait pas suffisamment la lame de verre au réacteur.

Le troisième modèle conçu est celui montré Figure 56. Un bord d'un mm de hauteur et 4 mm de large est créé autour du canal pour servir à l'encollage. Par ailleurs, la colle utilisée est du mastic silicone Silicomet® AS 310 de Loctite. Ce mastic, très pâteux, peut être étalé de manière homogène tout autour du canal et une fois durci forme un joint résistant à l'eau. C'est cette technique de collage qui a été retenue et utilisée pour tous les réacteurs.

La Figure 62 montre une coupe du réacteur.

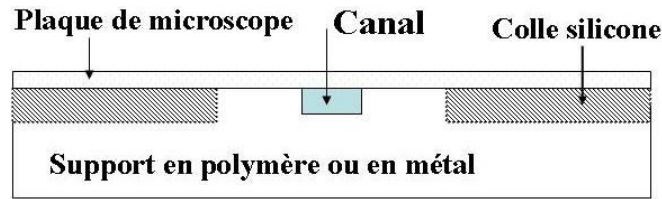


Figure 62 : Schéma d'une coupe d'un réacteur 3ème modèle.

## 5. Caractérisation de l'hydrodynamique

Le but de cette partie est d'étudier le comportement hydrodynamique du fluide et du polluant dans nos microréacteurs. Pour cela nous allons étudier expérimentalement la distribution des temps de séjour (DTS) dans les microréacteurs. Ensuite, nous avons utilisé la méthode de volume de fluide (VOF) pour simuler numériquement l'hydrodynamique dans le réacteur lors d'une réaction photocatalytique.

### 5.1. Distribution des temps de séjour (DTS)

Le concept de Distribution de Temps de Séjour (DTS) a été proposé par Danckwerts en 1953. Il permet de décrire par une approche systémique l'écoulement dans un réacteur. La modélisation du comportement hydrodynamique du fluide se fait alors par association de réacteurs idéaux et non par calcul des champs de vitesse ou de concentrations comme cela se ferait en mécanique des fluides.

Toutes les molécules arrivant dans un réacteur ne transitent pas forcément de la même façon et elles peuvent rester plus ou moins longtemps avant d'en sortir. Le temps de séjour  $t_s$  d'une molécule est défini comme le temps qu'elle passe au sein du réacteur.

La fonction la plus importante est la distribution des temps de séjour  $E(t_s)$ , telle que  $E(t_s) dt_s$  est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre  $t_s$  et  $t_s + dt_s$ . La DTS est donnée par l'équation suivante (Villiermaux, 1993) :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} = \frac{y(t_s)}{\sum_0^n y(t_s) \times \Delta t_s} \quad (14)$$

Où  $C(t_s)$  la concentration des molécules sortant du réacteur au temps  $t_s$ ,  $y(t_s)$  une grandeur mesurable, proportionnelle à  $C(t_s)$ ,  $\Delta t_s$  l'intervalle de temps entre chaque mesure,  $n$  le nombre de mesures effectuées.

La DTS permet de caractériser le type de réacteur en présence: si les molécules possèdent toutes le même temps de séjour, le réacteur est dit « piston » et le signal  $E(t_s)$  mesuré est un pic très étroit. Si les molécules ont des temps de séjour variables, on obtient un pic plus ou moins étalé et symétrique qui traduit l'écartement par rapport au cas idéal du piston.

Les conditions de normalisation impliquent que :

$$\int_0^{\infty} E(ts) \times dt = 1 \quad (15)$$

Il est aussi possible d'accéder à cette valeur de temps de séjour moyen des molécules dans le réacteur  $\bar{t}_s$  par le calcul du moment d'ordre 1 :

$$\bar{t}_s = \mu_1 = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (16)$$

Le moment d'ordre 2 est donné par la relation suivante :

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt \quad (17)$$

La variance s'obtient à partir du calcul du moment d'ordre 2 par la relation :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (18)$$

$\sigma^2$  est la variance de la distribution, qui caractérise son étalement autour de la moyenne. A partir de  $\sigma^2$  et  $\bar{t}_s$  il est possible de déterminer le critère de Péclet (Pe) défini sur la longueur L du réacteur. Ce nombre compare le transport convectif au transport dispersif des molécules. Le nombre de Péclet s'exprime par :

$$Pe = \frac{uL}{D_m} \quad (19)$$

où

- u est la vitesse moyenne du fluide
- $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire

On peut l'estimer par DTS :

$$Pe = 2 \frac{(\bar{t}_s)^2}{\sigma^2} \quad (20)$$

Nous avons essayé de mener des expériences de détermination de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) dans les canaux de nos réacteurs afin d'y pouvoir caractériser expérimentalement l'hydrodynamique. De par leurs tailles très petites, il est difficile de réaliser des expériences de DTS classique, à savoir l'injection quasi instantanée d'une faible quantité de traceur (signal de type Dirac) à l'entrée d'un canal avec mesure de la concentration à la sortie du canal. De plus, la taille des connexions à l'entrée et à la sortie des réacteurs n'est pas négligeable devant celle du canal lui-même et en effectuant une expérience de DTS classique on risquerait alors de mesurer la DTS dans les connexions.

Nous avons été amenés à développer au laboratoire un système de mesure original. Nous allons présenter le montage expérimental que nous avons élaboré pour étudier la DTS dans nos microréacteurs ainsi que la méthodologie de traitement des résultats obtenus avec ce dispositif. La méthode des traceurs consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur, et à suivre leur histoire jusqu'à la sortie, en particulier en les dénombrant dans le courant de sortie en fonction du temps. Pour cela on utilise de la nigrosine, un colorant qui a les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par spectrométrie UV/Visible. On

applique, à l'aide du traceur, un certain signal à l'entrée du réacteur, de manière à ne pas perturber le régime d'écoulement, et on examine sa réponse à la sortie.

Le dispositif expérimental original conçu (Figure 63) permet de suivre en continu l'absorbance de la solution (à une longueur d'onde de  $\lambda = 300 \text{ nm}$ ) au moyen d'une fibre optique relié à un détecteur (de type Avantes).



Figure 63 : Dispositif de détermination de temps de séjour.

Pour déterminer la DTS, nous utilisons la méthode des deux mesures, qui consiste à mesurer le signal en deux points du canal, l'entrée et la sortie (Figure 64)

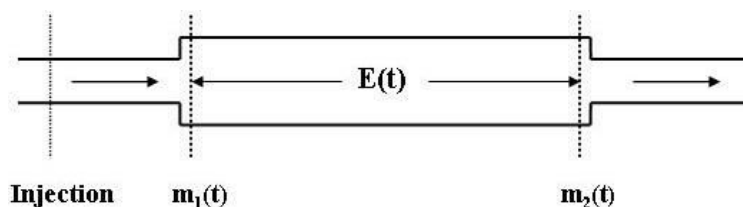


Figure 64 : Principe de la méthode des deux mesures en DTS.

Le temps de séjour moyen dans le canal  $\bar{t}_s$  est égal à la différence des temps de séjour en  $m_1$  et  $m_2$  :

$$\bar{t}_s = \bar{t}_{s2} - \bar{t}_{s1} \quad (21)$$

La variance  $\sigma^2$  du signal  $E(t)$  est égale à la différence entre la variance en  $m_2$  et  $m_1$  :

$$\sigma^2 = \sigma_2^2 - \sigma_1^2 \quad (22)$$

Le nombre de Péclet est alors obtenu en effectuant:

$$P = 2 \frac{(\bar{t}_s)^2}{\sigma^2} = 2 \frac{(\bar{t}_{s2} - \bar{t}_{s1})^2}{\sigma_2^2 - \sigma_1^2} \quad (23)$$

Pour mettre en application cette méthode de détermination de la DTS, nous avons réalisé des petits canaux qui par leur forme imitent les connexions d'entrée et de sortie des réacteurs. Nous appellerons ces pièces des blancs. Nous comparerons ensuite les signaux de sortie obtenus avec le blanc ( $m_1$ ,  $t_{s1}$  et  $\sigma_1^2$ ) et avec le réacteur ( $m_2$ ,  $t_{s2}$  et  $\sigma_2^2$ ). L'injection est de type échelon. Pour cela on établit le régime hydrodynamique avec de l'eau permutée à l'aide du pousse seringue. Le débit est maintenu constant au cours de l'expérience. A un instant  $t = 0$  auquel on lance l'enregistrement, on injecte, en continu, à l'entrée du réacteur, le traceur et on suit le signal obtenu en sortie du réacteur. Nous avons injecté un traceur dans les réacteurs et les blancs. Le signal obtenu avec le réacteur correspond à  $m_2$ , celui obtenu avec le blanc correspond à  $m_1$ . La Figure 65 schématise le principe de notre méthode expérimentale. L'acquisition du signal se fait sur un ordinateur relié au spectromètre UV.

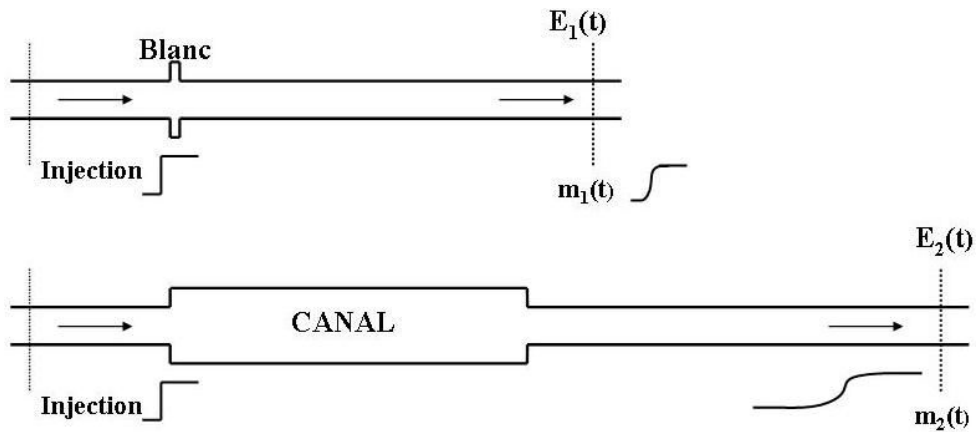


Figure 65 : Schéma de mise en œuvre de la méthode des deux mesures aux réacteurs.

L'influence du débit sur les courbes de DTS a été étudiée pour deux réacteurs, R1 et R4. Les canaux de ces 2 réacteurs ont tous une section de passage rectangulaire. Leur longueur  $L$  est égale à 70 mm. Pour R1 la largeur du canal est de 1 mm et la profondeur de 0,5 mm. Le canal R4 a une largeur de 1,5 mm et une profondeur de 0,75 mm.

Les résultats pour R4 sont donnés à titre d'exemple sur la Figure 66. Le Tableau 1 donne les valeurs du temps de passage  $\tau$ , du temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$  et de  $\sigma$ , nécessaires à la détermination du paramètre de Peclet  $P$ .

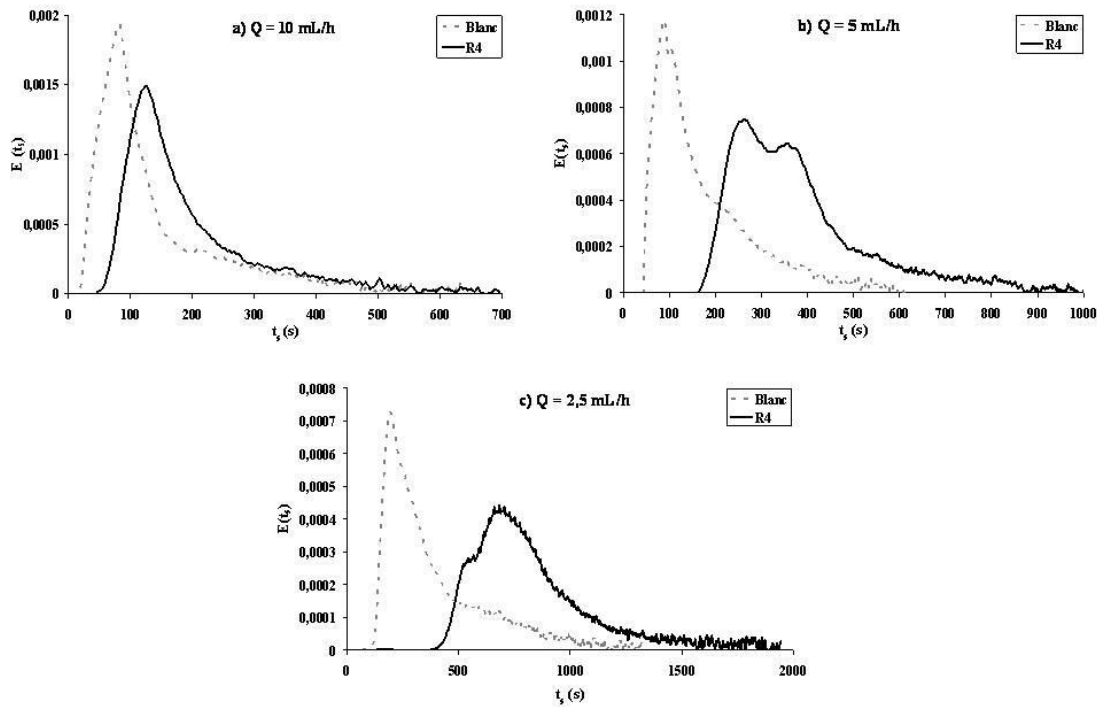


Figure 66 : Courbes de DTS obtenues pour le réacteur R4 à différent débit. a) 10 mL/h, b) 5 mL/h et c) 2,5 mL/h.  $t_s$  en abscisse et  $E(t_s)$  en ordonnée

Tableau 1 : Valeurs de Péclets axiaux  $Pe$ .

Réacteur	Q(mL/h)	Réacteur		Blanc		Pe
		$\bar{t}_s$ (s)	$\sigma^2$ (s <sup>2</sup> )	$\bar{t}_s$ (s)	$\sigma^2$ (s <sup>2</sup> )	
R1	10	83	40	79	39	0.13
	5	200	79,84	119	48.25	5.2
	2.5	500	170	230	81	6.1
R4	10	120	44	119	46	17,8
	5	300	100	205	70	20.1
	2.5	750	200	420	113	23.8

Rappelons qu'un critère de Péclet élevé représente un réacteur proche de l'écoulement piston et les courbes de DTS sont voisines de gaussiennes symétriques. Au contraire, lorsque ce critère est faible, la dispersion axiale est forte et l'hypothèse de l'écoulement piston idéal ne peut plus être maintenue. Il est généralement admis que lorsque  $Pe > 30$  on considère que le réacteur se rapproche du réacteur idéal piston. On considère donc que les réacteurs sont soumis à de la dispersion axiale. Cependant les  $Pe$  dépendent fortement des dimensions des réacteurs et du débit. La dépendance de  $Pe$  avec le débit est relativement classique. Dans le réacteur R4, on voit que  $Pe$  diminue avec le débit de  $Pe = 24$  jusqu'à  $Pe = 17,8$ . A faible débit (2,5 mL/h) la valeur élevée de  $Pe$  indique que le photoréacteur se rapproche du réacteur idéal piston. Par contre, pour des débits plus élevés, la dispersion axiale est forte et l'hypothèse de l'écoulement piston ne peut plus être maintenue. Les valeurs de  $Pe$  obtenues avec le réacteur



R1 sont beaucoup plus faibles. Nous pensons que les faibles valeurs de  $Pe$  sont dues essentiellement au faible volume du réacteur. Nous pensons que la méthode n'est plus applicable lorsque le volume de réacteur est trop faible. Nous prendrons donc les valeurs de  $Pe$  avec précautions. Cependant nous retiendrons que les réacteurs sont soumis à de la dispersion axiale et que cette dispersion est plus marquée à fort débit.

## 5.2. Simulation numérique

Le but de cette partie est de mettre en évidence l'existence d'un gradient radial de concentration dans le canal entre la solution et la surface lors de la réaction de dégradation photocatalytique. Pour cela nous avons utilisé la méthode de volume de fluide (VOF) pour simuler l'hydrodynamique dans le réacteur.

Les équations de quantité de mouvement (24) et de quantité de matière (25) sont résolues en régime permanent par la méthode des volumes finis (logiciel fluent version 12).

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (24)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (25)$$

Avec :  $u$  : vitesse,  $P$  : pression,  $\mu$  viscosité et  $\rho$  masse volumique.

Un maillage structuré constitué de 486000 hexaèdres a été utilisé sur la moitié de la géométrie (existence d'un plan de symétrie). La Figure 67 montre le type de maillage qui a été utilisé pour le réacteur R1. Son canal a une section de passage rectangulaire avec une longueur de 70 mm, une largeur de 1 mm et une profondeur de 0,5 mm.

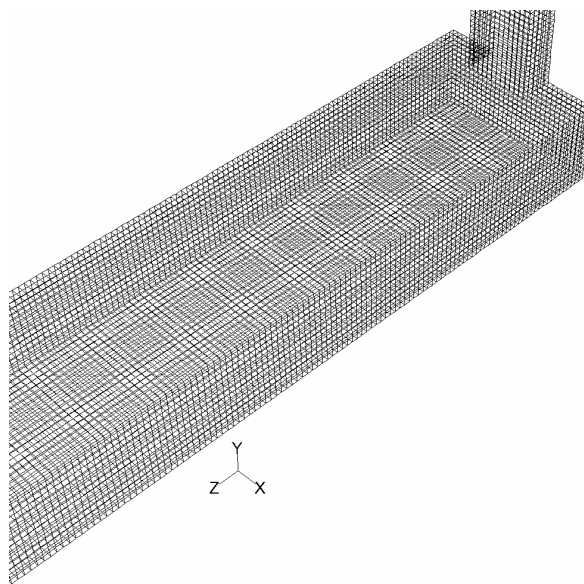
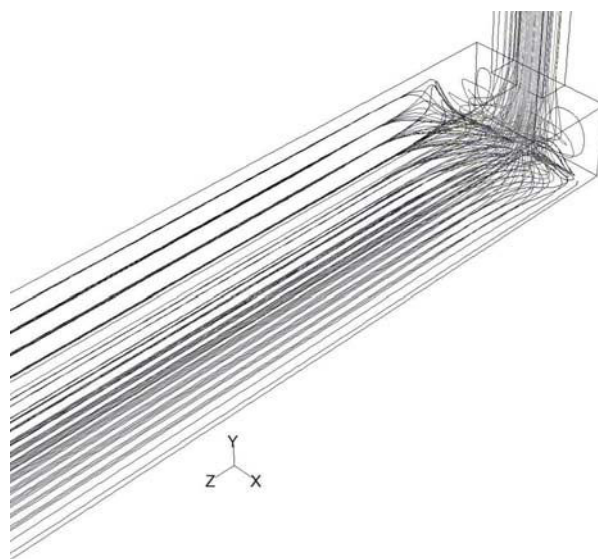


Figure 67 : Maillage du réacteur R1.

La simulation permet d'observer les lignes de courants. On constate que l'écoulement est très faiblement perturbé par les canalisations d'entrée et de sortie.

Une simulation du champ des lignes de courant a été effectuée à l'entrée du canal de R1 en tenant compte de la conduite d'arrivée, pour un débit de 4 mL/h. Cette simulation montre

que les lignes de courant deviennent stables très rapidement, donc que le régime hydrodynamique est bien laminaire dans tout le réacteur.



**Figure 68 : Détail des lignes de courant à l'entrée du canal de R1, pour un débit de 4 mL/h.**

Nous avons également tenu compte de la réaction photocatalytique à l'aide d'une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood pour d'estimer l'évolution de la concentration en polluant dans tout le réacteur lors de la réaction. Le réacteur étudié est R5. Le canal de R5 a une section de passage rectangulaire avec une longueur de 70 mm, une largeur de 2 mm et une profondeur de 1 mm.

La concentration de l'espèce est calculée en résolvant l'équation de transport de matière :

$$\nabla \cdot (-D_m \Delta C) + u \nabla \cdot C = S \quad (26)$$

Un terme source  $S$ , correspondant au flux négatif exprimé en  $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ , est calculé à la paroi catalytique en tenant compte de la concentration locale. «  $S$  est nul partout sauf à la paroi ». Ce terme source est la vitesse du modèle de Langmuir-Hinshelwood (6) :  $\frac{k_r KC}{1 + KC}$

Pour tenir compte de la réaction photocatalytique il a été nécessaire d'utiliser des valeurs du coefficient d'adsorption  $K$  et de la constante cinétique de la réaction chimique  $k_r$ . Celles-ci seront déterminées dans la Partie III. Nous avons donc ici utilisé  $k_r = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}/\text{m}^2/\text{s}$  et  $K = 25 \text{ L}/\text{mmol}$ . Notre but ici n'est pas de comparer les taux de dégradations expérimentaux et calculés. Nous cherchons simplement à montrer l'existence d'un profil de concentration et de confirmer l'existence d'un profil de vitesse dans le réacteur lors de la réaction photocatalytique. Pour le calcul, un débit de 4 mL/h et une concentration d'acide salicylique à l'entrée du réacteur de 8 mg/L ont été utilisés.

La Figure 69 représente le profil de vitesse dans le réacteur. L'évolution du profil de concentration pour différentes positions (longueur) est reproduite sur la Figure 70.

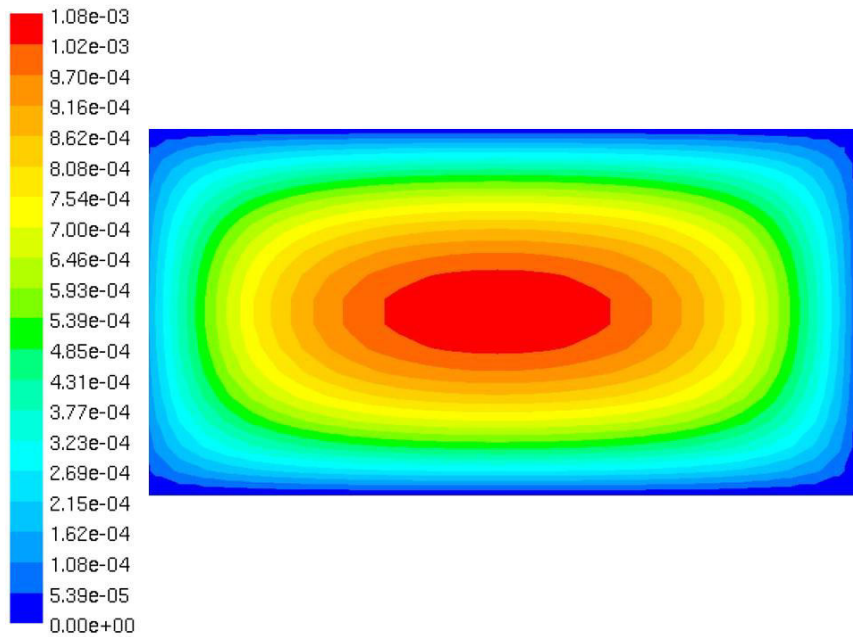


Figure 69 : Profil de vitesse (m/s) dans le réacteur R1.

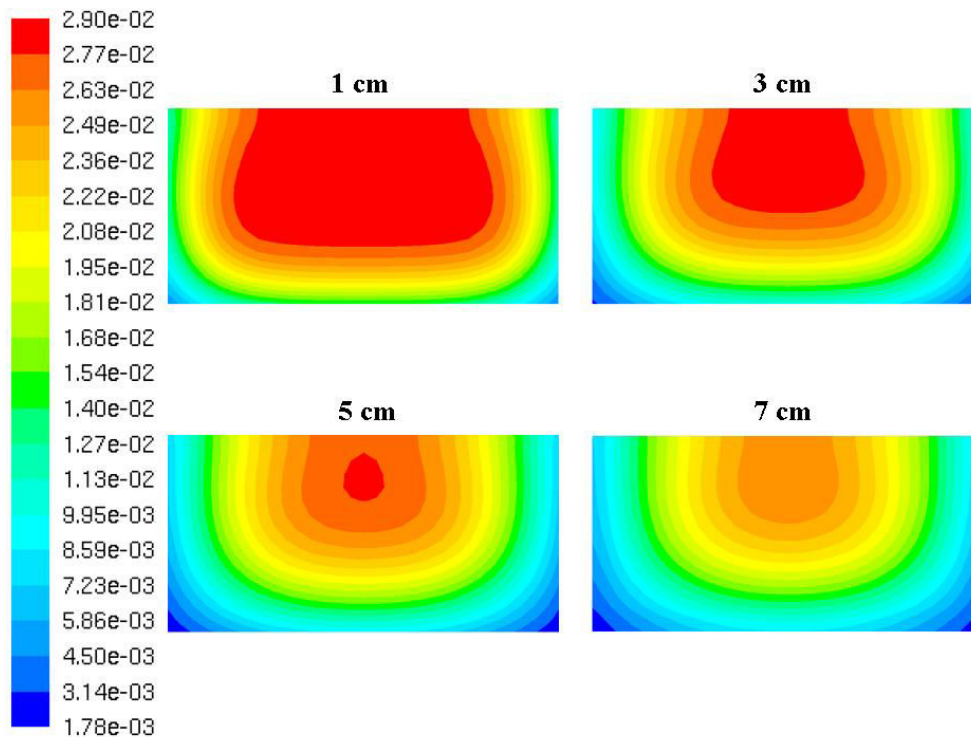


Figure 70 : Evolution du profil de concentration (mmol/L) dans le réacteur en fonction de la longueur du réacteur R5.

La Figure 70 montre l'existence d'un profil transversal de concentration très marqué dans le réacteur. Ce profil reste significatif à la sortie du réacteur  $L = 7$  cm. Il apparaît que la concentration d'acide salicylique à la paroi du catalyseur est différente de la concentration dans le cœur de la solution. On voit donc que la diffusion des réactifs à travers la couche limite constitue une étape limitante (limitation externe). Le processus de consommation à la

surface catalytique est rapide devant celui de diffusion externe et on a  $C > C_s$ . Nous avons donc mis en évidence l'existence d'une limitation de la réaction par le transfert de la matière externe

## 6. Conclusion des techniques expérimentales

Le polluant modèle utilisé dans cette étude est l'acide salicylique, dont la concentration en solution aqueuse est suivie par Chromatographie Liquide Haute Performance.

Nous avons fabriqué par stéréolithographie des microréacteurs afin de faire varier la géométrie des réacteurs.

Le catalyseur, du  $\text{TiO}_2$  commercial Degussa P25, est immobilisé sur les parois d'un canal de section de passage en forme de U. La face supérieure du canal, non imprégnée, est scellée avec une lame de verre laissant passer les UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ).

Les réacteurs sont alimentés en continu par un pousse seringue avec un débit de liquide constant, et pour une concentration d'acide salicylique donnée.

Des essais de caractérisation de l'hydrodynamique par Distribution des Temps de Séjour (DTS) semblent indiquer que de la dispersion axiale du polluant peut se produire dans le canal. Par ailleurs, des essais de simulation numérique montrent qu'un gradient radial de concentration peut se former à un faible débit.

Nous allons maintenant présenter les résultats des expériences de photodégradation menées dans ces réacteurs.

## 7. Annexes de la partie II

### 7.1. Technique d'analyse

La Figure 71 montre le signal UV de l'acide salicylique en CLHP dans les conditions opératoires décrites dans la partie II Technique d'Analyse. Son temps de rétention est approximativement de 5,2 min. L'aire des pics varie linéairement avec la concentration en acide salicylique. Le logiciel GALAXIE couplé à un équipement CLHP peut être directement étalonné, en lui introduisant l'aire des pics de solutions de concentration connue.

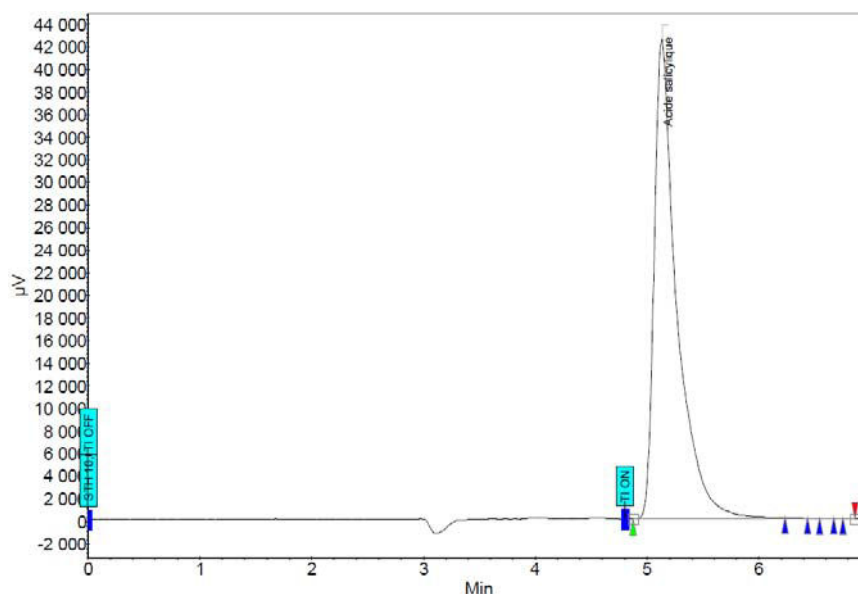


Figure 71 : Signal UV de l'acide salicylique.

Le Tableau 2 illustre à travers trois exemples la reproductibilité des injections d'une même solution d'acide salicylique. Les valeurs du Tableau sont celles des aires des solutions injectées (en  $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ ).

Tableau 2 : Aires de trois injections d'une même solution d'acide salicylique, pour trois solutions d'acide salicylique.

Injection	Sol1	Sol2	Sol3
$A_{i1}$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	9830,4	9775,5	9758,5
$A_{i2}$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	9812,7	9785,9	9770,4
$A_{i3}$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	9752	9828,4	9785,9
Moyenne ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	9798	9797	9772
Max - Min ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	78,4	52,9	27,4

La Figure 72 montre des spectres d'absorption de l'acide salicylique dans l'UV et le visible, avant (points clairs) et après réaction photocatalytique (points foncés), réalisés avec un spectromètre UV/VIS Lambda EZ210 de PerkinElmer.

Le spectre présente un maximum local à 295 nm, valeur choisie pour la détection du pic d'acide salicylique en CLHP. L'acide salicylique n'absorbe pas à 365 nm et donc la dégradation de l'acide par irradiation n'est pas à priori possible sans l'absorption des UV de longueur d'onde 365 nm par le  $\text{TiO}_2$  et un mécanisme de photocatalyse. Il n'y a pas de phénomène de photolyse à 365 nm.

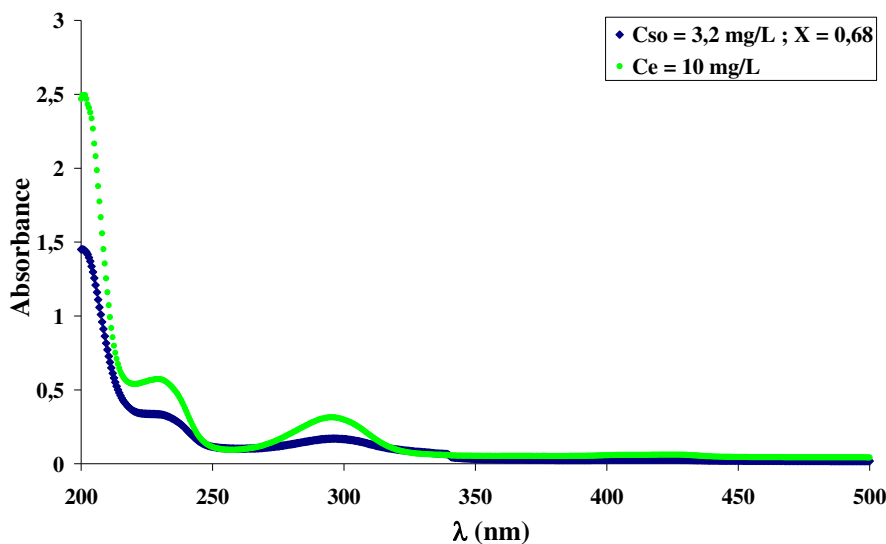


Figure 72 : Comparaison du spectre d'absorption de l'acide salicylique avant (points clairs) et après (points foncés) réaction.

## 7.2. Spectre d'émission des lampes UV

La Figure 73 représente la variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'altitude  $L_d$  au niveau du capteur centré sur  $x = 0$  pour une lampe Oaric Halolite code 1351 avec tube F8 T5BLB 8W (il s'agit de points montrés Figure 55).

La variation d'intensité en fonction de la distance à la lampe diminue bien quand on s'éloigne de la lampe.

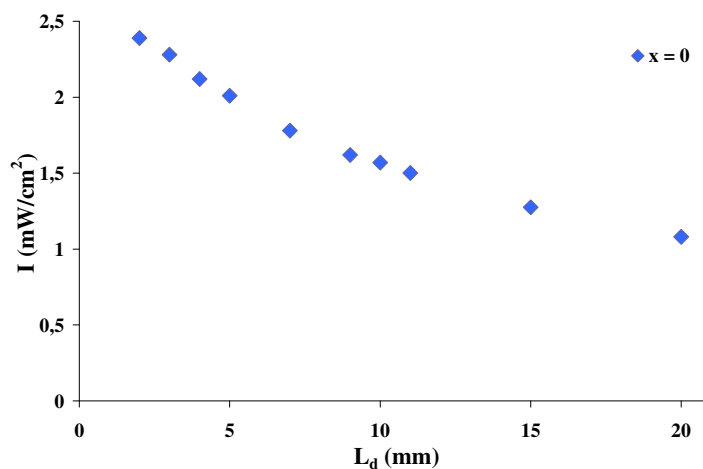


Figure 73 : Variation de l'intensité lumineuse, en  $x = 0$ , en fonction de la distance entre la lampe et le capteur VLX, pour une lampe Oaric Halolite code 1351 avec tube F8 T5BLB 8W.

### 7.3. Profilométrie laser

On dispose d'un profilomètre optique UBM équipé d'une sonde microfocus. Cet appareil de mesure sans contact permet de rendre compte du relief d'un échantillon avec une très grande précision.

Le principe (Figure 74) est de focaliser un faisceau laser (780 nm) à la surface de l'échantillon par déplacement d'une lentille (3) (la focalisation se fait sur un diamètre de 1  $\mu\text{m}$ ). Le faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon est récupéré et passe à travers un prisme (2). Lorsque le faisceau est correctement focalisé sur la surface de l'échantillon, le faisceau réfléchi est divisé en deux parties égales par le prisme et les deux photodiodes (5) reçoivent le même signal. Le capteur de niveau (4) enregistre alors le déplacement de la lentille donnant ainsi le profil de la surface de l'échantillon.

Cette appareil permet de mesurer des profils d'amplitudes 1 mm gamme +/- 500  $\mu\text{m}$ , avec une précision maximale de 0,5  $\mu\text{m}$  pour les déplacements latéraux et de 0,1 à 0,01  $\mu\text{m}$  pour les déplacements verticaux.

Les figures 75 et 76 montrent des photographies du profilomètre. L'échantillonnage est de 400 points/mm, avec un retard de 10 ms et un moyennage de 5 points.

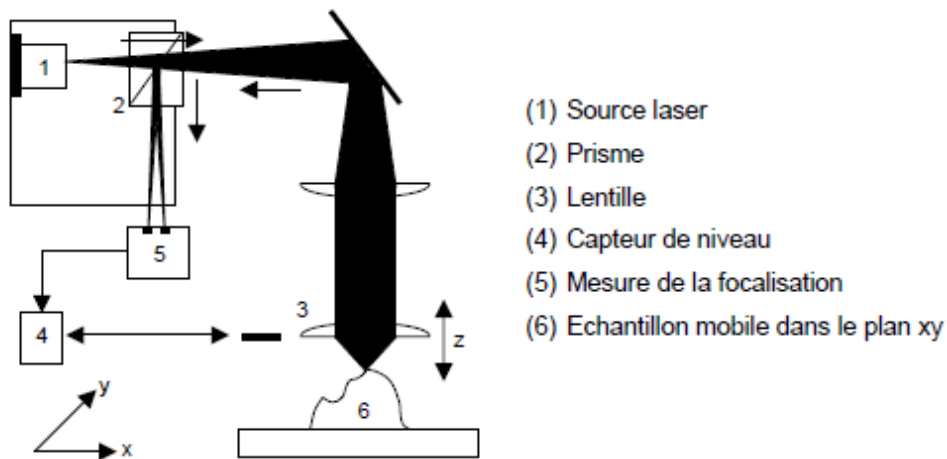


Figure 74 : Schéma de principe du profilomètre optique.



Figure 75 : Photo du profilomètre.

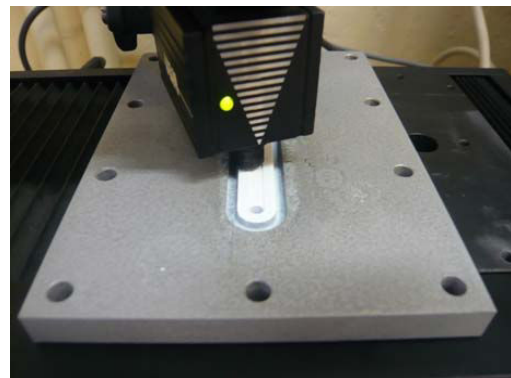


Figure 76 : Détail de la tête de focalisation à la surface d'un échantillon.

#### 7.4. Mesure d'angle de contact de suspension aqueuse de $\text{TiO}_2$ sur solide

Une microgoutte de suspension de  $\text{TiO}_2$  à 4 g/L (12  $\mu\text{L}$ ) est déposée sur une surface plane en polymère ou métal. Une photographie de la microgoutte, après étalement naturel est prise. La Figure 77 est un schéma explicatif de la caractérisation de l'étalement par angle de contact.

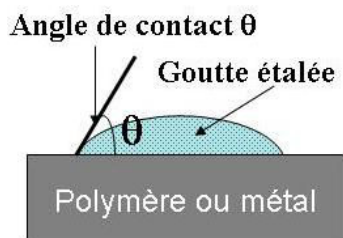


Figure 77 : Schéma de détermination de l'angle de contact





**Partie III :**  
**ETUDE EXPERIMENTALE ET**  
**MODELISATION**



Dans cette partie, nous allons dans un premier temps présenter les résultats expérimentaux de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique dans des microréacteurs. Nous allons caractériser l'influence de la géométrie du réacteur (longueur, largeur et profondeur, du débit de liquide, de la concentration en polluant, de l'intensité lumineuse et de la nature du support catalytique sur le taux de dégradation.

Dans un second temps, nous présenterons une modélisation de la dégradation de type Langmuir-Hinshelwood couplée à l'aspect hydrodynamique pour déterminer les constantes cinétiques de réaction. Nous montrerons que l'aspect hydrodynamique ne peut être négligé. Nous développerons une équation tenant compte de la dispersion axiale et de la limitation par le transfert de matière externe permettant de retrouver et d'interpréter les résultats expérimentaux.

## 1. Résultats expérimentaux et interprétation

L'étude porte principalement sur la dégradation de l'acide salicylique dans cinq réacteurs en photopolymère fabriqués par stéréolithographie. Les dimensions et des caractéristiques des canaux de ces réacteurs sont données dans le Tableau 3. Un nom arbitraire a été donné à chacun des réacteurs.

Les canaux de ces réacteurs ont tous une section de passage rectangulaire. Leur longueur  $L$  est égale à 70 mm.

**Tableau 3 : Dimensions et caractéristiques des canaux des réacteurs en résine photopolymères.**

	<b>l</b> (mm)	<b>h</b> (mm)	<b>V</b> (mm <sup>3</sup> ou $\mu$ L)	<b>S<sub>c</sub></b> (mm <sup>2</sup> )	<b>a = S<sub>c</sub>/V</b> (mm <sup>2</sup> /mm <sup>3</sup> )
<b>R1</b>	1	0,5	35	140	4
<b>R2</b>	2	0,5	70	210	3
<b>R3</b>	1,5	0,5	52,5	175	3,3
<b>R4</b>	1,5	0,75	78,75	210	2,7
<b>R5</b>	2	1	140	280	2

Avec les dimensions suivantes du canal :

$l$  : la largeur,

$h$  : la hauteur ou profondeur du canal,

$V$  : le volume =  $L \times l \times h$ ,

$S_c$  : la surface imprégnée par le catalyseur, à savoir les parois verticales et la surface du fond du réacteur, soit :  $S_c = L \times (l + 2 \times h)$ .

$a = S_c/V$  représente la surface spécifique de catalyseur ou l'aire interfaciale entre le fluide et la surface catalytique.

Le temps de passage dans le réacteur  $\tau$  est défini par la relation  $\tau = V / Q$ , où  $Q$  est le débit de fluide circulant dans le réacteur.

Nous nous intéresserons également à la dégradation de l'acide salicylique dans des réacteurs fabriqués dans d'autres supports que le photopolymère (I.5).

$F_e$  désigne le flux massique (mg/h) ou molaire (mmol/h) d'acide salicylique entrant dans le réacteur et  $F_{so}$  le flux massique (mg/h) ou molaire (mmol/h) d'acide salicylique sortant du réacteur (non dégradé).

$C_{so}$  désigne la concentration, molaire ou massique, en acide salicylique en sortie du réacteur tandis que  $C_e$  représente la concentration à l'entrée du réacteur (concentration d'alimentation).

La fraction d'acide salicylique dégradée au cours de la réaction de photocatalyse est représentée par le taux de conversion  $X$ , qui est défini par la relation :

$$X = \frac{F_e - F_{so}}{F_e} = 1 - \frac{C_{so}}{C_e} \quad (27)$$

### 1.1. Etude du régime transitoire et photocatalyse

Nous avons collecté en fractions, correspondant à des intervalles de temps fixés, tout le flux de liquide sortant du réacteur. La concentration en acide salicylique  $C_{so}$  dans ces échantillons a ensuite été mesurée par CLHP.

Nous allons présenter la variation relative de la concentration à la sortie du réacteur  $C_{so}$  rapportée à la concentration d'entrée  $C_e$  en fonction du temps d'expérience  $t$ . La valeur du temps d'expérience donnée en abscisse des figures est la valeur médiane de l'intervalle de collecte. Par exemple, lorsque nous avons récolté un échantillon de  $t = 1h$  à  $t = 2h$  (soit un échantillon collecté pendant 1h), nous prendrons comme valeur figurative du temps d'expérience  $t = 1,5 h$ . L'origine du temps d'expérience est le moment où l'alimentation en liquide du réacteur a été déclenchée.

La concentration d'entrée en acide salicylique est pour toutes ces séries d'expériences  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ . Elles ont été menées dans le réacteur R2.

La Figure 78 représente la variation de  $C_{so}/C_e$  à deux débits (5 et 20 mL/h) en présence et en absence d'irradiation ( $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  ou  $I = 0 \text{ mW/cm}^2$ ).

En l'absence d'irradiation, la concentration de sortie  $C_{so}$  commence par décroître, ce qui correspond à une adsorption de l'acide salicylique sur le  $\text{TiO}_2$ . Puis  $C_{so}$  remonte, ce qui correspond à une adsorption moindre, les sites d'absorption étant de plus en plus occupés par l'apport d'une quantité constante d'acide salicylique dans le réacteur. Cependant on constate que dans notre intervalle d'expérience la concentration de sortie n'atteint pas la valeur de la concentration d'entrée mais une valeur asymptotique très proche (98 à 99% de  $C_e$ ).

Lorsque le réacteur est irradié dès le début des expériences,  $C_{so}$  décroît rapidement puis se stabilise et tend aussi vers une valeur asymptotique plus basse qu'en l'absence d'irradiation. Cela signifie qu'en présence d'irradiation, on a à la fois un phénomène d'adsorption et de dégradation du polluant.

C'est cette valeur asymptotique, atteinte en régime stationnaire, qui sera prise en compte pour les calculs du taux de dégradation. Par exemple, dans le cas où le débit est de 5 mL/h, la valeur asymptotique de  $C_{so}/C_e$  est de 0,6. Cela signifie qu'il reste 60 % d'acide salicylique, ce qui correspond à un taux de dégradation de 0,4 (40% de l'acide salicylique a été dégradé).

La Figure 79 représente le rapport  $C_{so}/C_e$  en fonction du volume cumulé injecté de solution dans le réacteur. Un échantillon collecté pendant 1h correspond à un échantillon de 5 mL.  $V_{injecté} = 20$  mL signifie que 20 mL ont déjà été injectés dans le réacteur.

Lorsqu'il n'y a pas d'irradiation, la valeur asymptotique est atteinte plus rapidement à un débit de 20 mL/h qu'à un débit de 5 mL/h. Le flux molaire étant plus important à un débit de 20 mL/h, les sites d'adsorption sont occupés plus rapidement. Le temps nécessaire à la saturation du  $TiO_2$  diminue avec le débit. Un temps d'expérience de 2h est nécessaire à un débit de 5 mL/h pour saturer la surface de  $TiO_2$  alors qu'à 20 mL/h il n'est que de 30 min.

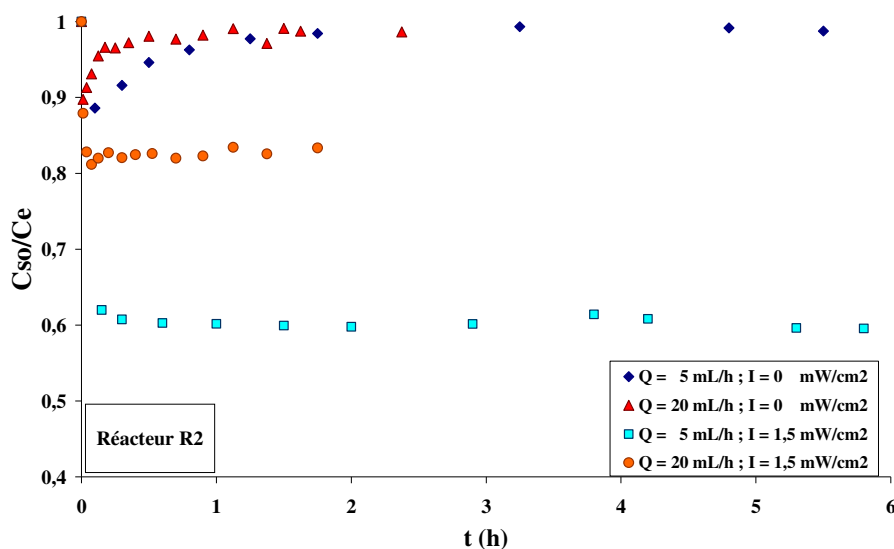


Figure 78 : Variation de  $C_{so}/C_e$  en fonction du temps dans R2, à débit de 5 ou 20 mL/h, pour  $C_e = 10$  mg/L, en présence ou en l'absence d'irradiation.

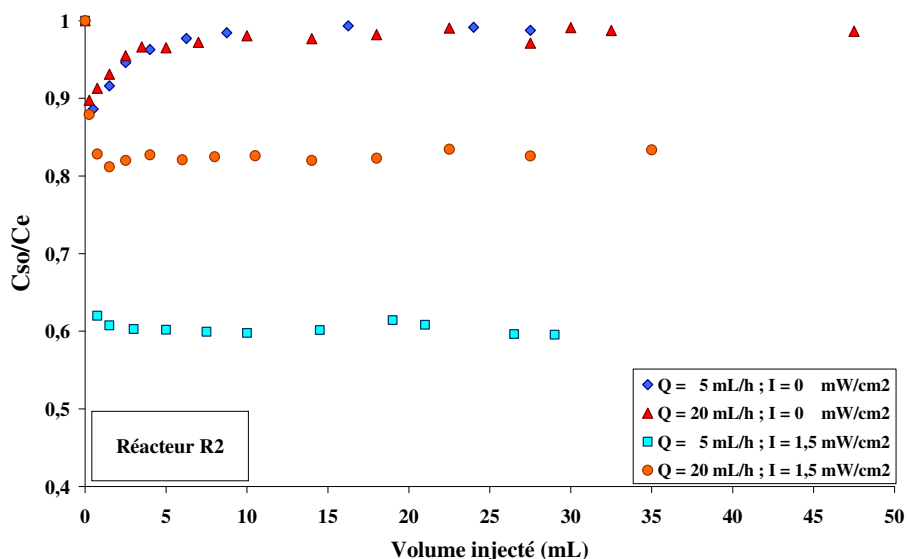
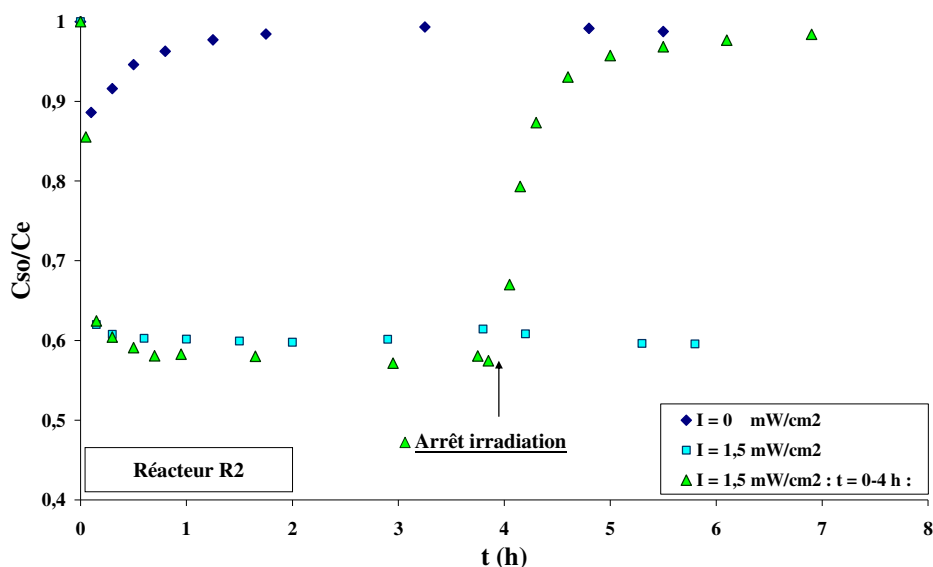


Figure 79 : Variation de  $C_{so}/C_e$  en fonction du volume injecté dans R2, à débit de 5 ou 20 mL/h, pour  $C_e = 10$  mg/L, en présence ou en l'absence d'irradiation.

Nous avons mené des expériences pendant lesquelles l'irradiation est déclenchée ou arrêtée au cours du temps.

Une expérience (Figure 80), à un débit de 5 mL/h, consiste à couper l'irradiation au bout de 4h. Cette expérience est comparée aux cas en présence et en l'absence d'irradiation pendant toute la durée des expériences déjà montrées sur la Figure 78 (losanges et carrés). De  $t = 0 - 4$  h, nous observons le même comportement que celui observé précédemment,  $C_{so}$  décroît rapidement pour se stabiliser à 58 % de  $C_e$ . Une fois l'irradiation coupée,  $C_{so}$  tend de nouveau vers la même valeur que celle obtenue dans les conditions en l'absence totale d'irradiation.



**Figure 80 : Effet de l'irradiation sur la concentration de sortie  $C_{so}$  dans R2, pour un débit de 5 mL/h et pour  $C_e = 10$  mg/L.**

Sur la Figure 81 sont montrés les résultats de deux expériences effectuées à un débit de 20 mL/h. Dans une des expériences on déclenche l'irradiation à  $t = 1$  h et dans l'autre on déclenche l'irradiation à  $t = 0,5$  h qui est stoppée à  $t = 1,75$  h. Ces expériences sont comparées aux cas avec et sans irradiation pendant toute la durée de l'expérience déjà représentés sur la Figure 78 (triangles et ronds). Le déclenchement non immédiat de l'irradiation a pour conséquence d'atteindre plus lentement l'état stationnaire. C'est pour cela que dans le reste de l'étude l'irradiation sera mise en route dès l'injection de liquide.

Lorsque l'irradiation cesse au bout de l'expérience (1,75 h), on voit que la valeur de  $C_{so}$  tend vers la valeur obtenue en l'absence totale d'irradiation. Ce résultat montre que le phénomène photocatalytique cesse en l'absence d'irradiation.

L'ensemble des résultats (Figures 78 à 81) met clairement en évidence que nous sommes bien en présence d'un phénomène photocatalytique : en effet, en l'absence d'irradiation, l'acide salicylique n'est pas dégradé.

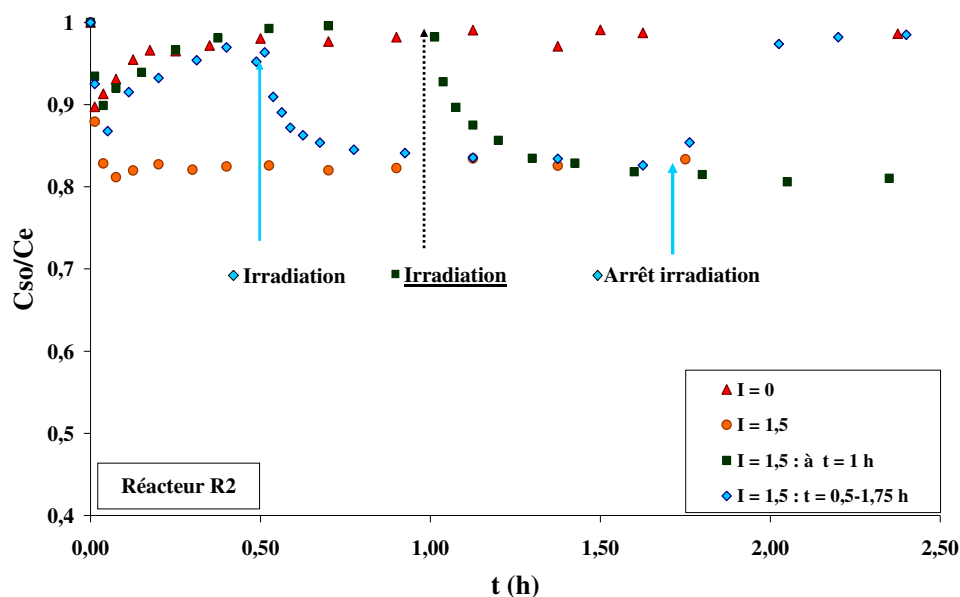


Figure 81 : Effet de l'irradiation sur la concentration de sortie  $C_{so}$  dans R2, à un débit de 20 mL/h, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  ;  $I$  ( $\text{mW/cm}^2$ ).

## 1.2. Influence du débit et de la concentration d'entrée

La Figure 82 représente la variation du flux massique d'acide salicylique dégradé en fonction du flux massique entrant, pour trois concentrations d'entrée (6, 8 et 10 mg/L) et trois débits de liquide (4, 10 et 20 mL/h), dans le réacteur R2. L'intensité lumineuse est de 1,5  $\text{mW/cm}^2$ .

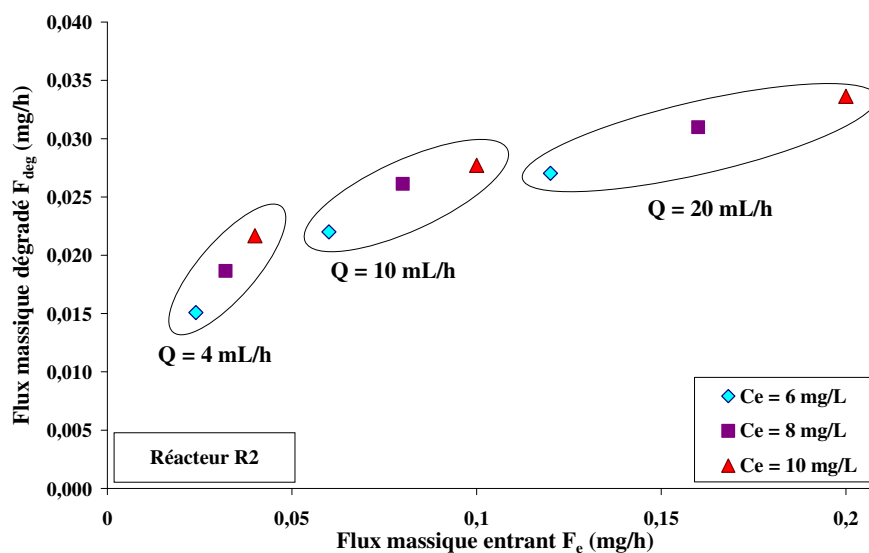


Figure 82 : Variation du flux massique d'acide salicylique dégradé en fonction du flux massique d'acide salicylique entrant dans le réacteur R2, pour 3 débits  $Q$  et trois concentrations d'entrée  $C_e$  et pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

La quantité d'acide salicylique dégradée tend à augmenter légèrement avec le débit et la concentration d'entrée. Le flux massique dégradé représente la vitesse globale apparente de dégradation de l'acide salicylique. Celle-ci est donc plus importante à forte concentration et



fort débit. Cependant la dégradation n'augmente pas de manière proportionnelle avec le débit et la concentration d'entrée.

Si l'on exprime la fraction d'acide salicylique dégradée, c'est-à-dire cette vitesse globale apparente de la réaction rapportée au flux entrant d'acide salicylique, en fonction de ce même flux d'entrée, les tendances s'inversent nettement. La Figure 83 représente la variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du flux massique entrant dans le réacteur R2.

On voit que la fraction dégradée d'acide salicylique diminue quand on augmente le débit et la concentration en polluant. L'efficacité relative de la réaction diminue donc avec la concentration d'entrée du polluant et avec le débit.

A plus fort débit, la quantité d'acide salicylique circulant dans le réacteur est plus importante pour un temps de passage plus court dans le réacteur. Afin d'illustrer ce phénomène nous avons représenté sur la Figure 84 la variation de la fraction dégradée d'acide salicylique (mêmes résultats que précédemment) en fonction du temps de passage  $\tau$  pour trois concentrations en entrée du réacteur : 6, 8 et 10 mg/L.

Gorges et al. (2004) avaient trouvé des tendances similaires (cf Figure 12 de la Partie I) pour la dégradation du 4-Chlorophénol dans leur micro-réacteur, à savoir une fraction dégradée qui augmente avec le temps de passage et diminue avec la concentration d'entrée.

Ces tendances ont été trouvées pour tous les autres réacteurs.

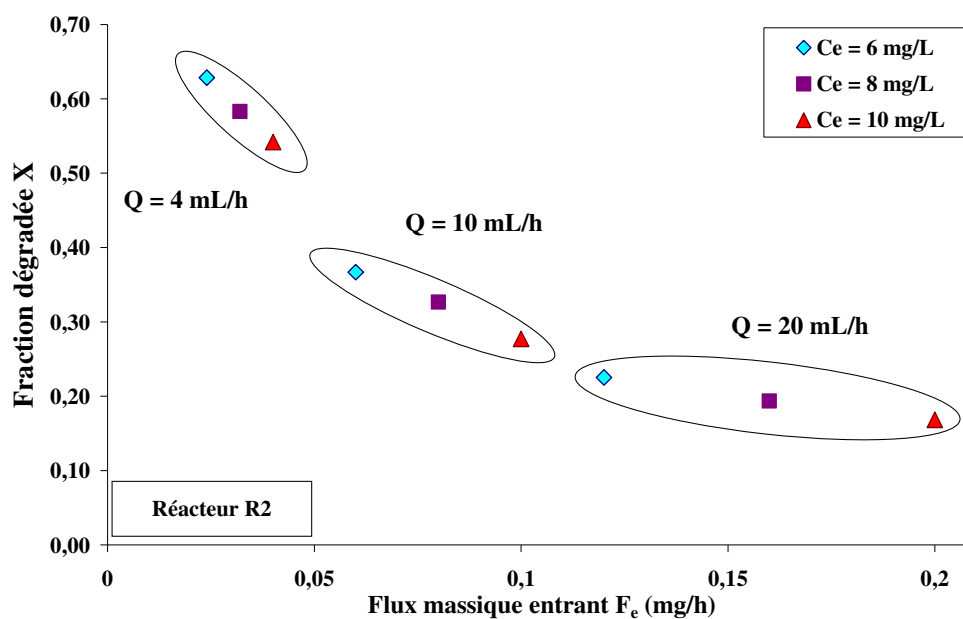


Figure 83 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du flux massique d'acide salicylique entrant dans le réacteur R2, pour 3 débits  $Q$  et trois concentrations d'entrée  $C_e$  et pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

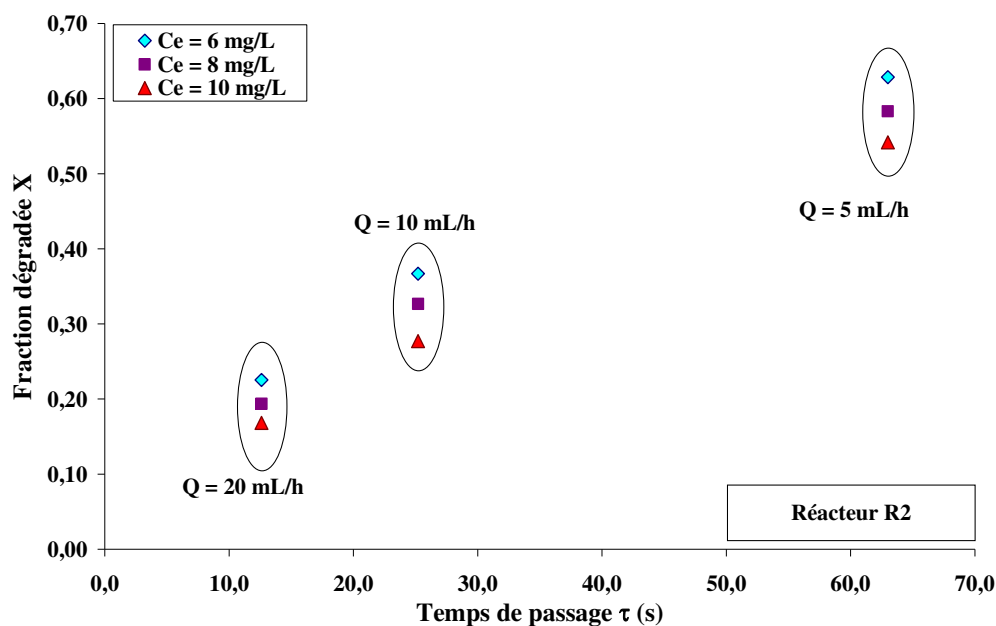


Figure 84 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du temps de passage  $\tau$ , dans le réacteur R2, pour 3 concentrations d'entrée  $C_e$  et pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Nous allons maintenant effectuer une étude comparative de la dégradation de l'acide salicylique en fonction des caractéristiques géométriques des réacteurs.

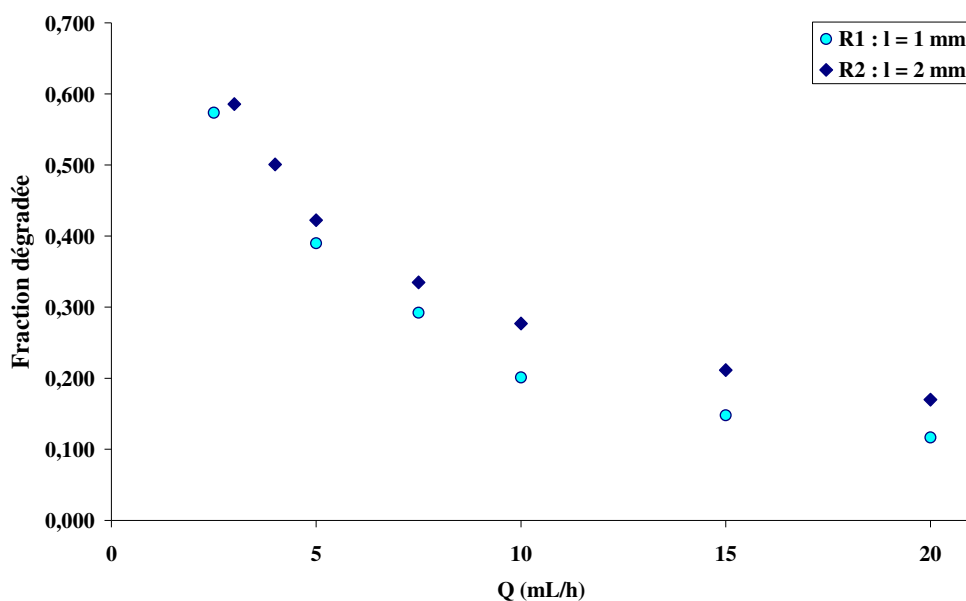
### 1.3. Influences de paramètres géométriques

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des dimensions du canal sur le taux de dégradation. Pour bien mettre en évidence l'effet de chacun des paramètres, nous allons comparer la dégradation de l'acide salicylique dans des réacteurs ayant une seule de ses dimensions de base qui varie. Pour ces expériences, l'intensité lumineuse reçue par les réacteurs est de  $1,5 \text{ mW/cm}^2$  et la concentration d'acide salicylique en entrée du réacteur est de  $10 \text{ mg/L}$  (sauf indications contraires).

#### 1.3.1. Influence de la largeur du canal

Nous nous intéressons à la variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit d'alimentation  $Q$  et de la concentration d'entrée  $C_e$  dans deux réacteurs de  $0,5 \text{ mm}$  de profondeur et  $70 \text{ mm}$  de longueur. La largeur du canal est de  $1 \text{ mm}$  pour le réacteur R1 et  $2 \text{ mm}$  pour le réacteur R2.

La Figure 85 représente la variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit  $Q$ .



**Figure 85 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit, dans les réacteurs R1 et R2 ayant des canaux de 0,5 mm de profondeur, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .**

Il apparaît que pour un débit imposé, la fraction dégradée est plus importante dans le réacteur dont le canal est le plus large (R2). Comme  $V_{R2} > V_{R1}$ , le temps de passage dans R2 est donc plus grand que dans R1, ce qui laisse plus de temps à l'acide salicylique pour être dégradé.

La surface catalytique de R2 est 1,5 fois plus grande que celle de R1. Le Tableau 4 montre les rapports entre les fractions dégradées dans R2 et celles dans R1 pour différents débits et concentrations. On voit que le rapport est toujours inférieur à 1,5 et tend à augmenter avec le débit.

**Tableau 4 : Rapports entre  $X_{R2}$  et  $X_{R1}$ .**

Q (mL/h)	5	7,5	10	15	20
$C_e$ (mg/L)	$X_{R2}/X_{R1}$				
10	1,08	1,15	1,23	1,42	1,46
8			1,15		1,38
6			1,33		1,47

Il est également intéressant de comparer les fractions dégradées en fonction du temps de passage  $\tau$  dans le réacteur (Figure 86).

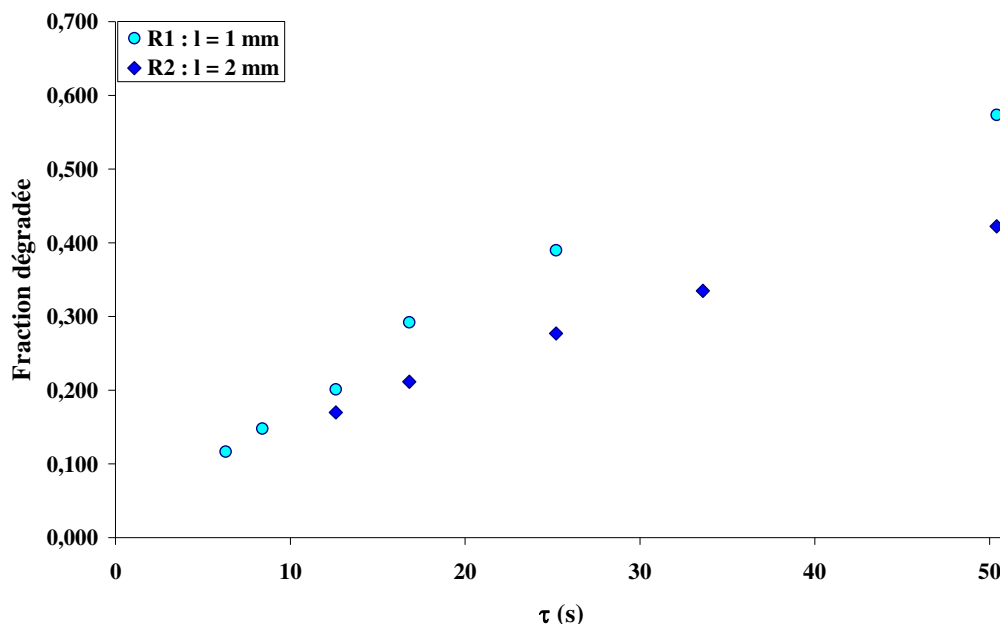


Figure 86 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du temps de passage, dans les réacteurs R1 et R2 ayant des canaux de 0,5 mm de profondeur.  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

A temps de passage égal, la fraction dégradée est plus élevée dans R1 que dans R2. Le réacteur R2 doit dégrader une quantité d'acide salicylique qui est le double de celle que doit dégrader R1 avec seulement 1,5 fois plus de catalyseur. On voit apparaître l'influence de la surface spécifique  $S_c/V$ , plus grande dans R1 que dans R2.

### 1.3.2. Influence de la profondeur

Nous nous intéressons maintenant à la variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit d'alimentation  $Q$  dans des réacteurs de même largeur mais de profondeurs différentes.

La variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit de liquide, dans R3 et R4, de 1,5 mm de largeur, est représentée sur la Figure 87. Les profondeurs du canal de R3 et R4 sont respectivement de 0,5 et 0,75 mm.

La dégradation est meilleure dans le réacteur le moins profond, R3, bien que le temps de passage y soit moins important à débit identique. La surface catalytique de R3 est moins importante que celle de R4.

La dégradation reste meilleure lorsque l'on exprime la dégradation en fonction du temps du temps de passage, comme le montre la Figure 88.

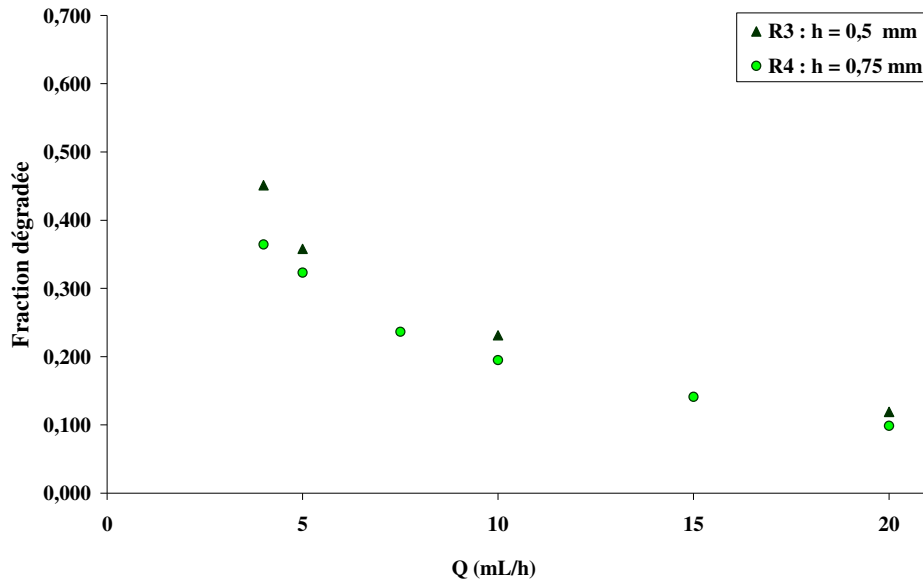


Figure 87 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit dans les réacteurs R3 et R4, de largeur 1,5 mm, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

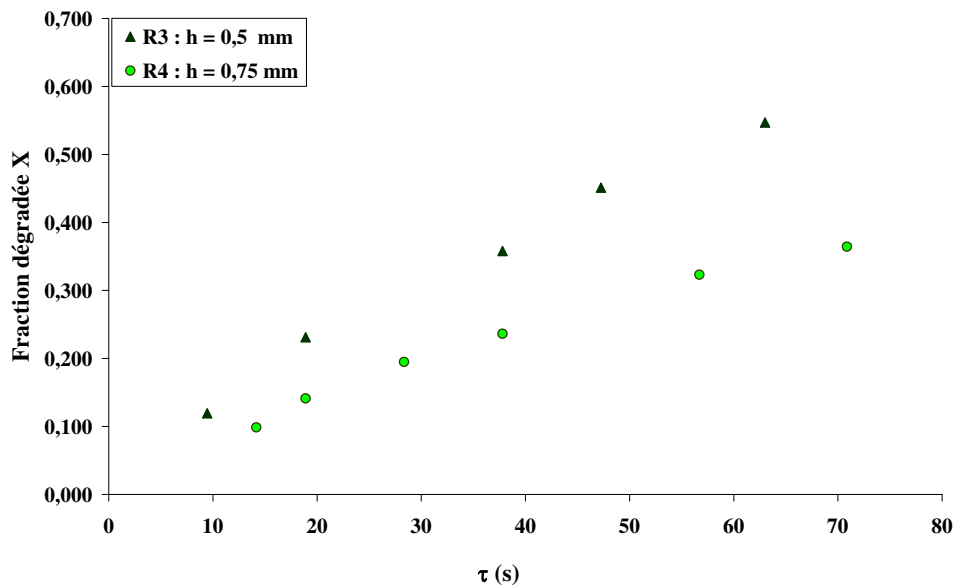


Figure 88 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du temps de passage dans les réacteurs R3 et R4, de largeur 1,5 mm, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Nous avons effectué la dégradation de l'acide salicylique dans deux réacteurs ayant des canaux de 2 mm de largeur mais de profondeur différente, 0,5 mm pour R2 et 1 mm pour R5. La variation de la fraction dégradée d'acide salicylique est représentée en fonction du débit de liquide sur la Figure 89 et en fonction du temps de passage sur la Figure 90.

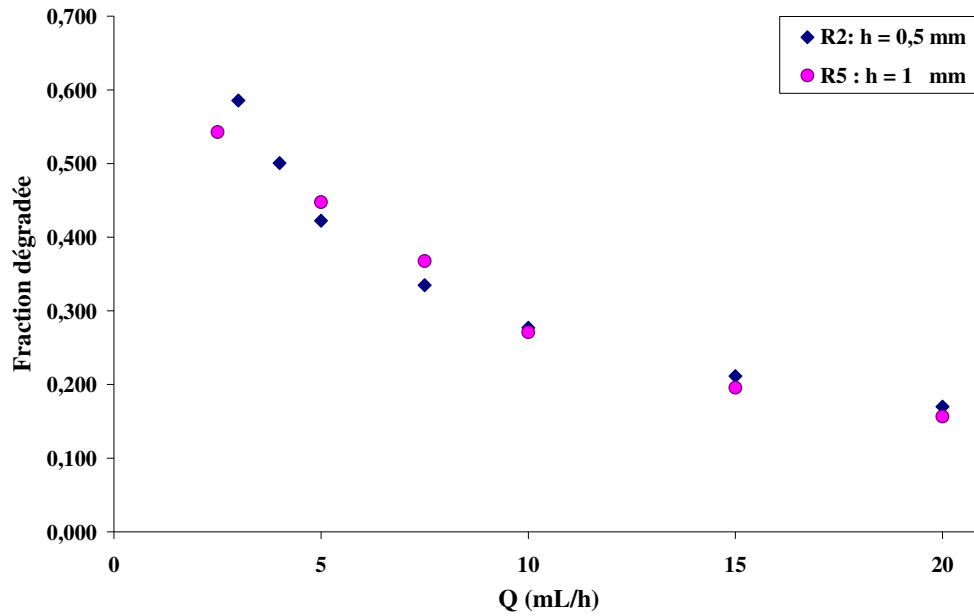


Figure 89 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du débit dans les réacteurs R2 et R5, de 2 mm de largeur, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

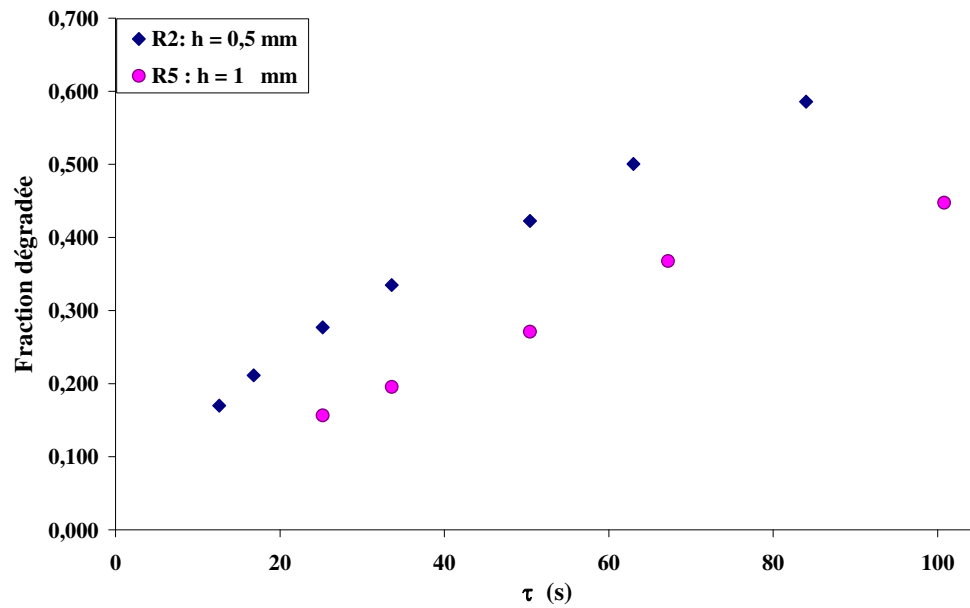


Figure 90 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique en fonction du temps de passage dans les réacteurs R2 et R5, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

La Figure 89 ne montre pas de différence notable de dégradation dans les deux réacteurs, contrairement à ce qui était attendu en comparaison des différences entre R3 et R4. Cependant, à même débit, la dégradation n'est pas meilleure dans le canal le plus grand, bien que le temps de passage y soit plus important et que la surface catalytique soit plus importante. A temps de passage identique (Figure 90), la dégradation est meilleure dans le canal le moins profond.

La diminution de la fraction dégradée avec la profondeur du canal peut être due à plusieurs effets.

Les canaux de même largeur et même longueur, présentent une surface de passage aux photons identique ( $L \times l$ ). Le flux de photons rapporté à la taille du canal ou à la quantité de catalyseur sera donc plus important dans le canal le moins profond.

De plus ce canal présente un rapport  $S_c/V$  plus important.

Enfin, la distance de diffusion par rapport à la surface du fond du réacteur est plus importante dans le cas du canal le plus profond. Le temps caractéristique de diffusion  $t_D$  à travers un film d'épaisseur  $e$  varie sensiblement avec le carré de l'épaisseur du film :

$$t_D \propto \frac{e^2}{D_m} \quad (28)$$

Où  $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire.

Dans le cas de la diffusion de l'acide salicylique suivant la profondeur du canal de nos microréacteurs (considérons que l'épaisseur du film est la profondeur du canal), il apparaît alors que le temps caractéristique de diffusion est multiplié par 4 lorsque l'on double la profondeur du canal, alors que le temps de passage lui n'est multiplié que par 2.

On peut donc penser qu'un temps de passage plus long ne suffit pas dans ce cas à obtenir une dégradation meilleure dans le canal le plus grand. Les réacteurs moins profonds gagnent donc en efficacité.

### 1.3.3. Influence de la longueur du canal

La fabrication de plusieurs réacteurs de même largeur et profondeur mais de longueurs différentes est assez difficile. Il nous est apparu plus aisé de cacher une partie de la longueur d'un réacteur et observer la dégradation de l'acide salicylique en fonction de la longueur exposée à l'irradiation.

La Figure 91 représente la variation de la fraction d'acide salicylique en fonction de la longueur irradiée  $L_{\text{irradiée}}$ , dans le réacteur R4, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ . La dégradation augmente quasi linéairement avec la longueur irradiée.

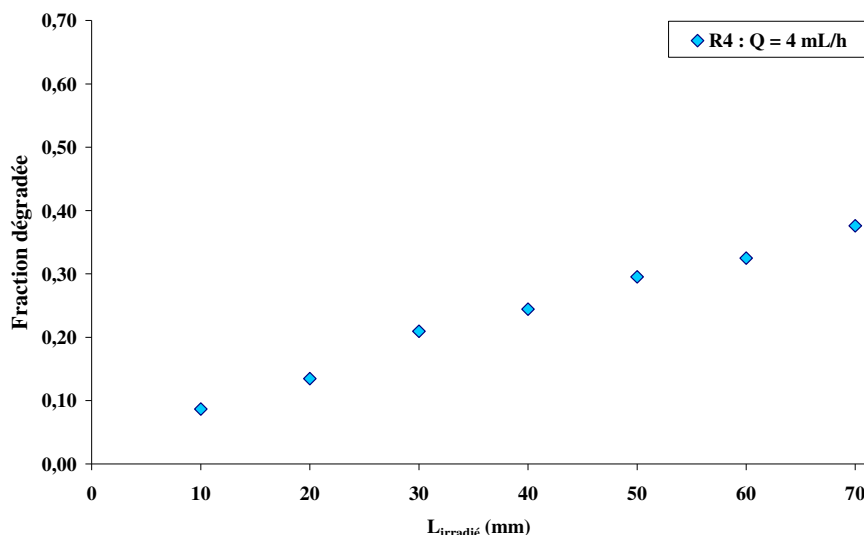


Figure 91 : Variation du taux de conversion en fonction de la longueur irradiée, dans le réacteur R4, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Nous avons mené une expérience où nous avons mis le réacteur R3 en série avec R4. Pour cela, nous avons connecté la sortie du réacteur R4 à l'entrée du réacteur R3. La concentration en entrée dans R4 est de  $10 \text{ mg/L}$ , et l'intensité lumineuse de  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ . Il est cependant utile de garder en mémoire que les deux réacteurs n'ont pas exactement les mêmes dimensions. La Figure 92 représente la variation de la fraction d'acide salicylique dégradée en fonction du débit dans les deux réacteurs mis en série. Pour mettre en évidence l'effet de la mise en série des deux réacteurs, nous avons également reporté sur le graphique les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales pour les réacteurs R3 et R4 séparément (résultats déjà montrés Figure 87).

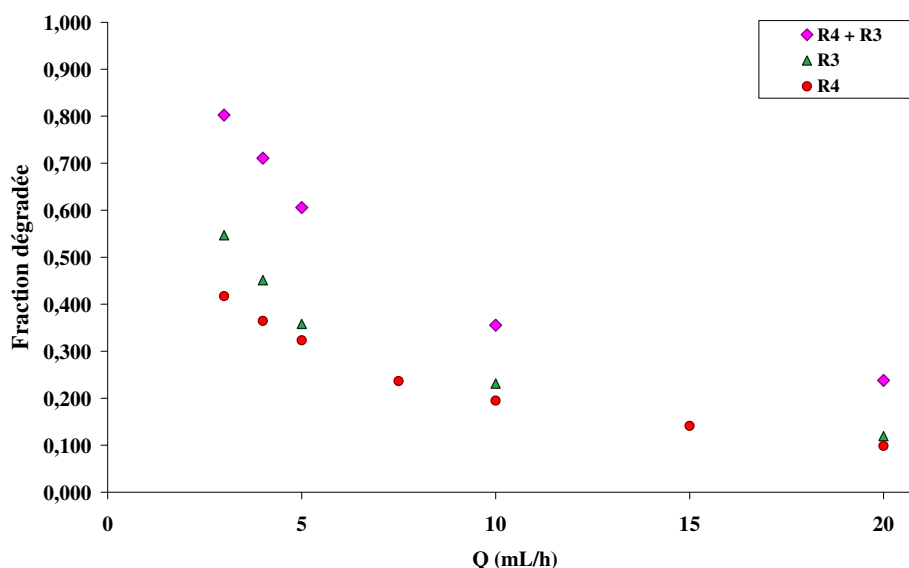


Figure 92 : Variation de la fraction dégradée d'acide salicylique dans le réacteur R3 mis en série avec le réacteur R4, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .



La fraction dégradée est plus élevée lorsque les deux réacteurs sont mis en série. Une fraction dégradée de 0,8 est obtenue pour un débit de 3 mL/h. Il s'agit du meilleur résultat de dégradation que nous avons obtenu dans cette étude. D'une certaine manière (les deux réacteurs n'ont pas exactement les mêmes dimensions), ce résultat montre que la longueur du réacteur est un paramètre important pour améliorer la dégradation de l'acide salicylique.

Nous avons mis en évidence l'importance des dimensions du canal sur la dégradation de l'acide salicylique. Pour obtenir une dégradation importante, il est nécessaire d'utiliser un canal avec une largeur élevée, une profondeur assez faible et surtout une longueur très importante. Ces résultats indiquent que les effets de transfert de matière sont à prendre en compte. Ils interviennent essentiellement avec la profondeur du canal.

#### 1.4. Effet de l'intensité lumineuse

Nous avons étudié l'effet de l'intensité lumineuse  $I$  sur la fraction dégradée de l'acide salicylique dans le réacteur R3, pour trois débits (Figure 93). La concentration en acide salicylique  $C_e$  à l'entrée du réacteur est 10 mg/L pour toutes les expériences. Nous voyons que la dégradation est améliorée quand on augmente l'intensité lumineuse. Nous avons observé le même effet de l'intensité lumineuse dans le réacteur R4 ainsi que dans un réacteur en inox (Figure 94)). Cette variation n'est cependant pas proportionnelle.

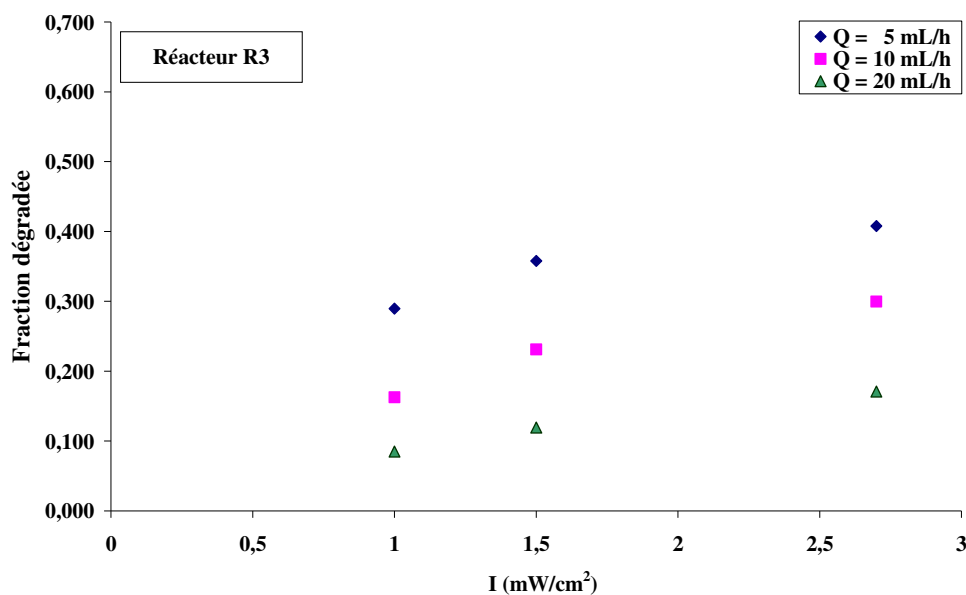


Figure 93 : Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'acide salicylique dans le réacteur R3, pour trois débits et pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ .

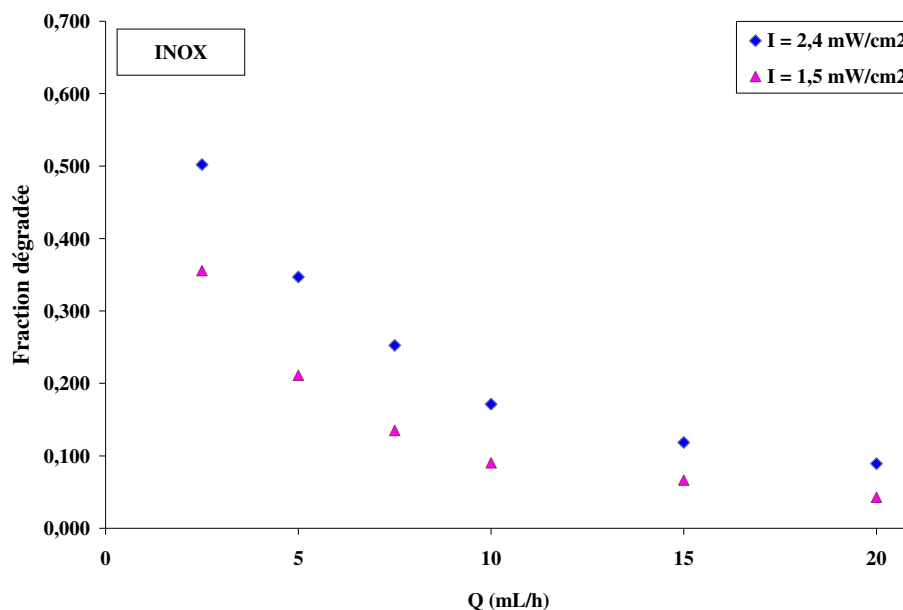


Figure 94 : Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'acide salicylique dans le réacteur en inox, en fonction du débit et pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ .

## 1.5. Influence du support du catalyseur

Nous avons testé la dégradation de l'acide salicylique dans des réacteurs ayant un canal dont les dimensions sont identiques à celles du canal de R1 : longueur de 7 cm, largeur de 1 mm et une profondeur de 0,5 mm. L'intensité lumineuse reste fixée à  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

### 1.5.1. Etude du régime transitoire, avec et sans irradiation

La Figure 95 représente la variation de la concentration relative de sortie  $C_{so}/C_e$  en fonction du temps d'expérience, en présence et en l'absence d'irradiation dans les réacteurs en inox et en aluminium. Le débit est de 10 mL/h et la concentration d'entrée de 10 mg/L. Les tendances sont similaires à celles présentées sur la Figure 78 avec un réacteur en photopolymère. En l'absence d'irradiation, la concentration de sortie tend vers une valeur asymptotique de 98-99 % de  $C_e$ . Sous irradiation la concentration de sortie tend vers une nouvelle valeur asymptotique plus basse qu'en l'absence d'irradiation. La concentration  $C_{so}$  est égale à 83 % de  $C_e$  dans le réacteur en inox et 65 % de  $C_e$  dans le réacteur en aluminium. Ces résultats montrent que nous sommes donc bien en présence d'un phénomène photocatalytique, quel que soit le support du catalyseur.

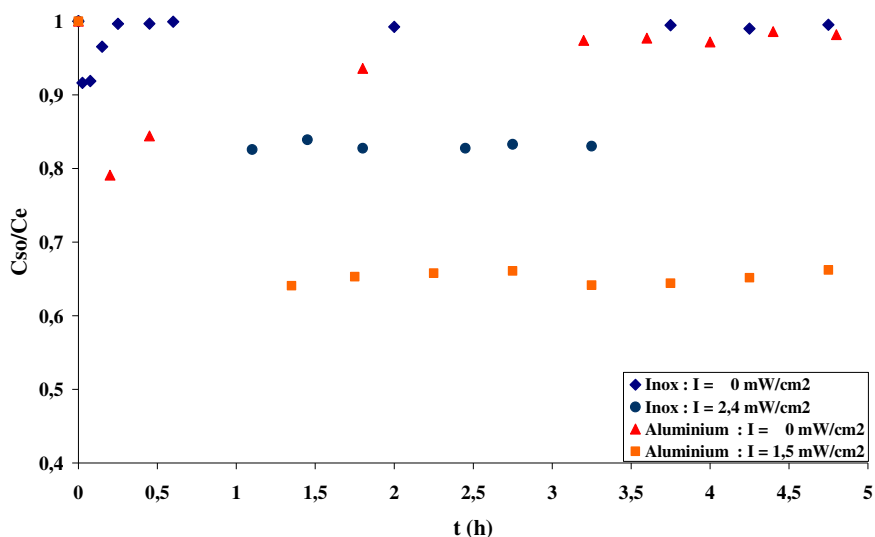


Figure 95 : Variation de la concentration de sortie relative  $C_{so}/C_e$  en fonction du temps d'expérience dans le réacteur en Inox et dans le réacteur en aluminium.  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ .

### 1.5.2. Dégradation de l'acide salicylique en fonction de la nature du support catalytique

La Figure 96 compare la dégradation de l'acide salicylique en fonction du débit dans les trois réacteurs à  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ . Quelque soit la nature du support, le taux de dégradation décroît avec le débit.

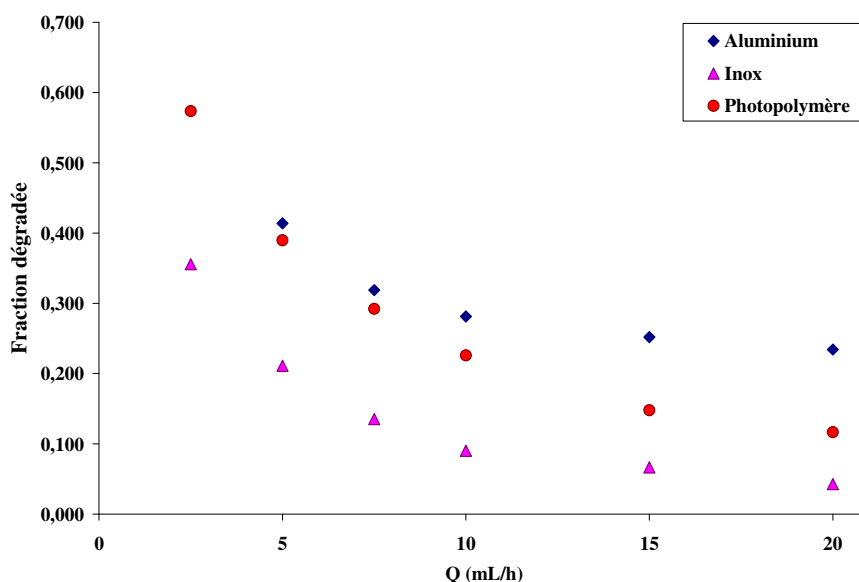


Figure 96 : Variation du taux de dégradation en fonction du débit et du matériau du support catalytique.

Nous constatons que la dégradation est nettement inférieure dans le réacteur en inox. Elle tend à être meilleure dans le réacteur en aluminium que dans le réacteur en polymère. On voit qu'il y a une influence de la nature du support catalytique.

La différence sur la quantité dégradée entre les deux supports métalliques pourrait s'expliquer par un transfert des électrons générés par le  $\text{TiO}_2$  à l'aluminium. Ceci aurait pour

conséquence de diminuer le taux de recombinaisons électrons/trous (Franch et al., 2005). L'inox semblerait rester neutre au transfert d'électrons.

Le taux de conversion dans le réacteur en photopolymère serait amélioré par rapport à celui en inox par la présence à la surface du photopolymère de sites d'adsorption permettant à plus de molécules de polluant de rester adsorbées.

## 2. Modélisation globale de la réaction de dégradation

La détermination des constantes cinétiques est une étape importante pour la compréhension du phénomène photocatalytique dans nos réacteurs. Elle s'avère relativement simple lorsque le réacteur peut être considéré comme un réacteur piston parfait. Cependant, la détermination des constantes cinétiques devient beaucoup plus complexe lorsqu'on ne peut pas modéliser l'écoulement par ce modèle simple. Il devient nécessaire d'utiliser des simulations numériques de type Volume de Fluide (VOF) pour tenir compte du profil d'écoulement et du transfert de matière.

Nous développerons une expression du taux de conversion plus réaliste en tenant compte d'aspects de transfert de matière.

Les modèles que nous cherchons à déterminer le seront à partir de bilans matière. Dans une première approche nous commencerons par un modèle de réacteur piston parfait. Puis dans une deuxième approche nous établirons le modèle d'un réacteur piston avec dispersion axiale et une réaction limitée par le transfert de matière.

La distribution de la porosité interarticulaire des agrégats de  $\text{TiO}_2$  n'est pas connue, ni celle de la distribution de la lumière dans cette porosité. Par ailleurs la lumière active seulement les premières couches (Dorion, 1996 ; Zahraa et al., 1999). De fait nous ne connaissons pas la surface réellement illuminée.

Nous considérons donc que les surfaces actives ne se situent pas dans des pores des agglomérats de  $\text{TiO}_2$ , et que la surface de  $\text{TiO}_2$  active est la surface géométrique du dépôt de  $\text{TiO}_2$ . Nous supposons que les étapes de diffusion de la matière dans des pores des agglomérats de catalyseur ne participent pas à la réaction (Cf. Partie 1, §2.5). Les étapes de la photocatalyse sont alors au nombre de 5 :

1. transport des réactifs de la phase fluide vers la surface du grain de catalyseur,
2. adsorption des réactifs,
3. réaction de surface,
4. désorption des produits de réaction,
5. transport des produits de la surface catalytique vers la phase fluide.

### 2.1. Modèle du réacteur piston parfait

Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière, à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section normale à l'écoulement et ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré normalement au sens

de l'écoulement. Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston est que toutes les molécules entrées ensemble aient le même temps de séjour dans le réacteur (Villermaux, 1993).

Bien que cette condition ne soit pas vraie dans nos réacteurs, nous allons tout de même commencer par considérer nos réacteurs comme des pistons parfaits. Nous montrerons que ces réacteurs sont soumis à de la dispersion axiale et que le transfert de matière externe est une étape limitante de la réaction. Le modèle du réacteur piston parfait servira d'introduction progressive au modèle tenant compte d'aspects hydrodynamiques.

### 2.1.1. Bilan différentiel sur un réacteur piston parfait

Le réacteur piston est schématisé sur la Figure 97.

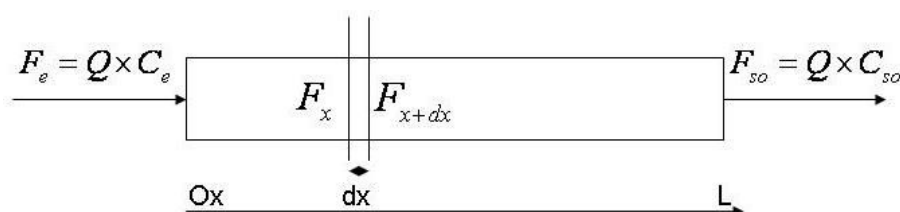


Figure 97 : Schéma de principe d'un réacteur piston.

Le débit est constant entre l'entrée et la sortie du réacteur.  $F$  désigne un flux molaire (mol/s) ou massique (mg/s). Le bilan matière sur l'acide salicylique est :

$$\text{Flux d'Entrée} + \text{Débit de (création - consommation)} = \text{Flux de Sortie} \pm \text{Accumulation}$$

En régime permanent le terme d'accumulation est nul. Par ailleurs étant en présence d'une réaction de dégradation, il n'y aura pas de débit de création pour l'acide salicylique.

Soit une tranche de réacteur, de longueur  $dx$ , de volume  $dV = \Omega dx$ , de surface imprégnée en catalyseur  $dS_c = (l + 2h)dx$ . Le bilan matière sur cette tranche s'écrit :

$$F_x - r dV = F_{x+dx} \quad (29)$$

Où  $r$  est la vitesse apparente de disparition de l'acide salicylique en mol/m<sup>3</sup>/s. La vitesse de la réaction sera cependant exprimée en mmol/L/s (1 mmol/L = 1 mol/m<sup>3</sup>), car plus représentative des ordres de grandeur des concentrations en acide salicylique dans nos réacteurs. En effet une concentration massique de  $C_e = 10$  mg/L équivaut à une concentration molaire de 0,076 mmol/L.

Si l'on rapportait la vitesse de disparition de l'acide salicylique à la surface de réacteur imprégnée de catalyseur  $S_c$ , le bilan s'écrirait :

$$F_x - r_s dS_c = F_{x+dx} \quad (30)$$

Où  $r_s$  est la vitesse apparente de disparition de l'acide salicylique rapportée à la surface catalytique en mmol/m<sup>2</sup>/s :

$$r_s = r \frac{V}{S_c} \quad (31)$$

Nous faisons l'approximation  $F_{x+dx} = F_x + dF_x$ . Par ailleurs,  $dF_x = d(QC_x) = QdC_x$ . Nous posons aussi  $C_x = C$ . Le bilan s'écrit alors :

$$-r_a dV = QdC_x = QdC \quad (32)$$

Avec  $L = \int_0^L dx$ , sachant que  $dV = \Omega dx$  et  $Q = u\Omega$ , le bilan peut s'écrire :

$$-r = u \frac{dC}{dx} \quad (33)$$

Nous supposons que la vitesse apparente de disparition de l'acide salicylique  $r$  est une vitesse  $r_a$  qui suit un modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (voir équation (6)) :

$$r_a = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s} \quad (34)$$

Où :

- $C_s$  est la concentration en acide salicylique à la surface du catalyseur (à ne pas confondre avec  $C_{so}$  la concentration en sortie du réacteur),
- $K$  est la constante d'adsorption,
- $k_r$  est une constante cinétique apparente, supposant que la surface catalytique est uniformément irradiée.

Par la suite, si elle n'est pas précisée, l'unité de la constante  $k_r$  est la mmol/L/s et l'unité de la constante  $K$  le L/mmol.

En choisissant ce modèle cinétique monomoléculaire, nous supposons que la vitesse de la réaction de dégradation de l'acide salicylique n'est pas affectée par la formation éventuelle de composés intermédiaires. Nous supposons aussi qu'il n'y a de réaction qu'en surface du catalyseur.

Afin d'établir un premier bilan le plus simple possible, nous prendrons, en première approximation,  $C_s$  égal à  $C$ . Cela suppose qu'il n'y a pas de gradient de concentration sur la largeur ou la profondeur du canal. Le bilan s'écrit alors :

$$-k_r \frac{KC}{1 + KC} dV = QdC \quad (35)$$

On intègre cette expression entre l'entrée et la sortie du réacteur et on introduit l'expression du taux de conversion (27)  $X = 1 - C_{so}/C_e$  dans l'expression (35) :

$$k_r \frac{V}{Q} = C_e X + \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (36)$$

En introduisant le temps de passage  $\tau = V/Q$  dans l'équation (36), on obtient alors :

$$k_r \tau = C_e X + \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-X} \quad (37)$$

On peut déterminer graphiquement les constantes  $k_r$  et  $K$  par linéarisation de l'expression (36) en la mettant sous la forme mathématique  $Y = a x + b$ . L'équation (36) prend la forme :

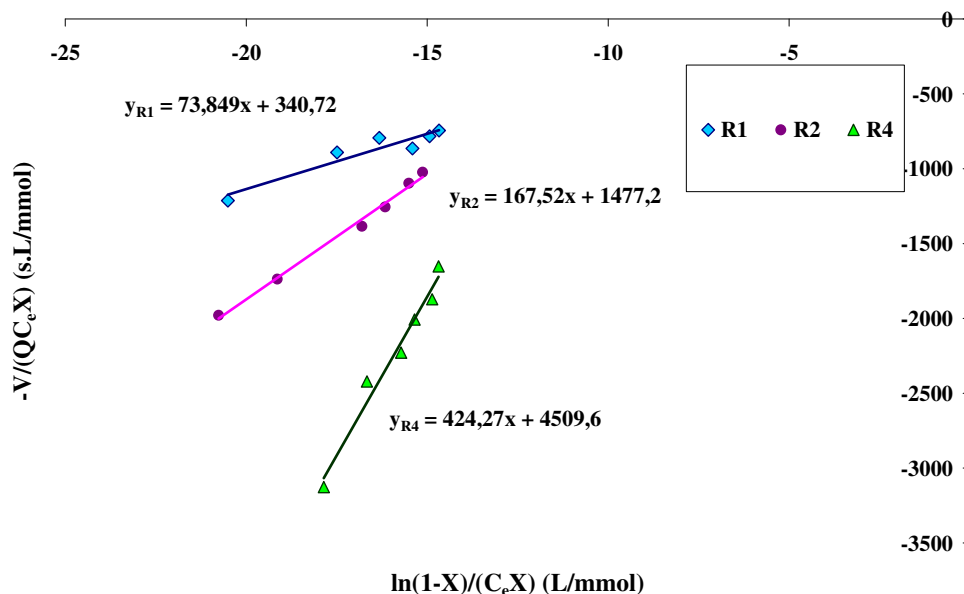
$$-\frac{V}{QC_e X(Q, C_e)} = -\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_e X(Q, C_e)} \ln(1-X(Q, C_e)) \quad (38)$$

Où  $b = -1/k_r$  et  $a = 1/(k_r K)$ .

Si l'expression (38) est vérifiée, le tracé de  $-V/(QC_e X)$  en fonction de  $\ln(1-X)/(C_e X)$  doit être linéaire.

La Figure 98 présente les courbes de linéarisation pour les réacteurs R1, R2 et R4, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ . La concentration  $C_e$  est fixée à  $10 \text{ mg/L}$  et le débit  $Q$  est variable. On obtient une évolution linéaire de  $-V/(QC_e X)$  en fonction  $\ln(1-X)/(C_e X)$ . On pourrait penser que nos réacteurs peuvent être considérés comme des pistons parfaits. Cependant on obtient des courbes de tendance ayant chacune une ordonnée à l'origine positive correspondant à une valeur de  $k_r$  négative. La linéarisation n'est donc pas applicable à l'ensemble de ces points. Pour les autres réacteurs nous obtenons également des droites qui présentent une ordonnée à l'origine positive.

Il n'est donc pas possible de déterminer les valeurs de  $k_r$  et  $K$  à partir des expériences où l'on détermine le taux de conversion en fonction du débit à même concentration d'entrée.



**Figure 98 : Application de la linéarisation du bilan matière en réacteur parfait pour R1, R2 et R4.**  
 $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

On pourrait supposer que la vitesse de disparition de l'acide salicylique n'est pas la même suivant le débit et que c'est pour cette raison que l'on ne peut appliquer le bilan du réacteur piston parfait à l'ensemble de la gamme des débits.

Nous allons représenter le tracé  $-V/(QC_eX)$  en fonction de  $\ln(1-X)/(C_eX)$  à concentration d'entrée  $C_e$  variable pour un débit  $Q$  fixé. La Figure 99 représente ce type de tracé pour le réacteur R2, appliqué aux points expérimentaux de trois concentrations d'entrée (6, 8 et 10 mg/L) par débit, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ . Les points encadrés font partie de ceux montrés Figure 98.

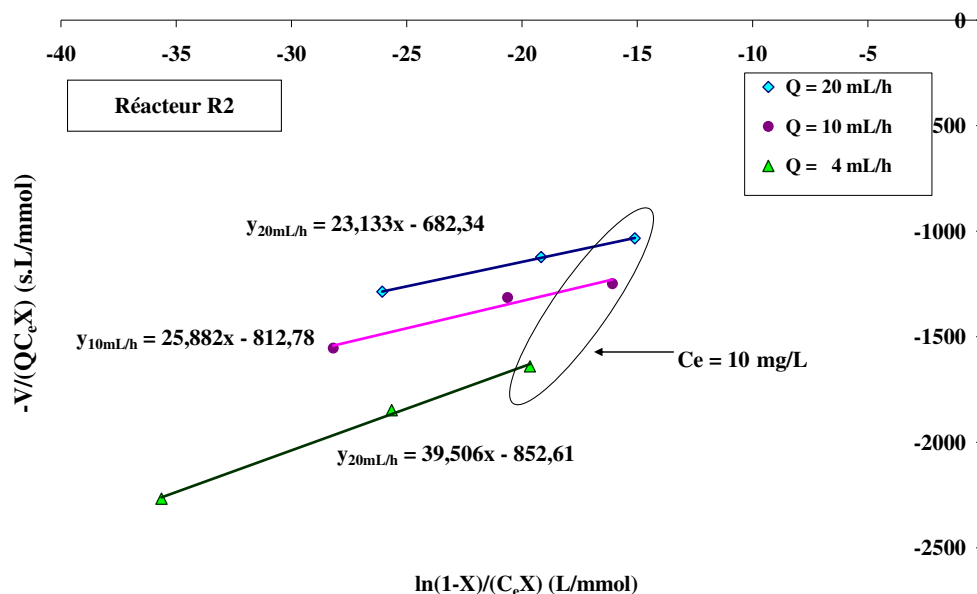


Figure 99 : Application de la linéarisation du bilan matière en réacteur parfait pour R2, avec  $C_e$  variable (6, 8 et 10 mg/L) pour un débit  $Q$  fixé.  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

On obtient des droites de tendance très différentes suivant les débits, et par là même des valeurs de  $k_r$  et  $K$  tout aussi différentes.

Une seule droite n'est pas capable de prendre en compte l'ensemble des points expérimentaux ( $Q, C$ ). Le modèle piston parfait est donc trop simple pour représenter l'ensemble des points expérimentaux. Malgré ces difficultés, il apparaît qu'à débit fixé une relation linéaire existe pour décrire l'évolution du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée. Nous restons cependant vigilants au fait du faible nombre de points expérimentaux (3 par débit). Nous avons malgré tout, estimé  $k_r$  et  $K$  pour chaque débit.

Le Tableau 5 montre les valeurs de  $k_r$  et  $K$  obtenues en fonction de débits pour les cinq réacteurs en photopolymère. On constate que ces valeurs sont assez variables suivant le débit et le réacteur.  $K$ , la constante d'adsorption, ne devrait pas dépendre de la géométrie du réacteur ni du débit.

L'écart sur la valeur de  $K$  est surtout importante pour R1, où l'on atteint une valeur de 102 L/mmol. Pour les autres réacteurs,  $K$  varie de 14 à 34 L/mmol. Ould-Mame et al. (2000) avaient trouvé une valeur de  $K$  égale à 25 L/mmol.

Soit la vitesse de la réaction calculée à l'entrée du réacteur pour une concentration d'entrée  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  :

$$r_{a,e} = r_a(C_e) = k_r \frac{KC_e}{(1 + KC_e)} \quad (39)$$



On constate que  $r_{a,e}$  tend à augmenter avec le débit, sauf dans R1. A un débit de 10 mL/h, elle est la plus importante dans R1 (le plus petit des réacteurs), suivi de R3, R2 (par ordre de largeur), et la moins importante dans les réacteurs les plus profonds, R4 et R5.

Tableau 5 : Valeurs de  $k_r$  et  $K$  en fonction du débit.

	Q (mL/h)	$k_r \times 10^3$ (mmol/L/s)	K (L/mmol)	$r_{a,e} \times 10^3$ (mmol/L/s)
<b>R1</b>	5	1,71	40	1,27
	10	1,34	102	1,18
	20	1,58	62	1,29
	Moyenne	1,54	68	1,28
<b>R2</b>	4	1,17	22	0,85
	10	1,27	30	0,87
	20	1,47	29	1,0
	Moyenne	1,27	27	0,88
<b>R3</b>	4	1,66	14	0,84
	10	1,83	15	0,99
	Moyenne	1,84	14	0,92
<b>R4</b>	4	0,77	17	0,43
	10	0,86	23	0,54
	Moyenne	0,82	20	0,48
<b>R5</b>	5	0,59	23	0,37
	10	0,61	30	0,42
	20	0,83	22	0,51
	Moyenne	0,68	25	0,44

Une constante de vitesse variable avec le débit peut être observée lorsque la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de matière du polluant vers la surface du catalyseur.

La manière de déterminer les constantes cinétiques en fixant constant un paramètre (le débit par exemple) est trop simpliste. Elle ne permet pas de déterminer une unique linéarisation : on voit bien dans le cas du réacteurs R2, sur la Figure 99 qu'il est impossible de faire passer une seule droite par les neuf points. On doit donc s'attendre à ce que les constantes déterminées pour un débit ne permettent pas de modéliser globalement la variation du taux de conversion  $X$  en fonction de tout débit et de toute concentration d'entrée. Nous allons l'illustrer.

### 2.1.2. Calcul du taux de conversion à partir du modèle du réacteur piston parfait

Le modèle du réacteur piston parfait sera appelé RPP par la suite.

Nous avons calculé les valeurs du taux de conversion  $X$  en fonction du débit  $Q$  et de la concentration d'entrée  $C_e$  à partir des valeurs de  $k_r$  et  $K$  déterminées précédemment. Ainsi, nous calculerons le taux de conversion  $X$  pour tout débit et toute concentration à partir des différents couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ .

$K$  est toujours exprimé en L/mmol et  $k_r$  en mmol/L/s. et l'intensité d'irradiation fixée à  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

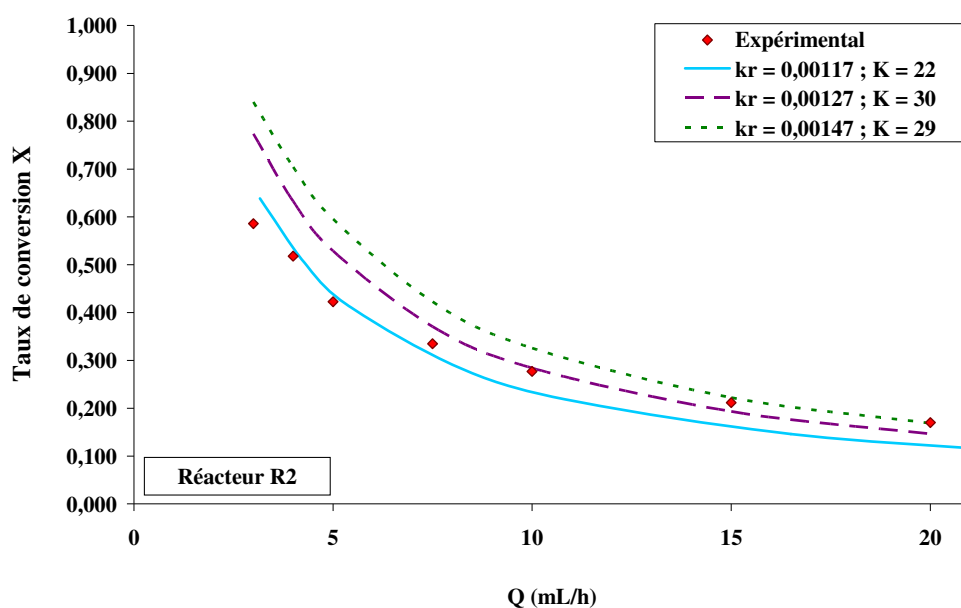
Les valeurs de  $k_r$  et  $K$  indiquées sur les figures sont celles ayant servi au calcul du taux de conversion  $X$ . Ces valeurs de  $k_r$  et  $K$  sont celles qui ont été précédemment déterminées graphiquement et sont données dans le Tableau 5.

La Figure 100 illustre l'écart constaté entre les valeurs données par le modèle RPP avec les résultats expérimentaux dans le cas du réacteur R2. Les courbes sont tracées en fonction du débit, pour une concentration d'entrée de 10 mg/L. Nous avons aussi calculé la variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée  $C_e$  à des débits de 4, 10 et 20 mL/h (Figure 101).

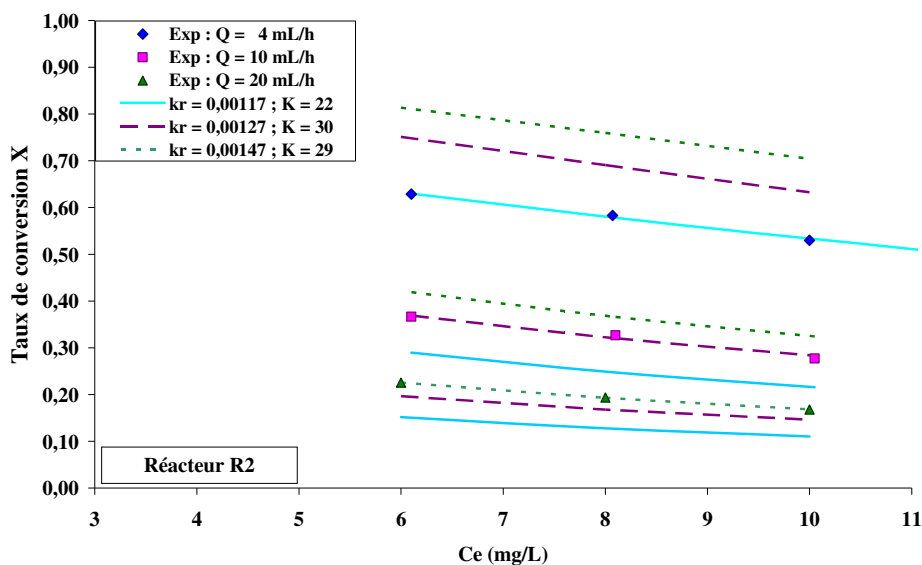
Sur la Figure 100, aucune des courbes ne passe par une majorité des points expérimentaux ; il y a même un écart significatif entre les valeurs calculées et expérimentales. Par exemple le couple de constantes [ $k_r = 0,00127$  ;  $K = 30$ ] ne représente correctement que les résultats expérimentaux pour les débits supérieurs à 10 mL/h. Par contre, le couple [ $k_r = 0,00117$  ;  $K = 22$ ] est en bon accord avec les mesures expérimentales à faible débit ( $Q < 5$  mL/h).

Dans le cas de la Figure 101, on ne parvient à modéliser les valeurs du taux de conversion pour un débit donné qu'à partir des valeurs de  $k_r$  et  $K$  déterminées à ce même débit (voir Figure 99).

Il n'est donc pas possible de calculer de manière fiable le taux de conversion en fonction du débit et de la concentration d'entrée pour le réacteur R2 avec l'équation (35). L'Annexe 4.1 illustre les écarts entre valeurs données par le calcul et valeurs expérimentales pour d'autres réacteurs.



**Figure 100 : Comparaison du taux de conversion expérimental à celui calculé par le modèle RPP dans le réacteur R2, pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), en fonction du débit  $Q$ , pour  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.**



**Figure 101 : Comparaison du taux de conversion expérimental à celui calculé par le modèle RPP dans le réacteur R2, pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), en fonction de trois concentrations d'entrée  $C_e$  pour trois débits  $Q$ , pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .**

Le modèle du réacteur piston parfait n'est pas assez satisfaisant. Nous allons donc essayer d'améliorer le modèle, en tenant compte des phénomènes hydrodynamiques. Nous continuerons à supposer que la vitesse de la réaction suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

## 2.2. Modèle d'un réacteur piston non idéal

### 2.2.1. Caractérisation de l'hydrodynamique par les nombres adimensionnels

Dans le Tableau 6 sont données les caractéristiques géométriques des canaux des réacteurs en résine.

Tableau 6 : Caractéristiques géométriques des canaux des réacteurs en résine.

	R1	R2	R3	R4	R5
<b>L (mm)</b>	70	70	70	70	70
<b>l (mm)</b>	1	2	1,5	1,5	2,0
<b>h (mm)</b>	0,5	0,5	0,5	0,75	1
<b>p<sub>m</sub> (mm)</b>	3	5	4	4,5	6
<b>Ω (mm<sup>2</sup>)</b>	0,5	1	0,75	1,125	2
<b>d<sub>h</sub> (mm)</b>	0,67	0,80	0,75	1,00	1,33
<b>S<sub>c</sub> (mm<sup>2</sup>)</b>	140	210	175	210	280
<b>V (mm<sup>3</sup>)</b>	35	70	52,5	78,75	140
<b>a = S<sub>c</sub> /V (mm<sup>2</sup>/mm<sup>3</sup>)</b>	4,0	3,0	3,33	2,67	2,0

Avec :

p<sub>m</sub> : le périmètre mouillé du canal recouvert de la plaque de verre ; p<sub>m</sub> = 2(l+h),

Ω : la section de passage ; Ω = l x h et,

d<sub>h</sub> : le diamètre hydraulique = 4Ω/p<sub>m</sub>.

Nous commencerons par évaluer le nombre de Reynolds Re. Il permet de caractériser le régime d'écoulement.

Les nombres de Reynolds dans chaque canal en fonction du débit sont reportés dans le Tableau 7. Nous considérons que la faible concentration en acide salicylique ne modifie pas la masse volumique et la viscosité du liquide. Pour le calcul, nous avons pris la masse volumique de l'eau ρ égale à 1 kg/L et une viscosité dynamique de l'eau μ égale à 1,005.10<sup>-3</sup> Pa.s. Le nombre de Reynolds (rapport entre les forces d'inertie et de viscosité) dans une conduite est donné par la formule (équation 9) :

$$Re = \frac{\rho u d_h}{\mu}$$

où u est la vitesse moyenne u égale à Q/Ω

Tableau 7 : Valeur de Re en fonction du débit et du réacteur.

Q (mL/h)	Re				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	0,88	0,53	0,66	0,59	0,44
4	1,41	0,85	1,06	0,94	0,71
5	1,76	1,06	1,32	1,18	0,88
7,5	2,65	1,59	1,98	1,76	1,32
10	3,53	2,12	2,65	2,35	1,76
15	5,29	3,17	3,97	3,53	2,65
20	7,05	4,23	5,29	4,70	3,53

Les valeurs des nombres de Re sont très faibles, le régime est laminaire quel que soit le débit dans le réacteur.

Nous allons ensuite évaluer le nombre de Péclet axial (Tableau 8). Le nombre de Péclet axial nous montre que nous sommes en présence de dispersion axiale.

Le nombre de Péclet axial est défini par la relation :

$$Pe = \frac{uL}{D_A} \quad (40)$$

Où  $D_A$  est le coefficient de dispersion axial, qui en régime laminaire vaut (Villermaux, 1993) :

$$D_A = D_m + \frac{u^2 d_h^2}{192D_m} \quad (41)$$

Où  $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire. Nous avons pris la valeur donnée par Delgado (2007), qui est de  $0,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Les nombres de Péclet axiaux sont inférieurs à 30 pour tous les débits, on considère donc que le réacteur est soumis à une dispersion axiale.

Tableau 8 : Valeurs de Péclets axiaux.

Q (mL/h)	Pe				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	21,3	29,6	25,3	21,3	21,3
4	13,3	18,5	15,8	13,3	13,3
5	10,7	14,8	12,6	10,6	10,6
7,5	7,1	9,9	8,43	7,1	7,1
10	5,3	7,4	6,3	5,3	5,3
15	3,6	4,9	4,2	3,6	3,6
20	2,7	3,7	3,2	2,7	2,7

### 2.2.2. Bilan intégral sur un réacteur piston avec dispersion axiale et avec gradient radial de concentration

Le modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif de vitesse  $u$  et d'une dispersion axiale obéissant formellement à la loi de Fick. Le flux axial  $F_A$  est donnée par :

$$F_A = uC - D_A \frac{\partial C}{\partial x} \quad (42)$$

Nous ajoutons à l'équation du piston parfait (33) un terme de dispersion. Nous adopterons une écriture rapportée à la longueur  $x$ . L'équation bilan s'écrit alors :

$$D_A \frac{d^2 C}{dx^2} = u \frac{dC}{dx} + r \quad (43)$$

Comme dans le cas du réacteur piston parfait, nous supposons que la vitesse apparente de disparition de l'acide salicylique  $r$  est une vitesse  $r_a$  qui suit un modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (34), mais qu'il existe un gradient radial de concentration généré par la consommation de réactif.

Nous considérons donc que la vitesse de la réaction photocatalytique  $r_a$  est limitée et en équilibre avec la vitesse de transfert de matière  $r_D$  :

$$r = r_a = r_D \quad (44)$$

La vitesse de transfert de matière externe  $r_D$  de la solution jusqu'à la surface du solide s'exprime à partir l'équation (7) :

$$r_D = N_D a = k_D a (C - C_S) \quad (45)$$

Où :

$N_D$  (mmol/m<sup>2</sup>/s) est la densité de flux de matière,

$k_D$  (m/s) est le coefficient de transfert de matière,

$a$  (m<sup>-1</sup>) est l'aire interfaciale égale à l'aire spécifique  $S_c/V$ ,

$C$  est la concentration en acide salicylique dans la phase liquide,

$C_S$  est la concentration en acide salicylique à la surface du réacteur.

L'équation (44) devient alors :

$$r = r_a = r_D = k_D a (C - C_S) = k_r \frac{KC_S}{1 + KC_S} \quad (46)$$

Nous allons utiliser cette égalité afin de déterminer une relation entre  $C_S$  et  $C$ .

L'expression de  $C_S$  en fonction de  $C$  nous mène à résoudre l'équation (voir Annexe 4.2.1 pour sa résolution)

$$(-k_D a K) C_S^2 + (-k_D a + k_D a K C - k_r K) C_S + k_D a C = 0 \quad (47)$$

Pour simplifier l'expression littérale de  $C_S$  en fonction de  $C$ , nous posons  $k_d = k_{D,a}$ ,  $k_d$  sera alors exprimée en  $s^{-1}$ .

Nous obtenons :

$$C_S = \frac{-k_d + k_d KC - k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d KC - k_r K)^2 + 4k_d^2 KC}}{2k_d K} \quad (48)$$

Revenons au bilan matière (équation 43) :  $r$  étant égal à  $r_a$  ou  $r_D$ , le bilan s'écrit :

$$\frac{d^2 C}{dx^2} - \frac{u}{D_A} \frac{dC}{dx} - \frac{1}{D_A} k_d (C - C_S) = 0 \quad (49)$$

Compte tenu de la complexité de l'expression de  $C_S$  en fonction de  $C$  (Equation 48), nous allons être amenés à faire des simplifications afin de pouvoir résoudre analytiquement l'équation (49). En exprimant  $C$  en fonction de  $C_S$  la relation est :

$$C = C_S + \frac{1}{k_d} \frac{k_r KC_S}{1 + KC_S} \quad (50)$$

Le terme  $\frac{KC_S}{1 + KC_S}$  sera simplifié par  $\varepsilon KC_{Si}$  où :

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + KC_{Si}} \quad (51)$$

$C_{Si}$  étant une concentration constante déterminée par un calcul itératif.

L'expression de  $C$  en fonction de  $C_S$  devient :

$$C = C_S + \frac{1}{k_d} \frac{k_r KC_S}{1 + KC_{Si}} = C_S \left(1 + \frac{k_r K}{k_d (1 + KC_{Si})}\right) \quad (52)$$

Posons :  $C_S = A \times C \quad (53)$

Avec :  $A = \left(1 + \frac{k_r K}{k_d (1 + KC_{Si})}\right)^{-1} = \frac{k_d (1 + KC_{Si})}{k_d (1 + KC_{Si}) + k_r K} \quad (54)$

L'équation bilan est :

$$\frac{d^2 C}{dx^2} - \frac{u}{D_A} \frac{dC}{dx} - \frac{1}{D_A} k_d C(1 - A) = 0 \quad (55)$$

La résolution de cette équation est décrite dans l'annexe AIII.2.2. La solution est :

$$C = C_e \exp\left(\frac{x}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (56)$$

Nous avons donc pour une longueur  $x = L$  calculé la valeur de  $C_{so}$  :

$$C_{so} = C_e \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (57)$$

La formule du taux de conversion  $X$  est :

$$X = 1 - \frac{C_{so}}{C_e} = 1 - \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (58)$$

Il est nécessaire d'explicitier la détermination de  $C_{Si}$ . Nous avons utilisé une méthode par itérations successives afin d'obtenir une valeur de  $C_{Si}$  constante et égale à  $C_S$ . L'explication de cette méthode est donnée en Annexe 4.2.2.

L'équation (58) permet de déterminer  $k_r$  et  $K$  en tenant compte de la dispersion axiale et de la limitation de la réaction photocatalytique par le transfert de matière.

Il nous est cependant nécessaire de déterminer le coefficient de transfert de matière  $k_d$ . En général, on peut le déterminer à partir du nombre de Sherwood  $Sh$  (équation 8). Il est donc nécessaire de trouver une estimation de ce nombre, par exemple à partir d'une corrélation de la littérature.

### 2.2.3. Choix du nombre de Sherwood

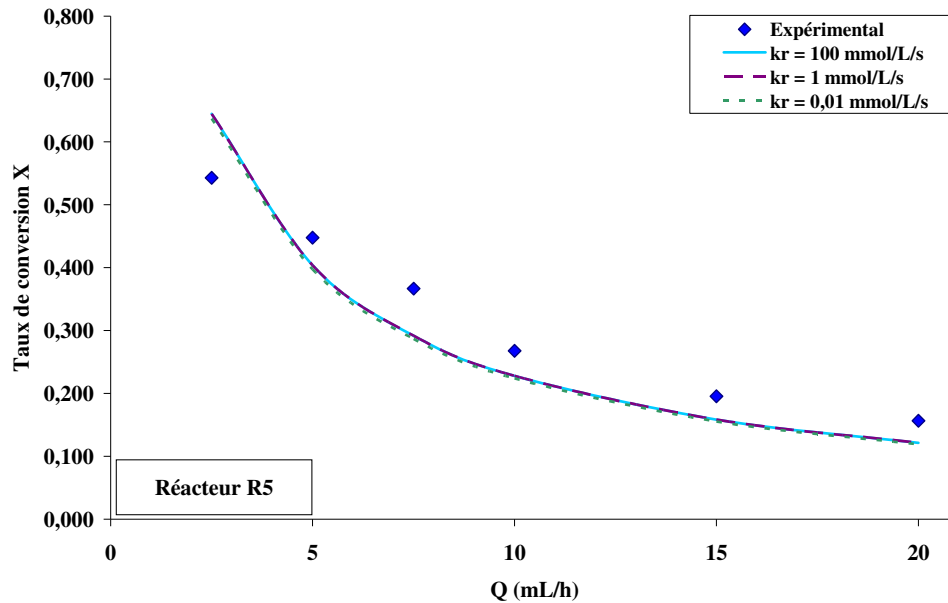
Dans cette partie, l'intensité lumineuse considérée est de  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

L'expression de  $k_D$  en fonction du nombre de Sherwood est :

$$k_D = \frac{Sh D_m}{d_h} \quad (59)$$

Dans le cas de microréacteurs, le nombre de Sherwood est généralement égal à 3,66 (Gorges et al., 2004). Si on utilise un nombre indépendant du débit, nous obtenons des coefficients de transfert de matière allant de  $2,7 \cdot 10^{-6}$  (réacteur R5) à  $5,4 \cdot 10^{-6}$  (réacteur R1) m/s. Cependant, avec un nombre de Sherwood de 3,66, il n'est pas possible de trouver une adéquation entre les valeurs expérimentales du taux de conversion et celles calculées par l'équation (58). La Figure 102 illustre ce problème pour le réacteur R5. Le cas du réacteur R2 est présenté dans l'Annexe 4.2.3.





**Figure 102 :** Comparaison du taux de conversion expérimental au taux de conversion calculé par l'équation (58), en fonction du débit, pour différentes valeurs de  $k_r$ , dans le réacteur R5, pour  $K = 25$  à  $100$  L/mmol,  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

Même avec des valeurs surélevées de la constante de vitesse  $k_r$ , on ne parvient pas à calculer un taux de conversion suffisamment représentatif des valeurs expérimentales.

Nous devons donc trouver une manière d'estimer le nombre de Sherwood en fonction du débit, avec des nombres de Sherwood supérieurs à 3,66.

Nous avons tout d'abord utilisé la corrélation de Graetz-Lévêque (Van Den Berg et al., 1989) pour estimer le nombre de Sherwood :

$$Sh = 1,86 \left( \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad (60)$$

Où :

$Sc$  est le nombre de Schmidt (équation 11) :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

Cette corrélation s'applique à un écoulement laminaire dans un tube à paroi poreuse de diamètre  $d$  et de longueur  $L$ , ce qui n'est pas vraiment notre cas.

Avec cette corrélation, nous obtenons des nombres de Sherwood allant de 3,4 à 7,6 dans la gamme de débit 2,5-20 mL/h (C.f. Annexe 4.2.4).

La Figure 103 représente la variation du taux de conversion en fonction du débit dans le réacteur R5, pour  $C_e = 10$  mg/L. Nous avons calculé le taux de conversion en fonction du débit pour différents couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ .

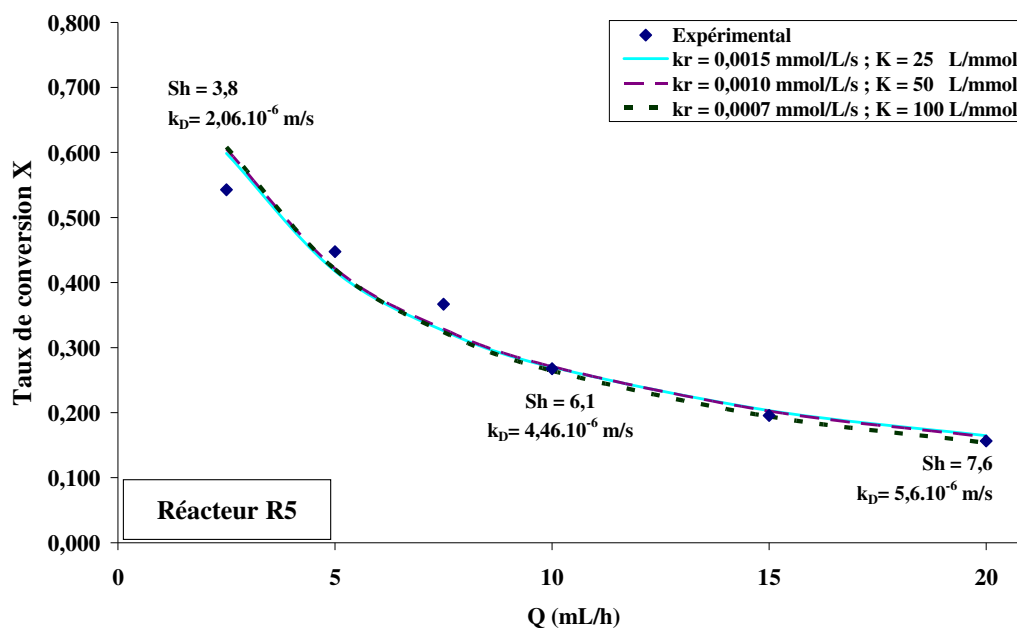


Figure 103 : Comparaison du taux de conversion expérimental, en fonction du débit, aux taux de conversion calculés pour trois couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans le réacteur R5, pour  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

On voit que l'équation (58) permet de rendre compte des points expérimentaux contrairement aux cas où nous avons utilisé un nombre de Sherwood unique de 3,66. Nous avons trouvé un bon ajustement des valeurs calculées avec les points expérimentaux, pour  $C_e = 10$  mg/L pour l'ensemble des réacteurs. On remarquera que plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$  permettent de calculer des valeurs très proches du taux de conversion.

Cependant, il y a une difficulté lorsque l'on veut calculer le taux de conversion à d'autres concentrations d'entrée, 6 et 8 mg/L, comme l'illustre la Figure 104. Nous ne parvenons pas à modéliser la variation du taux de conversion avec la concentration d'entrée, quel que soit le débit, et les couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ .

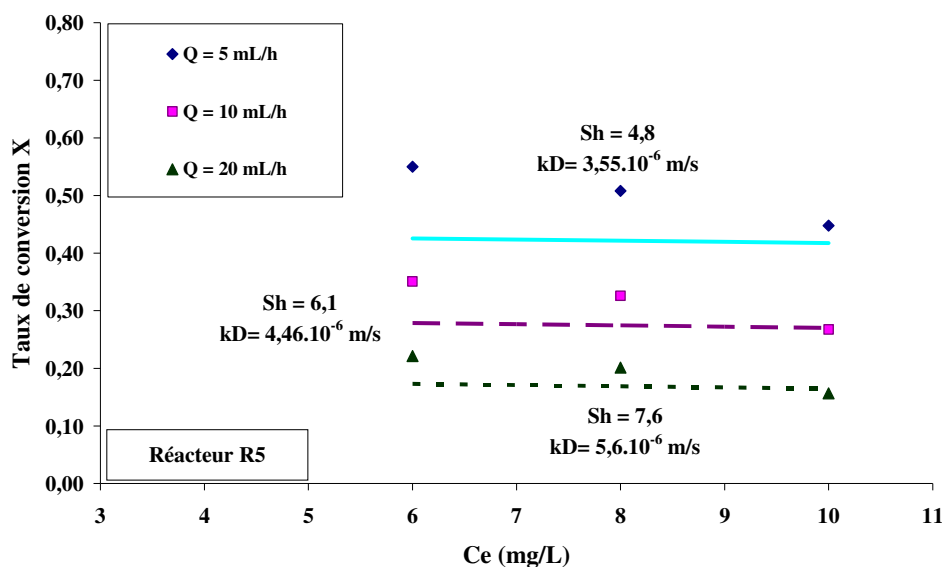


Figure 104 : Comparaison entre le taux de conversion expérimental et le taux de conversion calculé pour  $k_r = 0,0015 \text{ mmol/L/s}$  et  $K = 25 \text{ L/mmol}$ , en fonction de la concentration d'entrée et de trois débits, dans le réacteur R5.  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Nous avons décidé de tester une autre expression du nombre de Sherwood, afin de pouvoir modéliser la variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée.

Pour ce faire, nous avons choisi la corrélation de Ranz-Levenspiel (R-L) :

$$Sh = 2 + 1,8 Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (61)$$

Bien que cette corrélation s'applique normalement à un lit de particules, nous allons montrer qu'elle est bien adaptée au calcul du taux de conversion en fonction du débit (Figure 105) et de la concentration (Figure 106).

Cette expression fournit en effet des nombres de Sherwood plus élevés qu'avec la corrélation de G-L, voir même surélevés : ils sont compris entre 14 et 50 sur la gamme de débit de 2,5 à 20 mL/h. Il en résulte des valeurs du coefficient de transfert de matière externe plus élevées (Cf. Tableaux 18 et 19 de l'Annexe 4.2.5).

Plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$  permettent de calculer des valeurs proches du taux de conversion.

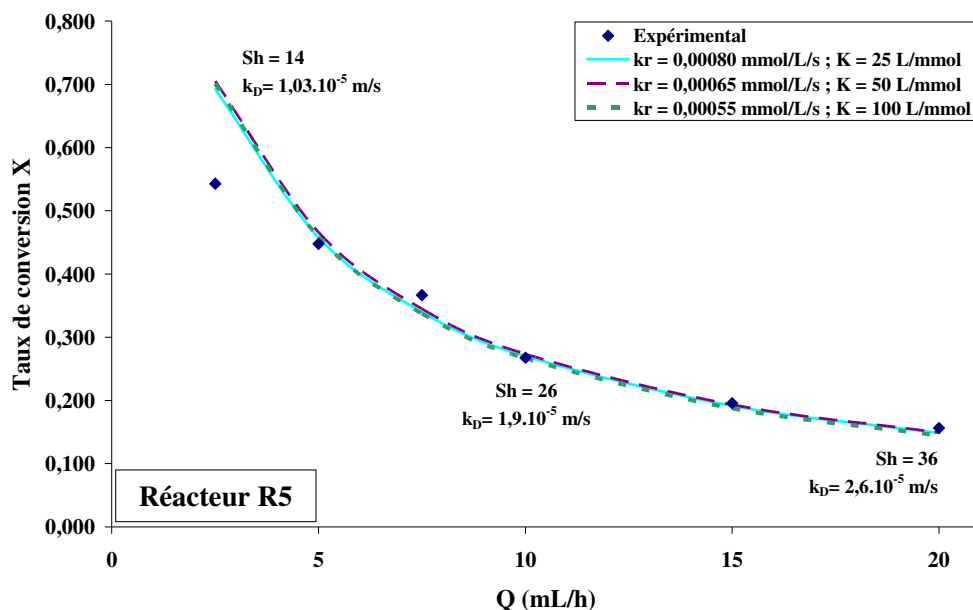


Figure 105 : Comparaison du taux de conversion expérimental, en fonction du débit, aux taux de conversion calculés pour trois couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans le réacteur R5, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

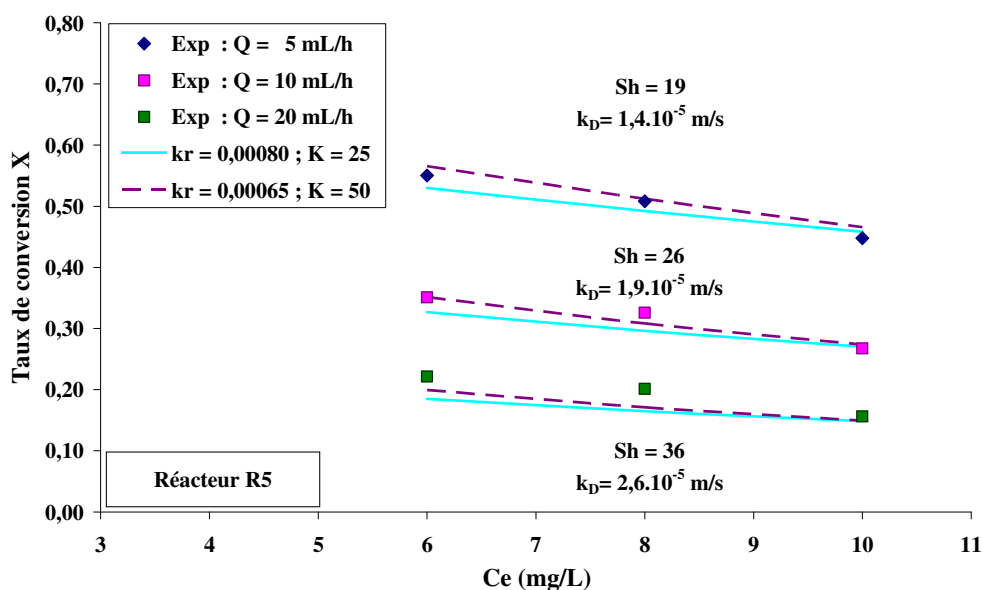


Figure 106 : Comparaison entre le taux de conversion expérimental, en fonction de la concentration d'entrée et de trois débits, et les taux de conversion calculés pour deux couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol) dans le réacteur R5, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Lorsqu'on utilise la corrélation de Ranz-Levenspiel pour estimer le transfert de matière au lieu de la corrélation de Graetz-Lévêque, la variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée est plus satisfaisante. L'Annexe 4.2.5 décrit le cas du réacteur R2.

Par ailleurs, la valeur de  $K$  égale à 50 prend mieux en compte la variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée.

### 2.2.4. Discussion mathématique

Pour chaque réacteur, le Tableau 9 récapitule les différentes valeurs des constantes  $k_r$  et  $K$  obtenues à partir des corrélations du nombre de Sherwood (G-L et R-L).

Tableau 9 : Valeurs de  $k_r$  obtenus par les corrélations de G-L et R-L.  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

	R1	R2	R3	R4	R5
<b>K (L/mmol)</b>	<b><math>k_r</math> (GL) x 10<sup>3</sup> (mmol/L/s)</b>				
<b>25</b>	3,5	2,6	2,2	1,2	1,5
<b>50</b>	2,5	1,9	1,6	0,9	1
<b>100</b>	2	1,4	1,3	0,7	0,7
<b>K (L/mmol)</b>	<b><math>k_r</math> (R-L) x 10<sup>3</sup> (mmol/L/s)</b>				
<b>25</b>	2,4	1,60	1,50	0,9	0,8
<b>50</b>	1,9	1,30	1,20	0,75	0,65
<b>100</b>	1,70	1,10	1,10	0,65	0,55

Quel que soit la corrélation utilisée, les valeurs de  $k_r$  d'un réacteur à l'autre ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, on peut remarquer que lorsque  $K$  augmente nous devons diminuer  $k_r$  afin de pouvoir ajuster la courbe théorique aux points expérimentaux. La sensibilité de  $k_r$  est plus grande que celle de  $K$  pour ce modèle.

Les constantes de vitesse  $k_r$  provenant de l'utilisation de la corrélation de R-L sont plus faibles que celles de la corrélation de G-L.

Pour une même valeur de  $K$ , nous remarquons que les constantes de vitesse  $k_r$  obtenues en tenant compte du transfert de matière sont supérieures à celles obtenues par le modèle du réacteur piston parfait (Tableau 5), tout en restant du même ordre de grandeur. On peut donc penser que, dans notre gamme de débits, la limitation par le transfert de matière n'est pas très sévère.

La Figure 107 représente la variation de la fonction taux de recouvrement  $KC/(1+KC)$  en fonction de la constante d'adsorption  $K$ , pour différentes valeurs de la concentration  $C$ . Suivant les valeurs de  $C$ , cette fonction croit d'autant moins vite que  $K$  est grand.

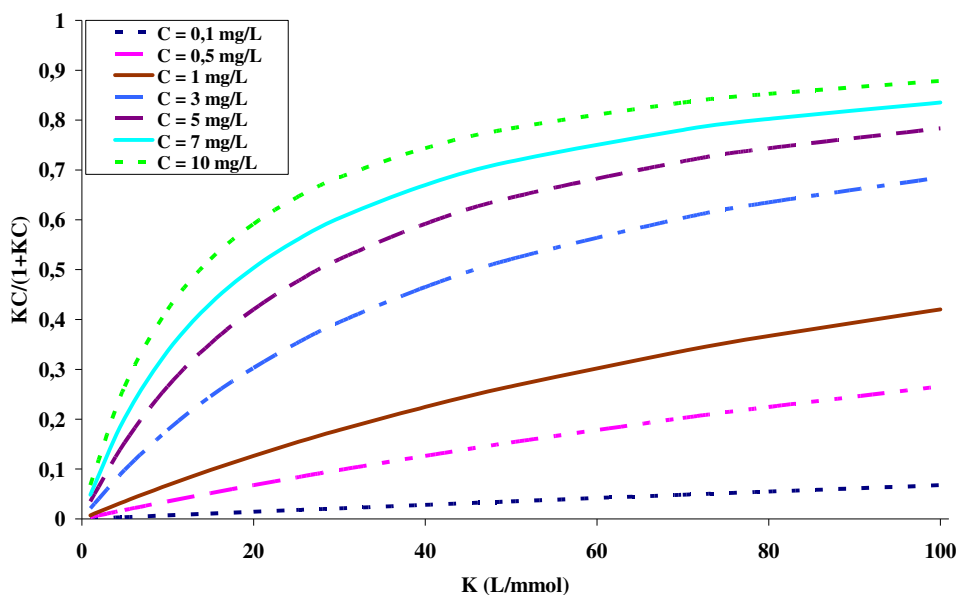


Figure 107 : Variation de la fonction taux de recouvrement  $KC/(1+KC)$  en fonction de  $K$ , pour différentes valeurs de  $C$ .

Nous avons fait comme hypothèse que la vitesse de la réaction suit un modèle monomoléculaire de type Langmuir-Hinshelwood. Soit la fonction vitesse :

$$f(k_r, KC) = k_r \frac{KC}{1 + KC} \quad (62)$$

Mathématiquement, cette fonction vitesse varie linéairement avec la constante de vitesse  $k_r$ . C'est pour cela qu'il y a une plus grande sensibilité du paramètre  $k_r$  que  $K$ . On compensera une diminution de  $K$  par une augmentation de  $k_r$ .

Les valeurs des constantes de vitesses  $k_r$  résultant de l'utilisation de la corrélation de Graetz-Lévêque sont supérieures à celles résultant de l'utilisation de la corrélation de Ranz-Levenspiel. Avec des nombre de Sherwood plus élevés, et donc des constantes de transfert de matière  $k_D$  plus élevées, les constantes de vitesse  $k_r$  diminuent. Cela s'explique mathématiquement par l'hypothèse d'une égalité entre les vitesses de transfert de matière et de réaction (équation 46) :

$$r = k_D a(C - C_S) = k_r \frac{KC_S}{1 + KC_S}$$

Quand  $k_D$  diminue, le transfert de matière est plus lent,  $C_S$  tend à diminuer. De fait l'écart entre la concentration  $C$  et la concentration  $C_S$  est plus grand. Si  $C_S$  diminue, alors la fonction  $KC_S/(1+KC_S)$  diminue. Or il n'existe pas une infinité de vitesses  $r$  menant à un certain taux de dégradation. Afin de maintenir l'égalité, la constante cinétique  $k_r$  doit être augmentée (Tableau 10). On compense les paramètres les uns par les autres.

Tableau 10 : Sens de variation des différents paramètres de l'égalité.

r, K	k <sub>D</sub>	C <sub>S</sub>	C-C <sub>S</sub>	KC <sub>S</sub> /(1+KC <sub>S</sub> )	k <sub>r</sub>
fixés	↘	↘	↗	↘	↗

Il n'existe pas une multitude de valeurs des paramètres permettant une bonne adéquation entre les valeurs calculées et l'ensemble des valeurs expérimentales.

L'utilisation de la corrélation de Graetz-Lévêque, pour laquelle le transfert de matière est plus faible qu'avec la corrélation de Ranz-Levenspiel, ne permet pas de modéliser la variation du taux de conversion avec la concentration d'entrée. Expérimentalement, nous observons une variation quasi linéaire du taux de conversion avec la concentration d'entrée. Ceci est une contrainte qui permet de faire le choix de la bonne corrélation.

Nous rappelons l'équation permettant de calculer le taux de conversion :

$$X = 1 - \frac{C_{so}}{C_e} = 1 - \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}}\right)\right)$$

Si  $k_d$  diminue alors  $C_S$  diminue, et par conséquent  $C_{Si}$  aussi. Quel que soit la valeur de  $C_e$ , la valeur de  $C_{Si}$  sera très peu différente. La variation du taux de conversion avec la concentration d'entrée sera alors négligeable (cas du nombre de Sherwood calculé avec la corrélation de G-L).

Par ailleurs, le terme  $KC_{Si}$  diminuera et deviendra faible par rapport à 1.

$$\lim_{C_{Si} \rightarrow 0} X = \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d + k_r K}}\right)\right) \quad (63)$$

Le taux de conversion tend à devenir indépendant de la concentration d'entrée, on tend vers un ordre 1 de la réaction :

$$r = k_r \frac{KC_S}{1 + KC_S} \cong k_r KC_S \quad (64)$$

Nous voyons donc que le transfert de matière ne doit pas être trop limitant pour satisfaire la contrainte de variation quasi linéaire du taux de conversion avec la concentration d'entrée.

Par ailleurs, si  $k_d \ll k_r K$ , alors le taux de conversion devient indépendant des constantes de vitesse de la réaction, le régime est physique.

$$X \rightarrow \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_r K}}\right)\right) \rightarrow \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{k_d}{D_A}}\right)\right) \quad (65)$$

Voilà pourquoi avec un nombre de Sherwood de 3,66 nous pouvons trouver des valeurs de  $k_r$  très élevées.

Finalement, cela pose un problème pour la recherche d'un sens physique du modèle. Les nombre de Sherwood calculés par la relation de Ranz-Levenspiel sont trop élevés. La

corrélation a été établie pour un lit de particules sphériques et le calcul du coefficient de transfert de matière se fait normalement sur la base du diamètre des particules et non pas du diamètre de la conduite.

### 2.2.5. Choix d'une autre corrélation pour le nombre de Sherwood

Afin d'avoir d'une bonne adéquation entre les valeurs du taux de conversion calculées par l'équation (58) et les valeurs expérimentales, il faut que le coefficient de transfert de matière soit suffisamment élevé. Nous devons donc estimer ce coefficient de transfert de matière.

Prenons un cas limite. Nous utilisons un modèle film pour caractériser le transfert de matière. Pour que la réaction ait lieu, il faut que les réactifs aient le temps de diffuser jusqu'à la surface du catalyseur. Ce temps est au plus égal au temps de passage, sinon les molécules sortent du réacteur sans avoir eu le temps de réagir.

Supposons que toutes les molécules aient le temps de diffuser à travers la profondeur  $h$  du canal pendant un temps de diffusion égal au temps de passage :

$$t_D = \tau \quad (66)$$

Définissons le coefficient de transfert de matière  $k_D$  par :

$$k_D = \frac{h}{t_D} \quad (67)$$

Pour le réacteur R2, nous obtenons des valeurs de  $k_D$  variant de  $4,96 \cdot 10^{-6}$  à  $3,97 \cdot 10^{-5}$  m/s sur la gamme débits 2,5-20 mL/h. La gamme de variation de  $k_D$  est plus étendue que celle avec un  $k_D$  provenant de la corrélation de Ranz-Levenspiel.

La Figure 108 compare la variation expérimentale du taux de conversion avec celle calculée pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans le cas du réacteur R2.

On trouve une bonne adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Les valeurs de  $k_r$  sont légèrement supérieures à celles trouvées dans le cas de la corrélation de R-L. On remarque de nouveau une meilleure adéquation avec  $K = 50$  L/mmol.



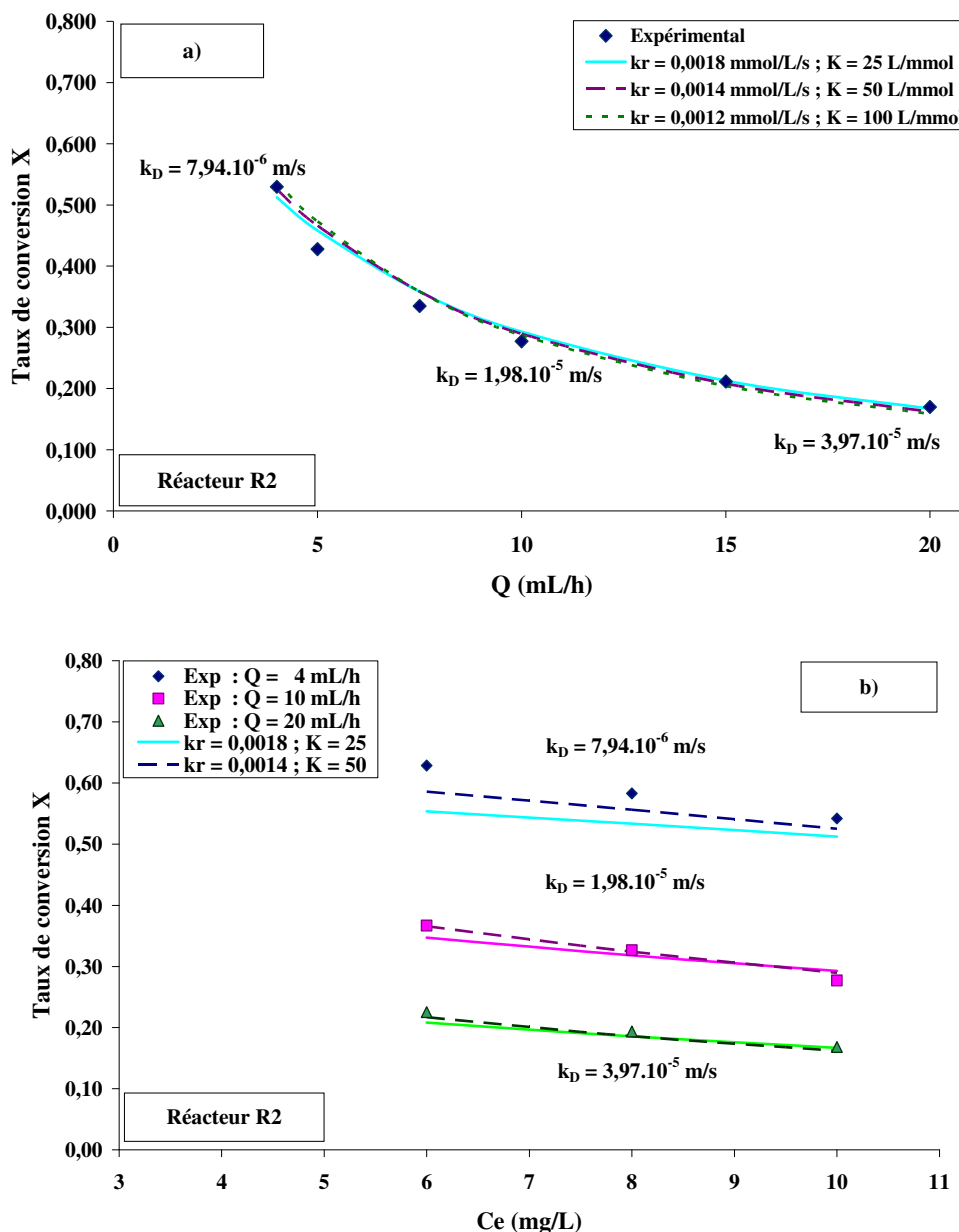


Figure 108 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R2, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ , b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.

Concernant le nombre de Sherwood, nous avons trouvé dans la littérature une corrélation de la même forme que celle de Graetz-Lévêque. Celle-ci a été établie de manière expérimentale dans un micro-canal rectangulaire, par méthode électrochimique avec des sels de potassium, par Barlay Ergu et al. (2009) :

$$Sh = 2,076 \left( \frac{d_h}{L} \right)^{0,12} Re^{0,28} Sc^{0,33} \quad (68)$$

Avec cette corrélation, nous obtenons des nombres de Sherwood inférieurs à ceux obtenus par la corrélation de Ranz-Levenspiel mais supérieurs à ceux obtenus par la corrélation de Graetz-

Lévêque. Pour le réacteur R2, le nombre de Sherwood varie de 10 à 18 sur la gamme de débit 2,5-20 mL/h.

La Figure 109 représente la variation expérimentale du taux de conversion et celles calculées pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans R2 : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10$  mg/L, b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.

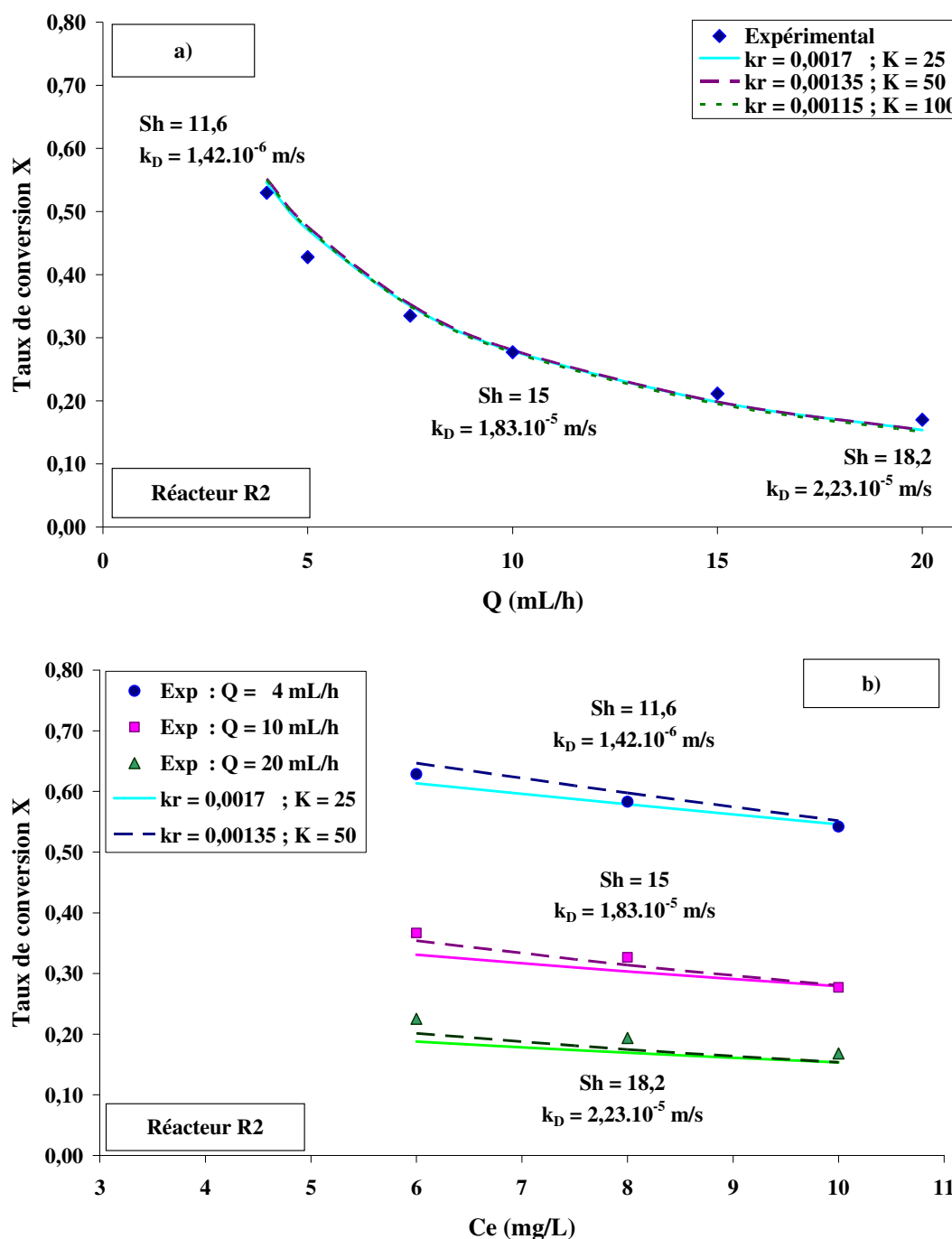


Figure 109 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R2, pour  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup> : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10$  mg/L, b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.

De nouveau, nous trouvons une bonne adéquation entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques. Les valeurs des constantes de vitesse  $k_r$  diffèrent peu de celles trouvées en utilisant la corrélation de R-L, alors que les nombres de Sherwood sont moins importants. La corrélation de R-L surestime les valeurs des nombres de Sherwood nécessaires pour quantifier le transfert de matière.

### 2.2.6. Utilisation de la corrélation de Barlay Ergu et al. (2009)

Nous allons utiliser la corrélation (68) pour déterminer le nombre de Sherwood dans nos réacteurs.

Le Tableau 11 présente les nombres de Sherwood calculés par cette corrélation et le Tableau 12 les valeurs du coefficient de transfert de matière qui en résultent.

Tableau 11 : Nombres de Sherwood en fonction du débit et du réacteur.

$Sh = 2,076 (d_h/L)^{0,12} Re^{0,28} Sc^{0,33} \text{ (m/s)}$					
Q (mL/h)	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	11,46	10,15	10,73	10,74	10,26
3	12,06	10,69	11,29	11,31	10,80
4	13,07	11,58	12,23	12,25	11,70
5	13,92	12,33	13,02	13,04	12,46
7,5	15,59	13,81	14,59	14,61	13,95
10	16,90	14,97	15,81	15,84	15,12
15	18,93	16,77	17,71	17,74	16,94
20	20,52	18,18	19,20	19,23	18,36

Tableau 12 : Valeur du coefficient de transfert de matière  $k_D$  en fonction du débit et du réacteur.

$k_D \times 10^5 \text{ (m/s)}$					
Q (mL/h)	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	1,7	1,2	1,4	1,1	0,8
3	1,8	1,3	1,5	1,1	0,8
4	1,9	1,4	1,6	1,2	0,9
5	2,0	1,5	1,7	1,3	0,9
7,5	2,3	1,7	1,9	1,4	1,0
10	2,5	1,8	2,1	1,6	1,1
15	2,8	2,1	2,3	1,7	1,2
20	3,0	2,2	2,5	1,9	1,3

En Annexe 4.2.7 sont présentées les courbes avec lesquelles nous avons déterminé les constantes  $k_r$  et  $K$  permettant d'ajuster les valeurs calculées aux valeurs expérimentales. Nous avons trouvé un bon accord entre celles-ci. Comme dans les cas précédents, la constante d'adsorption  $K$  égale à 50 L/mmol représente mieux la variation du taux de conversion avec la concentration d'entrée.

Nous avons aussi calculé les constantes de vitesse  $k_{rS}$  rapportées à la surface catalytique (voir les relations (30) et (31)) définies par :

$$k_{rS} = k_r \frac{V}{S_c} \quad (69)$$

Le Tableau 13 présente les valeurs des constantes  $k_r$  et  $k_{rS}$  pour les réacteurs en photopolymère, déterminés pour une intensité  $I$  de 1,5 mW/cm<sup>2</sup>.

**Tableau 13 : Valeurs des constantes  $k_r$  et  $K$  pour les réacteurs R1 à R5.**

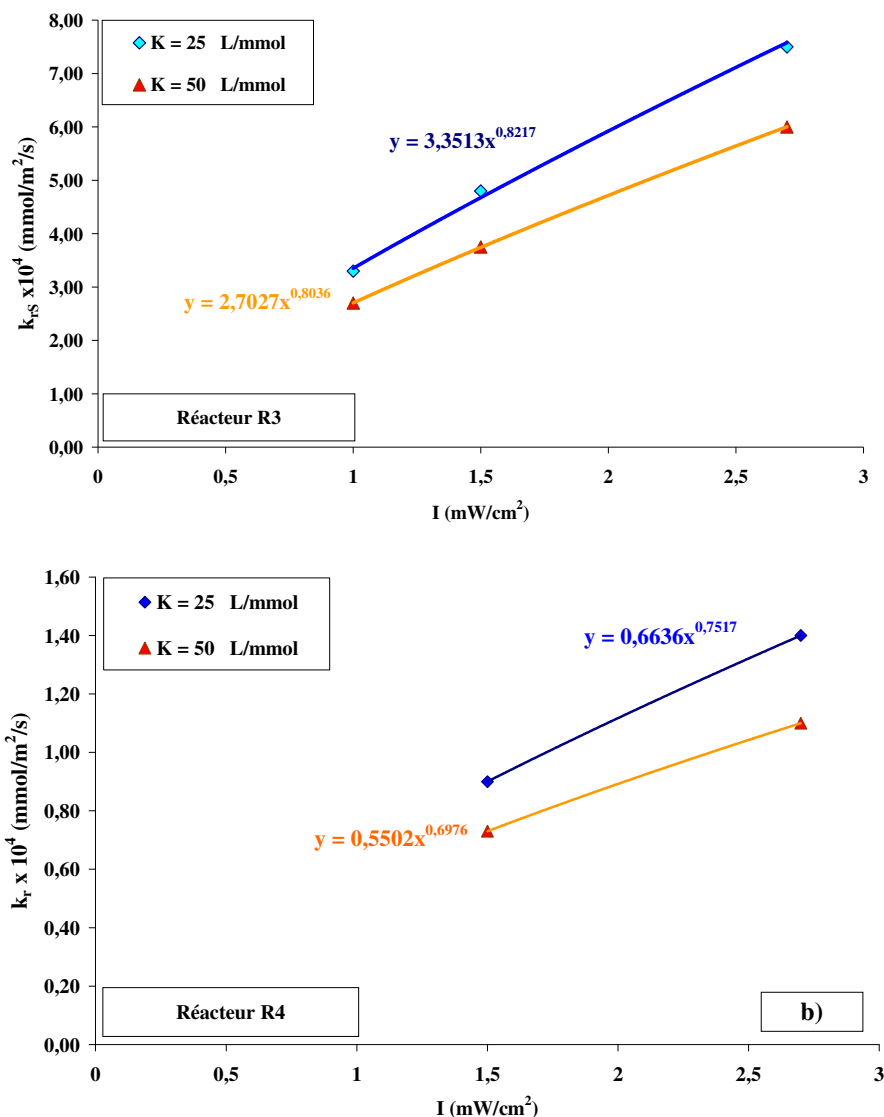
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>
<b>K (L/mmol)</b>	<b><math>k_r \times 10^3</math> (mmol/L/s)</b>				
25	2,5	1,7	1,6	0,9	0,8
50	2	1,35	1,25	0,73	0,65
100	1,7	1,15	1,1	0,62	0,55
<b>K (L/mmol)</b>	<b><math>k_{rS} \times 10^4</math> (mmol/m<sup>2</sup>/s)</b>				
25	6,25	5,67	4,80	3,38	4,00
50	5,00	4,50	3,75	2,74	3,25
100	4,25	3,83	3,30	2,33	2,75

Pour une même valeur de  $K$ , on peut noter que la dispersion des valeurs de  $k_{rS}$  d'un réacteur à l'autre est plus réduite que celle de  $k_r$ . Etant en présence d'une réaction surfacique, l'utilisation de  $k_{rS}$  est plus appropriée.

La dispersion des valeurs pourrait s'expliquer par une irradiation non identique des différentes configurations des canaux. De plus, nous avons supposé que le transfert de matière était identique dans toutes les directions du canal (analogie avec un canal circulaire).

La Figure 110 représente la variation des constantes cinétiques  $k_r$  en fonction de l'intensité lumineuse, pour différentes valeurs de la constante d'adsorption  $K$ , pour les réacteurs R3 et R4 (voir Annexe 4.2.6). Le modèle s'applique donc aussi quel que soit l'intensité lumineuse.

Nous avons trouvé une variation non linéaire de la constante cinétique  $k_r$  avec l'intensité lumineuse. La constante  $k_{rS}$  varie avec l'intensité lumineuse à une puissance comprise entre 0,7 et 0,8.



**Figure 110 : Variation des constantes cinétiques  $k_{rS}$  en fonction de l'intensité lumineuse, pour deux valeurs de la constante d'adsorption  $K$ , pour les réacteurs R3 et R4**

La Figure 111 compare la variation expérimentale du taux de conversion en fonction de la longueur illuminée du réacteur R4 à celle calculée, à un débit de 4 mL/h. Le calcul permet de retrouver de manière très satisfaisante les valeurs du taux de conversion expérimental.

Nous avons aussi retrouvé les valeurs expérimentales du taux de conversion de l'expérience correspondant à la dégradation de l'acide salicylique dans le réacteur R3 mis en série avec le réacteur R4 (Cf. Figure 92).

Nous avons d'abord calculé la concentration à la sortie du réacteur R4 avec des valeurs de  $k_{rS}$  et  $K$  précédemment obtenues ( $k_{rS} = 3,38 \cdot 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>/min pour  $K = 25$  L/mmol et  $k_{rS} = 2,74 \cdot 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>/min pour  $K = 50$  L/mmol). Ensuite le taux de conversion à la sortie du réacteur R3 a été calculé en prenant comme valeur de concentration d'entrée  $C_e$  dans R3 la concentration calculée à la sortie de R4. Le calcul a été effectué avec des valeurs de  $k_{rS}$  et  $K$  précédemment obtenues ( $k_{rS} = 4,8 \cdot 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>/min pour  $K = 25$  L/mmol et  $k_{rS} = 3,75 \cdot 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>/min pour  $K = 50$  L/mmol). Les résultats de ce calcul sont représentés sur la Figure 112.

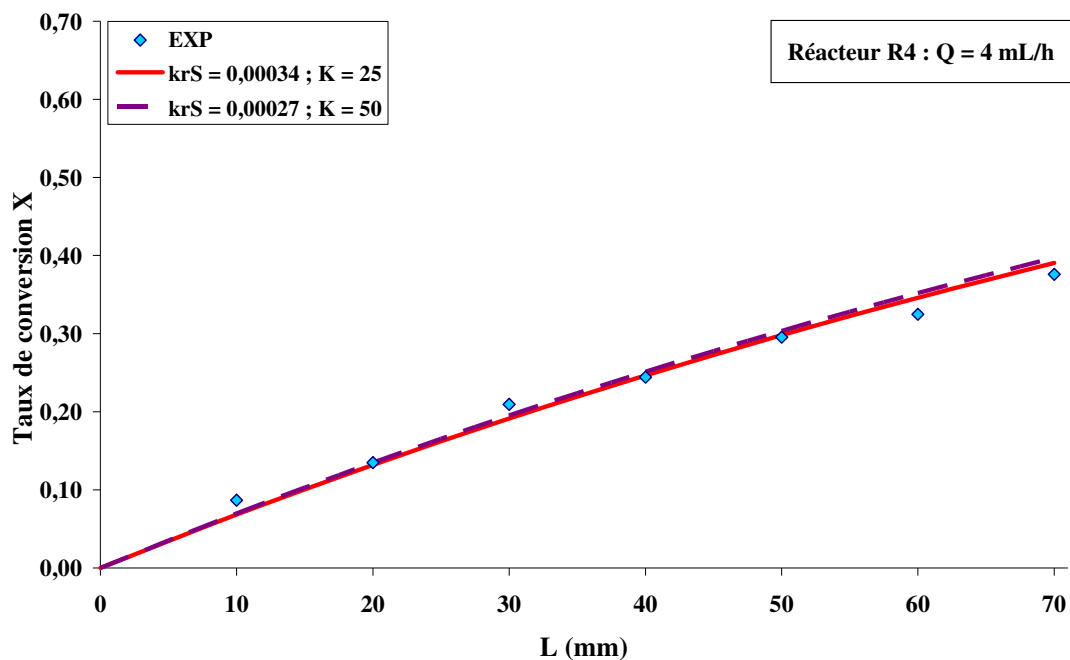


Figure 111 : Comparaison entre variation expérimentale et calculée du taux de conversion en fonction de la longueur illuminée du réacteur R4, pour Q = 4 mL/h, Ce = 10 mg/L et I = 1,5 mW/cm<sup>2</sup>. k<sub>r</sub> est en mmol/m<sup>2</sup>/s et K en L/mmol.

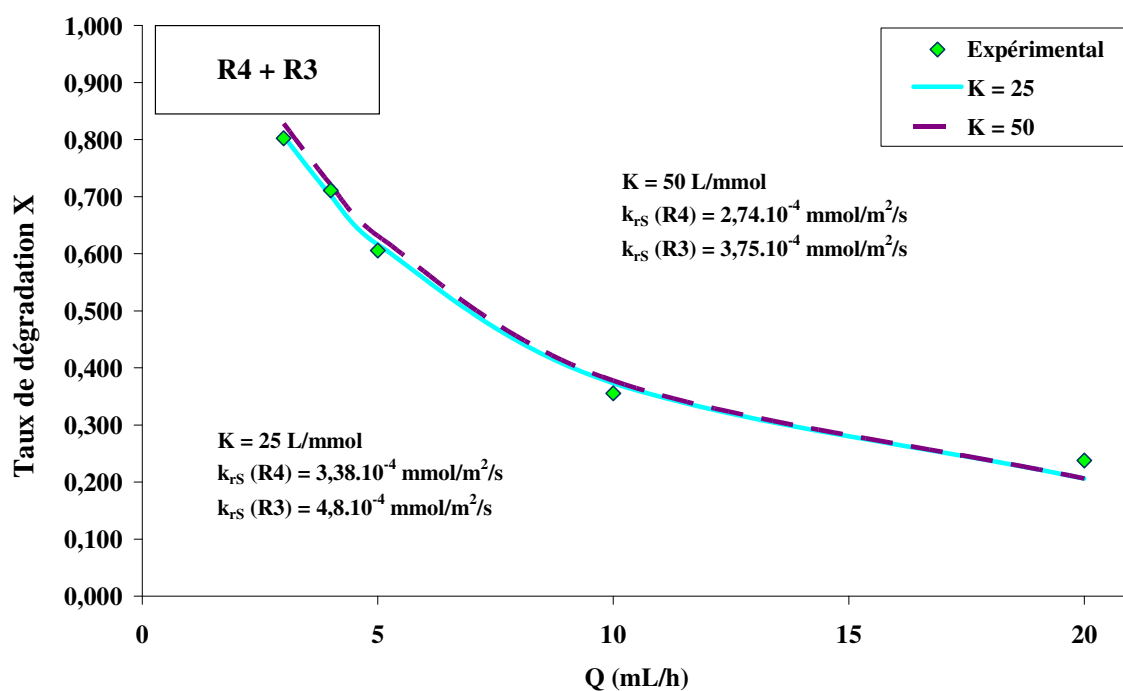


Figure 112 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé dans le réacteur R3 en série avec R4.

Ces résultats confirment la validité du modèle. Par ailleurs, si d'éventuels produits intermédiaires sont formés, ceux-ci ont peu d'influence sur la dégradation photocatalytique puisque le modèle marche sans en tenir compte.

### 3. Conclusion de l'étude expérimentale et de la modélisation

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats expérimentaux de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique. Nous avons constaté que le taux de dégradation dépendait de la concentration du polluant en entrée du réacteur : plus la concentration est faible, plus le taux de dégradation est élevé. La dégradation est relativement plus efficace en milieu dilué.

D'autre part, le taux de dégradation est d'autant plus élevé que l'intensité d'irradiation et le temps de passage sont grands.

Un résultat plus original est qu'à temps de passage identique, le taux de dégradation dépend de la géométrie du réacteur et augmente avec le rapport  $S/V$ . En particulier, le taux de dégradation augmente dans un canal peu profond.

La modélisation du taux de conversion à partir du modèle du réacteur piston parfait et d'une réaction du type Langmuir-Hinshelwood ne permet pas de rendre compte des résultats d'une manière satisfaisante. Nous pensons que dans nos conditions expérimentales, il existe une limitation de la réaction de dégradation par un transfert de matière externe. C'est pourquoi, nous avons utilisé un modèle plus élaboré tenant compte de la dispersion axiale et de la limitation par le transfert de matière externe.

Nous avons vu que le modèle du réacteur piston, faisant intervenir la dispersion axiale et tenant compte de la limitation de la réaction par le transfert de matière, se montre très satisfaisant pour obtenir des constantes cinétiques et calculer le taux de conversion en fonction du débit et de la concentration d'entrée dans nos réacteurs.

Le transfert de matière doit être estimé de manière judicieuse. Un transfert de matière sous-évalué ne permet pas de représenter la variation du taux de conversion avec la concentration d'entrée. Un transfert de matière surévalué mène à un calcul du taux de conversion trop élevé aux faibles débits et perd son sens physique. La corrélation de Barlay Egu et al. (2009) pour calculer le nombre de Sherwood a été retenue.

Pour calculer le taux de conversion pour chaque géométrie de réacteur, il est cependant nécessaire de prendre une valeur de la constante cinétique  $k_r$  qui est propre à chacune de ces géométries, tout en gardant une même valeur de la constante d'adsorption  $K$ . Nous ne pouvons donc pas prévoir le taux de conversion pour un réacteur ayant une largeur et une hauteur différente de celles des réacteurs testés expérimentalement.

La constante cinétique ne varie pas linéairement avec l'intensité lumineuse. Pour une intensité de  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ , et pour  $K = 50 \text{ L/mmol}$ , la constante cinétique est comprise entre  $2,75 \cdot 10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2/\text{s}$ .

Une expérience de mise en série de deux réacteurs a permis de confirmer la validité du modèle.

Nous pouvons estimer le taux de conversion pour des longueurs et des débits différents de ceux testés expérimentalement. C'est ce que nous allons faire dans la Partie IV.

## 4. Annexes de la partie III

Les unités des constantes cinétiques indiquées en légendes des figures sont en mmol/L/s pour  $k_r$  et en L/mmol pour  $K$ .

### 4.1. Taux de conversion calculé par le modèle RPP

Nous avons calculé le taux de conversion à partir du modèle du réacteur piston parfait dans nos microréacteurs. Nous avons présenté dans la partie principale les résultats pour le réacteur R2. Nous présentons ici ceux des réacteurs R3 et R5. Les couples de valeurs utilisés pour le calcul sont ceux montrés Tableau 5. Nous indiquons dans la légende des figures les valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol) utilisées pour le calcul. Les valeurs calculées seront représentées par des courbes. Nous comparons ces résultats de modélisation aux résultats expérimentaux obtenus pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ . Les valeurs expérimentales (EXP) seront représentées par des symboles.

La Figure 113 représente la variation du taux de conversion dans le réacteur R3 en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ .

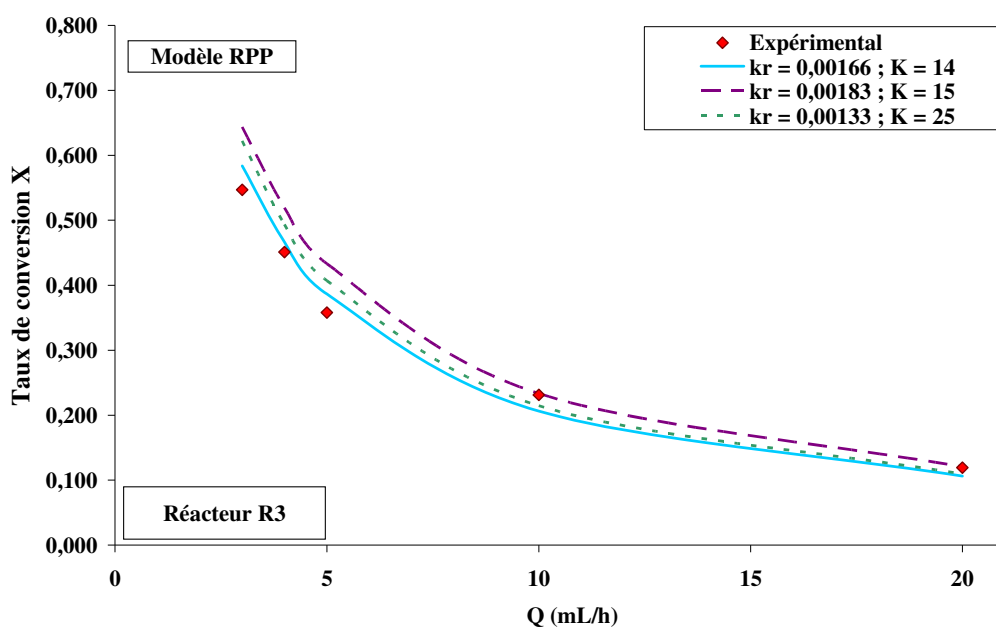


Figure 113 : Comparaison du taux de conversion expérimental à celui calculé par le modèle RPP dans R3 pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), en fonction du débit, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

La Figure 114 représente la variation du taux de conversion dans le réacteur R5 en fonction de la concentration d'entrée pour trois débits.



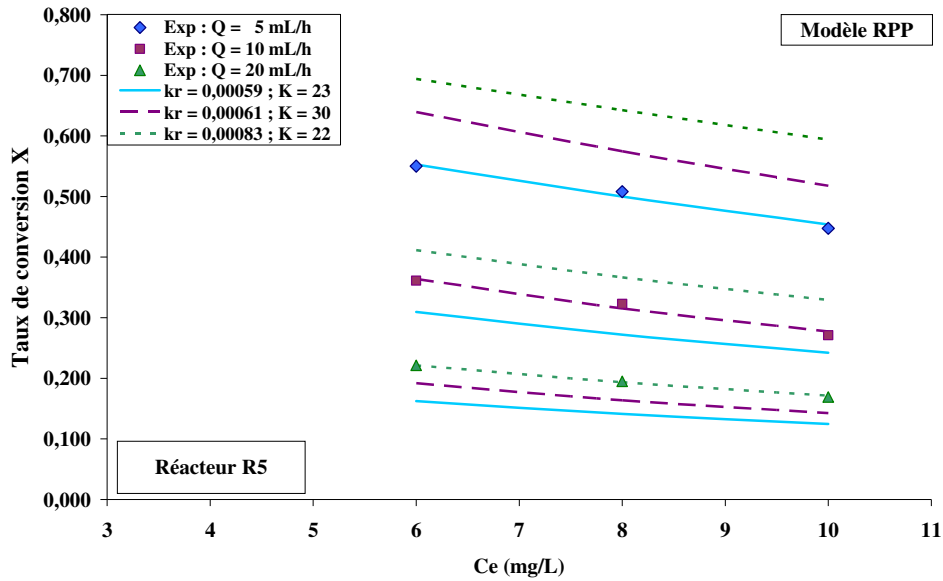


Figure 114 : Comparaison du taux de conversion expérimental à celui calculé par le modèle RPP dans R5 pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), en fonction de trois concentrations d'entrée  $C_e$  pour trois débits  $Q$ , pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

## 4.2. Modèle du réacteur à dispersion axiale et transfert de matière

### 4.2.1. Calcul de la concentration de surface $C_s$

Soit à résoudre l'équation (47) :

$$(-k_D a K) C_s^2 + (-k_D a + k_D a K C - k_r K) C_s + k_D a C = 0$$

où la variable est  $C_s$ .

Il s'agit d'une équation du second degré de la forme :

$$AY^2 + BY + E = 0 \quad (70)$$

avec les coefficients :

$$A = -k_D a K,$$

$$B = -k_D a + k_D a K C - k_r K,$$

$$E = k_D a C.$$

Nous poserons aussi  $k_d = k_D a$ .

Le discriminant de l'équation est

$$\Delta = B^2 - 4AE = (-k_d + k_d K C - k_r K)^2 + 4k_d^2 K C \quad (71)$$

Nous voyons que  $\Delta$  est positif puisque  $B^2$  et  $-4AE$  sont positifs. Il existe donc deux solutions à l'équation :

$$Y_1 = \frac{-B + \sqrt{\Delta}}{2A} \quad (72)$$

$$Y_2 = \frac{-B - \sqrt{\Delta}}{2A} \quad (73)$$

Puisque  $-4AE > 0$ , alors  $B^2 - 4AE > B^2$ , donc  $\sqrt{\Delta} - B > 0$  ( $\sqrt{\Delta} > 0$ ), de fait  $Y_1$  ne peut être solution car négative, ie  $C_S < 0$ . La solution de l'équation est donc  $Y_2$  :

$$C_S = \frac{-k_d + k_d KC - k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d KC - k_r K)^2 + 4k_d^2 KC}}{2k_d K} \quad (74)$$

On en déduit l'expression de  $r$  en fonction de  $C$  :

$$r = r_D = k_D a(C - C_S) = \frac{k_d(1 + KC) + k_r K - \sqrt{(-k_d + k_d KC - k_r K)^2 + 4k_d^2 KC}}{2K} \quad (75)$$

#### 4.2.2. Calcul de la concentration le long du réacteur

Soit à résoudre l'équation (55) :

$$\frac{d^2 C}{dx^2} - \frac{u}{D_A} \frac{dC}{dx} - \frac{1}{D_A} k_d C(1 - A) = 0$$

Il s'agit d'une équation du second ordre de type

$$y'' + by' + cy = 0 \quad (76)$$

avec

$$b = -\frac{u}{D_A}$$

$$c = -\frac{1}{D_A} k_d(1 - A) = -\frac{1}{D_A} k_d \left(1 - \frac{k_d(1 + KC_{Si})}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}\right) = -\frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}$$

Nous devons déterminer les racines de l'équation caractéristique

$$Y^2 + bY + c = 0 \quad (77)$$

Le discriminant de l'équation est :

$$\Delta = b^2 - 4c = \left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{k_d(1 - A)}{D_A} = \left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K} \quad (78)$$

Comme  $\Delta > 0$ , les racines  $r_1$  et  $r_2$  de l'équation sont deux réels distincts :

$$r_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2} \quad (79)$$

$$r_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2} \quad (80)$$

$$r_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{u}{D_A} + \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}} \right) > 0 \quad (81)$$

$$r_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}} \right) < 0 \quad (82)$$

Démonstration de  $r_2 < 0$  :

$$\frac{u}{D_A} > 0 \text{ et } 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K} > 0 \text{ donc}$$

$$\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K} > \left(\frac{u}{D_A}\right)^2$$

Par conséquent

$$\sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}} > \frac{u}{D_A}$$

Les solutions de l'équation sont de la forme :

$$x \mapsto \varphi \exp(r_1 x) + \zeta \exp(r_2 x) \quad (83)$$

$\varphi$  et  $\zeta$  étant des réels ()

Les conditions aux limites sont :

- $x = 0$  (entrée),  $C = C_e$
- $x \rightarrow \infty$ ,  $C = 0$

$$C_e = \varphi \exp(r_1 \times 0) + \zeta \exp(r_2 \times 0) = \varphi + \zeta$$

$$0 = \varphi \exp(r_1 \times \infty) + \zeta \exp(r_2 \times \infty) = \varphi \times \infty + \zeta \times 0 = \varphi \times \infty .$$

En conséquence  $\varphi = 0$  et  $\zeta = C_e$ .

La solution de l'équation est finalement :

$$C = C_e \exp\left(\frac{x}{D_A} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (84)$$

Nous prenons comme première approximation de  $C_{Si}$  la valeur de  $C_e$ . Ayant  $C_{Si}$  nous pouvons calculer une première valeur de  $A$ ,  $A_1$ . Nous recommençons le calcul de  $C_{so}$  mais en prenant cette fois comme valeur de  $C_{Si}$  :  $C_{Si} = A_1 C$ . Nous continuons les itérations jusqu'à obtenir une valeur de  $C_{so}$  constante. Le Tableau 14 illustre les itérations permettant de calculer  $C$  (exemple du réacteur R1,  $C_e = 10$  mg/L,  $Q = 5$  mL/h,  $k_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mmol/L/s et  $K = 25$  L/mmol) :

Tableau 14 : Méthode de calcul de  $C_{so}$  par itérations sur les valeurs de  $C_{Si}$ . Exemple de R1.

Itération j	$C_{so,j}$ (mmol/L)	$C_{so,j}$ (mg/L)	$C_{Si,j}$ (mmol/L)	$A_j$
1	0,044888	6,195	0,0700000	0,910145
2	0,044180	6,097	0,0659526	0,907032
3	0,044140	6,091	0,0657270	0,906852
4	0,044138	6,091	0,0657139	0,906842
5	0,044138	6,091	0,0657132	0,906841
6	0,044138	6,091	0,0657131	0,906841
7	0,044138	6,091	0,0657131	0,906841

### 4.2.3. Sherwood = 3,66 pour le réacteur R2

La Figure 115 représente la variation du taux de conversion expérimental et calculé avec un nombre de Sherwood de 3,66, en fonction du débit, pour  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>. Nous avons calculé le taux de conversion pour différentes valeurs de  $k_r$ , avec  $K = 25$  L/mmol.

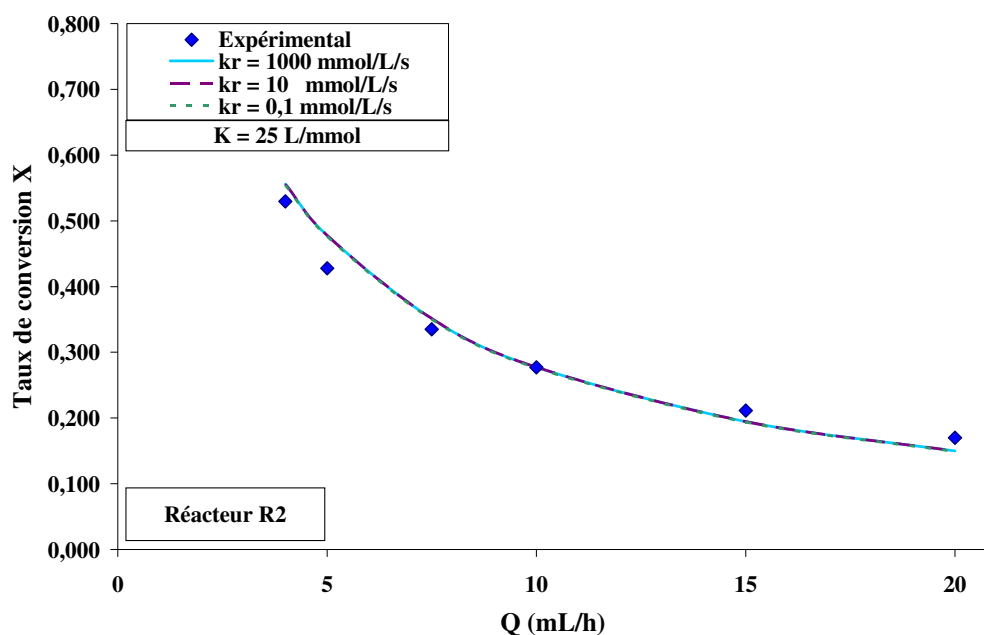


Figure 115 : Comparaison entre le taux de conversion expérimental, en fonction du débit dans le réacteur R2, et les taux de conversion calculés pour différentes valeurs de  $k_r$ , pour  $K = 25$  L/mmol,  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

Les valeurs calculées paraissent être en adéquation avec les valeurs expérimentales. Cependant, on voit que des valeurs de  $k_r$  d'ordres de grandeurs différents permettent de calculer le taux de conversion. Par ailleurs, aucune de ces valeurs ne permet de calculer le taux de conversion à des concentrations d'entrée  $C_e$  différentes de 10 mg/L.

#### 4.2.4. Nombres de Sherwood par la corrélation de Graetz-Lévêque

Le Tableau 15 récapitule les nombre de Sherwood calculés par la corrélation de Graetz-Lévêque (Eq 60) :

$$Sh = 1,86\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,33} Re^{0,33} Sc^{0,33}$$

Tableau 15 : Nombres de Sherwood calculés par la corrélation de Graetz-Lévêque.

Q (mL/h)	Sh				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	3,84	3,45	3,63	3,84	3,84
3	4,08	3,66	3,86	4,08	4,08
4	4,48	4,02	4,24	4,48	4,48
5	4,83	4,33	4,56	4,83	4,83
7,5	5,52	4,95	5,22	5,52	5,52
10	6,07	5,44	5,74	6,07	6,07
15	6,94	6,22	6,56	6,94	6,94
20	7,63	6,84	7,21	7,63	7,63

Tableau 16 : Coefficient de transfert de matière  $k_D$  déterminés à partir des nombres de Sherwood de la corrélation de G-L.

Q (mL/h)	$k_D \times 10^5$ (m/s)				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	0,56	0,42	0,47	0,38	0,28
3	0,60	0,45	0,50	0,40	0,30
4	0,66	0,49	0,55	0,44	0,33
5	0,71	0,53	0,60	0,47	0,35
7,5	0,81	0,61	0,68	0,54	0,41
10	0,89	0,67	0,75	0,59	0,45
15	1,02	0,76	0,86	0,68	0,51
20	1,12	0,84	0,94	0,75	0,56

#### 4.2.5. Détermination des constantes $k_r$ et $K$ , en utilisant la corrélation de Ranz-Levenspiel pour estimer le nombre de Sherwood, pour le réacteur R2

Le Tableau 17 présente les valeurs des nombre de Sherwood calculés par la relation de Ranz-Levenspiel et le Tableau 18 les valeurs du coefficient de transfert de matière calculé à partir des nombres de Sherwood du Tableau 17.

Tableau 17 : Nombres de Sherwood calculés par la corrélation de Ranz-Levenspiel

Q (mL/h)	Sherwood				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	18,9	15,1	16,6	15,8	13,9
3	20,5	16,3	18,0	17,1	15,1
4	23,4	18,6	20,5	19,5	17,1
5	25,9	20,5	22,7	21,5	18,9
7,5	31,3	24,7	27,3	25,9	22,7
10	35,8	28,2	31,3	29,6	25,9
15	43,4	34,1	37,8	35,8	31,3
20	49,8	39,0	43,4	41,0	35,8

Tableau 18 : Coefficient de transfert de matière  $k_D$  déterminés à partir des nombres de Sherwood de la corrélation de R-L.

Q (mL/h)	$k_D \times 10^5$ (m/s)				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	2,78	1,85	2,17	1,55	1,03
3	3,02	2,00	2,36	1,68	1,11
4	3,44	2,27	2,68	1,91	1,26
5	3,81	2,51	2,97	2,11	1,39
7,5	4,60	3,02	3,57	2,54	1,67
10	5,26	3,45	4,09	2,90	1,90
15	6,38	4,17	4,95	3,51	2,30
20	7,32	4,78	5,67	4,02	2,63

Nous avons vu dans la partie principale que l'utilisation de la corrélation de Ranz-Levenspiel pouvait permettre de calculer de manière satisfaisante le taux de conversion. Nous l'illustrons ici pour le réacteur R2. La Figure 116 représente la variation expérimentale du taux de conversion et celles calculées pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans R2, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ , b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.  $K$  est  $\text{L/mmol}$  et  $k_r$  en  $\text{mmol/L/s}$ .

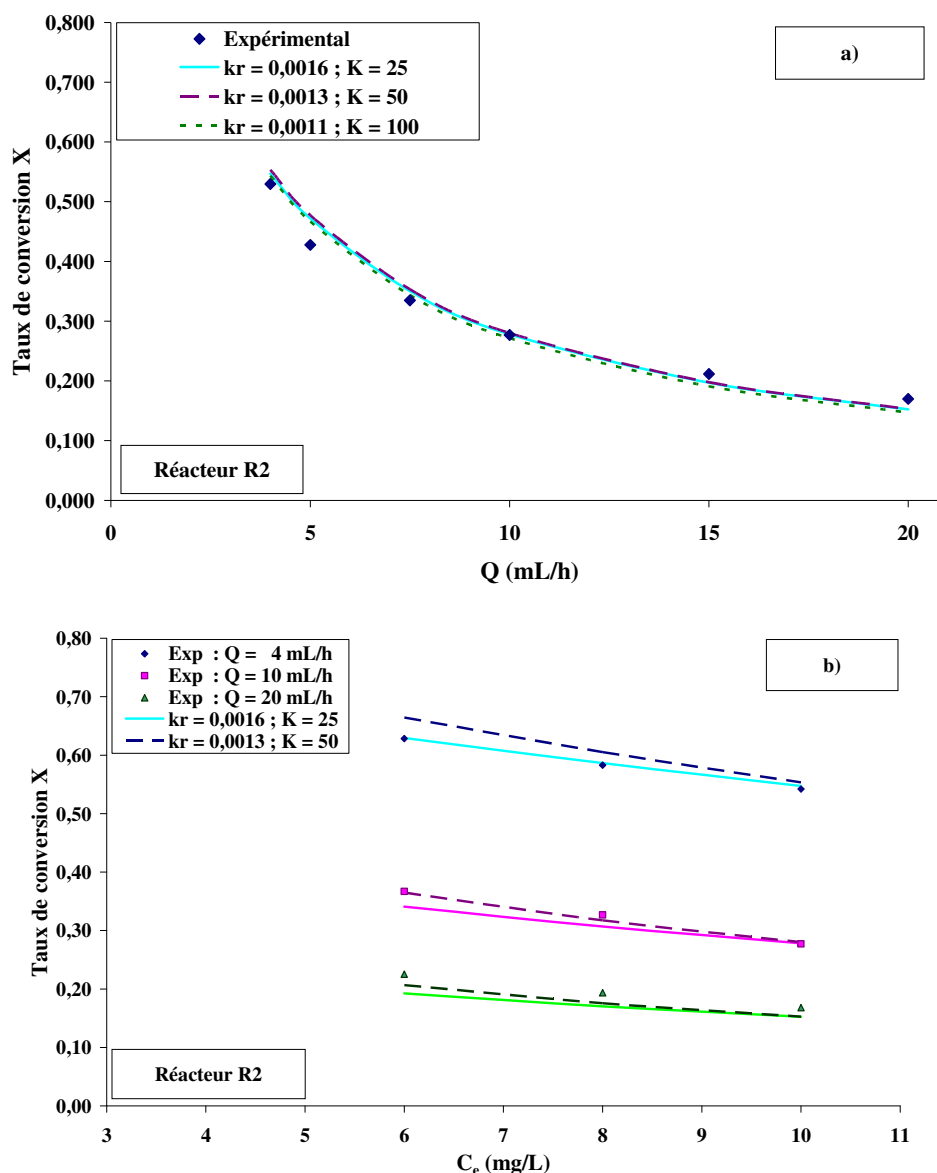


Figure 116 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R2, pour  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup> : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10$  mg/L, b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.

#### 4.2.6. Détermination des constantes $k_r$ et $K$ , en utilisant la corrélation de Barlay Ergu et al. (2009) pour estimer le nombre de Sherwood

*Pour une intensité de 1,5 mW/cm<sup>2</sup>, pour les réacteurs R1, R3, R4 et R5.*

Les figures 117, 118, 119 et 120 représentent la variation expérimentale du taux de conversion et celles calculées pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans respectivement R1, R3, R4 et R5 : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10$  mg/L, b) en fonction de  $C_e$  pour plusieurs débits.

Ces résultats montrent que le modèle permet globalement de bien représenter les résultats expérimentaux. Nous remarquons aussi que la variation du taux de conversion en fonction de

la concentration d'entrée est mieux représentée pour une constante  $K$  de 50 L/mmol que de 25 L/mmol.

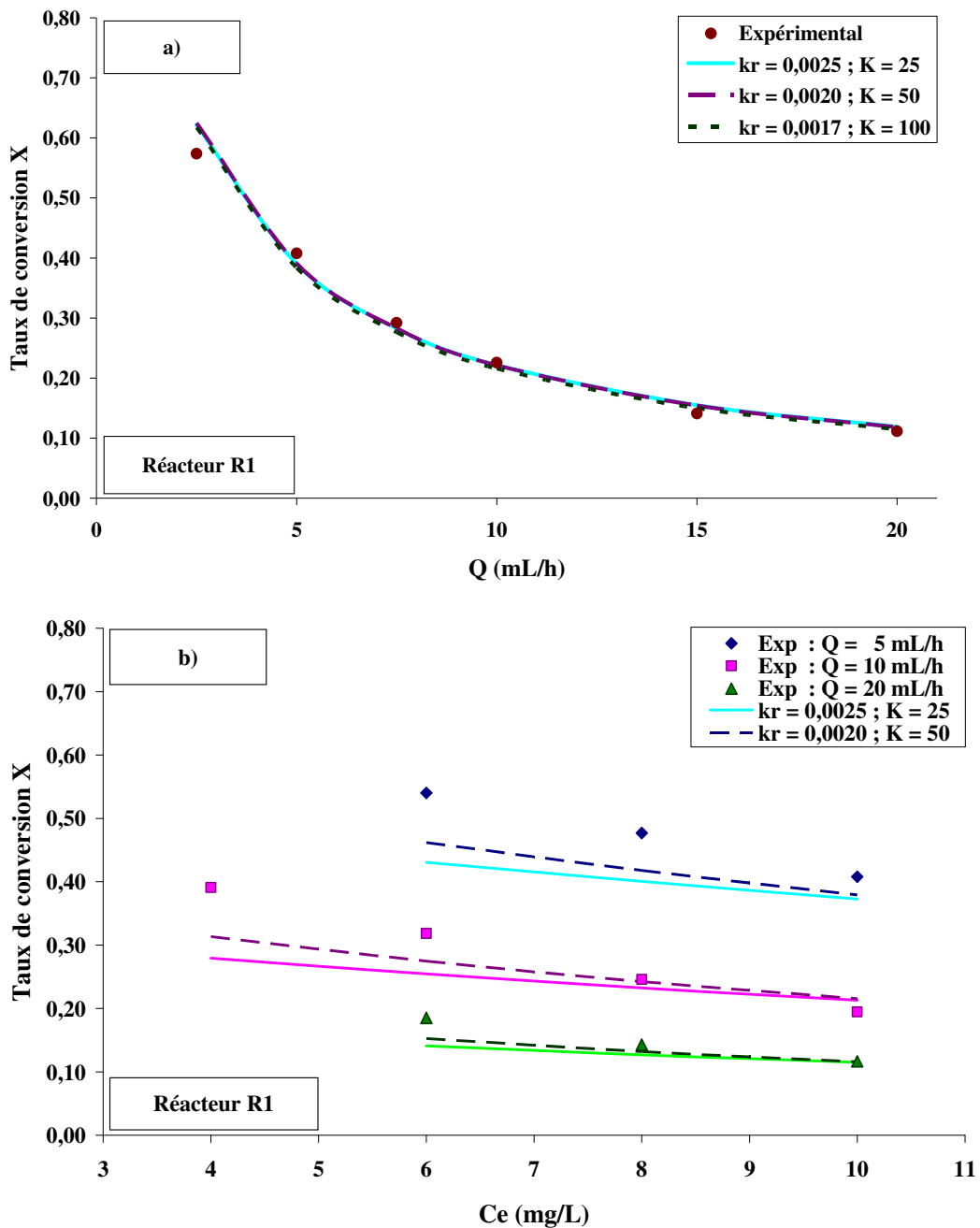


Figure 117 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R1, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ , b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.



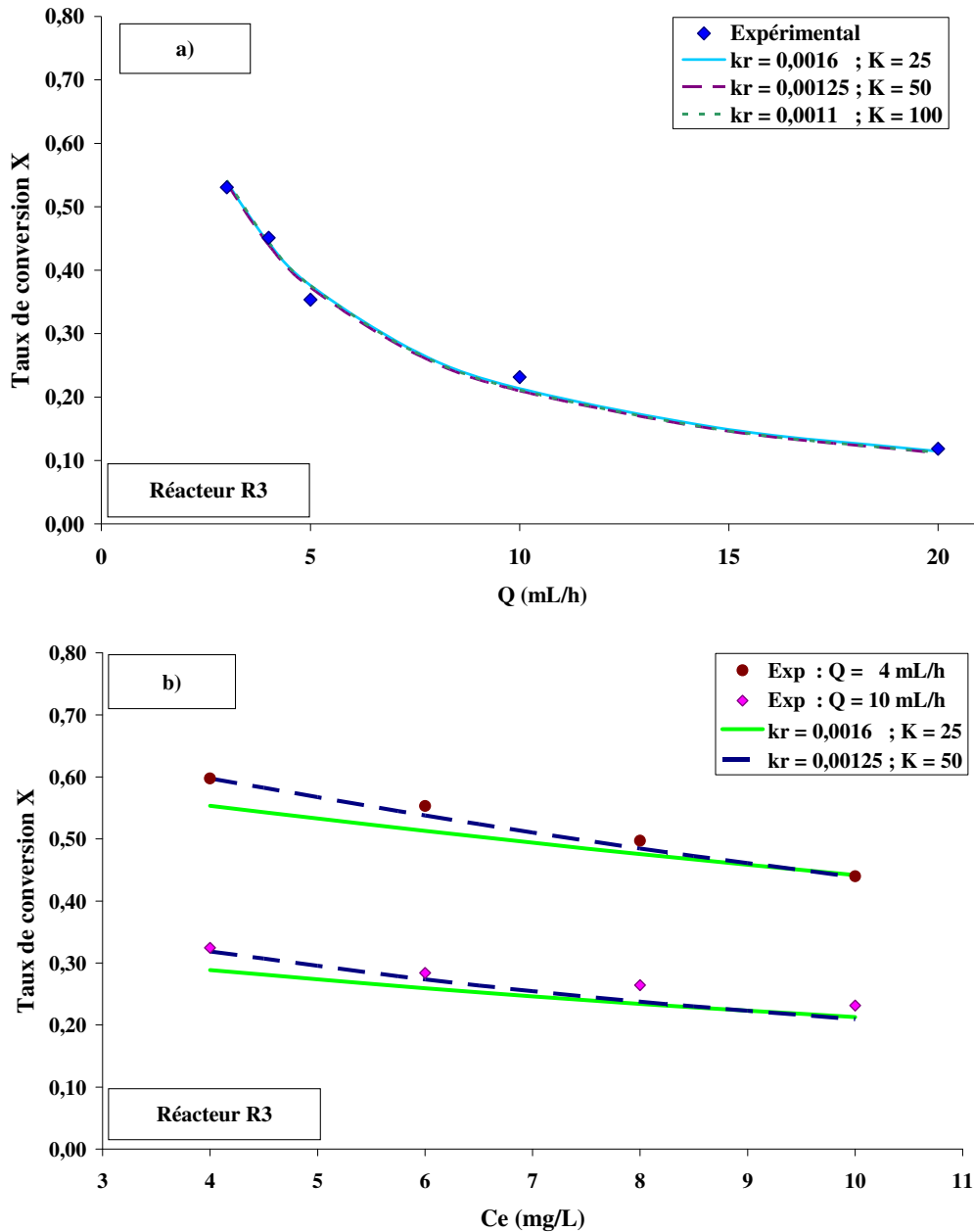


Figure 118 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R3, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ , b) en fonction de  $C_e$  pour deux débits.

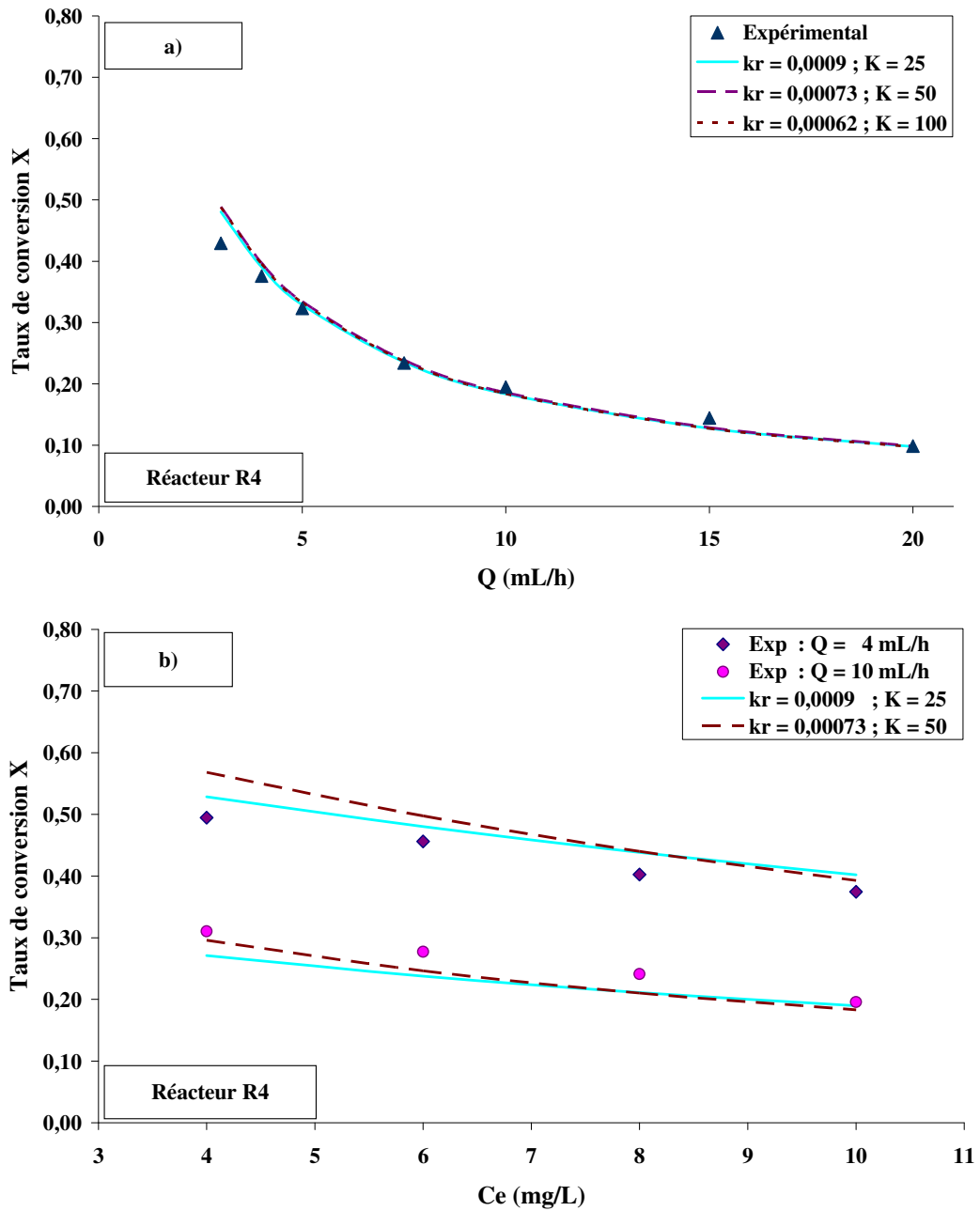


Figure 119 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R4, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ , b) en fonction de  $C_e$  pour deux débits.

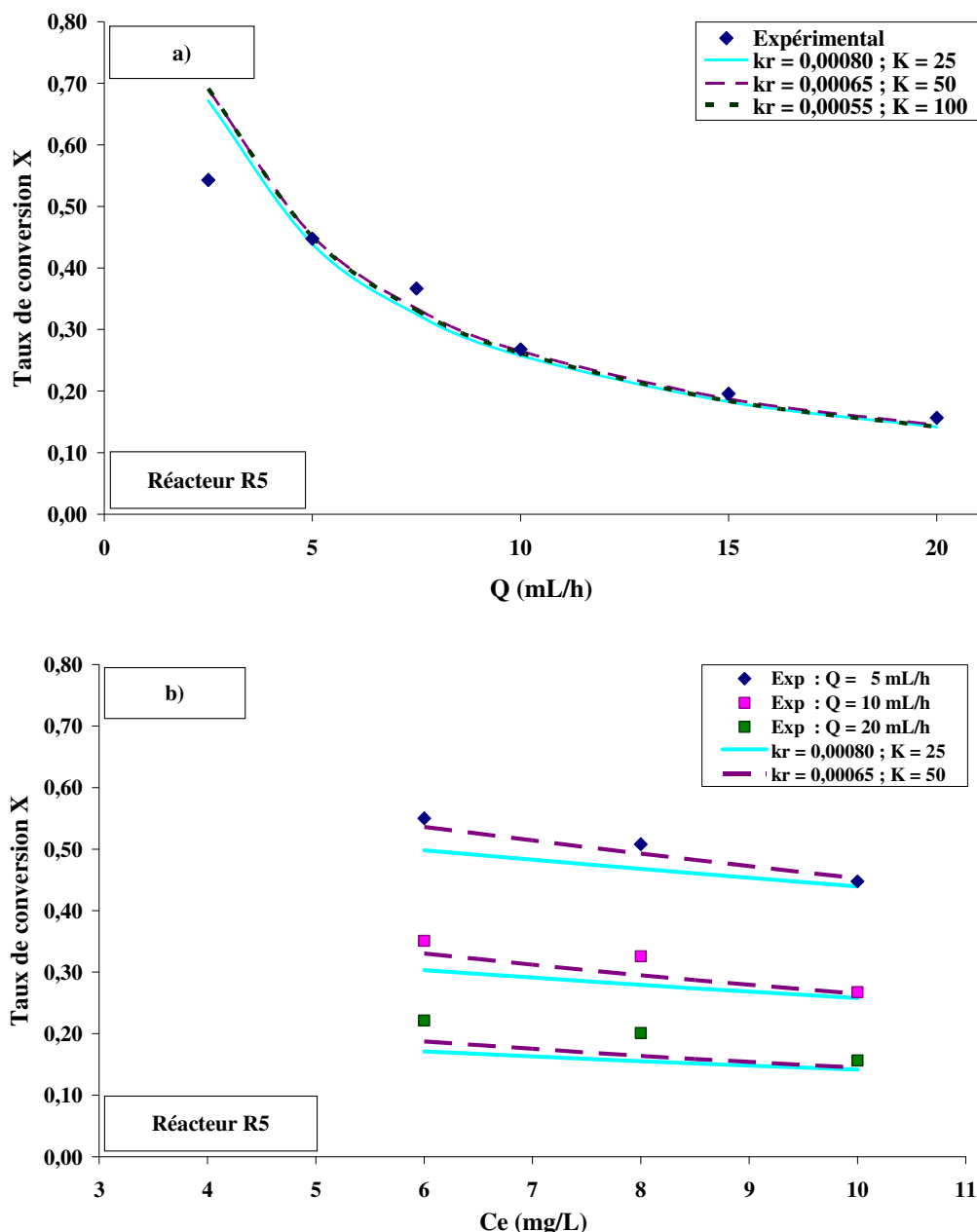


Figure 120 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R5, pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  : a) en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ , b) en fonction de  $C_e$  pour trois débits.

#### Intensités différentes de $1,5 \text{ mW/cm}^2$ , pour les réacteurs R3 et R4

Nous avons déterminé les constantes cinétiques permettant de calculer le taux de conversion dans R3 et R4 à des intensités lumineuses différentes de  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

La Figure 121 représente la variation expérimentale du taux de conversion et celles calculées pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans le réacteur R3, en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ : a) pour  $I = 2,7 \text{ mW/cm}^2$  b) pour  $I = 2,7 \text{ mW/cm}^2$ .  $K$  est L/mmol et  $k_r$  en mmol/L/s.

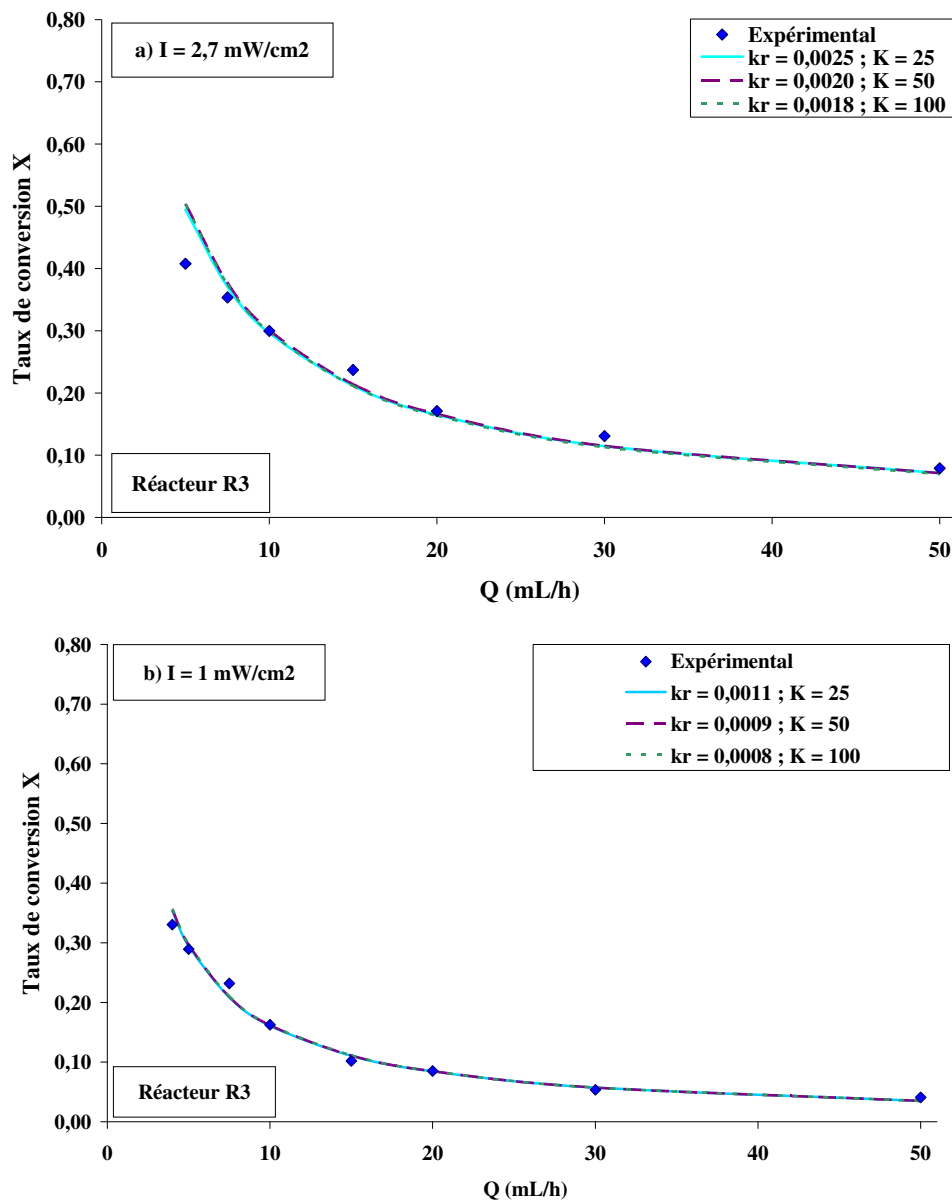


Figure 121 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur R3, en fonction du débit pour  $C_e = 10$  mg/L : a) pour  $I = 2,7$  mW/cm<sup>2</sup> b) pour  $I = 1$  mW/cm<sup>2</sup>.

Nous avons voulu vérifier comment varie la constante cinétique avec l'intensité lumineuse.

Supposons donc que la constante  $k_r$  varie avec l'intensité lumineuse suivant une loi :

$$k_r(I) = k_{r0} I^m \quad (85)$$

Une linéarisation logarithmique permet de déterminer les coefficients  $k_{r0}$  et  $m$  :

$$\log(k_r(I)) = \log(k_{r0}) + m \log(I) \quad (86)$$

La Figure 122 représente le tracé du logarithme de  $k_r$  en fonction du logarithme de l'intensité lumineuse, pour différentes constantes  $K$  : a) dans le réacteur R3, b) dans le réacteur R4.  $k_r$  est en  $\text{mmol/m}^2/\text{s}$ .

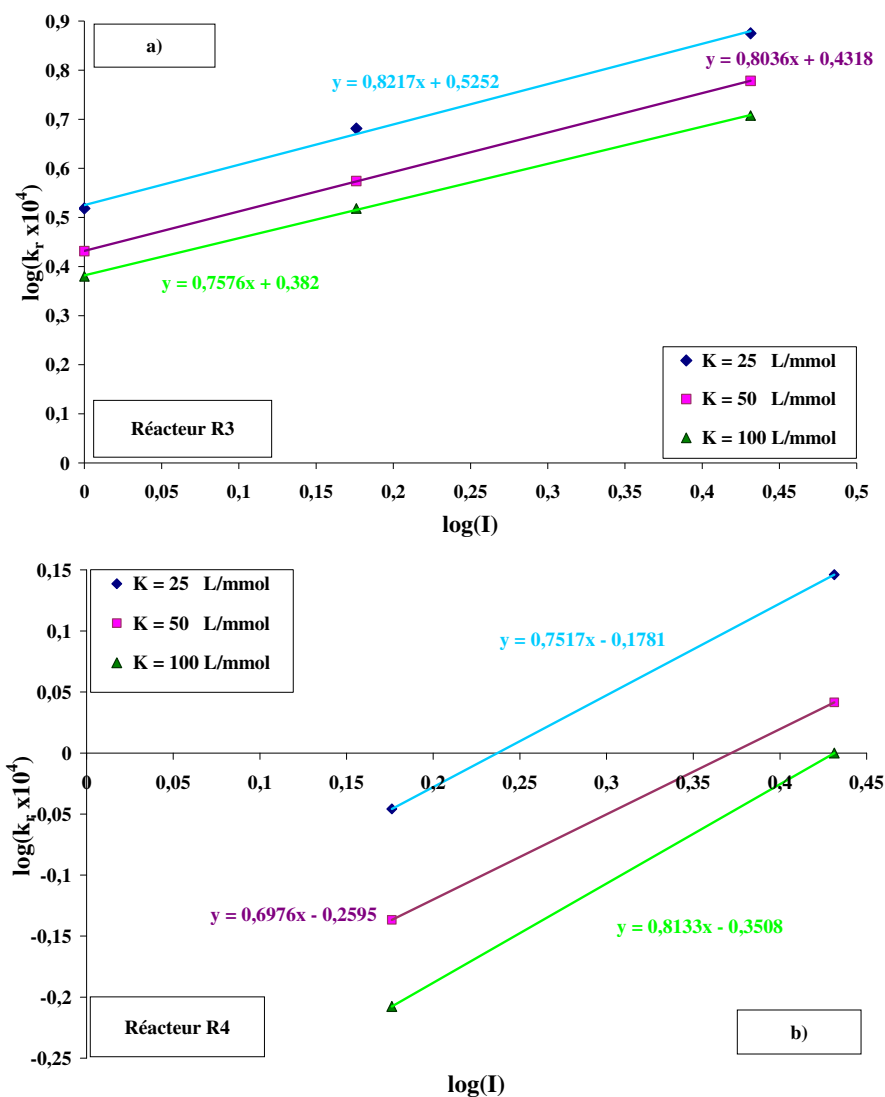


Figure 122 : Variation de la constante cinétique  $k_r$  en fonction de l'intensité lumineuse pour différentes valeurs de  $K$  : a) dans R3, b) dans R4.

Les valeurs des constantes cinétiques  $k_r$  en fonction de l'intensité lumineuses et les coefficients  $k_{r0}$  et  $m$  sont récapitulées dans le Tableau 19.

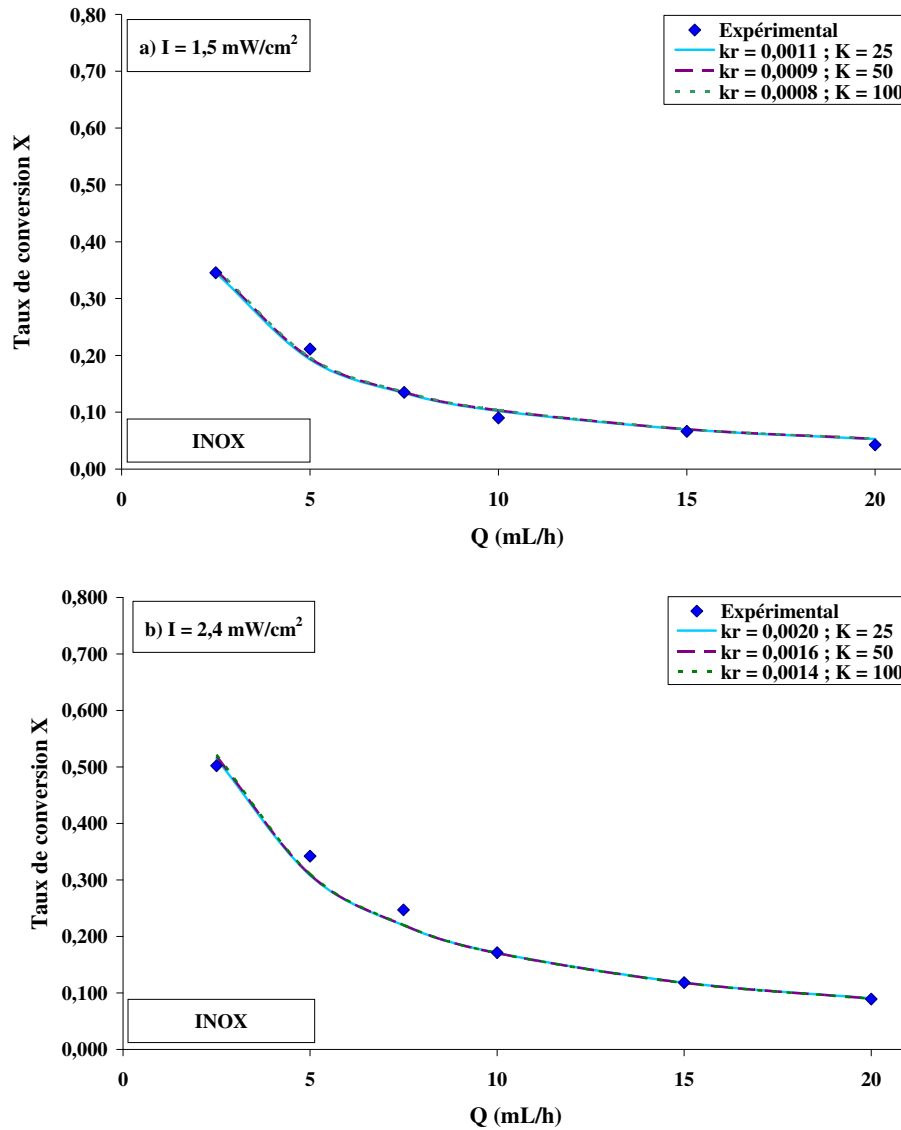
**Tableau 19** : Valeurs des constantes cinétiques  $k_r$  en fonction de l'intensité lumineuse et des coefficients  $k_{r0}$  et  $m$ , pour différentes valeurs de la constante d'adsorption  $K$ , et dans R3 et R4.

<b>R3</b>	<b>K (L/mmol)</b>		
	25	50	100
<b>I (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>k_r \times 10^4</math> (mmol/m<sup>2</sup>/s)</b>		
<b>2,7</b>	7,50	6,00	5,10
<b>1,5</b>	4,80	3,75	3,30
<b>1</b>	3,30	2,70	2,40
<b><math>k_{r0} \times 10^4</math> (mmol/m<sup>2</sup>/((mW/cm<sup>2</sup>)<sup>m</sup>))</b>	3,35	2,7	2,4
<b>m</b>	0,82	0,8	0,76
<b>R4</b>	<b>K (L/mmol)</b>		
	25	50	100
<b>I (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>k_r \times 10^4</math> (mmol/m<sup>2</sup>/s)</b>		
<b>2,7</b>	5,25	4,125	3,75
<b>1,5</b>	3,38	2,74	2,33
<b><math>k_{r0} \times 10^4</math> (mmol/m<sup>2</sup>/((mW/cm<sup>2</sup>)<sup>m</sup>))</b>	0.66	0.55	0.45
<b>m</b>	0,75	0,70	0,84

### ***Réacteur en Inox***

Nous avons déterminé les constantes  $k_r$  et  $K$  pour le réacteur en Inox, à des intensités de 1,5 et 2,4 mW/cm<sup>2</sup>.

La Figure 123 représente la variation expérimentale du taux de conversion et celles calculées pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  et  $K$ , dans le réacteur en inox, en fonction du débit pour  $C_e = 10$  mg/L: a) pour  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup> b) pour  $I = 2,4$  mW/cm<sup>2</sup>.  $K$  est L/mmol et  $k_r$  en mmol/L/s.



**Figure 123 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du taux de conversion calculé pour plusieurs couples de valeurs de  $k_r$  (mmol/L/s) et  $K$  (L/mmol), dans le réacteur en inox, en fonction du débit pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  : a) pour  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  b) pour  $I = 2,4 \text{ mW/cm}^2$ .**

**PARTIE IV :  
SIMULATION  
EXTRAPOLATION**





Dans cette partie, nous allons utiliser le modèle du réacteur piston avec dispersion axiale où la réaction photocatalytique est limitée par le transfert de matière externe, établie dans la précédente partie, afin de simuler la variation du taux de conversion.

Nous calculerons le taux de conversion pour des débits différents de la gamme expérimentale 2,5-20 mL/h et dans des canaux de même largeur et profondeur que ceux de R1 ou R2, mais en extrapolant la longueur à des valeurs différentes de 7 cm.

Nous dimensionnerons ensuite des réacteurs à géométrie complexe, multicanaux ou avec un canal très long. Notre objectif sera de déterminer la configuration permettant d'atteindre le meilleur taux de conversion.

La Tableau 20 rappelle les dimensions des réacteurs R1 et R2 que nous avons étudiés expérimentalement.

**Tableau 20 : Caractéristiques géométriques des canaux de réacteurs étudiés expérimentalement.**

	<b>R1</b>	<b>R2</b>
<b>L (mm)</b>	70	70
<b>l (mm)</b>	1	2
<b>h (mm)</b>	0,5	0,5
<b>p<sub>m</sub> (mm)</b>	3	5
<b>Ω (mm<sup>2</sup>)</b>	0,5	1
<b>d<sub>h</sub> (mm)</b>	0,67	0,80
<b>V (mm<sup>3</sup>)</b>	35	70
<b>S<sub>c</sub> (mm<sup>2</sup>)</b>	140	210
<b>a = S<sub>c</sub>/V (mm<sup>2</sup>/mm<sup>3</sup>)</b>	4	3

Où :

- L est la longueur du canal
- l est la largeur du canal
- h est la hauteur ou profondeur du canal
- p<sub>m</sub> est le périmètre mouillé du canal = 2(l+h)
- Ω est la section de passage = l x h
- d<sub>h</sub> est le diamètre hydraulique = 4Ω/p<sub>m</sub>
- V est le volume du canal V = L x l x h
- S<sub>c</sub> désigne la surface imprégnée par le catalyseur, à savoir les parois verticales et la surface du fond du réacteur, soit S<sub>c</sub> = L x (l + 2 x h).
- a désigne la surface spécifique en catalyseur = S<sub>c</sub>/V

Les réacteurs dont les canaux sont de même largeur et profondeur que R1 ou R2 mais avec une longueur différente de 7 cm seront appelés de type R1 ou de type R2.

Nous rappelons que le taux de conversion de l'acide salicylique est calculé avec l'équation précédemment établie (58) :

$$X = 1 - \exp\left(\frac{L}{2} \left( \frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}} \right)\right) \quad (87)$$

Où

- $u$  est la vitesse moyenne du fluide dans le réacteur :  $u = Q/\Omega$
- $D_A$  est le coefficient de diffusion moléculaire axial
- $K$  est la constante d'adsorption du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood
- $k_r$  est la constante de vitesse de ce même modèle
- $k_d = k_D \cdot a$  où  $k_D$  est la constante de transfert de matière (m/s)
- $C_{Si}$  est la concentration en acide salicylique à la surface du catalyseur, à l'entrée du canal (voir Equations (55) à (57) et le Tableau 14)

Les conditions de simulation seront les suivantes : une concentration en acide salicylique à l'entrée des réacteurs  $C_e = 10$  mg/L et une intensité lumineuse  $I$  reçue par les canaux égale à  $1,5$  mW/cm<sup>2</sup>, sauf si une autre valeur est mentionnée.

Le transfert de matière est déterminé à partir du nombre de Sherwood de l'équation (68) (Barlay Ergu et al., 2009) :

$$Sh = 2,076 \left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,12} Re^{0,28} Sc^{0,33}$$

Nous utiliserons les constantes cinétiques  $k_r$  et  $K$  déterminées dans la Partie III, à une intensité lumineuse de  $1,5$  mW/cm<sup>2</sup>. Les constantes cinétiques ne dépendent pas de la longueur du réacteur. Nous fixons  $K$  à  $50$  L/mmol et prenons les valeurs de  $k_r$  correspondantes (voir Tableau 13 de la Partie III) :

- $k_{rS} = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>/s ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  mmol/L/s) pour tout réacteur ayant une largeur et une profondeur égales à celles de R1,
- $k_{rS} = 4,5 \cdot 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>/s ( $1,35 \cdot 10^{-3}$  mmol/L/s) pour tout réacteur ayant une largeur et une profondeur égales à celles de R2.

## 1. Simulation de la dégradation de l'acide salicylique dans un réacteur monocanal

### 1.1. Taux de conversion en fonction du débit dans R1 et R2

La Figure 124 représente la variation du taux de conversion dans R1 et R2 pour des débits : a) supérieurs à  $20$  mL/h ; b) inférieurs à  $5$  mL/h.

Le nombre de Reynolds  $Re$ , à un débit de  $600$  mL/h dans R1 et R2, reste inférieur à  $300$ . Le régime est donc toujours laminaire.

D'après le calcul, la fraction d'acide salicylique dégradée décroît très rapidement entre  $20$  et  $100$  mL/h. Celle-ci devient inférieure à  $10$  % pour des débits supérieurs à  $20$  mL/h dans R1 et  $30$  mL/h dans R2.

A faible débit, le taux de conversion est beaucoup plus élevé. Un taux de conversion de  $90$  % peut être atteint pour des débits inférieurs à  $1$  mL/h dans R1 et  $1,3$  mL/h dans R2.

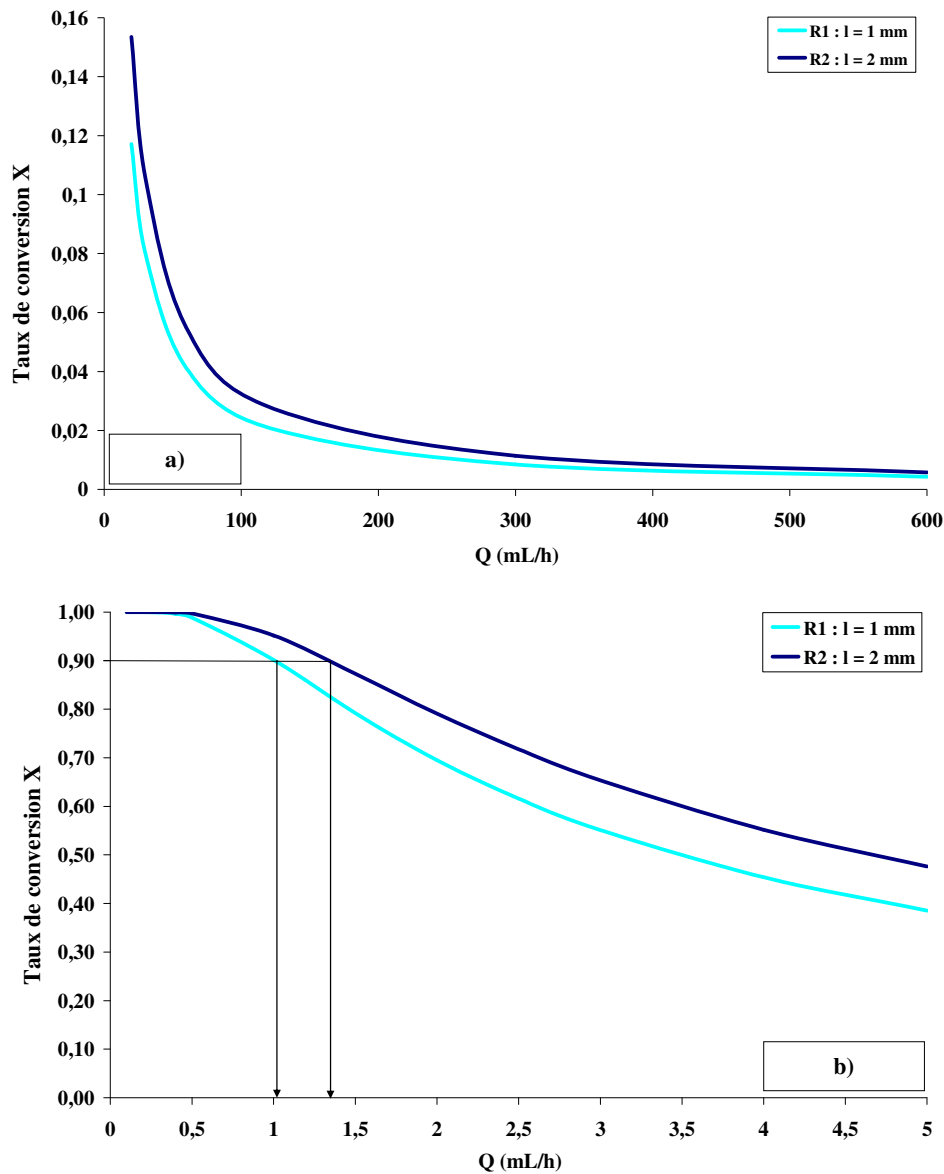


Figure 124 : Taux de conversion X dans R1 et R2, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  pour des débits : a) supérieur à 20 mL/h , b) inférieurs à 5 mL/h.

## 1.2. Concentration en acide salicylique et vitesse de la réaction

La Figure 125 représente la variation de la concentration en acide salicylique à la surface du catalyseur  $C_s$  en fonction du débit, à l'entrée du canal, pour  $C = 10 \text{ mg/L}$ , calculée à partir de l'équation (48) :

$$C_s = \frac{-k_d + k_d KC - k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d KC - k_r K)^2 + 4k_d^2 KC}}{2k_d K}$$

La concentration à la surface du catalyseur augmente avec le débit de manière très importante à faible débit. La concentration de surface est supérieure dans le réacteur R1. Ce résultat illustre tout simplement la limitation de la réaction par le transfert de matière. Celle-ci est prépondérante à faible vitesse du fluide.

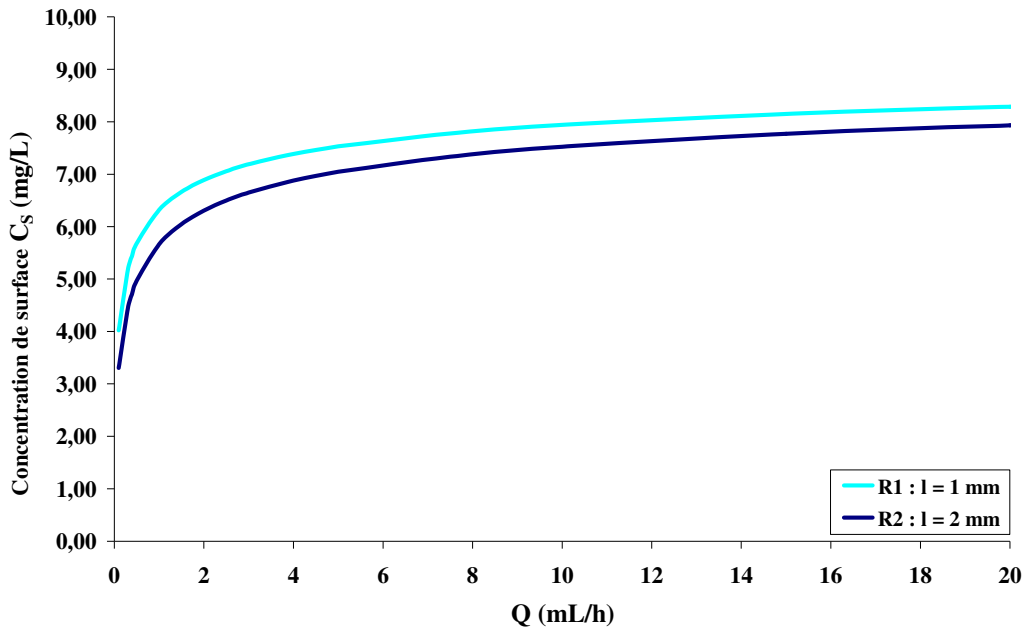


Figure 125 : Variation de  $C_s$  en fonction du débit  $Q$  dans R1 et R2, pour  $C = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

La Figure 126 représente l'évolution de la vitesse de la réaction (égale à la vitesse de transfert de matière externe) le long du canal du réacteur en fonction du débit dans le réacteur R1, calculée à partir de l'équation (46) :

$$r = r_a = r_D = k_D a (C - C_s) = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s}$$

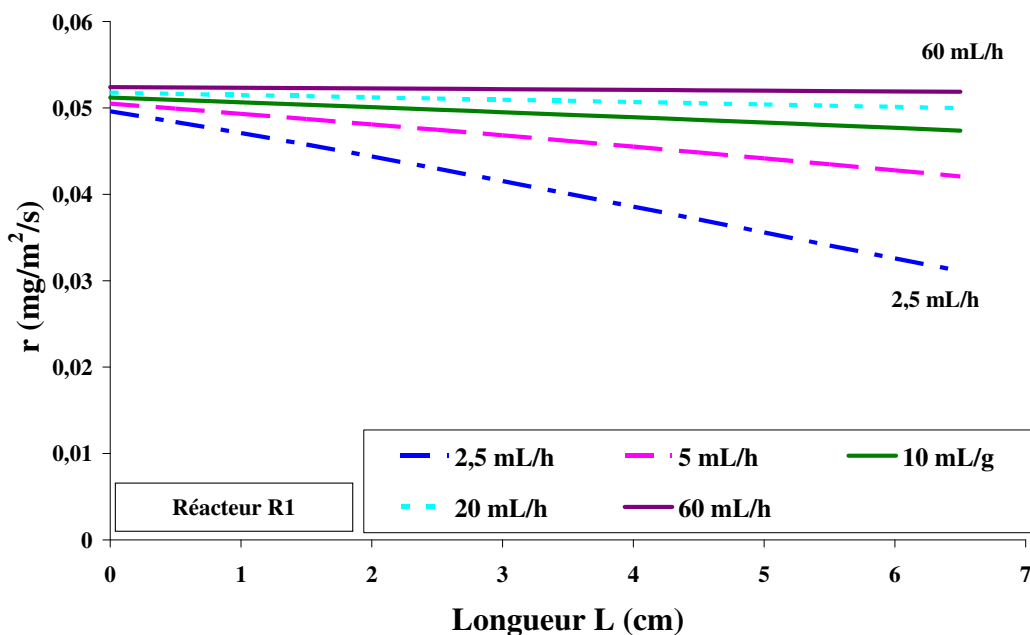


Figure 126 : Evolution de la vitesse de la réaction le long du canal du réacteur R1, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

La vitesse diminue au fur et à mesure de la consommation du réactif. Elle varie peu le long du canal du réacteur à fort débit (faible consommation relative d'acide salicylique). La

vitesse est plus élevée à fort débit puisque la concentration à la surface du catalyseur  $y$  est plus importante (moins de limitation par le transfert de matière).

### 1.3. Taux de conversion en fonction de la longueur du canal dans des réacteurs de type R1 et R2

La Figure 127 présente le calcul du taux de conversion en fonction du débit et de la longueur du canal dans des canaux de type R1.

La variation est en apparence assez linéaire sur les 10 premiers centimètres, puis la croissance devient moins importante. Cette tendance est plus marquée à des débits élevés.

Pour des débits supérieurs à 5 mL/h, il faut une longueur d'au moins 33 cm pour atteindre un taux de conversion supérieur à 90 %. Pour un débit de 2,5 mL/h, la longueur nécessaire est d'environ 17 cm, soit plus du double de la longueur du canal de R1.

Nous avons calculé la longueur de canal nécessaire (Figure 128) pour atteindre un taux de conversion de 90 % à des débits allant de 5 à 120 mL/h, dans des réacteurs de type R1 et R2.

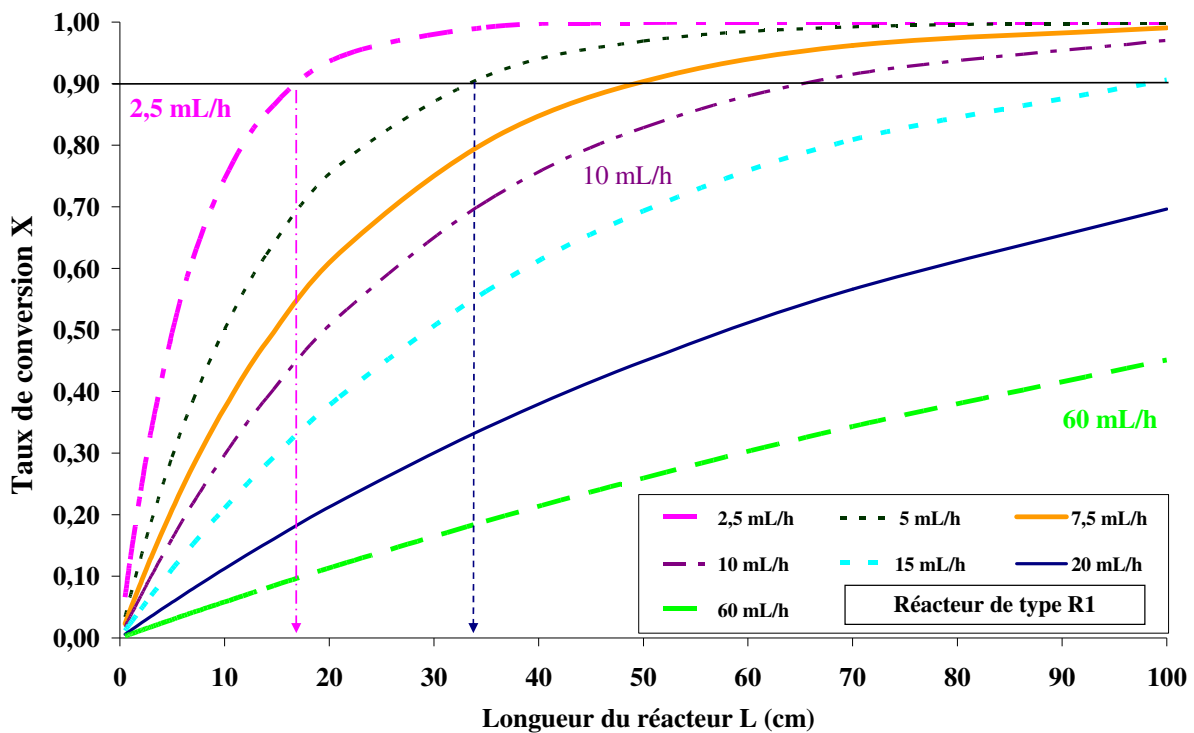


Figure 127 Taux de conversion  $X$  en fonction de la longueur du canal  $L$  et du débit, dans des réacteurs de type R1 pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

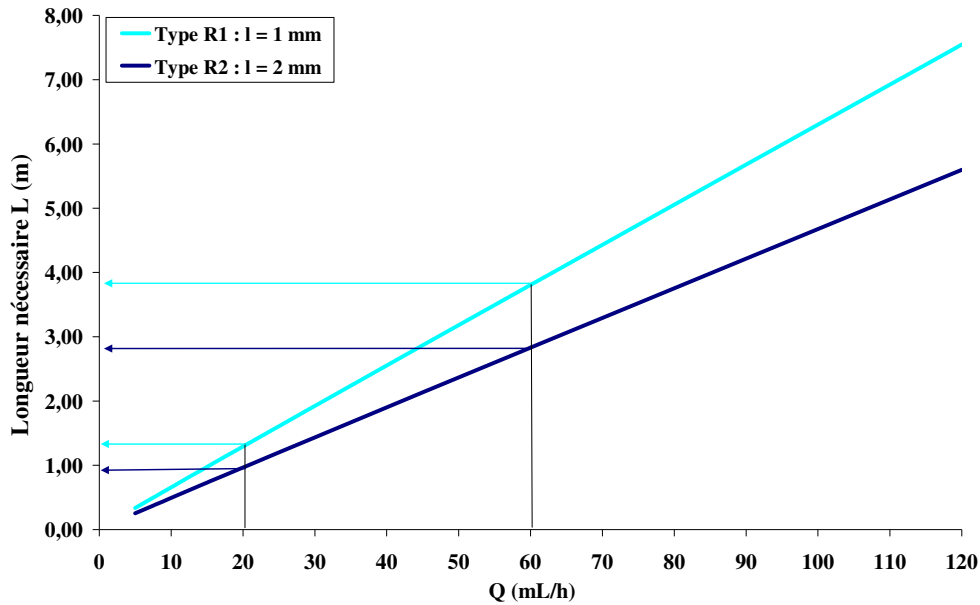


Figure 128 : Longueurs requises pour atteindre un taux de conversion égal à 90%, dans des réacteurs de type R1 et R2 pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

On voit que l'on doit adopter des longueurs très importantes par rapport à la taille des canaux pour atteindre des taux de conversion importants. Ces longueurs peuvent paraître démesurées. A 60 mL/h, pour atteindre 90 % de taux de conversion, un canal de type R1 doit être long de 3,90 m et un canal de type R2 long de 2,8 m.

Toutefois, avec des microréacteurs il est possible d'atteindre techniquement de telles longueurs sur une surface réduite.

La longueur nécessaire pour atteindre 90 % de dégradation varie linéairement avec le débit. Si l'on représente la variation du taux de dégradation par rapport au temps de passage, cette évolution devient plus explicite.

Le temps de passage  $\tau$  est défini par la relation :

$$\tau = \frac{V}{Q} = \Omega \frac{L}{Q} = l \times h \times \frac{L}{Q} \quad (88)$$

Un même temps de passage peut être obtenu à partir de plusieurs couples de valeurs de L et Q.

La Figure 129 représente la variation du taux de conversion en fonction du temps de passage, dans des réacteurs de type R1.

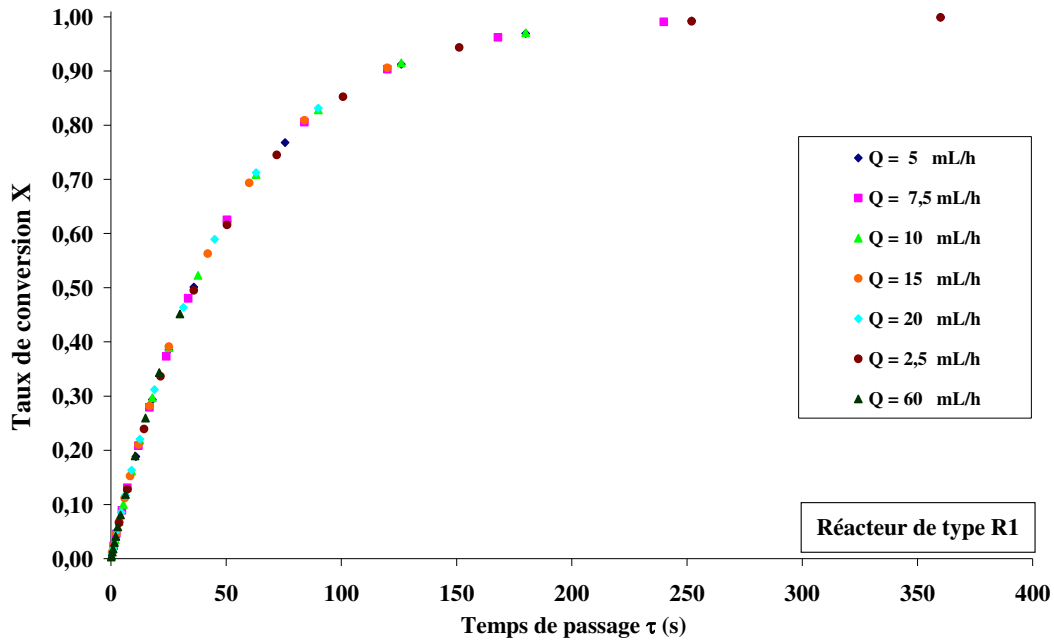


Figure 129: Taux de conversion  $X$  en fonction du temps de passage, dans des canaux de type R1, pour  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

Graphiquement, les points semblent tous appartenir à une même courbe, tendant à montrer que le taux de dégradation paraît directement corrélé au temps de passage (Annexe 5.2).

La Figure 130 représente la variation du taux de dégradation en fonction du temps de passage dans des canaux de type R1 et R2, pour un débit de 5 mL/h. Nous considérons, que les taux de conversion calculés à un débit de 5 mL/h sont représentatifs des taux de conversion calculés à tout autre débit.

Nous avons déjà vu expérimentalement (Figure 86 de la Partie III) que le taux de dégradation était plus élevé dans le canal de 1 mm de largeur (R1) que dans le canal de 2 mm de largeur (R2) à même temps de passage. D'après les calculs, cela reste vrai pour tous les temps de passage.

Pour comparaison, à temps de passage égal ( $\tau_{R1} = \tau_{R2}$ ) dans des canaux de géométries différentes mais de même volume, le taux de conversion sera meilleur dans le canal le plus étroit (la profondeur restant constante).

Un temps de passage de 2 minutes est nécessaire dans des canaux de 1 mm de largeur pour arriver à un taux de conversion proche de 90 % contre 3 minutes dans des canaux de 2 mm de largeur.



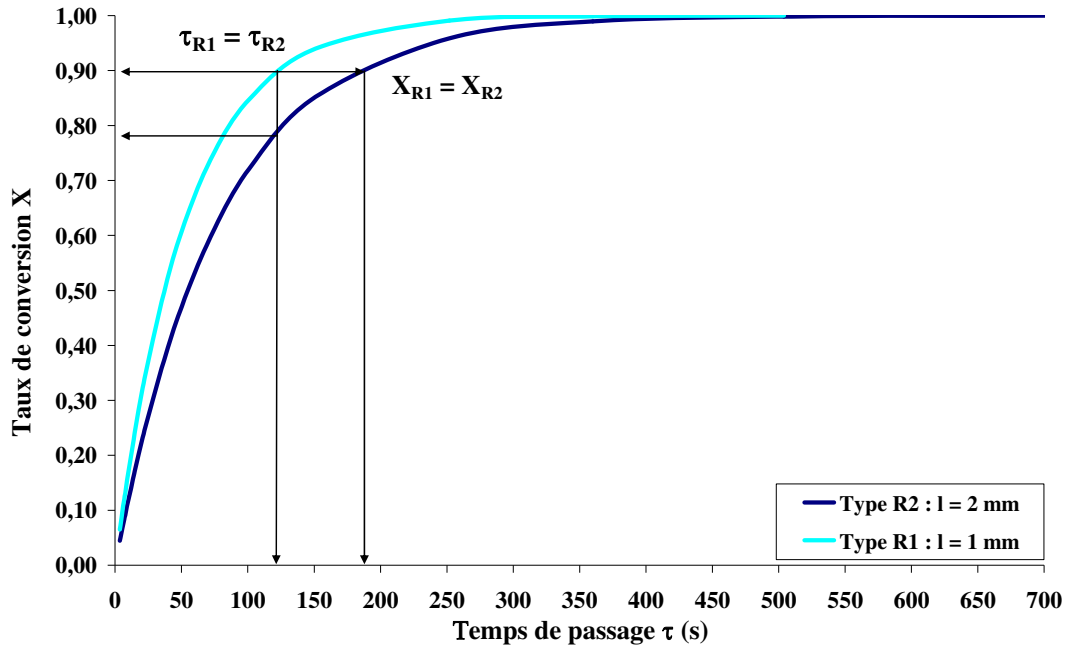


Figure 130 : Taux de conversion  $X$  en fonction du temps de passage  $\tau$ , dans des réacteurs de type R1 et R2, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

## 2. Conception de réacteurs multicanaux

### 2.1. Réacteurs plans

Soit une surface rectangulaire. Nous souhaitons la structurer sur une longueur  $L_m$  et une largeur  $l_m$ , par des canaux rectangulaires de largeur  $l$ , de profondeur  $h$  et longueur  $L$ , avec une épaisseur de paroi  $e$  entre chaque canal. La Figure 131 représente une vue en coupe du type de structure.

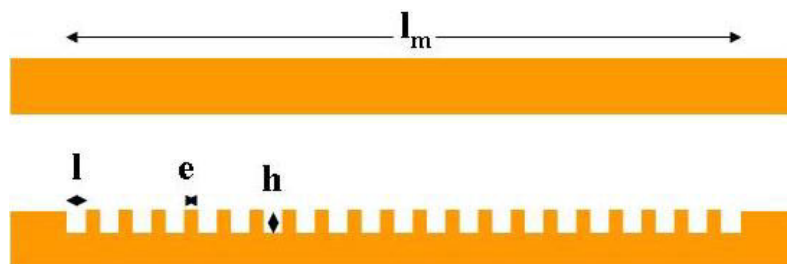


Figure 131 : Coupe d'un réacteur à film mince

Nous souhaitons déterminer les dimensions et le nombre de canaux de type R1 ou R2 à mettre en parallèle afin d'obtenir le meilleur taux de conversion pour un débit de référence  $Q_R$  alimentant le réacteur.

Si nous envisageons la fabrication de ce type de réacteur par notre procédé de stéréolithographie, il est possible de faire des parois d'une épaisseur minimale de 500  $\mu\text{m}$ . De ce fait nous considérons que cette épaisseur entre deux canaux servira de référence.

### 2.1.1. Choix de la largeur du canal

Soit  $l_e$  la largeur occupée par un canal et une paroi :  $l_e = l + e$ . Le nombre de canaux que l'on peut creuser sur une largeur  $l_m$  est  $N = l_m/l_e$  (arrondi à l'inférieur).

Pour un canal de 1 mm de largeur,  $l_e$  sera de 1,5 mm et pour un canal de 2 mm de largeur  $l_e$  sera de 2,5 mm.

Sur la largeur  $l_m$ , nous pourrions structurer le réacteur avec  $N_1 = l_m/1,5$  canaux de 1 mm de largeur ou  $N_2 = l_m/2,5$  canaux de 2 mm de largeur, soit 1,67 fois plus de canaux de 1 mm de largeur :  $N_1 = 1,67 N_2$ .

Soit M2 un réacteur structuré avec des canaux de 2 mm de largeur et M1 un réacteur structuré avec des canaux de 1 mm de largeur. La longueur choisie pour les canaux est de 7 cm, qui est la longueur des canaux étudiés expérimentalement. M2 consiste donc en la mise en parallèle de  $N_2$  canaux de R2 et M1 en  $N_1$  canaux de R1.

Dans M2, le débit  $Q_R$  sera divisé dans chaque canal qui recevra un débit  $Q_2 = Q_R/N_2$ . De même dans M1 le débit sera divisé dans chaque canal qui recevra un débit  $Q_1 = Q_R/N_1 = Q_2/1,67$ . Le débit dans un canal de M1 est donc plus faible que dans un canal de M2.

La Figure 132 schématise le principe de la division en multicanaux dans M1 et M2.

Le taux de dégradation  $X$  à la sortie de M2 sera égal au taux de conversion dans R2 à un débit  $Q_2$ . Le taux de conversion  $X$  à la sortie de M1 sera égal au taux de conversion dans R1 à un débit  $Q_1 = Q_2/1,67$ . Nous allons voir si un débit plus faible dans R1 permet d'atteindre un taux de conversion supérieur à celui dans R2.

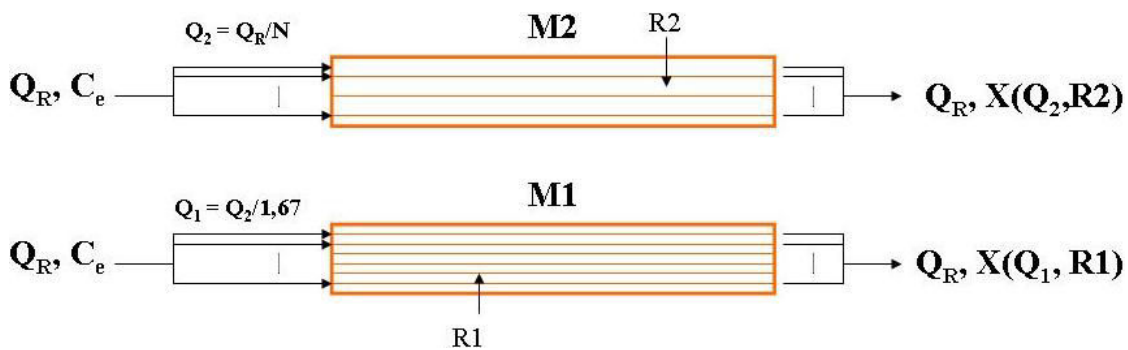


Figure 132 : Principe de la division multicanaux.

La Figure 133 représente la variation du taux de conversion dans R2 et R1 en fonction du même débit  $Q = Q_R$ , et la variation du taux de conversion dans M2 ( $X_{M2} = X_{R2}$ ) et M1 en fonction du débit  $Q$ .

Par exemple, admettons que le débit  $Q_R$  soit de 200 mL/h, que M2 soit constitué de 10 canaux et M1 de 16 canaux. La divisions en  $N_2 = 20$  canaux de 2 mm de largeur mène à faire

passer un débit de 20 mL/h dans chacun de ces canaux et la division en  $N_1 = 16$  canaux de 1 mm de largeur mène à faire passer un débit de 12,5 mL/h dans ces canaux. Nous savons que  $X_{R2}(20 \text{ mL/h}) = 0,16$  et  $X_{R1}(12,5 \text{ mL/h}) = 0,18$ . Finalement, pour un même débit  $Q_R$ , on aurait un taux de conversion de 0,16 dans M2 et 0,18 dans MC1. L'écart entre les deux taux de conversion est cependant très faible et nous le jugeons non significatif.

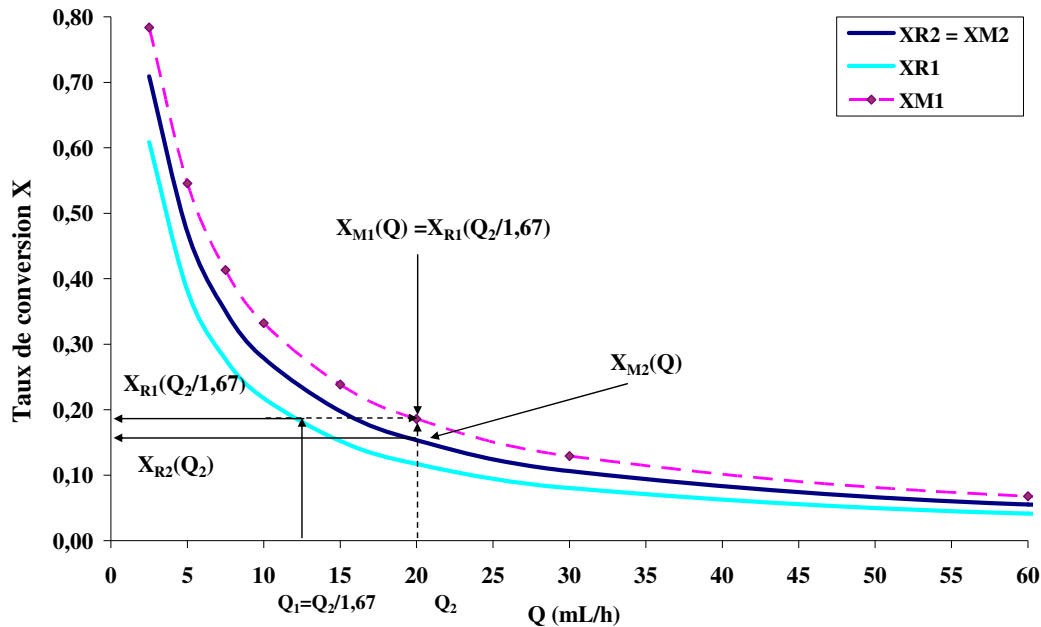


Figure 133 : Taux de conversion X dans R2, R1, M1 et M2 en fonction du débit, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}$ .

Pour atteindre un taux de conversion dans M1 supérieur de 5 % à celui de M2, il faut que le débit dans un canal de M2 soit inférieur à 10 mL/h, ce qui correspond à un débit inférieur à 6 mL/h dans les canaux de M1. Un réacteur M1 sera privilégié si le nombre de canaux est très important et/ou si le débit dans chaque canal est le plus faible possible.

Si l'écart entre le taux de conversion dans M1 et M2 n'est pas significatif, le réacteur M2 sera privilégié. En effet, la perte de charge par frottement dans les canaux d'un réacteur M2 sera 2,5 à 2,9 fois moins importante que celle dans les canaux d'un réacteur M1 (voir Annexe 5.1).

### 2.1.2. Choix du mode de distribution du débit dans un réacteur multicanaux

Il faut déterminer l'impact que pourrait avoir une distribution non uniforme du fluide dans les canaux, i.e. déterminer si une mauvaise distribution pourrait mener à un taux de conversion inférieur à celui attendu.

Une distribution non uniforme des débits peut résulter d'une distribution non uniforme de la perte de charge dans les canaux : le fluide passe « préférentiellement » là où la perte de charge est la moins importante.

Quel serait le taux de conversion global  $X$  à la sortie du réacteur si dans chaque canal passe un débit  $Q_j$  ? A la sortie d'un canal  $j$ , le flux molaire est  $F_{sj}$ , la concentration en acide salicylique  $C_{sj}$  et le taux de conversion est  $X_j$  (pour des raisons de clarté  $C_{s0}$  est renommé  $C_s$  car nous ne faisons pas référence à la concentration à la surface du catalyseur).

Le flux molaire global  $F_s$  est à la sortie du réacteur est :

$$F_s = C_s Q_R = \sum_j F_{sj} = \sum_j C_{sj} Q_j = \sum_j C_e (1 - X_j) Q_j \quad (89)$$

Le taux de conversion  $X$  à la sortie du réacteur est donc :

$$X = 1 - \frac{C_s}{C_e} = 1 - \frac{\sum_j C_e (1 - X_j) Q_j}{C_e Q_R} = 1 - \frac{\sum_j (1 - X_j) Q_j}{Q_R} = \frac{\sum_j X_j Q_j}{Q_R} \quad (90)$$

Sur la Figure 134 est schématisé un réacteur à deux canaux dans lequel le fluide n'est pas distribué de manière uniforme, avec un débit  $Q^+$  supérieur au débit  $Q$  dans l'un et un débit  $Q^-$  inférieur à  $Q$  dans l'autre, avec  $Q_R = 2Q = (Q^+ + Q^-)$ . Le taux de conversion dans le canal où passe  $Q^+$  est noté  $X^+$  et le taux de conversion dans l'autre canal est  $X^-$ .

Le taux de conversion global  $X'$  à la sortie de ces deux canaux est :

$$X' = \frac{X^+ Q^+ + X^- Q^-}{Q^+ + Q^-} \quad (91)$$

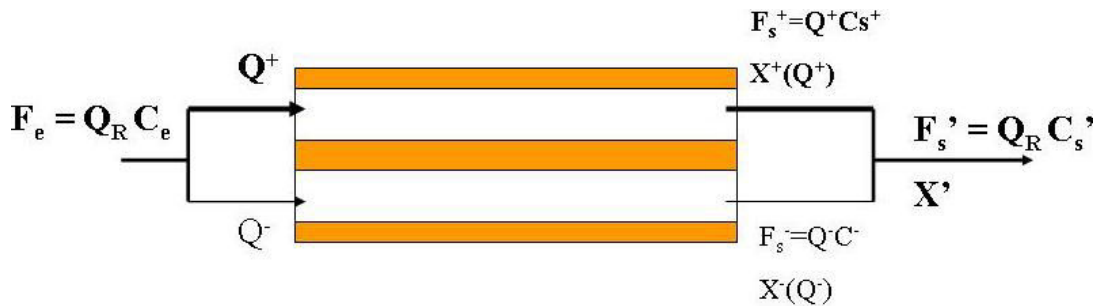


Figure 134 : Réacteur multicanaux avec mauvaise distribution du fluide

Appliquons cette formule au cas de M1. Soit  $Q = Q_R/2$  le débit qui devrait circuler dans chaque canal. Nous lisons sur la Figure 135 les valeurs de  $X^+$  et  $X^-$  correspondant à  $Q^+$  et  $Q^-$  (nous utilisons la simulation de R1).

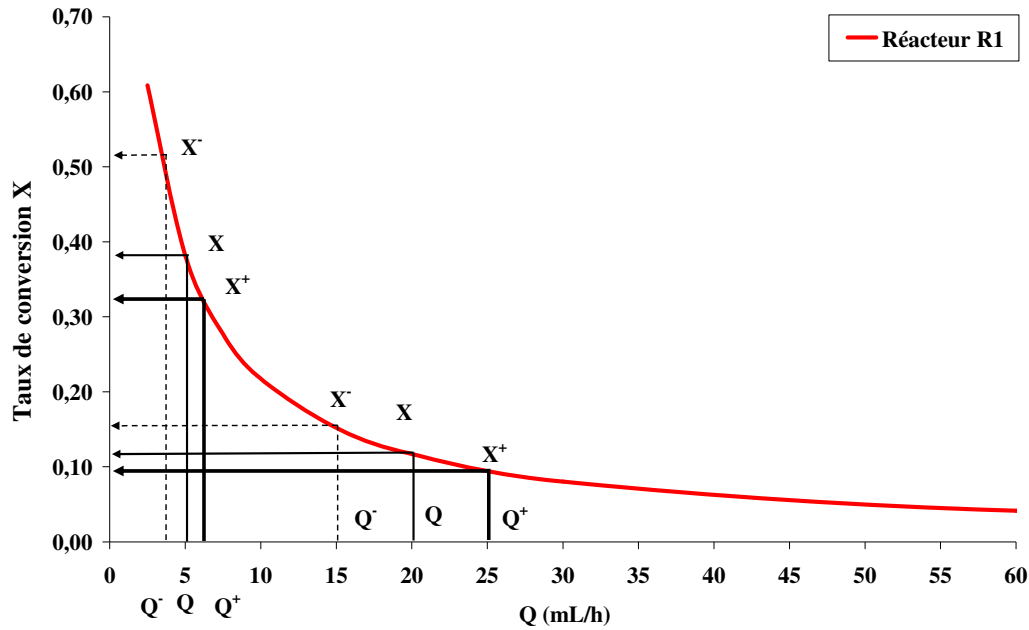


Figure 135 : Taux de variation X en fonction du débit, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ , en cas de distribution non uniforme dans M1.

Dans le Tableau 21 sont reportées les valeurs des taux de conversion dans le cas d'une distribution uniforme ou non du liquide dans chaque canal.

Tableau 21 : Taux de conversion obtenue suivant une distribution uniforme ou non uniforme, dans deux canaux de type R1, pour  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Q (mL/h)	$Q^+$ (mL/h)	$Q^-$ (mL/h)	X	$X^+$	$X^-$	$X'$
2	2,25	1,75	<b>0,695</b>	0,654	0,741	<b>0,692</b>
	2,5	1,5		0,616	0,792	
5	6	4	<b>0,385</b>	0,332	0,454	<b>0,381</b>
	6,5	3,5		0,314	0,498	
10	15	5	<b>0,219</b>	0,153	0,385	<b>0,211</b>
	12,5	7,5		0,180	0,279	
20	30	10	<b>0,117</b>	0,080	0,219	<b>0,115</b>
	25	15		0,095	0,153	
60	80	40	<b>0,041</b>	0,031	0,061	<b>0,041</b>
	70	50		0,035	0,049	

On voit qu'une mauvaise distribution du fluide aurait peu d'impact, sauf à de très faible débit (1,3 % en cas d'un écart de  $\pm 0,5 \text{ mL/h}$  sur un débit normal de  $2 \text{ mL/h}$ ). Cet écart n'est pas significatif.

Nous avons aussi étudié l'impact d'une distribution non uniforme sur un réacteur constitué de deux canaux identiques à celui R2, en appliquant la même méthode que pour le réacteur ayant deux canaux de type R1. L'impact d'une éventuelle distribution non uniforme serait non significative là aussi.

Un système multi-échelle de distribution en forme d'arbre (Tondeur et Luo, 2004), qui permet d'améliorer les transferts dans un micro-échangeur de chaleur compact en limitant les

distributions non uniformes du fluide, n'est donc pas nécessaire pour distribuer le liquide dans notre réacteur photocatalytique multicanaux (ce distributeur, plan, aurait eu une forme semblable à celle de Takei et al. (2005)).

Nous n'avons pas fabriqué de réacteur multicanaux. La Figure 136 présente un modèle CAO d'un réacteur multicanaux, avec 46 canaux de 1 mm de large, 0,5 mm de profondeur et 70 mm de longueur. Ils sont répartis sur une surface totale de 49 cm<sup>2</sup>. Le distributeur est de forme trapézoïdale.

Un taux de conversion de 90 % sera obtenu pour un débit  $Q_R$  inférieur à 46 mL/h.

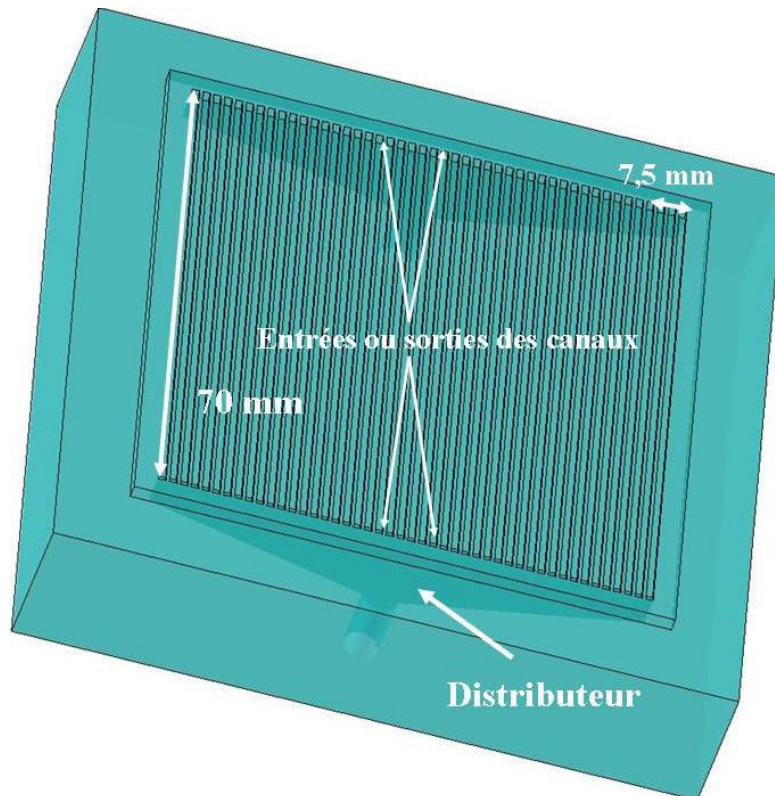


Figure 136 : Modèle CAO d'un réacteur multicanaux, avec des canaux de section de passage rectangulaire ayant les mêmes dimensions que celui de R1.

## 2.2. Réacteur annulaire

Un réacteur annulaire, illuminé par un tube UV en position centrale, présente l'avantage de pouvoir capter l'ensemble de l'irradiation du tube.

Nous souhaitons dimensionner de façon théorique un réacteur multicanaux annulaire, avec des canaux identiques à celui de R1.

Soit une lampe UV de rayon  $R_L$  et un support catalytique annulaire de rayon interne  $R$ . Soit  $L_d$  la distance entre la face externe de la lampe et la face interne du support catalytique :  $L_d = R - R_L$ .  $p$  est le périmètre du cercle intérieur de l'anneau constituant le support catalytique. La Figure 137 schématise la lampe et le support catalytique.

$I(L_d)$  est l'intensité reçue en un point situé à la distance  $L_d$  de la face externe de la lampe.

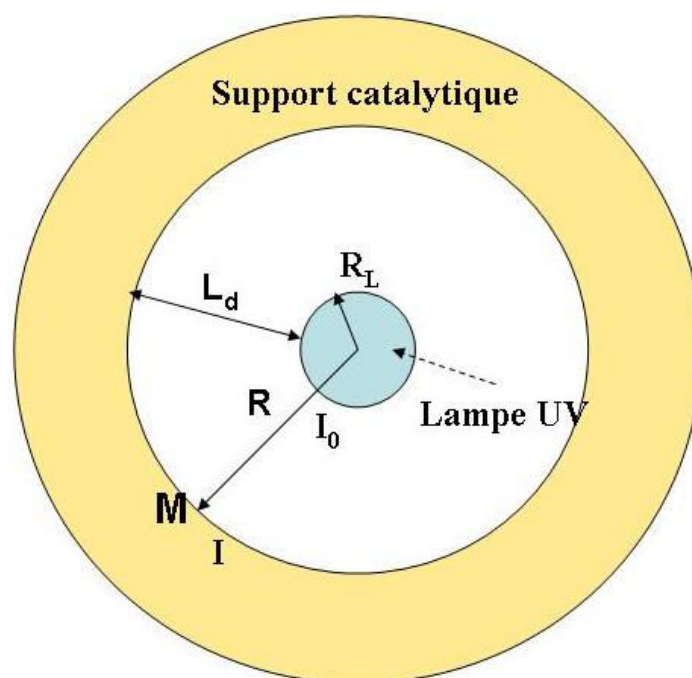


Figure 137 : Schéma de la lampe et du support catalytique

Le nombre de canaux que l'on peut placer le long de ce périmètre est d'autant plus important que le périmètre est grand, et donc éloigné de la lampe.

Plus le périmètre  $p$  de l'anneau central est grand, plus le nombre de canaux structurant le support (au nombre de  $N$ ) est grand. Les canaux restent séparés par une paroi de 0,5 mm de largeur. Par conséquent le nombre de canaux en fonction du périmètre est  $N = p / 1,5$ .

Un nombre important de canaux permet de diviser le débit dans chacun des canaux. Cela augmente donc le taux de conversion.

Cependant, l'intensité lumineuse reçue par un canal est d'autant plus faible qu'il est éloigné de la lampe. Or nous avons mis en évidence précédemment que le taux de conversion est moins important sous faible irradiation.

Nous devons déterminer la distance  $L_d$  menant au taux de conversion optimum. Pour cela nous allons chercher à déterminer si le taux de conversion est meilleur avec un nombre faible de canaux recevant une forte irradiation ou avec un nombre élevé de canaux recevant une faible irradiation.

Nous n'avons pas déterminé expérimentalement la constante cinétique  $k_r$  en fonction de l'intensité lumineuse pour le réacteur R1. En nous basant sur les résultats du réacteur R3, nous supposons que la constante  $k_r$  varie avec la puissance 0,8 de l'intensité lumineuse :

$$k_r(I) = k_{r0} I^{0,8} \quad (92)$$

Nous estimerons  $k_{r0}$  pour R1 par :

$$k_{r0,R1} = k_{r0,R3} \frac{k_{r,R1}(1,5mW/cm^2)}{k_{r,R3}(1,5mW/cm^2)} \quad (93)$$

Pour  $K = 50 \text{ L/mmol}$ ,  $k_{r0,R1} = 3,6 \cdot 10^{-4} (\text{mmol/m}^2/\text{s}/(\text{mW/cm}^2)^{0,8})$ .

La Figure 138 représente la variation du taux de dégradation X en fonction de l'intensité lumineuse I et du débit Q, dans le réacteur R1.

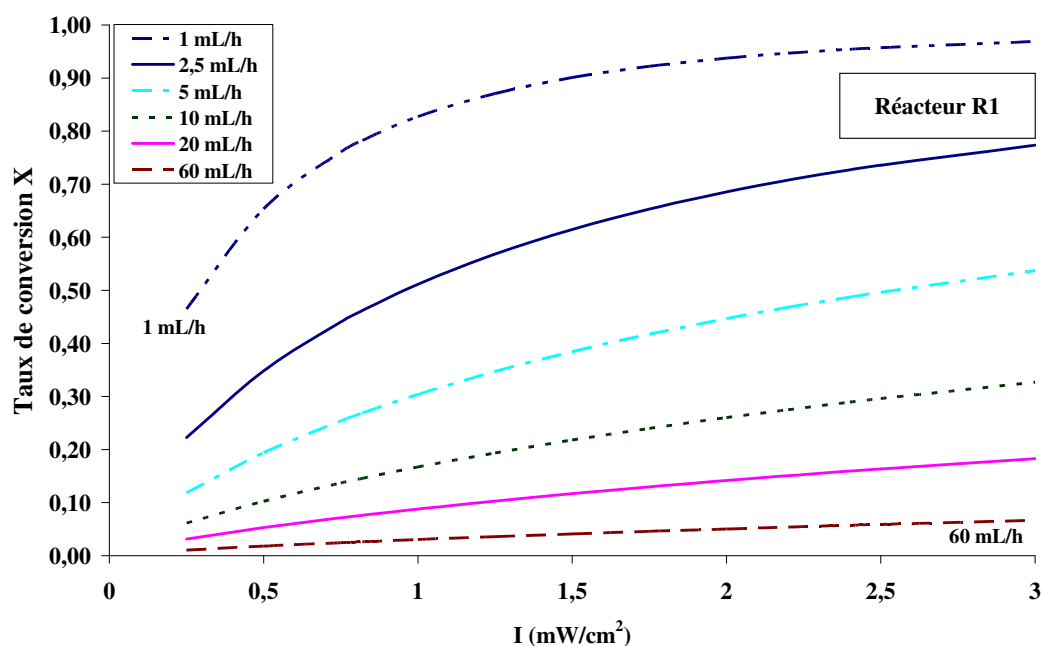


Figure 138 : Taux de conversion X en fonction de l'intensité lumineuse I et du débit Q, dans RI avec  $C_e = 10 \text{ mg/L}$ .

Le taux de conversion ne varie pas linéairement avec l'intensité lumineuse. Ceci est très marqué pour les débits inférieurs à 20 mL/h. A un débit de 60 mL/h, la variation du taux de conversion avec le débit peut paraître linéaire.

La limitation de la réaction par le transfert de matière externe, d'autant plus importante que le débit est faible, peut être une des causes de cette perte d'efficacité lorsque l'on accroît l'intensité lumineuse (outre la variation non proportionnelle de la constante de vitesse  $k_r$  avec l'intensité).

A partir des caractéristiques de la lampe Oaric Halolite (réf 1351 avec tube F8 T5BLB 8W, de diamètre 15,2 mm) et de la Figure 73 de l'Annexe 2 de la Partie II, nous pouvons estimer l'intensité lumineuse en fonction de la distance entre la lampe et un canal.

Le Tableau 22 montre le nombre de canaux et l'intensité reçue par chaque canal en fonction de la distance  $L_d$ . Nous supposons qu'un cylindre en verre d'épaisseur 1 mm sert à sceller les canaux et que ce verre est de la même qualité que ceux utilisés expérimentalement.



Tableau 22 : Intensité reçue par un canal et nombre de canaux en fonction de  $L_d$ .

$L_d$ (mm)	I (mW/cm <sup>2</sup> )	p (mm)	N
3	2,40	67	44
6	2,00	85	52
12	1,50	123	82
16	1,30	148	98
21	1,10	180	120
24	0,87	199	132
31	0,57	243	161

La Figure 139 représente le taux de conversion obtenu suivant les différentes configurations présentées Tableau 21.

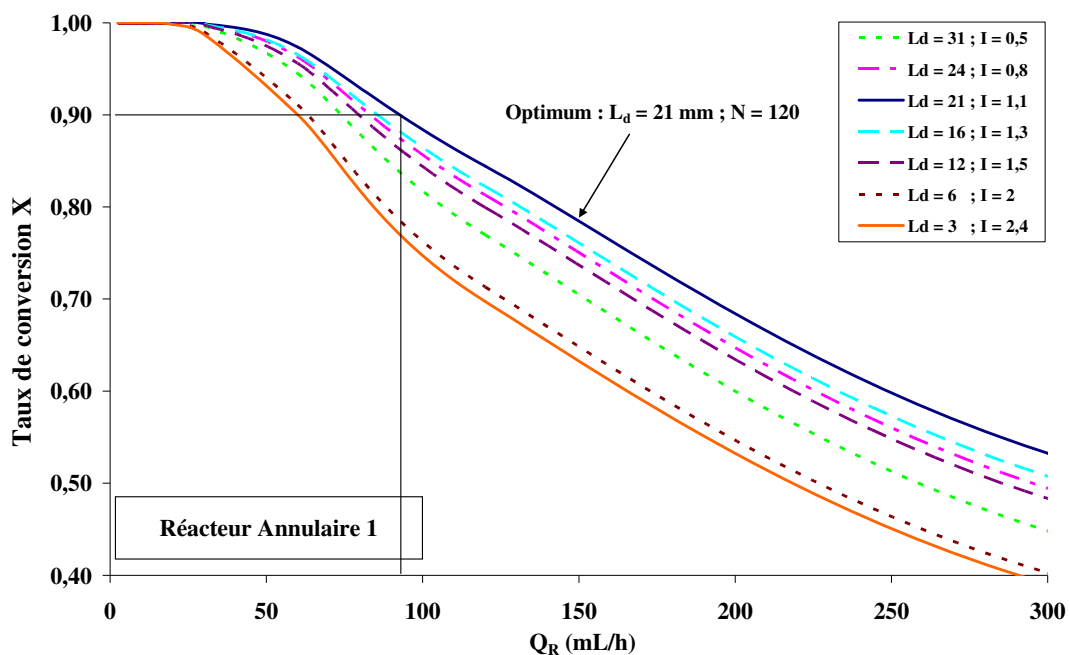


Figure 139 : Taux de conversion en fonction du débit  $Q_R$  suivant différentes configurations géométriques du réacteur.

Le taux de conversion optimal est atteint pour  $L_d = 21$  mm. Il s'agit d'un réacteur de 120 canaux recevant chacun une intensité lumineuse de 1,1 mW/cm<sup>2</sup>. Un taux de conversion de 90 % serait obtenu pour des débits inférieurs à 90 mL/h.

Nous n'avons pas fabriqué de réacteur multicanaux annulaire. La Figure 140 présente un modèle CAO d'un réacteur comportant 120 canaux de 1 mm de large, 0,5 mm de profondeur et 70 mm de longueur. Le réacteur serait placé en position verticale. Un canal annulaire de distribution du liquide permet de répartir l'alimentation dans tous les canaux.

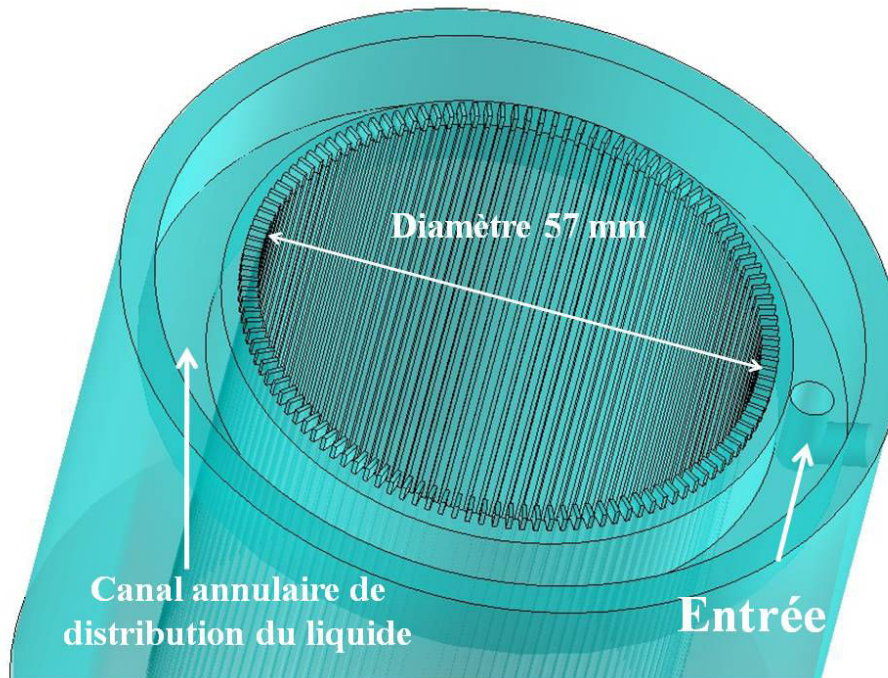


Figure 140 : Modèle CAO d'un réacteur multicanaux tubulaire.

### 3. Fonctionnement en batch

#### 3.1. Description du montage

Nous souhaitons faire fonctionner les réacteurs en système fermé, de type batch avec le réacteur externe à un réservoir agité (Figure 141). C'est le type de montage utilisé classiquement en photocatalyse.

Une solution d'acide salicylique de volume  $V$ , circule en boucle à travers le réacteur photocatalytique et un réservoir agité, à un débit  $Q$  assuré par une pompe.

Le volume de solution se répartit suivant le volume suivant  $V = V_R + V_A + V_1 + V_2$

où :

- $V_R$  est le volume du canal du réacteur (sans les raccords)
- $V_A$  est le volume de solution dans le réservoir Agité (supposé être parfaitement agité)
- $V_1$  est le volume de solution contenue dans la pompe et les tuyaux de raccord allant de la sortie du réservoir agité à l'entrée du canal du réacteur
- $V_2$  est le volume des tuyaux de raccord allant de la sortie du réacteur à l'entrée du réservoir agité

A chaque volume correspond un temps de passage  $\tau$ .

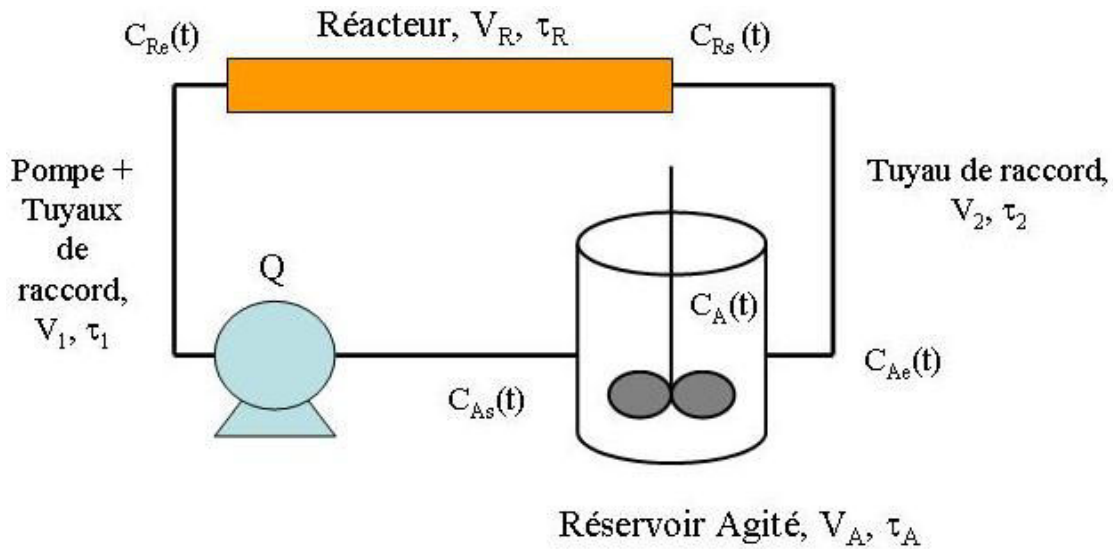


Figure 141 : Schéma du réacteur en boucle fermée.

Les concentrations dans chacune des parties sont :

- $C_{Re}$  est la concentration à l'entrée du réacteur
- $C_{Rs}$  est la concentration à la sortie du réacteur
- $C_{Ae}$  est la concentration à l'entrée du réservoir agité
- $C = C_A$  est la concentration dans et à la sortie du réservoir agité ( $C_{As} = C_A$ )

Ces concentrations sont reliées entre elles par les équations :

$$C_{Ae}(t) = C_{Rs}(t - \tau_2) \quad (94)$$

$$C_{Re}(t) = C(t - \tau_1) \quad (95)$$

$$V_A \frac{dC}{dt} = Q(C_{Ae} - C) \quad (96)$$

$$C_{Rs}(t) = f(C_{Re}(t - \tau_R), Q) \quad (97)$$

Le réacteur fonctionne en régime transitoire. Cependant, afin de disposer d'une expression de  $C$  la plus simple, nous utiliserons l'équation (57) du régime continu afin de relier  $C_{Rs}$  à  $C_{Re}$  :

$$C_{Rs}(t) = C_{Re}(t - \tau_R) \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}(t - \tau_R)) + k_r K}}\right)\right) \quad (98)$$

On a alors comme expressions :

$$V_A \frac{dC(t)}{dt} = Q(C_{Rs}(t - \tau_2) - C(t)) \quad (99)$$

$$C_{Rs}(t) = C(t - \tau_R - \tau_1) \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}(t - \tau_R - \tau_1)) + k_r K}}\right)\right) \quad (100)$$

### 3.2. Simulation de la dégradation dans R1 et R2

Soit un volume de solution  $V = 10$  mL de concentration  $C_0 = 10$  mg/L. Nous utilisons des tuyaux de 1 mm de diamètre intérieur. La longueur de tuyaux et le volume de raccords sont tels que  $V_2 = 375$   $\mu$ L et  $V_1 = 553$   $\mu$ L.

L'intensité lumineuse est fixée à  $1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

#### 3.2.1. Réacteur R1

La Figure 142 montre l'évolution de  $C(t)$  en fonction du temps en utilisant le réacteur R1, à un débit de 60 mL/h. La simulation commence dès que la solution sort pour la première fois du réacteur.

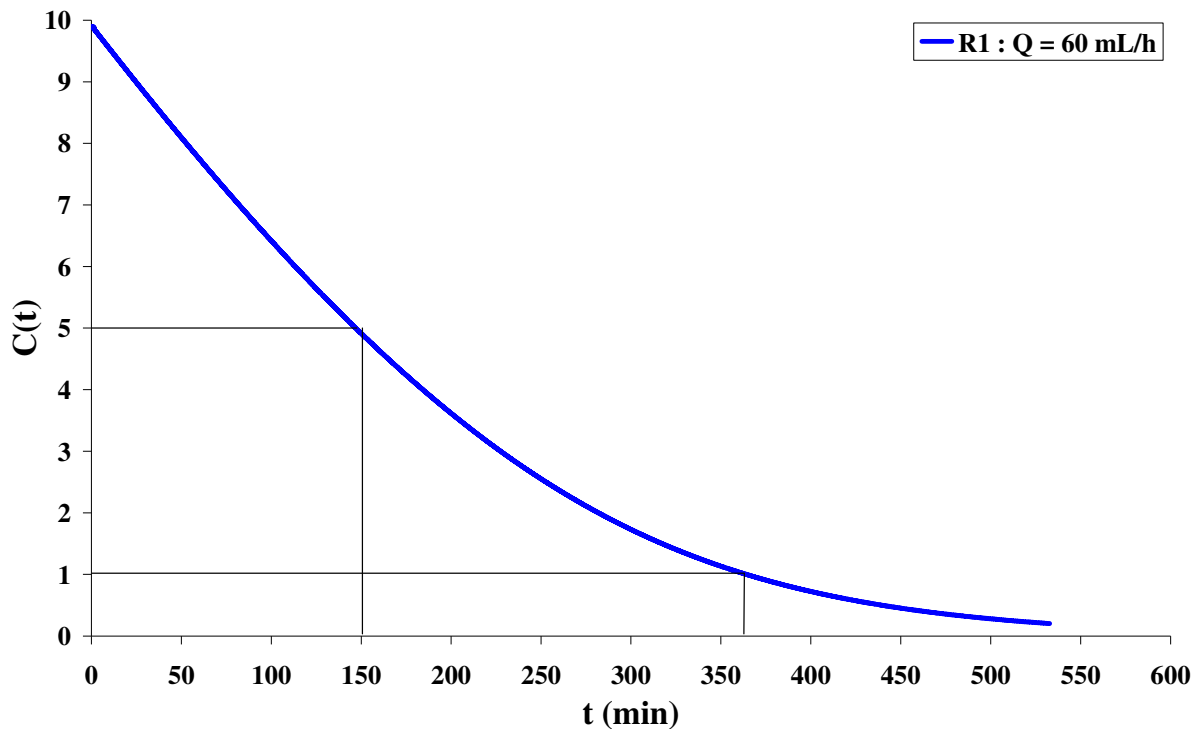


Figure 142 : Evolution de  $C(t)$  en fonction du temps avec R1, pour  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

On estime que 360 min (6h) sont nécessaires pour dégrader 90 % de l'acide salicylique.

Pour dégrader 90 % de 10 mL de solution d'acide salicylique à 10 mg/L en passage directe, il faut un débit de 1 mL/h, soit un temps total de traitement de 10h. Il est donc préférable de fonctionner en boucle fermée.

#### 3.2.2. Réacteur R2

Avec le réacteur R2, la dégradation est légèrement plus rapide puisque l'on dégrade 90 % de l'acide salicylique en 250 min (Figure 143) contre 360 dans R1.

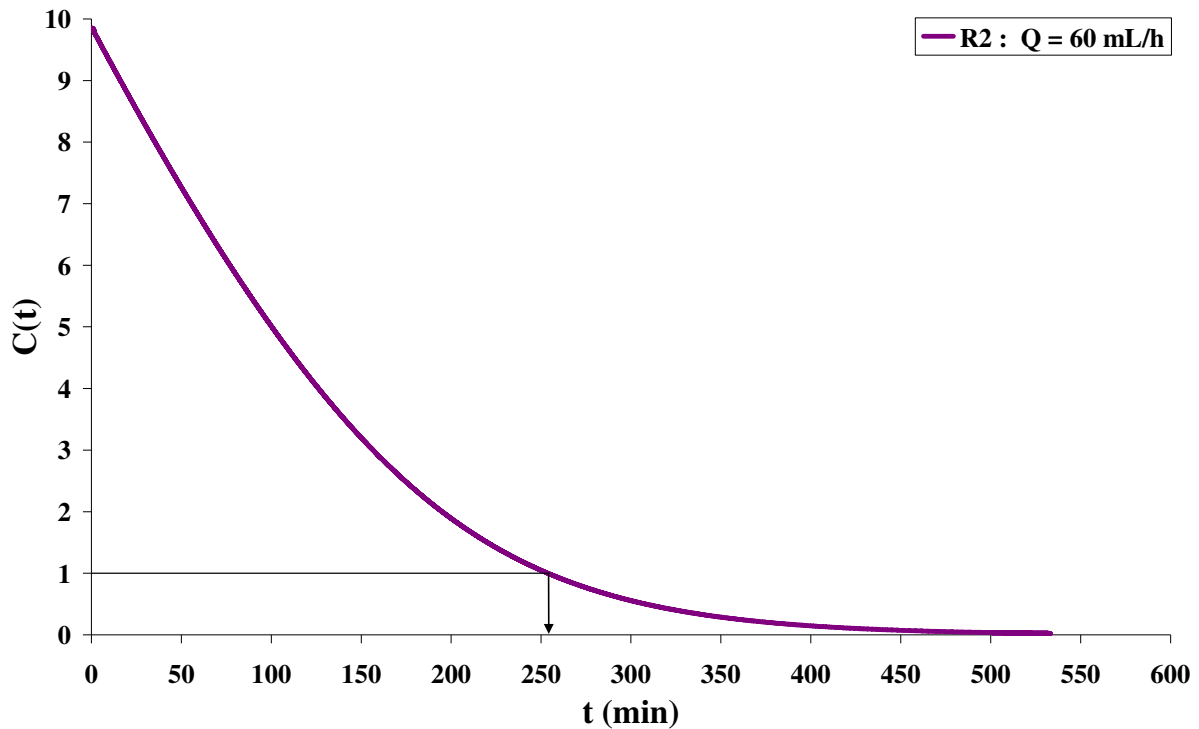


Figure 143 : Evolution de  $C(t)$  en fonction du temps avec R2, pour  $Q = 60$  mL/h,  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>.

#### 4. Conclusion de la simulation et de l'extrapolation

Il apparaît que le temps de passage nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 90 % est de 2 minutes dans un réacteur de type R1 et de 3 minutes dans un réacteur de type R2, pour  $C_e = 10$  mg/L et  $I = 1,5$  mW/cm<sup>2</sup>. La longueur du canal nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 90 % dépasse le mètre pour des débits supérieurs à 20 mL/h.

Au lieu de concevoir un réacteur au canal très long, on peut envisager de concevoir un réacteur multi-canaux pour réduire la perte de charge.

Un réacteur multicanaux, fabriqué avec notre procédé de stéréolithographie, serait plus efficace avec des canaux de type R1 plutôt que de type R2 si la division est telle que le débit dans chaque canal de type R1 est inférieur à 6 mL/h (équivalent à un débit de 10 mL/h dans des canaux de type R2).

Ces réacteurs multicanaux seront peu affectés par une éventuelle distribution non uniforme du fluide.

Si le réacteur M1 prend une forme annulaire, il existe une taille optimale qui résulte d'un compromis entre intensité lumineuse et nombre de canaux.

Afin de pouvoir traiter rapidement une solution d'acide salicylique, il est préférable de faire fonctionner les réacteurs en boucle fermée. Cela offre aussi la possibilité de fonctionner à des débits plus élevés, augmentant ainsi la quantité d'acide salicylique dégradée à chaque passage.

## 5. Annexes de la Partie IV

### 5.1. Perte de charge par frottement dans un canal

Il s'agit ici d'estimer la perte de charge par frottement à partir de corrélations. Lorsque les dimensions caractéristiques impliquées sont supérieures à quelques dizaines de micromètres, il est possible d'utiliser des corrélations de conduites macroscopiques pour estimer la perte de charge dans des conduites microscopiques.

La perte de charge  $\Delta P$  (Pa) par frottement dans une conduite macroscopique peut être calculée par la relation suivante :

$$\Delta P = 4C_f \rho \frac{L}{d_H} u^2 \quad (101)$$

Où

- $C_f$  est le coefficient de frottement
- $\rho$  est la masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ )
- $d_H$  est le diamètre hydraulique de la conduite (m)
- $L$  est la longueur de la conduite (m)
- $u$  est la vitesse moyenne du fluide (m/s)

Pour une conduite macroscopique, en régime laminaire établi, le coefficient de frottement  $C_f$  vau  $C_f = B/\text{Re}$ , avec  $B = 8$  pour une conduite cylindrique,  $B = 7,1$  pour une section carré (Midoux, 1993) :

$$\Delta P = 4B\mu \frac{L}{d_H^2} u = \frac{B}{4} \mu Q \frac{(l+h)^2}{(l \times h)^3} L \quad (102)$$

Où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

En régime laminaire établi, le facteur de frottement est constant. La longueur de développement laminaire  $L_{\text{dev,lam}}$  pour une conduite macroscopique est :

$$L_{\text{dev,lam}} = 0,0575 \times \text{Re} \times d_H \quad (103)$$

La longueur de développement laminaire varie de 0,024 mm pour des canaux de type R2 à un débit de 2,5 mL/h à 8 mm dans des canaux de type R1 à un débit de 10 mL/min. Elle reste inférieure à 0,8 mm pour tout débit inférieur à 1 mL/min. On peut considérer que la longueur de développement laminaire est atteinte rapidement dans nos canaux.

On peut aussi estimer la perte de charge par la corrélation de Shah et London (1978) établie pour une conduite de section de passage rectangulaire :

$$\Delta P = \frac{\overline{Po}}{2} \mu Q \frac{(l+h)^2}{(l \times h)^3} L \quad (104)$$

Où  $\overline{Po}$  est le nombre de Poiseuille déterminé empiriquement par Shah et London (1978) :

$$\overline{Po} = 24(1 - 1,3553\alpha + 1,9467\alpha^2 - 1,7012\alpha^3 + 0,9564\alpha^4 - 0,2537\alpha^5) \quad (105)$$

Avec  $\alpha = \frac{h}{l}$  ( $\alpha = 1/2$  pour R1 et  $1/4$  pour R2).

En fait, quel que soit la formule employée, on peut mettre l'équation de la perte de charge sous une forme :

$$\Delta P \propto G\mu QL \quad (106)$$

Où G est un facteur de forme géométrique de la section de passage du canal.

La Figure 144 montre l'estimation de la perte de charge dans les canaux de R1 et R2 à partir des équations classiques (102) et de Shah et London (S&L) (104).

Les deux corrélations donnent des valeurs du même ordre de grandeur.

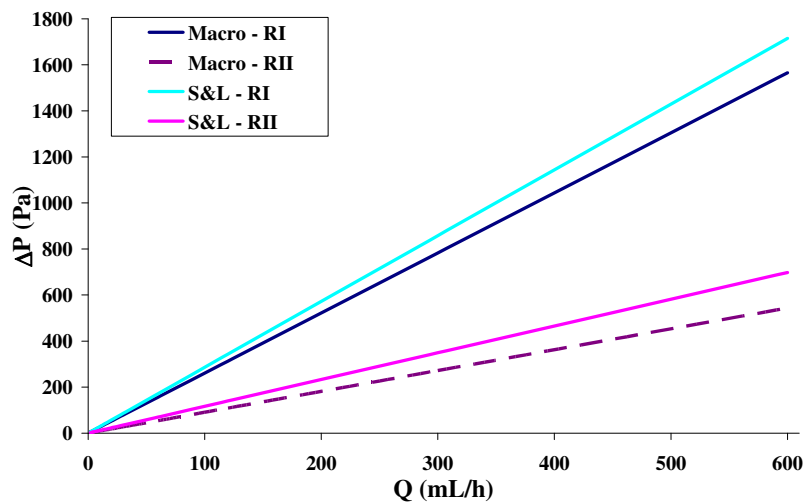


Figure 144 : Evolution de la perte de charge dans R1 et R2 en fonction du débit, par deux corrélations.

Le résultat important est que la perte de charge est la plus élevée dans le canal de R1, de plus petite largeur et profondeur.

Le rapport entre les taux de conversion dans deux canaux 1 et 2, de même longueur mais de largeur et profondeur différentes, est à même débit :

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \frac{G_1 \mu QL}{G_2 \mu QL} = \frac{G_1}{G_2} \quad (107)$$

Avec la corrélation classique,  $\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = 2,88$ .

Avec la corrélation de Shah et London (1978),  $\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = 2,46$ .



## 5.2. Comparaison entre un réacteur multicanaux et un réacteur monocanal de même volume

La Figure 129 du § 1.3 semble montrer que le taux de conversion est le même pour un temps de passage donné, quel que soit le couple débit/longueur du réacteur. En fait, il est légèrement supérieur pour les temps de passage correspondants à des débits élevés dans un canal long qu'à de faibles débits dans un canal court. L'écart pourrait être dû à des limitations par le transfert de matière à faible débit mais reste toutefois faible. Expérimentalement, l'écart pourrait être non décelable et ne provenir que du calcul.

Soit un réacteur type R1 avec un canal d'une longueur égale à 46 fois la longueur du canal de R1. Ce réacteur sera désigné par S1. Nous calculons et comparons le taux de conversion dans S1 à des débits  $Q$  et dans R1 à des débits 46 fois plus faibles, de sorte que le temps de passage soit identique dans les deux réacteurs.

S1 pourrait prendre la forme d'un réacteur avec un canal en forme de serpent. S1 a un canal de même volume que le réacteur M1 présenté Figure 136.

Les résultats de cette simulation sont montrés dans le Tableau 23.

**Tableau 23 : Comparaison du taux de conversion dans R1 et S1 pour un même temps de passage.  $C_e = 10 \text{ mg/L}$  et  $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ .**

$\tau$ (s)	$Q_R$ (mL/h)	$X_{S1}$	$Q_R/46$ (mL/h)	$X_{R1}$
290	20	<b>0,997</b>	0,43	0,994
193	30	<b>0,979</b>	0,65	0,969
129	45	<b>0,924</b>	0,98	0,906
97	60	<b>0,855</b>	1,30	0,834
64	90	<b>0,726</b>	1,96	0,703
48	120	<b>0,622</b>	2,61	0,601
28	210	<b>0,428</b>	4,57	0,413
19	300	<b>0,324</b>	6,52	0,313
13	450	<b>0,230</b>	9,78	0,223
10	600	<b>0,178</b>	13,04	0,173
6	900	<b>0,123</b>	19,57	0,120

Le taux de dégradation dans le réacteur S1 sera au mieux supérieur de 2 % à celui du réacteur M1, ce qui n'est pas significatif.

Or le réacteur monocanal S1 a pour désavantage une perte de charge bien plus importante que dans le réacteur multicanaux M1.

La perte de charge totale par frottement dans le réacteur M1 sera la somme de la perte de charge dans les  $N$  canaux de M1 :

$$\Delta P_{M1} = \sum_N \Delta P_{canal} = N \times \Delta P_{canal} \propto N \times G\mu \frac{Q_R}{N} L \quad (108)$$

La perte de charge dans le réacteur S1, de longueur  $L_{S1} = N \times L$ , à un débit  $Q_R$ , sera

$$\Delta P_{S1} \propto G\mu Q_R (N \times L) \quad (109)$$

Le rapport entre la perte de charge par frottement dans le réacteur S1 par rapport au réacteur M1 sera :

$$\Delta P_{S1} / \Delta P_{M1} = N \quad (110)$$

Ce calcul ne tient toutefois pas compte du nombre important de coudes directionnels du canal en serpent, ni du système de distribution dans le réacteur multicanaux, qui peuvent être sources de perte de charge. On peut tout de même penser que la perte de charge sera surtout plus importante dans S1 à des débits plus élevés.

Le gain sur le taux de conversion n'étant pas suffisamment important, le réacteur multicanaux sera un meilleur choix que le réacteur serpent.



**CONCLUSIONS  
ET  
PERSPECTIVES**



La photocatalyse appliquée au traitement de l'eau est un domaine prometteur qui fait l'objet de nombreuses recherches. Bien que la faisabilité du traitement de polluants ait déjà été démontrée, il subsiste de nombreuses questions concernant le dimensionnement des photoréacteurs et les produits de dégradation.

Dans ce contexte, la contribution que nous voulons apporter concerne la conception des réacteurs photocatalytiques plutôt que l'étude mécanistique de la photodégradation d'un polluant particulier. Avec comme objectif global le dimensionnement de procédés de traitement de l'eau, une première étape a consisté à développer un modèle de fonctionnement des réacteurs photocatalytiques.

Dans une première partie, l'étude bibliographique nous a permis d'identifier les paramètres importants de la catalyse hétérogène et des réacteurs photocatalytiques couramment utilisés. Le catalyseur se présente sous forme de particules que l'on dépose sur un support pour éviter une étape de séparation entre le catalyseur et l'eau traitée. La réaction est alors fréquemment limitée par le transfert du polluant vers la surface catalytique.

L'utilisation de réacteurs microstructurés semblait attractive afin d'améliorer le transfert de matière, notamment par réduction de la distance à parcourir par le polluant pour migrer vers la surface catalytique. Par ailleurs la miniaturisation augmente le rapport entre surface catalytique et volume réactionnel. Enfin, une irradiation homogène du catalyseur est plus aisée. Nous pensons compenser la faible taille unitaire de ces microréacteurs en dimensionnant par la suite des réacteurs multicanaux.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté la conception et la fabrication des réacteurs photocatalytique par stéréolithographie, ainsi que le montage permettant le suivi de la réaction de dégradation de l'acide salicylique choisi comme polluant modèle. La principale difficulté a été la déposition du photocatalyseur (dioxyde de titane commercial Degussa P25) sur les parois internes des canaux.

Dans la troisième partie, nous avons présenté nos résultats expérimentaux à partir desquels nous avons développé un modèle de simulation (Partie IV). Les réacteurs ouverts fonctionnent en continu, à débit et concentration d'alimentation constante. L'irradiation UV au dessus du canal a été parfaitement contrôlée et l'évolution de la concentration de l'acide salicylique en fonction du temps ou du débit a été suivie à la sortie du réacteur tubulaire par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP). Nous avons étudié l'influence du débit de liquide, de la concentration d'acide salicylique en entrée du réacteur et de l'intensité d'irradiation sur l'efficacité photocatalytique. Afin de caractériser l'influence de la géométrie du réacteur, cinq canaux de même longueur mais de largeurs et de profondeurs différentes ont été testés.

La quantité d'acide salicylique dégradée augmente avec le débit et la concentration, mais la fraction dégradée (taux de conversion) diminue. La photocatalyse est plus efficace en milieu plus dilué et la fraction dégradée augmente avec l'intensité lumineuse, mais non proportionnellement.

Pour un débit donné, il a été trouvé que l'augmentation de la profondeur avait un impact négatif sur la dégradation de l'acide salicylique alors que l'augmentation de la largeur du canal permet d'améliorer la dégradation. Si l'on se réfère au temps de passage, plus les dimensions du réacteur sont petites, plus la dégradation est efficace. La réduction des

dimensions a notamment pour effet d'augmenter le rapport entre la surface catalytique et le volume du canal et donc d'augmenter l'efficacité de dégradation. Elle permet également de diminuer la distance du transport du polluant vers la surface catalytique.

La recherche d'une équation permettant de calculer le taux de conversion en fonction du débit, des dimensions du réacteur et de la concentration en polluant a montré que nous devons prendre en compte les phénomènes de la dispersion axiale du polluant et la limitation de la réaction par le transfert du polluant vers la surface catalytique.

Pour un débit donné, la limitation de la réaction par le transfert de matière est plus importante dans un canal profond et ne sera pas compensée par un temps de passage plus long. L'augmentation de la profondeur a un effet défavorable.

Un modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood décrit bien les phénomènes observés à condition de prendre en compte le transfert de matière. Ce modèle permet un bon ajustement de nos calculs aux résultats expérimentaux. Cela nous a permis de déterminer les constantes cinétiques du modèle pour les réacteurs. Pour ce faire, nous avons dû déterminer une constante de transfert de matière qui a été calculée à partir d'une corrélation avec le nombre de Sherwood. Trois corrélations ont été successivement testées : celles de Graetz-Lévêque, Ranz-Levenspiel et Barlay Ergu.

Avec la première corrélation, la variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée n'est pas possible. La deuxième corrélation mène à des nombres de Sherwood trop élevés pour des microréacteurs et surestime le transfert de matière à faible débit.

Notre choix s'est porté vers la corrélation de Barlay Ergu fournissant des nombres de Sherwood compris entre 10 et 20 dans la gamme de débit 2,5 à 20 mL/h. La limitation par le transfert de matière n'est donc pas sévère dans notre gamme de débit.

Il est apparu que pour une même constante d'adsorption  $K$ , la constante cinétique  $k_r$  est différente pour chaque géométrie de canal. Pour une intensité lumineuse de  $1,5 \text{ mW/cm}^2$ , cette constante est comprise entre  $3 \cdot 10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2/\text{s}$  avec une valeur de  $K$  égale à  $50 \text{ L/mmol}$ .

Les différences entre les constantes de vitesses peuvent provenir de la simplification du modèle, pour lequel nous avons approximé nos canaux parallélépipédiques à des canaux cylindriques. Par ailleurs, nous avons supposé que le transfert de matière était isotrope.

A partir des constantes déterminées indépendamment pour deux réacteurs, nous avons calculé un taux de conversion dans ces deux réacteurs en série en adéquation avec les résultats expérimentaux, validant ainsi notre modèle.

A partir du modèle établi et validé dans la Partie III, nous avons calculé le taux de conversion en simulant des conditions opératoires sur un domaine plus large, pour deux réacteurs, ayant des canaux de même profondeur mais une largeur variant d'un facteur 2 (R1 et R2 respectivement).

Nous avons estimé à quelques minutes (2 pour R1 et 3 pour R2) le temps de passage nécessaire pour dégrader 90 % de l'acide salicylique contenu dans le flux passant dans le réacteur.

Un temps de passage de quelques minutes est possible à des débits élevés en augmentant la longueur du réacteur. Cependant, un réacteur très long présente l'inconvénient d'une perte de charge par frottement élevée. Afin de la réduire, on peut envisager l'utilisation d'un réacteur multicanaux de même longueur totale équivalente. Des canaux de type R1 seront privilégiés si le nombre de canaux est très important et/ou si le débit dans les canaux de type R1 est de 6 mL/h contre 10 mL/h dans ceux de type R2. Si une éventuelle distribution non uniforme du liquide survient, elle n'affectera pas les performances du réacteur.

Si le réacteur multicanaux prend une forme annulaire, il existe une taille optimale menant au meilleur taux de conversion. Cette taille résulte d'un compromis entre le nombre de canaux et leur éloignement de la source lumineuse.

Dans l'optique de traiter un volume défini de solution d'acide salicylique, le temps de traitement de la solution peut se révéler prohibitif. Une autre solution envisageable pour réduire le temps de traitement d'une certaine quantité d'acide salicylique est de changer le mode de fonctionnement du réacteur, en passant du continu avec un seul passage au discontinu avec une recirculation en boucle du liquide. Ce fonctionnement permet de travailler à des débits plus élevés, et de réduire, par la même, les limitations dues au transfert de matière.

Les microréacteurs photocatalytiques n'ont pas la prétention d'une utilisation industrielle à grande échelle. Cependant, ils sont très utiles dans le cadre de la chimie fine où la quantité de polluant à traiter est faible et la sélectivité des produits importante. De plus, ils présentent l'avantage de conditions expérimentales bien définies en particulier d'éclairement. A l'échelle du laboratoire, il est très intéressant d'étudier la cinétique de dégradation de produits à risques.

En perspective, nous envisageons au laboratoire une nouvelle thèse pour étudier les performances d'un réacteur photocatalytique à différentes échelles (Thèse N Becheikh).





# Références Bibliographiques



Agustina T.E., Ang H.M., Pareek V.K., Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor, *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 151-156.

Ahn K-H., Park Y-B. et Park D-W., Kinetic and mechanism study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP. *Surface and Coating Technology* 171 (2003) 198-204.

Alatrache A., Leon Hidalgo C., Pons M.N. et Zahraa O., Traitement d'effluents pollués par photocatalyse dans le visible, 8<sup>ème</sup> Congrès International du GRUTTEE, Nancy, 26-28 Octobre 2009.

André J.C. , Corbel S. , Stéréolithographie-laser, Polytechnica Ed., coll. ISBN 2-84054-021-5, Paris, 336 pages (1994).

André J.C., Le Méhauté A., De Witte O., Brevet français N°84 11 241, 16 juillet 1984.

Augugliario V., Loddo V., Marci G., Palmisano L., M.J. Lopez-Munoz, Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions, *Journal of Catalysis* 166 (1997) 272–283.

Bahnemann D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy* 77 (2004) 445–459.

Barthe P.J., Letourneur D.H., Thermont J.P., Woehl P., Method and microfluidic reactor for photocatalysis, Patent B01J19/00.

Barlay Ergu O., Sara O.N, Yapici S. et Arzutug M.E., Pressure drop and point mass transfer in a rectangular microchannel, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36 (2009) 618-623.

Boeglin J.C., Lutte contre la pollution de l'eau – Inventaire des traitements, *Techniques de l'Ingénieur* G 1250.

Brun J.P., Procédés de séparation par membranes, Edits MASSON, Paris 1988.

Byun D., Jin Y., Kim B., Kee Lee J. and Park D., Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition, *Journal of Hazardous Materials B* 73 (2000) 199-206.

Byrne J.A., Eggins B.R., Brown N.M.D., McKinney B. and Rouse M., Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water, *Applied. Catalysis B : Environmental* 17 (1-2) (1998) 25-36.

Castiglioni S., Bagnati R., Calamari D., Fanelli R. et Zuccato E., A multiresidue analytical method using solidphase extraction and HPLC-MS-MS to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban waste waters, *Journal of Chromatography* 1092 (2005) 206-215.

Chan A.H.C., Chan C.K., Barford J.P., Porter J.F., Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater, *Water Research* 37 (2003) 1125–1135.

Choi B-C., Xu L-H., Kim H-T., Bahnemann D.W., Photocatalytic Characteristics on Sintered Glass and Micro reactor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12 (5) (2006) 663-672.

Commégené J-M., Falk L., Corriou J-P., Matlosz M., Intensification des procédés par microstructuration, *C.R. Physique* 5 (2004) 597-608.

Combres Y., Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, *Technique de l'Ingénieur*, M2-355.

Corbel S., Techniques de fabrication des microsystèmes 2, Chapitre 7, Micro stéréolithographie TRAITÉ EGEM série "MICROSYSTEMES", Tome 2, Editions Hermès Lavoisier, ISBN 2-7462-0818-0, 2004.

Corbel S., Allanic A.L., Schaeffer P. et André J.C., Computer aided manufacture of three dimensional objects by laser space resolved photopolymerization, *Journal of Intelligent and Robotic Systems*, 9 (1994) 301-312.

Corbel S., Monneret S. et Le Gall H., Manufacturing by photolithography or photomasking, *Trends in Photochemistry & Photobiology*, Research Trends ed., 7 (2001) 177-190.

Dalglisch J., Jachuck R., Ramshaw C., in: A. Green (Ed.), Proceedings of the Third International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, BHR Group Conference Series Publication No. 38, Antwerp, Belgium, October 25–27, Professional Engineering Publishing Ltd., Bury St. Edmunds and London, UK, 1999.

Danel JS., Micro-usinage des matériaux monocristallins, *Techniques de l'Ingénieur*, BM 7290.

Danckwerts P.V., Continuous flow systems. Distribution of Residence Time, *Chemical Engineering Science* 2 (1953) 1-18.

Danion A., Disdier J., Guillard C., Abdelmalek F., Jaffrezic-Renault N., Characterization and study of a single TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics* 23 (2006) 187–201.

De Lasa H., Serrano B., Salaices M., Photocatalytic Reaction Engineering, Springer Ed., New York, 2005.

Delgado JMPQ., Molecular Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Water at Different Temperatures, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 28 (5) (2007) 427-432.

Delgado Zambrano L.F. et Albasi C., Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement. *Techniques de l'Ingénieur* RE 141 (2009) 1-9.

Dijkstra M.F.J., Buwalda H., De Jong A.W.F., A. Michorius, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers, Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 547-555.

Dionysiou D.D., Suidan M., Baudin I., Laîné J-M., Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damköhler number, *Applied Catalysis B : Environmental* 38 (2002) 1-16.

Dionysiou D.D., Balasubramanian G., Suidan M.T., Khodadoust A.P., Baudin I., Laîné J.M., Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water Research* 34 (2000) 2927–2940.

Dorion C., Etude de catalyseurs supportés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux, Thèse de doctorat INPL, Nancy-Université, Décembre 1996.

Dubois P., Aoussat A., Duchamp R., Prototypage rapide, *Techniques de l'Ingénieur*, BM 7 017.

Dufaud O., Corbel S., Stereolithography of PZT ceramic suspensions, *Rapid Prototyping Journal* 8 (2) (2002) 83-90.

Duperon J.C., Peroxyde d'hydrogène, *Techniques de l'Ingénieur*, J 6485.

Faure M., Gérardin F., Zahraa O., Rastoix O. et André J.C., Photocatalyse et applications en dépollution : quelques problèmes avant une industrialisation sûre ?, *Environnement Risques & Santé* 8 (4) (2009) 335-342.

Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A. et Oturan M.A., Dégradation photochimique d'herbicides chloropénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Revue des Sciences de l'Eau* 16 (2003) 123-142.

Fenton H.J.H., Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society* 65 (1894) 899-910.

Franch M.I., Peral J., Domènech X., Howe R.F. et Ayllón J.A., Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by adsorbed aluminium(III), *Applied Catalysis B : Environmental* 55 (2005) 105-113.

Fukuyama T., Hino T., Kamata N., Ryu I., Quick Execution of [2+2] Type Photochemical Cycloaddition Reaction by Continuous Flow System Using a Glass-made Microreactor. *Chemistry Letters* 33 (11) (2004) 1430-1431.

Furman M., Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air, Thèse de Doctorat INPL, Nancy Université, Décembre 2006.

Gilles P., Lutte contre la pollution des eaux – Finitions à haute performance, *Techniques de l'Ingénieur* G 1330.

Gorges R., Meyer S., Kreisel G., Photocatalysis in microreactors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* : 167 (2004) 95-99.

Guinea E., Arias C., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Centellas F. et Brillas E., Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated peroxide. *Water reaserch* 42 (2008) 499-511.

Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P. et C. Honnel. Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux. *Revue des Sciences de l'Eau* 1 (1) (1988) : 35-54.

Haguenoer JM., Médicaments et Environnement, Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie (2008).

Hernandez R., Zappi M., Colucci J. et Jones R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazrdous Materials* 92 (2002) 33-50.

Herrmann J-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129.

Hinczewski C., Corbel S. et Chartier T., Ceramic Suspensions Suitable for Stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 583-590.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. et Bahnemann D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69-96.

Hofstadler K., Bauer R., Novalic S., Heisler G., New reactor design for photocatalyticwastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol, *Environmental Science & Technology* 28 (1994) 670–674.

Hsieh S.S., Lin C.Y., Huang C.F. et Tsai H.H., Liquid flow in micro-channel, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2004) 436-445.

Hu Y. et Yuan C., Low-temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth*, 274 (2005) 563-568.

Huchon R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« média ») : Application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Mars 2007.

Imoberdorf G.E., Cassano A.E., Alfano O.M., Irazoqui H.A., Modeling of a multiannular photocatalytic reactor for perchloroethylene degradation in air, *AIChE Journal* 52 (2006) 1814–1823.

Kang M. et Ho Lee J., Preparation of TiO<sub>2</sub> film by the MOCVD method and analysis decomposition of TCE using in situ FT-IR spectroscopy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193 (2003) 273-283.

- Kolen'ko Y.V., Churagulov B.R., Kunst M., Mazerolles L., Colbeau-Justin C., Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method, *Applied Catalysis B : Environmental* 54 (2004) 51-58.
- Lim T.H. and Kim S.D., Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidised bed photoreactors, *Chemosphere* 54 (2004) 305-312.
- Lin H. and Valsaraj K.T., Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 699-708.
- Lu H., Schmidt M.A., Jensen K., Photochemical reactions and on -line UV detection in microfabricated reactors, *Lap on a Chip* 1 (2001) 22-28.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B : Environmental* 37 (2002) 1-15.
- Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J. et Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- Mansilla H.D., Mora A., Pincheira C., Mondaca M.A., Marcato P.D., Duran N. et Freer J., New photocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> coating on sintered glass cylinders, *Applied Catalysis B : Environmental* 76 (2007) 57-63.
- Matsushita Y., Kumada S., Wakabayashi K., Sakeda K. et Ichimura T., Photocatalytic Reduction in Microreactors, *Chemistry Letters* 35 (4) (2006) 1410-1411.
- Matsushita Y., Ohba N., Kumada S., Sakeda K., Suzuki T. et Ichimura T., Photocatalytic reactions in microreactors, *Chemical Engineering Journal* 135S (2008) S303-S308.
- Matsushita Y., Ohba N., Kumada S., Suzuki T. et Ichimura T., Photocatalytic N-alkylation of benzylamine in microreactors, *Catalysis Communication* 8 (2007) 2194-2197.
- Matsushita Y., Ohba N., Suzuki T. et Ichimura T., N-Alkylation of amines by photocatalytic reaction in a microreaction system, *Catalysis Today* 132 (2008) 153-158.
- Mehrota K., Yablonsky G.S. et Ray A.K., Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems, *Chemosphere* (2005).
- Midoux M.. *Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique*. Lavoisier TEC&DOC, Paris (1993).
- Monneret S., Provin C., Le Gall H. et Corbel S., Microfabrication of freedom and articulated alumina-based components, *Microsystem Technologies* 8 (2002) 368-374.
- Mukherjee P.S., Ray A.K., Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment, *Chemical Engineering and Technology* 22 (1999) 253-260.



- Nakamura H., Li X., Wang, H. , Uehara M., Miyazaki M., Shimizu H. et Maeda H., A simple method of self assembled nano-particles deposition on micro-capillary inner walls and the reactor application for photo-catalytic and enzyme reactions, *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 261-268.
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. et Matsumura M., Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* 203 (2001) 82-86.
- Ould-Mame S.M., Zahraa O. et Bouchy M., Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO<sub>2</sub> – kinetic studies, *International Journal of Photoenergy* 2 (2000) 59-66.
- Peill N.J. and Hoffmann M.R., Development and optimisation of aTiO<sub>2</sub>-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Environmental Science & Technology* 29 (1995) 2874–2981.
- Pfund D., Rector D., Shekazziz A., Popescu A. et Welty J., Pressure drop measurements in a microchannel, *AIChE Journal* 46 (8) (2000) 1496-1507.
- Queffeuilou A., Geron L. et Schaer E., Prediction of photocatalytic air purifier apparatus performances with a CFD approach using experimentally determined kinetic parameters, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 5067-5074.
- Ray A.K. et Beenackers A.A.C.M., Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catalysis Today* 40 (1998) 73-83.
- Roques-Carmes T., Marchal P., Gigante A. et Corbel S., Stéréolithographie fabrication and characterization of syntactic foams containing hollow glass microspheres, *Russian Chemical Reviews* 78 (4) (2009) 373-386.
- Roques-Carmes T., Mathieu V. et Gigante A., Experimental contribution to the understanding of the dynamics of spreading of Newtonian fluids: Effect of volume, viscosity and surfactant, *Journal of colloid and Interface Science*, 344 (2010) 180-197.
- Roques-Carmes T., Membreg F., Filiâtre C. et Foissy A., Potentiality of Reflectometry for the Study of the Adsorption on Dielectric and Metal Substrates: Application to the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold , *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 257-266.
- Sauer M.L. and Ollis D.F., Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor, *Journal of Catalysis* 149 (1994) 81–91.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J. F., Zahraa O., *Cinétique et Catalyse*, collection Génie des Procédés de l'École de Nancy, Ed. TEC & DOC - Lavoisier, Paris, 1996.
- Schaeffer P., Bertsch A., Corbel S., Jézéquel J.Y. et André J.C., Industrial photochemistry XXIV. Relations between light flux and polymerized depth in laser stereolithography, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 107 (1997) 283-290.

- Shah R.K. et London A.L., Laminar flow forced convection in ducts, *Advances in Heat Transfert*. Academic Press, New-York (1978).
- Sherwood T. K., Pigford R. L. and Wilke C. R., 1975, *Mass transfer*, McGraw-Hill New York.
- Takei G., Kitamori T., Kim H-B., Photocatalytic redox-combined synthesis of L-pipecolinic acid with a titania-modified microchannel chip, *Catalysis Communication* 6 (2005) 357-360.
- Teekateerawej S., Nishino J. et Nosaka Y., Design and evaluation of photocatalytic micro-channel reactors using TiO<sub>2</sub>-coated porous ceramic, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179 (2006) 263-268.
- Tondeur D. et Luo L., Design and scaling laws of ramified fluid distributors by the constructal approach, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 1799-19813.
- Van Den Berg G.B., Racz I.G. et Smolders C.A., Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 47 (1989) 25-51.
- Van Gerven T., Mul G., Moulijn J. et Stankiwicz A., A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 781-789.
- Villermaux J., *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, 2ème édition revue et augmentée, Ed. TEC & DOC - Lavoisier, Paris, 1993.
- Vincent G., Queffeuilou A., Marquaire P.M. et Zahraa O., Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (2007) 42–50.
- Wang W. and Ku Y., Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 (2003) 47–59.
- Wu J., Lin M.H., Lai C.L., Photo reduction of CO<sub>2</sub> to methanol using optical-fiber photoreactor, *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 194–200.
- Yatmaz H.C., Wallis C. et Howarth C.R., The spinning disc reactor—studies on a novel TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor, *Chemosphere* 42 (2001) 397–403.
- Youl Jung K. et Bin Park S., Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 127 (1999) 117-122.
- Zahraa O., Dorion C., Ould-Mame S.M. et Bouchy M., Titanium dioxide films for photocatalytic studies of water pollutants, *Journal of Advanced Oxidation Technology* 4 (1999) 40-46.
- Zahraa O., Maire S., Evenou F., Hachem C., Pons M. N., Alinsafi A. et Bouchy M., Treatment of Wastewater Dyeing Agent by Photocatalytic Process in Solar Reactor, *International Journal of Photoenergy* (2006) 1–9.

Zahraa O., Sauvanaud L., Hamard G., Bouchy M., Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution, International Journal of Photoenergy 05 (2003) 87-93.

Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Septembre 2004, Université de Marne-La-Vallée.

Zissi S., Bertsch A. , Jézéquel J.Y., Corbel S. , Lougnot D.J. et André J.C., Stereolithography and microtechniques, Microsystem Technologies 2 (1996) 97-102.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame LUO Lingai, Professeur, ESIGEC, Université de Savoie, Le Bourget-du-Lac**

**Madame Sylvie BEGIN-COLIN, Professeur, ICPMS, EPCM, Strasbourg**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur CHARLES Guillaume**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques"**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

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 16 février 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT





## Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques

### Résumé

L'objectif général du travail de recherche était l'amélioration de la compréhension de la réaction de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique choisi comme polluant modèle. Un réacteur ouvert ayant un canal parallélépipédique, de largeur et de profondeur de l'ordre du millimètre, imprégné de catalyseur  $\text{TiO}_2$ , a permis de caractériser la dégradation de l'acide salicylique en fonction des dimensions du canal, du débit, de la concentration en polluant et de l'intensité d'irradiation UV. La fraction dégradée d'acide salicylique diminue avec le débit, la concentration d'entrée et augmente avec l'intensité d'irradiation UV. Pour un temps de passage donné, la réduction de la profondeur et la largeur du microcanal, améliore l'efficacité de la dégradation. En effet, d'une manière générale, la vitesse de la réaction de dégradation est proportionnelle à la surface catalytique sur le volume réactionnel. Le rapport de la surface imprégnée sur le volume du microcanal est augmenté par la miniaturisation du canal ce qui entraîne une meilleure dégradation. Un modèle basé sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood et tenant compte du transfert de matière permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Ce modèle met en évidence que la limitation de la réaction de dégradation par le transfert de matière est plus importante aux plus faibles débits ( $< 10 \text{ ml/h}$ ) et quand le canal devient plus profond. La simulation prédit des taux de conversion de l'ordre de 90 %, soit en agissant sur la géométrie (réacteur multicanaux, longueur totale des canaux de l'ordre du mètre), soit sur le procédé (réacteur à recyclage fermé).

Mots Clés : Photocatalyse, microréacteur, stéréolithographie,  $\text{TiO}_2$  déposé, transfert de matière, acide salicylique, Langmuir-Hinshelwood, intensification, procédés

## Design and characterization of a photocatalytic microreactor

### Abstract

The overall objective of the research work was to improve the understanding of the photocatalytic reaction of salicylic acid degradation chosen as model pollutant. An open reactor having a parallelepiped channel, of width and depth near millimetre size, coated with  $\text{TiO}_2$  catalyst, was used to characterize the salicylic acid degradation in function of channel dimensions, flow rates, inlet pollutant concentrations and UV irradiation intensities. The degraded fraction of salicylic acid decreases with the flow rate, inlet concentration while it increases with UV irradiation intensity. For a given residence time, the reduction of the microchannel depth and width improve the degradation efficiency. Indeed, the reaction rate of degradation generally increases with the ratio of catalyst area on reaction volume. The ratio of coated area on microchannel volume is increased by miniaturization of the channel which leads to a larger degradation. A model based on the Langmuir-Hinshelwood approach which takes into account the mass-transfer account very well for the experimental results. This model highlights that reaction limitation by mass-transfer is larger at the lowest flows ( $< 10 \text{ mL/h}$ ) and when the channel becomes deeper. The simulation allows us to predict that conversion ratio of about 90%, can be reach by both acting on the geometry (multichannel reactor, total length of channels of the order of meter) or on the process (batch recirculation reactor).

Keywords : Photocatalysis, microreactor, stéréolithographie,  $\text{TiO}_2$  coated, mass-transfert, salicylic acid, Langmuir-Hinshelwood, intensification, process