HAL
open science

Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés

Jean-Marc Commenge

▶ To cite this version:

Jean-Marc Commenge. Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. Français. NNT : 2001INPL563N . tel-01749796

HAL Id: tel-01749796
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749796v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

01 INPL 567 N

inpl
nancy

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Institut National
Polytechnique de Lorraine

Ecole doctorale RP2E

Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés

THESE

présentée et soutenue publiquement le 15 octobre 2001

pour l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
(spécialité Génie des Procédés)

par

Jean-Marc Commenge

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Composition du jury

D 136 035013 6

	Houzelot	LSGC, Nancy
	nken	LGRC, Lausanne (Suisse)
	M. D. Schweich	LGPC, Lyon
Examinateurs :	M. J.-P. Corriou	LSGC, Nancy
	M. M. Matlosz	LSGC, Nancy

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS - UPR 6811

1560550156 01INPL503N

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Institut National
Polytechnique de Lorraine

École doctorale RP2E

(H) 2001 COMMENGE, J-M.

Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés

THÈSE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

présentée et soutenue publiquement le 15 octobre 2001

pour l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
(spécialité Génie des Procédés)

par

Jean-Marc Commenge

Composition du jury

Président :	M. J.-L. Houzelot	LSGC, Nancy
Rapporteurs :	M. A. Renken	LGRC, Lausanne (Suisse)
	M. D. Schweich	LGPC, Lyon
Examinateurs :	M. J.-P. Corriou	LSGC, Nancy
	M. M. Matlosz	LSGC, Nancy

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS — UPR 6811

Remerciements

Ce mémoire résume trois années de travail et de réflexions au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy. Il n'aurait pu aboutir sans celles et ceux que je tiens à remercier ici.

Par l'intermédiaire de Hans-Günther Lintz, je tiens tout d'abord à remercier le laboratoire de m'avoir accueilli et le CNRS pour son soutien financier.

Ce travail a été initié et dirigé par Michael Matlosz. Pour tout ce qu'il m'a apporté, sur scène comme en coulisses, pour sa confiance, ses remises dans le contexte et ses mises en contact, qu'il trouve ici l'expression de mes *most grateful thanks.*

Je remercie très sincèrement Jean-Pierre Corriou, qui a co-encadré ce travail, pour la rigueur de son suivi, son écoute patiente, ses conseils avisés et ses critiques constructives.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Albert Renken de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (LGRC, EPFL) et Daniel Schweich du Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC, Lyon) pour s'être intéressés aux résultats de cette étude et avoir accepté la charge de rapporteur.

J'adresse de chaleureux remerciements à Laurent Falk pour les discussions nombreuses et fructueuses qu'il a su initier, pour sa vision synthétique et son enthousiasme motivants.

Je remercie également Umberto D'Ortona, Daniel Tondeur, Lingai Luo, Bertrand Hoareau, Cédric Ferret et tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger des idées, de discuter et critiquer le potentiel des réacteurs microstructurés.

Je transmets tous mes remerciements aux membres du projet BMBF et à nos partenaires privilégiés pour le travail que nous avons effectué ensemble : Stefanie Walter, Monika Schiel, Isabelle Boullet, André Rouge, Norbert Steinfeldt, Rainer Schenk, Thomas Stief, Otto-Ulrich Langer et tout particulièrement à Marcel Liauw pour son travail de coordination remarquable et sa sympathie.

Mes remerciements vont également à Mehdi et Henda pour l'initiation à LaTeX, à François pour le service après vente, à Ben pour la collocation pacifique et bien plus, à Mauricio, Virginie, Farouk, Sébastien et tous les membres du groupe TASC.

Merci à Cécile et Julie pour ce sympathique voyage outre-atlantique. Merci à Olivier, Ghislain, Malek et Achour pour leur soutien et leur appui. Merci à Mélika, Véronique, Caroline, Eric, Christophe et Guillain pour leur aide. Merci à Dominique, Nathalie, Isabelle, les dames du secrétariat et de la comptabilité pour tous les services précieux qu'elles m'ont rendus. Merci à Gérard pour les sauvegardes in extremis.

J'adresse enfin mes derniers remerciements et mes plus plates excuses à ceux que j'aurais oubliés et qui s'en trouveraient offensés.

Je dédie cette thèse
à ma mère

Table des matières

Table des figures xi

Liste des tableaux xvii

Introduction générale

1 Objectifs de l'étude 5
2 Les réacteurs de cette étude 6
2.1 Technique de fabrication 6
2.2 Propriétés des plaques microstructurées 6
2.3 Empilement et coffrage 8
3 Plan de l'étude 8

Chapitre 1
Etude hydrodynamique

1.1 Résultats bibliographiques 11
1.1.1 Régimes d'écoulement et effets de raréfaction 12
1.1.2 Frottement en microcanaux 13
1.1.3 Profils de vitesses laminaires en conduites rectangulaires 15
1.1.4 Systèmes de distribution 15
1.2 Conditions opératoires générales 18
1.3 Distribution du fluide dans la structure 19
1.3.1 Boucles de recirculation 19
1.3.2 Distribution du fluide entre les canaux 21
1.3.3 Résultats du modèle simplifié et des calculs par MFN 27
1.3.4 Influence des paramètres géométriques sur la distribution entre les canaux 30
1.3.5 Optimisation de la géométrie des chambres 32

1.3.6 Distribution entre les plaques 40
1.3.7 Prise en compte des singularités de l'écoulement 45
1.3.8 Position des tubes 47
1.4 Comparaison du modèle et des mesures de perte de charge expérimentales . 49
1.5 Résultats bibliographiques sur la distribution des temps de séjour 52
1.5.1 Moments de la DTS et dispersion 52
1.5.2 Dispersion dans un tube vide 53
1.5.3 Dispersion dans un réseau 55
1.6 Dispersion dans les microréacteurs 55
1.6.1 Modèle de DTS 55
1.6.2 Résultats du modèle 59
1.6.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux 63
1.6.4 Introduction du coefficient correctif 67
1.7 Conséquences pour une utilisation périodique 68
1.7.1 Décalage de temps et de dispersion à l'entrée des canaux 69
1.7.2 Fréquences maximales de commutation 70
1.7.3 Systèmes de distribution recommandés 71
1.8 Conclusions de l'étude hydrodynamique 72

Chapitre 2
Etude thermique

2.1 Résultats bibliographiques 73
2.1.1 Coefficients d'échange de chaleur 74
2.1.2 Influence de la conduction longitudinale 77
2.2 Conditions isothermes en régime permanent 78
2.2.1 Comparaison des résistances au transfert 78
2.2.2 Système composé de deux canaux à contre-courant 81
2.2.3 Variations de température à l'échelle d'une plaque seule dans l'empilement 85
2.2.4 Effet d'empilement et influence du coffrage 88
2.2.5 Conclusions sur l'isothermicité du réacteur 92
2.3 Amélioration de l'efficacité de l'échangeur 92
2.3.1 Echangeur en verre 92
2.3.2 Conductivité optimale 94
2.4 Etude de la dynamique thermique 95

2.4.1 Description des temps caractéristiques impliqués 96
2.4.2 Développement des profils axiaux 96
2.4.3 Evolution de la température moyenne 99
2.4.4 Système thermique de premier ordre 100
2.4.5 Inertie du réacteur complet 102
2.4.6 Cycles de température 103
2.5 Conclusion de l'étude thermique 104

Chapitre 3
Transfert de matière et réactions

3.1 Résultats bibliographiques 107
3.1.1 Modélisation du transport de matière réactif dans les réacteurs tubulaires 108
3.1.2 Détermination expérimentale des coefficients de transfert de matière 113
3.1.3 Limitations internes au transfert 114
3.2 Transfert de matière dans un microcanal 114
3.2.1 Choix du modèle 114
3.2.2 Vérification des coefficients de transfert de matière 116
3.3 Détermination de données cinétiques en microréacteurs 120
3.3.1 Ordre de la réaction 120
3.3.2 Réaction hétérogène d'ordre 1 121
3.3.3 Réaction hétérogène d'ordre 0 128
3.3.4 Conclusions sur la précision de la détermination cinétique 129
3.4 Réactions de cette étude 130
3.4.1 Oxydation partielle de l'isoprène 130
3.4.2 Déshydrogénations oxydante et non-oxydante du propane 133
3.4.3 Déshydratation de l'isopropanol 138
3.5 Conclusions 140

Chapitre 4
Synthèse et perspectives en vue de l'intensification des procédés

4.1 Gain énergétique par microstructuration 144
4.1.1 Critère de comparaison d'un lit fixe et d'un réacteur microstructuré 144
4.1.2 Perte de charge des réacteurs équivalents 146
4.1.3 Dispersion des distributions de temps de séjour 146

4.1.4 Conversions des réacteurs équivalents 147
4.1.5 Gain énergétique 149
4.2 Sûreté des réacteurs microstructurés 150
4.2.1 Maîtrise des réactions exothermiques 151
4.2.2 Effet de grille 155
4.3 Miniaturisation par intensification des transferts 155
4.3.1 Efficacité et nombre d'unités de transfert 156
4.3.2 Temps caractéristique d'opération 157
4.3.3 Intensification locale et intensification globale 158
4.3.4 Moyens de miniaturisation 159
4.3.5 Synthèse des différents cas de figure 160
4.4 Proposition d'une méthodologie de dimensionnement et de choix 164
4.5 Conclusions 169

Conclusion générale

1 Conclusions 171
2 Perspectives 173

Annexes

Annexe A
Mise en œuvre de la méthode des volumes finis

A.1 Description de la méthode 175
A.2 Applications en hydrodynamique 176
A.2.1 Distribution entre les canaux 176
A.2.2 Distribution entre les plaques 178
A.3 Application en thermique 179
A.3.1 A l'échelle de deux canaux 179
A.3.2 A l'échelle d'une plaque 180
A.3.3 A l'échelle de tout le réacteur 180

Annexe B
Modèle pour l'estimation de la conductivité optimale

B.1 Description du système 181
B.2 Dérivation des relations 184

B.2.1 Profils de température dans le mur 184
B.2.2 Chaleur échangée par un fluide 185
B.2.3 Conditions à l'entrée des fluides 185
B.2.4 Somme des températures 186
B.2.5 Expression de l'efficacité 186

Annexe C
Modèle bidimensionnel de transfert de matière en microcanaux

C.1 Equation de transport et conditions aux limites 187
C.2 Résolution complète 189
C.2.1 Equations aux fonctions propres 189
C.2.2 Développement des fonctions propres $\psi_i(r^+)$ 189
C.2.3 Equation aux valeurs propres 190
C.2.4 Calcul des valeurs propres et fonctions propres 191
C.2.5 Validation des valeurs propres et vecteurs propres 192
C.2.6 Calcul des coefficients pondérateurs A_i 192
C.2.7 Commentaires sur les conditions aux limites 193
C.3 Comparaison au cas sans diffusion axiale 194
C.3.1 Comparaison lorsque la diffusion axiale est négligeable 195
C.3.2 Comparaison en présence de diffusion axiale 195

Annexe D
Exemples complets de miniaturisation

D.1 Masse thermique à refroidir 199
D.2 Miniaturisation d'un lit fixe 201
D.2.1 Méthode 202
D.2.2 Résultats caractéristiques 202
D.2.3 Diminution de l'encombrement 204
D.2.4 Cas d'une réaction rapide 205
D.2.5 Remarque sur la forme du réacteur 206

Annexe E
Notations

E.1 Chapitre 1 - Etude hydrodynamique 207
E.2 Chapitre 2 - Etude thermique 209

E.3 Chapitre 3 - Transfert de matière et réactions 210
E.4 Chapitre 4 - Synthèse et perspectives en vue de l'intensification des procédés 211
E.5 Annexe B - Modèle pour l'estimation de la conductivité optimale 213
E.6 Annexe C - Modèle bidimensionnel de transfert de matière en microcanaux 214
E.7 Annexe D - Exemples complets de miniaturisation 215

Bibliographie **217**

Table des figures

1 Représentation d'une plaque métallique microstructurée (gauche) et du volume dédié au fluide (droite) avec le tube d'entrée (1), la chambre d'entrée (2), les microcanaux (3), la chambre de sortie (4) et le tube de sortie (5). . 7

2 Allure du microréacteur après montage des plaques de coffrage et des raccords. 8

1.1 Représentation en coupe des contours iso-vitesse pour un écoulement laminaire dans une conduite de section rectangulaire (largeur : 3 mm ; épaisseur : 300 μm) et de section carrée (arète : 300 μm). 15

1.2 Représentation schématique des deux principaux systèmes de distribution d'un fluide entre des unités élémentaires disposées en parallèle : distribution en U (gauche) et distribution en S (droite). 17

1.3 Visualisation en coupe des trajectoires du fluide à l'intersection entre un tube d'entrée et l'entrée d'une plaque. 20

1.4 Visualisation des trajectoires du fluide dans la chambre d'entrée d'une plaque à 23 canaux. 20

1.5 Visualisation du champ de pression calculé par mécanique des fluides numérique dans la chambre d'entrée d'une plaque contenant 23 canaux. . . . 22

1.6 Description de la méthode de simplification de la géométrie d'une plaque contenant N_c canaux. 23

1.7 Représentation schématique du modèle simplifié pour la distribution des vitesses entre les canaux d'une plaque contenant N_c canaux. 24

1.8 Distribution normalisée de vitesses dans une plaque contenant 23 canaux, calculée par le modèle simplifié (gauche) et par la méthode des volumes finis (droite). 28

1.9 Evolution du facteur correctif ϵ (équation (1.24)) en fonction du rapport $\frac{L^+}{L^+_{ref}}$ pour $L^+_{ref} = 50$ pour les trois géométries de plaque présentées dans le Tableau 1.2. 31

1.10 Différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ normalisée par $\Delta U_{\%,W_c^+=1}$ en fonction du rapport W_c^+, pour les géométries de plaque présentées dans les Tableaux 1.2 et 1.3. 32

1.11 Géométrie optimale de la chambre de la plaque à 23 canaux présentée dans le Tableau 1.2. 36

1.12 Valeurs de W_1^+ et $W_{N_c}^+$ (ligne continue) donnant les distributions de vitesse les plus uniformes pour une plaque avec des chambres linéaires, $L^+ = 50$, $W_c^+ = 1$, et $N_c = 20$ canaux. Les valeurs du paramètre de perte de charge entre 130 et 200 sont aussi présentées (lignes pointillées). 38
1.13 Valeurs de W_1^+ et $W_{N_c}^+$ donnant les distributions de vitesse les plus uniformes pour des plaques avec des chambres linéaires, $L^+ = 50$, $W_c^+ = 1$, pour des nombres de canaux, N_c, entre 10 et 50 et des valeurs indicatives du paramètre de perte de charge entre 130 et 200. 39
1.14 Comparaison des distributions de vitesse obtenues dans une plaque optimisée avec 20 canaux telle que $W_1^+ = 18.5$, $W_{N_c}^+ = 1.5$, $L^+ = 50$ et $W_c^+ = 1$, par le modèle simplifié et la mécanique des fluides numérique. 40
1.15 Représentation schématique des systèmes de distribution en U (gauche) et en S (droite) entre les canaux équivalents. 42
1.16 Comparaison des distributions de vitesse entre les 8 plaques à 23 canaux d'un réacteur, calculées par l'approche systémique (gauche) et par mécanique des fluides numérique (droite). 42
1.17 Description des bifurcations et des confluents à parois lisses (D'après Midoux (1993)). 46
1.18 Position du tube par rapport aux canaux : latérale (1), intermédiaire (2) et centrale (3). 48
1.19 Distribution normalisée de vitesse entre les canaux pour des plaques avec des tubes en position latérale, intermédiaire ou centrale. 48
1.20 Evolution du facteur de frottement global $\left(\frac{f}{2}\right)_{global}$ en fonction du nombre de Reynolds dans le tube d'entrée, dans un réacteur contenant 10 plaques à 34 canaux (pointillés : modèle sans singularités ; ligne continue : modèle avec singularités ; symboles : expériences de Rouge, EPFL Lausanne). . . . 50
1.21 Evolution du facteur de frottement $\left(\frac{f}{2}\right)_{global}$ en fonction du nombre de Reynolds dans le tube d'entrée, dans un réacteur contenant 10 plaques à 23 canaux (pointillés : modèle sans singularités ; symboles : expériences de Stefanie Walter, LTC1 Erlangen-Nürnberg). 51
1.22 Evolution de la dispersion de la distribution des temps de séjour calculée par le modèle dans un réacteur de 10 plaques à 34 canaux, pour de l'argon et de l'hélium. 60
1.23 Représentation de la distribution des temps de séjour du réacteur à dispersion axiale nulle. 61
1.24 Evolution de l'étalement de la distribution des temps de séjour pour l'argon en fonction du temps de passage du gaz dans le microréacteur contenant les plaques originales et les plaques optimisées. 61
1.25 Evolution de la dispersion de la distribution des temps de séjour expérimentale (argon : triangles ; hélium : cercles) et calculée par le modèle (argon : ligne continue ; hélium : pointillés) en fonction du temps de séjour moyen dans le réacteur. 65
1.26 Comparaison des résultats expérimentaux de dispersion avec les courbes calculées par le modèle incluant un coefficient correctif. 67

1.27 Fréquences maximales de commutation qu'il est possible d'atteindre dans le réacteur de 10 plaques à 34 canaux, pour de l'argon et de l'hélium sans qu'il y ait recouvrement des réponses en sortie du réacteur. 71

2.1 Représentation des principales résistances au transfert thermique et dimensions caractéristiques associées, dans un réacteur contenant des plaques pour la réaction et des plaques pour l'échange de chaleur. 79
2.2 Schéma de principe du système constitué de deux canaux à contre-courant. 81
2.3 Profils de température des fluides chaud et froid et du mur en configuration contre-courant pour de l'aluminium avec $NUT = 27$ et $\Lambda = 102$. 84
2.4 Schéma de principe de la géométrie simplifiée d'une plaque unique. 86
2.5 Champ de température dans une plaque microstructurée calculé par la méthode des volumes finis. 87
2.6 Représentation en coupe de la simplification du bloc métallique contenant les canaux (gauche) en un milieu poreux équivalent (droite). 89
2.7 Géométrie simplifiée d'un demi réacteur avec son coffrage présentant les positions des milieux équivalents aux canaux (2), aux chambres d'entrée (1) et aux chambres de sortie (3). 90
2.8 Champ de température calculé dans le demi-réacteur en aluminium avec son coffrage par la méthode des volumes finis : vue de face (gauche) et vue de côté (droite). 91
2.9 Profils de température des fluides chaud et froid et du mur en configuration contre-courant pour du verre avec $NUT = 27$ et $\Lambda = 0.5$. 93
2.10 Evolution de l'efficacité de l'échange thermique dans un micro-échangeur à plaques où les conductions axiale et transversale sont prises en compte en fonction de la conductivité du matériau qui constitue les parois. 95
2.11 Profils axiaux de température du mur en configuration contre-courant pour de l'aluminium avec $NUT = 27$, $\Lambda = 102$, $\tau_h = \tau_c = 0.02$ s et $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = 480$ s, représentés en fonction du temps toutes les 0.3 s pendant 6 s. . . . 98
2.12 Profils axiaux de température du mur en configuration contre-courant pour du verre avec $NUT = 27$, $\Lambda = 0.5$, $\tau_h = \tau_c = 0.02$ s et $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = 480$ s, représentés en fonction du temps toutes les 30 s pendant 10 mn. 98
2.13 Evolution de la température en fonction du temps à l'abscisse $\zeta = 0.2$ pour l'échangeur en aluminium et l'échangeur en verre. 99
2.14 Profils axiaux de température du mur en configuration contre-courant pour de l'aluminium avec $NUT = 27$, $\Lambda = 102$, $\tau_h = \tau_c = 0.02$ s et $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = 480$ s, représentés en fonction du temps toutes les 50 s pendant 17 mn. . 100
2.15 Comparaison des températures moyennes adimensionnelles θ du réacteur calculées par le modèle monodimensionnel et par le système de premier ordre avec $\tau_{Dyn_G} = \frac{\tau_{Dyn}}{2}$, en fonction du temps normalisé par τ_{Dyn_G}. 102
2.16 Géométrie du réacteur et de son coffrage après ajout des plaques isolantes. 103

3.1 Principe du modèle du film. 111

3.2 Domaine de prédominance de la diffusion axiale en microcanaux en fonction du nombre de Péclet diffusif radial Pe_D et du nombre de Damköhler hétérogène α pour une réaction de premier ordre. 115
3.3 Evolution du nombre de Sherwood homogène radial Sh_c en fonction de l'abscisse adimensionnelle z^+ dans un microcanal lorsque $Pe_D = 10$ et $\alpha = 1$.117
3.4 Evolution du nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal lorsque la diffusion axiale est négligeable ($Pe_D = 100$). 118
3.5 Evolution du nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c en fonction du nombre de Péclet Pe_D et du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal. 119
3.6 Evolution du nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal pour un nombre de Péclet Pe_D égal à 0.001. 119
3.7 Profils de concentration axiaux et radiaux dans un microcanal pour une réaction hétérogène de premier ordre avec $\alpha = 1$ et $Pe_D = 10$. 122
3.8 Profils de concentration axiaux et radiaux dans un microcanal pour une réaction hétérogène de premier ordre avec $\alpha = 0.1$ et $Pe_D = 1$. 123
3.9 Comparaison des profils axiaux de concentration de mélange obtenus par les modèles piston avec et sans dispersion axiale, le modèle du film et le modèle bidimensionnel avec diffusion axiale pour différentes valeurs de α et Pe_D. 124
3.10 Comparaison des nombres de Sherwood homogènes radiaux Sh_c pris en compte par le modèle bidimensionnel et le modèle du film en fonction de l'abscisse du microcanal. 125
3.11 Evolution de l'erreur induite par le modèle de réacteur piston avec dispersion axiale en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α pour différentes valeurs du nombre de Péclet Pe_D. 127
3.12 Evolution de l'erreur induite par le modèle du film en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α pour différentes valeurs du nombre de Péclet Pe_D. 127
3.13 Domaines opératoires en terme de Pe_D et α pour lesquels les gradients radiaux de concentration sont négligeables pour une réaction d'ordre nul. . 129
3.14 Profils axiaux des fractions molaires de propane, oxygène, propène et oxydes de carbone (T = 775 K ; C_3H_8/O_2/Ne= 50/25/25 ; τ=0.2s). 137

4.1 Représentation schématique du lit fixe et du réacteur microstructuré. . . . 145
4.2 Evolution du rapport de la dispersion de la DTS dans le réacteur microstructuré sur celle dans le lit fixe équivalent en fonction du nombre de Péclet dans un microcanal pour différentes valeurs de la porosité. 147
4.3 Evolution de la conversion obtenue dans un réacteur microstructuré (d_c= 300 μm) et dans le lit fixe équivalent (d_g=675 μm) en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal pour des nombres de Péclet égaux à 30 (gauche : Pe_D=30, τ=0.02 s) et à 1 (droite : Pe_D=1, τ=0.6 s). Les conversions des deux réacteurs sont quasiment indiscernables. 149

4.4 Augmentation maximale de température, normalisée par ΔT_{ad} en fonction du rapport du temps caractéristique de réaction sur le temps caractéristique de l'échange. 152
4.5 Lieu des rayons caractéristiques maximaux requis pour éviter une augmentation de température inférieure à ΔT_{max} = 10 K en fonction du temps caractéristique de la réaction pseudo-homogène de premier ordre et de l'augmentation adiabatique de température, avec les propriétés de l'azote à 300°C et 1 atm et un nombre de Nusselt constant $Nu_T = 3.66$. Pour un rayon fixé, chaque réaction correspondant à un point situé au-dessus de la courbe induit une augmentation inférieure à 10 K 153
4.6 Augmentation maximale de température, normalisée par ΔT_{ad} en fonction du rapport du temps caractéristique de réaction sur le temps caractéristique de l'échange, pour des températures d'activation comprises entre 0 et 15000 K. 154

A.1 Représentation, en coupe dans le plan d'une plaque à 20 canaux, du maillage non-structuré d'une chambre et du maillage structuré des canaux. . . 177
A.2 Représentation d'une partie du volume considéré pour l'étude de la distribution entre les plaques où apparaît le tube d'entrée et l'entrée des canaux équivalents. 178
A.3 Représentation schématique du volume considéré, en coupe transversale à gauche et en coupe longitudinale à droite, ainsi que de la disposition des mailles pour l'étude du système composé de deux canaux avec les conditions aux limites particulières. 179

B.1 Schéma de principe du système constitué de deux canaux à contre-courant. 182
B.2 Représentation schématique des grandeurs J, A, H et ΔT^0 introduites dans le modèle dans le cas d'un échangeur symétrique. 183

C.1 Valeur absolue maximale des résidus obtenus par substitution des valeurs propres et vecteurs propres calculés numériquement dans l'équation aux fonctions propres pour un nombre de Péclet Pe_D égal à 100. 192
C.2 Comparaison des modèles bidimensionnels sans diffusion axiale (haut) et avec diffusion axiale (bas) lorsque la diffusion axiale est négligeable : $Pe_D = 100$ et $\alpha = 1$. 196
C.3 Comparaison des modèles bidimensionnels sans diffusion axiale (haut) et avec diffusion axiale (bas) lorsque la diffusion axiale n'est plus négligeable : $Pe_D = 1$ et $\alpha = 1$. 197

D.1 Evolution du rapport des volumes des réacteurs, de la longueur des microcanaux, du rapport des pertes de charge et du nombre de microcanaux de diamètre 300 μm du réacteur microstructuré de même productivité que le lit fixe. Les valeurs minimale et maximale de Pe_D permettant la miniaturisation maximale sans perte de charge sont reportées sous forme de barres verticales. 203

Liste des tableaux

1.1 Présentation des différents régimes d'écoulement susceptibles d'apparaître dans des microcanaux en fonction du nombre de Knudsen. 12

1.2 Paramètres géométriques des plaques étudiées. 27

1.3 Distributions de vitesse normalisée calculées avec le modèle simplifié de perte de charge pour trois plaques avec des chambres linéaires, 20 canaux, $L^+ = 50$, $W_c^+ = 1$ et différentes valeurs de W_{20}^+. 29

1.4 Difference maximale de vitesse pour les géométries décrites. 29

1.5 Représentation schématique de l'influence de L^+ sur la géométrie de la plaque pour un nombre de canaux N_c, une largeur de canal W_c, une profondeur de canal e, une longueur de zone L_e et une géométrie de chambre fixés. 33

1.6 Représentation schématique de l'influence de W_c^+ sur la section droite des canaux c, et des parois w, pour un nombre de canaux N_c, une profondeur de canal e, une longueur adimensionelle L^+ et une géométrie de chambre fixés. 33

1.7 Dimensions des canaux équivalents imposant la même résistance à l'écoulement que les plaques originales. 41

1.8 Différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteur contenant huit plaques alimentées en U, en fonction de la méthode utilisée et du type de plaque. 43

1.9 Distributions de vitesse [m/s] et différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteur contenant 20 plaques, en fonction du type de plaque et du type de distribution (U : barres blanches ; S : barres noires) pour un débit total de 1 ml/s. 44

1.10 Evolution du petit diamètre du cône requis pour obtenir une distribution uniforme entre les plaques, pour 3 types de plaques, des empilements de 10, 20, 30 ou 40 plaques et un grand diamètre d'entrée fixé à 2.5 mm. . . . 44

1.11 Différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteurs contenant 20 plaques alimentées en U ou en S, pour 3 types de plaques, en incluant ou non l'influence des singularités dans le modèle. 47

1.12 Comparaison des dispersions calculées dans deux réacteurs, avec plaques originales ou plaques optimisées, à débits égaux. 62

1.13 Résumé des résultats expérimentaux mesurés dans le réacteur. 64

1.14 Temps nécessaire à un échelon de concentration pour se propager depuis l'entrée du réacteur jusqu'à l'entrée d'un canal, pour 6 canaux différents dans le réacteur et deux temps de séjour moyens dans le réacteur. Chaque valeur est accompagnée de l'écart-type de la distribution perçue à l'entrée du canal. 69

2.1 Ordres de grandeur des principales propriétés des matériaux et des résistances radiales au transfert. 80
2.2 Ecart entre la température moyenne calculée par la méthode des volumes finis et l'équation (2.24). 88
2.3 Ecart entre la température moyenne calculée par la méthode des volumes finis et l'équation (2.27) en présence de génération de chaleur. 91

3.1 Réactions principales et secondaires impliquées dans l'oxydation partielle de l'isoprène (Iso) en anhydride citraconique (CA). 131
3.2 Réactions principales et secondaires des déhydrogénations oxydante et non-oxydante du propane et leurs enthalpies. 133
3.3 Mécanisme proposé par l'ACA de Berlin pour la déshydrogénation oxydante du propane, avec les lois cinétiques, les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation impliquées. 135
3.4 Mécanismes possibles pour les réactions à effet d'arrêt 139

4.1 Description de l'efficacité, du nombre d'unités de transfert et de la relation qui les lie, pour différents types d'opération. 156
4.2 Description du temps caractéristique d'opération τ_{op} et de sa variation en fonction du rayon R pour les différents types de transfert. 158
4.3 Evolution du nombre de canaux N_c, de leur longueur L_c, de la section droite du bloc S, de la perte de charge ΔP et du volume du bloc V en fonction du rayon des canaux R lorsque l'une ou l'autre de ces propriétés est maintenue constante, pour des temps caractéristiques d'opération τ_{op} indépendants de R ou variant comme R et R^2. 161
4.4 Evolution de la forme géométrique d'un bloc structuré suite à la réduction du diamètre des canaux, à efficacité et perte de charge constante en fonction du type de transfert impliqué. 163
4.5 Tableau récapitulatif des grandeurs prises en compte au cours des premières étapes du dimensionnement d'un réacteur microstructuré : (1) dimensionnement du diamètre hydraulique d'un microcanal D_H, (2) dimensionnement de la longueur d'un microcanal L_c et de la vitesse débitante u_m et (3) dimensionnement des parois entre canaux. 168

C.1 Profil de concentration à l'entrée du microcanal pour une réaction hétérogène seule avec α=1 et Pe_D=1 en fonction du nombre de fonctions propres N utilisées dans le développement de la solution. 193
C.2 Nombre minimum de fonctions propres requis pour vérifier la condition d'entrée à moins de 0.1 %, 1 % ou 5 % d'écart absolu selon la valeur de α. 194

D.1 Evolution de la perte de charge, du volume, de la section droite et représentation schématique en coupe de la forme géométrique d'une masse thermique microstructurée suite à sa miniaturisation. 201
D.2 Evolution des gammes opératoires de Pe_D, L_c et N_c permettant de miniaturiser le système sans augmenter la perte de charge, ni rendre la diffusion axiale prédominante en fonction du diamètre des canaux du réacteur microstructuré, pour une réaction limitée par la vitesse de réaction. 205
D.3 Evolution des gammes opératoires de Pe_D, L_c et N_c permettant de miniaturiser le système sans augmenter la perte de charge ni rendre la diffusion axiale prédominante en fonction du diamètre des canaux du réacteur microstructuré, pour une réaction limitée par le transfert diffusionnel externe. 206

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, les technologies de microfabrication, jusqu'alors essentiellement dédiées à l'industrie de la microélectronique, sont également utilisées pour la mise en œuvre des procédés de transformation de la matière et de l'énergie. Les réacteurs chimiques ainsi usinés présentent des structures internes dont les dimensions caractéristiques peuvent atteindre quelques micromètres, selon les techniques employées. En pratique, des dimensions de l'ordre de la centaine de micromètres sont plus aisément accessibles pour des productions industrielles.

Ce nouveau type de réacteur est généralement désigné par le terme "microréacteur" (Ehrfeld et al., 2000), mais il convient ici d'introduire une distinction concernant les dimensions du système. La notion de "réacteur microstructuré" semble plus adaptée pour dénommer des réacteurs dont la structure interne présente des dimensions caractéristiques submillimétriques, sans que les dimensions externes du système soient inférieures aux dimensions des installations chimiques usuelles. Par contre, la notion de "microréacteur" inclut l'idée supplémentaire de dimensions externes également faibles. La notion de "réacteur microstructuré" est donc plus représentative de la large gamme d'applications que les microtechnologies permettent d'envisager.

En effet, de si faibles dimensions caractéristiques sont difficiles à atteindre sans l'utilisation des microtechnologies. L'élaboration de milieux poreux ou de frittés ne permet pas systématiquement une bonne maîtrise du milieu. Par microstructuration des réacteurs, de nouvelles possibilités s'offrent au Génie des Procédés. Ces réacteurs présentent en effet des surfaces spécifiques très élevées et leurs faibles dimensions devraient permettre d'augmenter considérablement les possibilités d'échange de matière ou de chaleur. Par la maîtrise de la microstructure du réacteur, l'intégration et le couplage intime d'opérations unitaires multiples devrait assurer un gain d'efficacité du procédé dans son ensemble. De telles caractéristiques peuvent devenir un avantage dans les différents domaines détaillés ci-dessous.

Nouvelles voies de synthèse et conditions opératoires

Avec des capacités d'échange de chaleur et de matière supérieures à celles des réacteurs usuels, de nouvelles voies de synthèse peuvent être envisagées. Des réactions fortement exothermiques, comme les halogénations, les nitrations, les hydrogénations ou certaines polymérisations devraient être plus facilement maîtrisées (Phillips, 1997). L'intégration intime de la réaction et du transfert de chaleur permet même de développer des voies de synthèse directes, alors que les réacteurs macroscopiques de production nécessitaient des voies détournées et des étapes intermédiaires plus aisément contrôlables, comme dans le

cas de la fluoration directe des aromatiques (Jähnisch et al., 2000).

La conduite de réactions sous des conditions opératoires plus agressives paraît aussi possible. En favorisant les chocs moléculaires avec les parois, une réaction peut être réalisée dans des conditions d'explosivité habituelles, ce qui est inenvisageable dans un réacteur conventionnel (Vlachos, 1997). Cette caractéristique, couplée à un échange efficace de chaleur permet ainsi de maîtriser la réaction explosive $H_2 - O_2$ dans des microcanaux d'une centaine de micromètres de diamètre (Hagendorf et al., 1998 ; Janicke et al., 2000).

Les fortes surfaces spécifiques offertes par ces réacteurs les rendent particulièrement intéressants pour les procédés impliquant des phénomènes de surface ou d'interface. Les performances de réactions ainsi que de séparations, liquide-liquide ou gaz-liquide, peuvent ainsi être améliorées (Hessel et al., 1999 ; Burns et Ramshaw, 1999). Les réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse sont donc également un domaine d'application très large de ces réacteurs (Löwe et al., 1998). De même, en réduisant les temps caractéristiques de mélange, des gains de sélectivité sont envisageables pour de nombreuses réactions comme les polymérisations (Bayer et al., 1999).

Commande des procédés

Leurs faibles dimensions devraient conférer aux microréacteurs des dynamiques rapides, c'est-à-dire des temps de réponse courts suite à une perturbation des conditions opératoires ou un signal. Un tel comportement transitoire peut permettre un contrôle plus fin du système, donc une amélioration de ses performances.

Cependant, afin de commander efficacement de si petites structures, l'intégration de capteurs est nécessaire pour mesurer les conditions locales de température, de pression et de composition. De plus, seule l'intégration d'actionneurs peut permettre d'agir pertinemment sur le système pour en optimiser les performances (Benson et Ponton, 1993). Cette dynamique rapide, avec un contrôle fin et souple, permet d'envisager de nouveaux modes de production qui seront décrits ultérieurement.

Le couplage des microcapteurs et micro-actionneurs avec des techniques de commande adaptées permet également d'envisager le pilotage local du procédé pour une meilleure maîtrise des conditions, donc des gains de productivité du procédé (Villermaux, 1996). Le sectionnement de réacteurs électrochimiques avec un contrôle indépendant de chaque section permet notamment de réduire les pertes d'efficacité dues à l'empoisonnement de l'électrode (Matlosz, 1995).

Sûreté des procédés

Sur le plan de la sûreté des procédés, l'utilisation de microréacteurs, au sens de réacteurs de petit volume, et de réacteurs microstructurés, au sens de faibles dimensions caractéristiques internes, peut apporter des gains significatifs.

En effet, en répartissant un grand volume réactionnel dans plusieurs microréacteurs, il est possible d'isoler des petits volumes de produits dangereux et d'éviter ainsi la propagation d'un emballement ou d'une explosion à l'ensemble de l'installation (Benson et Ponton, 1993). De plus, le fort rapport surface sur volume d'un tel réacteur est plus à même, par sa résistance mécanique, de contenir l'énergie libérée lors d'un emballement.

Dans un réacteur microstructuré, l'augmentation des coefficients d'échange de chaleur doit rendre possible une évacuation efficace de la chaleur générée par une réaction exothermique. Outre une meilleure maîtrise des condition opératoires, cela permet de réduire les possibilités d'un emballement thermique (Hagendorf et al., 1998 ; Janicke et al., 2000). La surface spécifique interne de tels réacteurs peut favoriser les chocs moléculaires à la paroi, donc les réactions de terminaison des mécanismes radicalaires en chaîne, limitant ainsi les risques d'explosion (Vlachos, 1997).

Energie et environnement

La microstructuration des réacteurs apparaît comme une solution intéressante en vue de la réduction des pertes énergétiques de certaines opérations unitaires. L'intégration thermique par couplage d'opérations exothermiques et endothermiques dans des réacteurs multifonctionnels peut également améliorer l'efficacité d'un procédé (Stankiewicz et Moulijn, 2000).

D'autre part, l'énergie mécanique ou thermique nécessaire à un transfert ou une réaction doit être idéalement délivrée au fluide ou aux réactifs à l'endroit précis où ceux-ci en ont besoin dans le procédé. Lorsque celle-ci est fournie globalement à la masse de fluide, une part importante de l'énergie est dégradée inutilement, d'où une faible efficacité. La microstructuration peut permettre de distribuer finement cette énergie utile (Villermaux, 1993a). Ces gains paraissent très significatifs pour des opérations comme le mélange et l'émulsification (Bayer et al., 2000).

D'un point de vue plus sociétal, certaines installations de production souffrent d'une mauvaise image publique par leur aspect bruyant et polluant. L'intensification et la miniaturisation des procédés, lorsqu'elle est économiquement et techniquement possible, peut améliorer cette image (Stankiewicz et Moulijn, 2000). En outre, les pressions et les contraintes environnementales accrues, imposées aux installations chimiques, peuvent amener à réduire les effluents et les étapes intermédiaires de synthèse par le développement de nouveaux procédés (Benson et Ponton, 1993).

Outils de développement des procédés

Les différents points présentés ci-dessus font ressortir deux principaux domaines d'applications des réacteurs microstructurés : en tant qu'outil de développement de procédés ou en tant que module intégré de production.

Lors du développement d'un procédé, l'extrapolation de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote, puis à l'échelle industrielle, peut faire apparaître des difficultés liées à un transfert de chaleur plus difficile ou à l'apparition d'autres limitations. L'utilisation de réacteurs microstructurés comme outils de développement peut permettre d'isoler des processus élémentaires habituellement couplés, tels que les phénomènes de transport et la réaction chimique (Villermaux, 1996). Ils devraient ainsi permettre d'accéder de façon précise aux cinétiques intrinsèques des réactions, en éliminant les limitations diffusionnelles. De telles études peuvent servir à l'amélioration ou à l'optimisation des performances de procédés existants (Wörz et al., 2001).

Ces nouveaux types de réacteurs s'avèrent également très utiles pour le développement

de catalyseurs par l'étude d'un grand nombre de formulations en parallèle (Zech et al., 1999), ainsi que pour des applications en procédés biologiques pour la manipulation de cellules ou l'étude de l'ADN (Przekwas et al., 1999).

Lorsqu'ils sont considérés comme des modules de production, leur développement peut être entièrement réalisé à l'échelle du laboratoire. De nouveaux procédés hautement intégrés ou multifonctionnels peuvent alors être conçus et optimisés en terme de géométrie, de conditions opératoires (conditions agressives, régime périodiques...) et de stratégies de commande (Stankiewicz et Moulijn, 2000). L'extrapolation à l'échelle d'une production industrielle n'est plus alors réalisée par modification de la géométrie du système, mais par duplication en série des modules optimisés, permettant l'économie de l'échelle pilote et assurant les performances du procédé dupliqué (Jensen, 1999).

Nouveaux modes de production

La duplication des modules optimisés de production, citée ci-dessus, amène à décrire de nouveaux modes de production envisageables par l'utilisation des microréacteurs. Dans certains cas, la miniaturisation des installations peut permettre de décentraliser les lieux de production.

En effet, l'idée d'une production distribuée, au lieu d'une production centralisée suivie de la distribution des produits, est intéressante lorsque de petites quantités sont consommées par l'utilisateur sur son propre site. Les risques liés au transport routier ou ferroviaire de produits dangereux en conteneurs confirment l'intérêt d'une production locale, sur-demande ou en flux tendu, afin de réduire aussi les stocks de ces produits (Benson et Ponton, 1993). Cette notion inclut également les applications embarquées ou domestiques des procédés : industries automobile, aéronautique et militaire, systèmes de climatisation et de traitement d'air (Tonkovitch et al., 1999). Du point de vue environnemental et sociétal, il convient de préciser ici que la décentralisation ne doit pas s'accompagner de la dissimulation de la pollution via sa dispersion sur plusieurs sites.

Cependant, une telle distribution de la production va à l'encontre des habitudes de dimensionnement des installations chimiques. Semi-empiriquement, le coût d'une installation de production varie selon la "loi des sept dizièmes", donc comme sa taille à la puissance 0.7 (Benson et Ponton, 1993 ; Oroskar, 2000). Ceci est dû à l'efficacité des compresseurs haute pression, aux coûts réduits de planification, au traitement des effluents, etc. L'utilisation des réacteurs microstructurés, pour une production distribuée, ou une production centralisée mais développée par duplication d'un module, ne semble donc économiquement efficace que si le procédé est intrinsèquement plus sûr, plus durable et moins cher, ou pour des produits à très haute valeur ajoutée (Villermaux, 1993a). Ces nouveaux modes de production nécessitent également l'application du taylorisme à la fabrication des réacteurs et la standardisation des modules unitaires, ce qui n'est pas coutumier aujourd'hui.

1 Objectifs de l'étude

Les différents aspects du Génie des Procédés décrits ci-dessus sont effectivement susceptibles de bénéficier de l'utilisation de réacteurs microstructurés. Deux principales raisons sont la cause de ces gains.

La première raison est d'ordre technologique et s'apparente essentiellement aux méthodes de microfabrication. En effet, l'utilisation efficace des réacteurs microstructurés dépend fortement des possibilités d'intégration de capteurs et d'actionneurs pour tirer avantage de leur dynamique et mettre en œuvre des stratégies de pilotage local.

La seconde raison est d'ordre plus fondamental et concerne, d'une part, les phénomènes de transport et de transfert, et d'autre part, le comportement général de ces réacteurs. En effet, la validité des coefficients de transfert de quantité de mouvement, de chaleur et de matière, doit être confirmée dans ces structures, où des effets de raréfaction sont susceptibles d'apparaître. Les interactions entre ces phénomènes et la structure du réacteur doivent ensuite permettre de qualifier le comportement du réacteur en régime permanent, comme en régime transitoire. Ces aspects sont primordiaux pour extraire les avantages et les inconvénients des réacteurs microstructurés pour une utilisation efficace en Génie des Procédés.

Domaine d'application de l'étude

Ce dernier point, à savoir l'étude des phénomènes de transport et de transfert ainsi que le comportement permanent et transitoire du réacteur, constitue le principal objectif de la présente étude. Néanmoins, les opérations unitaires qu'il est possible de réaliser dans ces réacteurs étant nombreuses, il convient tout d'abord de restreindre le domaine d'étude à des cas précis. Ainsi, de par leurs fortes surfaces spécifiques, l'étude de réactions hétérogènes paraît plus pertinente. D'un point de vue fondamental, les effets de raréfaction propres aux faibles dimensions caractéristiques sont plus susceptibles d'apparaître en phase gazeuse, en raison des plus grandes distances moléculaires. Sans pour autant rechercher à travailler dans des conditions de raréfaction du gaz, cette étude s'intéressera à des réactions de catalyse hétérogène, les réactifs étant présents en phase gazeuse.

Afin d'étudier la dynamique de ces réacteurs, les réactions retenues doivent également présenter des caractéristiques, qui permettent de mettre en évidence les possibilités d'une opération périodique en microréacteur. Certaines réactions hétérogènes, les réactions à effet d'arrêt, présentent une augmentation de leur vitesse, lorsque des cycles de concentration sont appliqués à l'entrée du réacteur (Thullie et Renken, 1993). De plus, cet effet peut être expliqué par différents mécanismes cinétiques, dont la discrimination n'est possible qu'en alternant des phases d'alimentation à haute fréquence. D'autre part, certaines oxydations partielles sont également intéressantes pour une étude dynamique, car l'alternance d'alimentations d'oxygène et d'hydrocarbure permet d'éviter l'oxydation totale. Il s'ensuit donc une meilleure sélectivité (Contractor, 1987). Enfin, des réactions comme la déshydrogénation oxydante du propane requièrent des phases alternées de production et de régénération du catalyseur, à cause de la formation de coke. Cette réaction sera également étudiée car elle semble pouvoir être thermiquement couplée avec la déshydrogénation non oxydante du propane. Ces réactions seront détaillées au paragraphe 3.4.

Parmi les applications des réacteurs microstructurés, leur emploi en tant qu'outil de mesure cinétique dans le développement de procédé, et en tant qu'unité de production constitue deux grandes utilisations possibles. Cependant, ces applications se basent sur des critères différents, en terme de débit, de précision et de maîtrise des conditions opératoires. Tout au long de l'étude suivante, ces deux aspects seront considérés et les différences seront mises en avant lorsque cela s'avère nécessaire.

2 Les réacteurs de cette étude

Avant de décrire le plan de cette étude, il convient de présenter en détail le type de réacteurs microstructurés sur lesquels elle s'appuie, afin de mettre en évidence les difficultés qui vont apparaître.

2.1 Technique de fabrication

Les développements récents des microtechniques permettent d'envisager de multiples géométries et divers matériaux pour la fabrication des réacteurs, avec des dimensions caractéristiques variables. Parmi les méthodes couramment utilisées, le procédé LIGA reste une technologie emblématique, qui combine successivement lithographie, electroformage et moulage ou embossage et permet de travailler le plastique, certaines céramiques et l'acier inoxydable (Ehrfeld et al., 2000). Des techniques mécaniques comme l'usinage par pointe de diamant, ou l'utilisation de lasers peuvent également être envisagées. Néanmoins, en vue de la mise en œuvre industrielle des réactions citées ci-dessus, la technologie employée doit assurer simultanément un coût de fabrication relativement faible des réacteurs et une bonne résistance mécanique et chimique du réacteur.

Pour ces raisons, les réacteurs étudiés ici sont composés d'un empilement modulaire de plaques métalliques microstructurées, celles-ci pouvant être fabriquées en série. Afin de graver ces plaques, la technologie retenue est une attaque chimique isotrope. Cette technique consiste tout d'abord à recouvrir la surface métallique d'un couche de résine photosensible. Celle-ci est ensuite irradiée par des rayons ultraviolets à travers un masque, qui permet de modifier localement la structure de la résine. Les zones irradiées de la résine sont alors ôtées, ce qui permet de découvrir les zones correspondantes de la surface métallique. Ces zones métalliques sont enfin attaquées dans un bain chimique (Ehrfeld et al., 2000). Les réacteurs étudiés ici ont été fabriqués par l'Institut des Microtechniques de Mayence (IMM).

2.2 Propriétés des plaques microstructurées

Les plaques qui composent les microréacteurs de cette étude sont des plaques métalliques carrées d'arête 4 cm et dont l'épaisseur totale varie entre 500 μm et 1 mm selon les cas. La Figure 1 présente une des plaques microstructurées (gauche). Les zones gris clair montrent les parties qui ont été irradiées puis attaquées chimiquement, alors que les zones gris foncé sont restées intactes. Les microcanaux parallèles et le système de distribution du fluide y sont visibles. Le verso de cette plaque est également maintenu intact.

En pratique, ces plaques sont constituées d'aluminium ou d'acier inoxydable. Elles sont percées dans chaque coin par des ouvertures de 2.5 mm de diamètre, qui serviront, après assemblage, à faire circuler les fluides dans l'empilement. L'union de toutes les plaques permettra de créer ainsi des tubes d'alimentation dans l'empilement. Le système de distribution du fluide depuis les tubes vers les canaux est ici composé d'une chambre d'entrée trapézoïdale et d'une chambre de sortie symétrique.

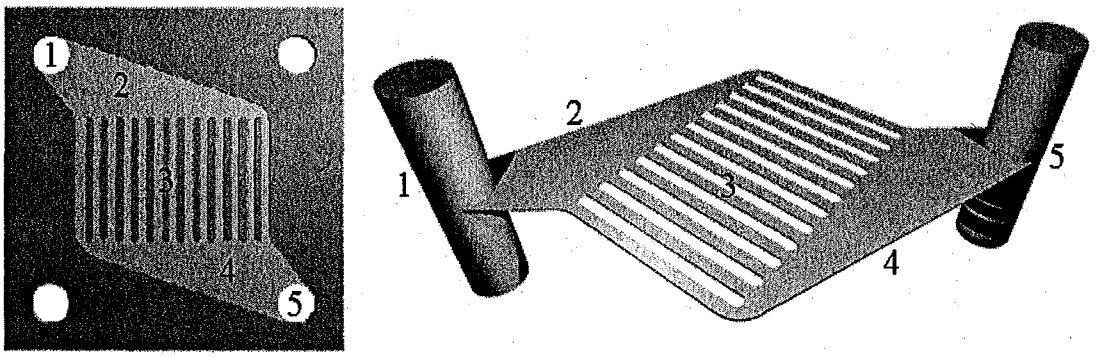


FIG. 1 – Représentation d'une plaque métallique microstructurée (gauche) et du volume dédié au fluide (droite) avec le tube d'entrée (1), la chambre d'entrée (2), les microcanaux (3), la chambre de sortie (4) et le tube de sortie (5).

La Figure 1 présente également le volume accessible au fluide dans une plaque après assemblage de l'empilement (droite). Cette représentation met en évidence la géométrie du tube d'entrée (1), de la chambre d'entrée (2), des microcanaux (3), de la chambre de sortie (4) et du tube de sortie (5), qui permettront de faire circuler le fluide dans l'ensemble de la structure.

Dimensions et Forme de canaux

Afin de creuser les canaux et les chambres dans les plaques métalliques, la méthode chimique a été préférée aux méthodes mécaniques, davantage susceptibles de les déformer et de créer des fuites. Avec cette méthode, il est possible de creuser des canaux de diamètre hydraulique de l'ordre de 100 μm. Pour notre étude, la dimension caractéristique des microcanaux se situe entre 200 et 500 μm selon les systèmes chimiques mis en œuvre. Selon les plaques, la longueur des canaux varie également, entre 7 et 20 mm.

Cependant, si la méthode chimique permet de réduire les problèmes de déformation mécanique des plaques, l'isotropie de l'attaque chimique présente l'inconvénient de créer des canaux de forme complexe. En effet, initialement considérée rectangulaire, la section droite des microcanaux s'est avérée au cours de l'étude assez différente. Après une coupe transversale des plaques, Schiel (2000) a montré que leur section droite était plus proche d'un demi cylindre. L'attaque chimique présente aussi la caractéristique de créer des parois très rugueuses. Cette rugosité induit alors une erreur systématique entre les dimensions nominales des microcanaux, déclarées par l'équipementier (IMM), et leurs dimensions réelles. Pour les canaux de dimensions nominales 300 * 240 μm, l'erreur peut atteindre 20 %. Ces imprécisions seront discutées au cours de l'étude expérimentale de la perte de charge et de la distribution des temps de séjour.

Pour l'étude des systèmes réactionnels décrits précédemment, il est nécessaire de déposer le catalyseur sur les parois des plaques. Afin d'assurer l'absence de réactions hétérogènes dans les chambres, le catalyseur sera exclusivement déposé dans les canaux des plaques. Les catalyseurs et les méthodes de dépôt utilisées seront décrites au paragraphe 3.4.

2.3 Empilement et coffrage

Une fois que les plaques métalliques ont été gravées, elles peuvent être empilées. Le nombre de plaques nécessaires est alors choisi en fonction du débit de réactif et de l'activité du catalyseur. L'intérêt d'un tel empilement réside également dans sa modularité en fonction de ces paramètres, puisque le nombre de plaques peut être modifié. En pratique, cet empilement est composé d'une alternance de plaques dédiées respectivement au passage du fluide réactionnel et à un fluide caloporteur. Le réacteur contient donc deux veines fluides complètement indépendantes. Dans notre cas, les deux types de plaques ont des géométries identiques.

La géométrie de ces veines fluides est complexe puisque chacune d'entre elles est constituée de plusieurs volumes, similaires à celui présenté à droite de la Figure 1, mais alimentés en parallèle par l'intermédiaire des tubes. Cette complexité met en évidence un des problèmes qui sera abordé dans l'étude hydrodynamique et qui concerne la distribution du fluide dans une telle structure.

Afin de réduire les possibilités de fuite, aussi bien entre les deux veines contenues dans le réacteur qu'avec le milieu ambiant, des joints en graphite sont ajoutés entre les plaques (Schenk et al., 2001). De plus, des plaques de coffrage en acier inoxydable ou en aluminium sont placées de part et d'autre de l'empilement. L'utilisation d'écrous permet de resserrer l'empilement et donc de comprimer les joints en graphite pour l'étanchéité du réacteur. Le réacteur après montage des plaques de coffrage est représenté sur la Figure 2. Ces plaques de coffrage servent également de support aux raccords standards utilisés pour connecter le réacteur au reste du montage expérimental.

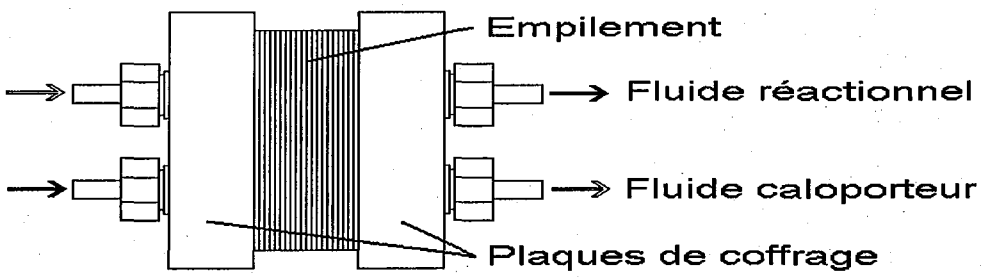


FIG. 2 – Allure du microréacteur après montage des plaques de coffrage et des raccords.

3 Plan de l'étude

La présentation des réacteurs microstructurés de cette étude fait ressortir différents problèmes, tels que la distribution du fluide entre les nombreux canaux ou l'influence

des plaques du coffrage sur la dynamique du réacteur. Ces points devront être étudiés successivement. Cependant, ils correspondent tous à un cas particulier de réacteur microstructuré, à savoir un empilement multiplatulaire. Afin d'extraire des règles générales de comportement de ces réacteurs, chacun de ces aspects devra être traité d'une part d'un point de vue fondamental et les résultats attenants pourront être extrapolés pour d'autres types de microréacteurs. Chaque aspect sera également traité dans le cas précis de ces réacteurs, afin de pouvoir confronter les simulations à des résultats expérimentaux.

Le premier chapitre de cette étude aborde les aspects liés à l'hydrodynamique. En régime permanent, l'étude de l'écoulement du gaz, c'est-à-dire la formation de boucles de recirculation et la distribution du fluide entre les nombreux canaux du réacteur, est menée à bien en comparant les résultats obtenus par un modèle simplifié de perte de charge et par des simulations fines de mécanique des fluides numérique. En régime transitoire, l'étude de la distribution des temps de séjour doit permettre, en confrontant un modèle simplifié à des résultats expérimentaux, de mettre en évidence les possibilités de l'opération périodique rapide.

Le second chapitre traite du comportement thermique du réacteur. D'une part, en régime permanent, l'influence de la conduction longitudinale de chaleur dans les parois du micro-échangeur, généralement négligée dans les macro-échangeurs, sur les champs de température doit être quantifiée. L'utilisation de simulations fines et d'approches systémiques peut de nouveau aider à représenter ce comportement. D'autre part, lorsque des variations de température sont imposées aux entrées des fluides, l'évolution transitoire des profils internes de température et de la température moyenne du réacteur doit également être caractérisée afin de faire ressortir l'inertie thermique du réacteur.

L'étude du transfert de matière en présence de réactions hétérogènes fait l'objet du troisième chapitre. Une description détaillée des coefficients de transfert de matière selon l'ordre de la réaction doit permettre de mettre en évidence l'apparition possible de limitations diffusionnelles, afin de quantifier la précision de la détermination expérimentale de paramètres cinétiques. De plus, la description des systèmes réactifs retenus pour cette étude et l'exploitation des résultats expérimentaux peut mettre en lumière des avantages et des inconvénients de l'utilisation des réacteurs microstructurés.

Enfin, un dernier chapitre propose une synthèse des phénomènes étudiés précédemment concernant des propriétés plus globales de ces réacteurs. La possibilité d'un gain énergétique par microstructuration des réacteurs, ainsi qu'un gain de sûreté des procédés y est notamment traitée. D'autre part, l'utilisation des réacteurs microstructurés en vue de la miniaturisation des procédés est présentée de façon générale puis une méthodologie est détaillée pour le dimensionnement de ces réacteurs.

Chapitre 1

Etude hydrodynamique

Que ce soit en vue d'une utilisation des réacteurs microstructurés en tant qu'instruments de laboratoire pour la mesure ou en tant qu'unités de réaction au sein d'un procédé, leur étude requiert tout d'abord de connaître leur hydrodynamique. Cet aspect peut être étudié soit localement, par la connaissance des champs de vitesse en tout point du volume fluide, soit globalement en considérant le réacteur comme une boîte noire et en ne s'intéressant qu'à la déformation d'un signal entre l'entrée et la sortie du réacteur.

La première moitié de ce chapitre, les paragraphes 1.1 à 1.4, constitue l'étude locale en régime permanent, c'est-à-dire la distribution des vitesses du fluide dans toute la structure. Ceci est réalisé grâce à la confrontation entre un modèle simplifié de perte de charge, donc une approche systémique, et des simulations fines de l'écoulement par mécanique des fluides numérique, donc une approche phénoménologique. Cette partie de l'étude a fait l'objet d'une publication (Commenge et al., 2002).

La fin du chapitre est dédiée à la distribution des temps de séjour (DTS) dans le réacteur multiplatulaire et constitue ainsi l'étude hydrodynamique globale en régime transitoire. Le transport de matière est ajouté au modèle simplifié de perte de charge présenté auparavant afin de modéliser la DTS du réacteur. La comparaison de ce modèle avec des mesures expérimentales permettra finalement d'évaluer les possibilités qu'offrent les microréacteurs pour une utilisation avec alimentation périodique.

1.1 Résultats bibliographiques

Avant de s'intéresser spécifiquement à l'écoulement dans les microréacteurs de cette étude, une revue bibliographique des différents aspects hydrodynamiques impliqués est présentée. Il est d'abord utile de vérifier la validité des équations usuelles de la mécanique des fluides lorsque des dimensions aussi faibles sont présentes, ainsi que les corrélations reliant la perte de charge dans une conduite aux propriétés géométriques de la conduite et physiques du fluide. Ainsi, les nombres de Reynolds de transition laminaire-turbulent et les facteurs de frottement seront décrits. Les profils de vitesse dans les conduites impliquées seront succinctement présentés. Enfin, l'étude globale du réacteur nécessitant de prendre en compte l'ensemble des canaux et du système d'alimentation, les problèmes de distribution d'un fluide dans un réseau de conduites seront abordés.

1.1.1 Régimes d'écoulement et effets de raréfaction

L'étude de l'écoulement des gaz dans des capillaires fait ressortir l'existence de régimes d'écoulement différents de l'écoulement usuel de type Poiseuille. Ces types d'écoulement sont susceptibles d'apparaître lorsque la dimension caractéristique de la conduite ou la pression du gaz est faible, ou lorsque la température est élevée. Ces comportements sont dus à des effets de raréfaction du gaz, lorsque les chocs intermoléculaires deviennent moins fréquents que les chocs entre les molécules et les parois. La théorie cinétique des gaz permet d'estimer la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs intermoléculaires successifs, dans un milieu sans paroi, en fonction des conditions opératoires et des propriétés moléculaires. Cette distance moyenne est le libre parcours moyen λ (Villermaux, 1993b) défini par :

$$\lambda = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}PA\,\sigma_m^2} \tag{1.1}$$

où R est la constante des gaz parfaits [J/mol/K], T la température absolue [K], P la pression [Pa], A le nombre d'Avogadro et σ_m le diamètre moléculaire [m]. Dans l'ensemble de l'étude, le système d'unités international sera systématiquement utilisé. Toutes les notations sont rassemblées par chapitre en Annexe E.

Le rapport du libre parcours moyen sur la dimension caractéristique d du canal permet de définir le nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \tag{1.2}$$

Ainsi les différents régimes d'écoulement et les effets de raréfaction du gaz dans les capillaires peuvent être définis en fonction du nombre de Knudsen. Ces régimes sont présentés dans le Tableau 1.1 (Piekos et Breuer, 1996).

TAB. 1.1 – Présentation des différents régimes d'écoulement susceptibles d'apparaître dans des microcanaux en fonction du nombre de Knudsen.

Nombre de Knudsen	Régime d'écoulement
$Kn < 0.01$	Ecoulement en fluide continu
$0.01 < Kn < 0.1$	Ecoulement glissant
$0.1 < Kn < 3$	Régime de transition
$Kn > 3$	Régime moléculaire

Les principaux régimes observés sont (Scheidegger, 1974 ; Carman, 1956) :

- Régime d'écoulement en fluide continu : lorsque le libre parcours moyen est beaucoup plus petit que la dimension caractéristique du capillaire ou du microcanal, le fluide peut être considéré comme un milieu continu. Les relations usuelles de la mécanique des fluides telles que les équations de Navier-Stokes sont applicables. Le principe d'adhérence, qui veut que la vitesse soit nulle à la paroi, est aussi valable.
- Régime d'écoulement glissant : expérimentalement, ce régime occasionne, pour une même perte de charge à travers le capillaire, un débit supérieur à celui obtenu en

régime de fluide continu. Un effet de glissement à la paroi contredit alors le principe d'adhérence, si bien que ce régime est modélisé en incluant une vitesse à la paroi.
- Régime moléculaire aussi dénommé "écoulement de Knudsen" : les chocs entre les molécules et les parois deviennent prépondérants par rapport aux chocs intermoléculaires. La viscosité n'intervient plus dans l'écoulement, qui s'apparente alors davantage à un phénomène de diffusion.

1.1.2 Frottement en microcanaux

Plusieurs études se sont intéressées à l'écoulement de gaz dans des microcanaux pour des applications en cryogénie ou en refroidissement de composants électroniques. Ces études ont pu considérer l'écoulement de gaz et de liquides, mais seuls les résultats en phase gazeuse seront détaillés ici. Le but général de ces études consiste à vérifier la validité des équations de transport usuelles par la mesure des coefficients de frottement en fonction du nombre de Reynolds dans les microcanaux. Certains font apparaître une variation du nombre de Reynolds de transition entre le régime laminaire et le régime turbulent en fonction de la dimension caractéristique, ainsi que des facteurs de frottement différents de la théorie.

Nombre de Reynolds de transition laminaire-turbulent

Wu et Little (1983) ont étudié l'écoulement d'argon et d'azote dans des canaux de profondeur minimale 28 μm creusés dans du silicium ou du verre. Ils observent que le nombre de Reynolds de transition entre le régime laminaire et le régime turbulent est inférieur à la valeur usuelle proche de 2000. Ainsi, ce nombre de Reynolds ne vaut que 350 pour les canaux en verre les plus fins, alors qu'il vaut 900 dans des canaux similaires qui ont subi un traitement thermique. Cette évolution est expliquée par l'état de surface des canaux. En effet, selon la méthode utilisée (abrasion avec de la poudre d'alumine ou attaque chimique) la surface des canaux présente une rugosité plus ou moins importante, jusqu'à 30 % du diamètre hydraulique des canaux et devient susceptible d'initier des phénomènes de turbulence.

Coefficients de frottement

Lorsque les dimensions caractéristiques permettent de considérer le fluide comme un milieu continu, c'est-à-dire lorsque le nombre de Knudsen est très faible, le facteur de frottement en conduite de section quelconque $\frac{f}{2}$ est défini par :

$$\frac{f}{2} = \frac{D_H}{4\rho u_m^2}\frac{\Delta P}{L} \tag{1.3}$$

où ρ est la masse volumique du fluide [kg/m^3], u_m la vitesse débitante du fluide [m/s] et D_H le diamètre hydraulique de la conduite, défini en fonction de la section droite S de la conduite [m^2] et de son périmètre mouillé P [m] tel que :

$$D_H = \frac{4S}{P} \tag{1.4}$$

Les équations de Navier-Stokes permettent de relier $\frac{f}{2}$ au nombre de Reynolds dans la conduite Re_c :

$$\frac{f}{2} = \frac{C_f}{Re_c} \tag{1.5}$$

où C_f est le coefficient de frottement et Re_c est défini à partir de la viscosité dynamique du fluide μ [Pa.s] tel que :

$$Re_c = \frac{\rho u_m D_H}{\mu} \tag{1.6}$$

Pour un écoulement laminaire établi, isotherme et incompressible, ce coefficient de frottement C_f est une constante qui ne dépend plus que de la géométrie de la conduite considérée. Ainsi, pour un canal circulaire, ce coefficient vaut 8.

Plusieurs études se sont intéressées aux coefficients de frottement en microconduites. Toutes font ressortir que les coefficients mesurés expérimentalement sont indépendants du nombre de Reynolds, comme le prévoit la théorie. Wu et Little (1983) rapportent des coefficients très supérieurs à ceux prévus par la théorie, mais cette observation peut être affectée par la forte rugosité des canaux considérés. La plupart des études mentionnent que les coefficients de frottement sont inférieurs à ceux prévus par les équations de Navier-Stokes. Ainsi, en tenant compte des effets de compressibilité, Yu et al. (1995) mesurent avec de l'azote dans des microtubes de diamètres 19.6 et 52.1 μm des coefficients de frottement valant 6.6 au lieu de 8, soit un écart de 17 % par rapport aux équations de Navier-Stokes. En étudiant des canaux d'épaisseur minimale de l'ordre de quelques microns, creusés dans du silicium, Pfahler et al. (1990) mesurent un coefficient de frottement valant 9.6 au lieu de la valeur attendue 11.3, soit un écart de 15 %.

Bien que ces études tiennent compte de la compressibilité du fluide ou de son accélération due à la perte de charge, elles ne vérifient pas que les équations de Navier-Stokes soient encore valables en calculant les nombres de Knudsen. Ainsi, en étudiant de l'azote à température et pression ambiantes dans un diamètre hydraulique de 9.5 μm, Pfahler et al. (1990) se situent à la limite de la validité des équations de Navier-Stokes avec un nombre de Knudsen proche de 0.01. De manière plus rigoureuse, Harley et al. (1995) confrontent des résultats expérimentaux obtenus avec de l'azote, de l'argon et de l'hélium dans des microcanaux de diamètre hydraulique compris entre 1 μm et 36 μm sur silicium aux résultats de simulations qui considèrent les effets de raréfaction présentés ci dessus. Lorsque les conditions d'un écoulement glissant aux parois sont intégrées dans le modèle, celui-ci est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Par contre, les mesures expérimentales sont mal représentées par les simulations si les équations de Navier-Stokes sont utilisées. Ce point peut être à l'origine des écarts observés dans les études décrites précédemment (Wu et Little, 1983 ; Pfahler et al., 1990 ; Yu et al., 1995). L'étude de Harley et al. (1995), qui s'affranchit aussi des effets de la rugosité, permet donc de montrer que les coefficients de frottement dans les microcanaux sont bien représentés par les équations de Navier-Stokes lorsque le fluide peut être considéré comme un milieu continu, ou par des modèles avec glissement à la paroi lorsque le nombre de Knudsen devient trop grand et que les effets de raréfaction doivent être pris en compte.

1.1.3 Profils de vitesses laminaires en conduites rectangulaires

Dans le microréacteur étudié ici, le fluide s'écoule dans des tubes de section circulaire ou dans des conduites de section rectangulaire. Le volume fluide est représenté sur la Figure 1. Le profil de vitesse dans ce type de géométrie est connu lorsque le fluide peut être considéré comme un milieu continu, que l'écoulement est établi, laminaire et incompressible (Shah et London, 1978).

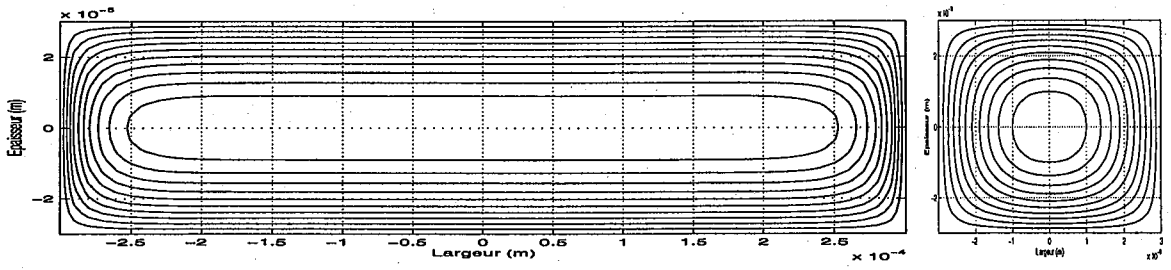


FIG. 1.1 – Représentation en coupe des contours iso-vitesse pour un écoulement laminaire dans une conduite de section rectangulaire (largeur : 3 mm ; épaisseur : 300 μm) et de section carrée (arête : 300 μm).

La Figure 1.1 présente les profils laminaires de vitesse dans deux conduites : l'une de section rectangulaire de largeur 3 mm et d'épaisseur 300 μm correspond à une chambre du réacteur et l'autre de section carrée d'arête 300 μm correspond plutôt à un microcanal. Ils sont schématisés ici par les contours iso-vitesse du profil de vitesse, normalisée par la vitesse maximale. Ces deux profils montrent comment celui-ci est imposé par la dimension caractéristique la plus faible, à savoir l'épaisseur de la conduite rectangulaire. En effet, le profil semble quasiment indépendant de la largeur sauf à proximité des parois latérales.

1.1.4 Systèmes de distribution

Comme le fait clairement apparaître la géométrie décrite au paragraphe 2, le réacteur multiplaque étudié ici contient un grand nombre de microcanaux parallèles. Ce type de géométrie est caractéristique des microréacteurs. En effet, chaque microcanal n'offre qu'un faible volume utile, d'où la nécessité d'en utiliser un grand nombre en parallèle pour traiter un débit souhaité. Cette stratégie de dimensionnement par duplication parallèle, dénommée "numbering-up", est souvent présentée par opposition au "scale-up" appliqué aux réacteurs conventionnels, pour lesquels le réacteur de laboratoire sert de base au dimensionnement du réacteur pilote, qui est ensuite extrapolé en réacteur industriel.

La structure parallèle des microréacteurs pose le problème crucial du système de distribution du fluide depuis l'entrée vers les microcanaux, ainsi que la collecte des effluents à la sortie des canaux. Ce système doit être dimensionné de façon à ne pas créer de différences entre les canaux. Il ne doit donc occasionner ni boucle de recirculation ni chemin préférentiel dans la structure.

Un système de distribution simple à fabriquer, mais peu modulaire, consiste à placer 2 grandes chambres en amont et en aval de l'ensemble des canaux. Ce système de distribution est semblable à celui utilisé pour les pots catalytiques (Zygourakis, 1989 ; Leclerc et

al., 1989). Pour ces réacteurs monolithiques, où le catalyseur est déposé dans les canaux en nid d'abeille d'un support en céramique extrudée ou de feuilles métalliques enroulées, la distribution entre les canaux du monolithe est assurée par un divergent en amont et un convergent en aval du monolithe. Les microréacteurs monolithiques présentent une géométrie similaire (Wiessmeier, 1997 ; Bier et al., 1993) et les mêmes problèmes de distribution sont susceptibles d'apparaître.

Dans le cas des pots catalytiques, de nombreuses études se sont intéressés à ces problèmes de distribution (Zygourakis, 1989 ; Leclerc et al., 1989) qui créent des différences de temps de passage dans les canaux. Ces maldistributions induisent alors des gradients radiaux de température et de concentration dans l'ensemble du monolithe, d'où des vitesses différentes de désactivation et d'empoisonnement, donc une mauvaise utilisation du pot catalytique. Zygourakis (1989) a ainsi pu mettre en évidence l'apparition de points chauds et la désactivation du catalyseur en utilisant des profils paraboliques ou annulaires de maldistribution des vitesses entre les canaux du monolithe. Leclerc et al. (1989) ont mesuré expérimentalement les vitesses dans un tel monolithe. Selon le diamètre des canaux, les vitesses dans les canaux du monolithe peuvent varier d'un facteur 2 en fonction de leur position. Des mesures de DTS globale ont aussi permis de montrer qu'une part non-négligeable du réacteur n'était pas accessible au fluide, de 15 à 30 %, donc que tout le catalyseur n'était pas utilisé.

Un microréacteur monolithique, comparable à un pot catalytique a été étudié expérimentalement, sans que les vitesses du fluide dans les canaux aient pu être mesurées et des simulations numériques de l'écoulement ont été réalisées pour étudier les problèmes de distribution (Wiessmeier, 1997 ; Walter et al., 1999). Alors que l'écoulement calculé est uniforme dans les canaux pour un nombre de Reynolds de 20, les différences de vitesse valent déjà 20 % lorsque le nombre de Reynolds vaut seulement 30. Cette différence fondamentale de la distribution est due à des boucles de recirculation annulaires qui se forment dans les grandes chambres d'alimentation. Les différences de vitesse ainsi créées engendrent une diminution de la conversion dans le réacteur et empêchent d'atteindre une conversion optimale.

Afin de résoudre les problèmes de maldistribution dans les pots catalytiques, il a été montré que l'ajout de diffuseurs dans le volume des chambres pouvait améliorer la distribution en guidant de façon plus uniforme le fluide vers les canaux. Dans le cas des réacteurs microstructurés, une autre géométrie de réacteurs est communément adoptée pour éviter la présence de vastes chambres de distribution : l'empilement multiplatulaire.

Les réacteurs de cette étude appartiennent à cette classe de réacteurs microstructurés. Leur principe et leur conception ont été décrits au paragraphe 2. Le fluide destiné à chaque canal est guidé par un système de subdivisions successives. En effet, le flux d'entrée est subdivisé successivement entre les plaques par l'intermédiaire des tubes d'alimentation, puis entre les canaux de chaque plaque grâce aux chambres, si bien qu'aucune grande chambre n'est présente dans le réacteur.

Ce problème de la distribution entre des canaux parallèles a souvent été abordé notamment pour l'étude des échangeurs de chaleur à plaques, des piles à combustible à oxyde solide ou systèmes de refroidissement pour composants électroniques. Deux grands types d'approche ont ainsi été considérés : l'approche phénoménologique qui consiste à résoudre numériquement les équations fondamentales de transport dans le volume fluide,

et une approche systémique plus abordable où des lois usuelles du Génie Chimique sont introduites.

Il est utile ici de présenter rapidement les deux principales géométries de systèmes de distribution. Il s'agit de la distribution en U, où le fluide entre et quitte le système à contre-courant, et la distribution en S (ou en Z), où le fluide entre et quitte le système à co-courant. Ces deux principaux systèmes sont schématisés sur la Figure 1.2.

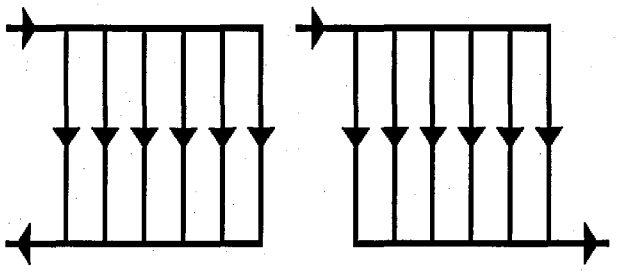


FIG. 1.2 – Représentation schématique des deux principaux systèmes de distribution d'un fluide entre des unités élémentaires disposées en parallèle : distribution en U (gauche) et distribution en S (droite).

Ainsi, plusieurs études concernent la simulation de la distribution d'un liquide en écoulement laminaire entre 8 canaux millimétriques de section rectangulaire disposés en S en utilisant la méthode des éléments finis (Choi et al., 1993a ; Choi et al., 1993b ; Kim et al., 1995). En alimentant le fluide via des chambres rectangulaires, elles montrent l'influence du nombre de Reynolds et l'apparition d'une maldistribution très importante lorsque l'inertie du fluide ne peut plus être complètement négligée. D'autre part, la comparaison de chambres rectangulaire, triangulaire ou trapézoïdale montre que la chambre triangulaire fournit la distribution la plus uniforme.

La seconde approche consiste à considérer le système comme un réseau de conduites, chacune d'entre elles imposant une résistance à l'écoulement. Pigford (1983), Bassiouny et Martin (1984a et 1984b) se sont intéressés aux profils de pression dans les tubes d'alimentation et de collecte, en négligeant l'influence de la perte de charge dans les canaux. Pour les deux types de distribution, ils montrent que les différences de vitesses sont directement fonction du rapport de diamètre du tube d'alimentation sur celui du tube de collecte.

Boersma et Sammes (1997) considèrent toutes les résistances à l'écoulement, dans les tubes, les canaux et au niveau des singularités. Ils en déduisent une expression analytique des maldistributions dans un système en U. Alors qu'un chemin préférentiel se forme à travers la première plaque, 25 % des plaques reçoivent moins que le débit moyen. Néanmoins, l'utilisation de sections constantes dans les tubes d'alimentation empêche d'utiliser directement leurs résultats dans l'étude des plaques où les chambres ont des géométries complexes. Enfin, Argyropoulos et al. (1999, 2000a et 2000b) étudient la distribution d'un écoulement diphasique entre les cellules d'une pile à combustible. Eux aussi mettent en évidence l'intérêt d'un système de distribution en S pour obtenir une meilleure distribution du fluide entre les cellules de la pile.

1.2 Conditions opératoires générales

Les réactions impliquées dans cette étude se produisent en phase gazeuse. Il est donc primordial dans un premier temps de vérifier la validité des équations de transport utilisées, en calculant le nombre de Knudsen Kn, présenté au paragraphe 1.1. Cette validité doit de plus être vérifiée sur l'ensemble du domaine des conditions opératoires.

Si l'on considère de l'azote, pour des températures inférieures à 900 K et des pressions supérieures à 1 bar, le libre parcours moyen λ maximal atteint vaut 0.21 μm. Afin que la phase gazeuse puisse être considérée comme un milieu fluide continu, le nombre de Knudsen Kn doit être inférieur à 0.01. Ceci implique que la dimension caractéristique minimale des microcanaux soit supérieure à 21 μm. En pratique, le diamètre minimal des canaux étudiés ici est supérieur à 100 μm, permettant donc d'appliquer les équations de Navier-Stokes ainsi que les équations usuelles de transport, sur l'ensemble du domaine de conditions opératoires. Le principe d'adhérence est donc aussi valable et une vitesse nulle à la paroi peut être imposée comme condition limite.

D'autre part, les débits gazeux utilisés étant relativement faibles, le régime d'écoulement est généralement laminaire. Pour un débit d'azote de 10 ml/s à 600 K et 1 bar, dans un réacteur contenant 10 plaques à 34 canaux de largeur 300 μm et de profondeur 300 μm, le nombre de Reynolds moyen dans les canaux vaut environ 5, d'où un régime laminaire. Pour ce même débit, le nombre de Reynolds dans les tubes d'entrée et de sortie est de l'ordre de 300. D'autre part, les sections passantes au niveau de l'ensemble des chambres étant plus grandes que celles des tubes, les vitesses débitantes y sont plus faibles. Les diamètres hydrauliques des chambres étant aussi inférieurs au diamètre des tubes, le nombre de Reynolds dans les chambres est inférieur à celui dans les tubes. Les valeurs des nombres de Reynolds dans les canaux et dans les tubes permettent donc d'affirmer que le régime est laminaire dans l'ensemble du réacteur. Cette conclusion reste valable pour des débits inférieurs à 50 ml/s, d'où l'hypothèse d'un écoulement en régime laminaire, qui sera systématiquement utilisée dans cette étude.

Par ailleurs, l'écoulement est supposé permanent et les effets d'entrée dans les différentes zones du réacteur sont négligées. Négliger les effets d'entrée signifie que la longueur d'établissement des profils hydrodynamiques L_{dev} est faible devant la longueur des canaux L_c. En régime laminaire, la longueur L_{dev} peut être reliée au diamètre hydraulique et au nombre de Reynolds comme (Midoux, 1993) :

$$L_{dev} = 0.05 Re_c D_{Hc} \tag{1.7}$$

Ainsi, dans le cas explicité ci-dessus, la longueur d'établissement dans les canaux est inférieure à leur diamètre hydraulique et est donc négligeable devant la longueur du canal. Cette hypothèse n'est, par contre, pas toujours valable dans les tubes.

Enfin, le gaz est considéré incompressible. Cette hypothèse ne devrait pas causer d'écarts importants car les vitesses dans les canaux sont inférieures à 10 m/s. Cette vitesse est en effet très faible devant la vitesse du son, qui vaut 290 m/s dans l'azote à 600 K et 1 bar.

L'ensemble des hypothèses explicitées ci-dessus seront utilisées dans l'ensemble de l'étude.

1.3 Distribution du fluide dans la structure

Dans notre étude, le système de distribution devrait permettre d'éviter les problèmes de recirculation ou de chemin préférentiels, qui se créent dans les réacteurs monolithiques. En effet, le flux d'entrée est subdivisé successivement entre les plaques par l'intermédiaire des tubes d'alimentation, puis entre les canaux de chaque plaque grâce aux chambres, si bien qu'aucune grande chambre n'est présente dans le réacteur.

1.3.1 Boucles de recirculation

Dans un tel système de distribution du fluide, les boucles de recirculation sont davantage susceptibles de se former plutôt dans les tubes et dans les chambres que dans les canaux. Afin de vérifier leur présence éventuelle, des simulations fines de l'écoulement ont été réalisées en utilisant la méthode des volumes finis, par l'intermédiaire du logiciel de mécanique des fluides numérique Fluent ®. Une description de cette méthode et de sa mise en œuvre est présentée en détail en annexe A.1.

En se restreignant à l'étude d'un écoulement incompressible de gaz en régime permanent sans transfert de chaleur, les équations qu'il est nécessaire de résoudre dans le volume fluide sont l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \tag{1.8}$$

et les équations de Navier-Stokes en régime laminaire sans gravité :

$$\vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} \tag{1.9}$$

Afin de résoudre ce système, les conditions aux limites considèrent le principe d'adhérence aux parois, dont la validité a été montrée au paragraphe 1.2, et un profil de vitesse de type piston sur la section de l'entrée du réacteur.

Le premier point étudié concerne l'écoulement dans les tubes et particulièrement l'intersection entre le tube d'entrée et l'entrée d'une plaque, ou entre le tube de sortie et la sortie d'une plaque. La Figure 1.3 présente une vue en coupe des trajectoires du fluide à l'intersection entre un tube d'entrée et l'entrée d'une chambre. Dans ce cas, le fluide entrant par le haut se distribue également entre la plaque et le prolongement du tube. Cette figure montre qu'aucune recirculation de grande importance ne se forme dans ce cas. Des simulations réalisées dans les tubes d'entrée et de sortie pour différentes vitesses du fluide et différents maillages n'ont jamais fait apparaître de recirculations à aucun endroit dans les tubes, ni de zones mortes dans l'écoulement.

De la même manière, l'écoulement dans les chambres d'entrée et de sortie des plaques a été simulé. La Figure 1.4 présente les lignes de courant dans la chambre d'entrée d'une plaque à 23 canaux. Aucune boucle de recirculation de taille significative n'apparaît dans une telle chambre. La Figure 1.5 présente le champ de pression dans la chambre d'entrée d'une plaque. Les courbes isobares apparaissent très régulières, même aux endroits où le fluide change brutalement de direction. L'étude des champs de vitesse, non représentés ici, montre qu'aucune recirculation ne se forme. Les mêmes résultats sont obtenus dans les chambres de sortie. Ainsi, ni recirculation ni volume mort n'ont été observés dans

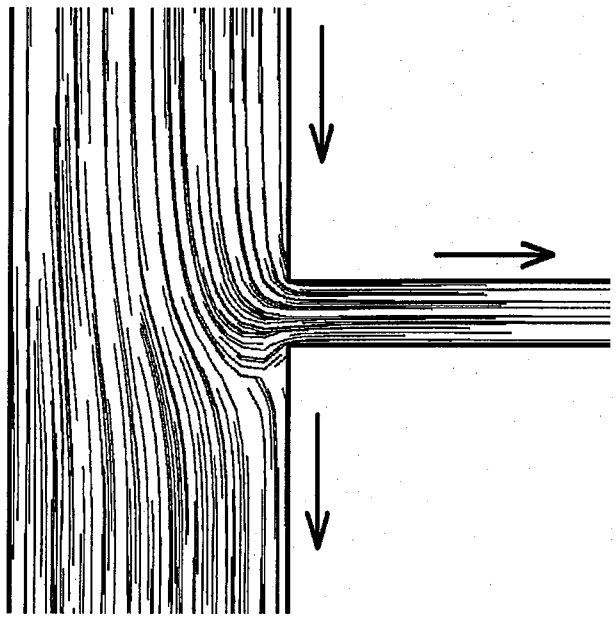


FIG. 1.3 – Visualisation en coupe des trajectoires du fluide à l'intersection entre un tube d'entrée et l'entrée d'une plaque.

les chambres, pas même aux sorties des canaux où les boucles sont aussi susceptibles de se former. Ceci a été observé pour toutes les vitesses et les maillages utilisés, dont la description est détaillée en annexe A.1. Ceci peut s'expliquer par la faible épaisseur du volume fluide dans les plaques qui empêche les boucles de se former dans la direction normale au plan des plaques.

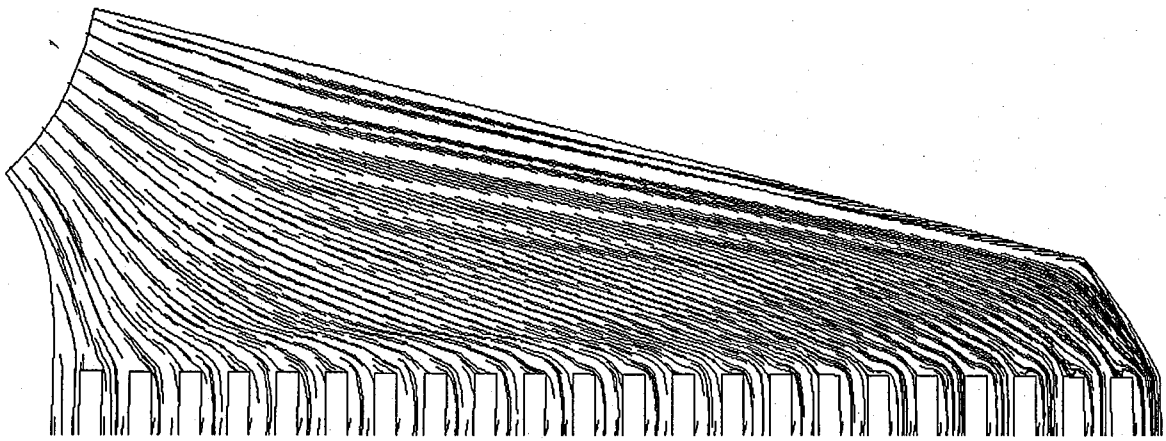


FIG. 1.4 – Visualisation des trajectoires du fluide dans la chambre d'entrée d'une plaque à 23 canaux.

1.3.2 Distribution du fluide entre les canaux

L'absence de recirculations et de volumes morts ayant pu être démontrée, les éventuelles différences de vitesses entre les canaux du réacteur sont une conséquence du champ de pression dans la veine fluide. Il est donc nécessaire de modéliser l'ensemble du réacteur pour accéder aux vitesses dans les canaux.

Bien que techniquement possible, une simulation complète de la géométrie complexe de ce réacteur nécessite de puissants moyens informatiques. Dans le cas d'un microréacteur contenant des centaines de canaux, un tel calcul requiert autant de volumes élémentaires que de canaux et chaque volume élémentaire doit être composé d'un grand nombre de mailles pour un calcul par la méthode des volumes finis. Le nombre de mailles minimal pour une telle géométrie se dénombre alors en centaines de milliers. Une seule simulation nécessiterait donc un temps de calcul et un espace mémoire considérables. De plus, pour chaque géométrie, chaque simulation doit être réalisée avec différents maillages afin de vérifier la possible influence du maillage sur les résultats obtenus.

Comme ce point de l'étude s'intéresse notamment à l'étude des paramètres géométriques sur la distribution des vitesses dans le réacteur, un grand nombre de géométries doit être testé. L'utilisation de la mécanique des fluides numérique (MFN) pour la simulation du réacteur complet n'est donc pas pratique. Cependant, la MFN peut être utilisée pour une partie du réacteur, comme un tube ou une plaque par exemple, comme ce fut le cas au paragraphe 1.3.1.

Afin de pallier cette difficulté tout en accédant à l'influence de la géométrie sur la distribution des vitesses dans les canaux, un modèle de perte de charge est développé, qui permet un calcul rapide des vitesses en fonction des paramètres géométriques. Les résultats de ce modèle seront comparés à des simulations de certaines parties du réacteur pour être validés.

Dans notre étude, le système de distribution est composé de deux systèmes imbriqués. Le fluide est distribué entre les plaques par l'intermédiaire des tubes. A l'intérieur de chaque plaque, il est distribué entre les canaux par les chambres. Le modèle simplifié de perte de charge sera d'abord présenté et détaillé pour la distribution entre les canaux d'une plaque avant d'être étendu à la distribution entre les plaques du réacteur.

Justification et principe du modèle simplifié

L'utilisation d'un modèle simplifié de perte de charge requiert que celui-ci représente correctement le champ de pression dans le réacteur. La Figure 1.5 présente le champ de pression obtenu par MFN dans la chambre d'entrée d'une plaque contenant 23 canaux de largeur 500 μm et d'épaisseur 500 μm. L'absence de boucles de recirculations induit un champ de pression très régulier, ce qui rend possible le développement du modèle simplifié. La même régularité a été observée dans les tubes d'entrée et de sortie.

Afin de rendre compte des champs de pression, le principe du modèle simplifié consiste tout d'abord à simplifier la géométrie du réacteur puis à subdiviser le volume fluide en zones, dont les frontières représentent les surfaces isobares de la Figure 1.5. En considérant chaque zone comme une portion de conduite, la veine fluide dans le réacteur devient alors un réseau résistif de conduites. L'écriture de bilans massiques aux nœuds de ce réseau et

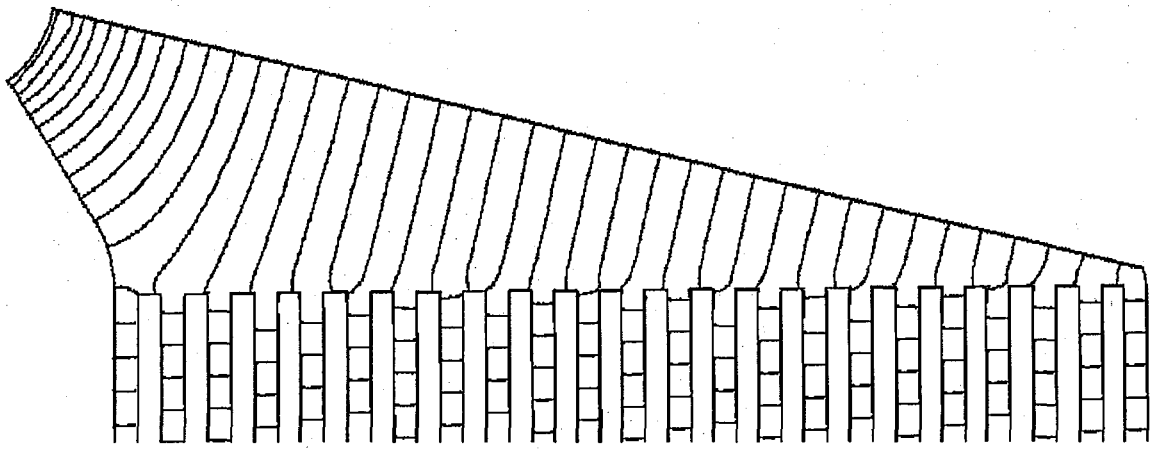


FIG. 1.5 – Visualisation du champ de pression calculé par mécanique des fluides numérique dans la chambre d'entrée d'une plaque contenant 23 canaux.

de bilans de perte de charge dans ses mailles fournit un système d'équations reliant les vitesses du fluide dans les zones, les propriétés du fluide et les paramètres géométriques. La résolution de ce système d'équations donne enfin accès aux vitesses dans toutes les zones du réseau donc dans les canaux du réacteur.

Simplification de la géométrie du réacteur

Il convient en premier lieu de transformer la veine fluide en un réseau de conduites. Les tubes d'entrée et de sortie sont simplement découpés en portions de tubes. Les frontières de ces portions, c'est-à-dire leurs sections d'entrée et de sortie, sont situées à la hauteur des entrées des plaques.

Le point délicat de cette simplification concerne les chambres d'entrée et de sortie des plaques en raison de leur forme trapézoïdale. Celles-ci étant symétriques, la même démarche est appliquée aux deux chambres. Ainsi, pour une plaque contenant N_c canaux, les chambres sont divisées en N_c zones comme indiqué sur la Figure 1.6. Chaque zone est orientée perpendiculairement à la bissectrice de l'angle de la chambre, dont l'origine se situe dans le tube d'entrée ou de sortie lui correspondant. Les zones sont également espacées le long de la chambre et ont donc toutes la même longueur L_e. Comme les positions des zones le long de la chambre diffèrent, la largeur W_i de chaque zone i varie en fonction de sa position.

Il est utile ici de préciser que ce découpage n'est pas unique. Le choix de se baser sur la bissectrice a été retenu car il semble physiquement judicieux au vu du champ de pression à l'entrée de la chambre. Les frontières des zones auraient tout aussi bien pu être définies orthogonales au mur du fond de la chambre.

La comparaison des Figures 1.5 et 1.6 montre comment le modèle simplifié représente les surfaces isobares du champ de pression dans les chambres et permet de définir les boucles du réseau. Ainsi, les zones i et $i+1$ de la chambre d'entrée, les zones N_c+1-i et N_c-1 de la chambre de sortie et les canaux i et $i+1$ forment une des boucles du réseau sur la Figure 1.6. Une des hypothèses du modèle simplifié considère que les sections de

sortie de chaque zone sont supposées correspondre à la même pression. Par exemple, la zone i de la chambre d'entrée possède deux sorties : l'une conduit le fluide vers la zone $i+1$ de cette même chambre alors que l'autre fait entrer le fluide dans le canal i. Ces deux surfaces correspondent à des pressions égales. Ceci implique que les boucles du modèle simplifié, tel qu'il est représenté sur la Figure 1.7 n'impliquent que 4 pertes de charge correspondant aux zones $i+1$ de la chambre d'entrée, N_c+1-i de la chambre de sortie et aux canaux i et $i+1$.

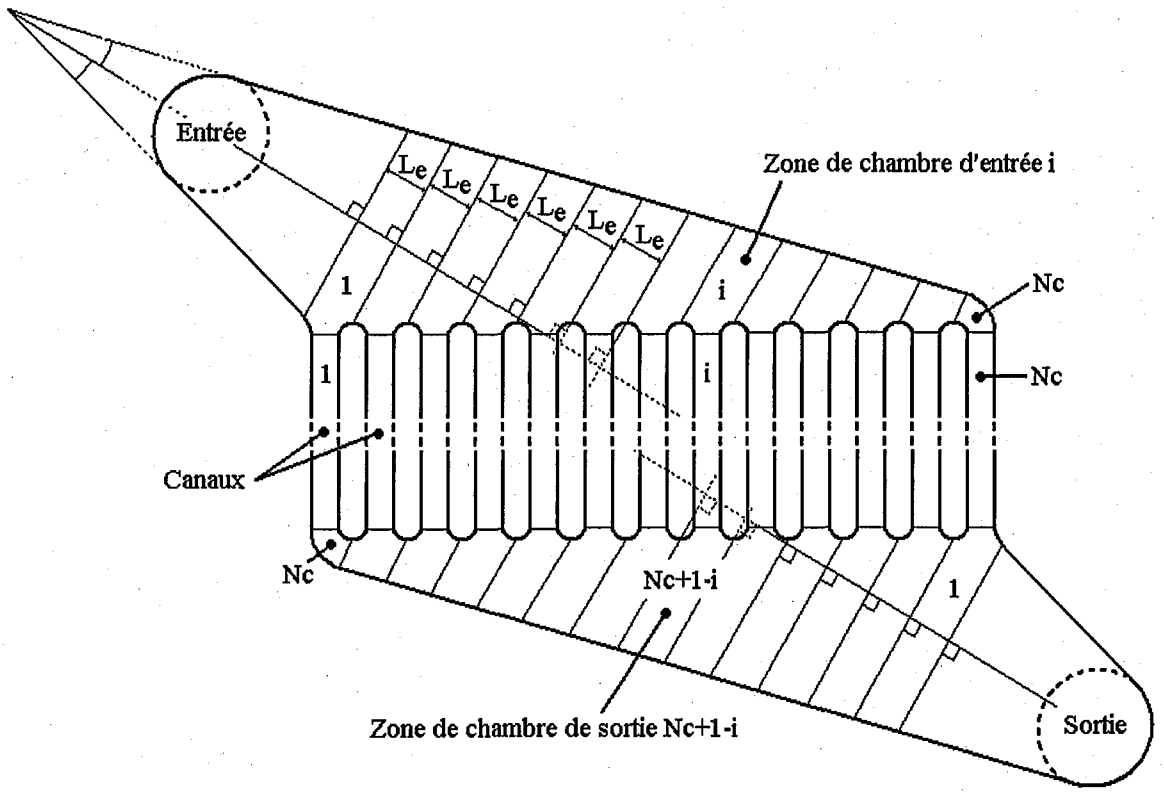


FIG. 1.6 – Description de la méthode de simplification de la géométrie d'une plaque contenant N_c canaux.

Une fois que les largeurs W_i des N_c zones sont connues, le modèle simplifié peut être construit selon le principe schématisé sur la Figure 1.7. Chaque zone décrite précédemment est considérée comme une portion de conduite de section droite rectangulaire, à travers laquelle la perte de charge peut être reliée à la vitesse débitante du fluide. Cette figure présente donc le réseau de conduites d'épaisseur uniforme au sein duquel les bilans de matière et de perte de charge vont permettre d'atteindre les vitesses du fluide.

Equations régissant la distribution dans une plaque

La perte de charge linéique due au frottement à travers une conduite de section rectangulaire (Midoux, 1993) de longueur L, de largeur w et d'épaisseur e est égale à :

$$\Delta P_f = 32\lambda_{nc}\frac{\mu L u_m}{D_H^2} \tag{1.10}$$

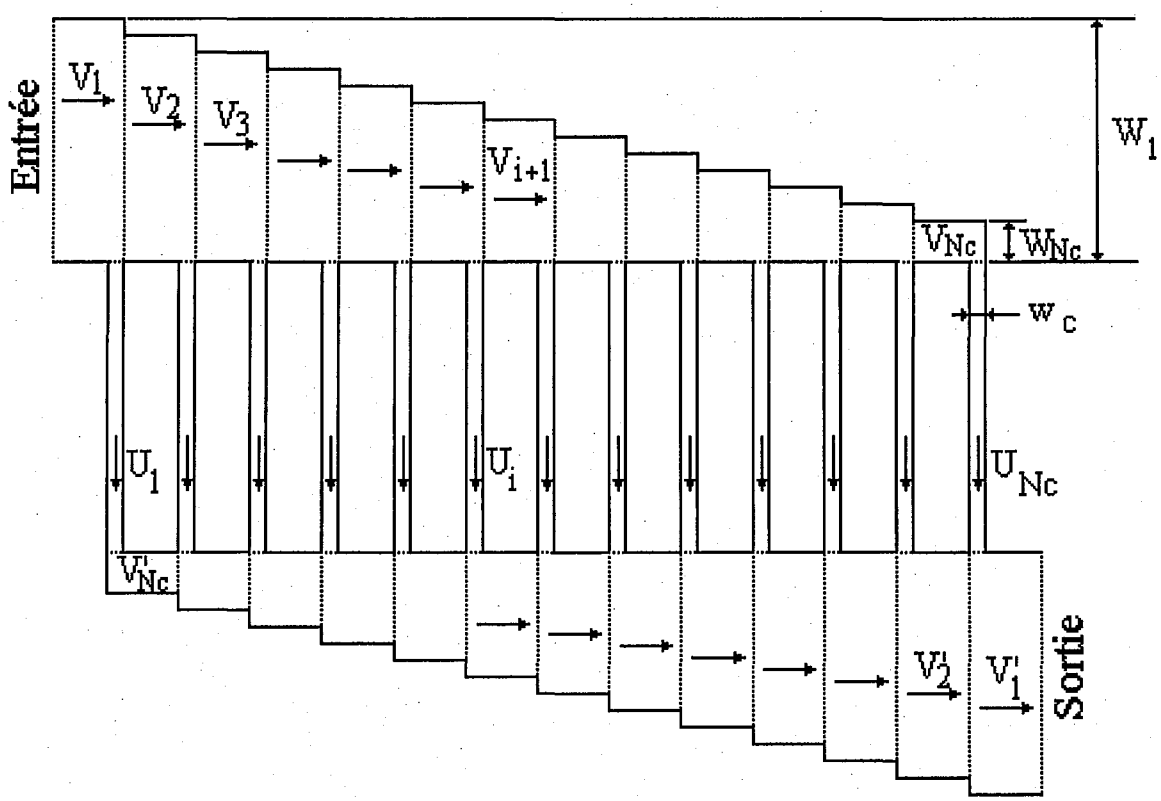


FIG. 1.7 – Représentation schématique du modèle simplifié pour la distribution des vitesses entre les canaux d'une plaque contenant N_c canaux.

où λ_{nc} est le coefficient de non-circularité pour une conduite de section droite rectangulaire, défini comme :

$$\lambda_{nc} = \frac{\frac{3}{2}}{\left((1-0.351\frac{e}{w})(1+\frac{e}{w})\right)^2} \quad \text{lorsque } 0 \leq \frac{e}{w} \leq 1 \tag{1.11}$$

Lorsque $\frac{e}{w} > 1$, λ_{nc} est obtenu en remplaçant $\frac{e}{w}$ par $\frac{w}{e}$ dans l'équation (1.11). Par conséquent, la forme générale de l'équation (1.11) devient pour toutes les valeurs de $\frac{e}{w}$:

$$\Delta P_f = 12 \frac{\mu L u_m}{\left[\min(e,w)\ .\ \left(1 - 0.351\ \min\left(\frac{w}{e}, \frac{e}{w}\right)\right)\right]^2} \tag{1.12}$$

Pour faciliter la lisibilité des équations suivantes, le système complet d'équations est présenté ici pour un rapport $\frac{e}{w}$ inférieur à 1. Les résultats présentés ultérieurement ont bien sûr été obtenus en travaillant avec l'équation générale (1.12).

Pour calculer les vitesses du fluide dans le réseau de conduites, le bilan de perte de charge dans chaque maille doit être écrit, en considérant deux canaux adjacents et les zones correspondantes dans les chambres d'entrée et de sortie. Considérons maintenant les canaux i et $i+1$, la zone d'entrée $i+1$ et la zone de sortie N_c+1-i. La perte de charge du fluide s'écoulant à travers le canal i et la zone de sortie N_c+1-i est égale à celle du fluide s'écoulant à travers le canal $i+1$ et la zone d'entrée $i+1$, ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned} &\Delta P_{canal\ i} + \Delta P_{zone\ de\ sortie\ N_c+1-i} \\ &= \Delta P_{zone\ d'entree\ i+1} + \Delta P_{canal\ i+1} \quad \text{avec } 1 \leq i \leq N_c - 1 \end{aligned} \tag{1.13}$$

En introduisant l'équation (1.12), il vient :

$$\begin{aligned} &\frac{\mu L_c U_i}{(1-0.351\frac{e}{W_c})^2} + \frac{\mu L_e V'_{N_c+1-i}}{(1-0.351\frac{e}{W_{N_c+1-i}})^2} \\ &= \frac{\mu L_c U_{i+1}}{(1-0.351\frac{e}{W_c})^2} + \frac{\mu L_e V_{i+1}}{(1-0.351\frac{e}{W_{i+1}})^2} \end{aligned} \tag{1.14}$$

En négligeant les variations de viscosité dynamique, un bilan de matière permet d'exprimer la vitesse dans le canal i, U_i, en fonction de la vitesse dans les zones d'entrée i et $i+1$, respectivement V_i et V_{i+1}, ainsi que la vitesse V'_{N_c+1-i} en fonction de V_1 et V_{i+1} :

$$U_i = \frac{W_i V_i - W_{i+1} V_{i+1}}{W_c} \qquad \text{et} \qquad V'_{N_c+1-i} = \frac{W_1 V_1 - W_{i+1} V_{i+1}}{W_{N_c+1-i}} \tag{1.15}$$

La substitution de ces bilans de matière dans les $N_c - 1$ bilans de perte de charge donne le système suivant :

Pour $2 < i < N_c - 2$

$$\begin{aligned} &-V_1 \frac{W_1 L_e}{W_{N_c+1-i}(1-0.351\frac{e}{W_{N_c+1-i}})^2} = V_i\left(\frac{W_i L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2}\right) + V_{i+2}\frac{W_{i+2}L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2} \\ &+V_{i+1}\left(-2\frac{W_{i+1}L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2} - \frac{W_{i+1}L_e}{W_{N_c+1-i}(1-0.351\frac{e}{W_{N_c+1-i}})^2} - \frac{L_e}{(1-0.351\frac{e}{W_{i+1}})^2}\right) \end{aligned} \tag{1.16}$$

Pour $i = 1$

$$\begin{aligned}
&-V_1 \frac{W_1 L_e}{W_{N_c}(1-0.351\frac{e}{W_{N_c}})^2} - V_1\left(\frac{W_1 L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2}\right) = V_3 \frac{W_3 L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2} \\
&+V_2\left(-2\frac{W_2 L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2}\right. \\
&\left.-\frac{W_2 L_e}{W_{N_c}(1-0.351\frac{e}{W_{N_c}})^2} - \frac{L_e}{(1-0.351\frac{e}{W_2})^2}\right)
\end{aligned} \tag{1.17}$$

Pour $i = Nc - 1$

$$\begin{aligned}
&-V_1 \frac{W_1 L_e}{W_2(1-0.351\frac{e}{W_2})^2} = V_{N_c-1}\left(\frac{W_{N_c-1} L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2}\right) \\
&+V_{N_c}\left(-2\frac{W_{N_c} L_c}{W_c(1-0.351\frac{e}{W_c})^2} - \frac{W_{N_c} L_e}{W_2(1-0.351\frac{e}{W_2})^2} - \frac{L_e}{(1-0.351\frac{e}{W_{N_c}})^2}\right)
\end{aligned} \tag{1.18}$$

Les paramètres adimensionnels suivants sont alors introduits :

$$V_i^+ = \frac{V_i}{V_1} \ , \ W_i^+ = \frac{W_i}{e} \ , \ L^+ = \frac{L_c}{L_e} \ \text{ et } W_c^+ = \frac{W_c}{e} \tag{1.19}$$

Le système d'équations (1.16) à (1.18) peut alors s'écrire sous forme matricielle $AX = B$, où X est un vecteur composé des $N_c - 1$ vitesses adimensionnelles dans les zones d'entrée V_2 à V_{N_c}, et A est une matrice carrée tridiagonale définie par ses coefficients :

$$\begin{aligned}
A(i,i) &= -2\frac{W_{i+1}^+ L^+}{W_c^+(1-0.351\frac{1}{W_c^+})^2} - \frac{W_{i+1}^+}{W_{N_c+1-i}^+(1-0.351\frac{1}{W_{N_c+1-i}^+})^2} - \frac{1}{(1-0.351\frac{1}{W_{i+1}^+})^2} \\
A(i,i-1) &= \frac{W_i^+ L^+}{W_c^+(1-0.351\frac{1}{W_c^+})^2} \\
A(i,i+1) &= \frac{W_{i+2}^+ L^+}{W_c^+(1-0.351\frac{1}{W_c^+})^2}
\end{aligned} \tag{1.20}$$

et B est défini par :

$$\begin{aligned}
B(1) &= -\frac{W_1^+}{W_{N_c}^+(1-0.351\frac{1}{W_{N_c}^+})^2} - \frac{W_1 L^+}{W_c^+(1-0.351\frac{1}{W_c^+})^2} \\
B(i) &= -\frac{W_1^+}{W_{N_c+1-i}^+(1-0.351\frac{1}{W_{N_c+1-i}^+})^2} \quad \text{pour } 2 \leq i \leq N_c - 2
\end{aligned} \tag{1.21}$$

La résolution de ce système linéaire d'équations donne donc X, c'est-à-dire les vitesses dans la chambre d'entrée. Il est alors facile d'obtenir les vitesses dans les canaux de la plaque en utilisant les bilans de matière. La distribution adimensionnelle des vitesses, normalisée par la vitesse moyenne U_m à travers les canaux, ne dépend alors que du nombre de canaux N_c et de $N_c + 2$ rapports géométriques adimensionnels :

$$W_i^+ = \frac{W_i}{e} \ , \ L^+ = \frac{L_c}{L_e} \ \text{ et } \ W_c^+ = \frac{W_c}{e} \tag{1.22}$$

où W_i^+ est le rapport de la largeur d'une zone sur son épaisseur, L^+ est le rapport de la longueur des canaux sur la longueur des zones des chambres et W_c^+ est le rapport de la largeur d'un canal sur son épaisseur.

La distribution adimensionnelle des vitesses entre les canaux d'une plaque ne dépend pas du débit puisque la perte de charge considérée ici est uniquement due au frottement contre les parois en régime laminaire, induisant une dépendance linéaire vis-à-vis du débit de fluide entrant dans la plaque. Si des pertes de charge supplémentaires dues à des singularités, telles que la variation du diamètre entre conduites consécutives ou les intersections entre chambres et canaux, des effets non linéaires apparaissent et la distribution dépend du débit. Ces effets supplémentaires ont une importance secondaire dans les conditions de cette étude et peuvent être négligés dans le modèle simplifié. La prise en compte de telles singularités et leur influence seront discutées au paragraphe 1.3.7.

1.3.3 Résultats du modèle simplifié et des calculs par MFN

Le développement du modèle simplifié permet donc de calculer la vitesse débitante du fluide dans les canaux d'une plaque. Ces vitesses peuvent alors être comparées aux résultats des simulations réalisées par l'application de la méthode des volumes finis décrite au paragraphe 1.3.1. Pour valider la comparaison des deux méthodes, trois géométries particulières de chambres ont été retenues et sont décrites dans le Tableau 1.2. Les géométries des chambres ne sont pas décrites en détail car toutes les largeurs des zones W_i seraient alors nécessaires. Néanmoins, ces trois géométries sont semblables à celle présentée sur la Figure 1.6, c'est-à-dire avec des largeurs décroissant régulièrement. La largeur adimensionnelle de la première zone W_1^+ est tout de même indiquée dans le tableau 1.2.

TAB. 1.2 – Paramètres géométriques des plaques étudiées.

Nombre de canaux par plaque	13	23	34
Largeur d'un canal (μm)	500	500	300
Profondeur d'un canal (μm)	100	500	240
Longueur d'un canal (mm)	8	20	20
L^+	9.5	25.5	38.6
W_c^+	5	1	1
W_1^+	45	11	18

Dans chacune de ces géométries, la distribution du fluide est calculée par le modèle simplifié et par la méthode des volumes finis. La Figure 1.8 présente la distribution des vitesses entre les canaux d'une plaque avec 23 canaux, calculée avec le modèle simplifié (gauche) et la méthode des volumes finis (droite). Les vitesses sont normalisées par la vitesse moyenne à travers les canaux. Les vitesses moyennes obtenues par les deux méthodes diffèrent de moins de 1 %, ce qui permet de valider a posteriori les bilans de matière. Lors des simulations par MFN, il a aussi été vérifié que le maillage n'avait pas d'influence significative sur les résultats obtenus, en augmentant le nombre de mailles du maillage structuré de 20000 à 50000 mailles.

Les distributions de vitesse calculées par ces deux méthodes sont très semblables et semblent symétriques. Bien qu'il n'ait pas pu être démontré à partir des équations du modèle simplifié, ce résultat était attendu, car les plaques possèdent une symétrie centrale. Alors que la distribution du modèle simplifié est toujours exactement symétrique, la

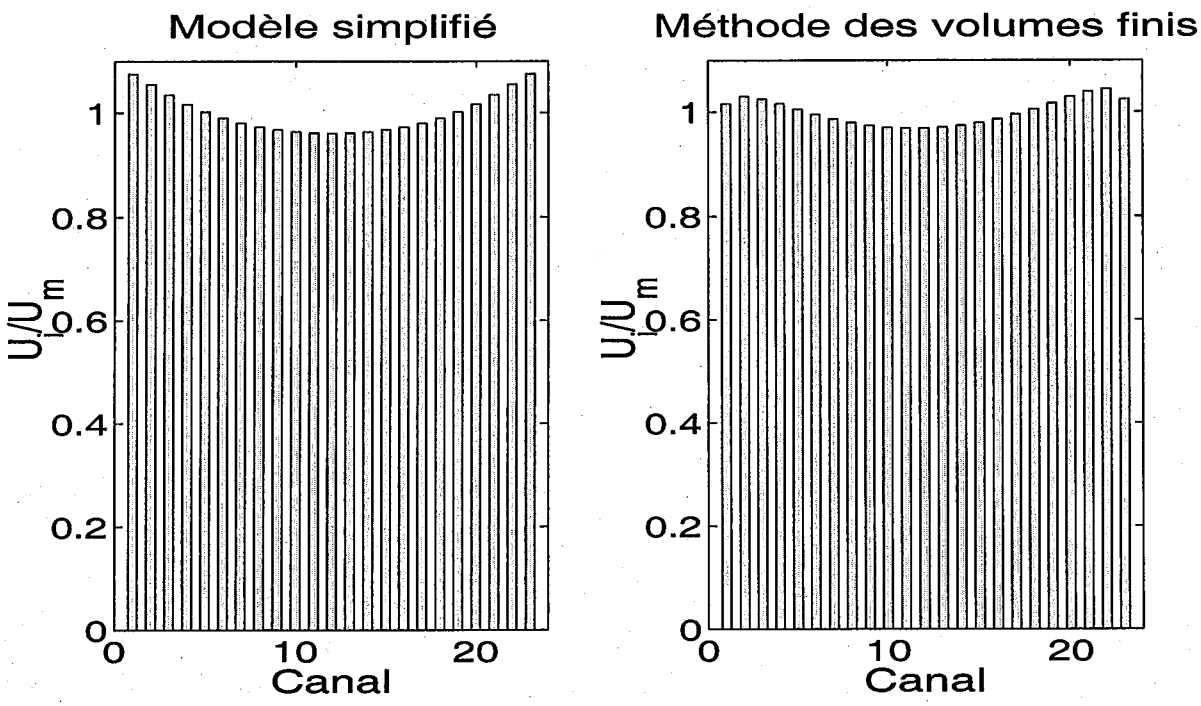


FIG. 1.8 – Distribution normalisée de vitesses dans une plaque contenant 23 canaux, calculée par le modèle simplifié (gauche) et par la méthode des volumes finis (droite).

distribution calculée par MFN présente une légère asymétrie qui augmente avec le débit d'entrée dans la plaque. Ceci s'explique par l'augmentation de l'inertie de l'écoulement.

Dans le cas de la plaque correspondant à la Figure 1.8, la distribution de vitesse obtenue est convexe, avec une vitesse minimale dans le canal central et des vitesses maximales dans les canaux latéraux. La forme de la distribution dépend fortement de la géométrie des chambres d'entrée et de sortie. Afin de s'en rendre compte, le Tableau 1.3 présente l'allure de la distribution en fonction de la largeur de la dernière zone d'entrée W_{20}^+ pour une plaque avec des chambres linéaires et 20 canaux. La géométrie des canaux non-représentés sur la figure est telle que : $L^+ = 50$ et $W_c^+ = 1$, soit des canaux carrés. Alors qu'un minimum de vitesse apparaît dans le canal central lorsque $W_{20}^+ = 10$, la distribution devient concave et un maximum apparaît lorsque $W_{20}^+ = 0.5$. Cette inversion de concavité suggère l'existence d'une géométrie intermédiaire donnant lieu à une distribution uniforme de vitesse entre les canaux, ce qui semble être le cas lorsque $W_{20}^+ = 1.6$. Cette remarque donnera lieu à l'optimisation de la géométrie des chambres au paragraphe 1.3.5.

Afin de comparer la qualité des distributions de vitesse pour différentes géométries, la différence maximale de vitesse normalisée est introduite et définie telle que :

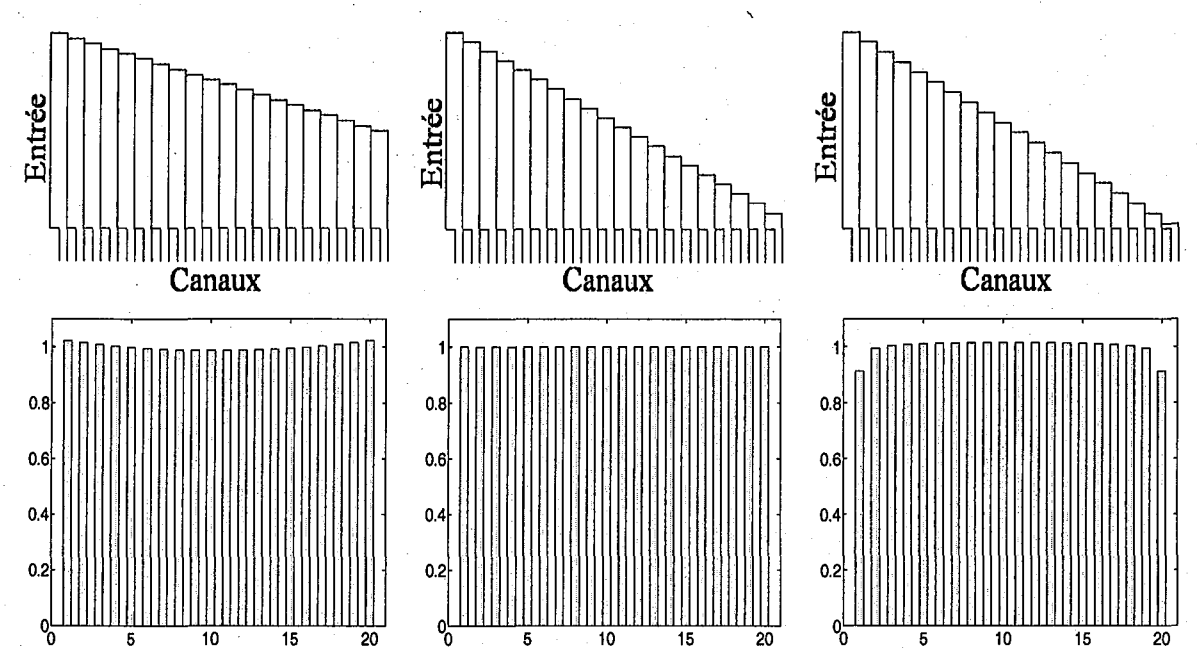
$$\Delta U_{\%} = 100.\frac{max(U_i) - min(U_i)}{moy(U_i)} \tag{1.23}$$

dont la valeur est positive ou nulle, une valeur nulle indiquant une distribution uniforme de vitesse.

Le tableau 1.4 présente la différence maximale de vitesse normalisée $\Delta U_{\%}$ calculée par

TAB. 1.3 – Distributions de vitesse normalisée calculées avec le modèle simplifié de perte de charge pour trois plaques avec des chambres linéaires, 20 canaux, $L^+ = 50$, $W_c^+ = 1$ et différentes valeurs de W_{20}^+.

(a) $W_{20}^+ = 10$	(b) $W_{20}^+ = 1.6$	(c) $W_{20}^+ = 0.5$



les deux méthodes pour les géométries décrites dans le Tableau 1.2. Les valeurs obtenues sont très proches pour les deux modèles. Celles obtenues avec le modèle simplifié varient entre 10.9 % et 13.9 % et sont toujours légèrement supérieures à celles de la méthode des volumes finis. Cette différence peut être observée sur la Figure 1.8 et constitue le principal écart entre les modèles. En effet, les vitesses calculées par MFN dans le premier et le dernier canal de la plaque sont inférieures à celles calculées dans le deuxième et l'avant-dernier canal, ce qui réduit la différence maximale de vitesse par rapport au modèle simplifié. La raison de cet effet réside dans l'influence des murs latéraux qui induisent des gradients de vitesse sur une largeur caractéristique de l'ordre de l'épaisseur de la veine (cf. Figure 1.1). Ces gradients de vitesse et plus généralement le profil de vitesse laminaire, ne sont pas pris en compte dans le modèle simplifié.

TAB. 1.4 – Difference maximale de vitesse pour les géométries décrites.

	Différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$	
Nombre de canaux	Modèle simplifié	Méthode des volumes finis
13	13.9 %	10.5 %
23	11.4 %	7.6 %
34	10.9 %	7.9 %

Une caractéristique importante du modèle simplifié, qui découle du système d'équa-

tions, est la linéarité entre la perte de charge et la vitesse, due au régime laminaire. Par conséquent, la distribution entre les canaux est strictement indépendante du débit à travers la plaque. Les résultats obtenus avec la méthode des volumes finis confirment cette observation et ne présentent qu'une faible influence du débit sur la distribution. En effet, une augmentation de moins de 1 % de la différence maximale de vitesses $\Delta U_{\%}$ est observée pour une multiplication du débit par un facteur 10.

A l'exception de l'effet des murs latéraux décrit précédemment, la comparaison des résultats du modèle simplifié de perte de charge et de la méthode des volumes finis fait ressortir un bon accord pour toutes les géométries étudiées.

1.3.4 Influence des paramètres géométriques sur la distribution entre les canaux

Dans le cas du modèle simplifié, qui se base sur l'écoulement laminaire, isotherme et incompressible dans des conduites rectangulaires, seuls des paramètres géométriques apparaissent dans les équations régissant la distribution entre les canaux de la microstructure. Ces paramètres sont les N_c largeurs adimensionnelles des zones des chambres W_i^+, le rapport L^+ de la longueur de canal sur la longueur des zones de chambre, le rapport W_c^+ de la largeur d'un canal sur son épaisseur et le nombre de canaux N_c. Le nombre total de paramètres est donc égal à $N_c + 3$. Quelques caractéristiques qualitatives de la dépendance de la différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ vis-à-vis de la longueur et de la largeur des canaux sont présentées ci-dessous.

Influence de la longueur des canaux

Au vu des paramètres adimensionnels décrits précédemment, la longueur des canaux apparaît dans le rapport L^+. Ainsi, pour un jeu de paramètres N_c, W_i^+ et W_c^+ donné, la différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ est quasiment proportionnelle à l'inverse du rapport L^+. Afin de visualiser ce paramètre, le Tableau 1.5 présente trois géométries de plaques correspondant à des facteurs L^+ différents. Cette variation n'est a posteriori pas surprenante car la distribution entre les canaux est une conséquence du bilan de perte de charge entre les canaux et les zones des chambres. Comme le montre l'équation (1.13), la différence de vitesse entre deux canaux adjacents dépend de la perte de charge à travers les canaux et à travers les zones de chambres correspondantes. Comme des vitesses égales dans des canaux adjacents ne peuvent être atteintes que si les pertes de charge à travers ces canaux sont égales, une contribution plus importante de la perte de charge dans les canaux par rapport à celle dans les chambres, ce qui correspond à un facteur L^+ élevé, induit une distribution de vitesse plus uniforme.

A partir d'une valeur de référence $\Delta U_{\%,\ ref}$, calculée pour une longueur de référence L^+_{ref}, la différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ pour toute longueur L^+ peut être estimée de la façon suivante :

$$\Delta U_{\%} = \Delta U_{\%,\ ref} \frac{L^+_{ref}}{L^+}(1 - \epsilon) \tag{1.24}$$

où ϵ représente un facteur correctif.

La Figure 1.9 présente l'évolution du facteur correctif ϵ en fonction du rapport $\frac{L^+}{L^+_{ref}}$ pour les trois géométries du Tableau 1.2 et une valeur de référence $L^+_{ref} = 50$. La figure est tracée pour des valeurs de L^+ variant entre 5 et 500, d'où un rapport $\frac{L^+}{L^+_{ref}}$ variant entre 0.1 et 10. Le facteur correctif ϵ, qui décrit l'écart par rapport à la variation inversement proportionnelle entre $\Delta U_{\%}$ et L^+, décroît légèrement lorsque $\frac{L^+}{L^+_{ref}}$ augmente.

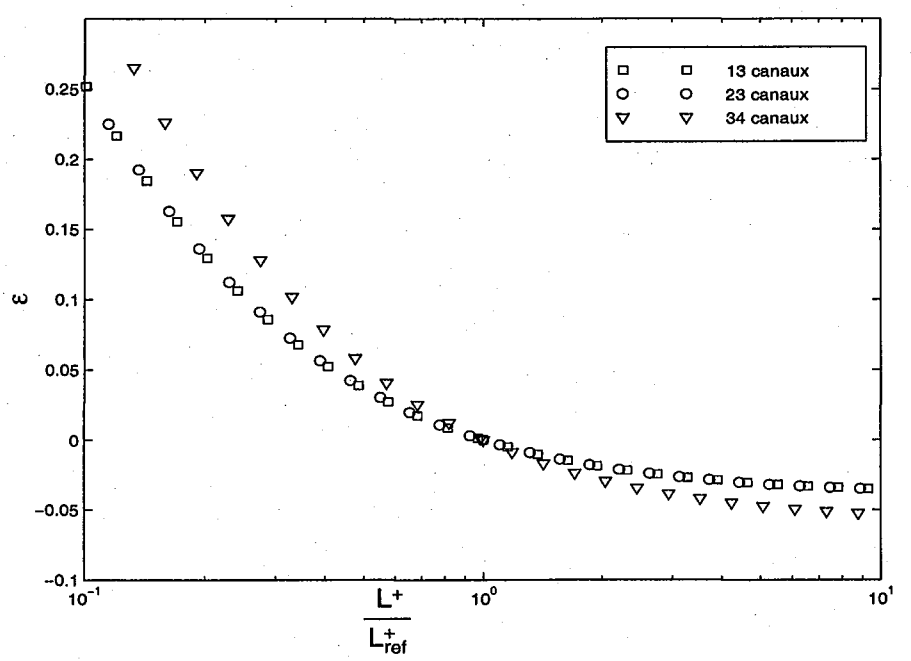


FIG. 1.9 – Evolution du facteur correctif ϵ (équation (1.24)) en fonction du rapport $\frac{L^+}{L^+_{ref}}$ pour $L^+_{ref} = 50$ pour les trois géométries de plaque présentées dans le Tableau 1.2.

Influence de la largeur des canaux

La largeur des canaux W_c apparaissant dans la largeur adimensionnelle W_c^+, la variation de ce paramètre, tout autre paramètre géométrique étant maintenu constant, donne accès à l'influence de la largeur des canaux. Le Tableau 1.6 présente trois sections droites de canaux différentes obtenues en modifiant la largeur adimensionnelle W_c^+. La Figure 1.10 présente la variation de $\Delta U_{\%}$ calculée en fonction de la largeur adimensionnelle W_c^+. Un canal de section carrée correspond à $W_c^+ = 1$. Ainsi, des valeurs de W_c^+ inférieures à 1 correspondent à des canaux étroits alors que des valeurs supérieures à 1 correspondent à des canaux larges. Pour faciliter la comparaison de différents cas sur une même figure, $\Delta U_{\%}$ est normalisé par rapport à sa valeur calculée pour des canaux carrés :

$$\frac{\Delta U_{\%}}{\Delta U_{\%,W_c^+=1}} \tag{1.25}$$

Les valeurs reportées sur la Figure 1.10 sont calculées pour différentes géométries de plaque. La tendance est la même pour toutes les géométries : la différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ augmente lorsque W_c^+ augmente. Deux domaines de variation apparaissent : le rapport $\frac{\Delta U_{\%}}{\Delta U_{\%,W_c^+=1}}$ varie rapidement pour des canaux étroits alors que l'influence de W_c^+ est plus faible pour des canaux larges. De même que pour l'influence de L^+ décrite ci-dessus, l'influence de W_c^+ peut s'expliquer en comparant les influences relatives des zones et des canaux dans le bilan de perte de charge. En effet, augmenter W_c^+ accroît la section passante du fluide à travers les canaux, diminuant ainsi la perte de charge des canaux en comparaison avec celle des zones des chambres, qui reste inchangée. Par conséquent, les différences de vitesses entre les canaux augmentent avec W_c^+.

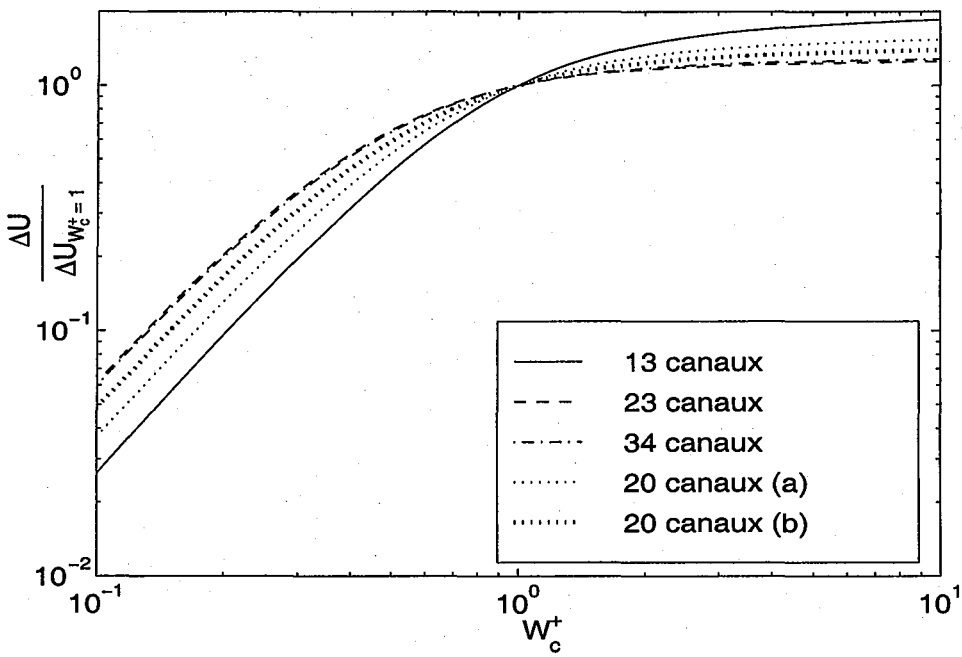


FIG. 1.10 – Différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ normalisée par $\Delta U_{\%,W_c^+=1}$ en fonction du rapport W_c^+, pour les géométries de plaque présentées dans les Tableaux 1.2 et 1.3.

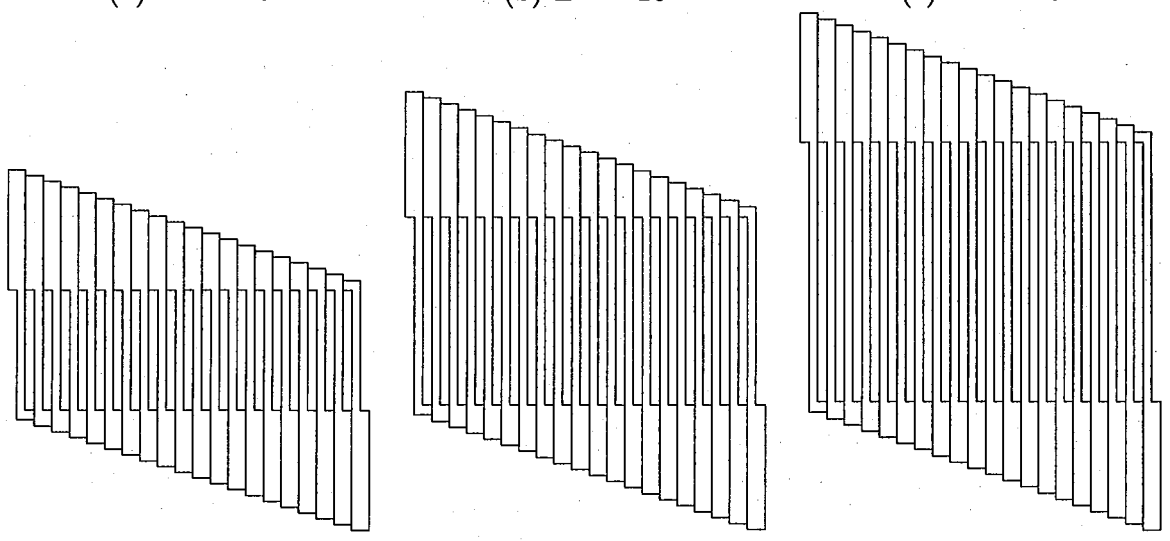
Pour conclure sur l'influence des paramètres géométriques, des canaux longs et étroits sont plus à même de réduire les différences de vitesse entre les canaux en augmentant leur perte de charge, donc la perte de charge globale du réacteur. Il est tout de même possible d'obtenir une distribution uniforme de vitesse à perte de charge constante, en adaptant la géométrie des chambres. Cette méthode plus subtile est présentée ci-dessous.

1.3.5 Optimisation de la géométrie des chambres

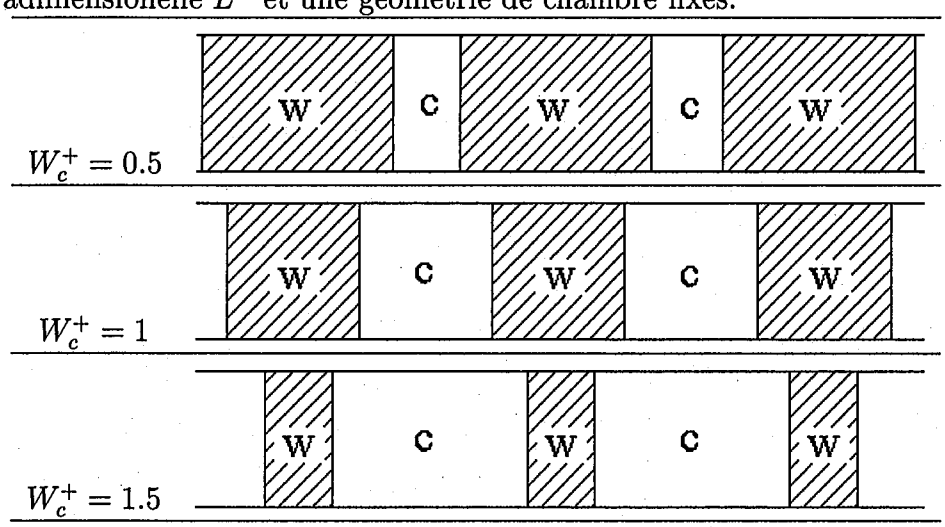
Pour des applications des réacteurs microstructurés en catalyse hétérogène, les réactions chimiques mises en jeu se produisent au sein du catalyseur qui est déposé sur les parois des canaux. Une utilisation efficace de ces réacteurs requiert donc que le temps

TAB. 1.5 – Représentation schématique de l'influence de L^+ sur la géométrie de la plaque pour un nombre de canaux N_c, une largeur de canal W_c, une profondeur de canal e, une longueur de zone L_e et une géométrie de chambre fixés.

(a) $L^+ = 10$ (b) $L^+ = 15$ (c) $L^+ = 20$



TAB. 1.6 – Représentation schématique de l'influence de W_c^+ sur la section droite des canaux c, et des parois w, pour un nombre de canaux N_c, une profondeur de canal e, une longueur adimensionelle L^+ et une géométrie de chambre fixés.



de passage du fluide soit le même dans chaque canal de la microstructure. Dans les paragraphes suivants, le modèle simplifié de perte de charge est utilisé afin d'obtenir une distribution de vitesse entre les canaux d'une plaque aussi uniforme que possible. L'uniformité de la distribution obtenue sera vérifiée par la méthode des volumes finis.

Le choix d'une distribution uniforme de vitesse est un exemple des possibilités du modèle simplifié. En effet, il peut être utile dans certains cas d'imposer une distribution non uniforme de vitesses : par exemple, dans un empilement de plaques dédiées respectivement à une réaction exothermique et à l'échange de chaleur, une distribution non-uniforme de vitesse peut être souhaitable pour diriger préférentiellement le fluide caloporteur vers la principale source de chaleur à évacuer.

Condition sur la géométrie des chambres pour une distribution uniforme de vitesse

Le bilan de perte de charge du modèle simplifié (équation (1.13)) provient de l'hypothèse du modèle selon laquelle les frontières des zones dans les chambres, décrites au paragraphe 1.3.2, représentent les surfaces isobares du champ de pression dans les chambres. Par conséquent, les pressions à l'entrée du canal i et de la zone d'entrée i sont égales. Des vitesses égales dans les canaux i et $i+1$ impliquent des pertes de charges égales à travers ces canaux, soit :

$$\Delta P_{canal\ i} = \Delta P_{canal\ i+1} \quad \text{pour } 1 \leq i \leq N_c - 1 \tag{1.26}$$

En utilisant l'équation (1.13) et les débits massiques présentés au paragraphe 1.3.2, la condition pour obtenir une distribution uniforme de vitesse entre les canaux implique l'égalité :

$$\frac{N_c - i}{W^+_{i+1}(1 - 0.351\frac{1}{W^+_{i+1}})^2} = \frac{i}{W^+_{N_c+1-i}(1 - 0.351\frac{1}{W^+_{N_c+1-i}})^2} \tag{1.27}$$

qui constitue une relation directe entre la largeur W^+_{i+1} de la zone d'entrée $i+1$ et la largeur $W^+_{N_c+1-i}$ de la zone de sortie $N_c + 1 - i$.

La détermination d'une géométrie optimale de chambre, permettant d'atteindre une distribution uniforme de vitesse peut être réalisée en calculant les largeurs W^+_i satisfaisant la condition (1.27). Sans autre condition, l'équation (1.27) reliant les W^+_i fournit $N_c/2-1$ relations si N_c est un nombre pair et $(N_c - 1)/2$ relations si N_c est un nombre impair.

Choix d'un critère d'optimisation

Afin d'obtenir une distribution uniforme de vitesse entre les canaux, on choisit tout d'abord de minimiser le critère J défini par :

$$J = \sum_{i=1}^{i=N_c} \left| 1 - \frac{U_i}{U_m} \right| \tag{1.28}$$

qui quantifie l'écart entre la distribution des vitesse U_i par rapport à une distribution uniforme, pour laquelle les vitesses dans tous les canaux sont égales à la vitesse moyenne

U_m. Le critère J est égal à 0 lorsque toutes les vitesses sont égales à la vitesse moyenne, c'est-à-dire lorsque les largeurs W_i^+ satisfont l'ensemble des équations fournies par la relation (1.27).

Il est utile de remarquer néanmoins que la relation (1.27) relie seulement une zone d'entrée à la zone de sortie correspondante, donc à une autre zone d'entrée lorsque les chambres sont symétriques. Mais elle ne relie pas des zones adjacentes d'une même chambre entre elles. Par conséquent, un nombre infini de géométries optimales de chambre peut être déterminé. En effet, pour une géométrie optimale de chambre, une zone d'entrée et sa zone de sortie correspondante peuvent être modifiées, tout en conservant les autres largeurs de zones constantes, afin de trouver deux nouvelles largeurs qui satisfont aussi la relation (1.27). Ainsi, il est possible de dimensionner des chambres avec des formes techniquement irréalisables, mais donnant une distribution uniforme avec le modèle simplifié. Ce point démontre le fait qu'une relation entre les zones adjacentes d'une même chambre est indispensable afin que la géométrie soit suffisamment régulière pour éviter les volumes morts et les boucles de recirculation et être facile à produire.

Pour cette raison, un second terme est ajouté dans le critère à minimiser :

$$J = \sum_{i=1}^{i=N_c} \left| 1 - \frac{U_i}{U_m} \right| + \xi \sum_{i=2}^{i=N_c} \left| 1 - \frac{W_{i,lin}}{W_i} \right| \tag{1.29}$$

où les largeurs $W_{i,lin}$ sont définies telles que :

$$W_{i,lin} = W_2 + \frac{i-1}{N_c - 2}(W_{N_c} - W_2) \tag{1.30}$$

Ce second terme quantifie la différence entre la géométrie de la chambre et une chambre linéaire construite sur la largeur des première et dernière zone de la chambre. La largeur W_1 n'apparaît pas dans cette expression car ce n'est pas un paramètre du modèle simplifié. De plus, le second terme du critère (1.29) est pondéré par un coefficient ξ, afin que les deux termes soient du même ordre de grandeur. Le coefficient ξ est fixé au début du calcul d'optimisation et est maintenu constant au cours de tout le processus.

Cas général

Le processus d'optimisation consiste donc à minimiser le critère J défini par l'équation (1.29) pour des valeurs fixées de N_c, L^+ et W_c^+. Le problème considère aussi des contraintes, qui sont les valeurs minimale et maximale de chaque largeur W_i^+. La méthode générale d'optimisation utilisée pour résoudre ce problème est basée sur la méthode du gradient projeté et utilise une méthode BFGS pour approximer le Hessien de la fonction objectif. Une description complète de cette méthode peut être trouvée dans les références (Byrd et al.,1995 ; Fletcher, 1991).

Exemple d'une chambre optimisée

Afin d'illustrer les résultats obtenus par la méthode décrite ci-dessus, le processus d'optimisation a été appliqué à la géométrie de la plaque avec 23 canaux présentée dans

le Tableau 1.2. Le paramètre ξ est ici égal à 0.01. La géométrie optimisée ainsi obtenue est présentée sur la Figure 1.11.

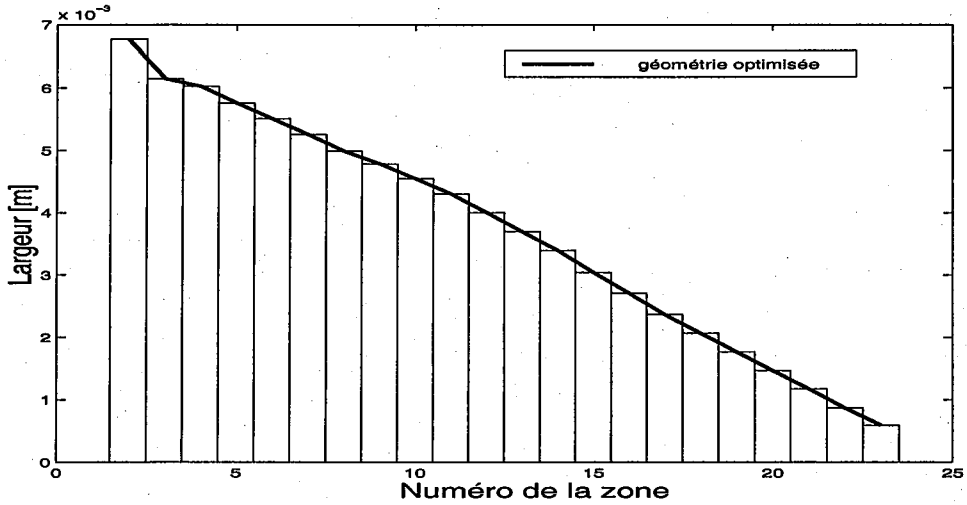


FIG. 1.11 – Géométrie optimale de la chambre de la plaque à 23 canaux présentée dans le Tableau 1.2.

Les géométries optimisées avec cette méthode induisent des différences maximales de vitesse $\Delta U_{\%}$, qui sont inférieures à un centième de pourcent. La forme obtenue est régulière mais aussi complexe, puisqu'une légère courbure apparaît le long de la chambre. Par conséquent, une telle géométrie est susceptible d'être techniquement difficile à réaliser avec les techniques de microfabrication utilisées pour de telles plaques. Pour cette raison, les paragraphes suivants se focaliseront sur le cas particulier de chambres linéaires, dont la fabrication est plus aisée.

Cas particulier d'une chambre linéaire

Dans le cas d'une chambre linéaire, le nombre de paramètres est réduit à 5 :

$$L^+, W_c^+, W_1^+, W_{N_c}^+, N_c \tag{1.31}$$

puisque les largeurs des zones adjacentes des chambres sont reliées les unes aux autres par la relation :

$$W_i^+ = W_1^+ + \frac{i-1}{N_c - 1}(W_{N_c}^+ - W_1^+) \tag{1.32}$$

Alors que l'étude de chambres linéaires est importante afin de dimensionner rapidement des réacteurs microstructurés techniquement réalisables, ce cas n'est qu'une approximation du processus général d'optimisation présenté ci-dessus. En effet, la contrainte imposée par le choix d'une chambre linéaire est trop forte pour permettre d'atteindre des distributions de vitesse parfaitement uniformes. Néanmoins, les différences maximales de vitesse peuvent être réduites jusqu'à moins de quelques pourcents dans les cas les plus défavorables, ce qui semble suffisant en pratique.

Afin de connaître les géométries optimales des chambres linéaires, un calcul direct a été réalisé, sans méthode d'optimisation. Ainsi, pour des valeurs fixées de N_c, L^+ et W_c^+, toutes les géométries possibles de chambres linéaires peuvent être représentées par des couples $(W_1^+ ;W_{N_c}^+)$ dans un espace paramétrique à deux dimensions. Le calcul direct de la distribution de vitesse avec le modèle simplifié est alors utilisé pour déterminer une courbe dans le plan $(W_1^+ ;W_{N_c}^+)$, le long de laquelle la différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ est minimale.

Cependant, afin de choisir une géométrie acceptable parmi toutes les possibilités offertes par cette courbe des minima, un critère supplémentaire est nécessaire. Pour le dimensionnement des réacteurs, la perte de charge à travers la plaque peut être considérée comme critère. Cette perte de charge peut être calculée en suivant le parcours d'un quelconque sous-flux s'écoulant à travers la plaque parmi les N_c sous-flux possibles. La perte de charge de ce sous-flux j est égale à la perte de charge à travers la plaque :

$$\Delta P_{plaque} = \sum_{i=1}^{j} \Delta P_i^{zone\ d'entree} + \Delta P_{canal\ j} + \sum_{i=1}^{N_c-1-j} \Delta P_i^{zone\ de\ sortie} \tag{1.33}$$

En substituant les relations (1.11) et (1.12), cette équation peut être écrite sous forme adimensionnelle comme :

$$\frac{\Delta P_{plaque} e^3}{12\mu L_e W_c U_m} = \frac{L^+}{W_c^+(1-0.351\frac{1}{W_c^+})^2} + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{(N_c+1-i)}{W_i^+(1-0.351\frac{1}{W_i^+})^2} + \frac{N_c}{W_1^+(1-0.351\frac{1}{W_1^+})^2} \tag{1.34}$$

où est introduit le paramètre de perte de charge $\frac{\Delta P_{plaque} e^3}{12\mu L_e W_c U_m}$.

Pour résumer, cette méthode donne accès à la géométrie d'une chambre linéaire définie par le couple $(W_1^+ ;W_{N_c}^+)$, qui crée la différence de vitesse minimale entre les canaux d'une plaque avec les paramètres géométriques N_c, L^+ et W_c^+ et le paramètre de perte de charge $\frac{\Delta P_{plaque} e^3}{12\mu L_e W_c U_m}$ fixés.

Chambre linéaire optimisée

La Figure 1.12 présente les résultats obtenus pour une plaque à 20 canaux avec des chambres linéaires. La ligne continue représente les géométries de chambres linéaires $(W_1^+ ;W_{N_c}^+)$ offrant les distributions de vitesse les plus uniformes. Les pointillés représentent les géométries correspondant au paramètre de perte de charge $\frac{\Delta P_{plaque} e^3}{12\mu L_e W_c U_m}$ valant entre 130 et 200. Par exemple, la géométrie optimale de chambre pour un paramètre de perte de charge égal à 130 a ses première et dernière largeurs adimensionnelles de zone, W_1^+ et $W_{N_c}^+$, respectivement égales à 37.5 et 2.51.

Comme cela a été précisé, cette méthode ne donne pas une distribution de vitesse strictement uniforme. Le long de la ligne continue de la Figure 1.12, la différence maximale de vitesse obtenue pour ces géométries optimales augmente lorsque la largeur W_1^+ diminue. Néanmoins, pour des valeurs de W_1^+ supérieures à 3, la différence maximale de vitesse $\Delta U_{\%}$ est toujours inférieure à 2 %.

Ce calcul a aussi été réalisé pour des plaques comportant 10, 30, 40 et 50 canaux. Un résumé de ces résultats est présenté sur la Figure 1.13. Pour chaque cas, la ligne continue

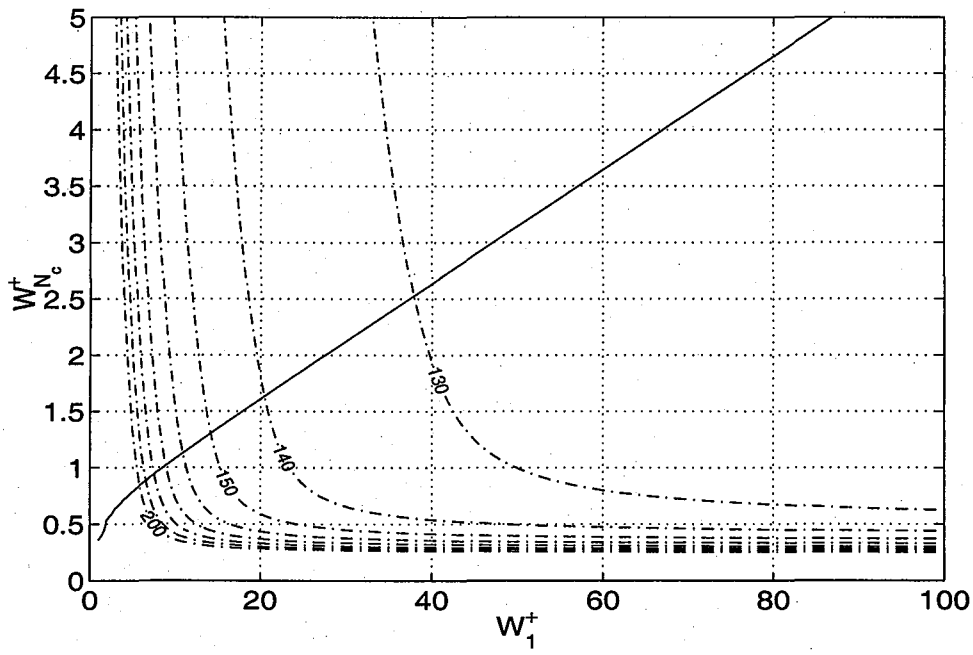


FIG. 1.12 – Valeurs de W_1^+ et $W_{N_c}^+$ (ligne continue) donnant les distributions de vitesse les plus uniformes pour une plaque avec des chambres linéaires, $L^+ = 50$, $W_c^+ = 1$, et $N_c = 20$ canaux. Les valeurs du paramètre de perte de charge entre 130 et 200 sont aussi présentées (lignes pointillées).

représente les géométries de chambre donnant les distributions de vitesse entre les canaux les plus uniformes. Pour faciliter la compréhension de cette figure, les familles de courbe représentant le paramètre de perte de charge ne sont pas tracées, mais quelques valeurs significatives ont été reportées sur les courbes correspondantes.

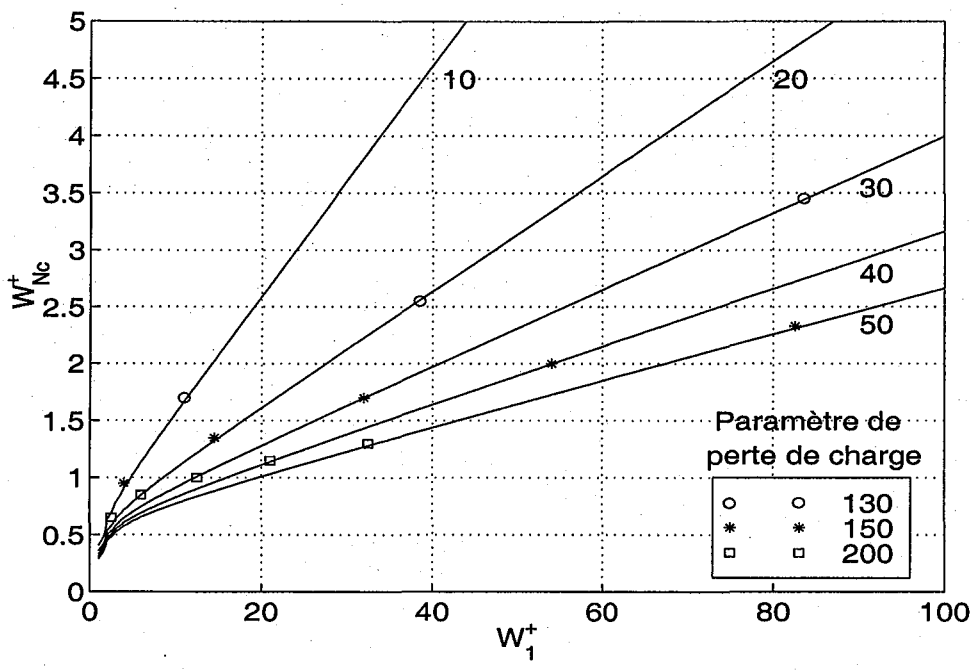


FIG. 1.13 – Valeurs de W_1^+ et $W_{N_c}^+$ donnant les distributions de vitesse les plus uniformes pour des plaques avec des chambres linéaires, $L^+ = 50$, $W_c^+ = 1$, pour des nombres de canaux, N_c, entre 10 et 50 et des valeurs indicatives du paramètre de perte de charge entre 130 et 200.

Pour ces plaques, la distribution de vitesse n'est pas non plus strictement uniforme. Pour une plaque avec 50 canaux, $W_c^+ = 1$ et $L^+ = 50$, par exemple, les géométries avec W_1^+ supérieur à 15 donnent des différences de vitesse inférieures à 1 %, alors que si W_1^+ est supérieur à 10 seulement, les différences de vitesse valent au maximum 3 %. Ainsi, pour des plaques avec un grand nombre de canaux, des géométries linéaires de chambre ne sont pas adaptées pour atteindre une distribution uniforme. Pour de tels cas, le processus général d'optimisation devrait être utilisé.

Vérification par MFN

Afin de vérifier la validité de cette optimisation, une plaque ainsi optimisée a été simulée par la méthode des volumes finis. La Figure 1.14 présente la comparaison des distributions de vitesse obtenues dans une plaque optimisée avec 20 canaux telle que $W_1^+ = 18.5$, $W_{N_c}^+ = 1.5$, $L^+ = 50$ et $W_c^+ = 1$, par le modèle simplifié et la mécanique des fluides numérique. Alors que l'uniformité est vérifiée avec le modèle simplifié, la distribution par MFN présente une différence maximale de vitesse de l'ordre de 2 %. Celle-ci peut s'expliquer par les effets de bords, dus au profil de vitesse du régime laminaire présenté

au paragraphe 1.1.3. Cette comparaison montre clairement l'intérêt du modèle de perte de charge pour l'étude hydrodynamique dans ce type de réacteurs.

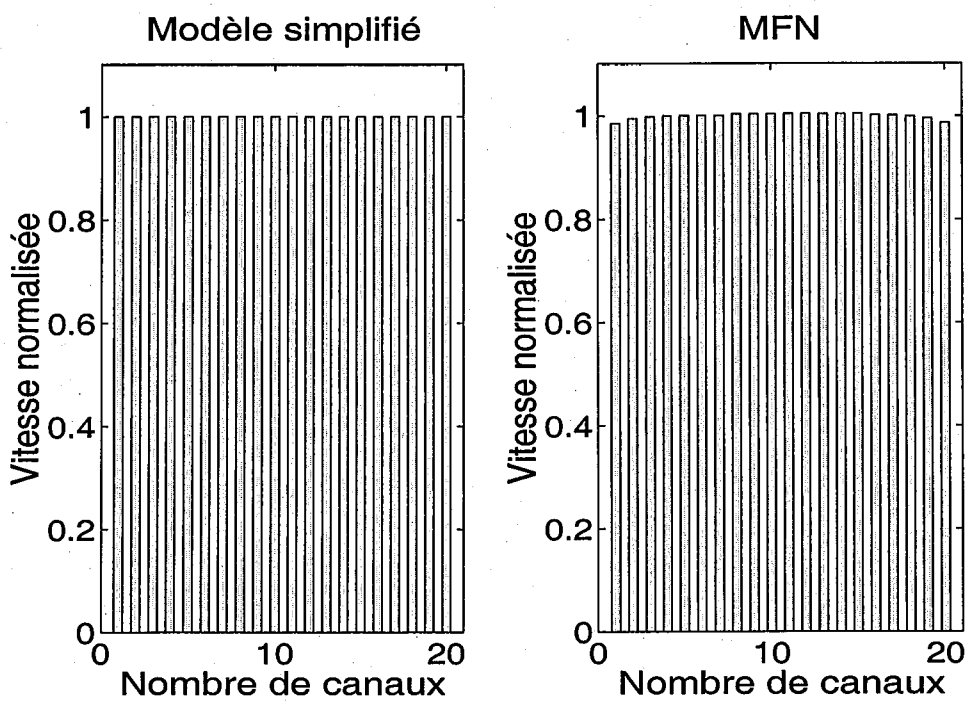


FIG. 1.14 – Comparaison des distributions de vitesse obtenues dans une plaque optimisée avec 20 canaux telle que $W_1^+ = 18.5$, $W_{N_c}^+ = 1.5$, $L^+ = 50$ et $W_c^+ = 1$, par le modèle simplifié et la mécanique des fluides numérique.

1.3.6 Distribution entre les plaques

Les paragraphes précédents ont permis de montrer comment le modèle résistif de perte de charge pouvait être avantageusement utilisé par rapport à une approche plus fine pour modéliser la distribution des vitesses entre les canaux parallèles d'une plaque. Il convient maintenant d'élargir cette modélisation à la distribution entre les plaques, qui est régie par les tubes d'alimentation.

Définition des canaux équivalents

Pour étudier la distribution du fluide entre les plaques par l'intermédiaire des tubes, tout en gardant une approche similaire au modèle précédent, il convient tout d'abord de remplacer les plaques par des canaux équivalents en terme de perte de charge, donc tels que :

$$\Delta P_{plaque} = \Delta P_{canal\ equivalent} \tag{1.35}$$

Grâce à la linéarité entre la perte de charge et la vitesse débitante en régime laminaire, la perte de charge à travers toute la plaque varie aussi linéairement avec le débit à travers

cette plaque, et rechercher un canal équivalent imposant la même résistance n'est alors pas incohérent. La perte de charge à travers une plaque peut être calculée en suivant le fluide selon n'importe quel chemin possible dans le réseau. En assimilant cette perte de charge à celle d'un canal équivalent de section rectangulaire, de longueur L_{equiv}, de largeur w_{equiv} et d'épaisseur e_{equiv}, l'expression en fonction des paramètres géométriques de la plaque est :

$$\frac{L_e W_1}{N_c e^3}\left(\frac{L^+}{W_c^+(1-0.351\frac{1}{W_c^+})^2}+\sum_{i=1}^{N_c}\frac{(N_c+1-i)}{W_i^+(1-0.351\frac{1}{W_i^+})^2}\right.$$
$$\left.+\frac{N_c}{W_1^+(1-0.351\frac{1}{W_1^+})^2}\right)=\frac{L_{equiv}}{e_{equiv}^2(1-0.351\frac{e_{equiv}}{w_{equiv}})^2} \tag{1.36}$$

En conservant constantes les propriétés du fluide, les 3 dimensions du canal équivalent peuvent être ajustées afin de vérifier l'égalité. Néanmoins, l'épaisseur du canal équivalent sera choisie égale à l'épaisseur de la veine fluide dans les plaques et sa largeur égale au diamètre des tubes. La relation (1.36) permet alors de connaître la longueur du canal équivalent à une plaque. Le Tableau 1.7 présente les dimensions des canaux équivalent obtenus pour les plaques originales présentées dans le Tableau 1.2.

TAB. 1.7 – Dimensions des canaux équivalents imposant la même résistance à l'écoulement que les plaques originales.

Nombre de canaux par plaque	13	23	34
Longueur du canal équivalent (mm)	13.7	20.4	18.2
Largeur du canal équivalent (mm)	2.5	2.5	2.5
Epaisseur du canal équivalent (μm)	100	500	240

Distribution entre les canaux équivalents

La géométrie des canaux équivalents étant fixée, le système de distribution entre les plaques est similaire à celui de la distribution entre les canaux d'une plaque : les microcanaux sont remplacés par les canaux équivalents et les portions de chambres sont ici des portions des tubes d'entrée et de sortie. Ces deux systèmes étant très proches, la mise en équation ne sera pas détaillée ici. Néanmoins, il est utile de noter que les principaux systèmes de distribution en U et en S ont été étudiés. Ceux-ci sont présentés sur la Figure 1.15.

Résultats du modèle simplifié et de la MFN

La Figure 1.16 compare les distributions de vitesse obtenues par l'approche systémique et par l'approche phénoménologique, donc par mécanique des fluides numérique. Le réacteur considéré ici est composé de 8 plaques disposées en U, chacune contenant 23 canaux de dimension caractéristique 500 μm.

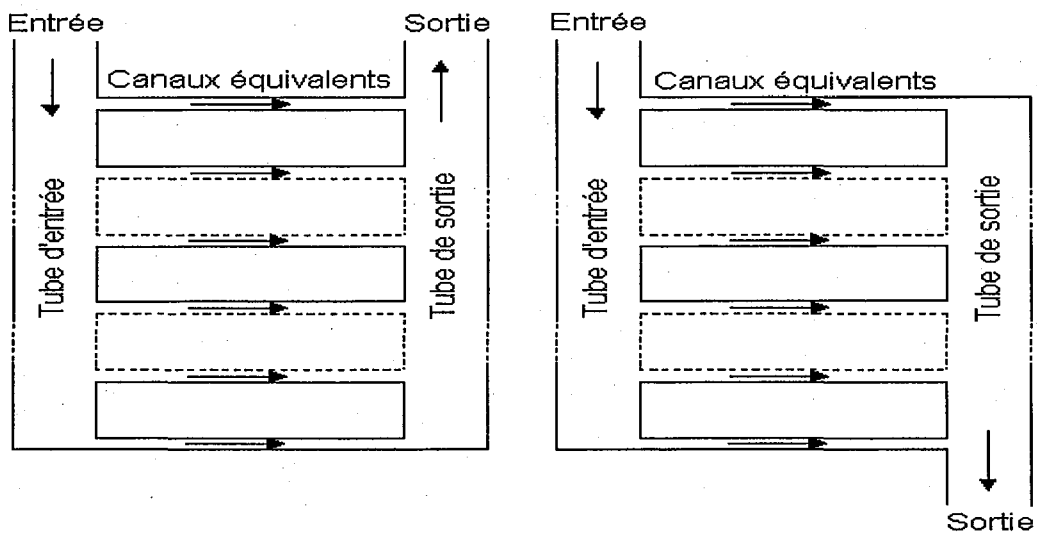


FIG. 1.15 – Représentation schématique des systèmes de distribution en U (gauche) et en S (droite) entre les canaux équivalents.

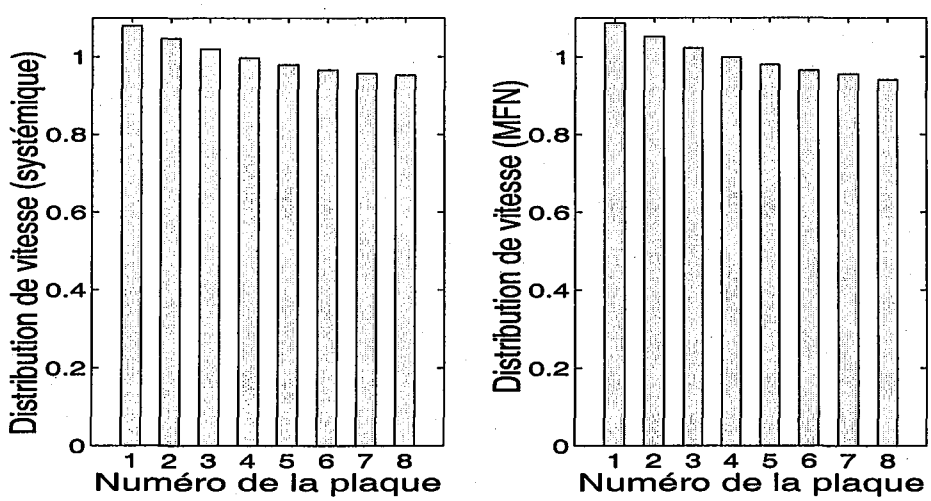


FIG. 1.16 – Comparaison des distributions de vitesse entre les 8 plaques à 23 canaux d'un réacteur, calculées par l'approche systémique (gauche) et par mécanique des fluides numérique (droite).

Comme pour la distribution entre les canaux d'une plaque, un très bon accord est observé, tant qualitativement que quantitativement, entre ces deux approches. En effet, toutes deux fournissent un débit maximal dans la première plaque de l'empilement, puis des débits progressivement décroissants dans le reste de l'empilement. De plus, l'approche systémique prévoit une différence maximale de vitesse proche de 13 % alors la MFN fournit 15 %. Dans ce cas, la comparaison de plusieurs simulations montre que cette différence de vitesse est quasiment indépendante du débit pour les deux approches. Le Tableau 1.8 présente les différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteurs contenant tous huit plaques mais de géométries différentes.

TAB. 1.8 – Différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteur contenant huit plaques alimentées en U, en fonction de la méthode utilisée et du type de plaque.

Nombre de canaux par plaque	Approche systémique	Approche phénoménologique
23	12.9 %	15 %
34	1.8 %	3.5 %
50	0.4 %	1.5 %

Le type de plaque utilisé apparaît comme un paramètre très important de la distribution entre les plaques. Ceci vient du fait que la dimension caractéristique de la veine fluide dans les plaques est différente selon les plaques : les plaques à 23, 34 et 50 canaux ont respectivement des épaisseurs caractéristiques valant 500, 240 et 200 μm. Ce paramètre a une influence semblable à L^+ à l'intérieur des plaques, décrite au paragraphe 1.3.4. En effet, en diminuant l'épaisseur de la veine fluide dans les plaques, on augmente la perte de charge à travers les plaques par rapport à celle à travers les tubes, ce qui a pour conséquence de réduire les différences maximale de vitesse et d'augmenter conjointement la perte de charge globale. Ceci signifie que la distribution entre les plaques peut être améliorée en élargissant les tubes ou en réduisant l'épaisseur de fluide dans les plaques.

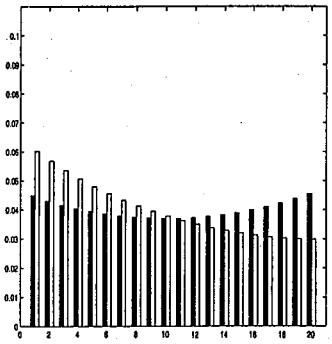
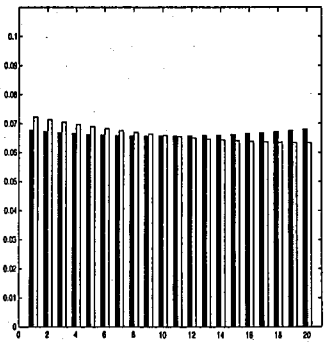
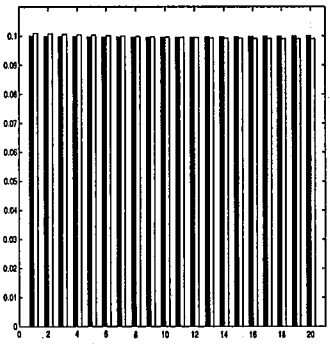
Comparaison des distributions en U et en S

Afin de confirmer le résultat de la littérature concernant l'intérêt de la distribution en S, le tableau 1.9 compare les distributions de vitesse entre les 20 plaques de réacteurs, alimentés en U ou en S, pour les 3 types de plaques.

La comparaison de ces différents cas de figure confirme l'influence de l'épaisseur de la veine fluide dans les plaques sur l'uniformité de la distribution dans l'empilement. Il apparaît aussi dans tous les cas que l'alimentation en S donne une distribution de vitesse plus uniforme. Pour les géométries étudiées, on observe des différences de vitesse 4 fois plus faibles dans un système en S.

L'influence du nombre de plaques est aussi visible en comparant les Tableaux 1.8 et 1.9. Pour une même géométrie de plaque, par exemple celle à 23 canaux, 20 plaques disposées en U induisent une différence maximale de vitesse de 76 % alors qu'elle ne vaut que 13 % pour 8 plaques. Il ressort donc que la distribution dans un empilement en U ou en S, faisant intervenir un grand nombre de plaques doit faire l'objet d'une étude

TAB. 1.9 – Distributions de vitesse [m/s] et différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteur contenant 20 plaques, en fonction du type de plaque et du type de distribution (U : barres blanches ; S : barres noires) pour un débit total de 1 ml/s.

23 canaux/plaque	34 canaux/plaque	50 canaux/plaque
		
U : 76 %	U : 13.5 %	U : 2 %
S : 20 %	S : 3.5 %	S : 0.5 %

plus approfondie du dimensionnement des tubes. Le paragraphe suivant propose quelques géométries adaptées.

Géométrie des tubes pour une distribution uniforme entre les plaques

Lorsque le nombre de plaques devient important, des tubes d'alimentation de section constante ne permettent pas d'obtenir une distribution uniforme dans l'empilement. Comme pour l'étude des chambres, il a été proposé de rechercher la géométrie des tubes la plus adaptée. Celle-ci est de type conique. Ainsi, au lieu d'avoir un cylindre de diamètre 2.5 mm, le diamètre du cône est réduit au niveau de la dernière plaque de l'empilement, mais est maintenu à 2.5 mm à l'entrée du réacteur. Sa géométrie conique permet de calculer les diamètres des portions intermédiaires du tube par interpolation linéaire.

TAB. 1.10 – Evolution du petit diamètre du cône requis pour obtenir une distribution uniforme entre les plaques, pour 3 types de plaques, des empilements de 10, 20, 30 ou 40 plaques et un grand diamètre d'entrée fixé à 2.5 mm.

	Type de plaque		
Nombre de plaques	23 canaux/plaque	34 canaux/plaque	50 canaux/plaque
10	1.47 mm	1.47 mm	1.47 mm
20	1.40 mm	1.40 mm	1.40 mm
30	1.37 mm	1.37 mm	1.37 mm
40	1.35 mm	1.35 mm	1.35 mm

Le Tableau 1.10 présente l'évolution du petit diamètre requis pour obtenir une distribution uniforme entre les plaques, pour 3 types de plaques, des empilements de 10, 20, 30 ou 40 plaques et un grand diamètre d'entrée fixé à 2.5 mm. Ces valeurs montrent

que la forme du cône est indépendante de la dimension caractéristique des plaques. Ceci est dû au fait que, dans ces types de plaques, la dimension caractéristique est toujours très inférieure au diamètre des tubes. Le diamètre de la petite base du cône est fonction du nombre de plaques : plus il y a de plaques dans l'empilement, plus le diamètre doit être petit. Ces cas diffèrent par la sensibilité sur les différences maximales de vitesse dans l'empilement. Ainsi, une erreur de 5 % dans le procédé de fabrication du cône sur le petit diamètre nominal induit 0.3 % de maldistribution pour 40 plaques à 50 canaux, alors qu'elle atteint 10 % pour 40 plaques à 23 canaux.

1.3.7 Prise en compte des singularités de l'écoulement

Dans l'étude des distributions entre les canaux, comme entre les plaques, les seules résistances prises en compte jusqu'ici concernaient les pertes de charge par frottement dans les tubes, les chambres et les canaux. Or l'écoulement dans le réacteur présente de nombreuses singularités, où le fluide est divisé, recombiné, passe par des élargissements, des rétrécissements ou change de direction. Ces pertes de charge par singularité ont donc été introduites dans le réseau pour étudier la distribution entre les plaques. Plusieurs types de singularités sont présents dans le microréacteur étudié : bifurcations, confluents, rétrécissements ou élargissements brusques et coudes à angle droit.

Les pertes de charge par bifurcation se rencontrent dans le tube et la chambre d'entrée lorsqu'un flux est divisé en deux : un flux principal continue dans le tube alors qu'un flux secondaire est dévié d'un angle α (cf. Figure 1.17). Ainsi, si on note u_{m1}, u_{m2} et u_{m3} respectivement les vitesses moyennes en amont de la bifurcation, en aval dans l'écoulement principal et en aval dans l'écoulement secondaire, alors les pertes de charge par bifurcation dans le flux secondaire et dans le flux principal sont respectivement (Midoux, 1993) :

$$\Delta P_{bifurc,13} = \frac{1}{2}\rho u_{m1}^2 \left[1 + \left(\frac{u_{m3}}{u_{m1}}\right)^2 - 2\frac{u_{m3}}{u_{m1}}\cos\alpha\right] \tag{1.37}$$

$$\Delta P_{bifurc,12} = \frac{1}{2}\rho u_{m1}^2 0.4\left(1 - \frac{u_{m2}}{u_{m1}}\right)^2 \tag{1.38}$$

Les pertes de charge dans les confluents à paroi lisse se rencontrent dans les zones où le fluide est collecté, à savoir la chambre de sortie et le tube de sortie. Deux flux sont alors réunis en un seul : un flux amont principal indicé 1 et un flux amont secondaire indicé 3 sont réunis en un flux aval indicé 2 dans l'axe du flux 1. En notant Q_i le débit volumique et Ω_i la section passante du flux i, les pertes de charge par confluent dans le flux secondaire et dans le flux principal sont respectivement :

$$\Delta P_{confluent,32} = \frac{1}{2}\rho u_{m2}^2 A\left[1 + \left(\frac{u_{m3}}{u_{m2}}\right)^2 - 2\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\left(1 - \frac{Q_3}{Q_2}\right)^2 - 2\frac{\Omega_2}{\Omega_3}\left(\frac{Q_3}{Q_2}\right)^2\cos\alpha\right] \tag{1.39}$$

avec

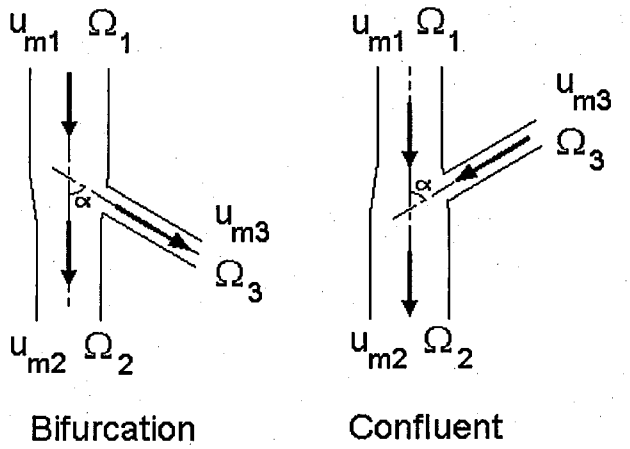


FIG. 1.17 – Description des bifurcations et des confluents à parois lisses (D'après Midoux (1993)).

$$A \simeq \exp\left(-0.5\frac{\Omega_3}{\Omega_2}\right) \text{ pour } \alpha = \frac{\pi}{2} \tag{1.40}$$

$$A = 1 \text{ pour } \alpha \leq \frac{\pi}{3} \tag{1.41}$$

$$\Delta P_{confluent,12} = \frac{1}{2}\rho u_{m2}^2\left[1 + \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)^2\left(1 - \frac{Q_3}{Q_2}\right)^2 - 2\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\left(1 - \frac{Q_3}{Q_2}\right)^2 - 2\frac{\Omega_2}{\Omega_3}\left(\frac{Q_3}{Q_2}\right)^2 \cos\alpha\right] \tag{1.42}$$

Les pertes de charge par rétrécissements et élargissements brusques se rencontrent dans les tubes d'entrée et de sortie pour les entrées et sorties de plateaux où l'on n'a ni une bifurcation ni un confluent. Ces cas de figures se produisent pour la dernière plaque, où les tubes sont fermés. La perte de charge occasionnée par un rétrécissement brusque où l'indice 1 désigne l'amont et 2 l'aval, peut être calculée par :

$$\Delta P_{retrecissement,12} = \frac{1}{2}\rho u_{m2}^2\left(\frac{1}{0.59 + 0.41\left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)^3} - 1\right)^2 \tag{1.43}$$

Avec des notations semblables, la perte de charge par élargissement brusque vaut :

$$\Delta P_{elargissement,12} = \frac{1}{2}\rho u_{m1}^2\left(1 - \frac{\Omega_1}{\Omega_2}\right)^2 \tag{1.44}$$

Enfin, les pertes de charge occasionnées par les coudes à angle droit se rencontrent aussi aux extrémités des tubes d'entrée et de sortie. Pour des sections amont et aval égales, la vitesse moyenne du fluide étant u_m, la perte de charge le long de l'écoulement est :

$$\Delta P_{coude,12} = \frac{1}{2}\rho u_m^2 1.3 \tag{1.45}$$

En incluant ces pertes de charge supplémentaires au niveau des singularités du réseau, c'est-à-dire aux nœuds, l'écriture des lois aux mailles permet d'obtenir le système d'équations reliant la vitesse du fluide dans les tubes et dans les canaux équivalents. Contrairement aux modèles précédents, ce système n'est plus linéaire en raison des singularités qui introduisent le carré de la vitesse. Il est alors possible de le résoudre en utilisant la méthode itérative de Newton-Raphson. La cohérence des distributions de vitesse obtenues a été vérifiée en recalculant les pertes de charge le long de tous les chemins possibles à travers le réseau.

TAB. 1.11 – Différences maximales de vitesse entre les plaques de réacteurs contenant 20 plaques alimentées en U ou en S, pour 3 types de plaques, en incluant ou non l'influence des singularités dans le modèle.

Plaque :	50 canaux		34 canaux		23 canaux	
Singularités :	avec	sans	avec	sans	avec	sans
Distribution			Débit : 1 ml/s			
U	2.0 %	1.9 %	13.7 %	13.2 %	76.8 %	75.6 %
S	0.69 %	0.45 %	4.3 %	3.2 %	23.6 %	19.9 %
Distribution			Débit : 10 ml/s			
U	3.3 %	1.9 %	18.3 %	13.2 %	87.7 %	75.6 %
S	3.8 %	0.45 %	17.8 %	3.2 %	63.7 %	19.9 %

Le Tableau 1.11 présente l'influence des singularités sur la différence maximale de vitesse entre les 20 plaques d'empilements, composés de plaques à 23, 34 ou 50 canaux, pour les distributions en U et en S. Les valeurs obtenues sans les singularités apparaissent clairement indépendantes du débit, en raison de la linéarité entre la perte de charge et la vitesse. Par contre, ceci n'est plus valable lorsque les singularités sont prises en compte : leur influence augmente avec le débit particulièrement pour une distribution en S. En effet, alors que les différences maximales de vitesse en U avec ou sans singularités sont du même ordre de grandeur, celles en S se trouvent dans un rapport 3 à 8 selon le type de plaques, l'écart étant plus important lorsque la dimension caractéristique des plaques est faible.

Pour un débit de 10 ml/s à 600 K et 1 bar correspondant à un temps de passage dans le réacteur de l'ordre du dixième de seconde et à un nombre de Reynolds dans le tube d'entrée proche de 300, il ressort que l'influence des singularités doit être intégrée au modèle. Néanmoins, pour des débits plus faible autour de 1 ml/s, soit des temps de passage de l'ordre de la seconde, celles-ci peuvent être négligées. Il en est de même à l'intérieur des plaques.

1.3.8 Position des tubes

Jusqu'ici l'étude a toujours considéré des tubes d'alimentation décalés par rapport aux canaux, ce qui a d'ailleurs permis le développement du modèle résistif. Néanmoins, des simulations ont été réalisées sur des géométries obtenues en déplaçant les tubes. La Figure 1.18 présente ces géométries de chambres correspondant à des tubes en position

latérale (1), intermédiaire (2) et centrale (3). Pour chaque plaque, la géométrie des canaux est strictement la même. Le modèle résistif n'étant pas applicable aux plaques (2) et (3), ces géométries ont été simulées par la méthode des volumes finis. Il est alors impossible de dire si la position précise du tube dans ces géométries (2) et (3) peut être optimisée. La comparaison suivante est donc essentiellement qualitative.

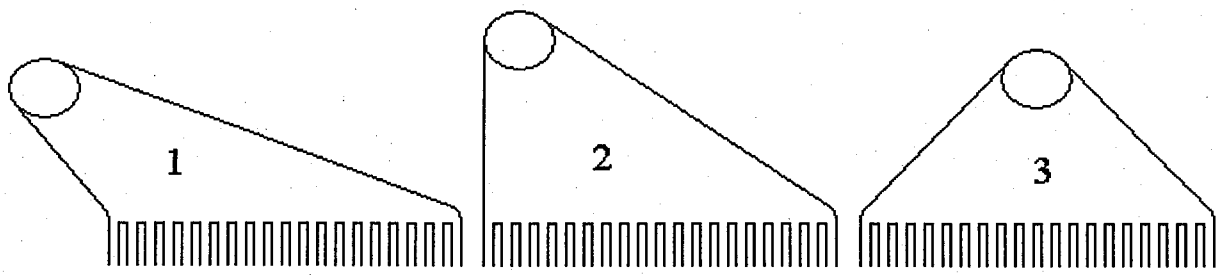


FIG. 1.18 – Position du tube par rapport aux canaux : latérale (1), intermédiaire (2) et centrale (3).

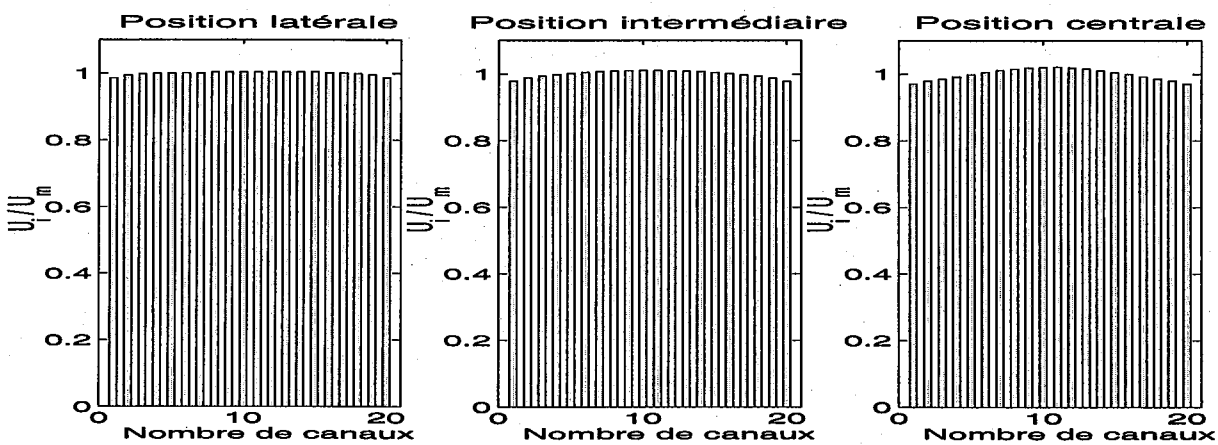


FIG. 1.19 – Distribution normalisée de vitesse entre les canaux pour des plaques avec des tubes en position latérale, intermédiaire ou centrale.

La Figure 1.19 présente les distributions de vitesse obtenues. La position latérale avec une chambre optimisée par le modèle simplifié ne crée que 2 % de différences de vitesse en raison des effets de bord. Les positions intermédiaire et centrale génèrent des différences valant respectivement 3.3 % et 5.1 %. Cette augmentation était attendue en raison du chemin préférentiel qui se crée systématiquement par les canaux du centre. La position latérale apparaît donc plus avantageuse pour contrôler l'hydrodynamique dans le réacteur.

D'autre part, l'autre avantage des tubes en position latérale est la possibilité d'alterner des plaques symétriques dans l'empilement de façon à ce que l'écoulement à travers les canaux de plaques adjacentes puisse se faire à co-courant ou contre-courant. Les tubes en position centrale ne permettent de travailler qu'à courants croisés.

1.4 Comparaison du modèle et des mesures de perte de charge expérimentales

Le modèle de perte de charge permet bien sûr de calculer la perte de charge à travers le réacteur. La comparaison de ce modèle avec des mesures expérimentales de perte de charge est présentée sur les Figures 1.20 et 1.21. Afin de comparer les résultats expérimentaux et le modèle, il paraît naturel de tracer l'évolution du facteur de frottement $\frac{f}{2}$, défini par l'équation (1.3) en fonction du nombre de Reynolds. Néanmoins cette relation qui est valable dans une conduite requiert de connaître la longueur de la conduite L. Or dans le cas du réacteur, cette longueur n'est pas un paramètre géométrique et correspondrait en fait à la longueur de la conduite équivalente au réacteur, ayant le même comportement en terme de perte de charge. On retrouve ici le même type d'équivalence qu'entre les plaques et les canaux équivalents définis au paragraphe 1.3.6. Cette longueur permettrait par exemple d'étudier la distribution entre les microréacteurs si plusieurs réacteurs étaient montés en parallèle. Cette notion d'équivalence pour la distribution entre les différentes échelles sera rediscutée au pararaphe 4.4.

Comme on ne s'intéresse ici qu'à un réacteur, la connaissance de la longueur de la conduite équivalente au réacteur est sans intérêt. Donc, la comparaison du modèle et des mesures expérimentales des Figures 1.20 et 1.21 est réalisée en définissant un facteur de frottement global :

$$\left(\frac{f}{2}\right)_{global} = 4\frac{L}{D_H}\frac{f}{2} = \frac{\Delta P}{\rho u^2} \tag{1.46}$$

où ΔP est la perte de charge mesurée expérimentalement ou calculée par le modèle simplifié [Pa], L est la longueur de la conduite équivalente au réacteur [m], D_H est le diamètre de cette conduite [m], égal au diamètre des tubes, soit 2.5 mm, ρ est la masse volumique du fluide [kg/m^3] et u sa vitesse débitante à l'entrée du tube [m/s].

Les mesures de la Figure 1.20 ont été réalisées par Rouge au LGRC de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) avec un réacteur contenant 10 plaques à 34 canaux de section 300 μm par 240 μm. Le fluide utilisé est de l'eau, à laquelle est ajouté du sucre afin de modifier sa viscosité. La figure présente l'évolution du facteur de frottement global $\left(\frac{f}{2}\right)_{global}$ en fonction du nombre de Reynolds dans le tube d'entrée. La gamme de nombres de Reynolds étudiés varie de 50 à plus de 10000, les pertes de charge mesurées variant entre 0.05 et 1.6 bar. Pour les valeurs élevées du nombre de Reynolds, le modèle a été tracé pour comparaison, mais il n'est plus valable, toutes les pertes de charge dont il tient compte étant uniquement laminaires.

D'autres mesures ont été réalisées par Walter au LTC1 de l'Université d'Erlangen-Nürnberg (Allemagne) et sont présentées sur la Figure 1.21. Le réacteur contient 10 plaques à 23 canaux de section nominale 500 μm par 500 μm. Le fluide utilisé est de l'azote sur une gamme de nombres de Reynolds entre 40 et 700, correspondant à des pertes de charge entre 35 et 370 mbar.

Pour les faibles nombres de Reynolds, le comportement observé expérimentalement correspond bien à un comportement laminaire : le modèle sans singularité est confondu ou parallèle aux points expérimentaux. Le décalage observé avec l'azote s'explique par

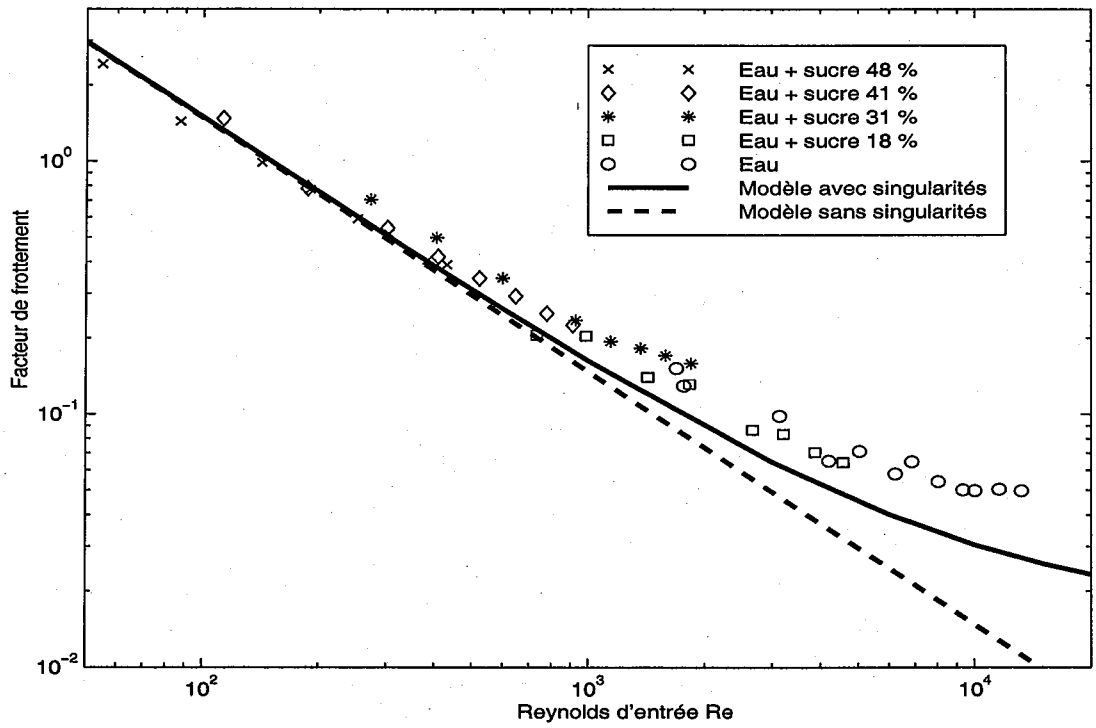


FIG. 1.20 – Evolution du facteur de frottement global $\left(\frac{f}{2}\right)_{global}$ en fonction du nombre de Reynolds dans le tube d'entrée, dans un réacteur contenant 10 plaques à 34 canaux (pointillés : modèle sans singularités ; ligne continue : modèle avec singularités ; symboles : expériences de Rouge, EPFL Lausanne).

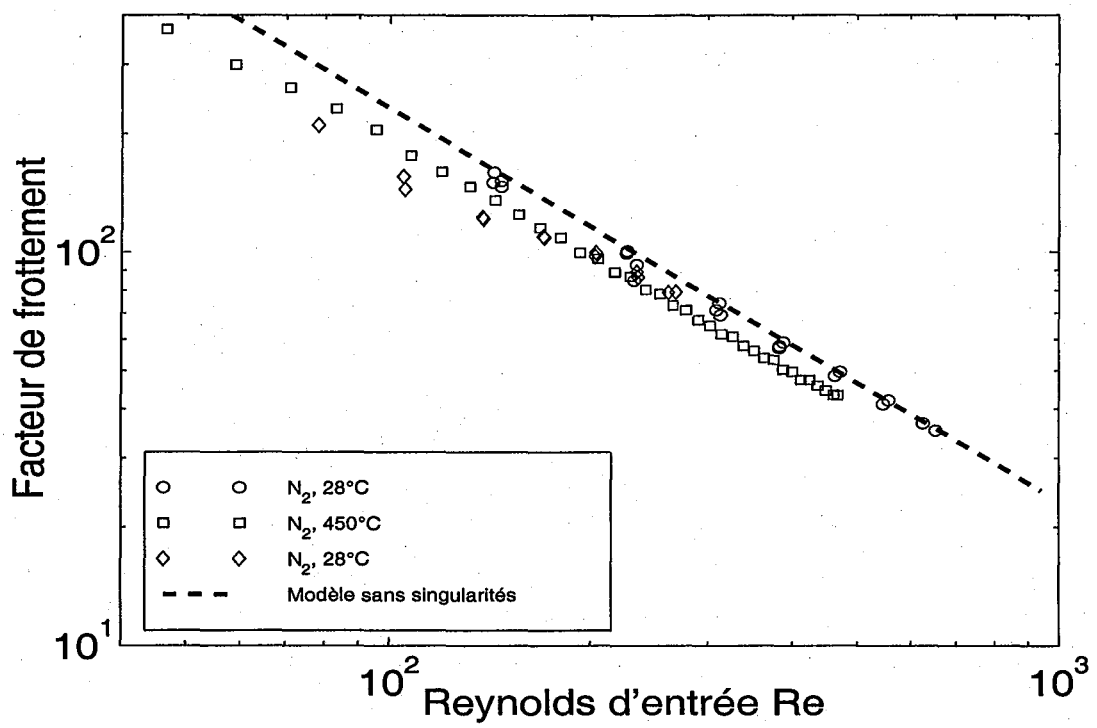


FIG. 1.21 – Evolution du facteur de frottement $\left(\frac{f}{2}\right)_{global}$ en fonction du nombre de Reynolds dans le tube d'entrée, dans un réacteur contenant 10 plaques à 23 canaux (pointillés : modèle sans singularités ; symboles : expériences de Stefanie Walter, LTC1 Erlangen-Nürnberg).

l'incertitude relativement importante qui existe sur les dimensions nominales des canaux, due à l'imprécision de la méthode de fabrication. Lorsque le débit augmente, pour des nombres de Reynolds supérieurs à 500, les points s'écartent du modèle et la pente devient supérieure à -1. Ceci traduit les effets d'inertie qui ne sont plus négligeables dans l'écoulement, notamment l'influence des singularités. La comparaison des points de Lausanne avec le modèle incluant les singularités montre des comportements similaires, permettant d'affirmer leur rôle sur la perte de charge donc sur la distribution dans le réacteur. Si l'évolution est semblable, le modèle reste en-deçà des points expérimentaux. Les coefficients de singularité utilisés sont donc moins forts que les coefficients réels.

Comme cela a été précisé au paragraphe 1.2, la longueur d'établissement des profils hydrodynamiques ne peut pas toujours être négligée dans les tubes, surtout aux forts nombres de Reynolds. Les singularités à l'entrée et à la sortie des plaques étant très proches, l'écart observé peut être dû à un couplage de leurs influences individuelles.

1.5 Résultats bibliographiques sur la distribution des temps de séjour

La première partie de ce chapitre s'est intéressée à l'hydrodynamique locale, soit la distribution du fluide entre les canaux du réacteur et à sa perte de charge. Si les modèles utilisés semblent prédire des valeurs cohérentes de ces grandeurs, la mesure expérimentale des distributions de vitesse est encore impossible avec les microstructures utilisées ici. En effet, la mesure locale des vitesses n'a pas été intégrée aux plaques, si bien que l'hydrodynamique ne peut être étudiée expérimentalement que par des mesures globales. Pour cette raison, les paragraphes suivants présentent une extension du modèle simplifié permettant d'inclure le transport transitoire d'espèces, afin d'obtenir un modèle de distribution des temps de séjour (DTS). Ce modèle devra permettre d'accéder à des grandeurs mesurables expérimentalement, en vue de caractériser le comportement dynamique du réacteur, en réponse à des alimentations périodiques de réactifs.

1.5.1 Moments de la DTS et dispersion

Une des propriétés globales du microréacteur, mesurable expérimentalement, est la distribution des temps de séjour $E(t_s)$. Cette distribution est telle que $E(t_s)dt_s$ est la fraction du débit de sortie contenant des molécules ayant passé dans le réacteur un temps compris entre t_s et $t_s + dt_s$. Elle se détermine expérimentalement par suivi de la concentration d'un traceur en sortie du réacteur, en réponse à une impulsion idéale (Dirac) de concentration à l'entrée. En pratique, un échelon de concentration est plus aisé à réaliser et donne la courbe intégrale de $E(t_s)$.

On définit ensuite les moments d'ordre n de cette distribution, qui nous renseignent sur sa forme, tels que :

$$\mu_n = \int_0^\infty t_s^n dt_s \tag{1.47}$$

Ainsi, le moment d'ordre 1, μ_1, correspond au temps de séjour τ moyen des molécules dans le réacteur. Le moment d'ordre 2, μ_2, donne accès à la variance σ^2 de la distribution, qui caractérise son étalement autour du temps de séjour moyen.

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \tag{1.48}$$

On peut enfin définir la dispersion de la DTS, qui se traduit pour une distribution gaussienne comme le rapport de la base du pic de concentration, réponse à une impulsion de Dirac à l'entrée, sur le temps de séjour moyen :

$$\frac{4\sigma}{\tau} = \frac{4\sqrt{\mu_2 - \mu_1^2}}{\mu_1} \tag{1.49}$$

1.5.2 Dispersion dans un tube vide

Les réacteurs microstructurés étant composés d'un grand nombre de canaux parallèles, leurs distributions de temps de séjour sont probablement similaires à des DTS à travers des tubes vides.

La DTS à travers un tube vide en écoulement piston est un retard pur, égal au temps de passage à travers ce tube. En pratique, les microcanaux opèrent en régime laminaire, ce qui crée des différences locales de vitesses sur la section droite des canaux. Les deux effets susceptibles de créer de la dispersion dans la DTS dans un microcanal en écoulement laminaire isotherme établi sont donc la diffusion moléculaire et le profil de vitesse laminaire.

Ces géométries ont été étudiées par Taylor (1953) et Aris (1956) qui ont défini une loi asymptotique de dispersion axiale qui tient compte des deux effets. Ainsi, ils décrivent la dispersion axiale D_A comme :

$$D_A = D_m + \chi \frac{u_m^2 d_t^2}{D_m} \tag{1.50}$$

où D_m est le coefficient de diffusion moléculaire [m^2/s], u_m la vitesse débitante dans le tube [m/s], d_t le diamètre du tube [m] et χ un coefficient de forme. Le premier terme décrit l'influence de la diffusion moléculaire alors que le second quantifie l'effet du profil de vitesse laminaire. Le coefficient χ dépend uniquement de la géométrie de la section droite de la conduite (Villermaux, 1993b ; Stief, 1999) :

$$\text{section circulaire : } \chi = \frac{1}{192} \tag{1.51}$$

$$\text{section elliptique : } \chi = \frac{1}{192}\frac{24 - 24e_x^2 + 5e_x^4}{24 - 12e_x^2} \tag{1.52}$$

où e_x est l'excentricité de l'ellipse définie en fonction du grand axe a, qui est aussi par convention le diamètre hydraulique de l'ellipse, et du petit axe b, telle que :

$$e_x = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2} \tag{1.53}$$

Le coefficient de dispersion axiale D_A, défini par l'équation 1.50, est la valeur asymptotique que ce coefficient atteint loin de l'entrée de la conduite. La valeur de D_A peut être assimilée à cette valeur asymptotique pour des abscisses z telles que :

$$\frac{z}{d_t} > 0.04 Re_c Sc \quad \text{où} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \tag{1.54}$$

est le nombre de Schmidt. Pour le cas particulier d'un écoulement gazeux, le nombre de Schmidt, qui compare le transfert de matière au transfert de quantité de mouvement, est proche de l'unité. En comparant cette relation à l'équation 1.7, il ressort que la valeur asymptotique est atteinte après une longueur de canal inférieure à un diamètre hydraulique. Cette longueur d'établissement de la dispersion axiale sera donc négligée dans la suite de l'étude et le coefficient de dispersion axiale sera assimilé à sa valeur asymptotique.

La relation de Taylor et Aris peut aussi s'écrire sous forme adimensionnelle :

$$\frac{1}{Pe_{D_A}} = \frac{1}{Pe_D} + \chi Pe_D \tag{1.55}$$

$$\text{où} \quad Pe_D = \frac{u_m d_t}{D_m} \quad \text{et} \quad Pe_{D_A} = \frac{u_m d_t}{D_A} \tag{1.56}$$

sont respectivement le nombre de Péclet radial diffusif et le nombre de Péclet radial dispersif.

Il ressort donc de cette relation que les influences de la diffusion et du profil laminaire dans une conduite cylindrique sont égales lorsque $Pe_D \simeq 14$. Pour des nombres de Péclet inférieurs à 14, la dispersion de la DTS est essentiellement due à la diffusion moléculaire alors que le profil laminaire s'impose pour des nombres de Péclet diffusifs supérieurs à 14.

D'autre part, dans cette conduite cylindrique de longueur L, les moments et la dispersion de la DTS sont :

$$\mu_1 = \tau = \frac{L}{u_m} \qquad \mu_2 = \tau^2\left(1 + \frac{2D_A}{u_m L}\right) \tag{1.57}$$

$$\frac{4\sigma}{\tau} = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{L}}\sqrt{\frac{D_A}{u_m}} \tag{1.58}$$

Il existe donc un minimum de la dispersion de la DTS dans un tube vide en fonction de la vitesse, qui est atteint lorsque :

$$u_m = \frac{D_A}{\sqrt{\chi} d_t} \quad \text{soit} \quad Pe_D \simeq 14 \tag{1.59}$$

Le minimum de dispersion est atteint lorsque les deux effets ont la même influence. Ceci s'observe expérimentalement et s'explique physiquement par l'effet de la diffusion radiale, qui va à l'encontre de la dispersion due au profil laminaire et réduit la dispersion axiale globale.

1.5.3 Dispersion dans un réseau

Le modèle simplifié utilisé pour la distribution des vitesses dans le microréacteur a montré que celui-ci pouvait être considéré comme un réseau résistif de conduites couplant des associations en série et en parallèle de conduites élémentaires. L'étude de la distribution des temps de séjour peut être abordée d'une manière similaire. Ce type d'approche est connu pour avoir déjà fait ses preuves dans l'étude des réacteurs à lits fixes et des milieux poreux en général (Villermaux et Schweich, 1992; Russel et Le Van, 1997). Ces études mettent en évidence l'influence d'une cause de dispersion supplémentaire à celles présentées ci-dessus : à la dispersion brownienne, due à la diffusion moléculaire, et à la dispersion laminaire s'ajoute la dispersion hydrodynamique dans le réseau.

La dispersion hydrodynamique provient de deux types d'effets résistif et capacitif. Son aspect capacitif est la *dispersion de rétention* et correspond aux boucles de recirculations susceptibles de se former à certains endroits de ces réseaux. Bien que l'absence de recirculations ait pu être montrée par des simulations, ce résultat devra être confirmé par des mesures expérimentales. L'aspect résistif de la dispersion hydrodynamique est la *dispersion géométrique* et est directement due aux différences entre les chemins offerts à l'écoulement du fluide. Elle est donc la conséquence des différences de vitesses entre ces chemins : chemins préférentiels ou volumes morts. Dans notre cas, il s'agira des différences de vitesse entre les canaux du réacteur, calculées précédemment et dont l'influence devra être prise en compte et quantifiée par le modèle.

Un autre effet susceptible de générer de la dispersion dans la distribution des temps de séjour est la présence de courbures dans le réseau (Culbertson et al., 1998; Daridon et al., 2000). Bien que d'origine géométrique, cet effet s'apparente plus à la dispersion du profil de vitesse. En effet, à chaque courbure présente dans le réseau, le fluide s'écoulant à la corde suit un chemin plus court que le reste du fluide, exactement comme le font les filets fluides s'écoulant au centre d'une conduite en écoulement laminaire par rapport à ceux proches de la paroi. Ceci implique une déformation des fronts de concentration donc un étalement plus important de la DTS.

1.6 Dispersion dans les microréacteurs

Afin d'étudier la dispersion dans les microréacteurs, un modèle est développé puis comparé à des mesures expérimentales de la distribution des temps de séjour. Cette comparaison devrait permettre de déduire le comportement général du réacteur en réponse à des conditions périodiques d'alimentation.

1.6.1 Modèle de DTS

Pour accéder à des propriétés globales des microréacteurs étudiés, qui soient mesurables expérimentalement, cette partie de l'étude présente le développement d'un modèle de distribution des temps de séjour. Cette modélisation est basée sur le modèle simplifié de perte de charge présenté au paragraphe 1.3.2, auquel le transport axial d'espèces inertes est ajouté.

L'étude de la distribution des temps de séjour aurait pu être menée à bien en adoptant une démarche strictement numérique, c'est-à-dire en utilisant la méthode des volumes finis et le logiciel Fluent pour résoudre le transport d'espèces. Néanmoins, cette approche s'avère d'autant plus complexe que tout le réacteur doit absolument être simulé et qu'une résolution en régime transitoire est requise. D'autre part, l'utilisation du modèle de perte de charge a permis de mettre en évidence les avantages d'une telle approche pour la compréhension des phénomènes physiques sous-jacents. Par conséquent, une approche équivalente adaptée à l'étude de la DTS a été retenue et est présentée ci-dessous.

La géométrie décrite pour le modèle simplifié ainsi que le découpage en zones sont conservés, si bien que la vitesse du fluide dans chaque zone est connue. Le principe de ce modèle de DTS consiste à introduire dans chaque zone une fonction de transfert décrivant l'évolution temporelle de la concentration à la sortie de la zone, en réponse à un signal de concentration appliqué à l'entrée de la zone. En subdivisant le débit total traversant le réacteur en sous-flux, la fonction de transfert de chaque sous-flux à travers le réacteur est accessible, ainsi que les moments de leurs DTS. Enfin, les moments et la dispersion de la réponse globale du réacteur peuvent être déduites. Ces étapes sont détaillées ci-dessous.

Fonction de transfert d'une zone du réacteur

Considérons une zone élémentaire k du réacteur, de longueur L, à travers laquelle s'écoule à la vitesse u_k un mélange gazeux composé d'un gaz inerte et d'un gaz traceur, à température et pression constantes. La diffusion entre deux zones consécutives du réacteur étant continue, cette zone est assimilée à un réacteur tubulaire ouvert à la dispersion. Le bilan de matière sur le gaz traceur donne accès à l'équation décrivant l'évolution de la concentration selon l'abscisse z et selon le temps t :

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = \frac{1}{\tau_k}\frac{\partial C^+}{\partial z^+} + \frac{1}{\tau_k Pe_{l,D_A}}\frac{\partial^2 C^+}{\partial {z^+}^2} \tag{1.60}$$

où C^+ représente la concentration normalisée du traceur, t le temps [s], z^+ la coordonnée axiale adimensionnelle le long de la zone k, τ_k le temps de passage dans la zone [s] et Pe_{l,D_A} le nombre de Péclet axial dispersif tel que :

$$Pe_{l,D_A} = \frac{u_k L}{D_{A,k}} \tag{1.61}$$

qui est calculé en utilisant la loi de Taylor et Aris (équation (1.50)).

Pour que ce modèle vérifie la continuité des flux de matière à la traversée des frontières entre zones consécutives, l'équation différentielle doit se baser sur les flux de matière convecto-diffusifs. Ce flux F [mol/s] s'écrit à toute abscisse d'une zone :

$$F = QC - \frac{1}{Pe_{l,D_A}}\frac{\partial C}{\partial z} \tag{1.62}$$

En normalisant cette expression par le flux de convection à l'entrée de la zone, il vient :

$$F^+ = C^+ - \frac{1}{Pe_{l,D_A}}\frac{\partial C^+}{\partial z^+} \tag{1.63}$$

Le flux F^+ apparaît comme le résultat de l'application de l'opérateur linéaire $(1 - \frac{1}{Pe_{l,D_A}}\frac{\partial}{\partial z^+})$ à la concentration C^+ et vérifie donc l'équation :

$$\frac{\partial F^+}{\partial t} = \frac{1}{\tau_k}\frac{\partial F^+}{\partial z^+} + \frac{1}{\tau_k Pe_{l,D_A}}\frac{\partial^2 F^+}{\partial z^{+2}} \tag{1.64}$$

Cette équation de transport convecto-diffusive est ensuite transformée dans l'espace de Laplace, ce qui permet d'obtenir la fonction de transfert correspondant à la zone k :

$$G_k(s) = \frac{\bar{F}(z^+ = 1)}{\bar{F}(z^+ = 0)} = \exp\left[\frac{Pe_{l,D_A}}{2}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}}}\right)\right] \tag{1.65}$$

Séparation des sous-flux

Afin d'obtenir la réponse globale d'un réacteur contenant N_p plaques et N_c canaux par plaque, le débit total est subdivisé en $N_p * N_c$ sous-flux, chacun traversant un canal différent. Le sous-flux (i, j) traverse le canal j de la plaque i. Par exemple, pour un réacteur de 10 plaques à 34 canaux, j varie entre 1 et 34, et i entre 1 et 10. Chaque sous-flux traverse un certain nombre de zones en série dans le réacteur, $N_{portions}$ (portions de tubes, de chambres et 1 canal). Le nombre de zones traversé est le même pour tous les sous-flux, mais leur répartition entre tubes et chambres dépend de i et j.

Fonction de transfert d'un sous-flux

Les zones traversées par un sous-flux étant en série, la fonction de transfert du sous-flux (i, j), $G_{i,j}(s)$, est le produit de toutes les fonctions de transfert des zones qu'il traverse :

$$G_{i,j}(s) = \prod_{k=1}^{k=N_{portions}} G_k(s) = \prod_{k=1}^{k=N_{portions}} \exp\left[\frac{Pe_{l,D_A}}{2}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}}}\right)\right] \tag{1.66}$$

Cette fonction de transfert décrit la réponse transitoire du sous-flux (i, j) individuellement à la suite d'une variation de concentration à l'entrée du réacteur.

Réponse d'un sous-flux

Afin d'extraire les moments de la réponse d'un sous-flux, sans expliciter la réponse dans le domaine réel par la transformée inverse de Laplace, la fonction de transfert $G_k(s)$ peut être directement utilisée en faisant appel à la relation de Van der Laan (Villermaux, 1993b). Cette relation fournit le moment d'ordre n de la DTS du sous-flux (i, j) par passage à la limite, lorsque s tend vers 0, de la dérivée d'ordre n de la fonction de transfert du sous-flux (i, j) :

$$\mu_n^{i,j} = (-1)^n \, lim_{s \to 0} \frac{d^n G_{i,j}}{ds^n} \tag{1.67}$$

Les dérivées première et seconde de la fonction de transfert d'un sous-flux (i, j) s'expriment en fonction des dérivées des fonctions de transfert des zones comme :

$$\frac{dG_{i,j}(s)}{ds} = \sum_{k=1}^{k=N_{portions}} \left(\left(\prod_{l \neq k} G_l(s) \right) . \frac{dG_k(s)}{ds} \right) \tag{1.68}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2G_{i,j}(s)}{ds^2} &= \sum_{k=1}^{N_{portions}} \left(\left(\prod_{l=1, l\neq k}^{N_{portions}} G_l(s) \right) . \frac{d^2G_k(s)}{ds^2} \right) \\ &+ \sum_{k=1}^{k=N_{portions}} \left[\sum_{l=1}^{l=N_{portions}} \left(\frac{dG_k(s)}{ds} . \frac{dG_l(s)}{ds} . \prod_{m=1, m\neq k, m\neq l}^{k=N_{portions}} G_m(s) \right) \right] \end{aligned} \tag{1.69}$$

où les dérivées première et seconde des fonctions de transfert dans les zones k sont :

$$\frac{dG_k(s)}{ds} = -\frac{\tau_k}{\sqrt{1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}}}} \exp\left[\frac{Pe_{l,D_A}}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}}} \right) \right] \tag{1.70}$$

$$\frac{d^2G_k(s)}{ds^2} = \left(\frac{2\tau_k^2}{Pe_{l,D_A} \left(1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}} \right)^{3/2}} + \frac{\tau_k^2}{1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}}} \right) \exp\left[\frac{Pe_{l,D_A}}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4s\tau_k}{Pe_{l,D_A}}} \right) \right] \tag{1.71}$$

On en déduit alors les moments d'ordre 1 et 2 de la réponse du sous-flux (i, j) :

$$\mu_1^{i,j} = \sum_{k=1}^{k=N_{portions}} \tau_k \tag{1.72}$$

$$\mu_2^{i,j} = \sum_{ii=1}^{ii=N_{portions}} \sum_{jj=1}^{jj=N_{portions}} \tau_{ii}\tau_{jj} + \sum_{ii=1}^{ii=N_{portions}} \tau_{ii}^2 \frac{2}{Pe_{l,D_A}} \tag{1.73}$$

Connaissant les vitesses dans toutes les portions de conduite du réacteur, on peut calculer les moments d'ordre 1 et 2 de tous les sous-flux.

Réponse de l'ensemble du réacteur

Afin de comparer les résultats de ce modèle avec les DTS mesurées expérimentalement, la réponse globale du réacteur doit être déduite des $N_c * N_p$ réponses individuelles des sous-flux. Pour cela, les interactions entre les sous-flux s'écoulant en parallèle doivent être prises en compte. Cependant, ces interactions ne pouvant pas être quantifiées sans avoir recours à une simulation fine de l'écoulement, elles seront supposées négligeables en première approximation. Cette hypothèse permet d'exprimer les moments d'ordre 1 et 2 de la réponse du réacteur comme une somme, pondérée par les débits, des moments individuels des sous-flux :

$$\mu_1^{glob} = \sum_{i=1}^{i=N_p} \sum_{j=1}^{j=N_c} \frac{q_{i,j}}{Q_{tot}} \mu_1^{i,j} \tag{1.74}$$

$$\mu_2^{glob} = \sum_{i=1}^{i=N_p} \sum_{j=1}^{j=N_c} \frac{q_{i,j}}{Q_{tot}} \mu_2^{i,j} \tag{1.75}$$

où Q_{tot} est le débit total traversant le réacteur [m^3/s] et $q_{i,j}$ le débit du sous-flux (i,j) traversant le canal j de la plaque i [m^3/s], connu grâce au modèle simplifié de perte de charge. Ces moments d'ordre 1 et 2 de la réponse globale du réacteur permettant de calculer le temps de séjour moyen et l'écart-type de la DTS du réacteur. Enfin, la dispersion de la DTS peut être déduite et comparée à l'expérience :

$$\left.\frac{4\sigma}{\tau}\right|_{réacteur} = \frac{4\sqrt{\mu_2 - \mu_1^2}}{\mu_1} \tag{1.76}$$

1.6.2 Résultats du modèle

Avant de comparer les résultats de ce modèle de distribution des temps de séjour avec les résultats obtenus expérimentalement en collaboration avec Rouge de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, le comportement général de ce modèle est décrit brièvement. Pour cela, on considère un réacteur composé de 10 plaques à 34 canaux, dont la géométrie est présentée dans le tableau 1.2. Les propriétés du gaz porteur sont analogues à celles de l'azote alors que le gaz traceur est de l'argon ou de l'hélium, dont les diffusivités valent respectivement 2.10^{-5} m^2/s et $6.85.10^{-5}$ m^2/s (Reid et al., 1988).

Evolution de la dispersion

La Figure 1.22 présente l'évolution de la dispersion de la distribution des temps de séjour dans ce réacteur obtenue avec le modèle pour de l'argon et de l'hélium. L'allure générale des deux courbes est similaire : la présence d'un minimum de dispersion en fonction du temps de séjour moyen dans le réacteur traduit les interactions entre la diffusion et le profil de vitesse laminaire, comme le montrait la loi de Taylor et Aris.

Cependant, ce minimum est atteint pour des temps de passage différents pour ces gaz traceurs : $\tau_{min} = 0.28$ s pour l'argon avec une dispersion de 0.36 et $\tau_{min} < 0.1$ s pour l'hélium. La valeur de la dispersion au minimum, de l'ordre de 0.35, montre que le réacteur se comporte alors comme une cascade d'environ 150 réacteurs parfaitement agités.

Pour des temps de séjour moyen très courts, donc pour des débits élevés, la dispersion de l'argon est plus importante. Sur ce domaine, la dispersion est principalement due au profil de vitesse laminaire. A contrario, pour des temps de passage élevés, la courbe de l'hélium est bien au-dessus de l'argon. Ceci s'explique par son coefficient de diffusion moléculaire plus élevé et par le fait que la dispersion est alors due à la diffusion.

Influence des différences de vitesse entre canaux

Parmi les causes de dispersion dans le réacteur présentées au paragraphe 1.5.3, les différences de vitesse entre les canaux sont susceptibles d'induire un effet important. En effet, le modèle simplifié de perte de charge avait permis d'estimer les écarts de vitesse

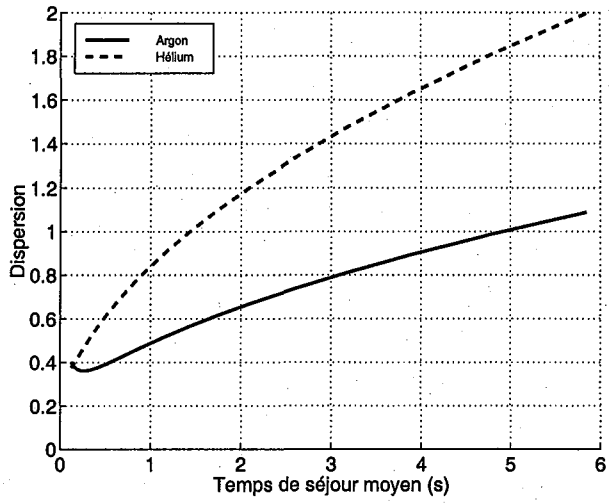


FIG. 1.22 – Evolution de la dispersion de la distribution des temps de séjour calculée par le modèle dans un réacteur de 10 plaques à 34 canaux, pour de l'argon et de l'hélium.

entre les 34 canaux d'une plaque à hauteur d'environ 11 %, alors que les maldistributions entre les plaques de l'empilement sont négligées ici.

Afin de quantifier l'influence de cette seule maldistribution, il faut considérer le cas où la dispersion axiale est nulle dans chaque zone d'écoulement du réacteur. Celles-ci se comportent alors comme des réacteurs piston parfaits et leurs fonctions de transfert deviennent des retards purs :

$$G_k(s) = \exp(-s\tau_k) \tag{1.77}$$

Le développement du modèle basé sur cette fonction de transfert permet d'atteindre la *dispersion géométrique* du réacteur. Or, la linéarité du modèle de perte de charge en régime laminaire induit que la dispersion due à la maldistribution est indépendante du débit, mais dépend de la géométrie du réacteur. Dans le réacteur correspondant à la Figure 1.22, cet effet génère une dispersion égale à 0.068, ce qui représente jusqu'à 25 % de la dispersion totale prévue par le modèle au minimum de dispersion. La Figure 1.23 représente l'allure de la distribution des temps de séjour obtenue à dispersion axiale nulle dans chaque zone d'écoulement, en réponse à un créneau de concentration à l'entrée du réacteur. La forme de cette répartition intégrale des temps de séjour est indépendante du temps de séjour dans le réacteur et met en évidence la faible influence de la maldistribution du fluide sur la DTS du réacteur.

Pour confirmer l'influence de cette maldistribution, la Figure 1.24 compare la dispersion occasionnée par deux réacteurs de 10 plaques, l'un contenant les plaques originales et l'autre les plaques optimisées pour une distribution uniforme de vitesse.

Contrairement au résultat attendu, la comparaison des deux courbes, à temps de séjour moyens dans le réacteur égaux, montre que la dispersion semble plus élevée avec les plaques optimisées. Ceci provient du fait que l'optimisation n'imposait pas un volume constant des chambres. En effet, l'optimisation de cette plaque a induit une diminution du volume de la chambre via un rétrécissement des largeurs des dernières zones. Les dispersions ne

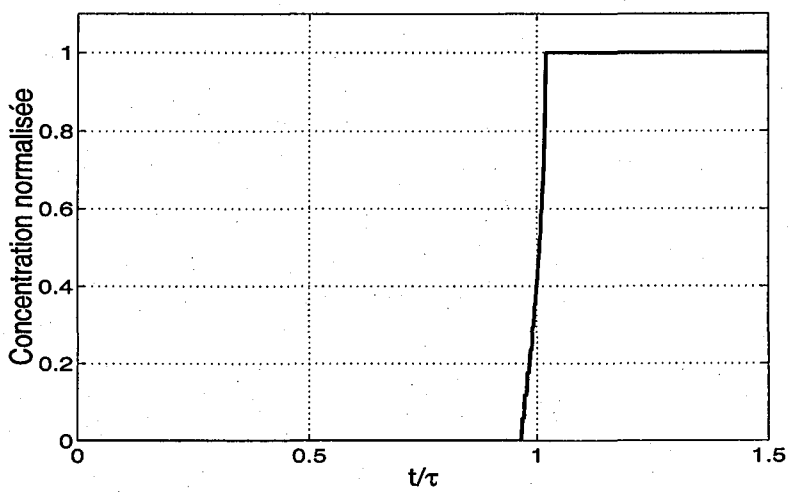


FIG. 1.23 – Représentation de la distribution des temps de séjour du réacteur à dispersion axiale nulle.

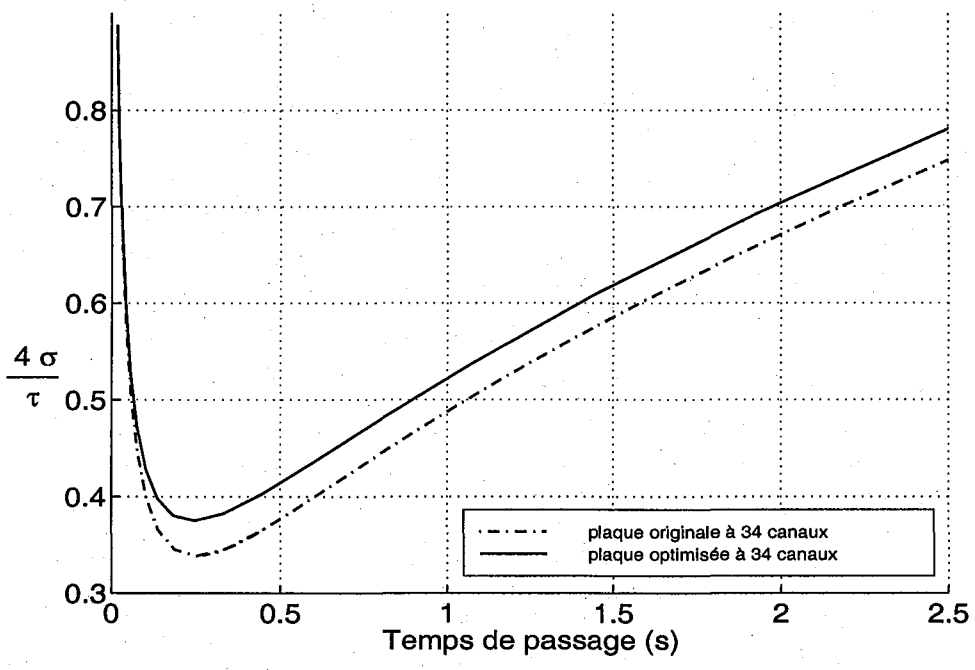


FIG. 1.24 – Evolution de l'étalement de la distribution des temps de séjour pour l'argon en fonction du temps de passage du gaz dans le microréacteur contenant les plaques originales et les plaques optimisées.

peuvent pas être comparées à temps de séjour moyen égaux. Comme le catalyseur n'est expérimentalement présent que dans les canaux, la comparaison doit se faire à temps de passage égal dans les canaux. Comme la géométrie des canaux est identique dans la plaque originale et dans la plaque optimisée, leurs dispersions doivent être comparées à débits égaux.

TAB. 1.12 – Comparaison des dispersions calculées dans deux réacteurs, avec plaques originales ou plaques optimisées, à débits égaux.

Plaque	Originale	Optimisée
μ_1^{glob}	1.190 s	1.086 s
μ_2^{glob}	1.440 s^2	1.200 s^2
$(\frac{4\sigma}{\tau})^{glob}$	0.527	0.519

Le tableau 1.12 compare les résultats du modèle obtenus dans les réacteurs décrits ci-dessus alimentés en gaz avec un débit de 1 ml/s. Les temps de séjour moyens dans le réacteur original et dans le réacteur optimisé valent respectivement 1.19 s et 1.09 s, ce qui traduit la diminution du volume du réacteur suite à l'optimisation. On observe enfin que la dispersion est effectivement plus faible dans le réacteur avec des plaques optimisées, mais la réduction est de l'ordre de 1% seulement. Cette comparaison montre donc que les différences de vitesse n'ont qu'une très faible influence sur la dispersion dans le réacteur. Il est difficile de discerner leur influence par rapport à la diffusion moléculaire et au profil de vitesse laminaire.

Influence du profil de vitesse laminaire

Le modèle présenté ci-dessus permet de dissocier l'influence des différents effets impliqués. Il est ainsi possible de considérer le cas d'un écoulement dont la dispersion axiale serait uniquement due à la convection laminaire. Pour isoler cet effet, il convient de remplacer dans chaque zone la fonction de transfert du réacteur piston à dispersion de Taylor et Aris par celle d'un écoulement de convection laminaire pure :

$$G_k(s) = \left(1 - s\frac{\tau_k}{2}\right)\exp\left(-s\frac{\tau_k}{2}\right) + \frac{\tau_k^2 s^2}{4}\int_{\frac{\tau_k}{2}}^{\infty}\frac{\exp(-st_s)}{t_s}dt_s \tag{1.78}$$

La dérivation de cette expression permet d'accéder aux moments de la distribution des temps de séjour du réacteur dans son ensemble. Le moment global de premier ordre est égal au temps de séjour moyen alors que le moment d'ordre 2 tend vers l'infini. Ceci met en évidence d'une part l'étalement considérable du au profil de vitesse laminaire et d'autre part l'interaction qui apparaît dans le système réel entre le profil laminaire et la diffusion moléculaire. En effet, la diffusion radiale réduit l'influence du profil laminaire, ce qui occasionne une dispersion axiale finie décrite par la loi de Taylor et Aris.

1.6.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les expériences ayant été menées dans le cadre du projet où s'inscrit ce travail, par Rouge à Lausanne, seul un résumé du montage et du protocole sera reporté ici. Un complément d'informations sur ces aspects peut être trouvé dans les références (Rouge et al., 2001 ; Commenge et al., 2001b ; Rouge, 2001).

Montage et protocole expérimental

Le montage expérimental est composé de deux systèmes d'alimentation convergeant vers une vanne 4-voies, le réacteur microstructuré et un spectromètre de masse. Le réacteur, ainsi que le coffrage, est constitué d'acier inoxydable. Il est composé de 10 plaques, chacune contenant 34 canaux à section rectangulaire de largeur 300 mm, de profondeur 240 mm et de longueur 20 mm. Son volume est estimé comme la somme du volume des tubes de connection à l'entrée (4.02 10^{-8} m^3), des tubes d'entrée et de sortie à travers le coffrage (3.15 10^{-8} m^3), des tubes d'alimentation dans l'empilement de plaques (1.06 10^{-7} m^3), des chambres d'entrée et de sortie dans les plaques (3.12 10^{-7} m^3) et des microcanaux (4.9 10^{-7} m^3), soit un volume total de 0.97 ml.

Les courbes de réponse du montage expérimental, avec et sans réacteur, sont obtenues en commutant l'alimentation d'azote pur vers une alimentation d'azote contenant 3 % d'argon ou d'hélium. La concentration du traceur est déterminée par le spectromètre de masse toutes les 30 ms. Le réacteur est maintenu à 20 °C et 0.98 bar. Les expériences sont réalisées avec un débit variant entre 0.17 et 1.33 ml/s. Pour chaque expérience, le débit est mesuré avec un débitmètre à bulle. Cette plage de débits est fixée de façon à ce que le temps de séjour moyen reste grand devant le temps de réponse du spectromètre de masse tout en conservant une bonne précision sur la mesure du débit de gaz. Chaque expérience est répétée trois fois.

Traitements des mesures expérimentales

Les distributions de temps de séjour $E(t)$ des différentes expériences sont d'abord calculées à partir des courbes de réponse $F(t)$ à des créneaux de concentration. Il est alors nécessaire d'estimer le volume réel du réacteur. Le temps de séjour moyen dans le réacteur est la différence entre le temps de séjour dans le montage avec et sans le microréacteur. Le volume est calculé en utilisant cette valeur et le débit mesuré. La principale cause d'erreur dans cette étape est la synchronisation entre l'actionnement de la vanne 4-voies et le signal d'acquisition du spectromètre de masse, qui affecte la reproductibilité des temps de séjour mesurés. Pour réduire l'influence de cette erreur, le volume est calculé à partir des expériences à faibles débits, donc les plus longs temps de séjour. Les mesures indiquent un volume compris entre 0.90 et 1.00 ml, en accord avec l'estimation préliminaire (0.97 ml).

La courbe obtenue avec le réacteur est une convolution de la courbe sans réacteur et la DTS du réacteur lui-même. Comme il est encore impossible d'obtenir directement la DTS du réacteur par déconvolution, une autre méthode a été retenue : la DTS du réacteur est supposée similaire à celle d'un réacteur tubulaire fermé à la dispersion. Ces courbes sont calculées numériquement en utilisant l'équation (1.79), qui diffère de l'équation (1.60) par

sa condition aux limites supplémentaire, et en supposant un Dirac de concentration à l'entrée du réacteur, $C(t)$ en $z^+ = 0$. $E(t)$, la distribution des temps de séjour est $C(t)$ en $z^+ = 1$.

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = \frac{1}{\tau}\frac{\partial C^+}{\partial z^+} + \frac{1}{\tau Pe_{l,eq}}\frac{\partial^2 C^+}{\partial z^{+2}} \quad \text{avec} \quad \frac{\partial^2 C^+}{\partial z^{+2}} = 0 \quad \text{en} \quad z^+ = 0,1 \tag{1.79}$$

La courbe mesurée sans le réacteur est convoluée avec la courbe calculée pour le réacteur. Le temps de passage dans le réacteur étant connu, le nombre de Bodenstein et le retard de synchronisation entre le spectromètre et la vanne sont optimisés pour chaque expérience afin d'obtenir le meilleur accord entre cette courbe convoluée et la courbe expérimentale avec réacteur.

Dans tous les cas, un bon accord entre ces courbes a été atteint. Les écart-types des DTS dans le réacteur sont ensuite calculées à partir de ces courbes. L'erreur expérimentale sur le nombre de Péclet du réacteur tubulaire équivalent, $Pe_{l,eq}$, sur l'écart-type de la distribution ainsi que les différentes conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 1.13 , qui présente les temps de séjour moyens, le nombre de Péclet équivalent et la dispersion de la DTS mesurée.

TAB. 1.13 – Résumé des résultats expérimentaux mesurés dans le réacteur.

Traceur	Débit (ml/s)	Temps de séjour moyen (s)	Nombre de Péclet	Dispersion
Argon	0.17	5.76 ± 0.30	12.7 ± 1.8	1.57 ± 0.11
Argon	0.33	2.88 ± 0.15	21.2 ± 3.5	1.28 ± 0.09
Argon	0.66	1.44 ± 0.08	35.7 ± 6.2	1.05 ± 0.05
Argon	1.33	0.71 ± 0.04	42.1 ± 6.5	0.96 ± 0.06
Hélium	0.17	5.65 ± 0.30	30.8 ± 7.0	1.10 ± 0.10
Hélium	0.35	2.72 ± 0.15	41.4 ± 6.6	0.97 ± 0.06
Hélium	0.70	1.36 ± 0.08	43.0 ± 7.0	0.95 ± 0.06
Hélium	1.39	0.68 ± 0.04	20.7 ± 3.3	1.28 ± 0.08

Discussion des résultats

La Figure 1.25 compare les résultats expérimentaux de dispersion décrits dans le Tableau 1.13 et la dispersion calculée par le modèle en fonction du temps de séjour moyen dans le réacteur. Les mesures réalisées avec l'argon laissent apparaître l'existence d'un minimum de dispersion pour un temps de séjour moyen de l'ordre de 2 s. Dans le cas de l'hélium, la dispersion augmente régulièrement avec le temps de séjour moyen, ce qui peut traduire l'existence d'un minimum pour un temps de passage très court en dehors du domaine d'étude expérimental. Si les temps de séjour moyens correspondant aux minima de l'argon et de l'hélium sont dans le même rapport que leurs diffusivités, le minimum de l'hélium devrait se trouver vers 0.6 s, effectivement à la limite du domaine d'étude.

Cependant, il existe un grand écart entre le modèle et les mesures, particulièrement pour les faibles temps de passage. En effet, pour l'argon, la dispersion calculée par le modèle est toujours inférieure aux mesures et le minimum de dispersion est atteint pour

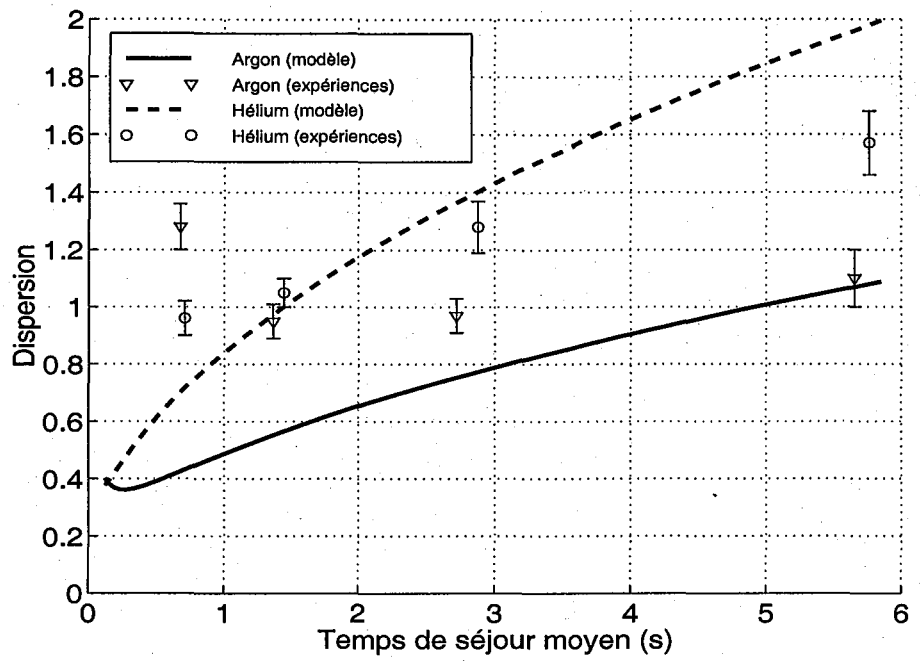


FIG. 1.25 – Evolution de la dispersion de la distribution des temps de séjour expérimentale (argon : triangles ; hélium : cercles) et calculée par le modèle (argon : ligne continue ; hélium : pointillés) en fonction du temps de séjour moyen dans le réacteur.

un temps de séjour moyen presque 10 fois plus petit que celui observé expérimentalement. Pour l'hélium, le modèle est au dessus des points expérimentaux aux longs temps de séjour moyens et inversement aux faibles temps de séjour. Il semble donc qu'un effet crée de la dispersion en plus de ceux pris en compte par le modèle. Afin d'expliquer les écarts observés, les hypothèses du modèle et les phénomènes physiques impliqués doivent être reconsidérés.

La première cause susceptible de créer un écart avec l'expérience est la valeur des diffusivités moléculaires. Les valeurs utilisées pour l'argon et l'hélium, respectivement 2.10^{-5} m^2/s et $6.85.10^{-5}$ m^2/s (Reid et al., 1988), sont valables avec une marge d'erreur de quelques pourcents seulement. Un léger écart peut expliquer la courbe de l'argon aux longs temps de séjour moyens, mais est insuffisant dans le cas de l'hélium. De plus, si l'écart était uniquement dû à une valeur erronée de la diffusivité, celui-ci serait observé lorsque la diffusion est la principale cause de dispersion, c'est-à-dire aux longs temps de séjour moyens. En pratique, l'écart est plus important aux faibles temps de séjour moyens, lorsque le profil de vitesse laminaire impose la dispersion. L'erreur sur les diffusivités ne permet donc pas d'expliquer toute la différence observée.

La seconde cause de dispersion correspond à l'effet du profil laminaire de vitesse et se traduit par le terme en u^2 dans la loi de Taylor et Aris. La forme et les dimensions des canaux interviennent dans ce terme. Dans le modèle de fonctions de transfert, toutes les conduites sont supposées avoir une section droite circulaire, d'où le facteur de forme χ, décrit par l'équation (1.51), dans la loi de Taylor et Aris. Cette hypothèse peut être

excessive dans le cas des zones des chambres, dont l'épaisseur est parfois beaucoup plus faible que la largeur. Un facteur de forme correspondant à une section elliptique plus proche de la réalité a été introduit dans le modèle de DTS. La dispersion ainsi obtenue est légèrement supérieure au cas avec une section circulaire, mais l'augmentation n'excède pas 10 % et reste insuffisante pour expliquer l'écart observé expérimentalement.

En ce qui concerne la dimension des canaux, leur diamètre hydraulique réel peut être différent de leur diamètre nominal, à cause des imprécisions de la méthode de fabrication. De plus, les parois des canaux du réacteur expérimental sont recouvertes de catalyseur, ce qui peut réduire leur diamètre. En supposant que la combinaison de ces effets induise une réduction de 20 % du diamètre hydraulique de tous les canaux, la dispersion globale à travers le réacteur n'augmente que de quelques pourcents, ce qui n'explique pas non plus l'écart observé.

En plus de la diffusion et du régime laminaire, la dispersion globale dans le réacteur est partiellement due aux différences de vitesses entre les canaux (dispersion géométrique). Néanmoins, comme cela a été montré au paragraphe 1.6.2, cet effet n'a qu'une faible influence sur la dispersion globale. De plus, en raison du régime laminaire, les différences de vitesse prévues par le modèle sont indépendantes du débit. La dispersion due à cet effet devrait donc être également indépendante du débit, ce qui n'est pas le cas expérimentalement, puisque l'écart est principalement observé aux faibles temps de séjour moyens.

Comme cela a été montré au paragraphe 1.3.7, les singularités de l'écoulement peuvent engendrer des maldistributions très importantes pour les débits élevés, donc aux faibles temps de passage. En incluant dans les champs de vitesse utilisés, il est vrai que la dispersion occasionnée est légèrement supérieure à celle obtenue sans singularité. Néanmoins, l'augmentation ainsi observée reste faible devant l'écart expérimental.

Les hypothèses propres au modèle peuvent aussi induire des différences avec l'expérience. Parmi ces hypothèses, le fait de supposer les concentrations uniformes sur les sections droites et de négliger les interactions entre les filets fluides s'écoulant en parallèle sont susceptibles de créer les plus grands écarts. Cependant, sans simulation fine du réacteur complet, ces effets ne peuvent pas être quantifiés dans notre cas. Pour mener à bien une telle quantification, il serait nécessaire de travailler sur un réacteur de géométrie moins complexe et contenant moins de canaux.

Enfin, des effets hydrodynamiques sont connus pour créer une dispersion supplémentaire. Des boucles de recirculation ou des volumes morts auraient tendance à élargir la DTS (dispersion de rétention), mais aucune traînée justifiant leur présence n'a pu être mise en évidence. Cette observation est une confirmation des résultats obtenus par mécanique des fluides numérique et présentés au paragraphe 1.3.1. La géométrie complexe du réacteur multiplatulaire suggère que des effets de courbure puissent aussi devenir non-négligeables. En effet, le fluide subit de nombreux changements de direction dans les entrées des plaques et dans les chambres. Les chemins préférentiels locaux créés par ces singularités peuvent élargir considérablement la DTS, particulièrement lorsque la dispersion est principalement due à l'hydrodynamique, c'est-à-dire aux faibles temps de séjour moyens. Cet effet apparaît comme une des principales causes susceptibles d'expliquer les écarts de dispersion observés entre le modèle et l'expérience.

1.6.4 Introduction du coefficient correctif

Les écarts observés semblant essentiellement d'origine hydrodynamique, il a été proposé d'ajouter un coefficient correctif C au second terme dans la relation de Taylor et Aris (équation (1.50)), donnant une relation du type :

$$D_A = D_m + C\chi\frac{u_m^2 d_t^2}{D_m} \tag{1.80}$$

Cette modification de la loi de Taylor et Aris est abusive si cette relation est utilisée dans un modèle à but prédictif. Néanmoins, si l'ajout de ce coefficient apporte peu sur le plan expérimental et la connaissance des phénomènes physiques mis en jeu dans le microréacteur, elle s'avérera très utile pour quantifier les possibilités de l'opération périodique. En effet, l'ajout de ce coefficient permet de corréler de façon tout à fait satisfaisante les résultats expérimentaux de l'argon. La Figure 1.26 compare les points expérimentaux avec le modèle complété par le coefficient correctif.

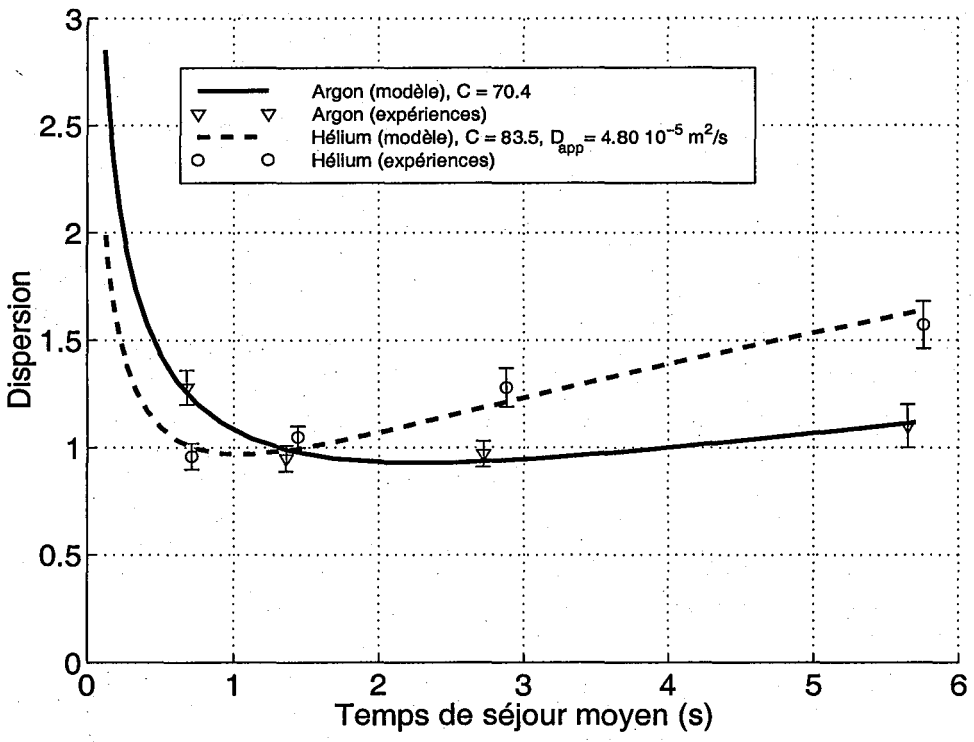


FIG. 1.26 – Comparaison des résultats expérimentaux de dispersion avec les courbes calculées par le modèle incluant un coefficient correctif.

Afin de calculer le coefficient C permettant de représenter au mieux les résultats expérimentaux, un critère d'écart entre le modèle et les points expérimentaux est défini au sens des moindres carrés :

$$J_{ecart} = \sum_{i=1}^{i=4} \left(\left.\frac{4\sigma}{\tau}\right|_{mod} - \left.\frac{4\sigma}{\tau}\right|_{exp} \right)^2 \tag{1.81}$$

La recherche du minimum de ce critère en fonction du coefficient C pour l'argon donne $C_{argon} = 70.4 \pm 0.1$ pour la diffusivité $D_{m,argon} = 2.10^{-5}$ m^2/s (Reid et al., 1988). La corrélation avec les points expérimentaux est alors remarquable car le modèle est inclus dans les barres d'erreur expérimentale.

Dans le cas de l'hélium, la comparaison du modèle et des résultats de la Figure 1.25 montrait que la dispersion calculée par le modèle avec une diffusivité de $6.85.10^{-5}$ m^2/s était supérieure à la dispersion expérimentale pour les longs temps de séjour moyen. En gardant cette diffusivité, le meilleur coefficient C_{helium} obtenu vaut 117 ± 1, mais fournit un mauvais accord avec les points expérimentaux car la dispersion est toujours surévaluée. Une autre possibilité consiste à ajuster aussi le coefficient de diffusion, en introduisant donc une diffusivité apparente de l'hélium. Les résultats sont alors : $C_{helium} = 83.5 \pm 0.1$ et $D_{app,helium} = 4.80 \pm 0.05.10^{-5}$ m^2/s. La courbe correspondante est tracée sur la Figure 1.26.

Les valeurs des coefficicents C obtenus pour l'argon et l'hélium, respectivement 70.4 ± 0.1 et 83.5 ± 0.1, laissent à penser que leur ordre de grandeur puisse être lié à la géométrie du réacteur. Ces coefficients correctifs servent autant à prendre en compte les singularités de l'écoulement comme les effets de courbure que les hypothèses du modèle susceptibles d'introduire ou d'oublier un effet de dispersion.

La valeur de la diffusivité apparente de l'hélium doit bien être vue ici comme un paramètre ajusté du modèle. Il est néanmoins intéressant de commenter la valeur obtenue. En effet, celle-ci est inférieure à la valeur de la littérature de près de 30 %. Cet écart ne peut pas être expliqué par l'imprécision sur la valeur extraite de la littérature. En pratique, il est possible que des effets de raréfaction influencent les propriétés de l'hélium. Alors que l'argon et l'azote ont des diamètres moléculaires proches, la molécule d'hélium est beaucoup plus petite que celle de l'azote. Ainsi, à température et pression normales, le libre parcours moyen λ de l'hélium est trois fois plus grand que l'azote, si bien que le nombre de Knudsen d'un écoulement d'hélium pur dans les microcanaux de ce réacteur vaudrait environ 0.1, valeur qui définit la limite de validité des équations de Navier-Stokes et requiert de prendre en compte l'influence de la diffusivité de Knudsen. Une amélioration du modèle présenté ci-dessus, qui n'est plus le propos de cette étude, consisterait donc à introduire cet effet de raréfaction dans les canaux et les chambres du modèle.

1.7 Conséquences pour une utilisation périodique

Lors d'une utilisation périodique de ce type de réacteur, il est important que la notion d'équipartition entre les canaux reste vérifiée. Alors que cette équipartition en régime permanent se traduisait par une distribution uniforme des vitesses entre les canaux de la structure, elle se traduit en régime transitoire par une équivalence des signaux de concentration vus par chacun des canaux. En pratique, les variations de concentration sont réalisées par commutation d'une vanne en amont du réacteur. Les créneaux de concentration, destinés à chaque microcanal, doivent donc parcourir des chemins différents depuis

la vanne d'alimentation jusqu'aux microcanaux. Ces chemins diffèrent par leurs longueurs et le nombre de singularités présentes.

Les signaux perçus à l'entrée des canaux varient donc par leurs temps de passage dans le système de distribution amont et par leurs dispersions. Ces deux points sont ici décrits. Les résultats du modèle, corrélé aux points expérimentaux dans le paragraphe précédent, permettront alors d'évaluer les fréquences de commutation des alimentations permettant une utilisation périodique de ces réacteurs.

1.7.1 Décalage de temps et de dispersion à l'entrée des canaux

Suite à un échelon de concentration à l'entrée du réacteur, le front de concentration doit traverser une portion du tube d'entrée, entrer dans une plaque et traverser une partie d'une chambre d'entrée avant d'atteindre l'entrée d'un microcanal. Le temps nécessaire pour ce parcours est donc différent selon la position du canal dans le microréacteur. Le tableau 1.14 rassemble les valeurs de ce temps de parcours, pour 6 canaux respectivement premier et dernier canal des première, cinquième et dixième plaque du réacteur à 10 plaques et 34 canaux utilisé précédemment. A chaque temps de parcours est associé l'écart-type de la distribution des temps de séjour telle qu'elle est perçue à l'entrée du microcanal pour de l'argon. Ces valeurs ont été calculées pour deux temps de séjour moyen dans le réacteur, valant $\tau = 1$ s et $\tau = 5$ s choisis de façon à ce que la dispersion soit majoritairement imposée respectivement par la diffusion ou le profil de vitesse laminaire. Lorsque $\tau = 1$ s, le temps de séjour moyen dans un microcanal vaut 0.39 s, et 1.95 s lorsque $\tau = 5$ s. Ces valeurs permettent de vérifier la cohérence des différents temps présentés.

TAB. 1.14 – Temps nécessaire à un échelon de concentration pour se propager depuis l'entrée du réacteur jusqu'à l'entrée d'un canal, pour 6 canaux différents dans le réacteur et deux temps de séjour moyens dans le réacteur. Chaque valeur est accompagnée de l'écart-type de la distribution perçue à l'entrée du canal.

		Temps de séjour moyen dans le réacteur			
		$\tau = 1$ s		$\tau = 5$ s	
plaque	canal	temps	écart-type	temps	écart-type
1	1	0.12 s	± 0.13 s	0.62 s	± 0.32 s
1	34	0.41 s	± 0.15 s	2.03 s	± 0.67 s
5	1	0.15 s	± 0.15 s	0.73 s	± 0.36 s
5	34	0.43 s	± 0.17 s	2.14 s	± 0.69 s
10	1	0.23 s	± 0.21 s	1.18 s	± 0.77 s
10	34	0.52 s	± 0.23 s	2.58 s	± 0.97 s
sortie		1.00 s	± 0.27 s	5.00 s	± 1.33 s
dispersion		1.08		1.06	

La linéarité du modèle de distribution est ici bien visible puisque les temps de parcours nécessaires pour atteindre les canaux, lorsque $\tau = 5$ s sont toujours dans un rapport 5 avec ceux obtenus lorsque $\tau = 1$ s. Par contre, les écart-types sont très différents. Ainsi, lorsque $\tau = 1$ s, l'écart-type est relativement plus élevé que pour $\tau = 5$ s puisqu'il peut

même être égal au temps de séjour moyen nécessaire. Bien que plus élevé, l'écart-type à $\tau = 1$ s ne varie qu'entre 0.13 et 0.27 s, alors qu'un facteur 3 est observé entre le premier et le dernier canal du réacteur à $\tau = 5$ s.

La comparaison de ces résultats montre aussi que le fluide passe autant de temps dans une chambre que dans un canal. Enfin, la dispersion dans les tubes est plus importante vers la fin des tubes, là où le fluide est fortement ralenti. Ceci est une raison supplémentaire de choisir un profil de tube adapté, afin que la vitesse du fluide ne soit pas trop faible (cf. paragraphe 1.3.6).

Ce tableau montre à quel point un échelon de concentration est perçu différemment en terme de dispersion par les canaux, si bien que les conditions d'entrée des réactifs dans les canaux dépendent de leur position. Afin d'éviter ces variations supplémentaires, le système de distribution en amont des canaux devrait être conçu de manière plus homogène. Ce type de système sera discuté au paragraphe 1.7.3.

1.7.2 Fréquences maximales de commutation

En vue d'une utilisation des microréacteurs dans des conditions périodiques rapides d'alimentation, il est utile de connaître la gamme de fréquences de commutation f_{comm} qu'il est possible d'atteindre. Pour connaître ces fréquences, on imagine que des impulsions de Dirac de concentration sont appliquées en série à l'entrée du réacteur. Le temps entre deux Dirac consécutifs est le temps de commutation : τ_{comm}. La réponse du réacteur à ce signal sera donc un train de pics, dont les temps moyens seront aussi espacés de τ_{comm} mais dont la dispersion ne sera plus nulle, comme l'était celle du Dirac. Afin de savoir si une fréquence peut être appliquée, on compare l'écart-type de la réponse du réacteur à un Dirac et le temps de commutation. Si le temps de commutation est grand devant l'écart-type de la réponse, les signaux en sortie sont très espacés, ce qui signifie que les différentes phases d'alimentation sont bien séparées. Par contre, si l'écart-type devient grand devant le temps de commutation, les réponses aux phases d'alimentation se superposent et une étape de séparation supplémentaire doit être introduite dans le procédé. Afin que les réponses soient bien séparées, il faut donc :

$$4\sigma \geq \tau_{comm} \quad \text{soit } f_{comm} \leq \frac{1}{4\sigma} \tag{1.82}$$

En utilisant le modèle de DTS, corrigé de façon à corréler les points expérimentaux, il est possible de calculer, par extrapolation, les fréquences maximales de commutation qui peuvent être appliquées à l'entrée du réacteur de 10 plaques à 34 canaux. Ces fréquences sont tracées sur la Figure 1.27 pour l'argon et l'hélium, en fonction du temps de séjour moyen dans le réacteur.

Ainsi, il apparaît que des fréquences de l'ordre du Hertz peuvent être atteintes pour les deux espèces. Il est néanmoins nécessaire pour cela que le temps de passage dans le réacteur soit inférieur à la seconde. Lorsque le temps de passage est grand, la diffusion disperse le signal dans le réacteur, et les commutations doivent être moins rapides : à $\tau = 5$ s , une commutation peut être réalisée toutes les 4 s. Lorsque le temps de passage est faible, plusieurs commutations peuvent être réalisées par seconde sans qu'il y ait recouvrement. La limitation devient alors d'ordre technique par rapport au type de vanne utilisé.

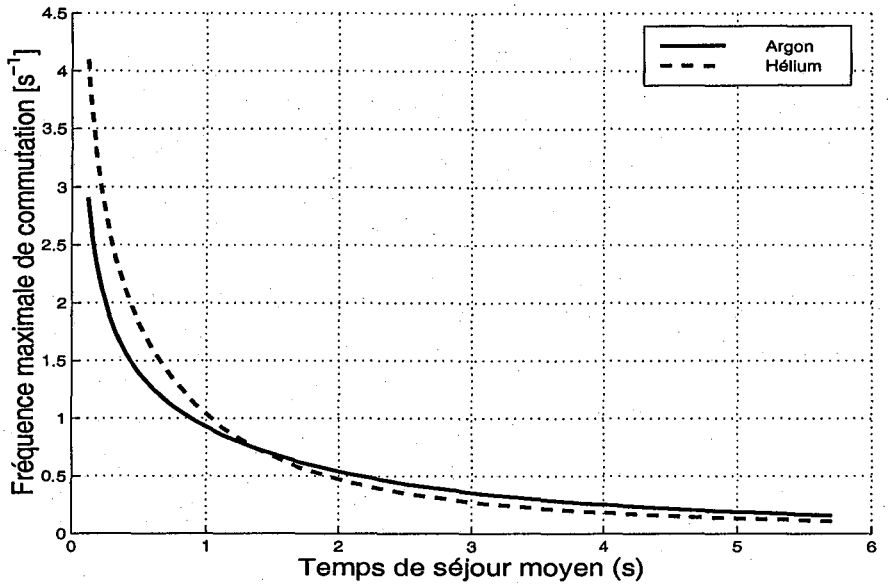


FIG. 1.27 – Fréquences maximales de commutation qu'il est possible d'atteindre dans le réacteur de 10 plaques à 34 canaux, pour de l'argon et de l'hélium sans qu'il y ait recouvrement des réponses en sortie du réacteur.

Il est nécessaire de signaler que ces résultats sont obtenus pour un écoulement sans réaction. En présence de réaction, il devient nécessaire de comparer les fréquences de commutation obtenues ci-dessus avec les temps caractéristiques de réaction.

Comme l'a montré l'étude de la DTS, une grande part de la dispersion du signal se produit dans le système d'alimentation. Pour augmenter les fréquences de commutation, et donc tirer avantage de la dynamique des microréacteurs, il est nécessaire d'envisager d'autres géométries pour les systèmes de distribution entre les canaux.

1.7.3 Systèmes de distribution recommandés

L'étude hydrodynamique de ces microréacteurs a permis de mettre en évidence l'importance primordiale du système de distribution. Son influence se ressent aussi bien en régime permanent pour la distribution du fluide entre les canaux qu'en régime transitoire lorsque des conditions périodiques sont appliquées à l'entrée.

En conservant l'idée selon laquelle tous les microcanaux doivent opérer dans des conditions identiques de temps de passage et de dispersion de concentration, le système idéal consisterait à intégrer une microvanne contrôlable à l'entrée de chaque canal. Cette situation étant encore techniquement irréalisable et économiquement utopique, le dimensionnement du distributeur doit être fait de manière à uniformiser les vitesses et les dispersions.

Pour cela, dans une géométrie multi-plaque, les chambres et les tubes doivent être dessinés pour assurer une distribution uniforme de vitesse et réduire la dispersion due aux effets hydrodynamiques comme les courbures. Une géométrie envisageable consisterait à dimensionner un diffuseur, comme dans les réacteurs monolithiques, qui subdivise progressivement le fluide par dichotomies successives jusqu'à l'entrée de chaque canal. De

telles géométries sont actuellement réalisées dans des microéchangeurs en céramique au Forschungs Zentrum de Karlsruhe. Ces types de distributeurs aux allures d'arbres fractals, semblent assurer l'équipartition des pertes de charge et des dispersions car les chemins suivis par chaque sous-flux sont géométriquement identiques.

1.8 Conclusions de l'étude hydrodynamique

En conclusion de ce chapitre, il est utile de résumer les différents résultats concernant les aspects hydrodynamiques dans les microréacteurs. En s'intéressant à des microréacteurs multiplatulaires, il a ainsi été montré que la distribution du fluide en régime permanent entre les nombreux canaux du réacteur pouvait être simplement modélisée par une approche systémique, en l'occurrence un modèle simplifié de perte de charge. Cette approche met en évidence la possibilité de contrôler finement l'écoulement du fluide dans la structure par un dimensionnement approprié. Il est ainsi possible d'obtenir une distribution uniforme de vitesse entre les canaux pour que les réactifs aient le même temps de passage dans chacun d'entre eux, ce qui est indispensable pour la réaction. A contrario, une distribution non uniforme de vitesse peut aussi être induite par une géométrie appropriée, ce qui s'avère utile si un fluide caloporteur doit être dirigé vers une source de chaleur due à une réaction exothermique.

L'étude hydrodynamique en régime transitoire a consisté à développer un modèle de distribution des temps de séjour. Alors que la DTS dans un microcanal seul est très fine, celle d'un réacteur multiplatulaire est relativement dispersée et correspond au mieux à une vingtaine de réacteurs parfaitement agités en série. Les singularités de l'écoulement dans le système de distribution sont à l'origine de cette dispersion supplémentaire, qui peut même être plus importante que la diffusion moléculaire et le profil de vitesse laminaire.

L'utilisation de ce modèle de DTS permet enfin de corréler les mesures expérimentales de DTS, réalisées sur le réacteur complet pour estimer les fréquences de commutation des alimentations qui peuvent être générées à l'entrée du réacteur tout en conservant des phases bien distinctes en sortie. Ainsi, des commutations à des fréquences de l'ordre du Hertz, voire même supérieures, peuvent être générées. De telles fréquences sont intéressantes pour des études cinétiques car elles peuvent permettre une discrimination entre certains mécanismes réactionnels. L'opération périodique est aussi importante pour des applications en production comme dans le cas de réactions catalytiques nécessitant l'alternance de phases de réaction et de phases de régénération du catalyseur ou pour des réactions comme les réactions à effet d'arrêt qui présentent des effets d'inhibition et pour lesquelles la désorption périodique des sites inhibiteurs induit une augmentation de la vitesse de réaction.

Chapitre 2

Etude thermique

Du point de vue de leur comportement thermique, les microréacteurs peuvent être intéressants pour atteindre des conditions opératoires isothermes, en vue de mesures cinétiques en évitant notamment la formation de points chauds. La dynamique thermique, supposée rapide de ces réacteurs peut aussi devenir un avantage pour les réactions nécessitant une conduite périodique, impliquant une alternance de phases de thermicités distinctes. Ces différents aspects de l'étude thermique sont traités dans les paragraphes suivants.

Tout d'abord, les champs de température dans le réacteur seront étudiés en régime permanent. L'obtention de conditions isothermes sera vérifiée à différentes échelles dans le réacteur, depuis un système élémentaire composé de deux canaux jusqu'au réacteur dans son ensemble. L'influence de la conduction longitudinale de chaleur dans les parois de la structure sera modélisée dans un micro-échangeur à plaques, en vue d'un échange de chaleur à forte efficacité, permettant de choisir les matériaux les plus appropriés pour cette opération.

Dans un second temps, l'étude de la dynamique thermique du micro-échangeur de chaleur sera présentée. Les temps caractéristiques internes et externes régissant l'évolution des températures seront mis en évidence et décrits. Ces temps devront permettre de modéliser la dynamique thermique globale du microréacteur. Cette partie de l'étude a fait l'objet d'une publication (Commenge et al., 2001a).

2.1 Résultats bibliographiques

L'étude du comportement thermique des microréacteurs en régime permanent, aussi bien qu'en régime transitoire, requiert de connaître les phénomènes limitant le transfert de chaleur entre deux fluides. Les coefficients d'échange en régime laminaire entre un gaz et la paroi d'un microcanal seront donc extraits de la littérature et comparés avec des corrélations usuelles. Ceux obtenus avec un liquide seront succinctement décrits, car les liquides semblent en effet plus intéressants que les gaz lorsque des variations rapides de température sont utiles pour la bonne conduite de la réaction. Enfin, les faibles dimensions du réacteur nous amèneront à apporter une attention toute particulière à l'effet de la conduction longitudinale de chaleur dans les parois du réacteur.

2.1.1 Coefficients d'échange de chaleur

L'étude des principales caractéristiques hydrodynamiques réalisée au paragraphe 1.2 a permis de montrer que l'écoulement isotherme incompressible dans les microcanaux du réacteur multiplatulaire est de type laminaire et que les longueurs d'établissement des profils de vitesse L_{dev} peuvent être négligées par rapport à la longueur des canaux. Lorsqu'une différence de température existe entre le fluide et la paroi, les variations de la température moyenne et des profils de température dans le fluide sont régies par un coefficient d'échange convectif local $h(z)$ défini à partir de la température moyenne du fluide $T_m(z)$, de la température à la paroi $T_p(z)$ et du flux par conduction à la paroi du côté du fluide, tel que (Rosenhow et Choi, 1961) :

$$h(z)(T_p(z) - T_m(z)) = -\lambda \left.\frac{\partial T_{fluide}}{\partial r}\right|_{paroi} \tag{2.1}$$

où la température moyenne du fluide est définie par :

$$T_m(z) = \frac{\langle uT \rangle}{\langle u \rangle} = \frac{\iint_S uTdS}{\iint_S udS} \tag{2.2}$$

Le nombre adimensionnel local associé et permettant de qualifier l'échange est le nombre de Nusselt Nu_z, défini par :

$$Nu_z = \frac{h(z)D_H}{\lambda} \tag{2.3}$$

où D_H est le diamètre hydraulique du canal [m] et λ la conductivité thermique du fluide [W/m/K].

Pour connaître le coefficient d'échange local $h(z)$, il est nécessaire de savoir si les profils thermiques sont complètement développés. La longueur d'établissement des profils thermiques L_{ther} en écoulement laminaire s'exprime par (Midoux, 1993) :

$$L_{ther} = 0.05 Re_c Pr D_{Hc} \tag{2.4}$$

où Re_c est le nombre de Reynolds dans le canal et Pr le nombre de Prandtl défini par :

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \tag{2.5}$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide [Pa.s] et C_p sa capacité calorifique [J/kg/K]. Pour de l'azote et des gaz en général, pour lesquels le nombre de Prandtl est de l'ordre de 0.7, il apparaît en comparant l'équation (2.4) et l'équation (1.7) que la longueur d'établissement des profils thermiques peut aussi être négligée par rapport à la longueur du canal.

Echange à flux constant ou température constante

Dès lors, deux principaux types d'échange apparaissent dans les écoulements laminaires développés hydrodynamiquement et thermiquement. Le premier est un échange à flux constant entre le fluide et la paroi (Shah et London, 1978). Le nombre de Nusselt associé en conduite cylindrique vaut 4.36 et varie entre 3.61 et 8.23 en conduite rectangulaire.

Ce cas de figure apparaît notamment pour des échangeurs de chaleur à contre-courant lorsque la différence de température entre les fluides est constante le long de l'échangeur.

Le second type d'échange correspond au cas où la température de la paroi est constante le long de l'échangeur. En conduite cylindrique, le nombre de Nusselt vaut alors 3.66. Dans une conduite rectangulaire de grande largeur l et de petite largeur e, le nombre de Nusselt peut simplement s'écrire à $\pm$ 0.1 % (Shah et London, 1978) :

$$Nu_T = 7.541\left(1 - 2.610(\frac{e}{l}) + 4.970(\frac{e}{l})^2 - 5.119(\frac{e}{l})^3 + 2.702(\frac{e}{l})^4 - 0.548(\frac{e}{l})^5\right) \quad (2.6)$$

d'où une variation entre 2.98 pour une conduite carrée et 7.54 pour deux plans parallèles.

Valeurs expérimentales pour des gaz en microcanaux

La mesure expérimentale des coefficients d'échange convectif dans des conduites en écoulement laminaire fait ressortir l'influence des nombres de Reynolds et Prandtl sur le nombre de Nusselt. En prenant en compte les effets d'entrée, mais en négligeant les variations de viscosité, le nombre de Nusselt moyen dans une conduite cylindrique macroscopique est corrélé (Beek et Muttzal, 1980) selon :

$$\begin{aligned} Nu &= 1.62(RePr)^{1/3}\left(\frac{D_H}{L_{can}}\right)^{1/3} \text{ lorsque } RePr\frac{D_H}{L_{can}} < 0.1 \quad (2.7) \\ Nu &= 3.66 \text{ lorsque } RePr\frac{D_H}{L_{can}} > 0.1 \end{aligned}$$

ce qui devrait induire dans nos microcanaux, pour des nombres de Reynolds inférieurs à 100, des nombres de Nusselt égaux à 3.66, les effets d'entrée pouvant être effectivement négligés.

Expérimentalement, la mesure des températures des fluides à l'entrée et à la sortie d'un microcanal permet d'accéder au coefficient d'échange moyenné sur la longueur ou la surface du système. De tels résultats sont très sensibles à la position des points de mesure et à la précision de la mesure, particulièrement lorsque les fluides atteignent l'équilibre avec les parois (Spalding, 1986). Ce cas de figure est susceptible d'apparaître dans les microcanaux, car la quantité de chaleur transportée par le gaz est faible devant la capacité d'échange. Il convient donc d'être prudent vis-à-vis des corrélations présentées dans la littérature.

Choi et al. (1991) ont mesuré ces coefficients moyens pour de l'azote dans des microtubes de diamètre compris entre 3 et 81 μm. Leurs résultats en régime laminaire sont corrélés par :

$$Nu = 0.000972Re^{1.17}Pr^{1/3} \quad (2.8)$$

soit, pour des nombres de Reynolds entre 1 et 100, un nombre de Nusselt entre 10^{-3} et 0.2, donc bien inférieur à celui prévu par la théorie ($Nu = 3.66$). Dans cette étude, les diamètres de certains microtubes sont si faibles que des effets de raréfaction du gaz

peuvent apparaître qui ne sont pas pris en compte dans l'exploitation des données (cf. paragraphe 1.2). En effet, Li et al. (2000) ont montré par la théorie cinétique des gaz l'influence d'un nombre de Knudsen élevé sur la conductivité thermique du gaz. Celle-ci est divisée par deux à la paroi. Cet effet induit une diminution notable du nombre de Nusselt en régime établi et peut donc avoir influencé les résultats de leur étude.

Enfin, Bier et al. (1993) étudient deux échangeurs monolithiques à courants croisés avec des canaux de diamètre hydraulique de l'ordre de 80 μm pour de l'azote. En comparant leurs valeurs expérimentales avec celles prévues théoriquement pour un échange à température de paroi constante (Nu=3.66), ils observent que la théorie sous-estime légèrement le coefficient d'échange pour les nombres de Reynolds élevés. Néanmoins, aux faibles débits, les résultats sont parfaitement an accord. Des valeurs similaires du nombre de Nusselt sont observées pour des échangeurs en cuivre et en acier inoxydable. Pour ce dernier échangeur, la comparaison met en évidence l'influence de la conductivité longitudinale qui sera présentée au paragraphe suivant.

Valeurs expérimentales pour des liquides

Comme notre étude s'intéresse également au comportement transitoire des microréacteurs, les coefficients d'échange avec des liquides sont aussi utiles, ceux-ci étant a priori plus adaptés pour des variations rapides de température. Pour des écoulements hydrodynamiquement établis, le coefficient d'échange peut aussi s'obtenir par la relation (2.8) (Beek et Muttzal, 1980).

Cross et Ramshaw (1986) ont étudié l'échange de chaleur avec de l'eau dans un empilement de plaques microstructurées. Pour des plaques en cuivre avec des canaux de diamètre caractéristique 300 μm et de longueur 43 mm, le nombre de Nusselt varie entre 2 et 6 pour des nombres de Reynolds respectivement entre 10 et 200, alors que la relation classique prédit pour ces mêmes données un nombre de Nusselt entre 1.3 et 3.5. Avec des plaques en titane et des canaux de diamètre 680 μm et de longueur 129 mm, le nombre de Reynolds varie entre 300 et 1500 et le nombre de Nusselt respectivement entre 20 et 40. La relation classique prédit dans ce cas un nombre de Nusselt entre 3.6 et 6.16, donc toujours inférieur.

Peng s'est intéressé à la convection forcée d'eau dans des microcanaux rectangulaires de largeur W, de profondeur H et dont les centres sont espacés de W_c (Peng et Wang, 1993; Peng et Peterson, 1995; Peng et Peterson, 1996). Ces canaux, creusés dans de l'acier inoxydable ont des diamètres hydrauliques compris entre 150 et 340 μm. En régime laminaire, leurs résultats sont corrélés par :

$$Nu = 0.1165\left(\frac{D_H}{W_c}\right)^{0.81}\left(\frac{W}{H}\right)^{0.79} Re^{0.62}Pr^{1/3} \tag{2.9}$$

En utilisant cette corrélation pour de l'eau dans nos microcanaux et un nombre de Reynolds allant de 10 à 1000, le nombre de Nusselt attendu varie entre 0.53 et 9.2. Cette corrélation permet aussi de retrouver l'influence de la géométrie sur le coefficient d'échange. En effet, ici, le nombre de Nusselt augmente pour des canaux dont la forme s'approche de deux plans parallèles, c'est-à-dire pour un rapport $\frac{H}{W}$ faible. Enfin, Luo

et al. (1999) ont mesuré ces coefficients dans des canaux millimétriques et confirmé les résultats des études précédentes.

Ainsi, il ressort de la littérature que les coefficients d'échange mesurés expérimentalement pour des liquides dans des microcanaux sont généralement supérieurs à ceux prévus par les corrélations classiques. Celles-ci permettent donc d'en obtenir seulement un ordre de grandeur, en fait une sous-estimation.

2.1.2 Influence de la conduction longitudinale

L'étude du transfert de chaleur dans les microréacteurs fait ressortir l'influence d'un effet, qui est généralement négligé dans les échangeurs de chaleur macroscopiques : la conduction longitudinale dans les parois du microéchangeur.

Pour des échangeurs macroscopiques à contre-courant, Bahnke et Howard (1964) montrent que cet effet a tendance à réduire l'efficacité de l'échange entre les fluides, en uniformisant les gradients de température, mais que cette influence reste faible. Ranganayakulu et al. (1997) comparent cet effet dans différentes géométries d'échangeurs (plaques ou tubes) pour plusieurs configurations d'écoulement (co-courant, contre-courant et courants croisés). Alors que les échangeurs à co-courant ne sont que peu influencés, une réelle détérioration de la performance est observée pour des échangeurs à contre-courant et courants croisés, particulièrement dans les échangeurs à plaques.

Bier et al. (1993) ont mesuré les coefficients d'échange avec des gaz dans des microéchangeurs en acier ou en cuivre et ont comparé les valeurs expérimentales, d'une part à la théorie et d'autre part à celles prévues par un modèle. Ce modèle, dit homogène, inclut un effet de conduction longitudinale en introduisant une conductivité thermique globale, fonction des propriétés des fluides et de la paroi d'échange. Dans l'échangeur en inox, dont la conductivité thermique vaut 15 W/m/K et pour de l'azote, les mesures expérimentales et le modèle pseudo-homogène avec conduction logitudinale sont en très bon accord, mais supérieures à celles prévues par la théorie pour un échange avec un mur à température constante (Nu=3.66). Par contre, dans l'échangeur en cuivre, les valeurs expérimentales, le modèle et le cas théorique limite (Nu=3.66) sont équivalents.

Ces résultats montrent d'une part que la conduction longitudinale ne peut plus être négligée dans ces conditions, comme l'avaient prévu Ranganayakulu et al. (1997), car son effet est amplifié par les faibles dimensions caractéristiques impliquées. En outre, cet effet prend une telle importance pour des matériaux très conducteurs comme le cuivre (400 W/m/K), que la température du matériau qui constitue l'échangeur semble uniforme. Leur micro-échangeur se comporte donc comme un "mélangeur thermique", c'est-à-dire un échangeur idéal à co-courant. Ceci est confirmé par le fait que les températures de sortie des fluides chaud et froid sont quasiment égales, indépendamment du débit d'alimentation.

Cet effet conductif supplémentaire implique dès lors de reconsidérer les principes de dimensionnement des échangeurs submillimétriques. Peterson (1999) a ainsi montré l'influence de cet effet sur l'efficacité de l'échangeur. Synthétiquement, dans le cas idéal, l'efficacité vaut 1 lorsque l'échange est parfait à contre-courant et qu'on observe l'inversion des températures des fluides. Elle vaut par contre 0 lorsqu'il n'y a aucun échange entre les fluides. L'efficacité diminue lorsqu'un débit de fluide entrant n'a pas la possibilité d'échanger sa chaleur avec la paroi, c'est-à-dire lorsque la surface d'échange ou le

coefficient d'échange sont trop faibles : ce sont les pertes dues à l'écoulement. L'efficacité diminue aussi lorsque la paroi ne transmet pas tout le flux au second fluide : ce sont les pertes par conduction. Ainsi, Peterson (1999) montre à quel point les pertes par conduction dans le mur deviennent prépondérantes pour des matériaux conducteurs et de faibles dimensions caractéristiques. Enfin, il propose d'utiliser des matériaux peu conducteurs pour éviter cet effet.

L'utilité de matériaux peu conducteurs a été mise en évidence par Stief et al. (1999) qui ont modélisé l'échangeur à contre-courant avec conduction longitudinale. En balayant une large gamme de conductivités thermiques de matériaux, ils font apparaître les deux effets qui régissent l'efficacité dans les micro-échangeurs. En effet, les effets radiaux et axiaux influencent l'efficacité pour des gammes de conductivité différentes. Lorsque la conductivité est très élevée, les transferts axiaux et radiaux sont aisés, le matériau est à une température uniforme et l'échangeur se comporte comme un mélangeur thermique : l'efficacité tend vers 0.5 dans le cas symétrique. A faible conductivité, la conduction axiale est négligeable mais le transfert radial devient aussi limitant et les fluides n'échangent plus de chaleur : ils traversent l'échangeur à température constante et l'efficacité est nulle. Stief et al. (1999) montrent qu'il existe une conductivité optimale qui permet d'atteindre une efficacité maximale. Ces conductivités sont celles du verre et des céramiques, de l'ordre de 0.1 à 1 W/m/K. Ce résultat a depuis été confirmé par Hardt et al. (2000), qui obtiennent par mécanique des fluides numérique des conductivités optimales du même ordre. Enfin, Drese (2000) a proposé un modèle qui permet d'exprimer l'efficacité de l'échangeur pour en déduire la conductivité optimale, mais sans en détailler le développement.

2.2 Conditions isothermes en régime permanent

Les résultats bibliographiques des paragraphes précédents montrent que les réacteurs de notre étude, c'est-à-dire des empilements de plaques constituées d'un métal relativement conducteur, sont susceptibles de faire apparaître un fort effet de la conduction longitudinale dans les parois du réacteur (Ranganayakulu et al., 1997). Les résultats de Bier et al. (1993) laissent à penser qu'un comportement isotherme des parois métalliques du réacteur peut apparaître. Les paragraphes suivants vont donc s'efforcer de rendre compte de l'isothermicité du réacteur par la modélisation et la simulation des champs de température, d'abord à l'échelle de deux canaux, puis à l'échelle d'une plaque avant de prendre en compte l'ensemble du réacteur.

2.2.1 Comparaison des résistances au transfert

Afin d'étudier les capacités d'échange de chaleur entre deux fluides dans le réacteur multiplatulaire, une première estimation des différentes résistances au tranfert thermique peut être réalisée afin de savoir quel phénomène est le plus susceptible d'être limitant.

La Figure 2.1 représente une vue en coupe d'un réacteur multiplatulaire dans le plan normal à l'axe des canaux. Les plaques dédiées à la réaction et à l'échange de chaleur y sont représentées. Les indices h et c correspondent respectivement aux zones chaudes et froides. Les deux types de plaques ont des géométries identiques. On introduit alors les

notations suivantes : λ_m est la conductivité thermique du métal des plaques 'réaction', supposée égale à la conductivité du métal des plaques 'échangeur', λ_{gh} la conductivité du fluide réactionnel, λ_{gc} la conductivité du fluide caloporteur, e_p l'épaisseur totale d'une plaque, e l'épaisseur d'un canal, l la largeur d'un canal, l_p la largeur d'une paroi, h_h le coefficient d'échange entre un canal 'réaction' et le métal, h_c le coefficient d'échange entre un canal 'échangeur' et le métal, h_{ext} le coefficient d'échange avec l'extérieur sur les surfaces latérales des plaques.

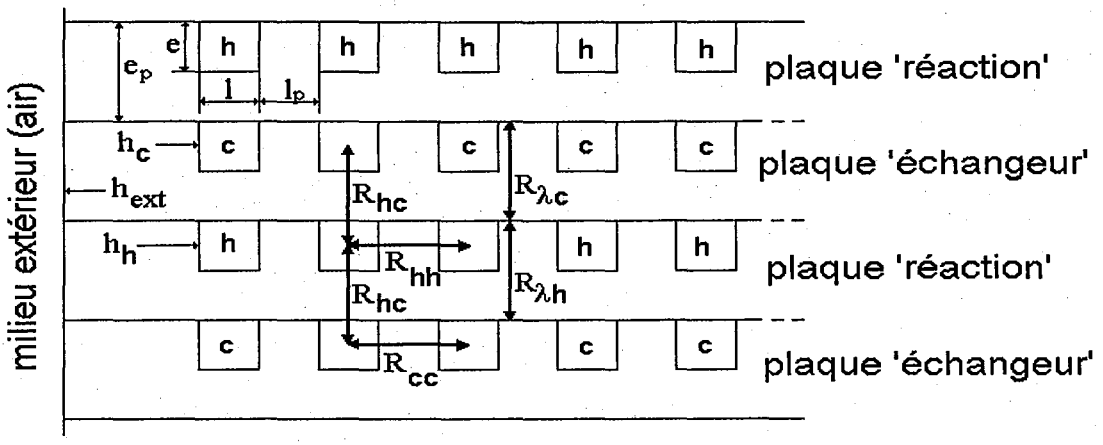


FIG. 2.1 – Représentation des principales résistances au transfert thermique et dimensions caractéristiques associées, dans un réacteur contenant des plaques pour la réaction et des plaques pour l'échange de chaleur.

Les résistances radiales au transfert présentées sur la Figure 2.1 peuvent être exprimées en première approximation comme des sommes de résistances en série :

$$R_{hc} = \frac{1}{h_c} + \frac{e_p - e}{\lambda_m} + \frac{1}{h_h} \tag{2.10}$$

$$R_{cc} = \frac{2}{h_c} + \frac{l_p}{\lambda_m} \tag{2.11}$$

$$R_{hh} = \frac{2}{h_h} + \frac{l_p}{\lambda_m} \tag{2.12}$$

$$R_{\lambda c} = \frac{e_p}{\lambda_m} \tag{2.13}$$

$$R_{\lambda h} = \frac{e_p}{\lambda_m} \tag{2.14}$$

où les rapports du type $\frac{e_i}{\lambda_j}$ représentent les résistances par conduction alors que les rapports en $\frac{1}{h_i}$ représentent les résistances au transfert par convection.

Le tableau 2.1 présente les ordres de grandeur des dimensions caractéristiques, des propriétés des fluides et des résistances radiales impliquées. En balayant une gamme assez large du nombre de Nusselt entre 3 et 8, qui dépend de la géométrie de la conduite et du type d'échange à température constante ou à flux constant, les ordres de grandeur des coefficients d'échange pour les gaz comme pour les liquides sont présentés. Les résistances

TAB. 2.1 – Ordres de grandeur des principales propriétés des matériaux et des résistances radiales au transfert.

Valeur minimale	Grandeur	Valeur maximale
15 (inox)	λ_m (W/m/K)	200 (aluminium)
0.026 (N_2, 300 K, 1bar)	λ_g (W/m/K)	0.65 (eau, 300 K, 1 bar)
200	e (μm)	500
400	e_p (μm)	1000
200	l_p (μm)	500
3	Nu	8
100	h_{gaz} (W/m^2/K)	1000
3900	h_{liq} (W/m^2/K)	26000
10^{-3}	$\frac{1}{h_{gaz}}$ (K.m^2/W)	10^{-2}
3.8 10^{-5}	$\frac{1}{h_{liq}}$ (K.m^2/W)	2.5 10^{-4}
10^{-6}	$\frac{e_i}{\lambda_j}$ (K.m^2/W)	3 10^{-5}
1.04 10^{-3}	R_{hc} (K.m^2/W)	1.02 10^{-2}
7.7 10^{-5}	R_{cc} (K.m^2/W)	5.3 10^{-4}
2 10^{-3}	R_{hh} (K.m^2/W)	2.3 10^{-2}
2 10^{-6}	$R_{\lambda c}$, $R_{\lambda h}$ (K.m^2/W)	6 10^{-5}

radiales R_i sont calculées en considérant le fluide caloporteur comme un liquide. Pour les réacteurs de cette étude, dont la conductivité varie entre celles de l'acier inoxydable et de l'aluminium, et pour des fluides allant de l'azote à l'eau, il ressort immédiatement que le transfert dans le gaz est plus difficile que dans le métal ou le liquide. Les principales résistances radiales au transfert sont dues à la convection. La conduction étant très facile dans le métal, les principaux gradients thermiques radiaux devraient apparaître dans les gaz.

En ce qui concerne les résistances axiales par conduction dans les parois, elles s'estiment à partir des résistances radiales $\frac{e_i}{\lambda_j}$ et du facteur de forme $\frac{e_p}{L_{can}}$, rapport de l'épaisseur des parois à la longueur des canaux. Ce rapport varie ici entre 0.01 et 0.025. Les résistances axiales par conduction varient donc entre 4.10^{-5} K.m^2/W et 3.10^{-2} K.m^2/W. Leur domaine de variation est donc confondu avec celui des résistances par convection.

Le tableau 2.1 n'introduit pas l'échange convectif avec le milieu ambiant, qui peut se faire directement par convection naturelle si le réacteur n'est pas isolé. Les coefficients d'échange correspondant sont généralement de l'ordre de 10 W/m^2/K, d'où une résistance au transfert de l'ordre de 0.1 K.m^2/W, supérieure à toutes les résistances internes au réacteur. Ceci ne signifie pas que les pertes avec le milieu ambiant seront négligeables, car il faut dans ce cas tenir compte du rapport de la surface extérieure sur le volume du réacteur lui-même. Au contraire, ceci implique que l'échange avec le milieu ambiant ne devrait pas être une gêne pour l'établissement des profils de température dans la structure, ce qui sera pris en compte au paragraphe 2.2.4.

La comparaison des résistances permet de définir quels phénomènes devront être pris en compte dans l'étude de l'échange de chaleur en microcanaux. Ainsi, pour des matériaux aussi conducteurs que les métaux, il est possible de supposer que la température du métal

est uniforme sur la section droite des parois, mais l'effet de conduction axiale doit être pris en compte. Par contre, pour des matériaux dont la conductivité est plus faible, les gradients radiaux dans les parois ne peuvent plus être négligés car les résistances radiales par conduction sont du même ordre de grandeur que les résistances par convection.

2.2.2 Système composé de deux canaux à contre-courant

Au vu de la complexité du réacteur, il est utile dans un premier temps d'étudier le système d'échange élémentaire, à savoir celui composé de deux canaux à contre-courant. La Figure 2.2 présente le schéma de principe du système étudié. Le fluide dans le canal réactionnel s'écoule à contre-courant du fluide caloporteur. Pour prendre en compte la conduction longitudinale, le système inclut également la paroi qui les sépare. Ce cas particulier est semblable au système traité par Stief et al. (1999) et servira ici de base pour l'étude thermique du réacteur à différentes échelles.

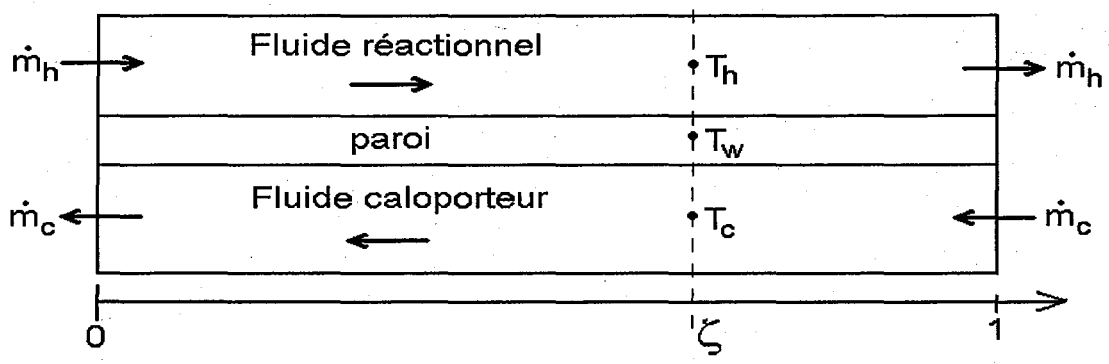


FIG. 2.2 – Schéma de principe du système constitué de deux canaux à contre-courant.

Hypothèses et modèle monodimensionnel

Pour modéliser le système schématisé sur la Figure 2.2, il est nécessaire de considérer certaines hypothèses :

- les faces de la paroi en $\zeta = 0$ et $\zeta = 1$ sont ici considérées isolées vis-à-vis du reste du réacteur. Il en résulte que les seuls flux de chaleur échangés par ce système avec l'extérieur sont les flux par convection des deux fluides entrant et sortant. Cette hypothèse ne modifie en rien l'influence de la conduction longitudinale sur les gradients de température. Sa validité fera l'objet d'une étude plus approfondie en étendant le système à une plaque, puis à l'ensemble du réacteur.
- les températures sont supposées uniformes sur les sections droites du mur et des deux canaux. Cette hypothèse dans la paroi est valable tant que le matériau est conducteur. En effet, dans ce cas, les résistances radiales par conduction sont négligeables par rapport aux résistances convectives, pour les gaz comme pour les liquides. Cette hypothèse n'est jamais valable pour les fluides. Les températures des fluides sont donc des températures moyennes sur la section (équation (2.1)).
- les propriétés des fluides et du métal ainsi que le coefficient d'échange sont supposés constants sur toute la longueur de l'échangeur.

Le système d'équations en régime permanent d'un échangeur à contre-courant s'obtient en établissant les bilans de chaleur sur une longueur infinitésimale du canal chaud, du canal froid et du mur. Ces trois bilans, décrivant le modèle hétérogène d'échangeur, s'expriment sous forme adimensionnelle :

$$\frac{dT_h}{d\zeta} = -NUT_h(T_h - T_w) \tag{2.15}$$

$$\frac{dT_c}{d\zeta} = NUT_c(T_c - T_w) \tag{2.16}$$

$$\frac{d^2T_w}{d\zeta^2} = \frac{NUT_h}{\Lambda_h}(T_w - T_h) + \frac{NUT_c}{\Lambda_c}(T_w - T_c) \tag{2.17}$$

où T_h, T_c et T_w sont respectivement la température du fluide réactionnel, correspondant à la température chaude, la température du caloporteur correspondant à la température froide, et la température du mur [K]. ζ désigne la coordonnée axiale adimensionnelle normalisée par la longueur du canal L_{can}.

Cette mise en équation fait apparaître deux types de nombres adimensionnels :

$$NUT_i = \frac{h_i P_i L_{can}}{\dot{m}_i C_{p_i}} \quad \text{et} \quad \Lambda_i = \frac{\lambda_w S_w}{\dot{m}_i C_{p_i} L_{can}} \quad \text{soit} \quad \frac{NUT_i}{\Lambda_i} = \frac{h_i P_i L_{can}^2}{\lambda_w S_w} \quad \text{avec} \quad i = h, c \tag{2.18}$$

où h_i est le coefficient d'échange par convection [W/m^2/K], P_i le périmètre mouillé du canal [m], L_{can} la longueur du canal [m], $\dot{m}_i$ le débit massique du fluide [kg/s], C_{p_i} sa chaleur spécifique [J/kg/K], λ_w la conductivité thermique du mur [W/m/K] et S_w sa section droite [m^2].

NUT_h et NUT_c sont des nombres d'unités de transfert, respectivement du côté chaud et du côté froid. Ces nombres sont le rapport du temps de passage du fluide dans le canal sur une constante de temps du transfert thermique entre le fluide et la paroi (Villermaux, 1993b). Un nombre élevé d'unités de transfert signifie que le fluide atteint l'équilibre avec le mur sur une courte distance.

Λ_h et Λ_c sont les paramètres de conduction longitudinale, qui n'apparaissent pas dans le traitement usuel des échangeurs de chaleur. Ils peuvent être exprimés en fonction du temps de passage du fluide τ_i et du temps caractéristique de la conduction axiale τ_{cond} tels que :

$$\Lambda_i = \frac{(\rho SCp)_w}{(\rho SCp)_i}\frac{\tau_i}{\tau_{cond}} \quad \text{où} \quad \tau_{cond} = \frac{\rho_w Cp_w L^2}{\lambda_w} \tag{2.19}$$

Physiquement, le rapport $\frac{NUT_i}{\Lambda_i}$ compare la résistance au transfert conductif axial dans le mur à la résistance au transfert convectif entre le fluide et le mur. Si ce rapport est élevé, la conduction longitudinale a peu d'influence sur les gradients axiaux dans l'échangeur. Or, ce rapport, à h_h et λ_w constants, varie avec le carré de la longueur du système et décroît donc quand on réduit les dimensions caractéristiques. Cela montre l'importance que prend la conduction longitudinale dans l'étude des micro-échangeurs.

Pour étudier numériquement ce système, des conditions aux limites sont nécessaires aux entrées des fluides et sur les faces du mur. Aux entrées de fluide, des conditions de Danckwerts ont été utilisées (Stief et al., 1999) :

$$\left.\frac{dT_h}{d\zeta}\right|_{\zeta=0} = \frac{\rho_h u_h C_{p_h} L_{can}}{\lambda_h}(T_{h,\zeta=0} - T_h^0) \tag{2.20}$$

$$\left.\frac{dT_c}{d\zeta}\right|_{\zeta=1} = \frac{\rho_c u_c C_{p_c} L_{can}}{\lambda_c}(T_c^0 - T_{c,\zeta=1}) \tag{2.21}$$

où λ_h et λ_c sont les conductivités des fluides, ρ_h et ρ_c leurs masses volumiques, $T_{h,\zeta=0}$ et $T_{c,\zeta=1}$ leurs températures aux points d'entrée et T_h^0 et T_c^0 leurs températures en amont de l'échangeur. Les faces libres du mur sont considérées isolées telles que :

$$\left.\frac{dT_w}{d\zeta}\right|_{\zeta=0} = \left.\frac{dT_w}{d\zeta}\right|_{\zeta=1} = 0 \tag{2.22}$$

Résolution

Ce système d'équations différentielles a en fait été résolu en régime transitoire en utilisant la méthode des différences finies pour l'estimation des dérivées spatiales. Afin d'obtenir la solution en régime permanent, le système d'équations transitoires a été intégré itérativement jusqu'à l'obtention d'une solution stationnaire indépendante du pas de temps utilisé. L'intégration en temps a été menée à bien en utilisant le solveur LSODA adapté aux systèmes d'équations différentielles ordinaires raides (Hindmarsh, 1983). La validation des bilans massiques et thermiques des solutions obtenues a été effectuée.

Réacteurs en aluminium

Afin de réduire le nombre de paramètres influençant les solutions de ce système, les propriétés des fluides chaud et froid sont prises égales à celles de l'azote. Ce cas symétrique, où les propriétés des fluides sont identiques, ne présente alors plus que deux paramètres : $\mathrm{NUT} = \mathrm{NUT}_h = \mathrm{NUT}_c$ et $\Lambda = \Lambda_h = \Lambda_c$. D'autre part, les coefficients d'échange locaux ont été fixés à h = 100 W/m^2/K. Cette valeur est de l'ordre des coefficients estimés par les corrélations usuelles et correspond au cas d'échange le plus défavorable. Les profils présentés ci-dessous sont obtenus dans des canaux de section carrée de côté 500 μm et de longueur 2 cm. L'épaisseur de la paroi entre les canaux vaut également 500 μm, ce qui implique $S_w = 1.5\ 10^{-6}$ m^2. Le débit massique de gaz par canal vaut $\dot{m} = 1.47\ 10^{-7}$ kg/s. Les températures des fluides chaud et froid en amont des canaux valent respectivement 380 K et 320 K.

La Figure 2.3 présente les profils de température obtenus avec $NUT = 27$ et $\Lambda = 102$ dans un échangeur en aluminium, dont la conductivité thermique vaut 200 W/m/K. La température du mur est quasiment égale à la température moyenne 350 K tout le long de la paroi, l'écart maximum étant inférieur à 0.3 K. De plus, les deux fluides atteignent

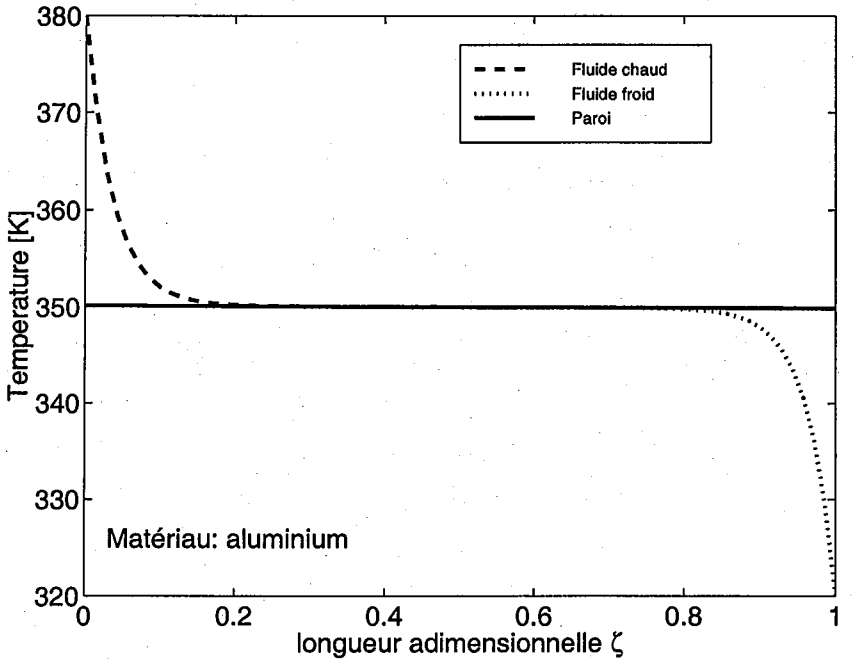


FIG. 2.3 – Profils de température des fluides chaud et froid et du mur en configuration contre-courant pour de l'aluminium avec $NUT = 27$ et $\Lambda = 102$.

cette température moyenne rapidement. Cette longueur d'établissement thermique diminue lorsque le coefficient d'échange augmente. Les deux fluides quittent l'échangeur à la température moyenne, ce qui implique que cet échangeur à contre-courant se comporte comme un échangeur à co-courant idéal, soit un mélangeur thermique. En outre, les températures de sortie des fluides sont imposées par la température du métal.

Influence de la conduction longitudinale

Pour mettre en évidence l'influence de la conduction longitudinale sur l'efficacité de l'échangeur, les valeurs précédentes de température peuvent être comparées à celles prévues dans un échangeur tubulaire à contre-courant et simple passe (Spalding, 1986). Un tel échangeur donnerait des températures chaude et froide en sortie respectivement supérieure à 370 K et inférieure à 330 K, donc proches d'une inversion de température. En définissant l'efficacité de l'échangeur dans le cas symétrique telle que :

$$\epsilon = \frac{\text{chaleur échangée}}{\text{chaleur maximale échangeable}} = \frac{T_h(\zeta = 0) - T_h(\zeta = 1)}{T_h(\zeta = 0) - T_c(\zeta = 1)} \tag{2.23}$$

il apparaît que le micro-échangeur présente une efficacité de 50 % alors que l'échangeur équivalent à contre-courant et simple passe sans conduction longitudinale aurait une efficacité supérieure à 83 %.

Dans cette étude, les réacteurs utilisés en pratique peuvent aussi être constitués d'acier inoxydable, dont la conductivité thermique vaut au moins 15 W/m/K. En réalisant la simulation précédente dans ce réacteur, ce qui fournit $NUT = 27$ et $\Lambda = 7.6$, les profils de

température sont similaires à ceux présentés sur la Figure 2.3 mais la différence maximale de température dans le mur vaut 3 K. Ceci implique une efficacité de 52.5 %. Cette légère augmentation de l'efficacité s'explique par le fait que la conduction longitudinale est alors moins importante, ce qui permet de maintenir un faible gradient thermique axial. Cependant, la différence de température observée reste très faible et le système composé de deux canaux peut être considéré isotherme dans ce cas. Des simulations identiques réalisées avec différents débits ($\dot{m} < 1.47\ 10^{-6}$ kg/s) montrent le même comportement isotherme de ce système.

Résultats par mécanique des fluides numérique

Dans le cadre d'une collaboration avec le LTC1 d'Erlangen (Lehrstuhl für Technische Chemie 1), des simulations de ce système ont été réalisées par la méthode des volumes finis (Schiel, 2000). Le système considéré, les conditions aux limites et les maillages sont décrits en annexe A.1. Le système est identique au cas précédent et considère deux canaux à contre-courant.

Des résultats identiques aux précédents ont été obtenus pour l'aluminium et l'acier inoxydable avec des gaz, si bien que leur description ne serait ici qu'une répétition des paragraphes précédents. Dans les deux cas, la température est uniforme dans la paroi. Les fluides atteignent aussi rapidement la température moyenne dans les canaux chaud et froid, les longueurs caractéristiques dépendant des conditions opératoires.

2.2.3 Variations de température à l'échelle d'une plaque seule dans l'empilement

La modélisation présentée dans les paragraphes précédents nous renseigne sur la qualité de l'échange entre deux fluides et sur l'uniformité des températures dans la paroi qui sépare deux canaux. Cependant, comme le montrent Ranganayakulu et al. (1997), l'effet de la conduction longitudinale est plus important dans les échangeurs à plaque que dans les échangeurs à tubes. Ceci est dû à la possibilité de conduction dans le plan des plaques, qui facilite l'homogénéisation des températures. Cet effet risque d'être plus prononcé dans les microréacteurs à plaques de cette étude, qui sont semblables à des monolithes et permettent alors la conduction dans toutes les directions. Ce paragraphe étend donc le système d'étude à l'ensemble d'une plaque pour quantifier l'influence des bords métalliques sur l'isothermicité du système.

Pour ce point de l'étude thermique, une modélisation simple comme celle utilisée pour deux canaux n'est plus valable, puisqu'un objet tridimensionnel doit être considéré. Par conséquent, le logiciel commercial Fluent de mécanique des fluides numérique basé sur la méthode des volumes finis a été utilisé afin de résoudre les équations de continuité, de quantité de mouvement et de conservation de la chaleur dans le volume fluide et dans le métal (cf. Annexe A.1).

Simplification de la géométrie

Afin de tenir compte dans un premier temps de la masse métallique qui constitue le bord des plaques et de la conduction en deux dimensions dans le plan des plaques, une plaque entière a été modélisée. La géométrie a néanmoins été simplifiée de la façon suivante : les parois entre les canaux ont été ôtées. Cette simplification serait abusive dans le cadre d'une étude hydrodynamique car la section passante, donc la vitesse débitante du fluide, s'en trouve modifiée et le fluide n'est plus guidé par les parois. Cependant, dans le cadre de l'étude thermique, les conséquences d'une telle simplification sont moindres puisque la dimension caractéristique, c'est-à-dire, l'épaisseur de la veine fluide ainsi que la surface d'échange restent inchangées. La seconde simplification consiste à déplacer les entrées et sorties du fluide : celles-ci ne se font plus par des tubes d'alimentation mais par les bords de la plaque. Ces simplifications permettent d'alléger les maillages et les temps de calcul sans modifier sensiblement le problème physique.

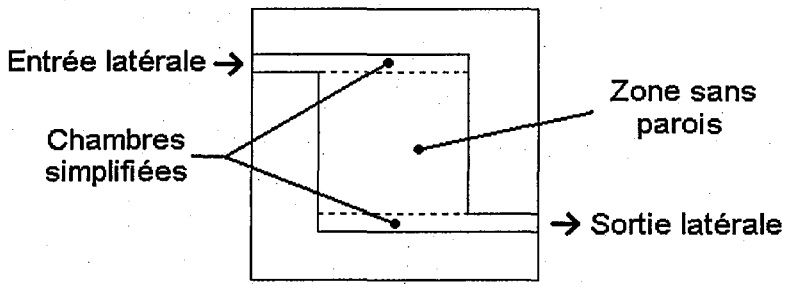


FIG. 2.4 – Schéma de principe de la géométrie simplifiée d'une plaque unique.

La Figure 2.4 présente un schéma de principe de la géométrie simplifiée. Le maillage utilisé étant tridimensionnel, la figure ne présente qu'une face du volume maillé, celle où sont gravées les chambres et la zone représentant les canaux. Ces volumes dédiés au fluide ne représentent que la moitié de l'épaisseur de la plaque, l'autre moitié étant constituée de métal uniquement.

Au cours de ces simulations en régime permanent, un seul fluide est impliqué, qui joue le rôle de source de chaleur. Le puits de chaleur n'est plus le fluide froid mais est modélisé par des pertes de chaleur entre le métal et le milieu ambiant, par convection naturelle à travers les faces latérales de la plaque. Un coefficient d'échange par convection naturelle arbitrairement fixé à 10 $W/m^2/K$ a été introduit.

Les équations qu'il est nécessaire de résoudre sont alors l'équation de conduction de la chaleur dans le métal ainsi que les équations de Navier-Stokes en régime laminaire et l'équation de la chaleur dans le volume fluide. A l'entrée du volume fluide, la condition limite retenue est une condition de vitesse uniforme sur la section droite d'entrée. La condition limite à l'interface entre un volume fluide et un volume solide qui échangent de la chaleur est une condition d'égalité des flux : les flux de conduction de chaque côté de l'interface sont égaux sans supposer de valeur a priori du coefficient d'échange. Des conditions de symétrie sont utilisées sur les deux grandes faces carrées des plaques alors que les faces latérales présentent des conditions de flux avec un milieu ambiant.

Résultats

La Figure 2.5 présente le champ de température dans une plaque obtenu lors d'une simulation en régime permanent. Le gaz entre dans la plaque avec un débit $\dot{m}$ de 4.36 10^{-7} kg/s à une température T_{in} de 350 K et est assimilé à de l'azote ($C_p = 1006$ J/kg/K). La surface d'échange avec l'extérieur S_{ext} vaut 7.87 10^{-5} m^2 avec un coefficient d'échange typique de la convection naturelle $h_{nat} = 10$ W/m^2/K. La température extérieure T_{ext} vaut 300 K. La température moyenne de la plaque T_m obtenue par la simulation est 318.2 K et l'écart à cette moyenne est au maximum de deux dixièmes de degrés. L'endroit le plus chaud correspond à la zone d'entrée dans le volume fluide uniquement.

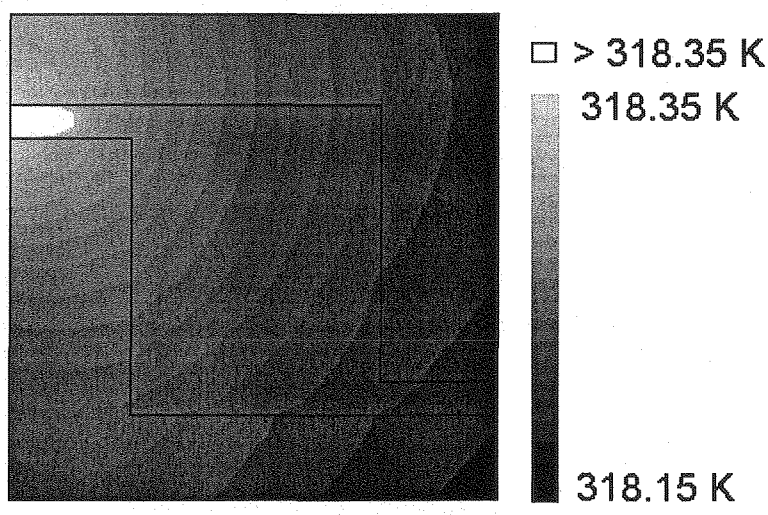


FIG. 2.5 – Champ de température dans une plaque microstructurée calculé par la méthode des volumes finis.

Afin de vérifier la validité de cette température moyenne, il est possible de l'estimer par un bilan de chaleur. Si on suppose le métal à une température uniforme et le fluide de sortie à l'équilibre avec le métal, ce qui ressort de la simulation précédente, un bilan de chaleur sur l'ensemble donne une température moyenne égale à :

$$T_m = \frac{\dot{m}C_pT_{in} + h_{nat}S_{ext}T_{ext}}{\dot{m}C_p + h_{nat}S_{ext}} = 317.9\ K \tag{2.24}$$

Les valeurs de la température moyenne calculée après la simulation fine ou avec un simple bilan de chaleur sont en bon accord, confirmant que l'uniformité de température est valable pour de telles plaques en aluminium. Différentes simulations ont été réalisées en modifiant les valeurs des paramètres et l'uniformité de la température a toujours été vérifiée, ainsi que l'accord entre la valeur simulée et la valeur calculée de la température moyenne. Quelques valeurs sont rassemblées dans le Tableau 2.2. Cette comparaison montre un très bon accord entre ces méthodes, et que la température moyenne dans la plaque peut être simplement calculée par l'équation (2.24) à partir des conditions d'entrée des fluides et de l'échange avec l'extérieur.

Outre l'uniformité de la température, ces simulations montrent la longueur d'établissement dont le fluide a besoin pour atteindre l'équilibre avec le métal. Sur la Figure 2.5,

TAB. 2.2 – Ecart entre la température moyenne calculée par la méthode des volumes finis et l'équation (2.24).

$\dot{m}$ [kg/s]	h_{ext} [W/m^2]	T_{ext} [K]	T_{in} [K]	T_m^{calcul} [K]	T_m^{Fluent} [K]	écart %
4.36 10^{-7}	10	300	350	317.9	318.2	0.09
1.45 10^{-7}	10	300	350	308.0	308.4	0.13
4.36 10^{-7}	10	300	400	335.7	336.4	0.21
4.36 10^{-7}	20	300	350	311.0	311.1	0.03
4.36 10^{-7}	10	250	350	285.8	286.4	0.21

cette zone apparaît en blanc à l'entrée de la chambre. Lorsque le fluide atteint les canaux, il se trouve déjà en équilibre thermique avec le métal, ce qui est aussi vérifié au cours des autres simulations. La température du catalyseur, qui est placé sur les parois des canaux de la plaque, est donc très proche de la température moyenne de la masse métallique du moins tant que la thermicité de la réaction n'est pas prise en compte.

Les simulations d'une plaque seule permettent de montrer que l'uniformité de température est encore vérifiée grâce à la conduction dans le plan des plaques, donc que la masse métallique que représente le bord des plaques ne modifie pas les résultats présentés dans le cas de deux canaux.

2.2.4 Effet d'empilement et influence du coffrage

L'autre effet susceptible de gêner l'établissement de conditions isothermes au sein du microréacteur est la présence des deux plaques du coffrage de part et d'autre de l'empilement, qui représentent une masse métallique supérieure à l'empilement lui-même. Ces plaques offrant une surface d'échange avec le milieu ambiant relativement importante, il est possible que des gradients s'y forment et détériorent l'isothermicité du réacteur observée jusqu'ici.

Simplification du système

Une modélisation complète de l'empilement et des plaques de coffrage étant particulièrement onéreuse par mécanique des fluides numérique, il a été décidé de substituer à l'ensemble des canaux situés au cœur du microréacteur un milieu anisotrope équivalent, comme le présente la Figure 2.6. Ce milieu doit présenter les mêmes propriétés thermiques et hydrodynamiques que le bloc de microcanaux parallèles. De par cette simplification, l'alternance de plaques dédiées à l'échange et à la réaction ne peut plus être prise en compte. Les résultats suivants sont alors obtenus pour un fluide unique traversant un bloc métallique échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur. Il est alors nécessaire de définir les perméabilité et conductivité thermique anisotropes de ce milieu équivalent.

Si on considère des canaux parallèles dans la direction z, il existe deux directions x et y selon lesquelles l'écoulement du fluide est impossible, donc deux composantes de la perméabilité anisotrope sont nulles. La troisième composante est une fonction de la géométrie des canaux (Scheidegger, 1974). En utilisant les notations de la Figure 2.1,

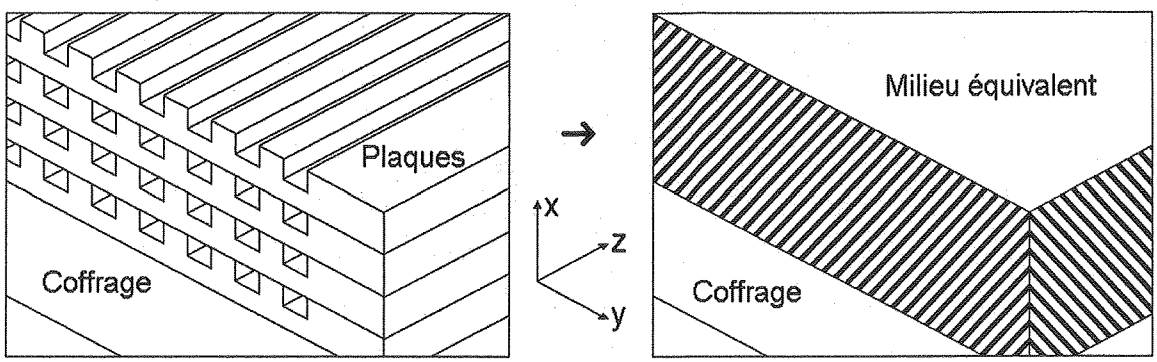


FIG. 2.6 – Représentation en coupe de la simplification du bloc métallique contenant les canaux (gauche) en un milieu poreux équivalent (droite).

pour des canaux carrés d'arête e ($l = e$), séparés selon x et y par une épaisseur de métal égale à leur arête ($e_p = 2e$, $l_p = e$), les composantes s'écrivent :

$$\begin{cases} \kappa_x = 0 \\ \kappa_y = 0 \\ \kappa_z = 0.0044\ e^2 \end{cases} \tag{2.25}$$

Les trois composantes de la conductivité thermique anisotrope du milieu équivalent s'obtiennent en fonction des conductivités du métal λ_m et du fluide λ_f comme des associations de résistances en série ou en parallèle. Dans le cas particulier décrit ci-dessus, il vient :

$$\begin{cases} \lambda_x = \frac{1}{2}\lambda_m + \frac{1}{2}\lambda_f \\ \lambda_y = \frac{1}{2}\lambda_m + \frac{1}{2}\lambda_f \\ \lambda_z = \frac{3}{4}\lambda_m + \frac{1}{4}\lambda_f \end{cases} \tag{2.26}$$

La géométrie qui est alors modélisée en incluant les milieux équivalents est présentée sur la Figure 2.7. Cette figure ne présente qu'une moitié du microréacteur qui est présenté sur la Figure 2 au paragraphe 2.3. En effet, les entrées et sorties des fluides ne se faisant plus à travers les plaques de coffrage mais à travers les faces latérales des plaques, il est possible de ne modéliser qu'une moitié du bloc en imposant une condition de symétrie sur la face médiane. cette moitié de bloc contient donc la plaque de coffrage, large et épaisse et l'équivalent de 5 plaques microstructurées. La Figure 2.7 montre donc la disposition des milieux équivalents au sein du réacteur. Un premier milieu, numéroté (2) sur la Figure, correspond au bloc de microcanaux et est décrit par les équations (2.25) et (2.26). Un second type de milieu, correspondant aux chambres d'entrée (1) et de sortie (3), est défini d'une manière équivalente mais permet l'écoulement du fluide dans deux directions au lieu d'une seule. La description des maillages correspondants est présentée en annexe A.1.

Les équations à résoudre par la méthode des volumes finis sont alors le bilan d'énergie dans le métal, la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans le milieu poreux. L'équation de quantité de mouvement résolue par le logiciel correspond aux équations de Navier-Stokes auxquelles deux termes sources sont ajoutés, l'un correspondant aux pertes visqueuses, semblable à la loi de Darcy, l'autre aux pertes iner-

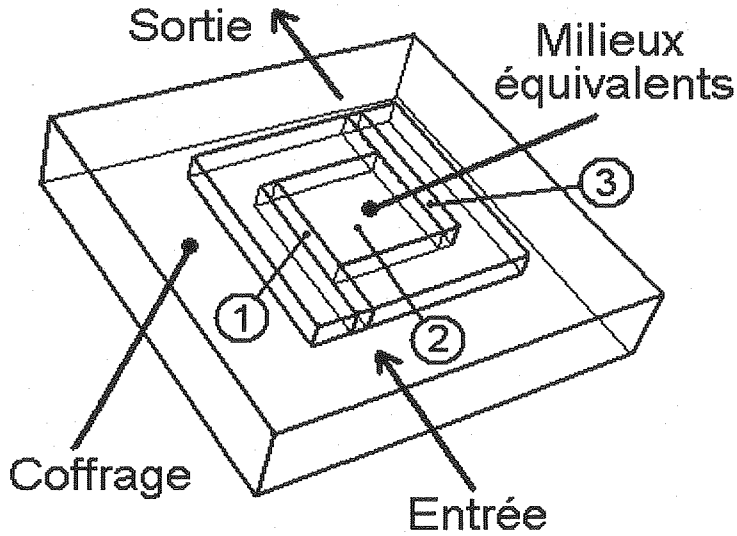


FIG. 2.7 – Géométrie simplifiée d'un demi réacteur avec son coffrage présentant les positions des milieux équivalents aux canaux (2), aux chambres d'entrée (1) et aux chambres de sortie (3).

tielles. L'utilisation du milieu poreux implique une hypothèse supplémentaire : en effet, la résolution de la conservation de l'énergie suppose ici que les deux phases sont à l'équilibre thermique. Cette hypothèse ne devrait pas induire d'erreur majeure au vu des champs de température présentés sur la Figure 2.5 où l'on voit que l'équilibre thermique est très rapidement atteint. Les conditions aux limites à l'entrée du fluide, aux frontières entre volumes solide et fluide et sur les parois extérieures sont semblables à celles utilisées pour une plaque seule et décrites au paragraphe 2.2.3.

Résultats

La Figure 2.8 présente le champ de température calculé dans le demi microréacteur en aluminium. De l'azote entre dans le réacteur avec un débit $\dot{m}$ de 1.71 10^{-5} kg/s à une température T_{in} de 350 K. L'échange convectif entre le réacteur et le milieu ambiant se produit à travers une surface S_{ext} valant 0.0132 m^2 avec un coefficient d'échange h_{nat} = 10 W/m^2/K. La température extérieure T_{ext} vaut 300 K. L'uniformité de température est encore ici satisfaisante puisque la température moyenne vaut 306.0 K et que l'écart à cette moyenne ne dépasse pas 0.2 K, sauf à proximité de l'entrée.

Comme dans le cas d'une plaque unique, l'écriture d'un bilan d'énergie global semblable à l'équation (2.24) est possible. La température moyenne calculée vaut alors 305.8 K et s'accorde avec la température moyenne de la méthode des volumes finis. Cet accord, ainsi que l'uniformité de la température, se retrouve pour différents cas simulés après modification des paramètres avec une précision identique.

Le même accord est observé entre ces méthodes lorsqu'une source de chaleur est inclue dans les modèles. En effet, en ajoutant une source de chaleur volumique $\dot{q}$ [W/m^3] dans le bloc de microcanaux, la température moyenne du système peut se calculer par un bilan global :

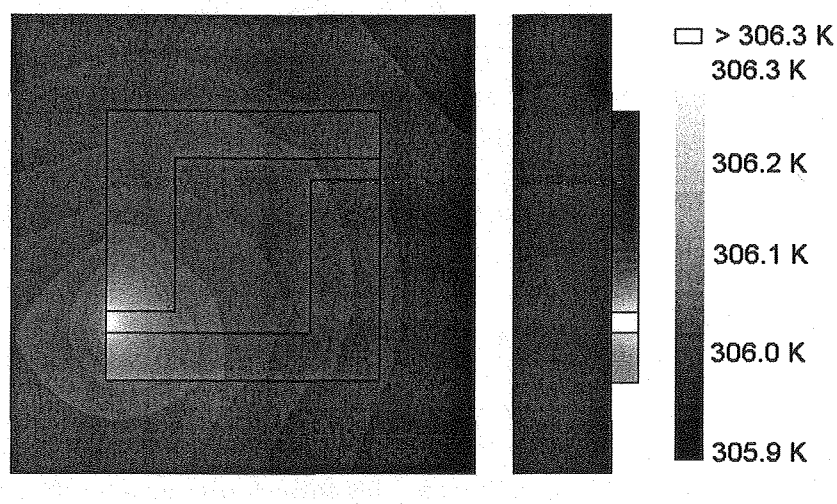


FIG. 2.8 – Champ de température calculé dans le demi-réacteur en aluminium avec son coffrage par la méthode des volumes finis : vue de face (gauche) et vue de côté (droite).

$$T_m = \frac{\dot{m}C_pT_{in} + h_{nat}S_{ext}T_{ext} + \dot{q}V_{bloc}}{\dot{m}C_p + h_{nat}S_{ext}} \tag{2.27}$$

où V_{bloc} est le volume du bloc de microcanaux, égal ici à 2 10^{-6} m^3.

Pour des puisssances volumiques inférieures à 10^3 W/m^3, la variation de température est faible et les résultats sont identiques à ceux présentés sur la Figure 2.8. Le Tableau 2.3 compare les températures moyennes calculées par MFN et par le bilan global (2.27) pour un débit de 1.7 10^{-5} kg/s d'azote entrant à 350 K et des pertes par convection naturelle (h = 10 W/m^2/K) avec le milieu ambiant à 300 K. Comme dans le cas d'une plaque seule, grâce à l'uniformité de la température, le bilan global est en très bon accord avec les simulations plus complètes, même lorsque la puissance volumique générée est élevée. Pour illustrer ces valeurs, l'alimentation du réacteur avec ce débit massique d'un mélange Isoprène/oxygène/azote (C_{Iso} = 1 $\%_{vol}$) occasionant 20 % de conversion génère une puissance volumique de 3.10^5 W/m^3 selon la réaction (1) du tableau 3.1.

TAB. 2.3 – Ecart entre la température moyenne calculée par la méthode des volumes finis et l'équation (2.27) en présence de génération de chaleur.

$\dot{q}$ [W/m^3]	T_m^{calcul} [K]	T_m^{Fluent} [K]	écart %
10^4	305.8	306.1	0.09
10^5	307.1	307.3	0.06
10^6	319.2	319.4	0.06

La forte conductivité thermique de l'aluminium permet donc d'obtenir un bloc métallique à température uniforme, sur une large gamme de conditions opératoires. Lorsque la conductivité est plus faible, comme pour le cas d'un acier inoxydable, la température

moyenne reste identique, mais les écarts de température dans la masse métallique sont alors de l'ordre de 4 K, au lieu de 0.4 K avec l'aluminium.

Si, enfin, on réduit la conductivité à seulement 2 W/m/K, correspondant à une conductivité proche de celle du verre, la température moyenne augmente de quelques dixièmes de degrés et les écarts de température atteignent une vingtaine de degrés. Le bloc ne peut donc plus être considéré isotherme avec une si faible conductivité. Des cas similaires seront développés au paragraphe 2.3

2.2.5 Conclusions sur l'isothermicité du réacteur

L'ensemble des simulations développées précédemment, que ce soit pour un système composé de deux canaux, à l'échelle d'une plaque ou en tenant compte du coffrage, convergent toutes vers une même conclusion : les faibles dimensions du réacteur microstructuré de cette étude permettent à la conduction de chaleur dans l'aluminium, comme dans l'inox, d'uniformiser sa température. De plus, l'échange entre le fluide et le métal est réalisé sur une faible longueur si bien que la température des gaz en sortie du réacteur est en fait imposée par le métal permettant de connaître la température moyenne à partir d'un bilan global d'énergie. Ceci implique de plus que les réactifs arrivent en contact avec le catalyseur à la même température que le catalyseur.

2.3 Amélioration de l'efficacité de l'échangeur

Si les microréacteurs semblent bien adaptés pour l'opération isotherme, la conduction longitudinale devient un inconvénient si un échange de chaleur efficace est souhaité, car elle ne permet pas de maintenir les gradients thermiques nécessaires. Afin de réduire cet effet, il est nécessaire de réduire le facteur Λ présenté au paragraphe 2.2.2. Pour cela, deux principales directions sont possibles :

- il est possible tout d'abord de réduire la taille des parois qui séparent les fluides. Cette option présente l'inconvénient de fragiliser le réacteur et peut donc entraîner des problèmes de résistance mécanique comme des déformations et provoquer des fuites.
- le même objectif peut être atteint en réduisant la conductivité thermique du matériau qui constitue le réacteur, notamment en utilisant du verre ou des céramiques. Des techniques de microfabrication avec ces matériaux ont été développées et sont désormais au point (Knitter et al., 2000).

Cette seconde possibilité est étudiée dans les paragraphes suivants.

2.3.1 Echangeur en verre

Si l'on choisit de réduire la conductivité thermique en fabriquant le même réacteur en verre ou en céramique, dont les conductivités sont de l'ordre de 1 W/m^2/K, le nombre d'unités de transfert est inchangé, mais le paramètre Λ ne vaut plus alors que 0.5 soit $\frac{NUT}{\Lambda} \simeq 50$. Les températures calculées pour deux canaux à contre-courant sont présentées sur la Figure 2.9. La température dans le mur n'est plus uniforme mais varie entre 364 K

et 336 K depuis la face chaude à la face froide, ce qui correspond à une efficacité de 73 %. Les températures de sortie obtenues sont plus proches de celles d'un échangeur tubulaire à contre-courant et simple passe équivalent dont l'efficacité vaut 83 %. Bien qu'il soit fabriqué dans un matériau moins conducteur, cet échangeur en verre est plus efficace que celui en aluminium étudié précédemment.

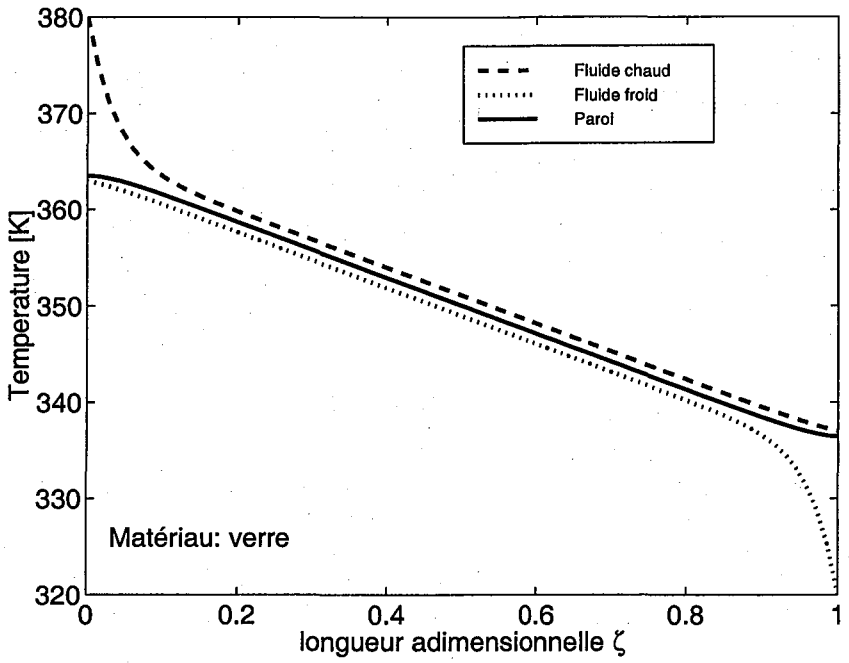


FIG. 2.9 – Profils de température des fluides chaud et froid et du mur en configuration contre-courant pour du verre avec $NUT = 27$ et $\Lambda = 0.5$.

Si diminuer la conductivité thermique permet de s'affranchir partiellement des effets néfastes de la conduction longitudinale, cela implique dans le même temps une augmentation de la résistance radiale de transfert entre la face chaude et la face froide de la paroi. Dans le cas présenté ci-dessus, il a été vérifié que la résistance radiale demeurait tout de même inférieure à la résistance convective, de façon à pouvoir considérer la température uniforme sur la section droite du mur.

A la limite, lorsque la conductivité tend vers 0, il n'y a plus aucun échange entre les fluides et les températures de sortie sont égales aux températures d'entrée. Pour les très faibles conductivités, le modèle 1D ne suffit plus car il suppose une température uniforme sur la section droite du mur et un modèle bidimensionnel devient nécessaire. Néanmoins, dans le cas du verre avec un débit d'azote, les résistances radiales par convection restent prépondérantes et le modèle 1D est encore valable.

Le fait de tenir compte de la résistance radiale pour de très faibles conductivités et de la conduction longitudinale pour de fortes conductivités fait ressortir une zone intermédiaire de conductivités dans laquelle ces deux effets se compensent et permettent d'obtenir une efficacité respectable. Stief et al. (1999) ont ainsi montré l'existence de cet optimum dans un micro-échangeur pour une conductivité de 0.66 W/m/K. Néanmoins, ils dûrent pour

cela modéliser l'ensemble du réacteur et réaliser un grand nombre de simulations afin de faire apparaître cet optimum. Une telle démarche est difficile à mettre en œuvre, si bien qu'une estimation simplifiée, mais rapide, de cette conductivité optimale est souhaitable.

2.3.2 Conductivité optimale

Nous présentons ici les résultats d'un modèle simple permettant d'estimer la conductivité thermique du matériau le plus adapté pour atteindre l'efficacité optimale dans un micro-échangeur à plaques.

Les hypothèses et la mise en équation de ce modèle sont détaillées en annexe B.1. Son principe est issu des observations réalisées au cours des simulations d'un système composé de deux canaux pour des matériaux peu conducteurs. Comme cela apparaît clairement sur la Figure 2.9, le gradient de température est quasiment linéaire dans la paroi. D'autre part, comme il est nécessaire de considérer simultanément les conductions axiale et transversale dans cette paroi, l'équation de chaleur dans le mur s'écrit :

$$\frac{1}{L^2}\frac{\partial^2 T_w}{\partial z^{+2}} + \frac{1}{e_p^2}\frac{\partial^2 T_w}{\partial x^{+2}} = 0 \tag{2.28}$$

où L est la longueur des canaux [m], T_w la température locale de la paroi [K], z^+ et x^+ les coordonnées adimensionnelles axiale et radiale dans la paroi et e_p l'épaisseur de la paroi [m].

La conjonction de la régularité des gradients observés et de la nécessité de considérer une équation en deux dimensions amène la principale hypothèse du modèle, selon laquelle le champ de température dans la paroi est linéaire, donc de la forme $T_w(x^+, z^+) = ax^+ + bz^+ + c$. Il est alors possible d'isoler une expression simple de l'efficacité de l'échangeur, telle que :

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{\Lambda_{rad}.NUT}{R_{loss}R} - \frac{1}{1-\sqrt{1+\Lambda_{rad}^2}}}{2 + 2\frac{\Lambda_{rad}.NUT}{R_{loss}R} - \frac{1+\Lambda_{rad}R}{\Lambda_{rad}R(1-\sqrt{1+\Lambda_{rad}^2})}} \tag{2.29}$$

où l'on introduit :

$$NUT = \frac{hL}{\rho u e C_p}\ ,\ \Lambda_{rad} = \frac{\lambda_w}{\rho u e C_p}\ ,\ R_{loss} = \frac{\lambda_w e_p}{\lambda_g e}\ \text{ et }\ R = \frac{L}{e_p} \tag{2.30}$$

La Figure 2.10 présente l'efficacité du micro-échangeur à plaques en fonction de la conductivité thermique du matériau calculée par ce modèle. Le système considère ici de l'azote s'écoulant dans des canaux carrés d'arête $e = 500$ μm, de longueur $L = 2$ cm et espacés par des parois d'épaisseur $e_p = 500$ μm également. La conductivité λ du gaz vaut 0.026 W/m/K, sa masse volumique 0.59 kg/m^3 et sa chaleur sensible C_p 1006 J/kg/K. La vitesse débitante vaut 1 m/s. Bien que l'échange soit proche d'un échange à température constante aux fortes conductivités (Nu = 7.54) et d'un échange à flux constant aux faibles conductivités (Nu = 8.23), le coefficient d'échange h est maintenu constant et égal à 200 W/m^2/K (Nu $\simeq$ 7.7).

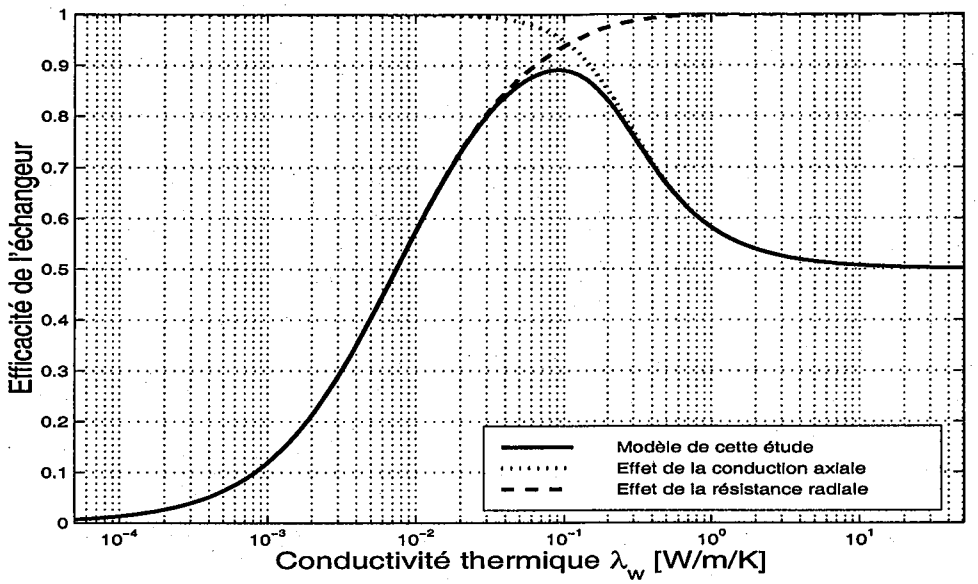


FIG. 2.10 – Evolution de l'efficacité de l'échange thermique dans un micro-échangeur à plaques où les conductions axiale et transversale sont prises en compte en fonction de la conductivité du matériau qui constitue les parois.

La courbe de la Figure 2.10 fait clairement ressortir l'influence des deux effets à l'origine de la perte d'efficacité : la conduction devient limitante aux fortes conductivités et ramène l'efficacité à celle d'un mélangeur thermique. Par contre, la résistance radiale fait tendre l'efficacité vers 0 aux faibles conductivités. Pour une conductivité intermédiaire proche de 0.1 W/m/K, l'efficacité atteint 90 %, montrant que des matériaux peu conducteurs permettent de maintenir un gradient longitudinal de température. La valeur de cet optimum est du même ordre de grandeur que celui obtenu par Stief et al. (1999), qui atteignait une efficacité de 84.5 % pour une conductivité de 0.66 W/m/K. L'écart peut s'expliquer par le fait que l'effet d'ailette des parois entre les canaux n'est pas pris en compte ici. Cet effet peut être intégré en incluant une efficacité d'ailette et en modifiant la surface d'échange. Une démarche similaire suivie par Drese (2000) fournit une expression ressemblante, mais dont la validité ne peut être certifiée en raison du manque de détails fournis dans sa description. La comparaison avec les résultats de Stief et al. (1999) montre que des micro-échangeurs en verre ou en céramique ($0.6 < \lambda < 1.4$ W/m/K), voire même constitués de matériaux de conductivité inférieure, sont plus adaptés si l'efficacité est un des critères opératoires.

2.4 Etude de la dynamique thermique

Les résultats précédents montrant l'isothermicité du réacteur ont été obtenus dans les conditions d'un régime permanent établi, ne tenant donc pas compte de l'inertie du réacteur ou des temps d'établissement des profils thermiques. Or, pour des réactions catalytiques hétérogènes, des problèmes de désactivation du catalyseur ou des phénomènes

inhibiteurs peuvent motiver une conduite périodique du réacteur, tout du moins instationnaire (Thullie et Renken, 1993). Le comportement thermique du réacteur en régime transitoire prend alors une grande importance. Il est utile de connaître les temps nécessaires pour que le réacteur puisse être considéré isotherme, ou pour qu'il atteigne sa température de fonctionnement.

Deux aspects de l'évolution des températures seront donc étudiés ici : le temps de développement des profils axiaux dans le mur à température moyenne constante et le temps caractéristique de l'évolution de cette température moyenne.

2.4.1 Description des temps caractéristiques impliqués

Le système utilisé pour l'étude dynamique est identique à celui de l'étude stationnaire du paragraphe 2.2.2. Il s'agit de deux canaux parallèles, où s'écoulent deux fluides à contre-courant séparés par une paroi. En conservant les mêmes hypothèses, l'écriture des bilans de chaleur en régime transitoire sur les fluides chaud et froid et la paroi devient :

$$\frac{\partial T_h}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_h}\frac{\partial T_h}{\partial \zeta} - \frac{NUT_h}{\tau_h}(T_h - T_w) \tag{2.31}$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{1}{\tau_c}\frac{\partial T_c}{\partial \zeta} + \frac{NUT_c}{\tau_c}(T_w - T_c) \tag{2.32}$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\Lambda_h}{\tau_{Dyn_h}}\frac{\partial^2 T_w}{\partial \zeta^2} - \frac{NUT_c}{\tau_{Dyn_c}}(T_w - T_c) + \frac{NUT_h}{\tau_{Dyn_h}}(T_h - T_w) \tag{2.33}$$

En plus des nombres d'unités de transfert thermique NUT et du paramètre de conduction longitudinale Λ décrits précédemment, le système d'équations fait apparaître deux types de temps caractéristiques :

$$\tau_i = \frac{L_{can}}{u_i} \quad \text{et} \quad \tau_{Dyn_i} = \frac{\rho_w C_{p_w} S_w L_{can}}{\dot{m}_i C_{p_i}} \quad \text{avec} \quad i = h, c \tag{2.34}$$

où u_i est la vitesse moyenne du fluide [m/s], ρ_w la masse volumique du mur [kg/m^3] et C_{p_w} sa chaleur spécifique [J/kg/K]. τ_h et τ_c sont les temps de passage des fluides chaud et froid à travers les canaux [s]. τ_{Dyn_h} et τ_{Dyn_c} sont des temps caractéristiques [s] définis comme les rapports de la capacité du mur sur le débit de chaleur sensible du fluide. Une valeur élevée de τ_{Dyn_h} signifie que la capacité calorifique du mur est grande par rapport au débit de chaleur sensible du fluide chaud, donc qu'une grande quantité de fluide sera nécessaire pour faire varier la température du mur, même dans le cas d'un échange idéal. Cela implique globalement une dynamique lente du système thermique.

2.4.2 Développement des profils axiaux

Lorsque des échelons de température sont appliqués simultanément aux points d'entrée des fluides chaud et froid, mais que la température moyenne du système reste tout de même constante, les champs de température dans la masse métallique, en l'occurrence dans la paroi qui sépare deux canaux, suivent une évolution complexe en fonction du temps.

Pour représenter cette évolution, le paragraphe suivant considère le cas d'un échangeur symétrique, qui opère dans les mêmes conditions que celui correspondant à la Figure 2.3.

Avant d'entrer dans le détail des résultats, il est important d'étudier les temps caractéristiques qui vont régir l'établissement des profils de température dans la paroi. Pour cela, deux effets interviennent : la conduction longitudinale dans l'axe de la paroi et l'échange convectif via ses faces latérales en contact avec le fluide. En observant l'équation (2.33), les temps caractéristiques propres à ces deux effets peuvent être séparés. En effet, lorsqu'il n'y a pas de conduction axiale, le temps caractéristique impliqué est celui de la convection forcée :

$$t_{conv} = \frac{\tau_{Dyn}}{NUT} \tag{2.35}$$

L'établissement des profils axiaux de température ne peut alors se faire que radialement. Par contre, lorsqu'il n'y a pas de convection forcée, le temps caractéristique est celui de la conduction axiale :

$$t_{cond} = \frac{\tau_{Dyn}}{\Lambda} \tag{2.36}$$

Dans ce cas, l'établissement des profils se fait uniquement par conduction axiale dans le mur. En pratique, les deux effets sont couplés, si bien qu'une expression générale du temps caractéristique ne peut pas être isolée. Néanmoins, en comparant ces deux temps caractéristiques, nous cherchons ici à savoir quel phénomène sera prépondérant et donc à estimer si possible un ordre de grandeur des temps d'établissement.

Ainsi, dans le cas symétrique de l'échangeur en aluminium, les paramètres donnaient : $NUT = NUT_h = NUT_c = 27$, $\Lambda = \Lambda_h = \Lambda_c = 102$. La vitesse du fluide est ici fixée de façon à obtenir des temps de passage τ_h et τ_c valant 0.02 s, faibles devant les autres temps caractéristiques, pour éviter les problèmes de couplage. Ceci implique $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = \tau_{Dyn} = 480$ s. A l'instant initial, les températures des fluides et de la paroi sont fixées à 350 K, de façon à maintenir la température moyenne constante au cours de la simulation. La Figure 2.11 présente l'évolution des profils de température axiaux dans le mur séparant les deux canaux à différents instants et permet de mettre en évidence les temps d'établissement des profils axiaux. Après l'instant initial, les fluides chaud et froid entrent dans le réacteur avec les températures respectives 380 K et 320 K et les profils axiaux sont relevés toutes les 0.3 s (Figure 2.11).

Dans ce cas, les temps caractéristiques valent $t_{conv} = 17.8$ s et $t_{cond} = 4.7$ s, montrant que la conduction axiale est plus rapide et donc que le temps caractéristique des profils axiaux devrait être de l'ordre de t_{conv}, la convection étant limitante. L'évolution de la température du mur à une abscisse donnée montre une variation rapide à l'instant initial mais tendant vers une température établie. Celle-ci est atteinte en un temps de l'ordre de 3 s, valeur faible par rapport à celle attendue. Le régime établi ne montre que des différences de température faibles, l'écart maximum étant inférieur à 0.3 K, conformément aux commentaires de la Figure 2.3.

La Figure 2.12 présente le cas similaire obtenu avec du verre. Les conditions sont donc identiques à celles de la Figure 2.9. Les temps caractéristiques impliqués ici sont $t_{conv} = 17.8$ s et $t_{cond} = 960$ s, montrant que le transfert convectif est plus rapide que la

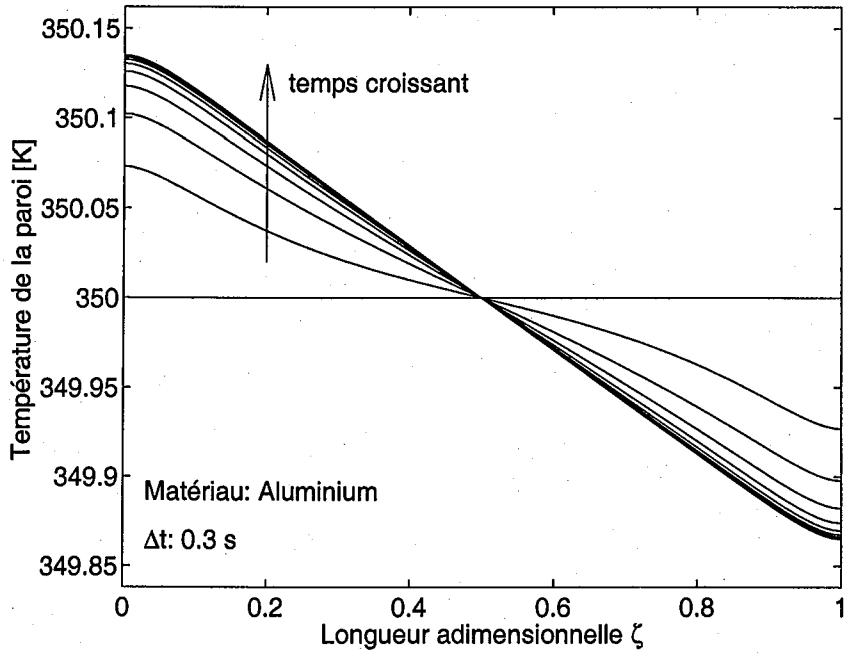


FIG. 2.11 – Profils axiaux de température du mur en configuration contre-courant pour de l'aluminium avec $NUT = 27$, $\Lambda = 102$, $\tau_h = \tau_c = 0.02$ s et $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = 480$ s, représentés en fonction du temps toutes les 0.3 s pendant 6 s.

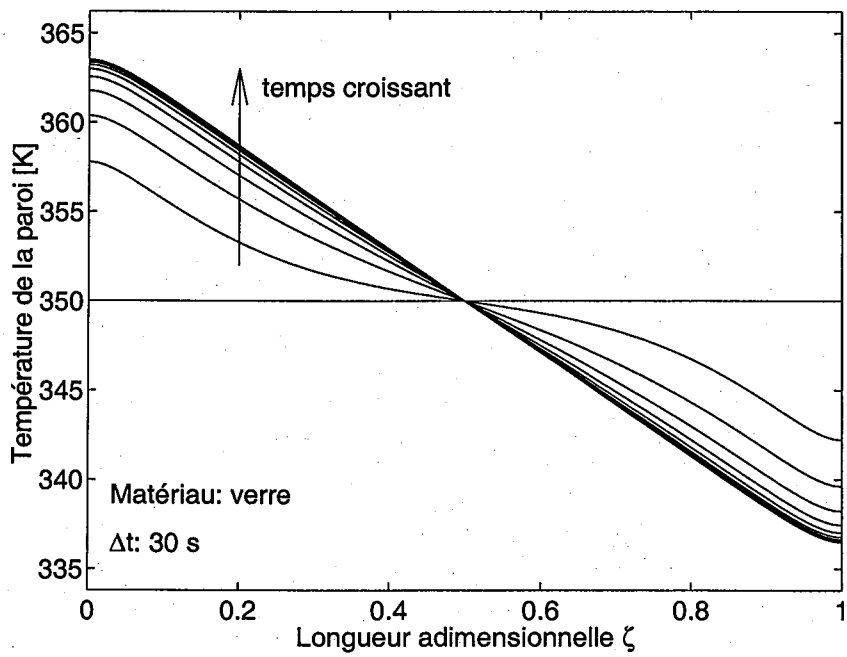


FIG. 2.12 – Profils axiaux de température du mur en configuration contre-courant pour du verre avec $NUT = 27$, $\Lambda = 0.5$, $\tau_h = \tau_c = 0.02$ s et $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = 480$ s, représentés en fonction du temps toutes les 30 s pendant 10 mn.

conduction, donc que le temps caractéristique de l'établissement devrait être du même ordre de grandeur que t_{cond}. L'évolution de la température à une abscisse donnée montre que le temps nécessaire pour l'établissement du profil est de l'ordre de 3 minutes soit 180 s, soit beaucoup plus que dans le cas de l'aluminium. Cette valeur est assez éloignée de t_{cond} et fait ressortir la difficulté liée au couplage des phénomènes.

Dans le cas de l'aluminium, comme du verre, les temps observés semblent très influencés par la conduction, que celle-ci soit limitante ou non. Il est important de remarquer que le transfert par convection ne se produit ici qu'à proximité de l'entrée du canal, le nombre d'unités de transfert étant grand. Ainsi, même lorsque la conduction est très facile dans le mur et que la convection est limitante, la conduction intervient pour répartir la chaleur transférée par convection aux extrémités du mur. Pour des nombres d'unités de transfert importants, les deux phénomènes ne peuvent donc pas être découplés.

Bien que ces deux cas correspondent à des matériaux de conductivités thermiques très différentes, les évolutions des profils axiaux de température présentés sur les Figures 2.11 et 2.12 sont qualitativement très semblables. La Figure 2.13 présente l'évolution de la température en fonction du temps à l'abscisse $\zeta = 0.2$ pour les deux cas décrits précédemment. Ces évolutions diffèrent par le temps caractéristique impliqué, beaucoup plus long pour le matériau le moins conducteur. Le couplage de la conduction et de la convection apparaît à l'instant initial à travers un retard dans l'augmentation de température.

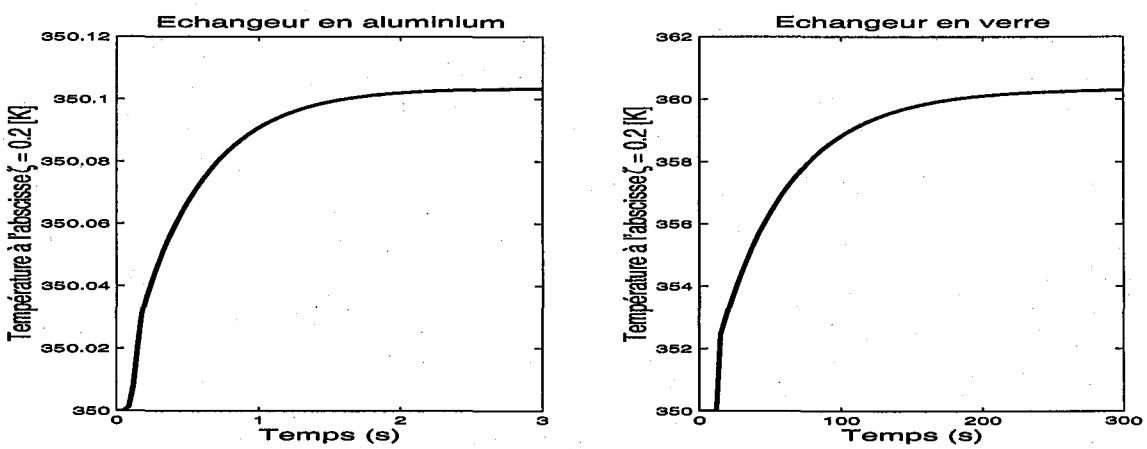


FIG. 2.13 – Evolution de la température en fonction du temps à l'abscisse $\zeta = 0.2$ pour l'échangeur en aluminium et l'échangeur en verre.

L'augmentation du temps caractéristique n'est pas due au fait que les variations locales de température soient plus importantes pour le verre. Elle est le reflet de l'importance que joue la conduction, plus faible dans le verre, pour répartir la chaleur dans l'ensemble du matériau. Les temps d'établissement des profils axiaux augmentent donc lorsque la conductivité diminue.

2.4.3 Evolution de la température moyenne

La deuxième caractéristique du comportement thermique du réacteur est l'évolution de sa température moyenne en fonction du temps. Contrairement aux simulations pré-

cédentes, la température initiale du bloc métallique est abaissée à 320 K, de façon à ce qu'elle varie au cours du temps et atteigne sa température d'équilibre : 350 K. Tous les autres paramètres sont conservés identiques au cas de la Figure 2.11.

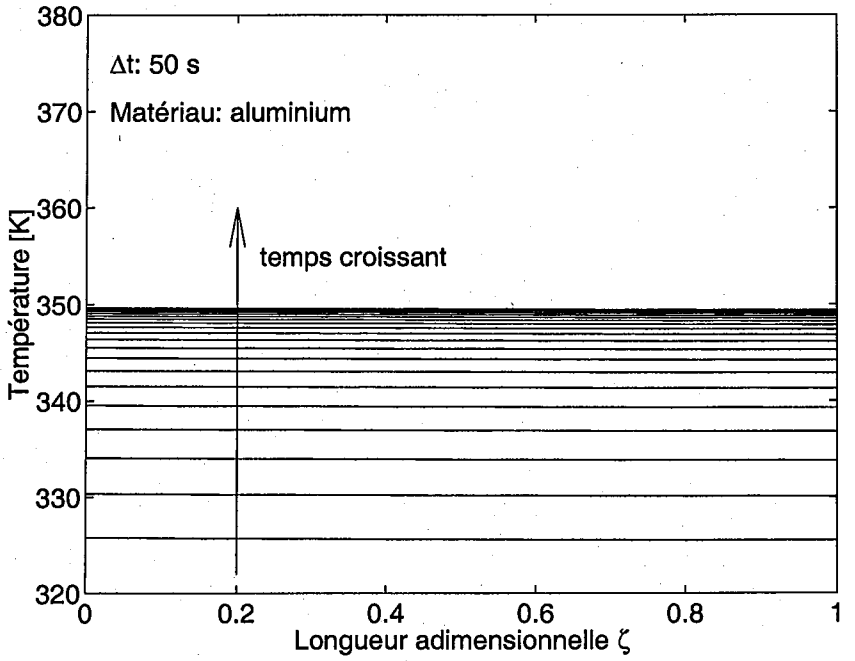


FIG. 2.14 – Profils axiaux de température du mur en configuration contre-courant pour de l'aluminium avec $NUT = 27$, $\Lambda = 102$, $\tau_h = \tau_c = 0.02$ s et $\tau_{Dyn_h} = \tau_{Dyn_c} = 480$ s, représentés en fonction du temps toutes les 50 s pendant 17 mn.

La Figure 2.14 présente l'évolution du profil axial de température dans le mur à différents instants après l'instant initial. Les temps nécessaires sont beaucoup plus longs que ceux observés pour l'établissement des profils axiaux, puisque les relevés sont ici réalisés toutes les 50 s. La Figure montre bien que le système tend asymptotiquement vers la température moyenne de 350 K. Il ressort aussi que le profil axial semble globalement inchangé en fonction du temps : la température est spatialement uniforme mais varie dans le temps. A chaque instant, il est donc possible de considérer le bloc métallique comme isotherme. Ceci vient du fait que le temps d'établissement des profils axiaux est beaucoup plus petit que le temps d'évolution de la température moyenne.

2.4.4 Système thermique de premier ordre

L'accord observé dans l'étude stationnaire entre les températures calculées par simulation fine ou par un bilan thermique global présenté dans le Tableau 2.2, laisse penser qu'une telle approche peut encore être utilisée ici puisque l'uniformité est vérifiée à chaque instant. On considère donc le réacteur isotherme dans l'espace, traversé par deux fluides. Les propriétés des fluides sont supposées constantes et ils quittent le réacteur à la température du métal. En incluant des pertes avec le milieu ambiant et en négligeant la masse

du volume gazeux par rapport à la masse métallique, l'écriture du bilan le plus général sur le réacteur isotherme conduit à une équation du premier ordre :

$$\frac{dT_m}{dt} + \frac{\dot{m}_h C_{p_h} + \dot{m}_c C_{p_c} + h_{ext} S_{ext}}{\rho_w S_w C_{p_w} L_{can}} T_m = \frac{\dot{m}_h C_{p_h} T_h^e + \dot{m}_c C_{p_c} T_c^e + h_{ext} S_{ext} T_{ext}}{\rho_w S_w C_{p_w} L_{can}} \tag{2.37}$$

dont la solution peut s'écrire :

$$\theta = \frac{T_m - T_\infty}{T_o - T_\infty} = exp\left(-\frac{t}{\tau_{Dyn_G}}\right) \tag{2.38}$$

où T_o est la température initiale du bloc, T_∞ et τ_{Dyn_G} sont respectivement la température d'équilibre au bout d'un temps infini et le temps caractéristique tels que :

$$T_\infty = \frac{\dot{m}_h C_{p_h} T_h^e + \dot{m}_c C_{p_c} T_c^e + h_{ext} S_{ext} T_{ext}}{\dot{m}_h C_{p_h} + \dot{m}_c C_{p_c} + h_{ext} S_{ext}} \tag{2.39}$$

$$\tau_{Dyn_G} = \frac{\rho_w S_w C_{p_w} L_{can}}{\dot{m}_h C_{p_h} + \dot{m}_c C_{p_c} + h_{ext} S_{ext}} \tag{2.40}$$

L'équation (2.38) est caractéristique d'un système dynamique de premier ordre, c'est-à-dire dont l'évolution temporelle peut être entièrement caractérisée par une seule constante de temps, en l'occurrence τ_{Dyn_G}.

Dans le cas de la Figure 2.14, il n'y a ni pertes avec le milieu ambiant ni génération de chaleur, ce qui permet de relier les constantes de temps du modèle monodimensionnel (équations (2.31) à (2.33)) à celle du système de premier ordre :

$$\tau_{Dyn_G} = \frac{\rho_w S_w C_{p_w} L_{can}}{\dot{m}_h C_{p_h} + \dot{m}_c C_{p_c}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{Dyn_h}} + \frac{1}{\tau_{Dyn_c}}} = \frac{\tau_{Dyn}}{2} \tag{2.41}$$

La Figure 2.15 compare la température moyenne obtenue avec le modèle monodimensionnel (ronds) et la température prévue par le système de premier ordre associé à la constante de temps τ_{Dyn_G}. L'accord entre les deux modèles est remarquable puisque leur superposition est parfaite. Le réacteur peut donc être considéré comme un système thermique de premier ordre.

Couplage des temps caractéristiques

Il est important ici de s'attarder sur la comparaison des différents temps caractéristiques impliqués. En effet, dans le cas symétrique, il existe deux temps caractéristiques dits "internes", qui représentent l'établissement des profils axiaux de température à température moyenne constante :

$$t_{conv} = \frac{\tau_{Dyn}}{NUT} \quad \text{et} \quad t_{cond} = \frac{\tau_{Dyn}}{\Lambda} \tag{2.42}$$

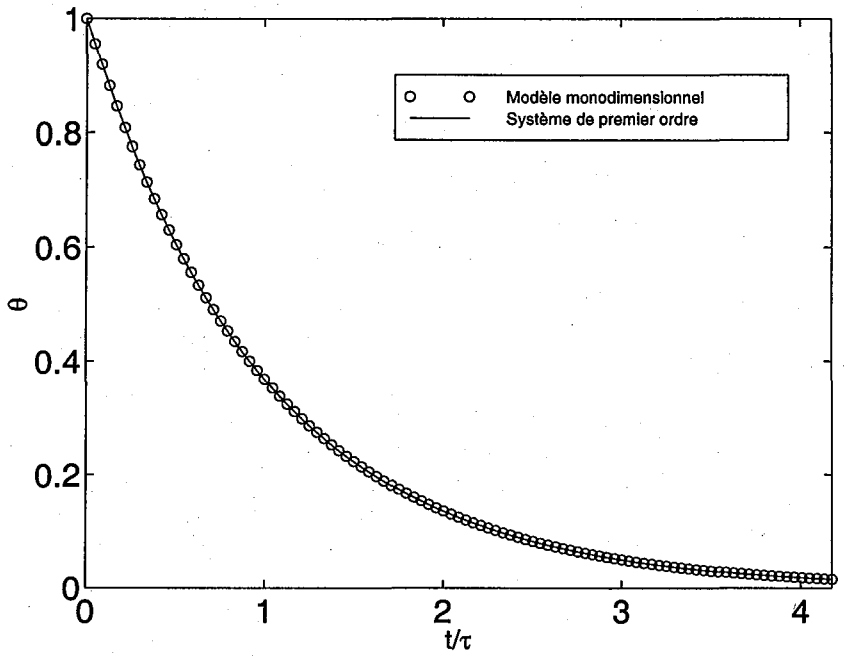


FIG. 2.15 – Comparaison des températures moyennes adimensionnelles θ du réacteur calculées par le modèle monodimensionnel et par le système de premier ordre avec $\tau_{Dyn_G} = \frac{\tau_{Dyn}}{2}$, en fonction du temps normalisé par τ_{Dyn_G}.

et un temps caractéristique qui décrit l'évolution de la température moyenne :

$$\tau_{Dyn_G} = \frac{\tau_{Dyn}}{2} \tag{2.43}$$

Lorsque les temps internes sont très faibles devant le temps externe, l'établissement des profils est très rapide et ceux-ci peuvent être supposés établis à chaque instant. Cela implique, comme sur la Figure 2.14, un profil axial qualitativement invariant en fonction du temps mais qui se déplace avec la température moyenne.

Par contre, lorsque tous ces temps sont du même ordre de grandeur, un couplage apparaît : la température moyenne évolue en même temps que les profils axiaux s'établissent. Ceci peut apparaître si le temps externe est réduit à quelques dizaines de secondes en utilisant des liquides. Dans ce cas, même pour un matériau très conducteur, la température ne peut plus être considérée uniforme dans le bloc.

2.4.5 Inertie du réacteur complet

Le cas précédent considérait le système constitué de deux microcanaux et de la paroi qui les sépare, impliquant ici une constante de temps de 240 s. Comme il s'agit d'un modèle de premier ordre, la différence au bout de 5 τ (soit 20 minutes) entre la température moyenne du système et la température asymptotique d'équilibre est réduite à 1 % de cette même différence considérée à l'instant initial. Cependant, la chaleur fournie au mur se répartit dans tout le réacteur donc dans la masse métallique du coffrage, et l'inertie

de l'ensemble est considérablement plus forte. En effet, la masse totale du réacteur de première génération, tel qu'il est fabriqué actuellement, est de l'ordre du kilogramme (Schenk et al., 2001). Si on considère donc le réacteur complet traversé par deux flux d'azote ayant les mêmes débits ($\dot{m}$ de 4.36 10^{-7} kg/s) et comportant des pertes avec le milieu extérieur (S_{ext} = 7.87 10^{-5} m^2 et h_{nat} = 10 W/m^2/K), plus d'une semaine serait nécessaire pour diviser par 100 l'écart à la température d'équilibre.

Ce temps considérable correspond néanmoins à des conditions extrêmes : le débit de gaz est très faible et l'empilement n'est isolé ni de l'extérieur ni du coffrage. En pratique, ce temps peut être réduit à quelques heures, mais des dynamiques thermiques rapides sont encore hors d'atteinte par cette méthode.

2.4.6 Cycles de température

Pour accélérer la dynamique du système, il est nécessaire de réduire la masse du réacteur ou d'augmenter le débit de chaleur sensible du fluide caloporteur.

Dans un premier temps, pour diminuer la masse du réacteur, il serait intéressant de réduire l'épaisseur des parois entre les canaux. Ceci est d'une part difficile à réaliser avec les méthodes de microfabrication, et pose le problème crucial de la résistance mécanique du réacteur. En effet, des parois trop minces le fragilisent et peuvent induire des déformations de la structure au moment de l'assemblage ou de l'opération elle-même, particulièrement si des pressions élevées ou des variations importantes de température sont impliquées. Des fuites et des mélanges entre fluides peuvent alors rendre le réacteur inutilisable.

Il est aussi possible de réduire l'inertie du réacteur en isolant l'empilement de plaques et son coffrage, ou en diminuant la masse du coffrage. Cette option a donné lieu à la fabrication par l'Institut des Microtechniques de Mayence (IMM) d'un second réacteur présenté sur la Figure 2.16. Cette géométrie peut être comparée avec la géométrie originale présentée sur la Figure 2. Les plaques de coffrage ont été amincies pour réduire la masse métallique globale et des plaques de céramique de conductivité 1.5 W/m/K ont été placées entre l'empilement et le coffrage. Le simple ajout de ces plaques isolantes a permis à Schenk et al. (2001) de montrer qu'elles diminuaient les pertes de chaleur avec le milieu ambiant.

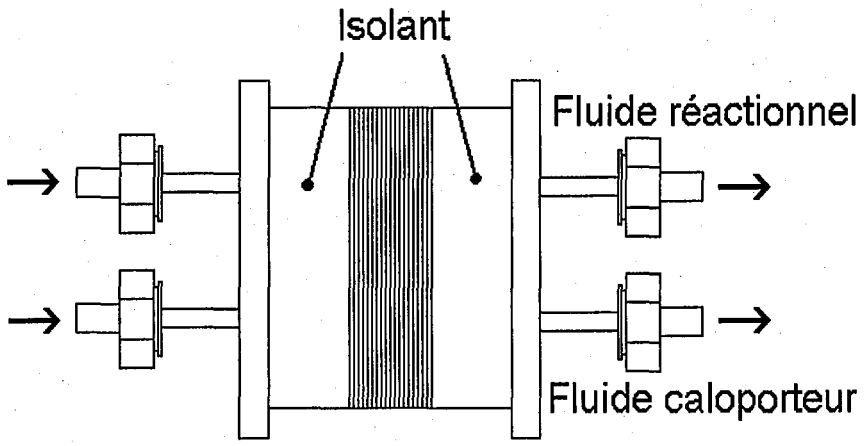


FIG. 2.16 – Géométrie du réacteur et de son coffrage après ajout des plaques isolantes.

Une autre possibilité consiste à utiliser des liquides comme fluide caloporteur. L'eau et les huiles présentent des chaleurs sensibles très élevées permettant de réduire considérablement le temps caractéristique τ_{Dyn}. Ainsi, pour un débit d'eau de 1 ml/s dans ce microréacteur, τ_{Dyn} ne vaut que 0.3 s. Dans ce cas, les temps internes t_{conv} et t_{cond} valent respectivement 0.02 s et 0.75 s.

Tous les temps caractéristiques deviennent alors du même ordre de grandeur. Ceci implique que les profils internes de température s'établissent en même temps que la température moyenne du bloc. Bien que les plaques soient en aluminium, ce couplage fait perdre le comportement spatialement isotherme du réacteur. Des mesures expérimentales de la température dans le réacteur en réponse à une variation de la température d'une huile traversant le réacteur ont été réalisées à Lausanne (Rouge et Renken, 2001 ; Rouge, 2001), qui font apparaître d'importantes différences de température entre le bloc de microcanaux et les bords des plaques. L'utilisation des modèles décrits précédemment n'est plus valable dans ce cas car les nombres de Prandtl de l'eau (Pr $\simeq$ 7) et des huiles (Pr $\simeq$ 10000), combinés avec des nombres de Reynolds plus élevés, rendent l'établissement des profils de température dans les fluides plus difficile. Les effets d'entrée ne peuvent plus être négligés et l'échange avec les parois dans le système de distribution devient primordial, ce que ces modèles ne prenaient pas en compte.

Enfin, une troisième possibilité pour réduire l'inertie du réacteur consiste à intensifier le transfert de chaleur entre le fluide et les parois en réduisant les limitations au transfert par une géométrie appropriée de l'échangeur. En effet, comme l'analyse des résistances au transfert l'a montré (voir paragraphe 2.2.1), les principales résistances se situent dans le fluide, malgré les forts coefficients d'échange impliqués. Luo et al. (1999) ont ainsi proposé d'introduire des points de mélange dans le micro-échangeur. De cette manière, le fluide initialement au centre du canal est mis en contact direct avec la paroi après le point de mélange, créant un gradient local plus intense, donc une plus grande force motrice pour l'échange.

Les mesures expérimentales réalisées avec un tel échangeur à courants croisés font ressortir des coefficients d'échange globaux 2 à 3 fois supérieurs à ceux obtenus par des corrélations classiques. Des résultats allant dans le même sens ont été obtenus dans des canaux sinusoïdaux par Hardt et al. (2000) et dans des microplaques à plots par Brandtner et al. (2000). Une telle intensification du transfert de chaleur doit permettre de réduire les surfaces d'échange nécessaires, donc de réduire le volume et l'inertie du réacteur.

Lorsque les stratégies d'allègement présentées ci-dessus ne peuvent être appliquées ou menées à bien, d'autres méthodes de chauffage de la masse métallique peuvent aussi être envisagées tels que des résistances chauffantes, l'effet Peltier ou le chauffage par induction. Brandtner et al. (2001) ont ainsi récemment démontré la faisabilité de variations périodiques de température d'amplitude 100 K à des périodes de 2 s par chauffage électrique constant et refroidissement périodique par un liquide.

2.5 Conclusion de l'étude thermique

L'étude du comportement thermique en régime permanent et en régime transitoire d'un réacteur microstructuré était l'objet des paragraphes précédents.

En régime permanent, le transfert de chaleur sans changement de phase dans les micro-échangeurs à plaques est dominé par l'effet de la conduction longitudinale dans les parois de la structure. En réduisant les gradients thermiques, la conduction induit un comportement isotherme des réacteurs métalliques : la température d'un écoulement de gaz atteint l'équilibre thermique avec le métal avant d'entrer dans les microcanaux, où se trouve le catalyseur. Afin de maintenir un gradient thermique pour obtenir une efficacité élevée de l'échange à contre-courant, il serait nécessaire de réduire l'effet de la conduction axiale soit en fabriquant les micro-échangeurs dans des matériaux peu conducteurs comme le verre ou des céramiques, soit en intensifiant le transfert de chaleur pour pouvoir réduire la masse métallique.

En régime transitoire, lorsqu'un échelon de température est appliqué à l'entrée de l'un des fluides, l'évolution du champ de température dans le réacteur est régie par des temps caractéristiques internes, qui décrivent l'établissement des profils de température, et un temps caractéristique externe, qui décrit la variation de la température moyenne. Lorsque le temps externe est grand devant les temps internes, ce qui est le cas des gaz, la température des microréacteurs métalliques est spatialement uniforme à chaque instant, mais varie exponentiellement avec le temps vers sa température d'équilibre. Le microréacteur se comporte alors comme un système thermique de premier ordre. Lorsque tous les temps caractéristiques sont du même ordre de grandeur, ce qui apparaît pour les liquides, l'établissement des profils internes ne peut pas être découplé de l'évolution de la température moyenne et la dynamique de premier ordre n'est plus valable.

Chapitre 3

Transfert de matière et réactions

De par l'analogie entre les transferts de chaleur et de matière, les réacteurs microstructurés sont susceptibles de présenter de forts coefficients d'échange de matière. Cette possibilité devient particulièrement intéressante pour l'étude et la mise en œuvre de réactions catalytiques hétérogènes rapides. L'intensification des transferts s'avère non seulement utile pour la production de certaines molécules, mais surtout primordiale pour la détermination expérimentale de données cinétiques.

L'étude du transfert de matière en phase gazeuse dans ces structures ainsi que des compétitions entre transfert et réactions fait l'objet du présent chapitre. Ces aspects requièrent tout d'abord de vérifier, par un point bibliographique, la validité des lois usuelles régissant les phénomènes de transport. Le choix de modèles adaptés permettra ensuite de quantifier les processus physiques prédominants et leurs influences sur les limitations au transfert.

Ainsi, par la comparaison de plusieurs modèles, il sera possible de quantifier l'erreur due à certaines hypothèses courantes, notamment celles consistant à négliger les gradients radiaux de concentration ou la diffusion axiale dans des canaux de très faibles dimensions.

Enfin, la mise en œuvre expérimentale de plusieurs réactions fournira la possibilité d'appliquer les résultats précédents à la détermination de paramètres cinétiques particuliers. Ces mêmes réactions seront l'occasion d'aborder aussi bien le comportement périodique des réacteurs de cette étude que des problèmes comme le bouchage des microcanaux par dépôt de résidus solides.

3.1 Résultats bibliographiques

Dans le cadre de cette étude, c'est-à-dire pour des réactions hétérogènes en phase gazeuse, des températures inférieures à 900 K et des pressions supérieures à 1 bar, le nombre de Knudsen est suffisamment petit ($Kn < 0.01$) pour que les effets de raréfaction du gaz soient négligeables dans des microcanaux de diamètres hydrauliques supérieurs à 20 μm. Comme en hydrodynamique, ce résultat s'applique au transfert de matière, notamment par diffusion moléculaire. En effet, si des nombres de Knudsen élevés étaient atteints dans le microréacteur, les collisions entre une molécule et une paroi seraient plus fréquentes qu'entre les molécules elles-mêmes, et l'on tendrait vers un écoulement de

Knudsen (Zheng et al., 2000 ; Jones et al., 2000). Dans notre cas, le transport moléculaire diffusif est encore régi par les lois des milieux continus, en l'occurrence la loi de Fick (Kay et Neddermann, 1985), ce qui permet d'utiliser des approches classiques pour l'étude du transport réactif de matière et de sa modélisation dans les microcanaux.

Les paragraphes suivants présentent donc les différents modèles valides ainsi que les grandeurs permettant d'évaluer les limitations dues au transfert de matière ou à la réaction catalytique.

3.1.1 Modélisation du transport de matière réactif dans les réacteurs tubulaires

Les microréacteurs considérés ici présentent une structure semblable aux réacteurs monolithiques, dans lesquels le transport de matière ne peut pas être découplé du transfert de chaleur (Leclerc et Schweich, 1993). Des modèles tridimensionnels, qui prennent en compte les maldistributions de vitesse et de température, sont alors nécessaires. Dans les microréacteurs de cette étude, le comportement isotherme présenté au chapitre précédent permet de réduire le système d'étude à un seul canal du réacteur.

De plus, l'étude hydrodynamique a montré que les effets d'entrée pouvaient être négligés dans les microcanaux. Le profil parabolique de vitesse peut donc être considéré comme établi dès l'entrée du canal. Ce dernier est donc semblable à un réacteur tubulaire en écoulement laminaire. Enfin, pour se focaliser sur l'intérêt de dimensions submillimétriques, la géométrie exacte du microcanal est négligée et la section du microcanal est supposée circulaire.

Problème général

Afin de modéliser le transport de matière dans un microcanal en présence de réactions homogène ou hétérogène, il est nécessaire de résoudre l'équation de transport dans un réacteur tubulaire en écoulement laminaire. Nous considérons ici le cas d'un système gazeux dilué, si bien que la consommation de réactifs à la paroi catalytique n'induit pas de mouvement de convection radiale. Dans ce cas, l'équation possède un terme convectif axial faisant apparaître le profil de vitesse laminaire (3), des termes diffusifs axiaux (4) et radiaux (1) et un terme de réaction homogène (2), ici de premier ordre par rapport au réactif. Ce terme de réaction homogène est présenté ici, ainsi que dans la description des autres modèles, mais seule la réaction hétérogène sera considérée dans leur utilisation ultérieure. Cette équation, en coordonnées cylindriques, s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\underbrace{\frac{\partial^2 C^+}{\partial r^{+2}} + \frac{1}{r^+}\frac{\partial C^+}{\partial r^+}}_{1} - \underbrace{\beta C^+}_{2} - \underbrace{Pe_D(1 - r^{+2})\frac{\partial C^+}{\partial z^+}}_{3} + \underbrace{\frac{\partial^2 C^+}{\partial z^{+2}}}_{4} = 0 \tag{3.1}$$

où C^+ désigne la concentration adimensionnelle du réactif, r^+ et z^+ les coordonnées radiale et axiale adimensionnelles, définies par :

$$z^+ = \frac{z}{R} \ , \ r^+ = \frac{r}{R} \ \text{ et } \ C^+ = \frac{C}{C_0} \tag{3.2}$$

où z et r sont respectivement les coordonnées axiale et radiale [m], C la concentration [mol/m^3], R le rayon du réacteur tubulaire [m] et C_0 la concentration à l'entrée du réacteur [mol/m^3].

Pour définir entièrement le problème, des conditions aux limites sont nécessaires. En premier lieu, il est possible de choisir une concentration adimensionnelle unitaire à l'entrée du réacteur tubulaire telle que :

$$C^+(r^+, z^+) = 1 \text{ en } z^+ = 0 \tag{3.3}$$

La condition de symétrie cylindrique doit aussi être imposée le long de l'axe du réacteur tubulaire :

$$\frac{\partial C^+(r^+, z^+)}{\partial r^+} = 0 \text{ en } r^+ = 0 \tag{3.4}$$

Enfin, la condition à la paroi permet d'introduire la cinétique de la réaction hétérogène. Cette condition s'écrit pour une réaction de premier ordre :

$$\frac{\partial C^+(r^+, z^+)}{\partial r^+} + \alpha C^+(r^+, z^+) = 0 \text{ en } r^+ = 1 \tag{3.5}$$

Les équations (3.1) à (3.5) font apparaître plusieurs nombres adimensionnels, qui sont le nombre de Péclet diffusif radial Pe_D, le nombre de Damköhler homogène β et le nombre de Damköhler hétérogène α. Les notations usuelles des nombres de Damköhler sont du type Da, mais celles-ci seront remplacées ici par α et β, pour éviter les confusions avec les coefficients de dispersion axiale D_A. Ces nombres adimensionnels sont définis par :

$$Pe_D = \frac{2u_m R}{D}, \quad \beta = \frac{k_v R^2}{D} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{k_s R}{D} \tag{3.6}$$

où u_m est la vitesse débitante du fluide [m/s], D le coefficient de diffusion moléculaire du réactif [m^2/s], k_v la constante de vitesse de la réaction homogène de premier ordre [s^{-1}] et k_s la constante de vitesse de la réaction hétérogène de premier ordre [m/s].

Le nombre de Péclet radial diffusif Pe_D représente le rapport du transport convectif dans la direction de l'écoulement sur le transport diffusif radial depuis le centre du réacteur jusqu'à la paroi catalytique. Le nombre de Péclet Pe_D peut aussi s'exprimer en fonction du nombre de Reynolds dans le canal Re_c et du nombre de Schmidt du réactif dans le mélange gazeux, tel que :

$$Pe_D = ReSc \text{ avec } Re_c = \frac{\rho u_m D_H}{\mu} \text{ et } Sc = \frac{\mu}{\rho D} \tag{3.7}$$

Le nombre de Damköhler homogène β représente le rapport d'un temps caractéristique de diffusion radiale sur le temps caractéristique de la réaction homogène. De la même manière, le nombre de Damköhler hétérogène α représente le rapport d'un temps caractéristique de la diffusion radiale sur le temps caractéristique de la réaction hétérogène. Lorsque ces deux nombres sont très faibles, la réaction est lente par rapport au transfert diffusif, si bien que les concentrations peuvent être supposées uniformes sur la section droite du réacteur. Dans le cas contraire, des gradients radiaux de concentration se forment.

Pour étudier les réacteurs tubulaires, de nombreux modèles simplifiés ont été développés, qui prennent en compte certains des effets physiques impliqués. Ces différents modèles sont présentés succinctement dans les paragraphes suivants par ordre de complexité croissante (Gill et al., 1975 ; Cheremisinoff, 1986).

Modèle du réacteur piston

En première approximation, le modèle du réacteur piston néglige d'une part les phénomènes de diffusion et d'autre part le profil de vitesse du régime laminaire en utilisant une vitesse débitante moyenne u_m. L'équation adimensionnelle de transport axial s'écrit alors :

$$\frac{dC^+}{dz^+} + \frac{2\beta_{piston}}{Pe_D}C^+ = 0 \quad \text{avec} \quad \beta_{piston} = \frac{k_{piston}R^2}{D} \tag{3.8}$$

où k_{piston} représente la constante de vitesse de la réaction [s^{-1}]. Si la réaction est homogène, k_{piston} est la constante cinétique vraie de la réaction k_v. Par contre, s'il s'agit d'une réaction hétérogène de constante vraie k_s, k_{piston} est une constante cinétique pseudo-homogène définie par :

$$k_{piston} = \frac{2k_s}{R} \tag{3.9}$$

Si une condition de concentration adimensionnelle unitaire semblable à l'équation 3.3 est imposée à l'entrée du tube, la concentration s'exprime en fonction de l'abscisse comme :

$$C^+(z^+) = \exp\left(-\frac{2\beta_{piston}}{Pe_D}z^+\right) \tag{3.10}$$

Modèle du réacteur piston à dispersion axiale

En pratique, comme cela est apparu dans l'étude des distributions de temps de séjour (paragraphe 1.6.3), le profil de vitesse laminaire et la diffusion moléculaire introduisent une source de dispersion axiale, que le modèle de réacteur piston néglige. Pour tenir compte de ces effets, un terme de dispersion axiale est introduit dans le modèle du réacteur piston, si bien que l'équation de transport axial devient :

$$\frac{d^2C^+}{dz^{+2}} - \frac{Pe_{D_A}}{2}\frac{dC^+}{dz^+} - \beta_{ph}C^+ = 0 \tag{3.11}$$

Cette équation fait apparaître le nombre de Péclet radial dispersif Pe_{D_A} et un nombre de Damköhler homogène β_{ph}, définis par rapport au coefficient de dispersion axiale D_A [m^2/s] :

$$Pe_{D_A} = \frac{2u_mR}{D_A} \quad \text{et} \quad \beta_{ph} = \frac{k_{ph}R^2}{D_A} \tag{3.12}$$

où le coefficient de dispersion axiale D_A est défini par la loi de Taylor et Aris présentée au paragraphe 1.5.2 (Taylor, 1953 ; Aris, 1956), qui permet de relier Pe_{D_A} et Pe_D :

$$\frac{1}{Pe_{D_A}} = \frac{1}{Pe_D} + \frac{Pe_D}{192} \tag{3.13}$$

Comme pour le modèle du réacteur piston, la constante de vitesse k_{ph} est soit la constante vraie de la réaction homogène k_v, soit une constante pseudo-homogène définie à partir de la constante de vitesse hétérogène k_s par :

$$k_{ph} = \frac{2k_s}{R}\frac{Pe_{D_A}}{Pe_D} \tag{3.14}$$

Si une condition de concentration adimensionnelle unitaire est imposée à l'entrée du canal, la solution stable s'écrit :

$$C^+(z^+) = \exp\left(\frac{Pe_{D_A}}{4}\left[1 - \sqrt{1 + \frac{16\beta_{ph}}{Pe_{D_A}^2}}\right]z^+\right) \tag{3.15}$$

Modèle du film

Ces modèles de réacteur piston sont des modèles homogènes où la concentration d'une espèce est supposée uniforme sur la section droite du tube. En pratique, pour des réactions hétérogènes, selon les vitesses de réactions et de transport convecto-diffusif, les gradients radiaux de concentration peuvent devenir non négligeables entre le centre du réacteur tubulaire et la paroi catalytique. La concentration en contact avec le catalyseur n'est plus alors la concentration de mélange, mesurable expérimentalement, ce que négligent les modèles précédents.

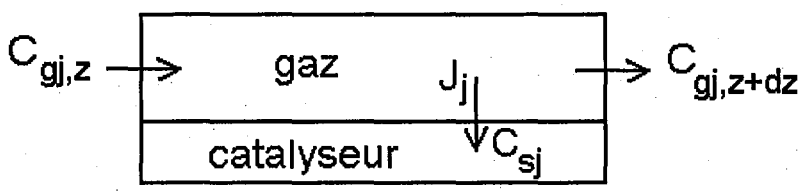


FIG. 3.1 – Principe du modèle du film.

Pour tenir compte de cette différence de concentration, le modèle du film distingue la concentration C_{sj} de l'espèce j à la paroi et la concentration moyenne dans le fluide C_{gj} et introduit la notion de transfert de matière radial grâce à une conductance de transfert k_d [m/s]. Son principe est schématisé sur la Figure 3.1. L'égalité entre le flux de matière radial sans convection, noté J_j, et le flux de consommation par une réaction hétérogène de premier ordre à la paroi catalytique s'exprime en fonction des concentrations, de la conductance de transfert k_d et de la constante cinétique hétérogène k_s comme :

$$J_j = k_d(C_{gj} - C_{sj}) = k_s C_{sj} \tag{3.16}$$

Par conséquent, l'équation de transport convecto-diffusive de l'espèce j dans la phase gazeuse en géométrie axi-symétrique s'écrit :

$$\frac{d^2C_{gj}^+}{dz^{+2}} - \frac{Pe_{D_A}}{2}\frac{dC_{gj}^+}{dz^+} - \beta_{film}C_{gj}^+ = 0 \text{ avec } \beta_{film} = \frac{2KR}{D_A} \text{ et } K = \frac{k_s k_d}{k_s + k_d} \tag{3.17}$$

dont la solution analytique stable est tout à fait semblable à l'équation (3.15) en remplaçant β_{ph} par β_{film}.

L'utilisation de ce modèle pour la détermination expérimentale de la constante de vitesse k_s requiert de connaître la conductance de transfert k_d. Pour cela, on introduit le nombre de Sherwood homogène radial Sh_c défini par :

$$Sh_c = \frac{2k_dR}{D} \tag{3.18}$$

qui est, en transfert de matière, l'analogue du nombre de Nusselt en transfert de chaleur (Bird et al., 1960). De la même manière que l'on avait défini le coefficient d'échange de chaleur h par l'équation (2.1), on peut définir la conductance de transfert k_d en fonction de la concentration de mélange C_b^+ et de la concentration locale à la paroi $C^+(r^+ = 1)$:

$$k_d(C_b^+ - C^+(r^+ = 1)) = -\frac{D}{R}\frac{\partial C^+}{\partial r^+}\bigg|_{r^+=1} \tag{3.19}$$

où la concentration de mélange C_b^+ est définie par :

$$C_b^+(z^+) = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^R U(r)C^+(r,z)rdrd\theta}{\int_0^{2\pi}\int_0^R U(r)rdrd\theta} \tag{3.20}$$

Lorsque la longueur d'établissement des profils de concentration est négligeable par rapport à la longueur du réacteur tubulaire, la conductance de transfert de matière k_d peut être considérée constante le long du microcanal. La valeur du nombre de Sherwood associé dépend alors de l'ordre de la réaction hétérogène impliquée et éventuellement de la vitesse de la réaction, donc du nombre de Damköhler hétérogène α (Villermaux, 1971).

Pour une réaction hétérogène d'ordre 0 à la paroi, le flux radial de transfert de matière est indépendant de la concentration, ce qui implique un flux de matière constant. Le cas de figure équivalent en transfert de chaleur est un échange à flux constant le long du tube et le nombre de Nusselt associé en géométrie cylindrique vaut 4.36 (Shah et London, 1978). Par analogie, le nombre de Sherwood homogène radial Sh_c permettant de calculer la conductance de transfert vaut également 4.36.

Lorsque la réaction hétérogène est d'ordre 1 et que la diffusion axiale est négligeable, le nombre de Sherwood dépend de la vitesse de la réaction, donc du nombre de Damköhler α. Lorsque ce dernier est petit devant 1, le flux radial peut être considéré constant le long du réacteur tubulaire et le nombre de Sherwood associé vaut $Sh_c^0 = 4.36$. A contrario, lorsque le nombre de Damköhler est grand, le transfert de matière est limité par la diffusion radiale et la concentration à la paroi est quasiment nulle, donc constante. Le nombre de Sherwood associé vaut donc $Sh_c^\infty = 3.66$. Pour des vitesses de réaction intermédiaires, Villermaux (1971) propose la relation d'additivité suivante pour calculer le nombre de Sherwood homogène radial Sh_c :

$$\frac{1}{Sh_c} = \frac{1}{Sh_c^0} + \frac{\alpha}{\alpha + 1.979}\left(\frac{1}{Sh_c^\infty} - \frac{1}{Sh_c^0}\right) \tag{3.21}$$

Modèle complet bidimensionnel

Les modèles précédents sont extrêmement commodes à utiliser pour la modélisation du transfert de matière dans les réacteurs tubulaires. Néanmoins, ils sont tous une approximation du cas général représenté par l'équation (3.1). Plusieurs études se sont intéressées à la résolution exacte de cette équation et les principaux résultats sont rapportés ici.

Lorsque le terme de diffusion axiale (4) de l'équation de transport (3.1) peut être négligé, mais qu'une réaction hétérogène à la paroi est présente, deux principaux cas de figure ressortent de la littérature. Si la réaction hétérogène est d'ordre 0, l'équation bidimensionnelle de transport est analogue à celle du problème thermique d'un échange à flux constant (Knudsen et Katz, 1958). Si la réaction hétérogène est de premier ordre, Solomon et Hudson (1967) proposent une solution analytique, qui permet de considérer simultanément une réaction homogène et une réaction hétérogène. Dans le cas d'une réaction hétérogène seule considérée infiniment rapide, le problème est équivalent au problème thermique de Graetz (Knudsen et Katz, 1958) et le nombre de Sherwood établi vaut 3.66.

Lorsque l'influence de la diffusion axiale dans l'équation (3.1) ne peut plus être négligée, seul le cas des réactions de premier ordre a été traité dans la littérature. Walker (1961) et Villermaux (1971) étudient ce cas en se plaçant loin de l'entrée du réacteur tubulaire pour des réactions homogènes et hétérogènes de premier ordre. En exprimant la solution comme une somme de fonctions propres semblables à des exponentielles décroissantes, chaque fonction propre est associée à une valeur propre. Ces fonctions propres décroissent d'autant plus vite le long du tube que le rang de la valeur propre est élevé, si bien qu'à grande distance de l'entrée, seul subsiste le terme lié à la première valeur propre. Dang et Steinberg (1980) proposent une solution au problème complet avec réaction homogène et hétérogène en imposant une condition de concentration unitaire à l'entrée. Dang (1983) raffine cette approche et résout le cas avec des conditions de Danckwerts à l'entrée.

3.1.2 Détermination expérimentale des coefficients de transfert de matière

Afin de modéliser au mieux le transport de matière réactif dans les microcanaux, il est nécessaire de connaître les conductances de transfert, qui peuvent être déterminées expérimentalement. Ces mesures proviennent essentiellement de l'étude des convertisseurs monolithiques pour l'épuration des gaz (Hawthorn, 1974 ; Leclerc et Schweich, 1993).

Pour ce type de réacteurs, des conclusions assez différents ressortent de la littérature. Ainsi, les mesures de coefficients d'échange de matière réalisées par Heck et al. (1974) confirment les valeurs obtenues par la théorie présentée ci-dessus. A contrario, Votruba et al. (1975) observent non seulement une différence notable concernant les nombres de Sherwood, mais aussi leur dépendance vis-à-vis du débit. Ces différents résultats semblent pouvoir être expliqués par des effets dus à la rugosité des parois, qui ne sont pas pris en

compte par la théorie mais qui peuvent devenir prépondérants dans les microcanaux selon la méthode de fabrication employée.

Afin de mesurer les conductances de transfert dans des monolithes constitués de canaux de diamètre millimétrique, Ullah et al. (1992) ont utilisé une réaction rapide, l'oxydation de CO, pour que le système soit entièrement limité par le transfert de matière homogène radial. Leurs mesures sont en accord avec les résultats de Votruba et al. (1975), c'est-à-dire inférieures aux valeurs théoriques. Ils n'observent notamment pas la valeur limite du nombre de Sherwood prévue par la théorie à 3.66.

Ces résultats différents peuvent être dus à des effets de rugosité, des effets d'entrée, de singularités, de convection radiale, ou des effets de maldistribution du fluide dans les monolithes. Ces derniers effets sont susceptibles d'apparaître dans les réacteurs de cette étude sans que l'on puisse le quantifier. Pour cette raison, les conductances utilisées ultérieurement seront celles issues de la théorie.

3.1.3 Limitations internes au transfert

A la compétition entre diffusion homogène radiale et réaction hétérogène s'ajoute le transport de matière dans la couche poreuse de catalyseur. Ces limitations internes au transfert de matière peuvent être quantifiées grâce au critère de Thiele. Sans définir a priori l'ordre de la réaction hétérogène, le critère de Thiele modifié (Villermaux, 1993b) :

$$\phi'_s = \frac{\bar{r} L_{cat}^2}{D_e C_s} \tag{3.22}$$

où $\bar{r}$ est la vitesse apparente de la réaction [mol/m^3/s], L_{cat} l'épaisseur caractéristique de la couche de catalyseur [m], D_e la diffusivité effective des espèces dans le catalyseur poreux [m^2/s] et C_s la concentration à la surface du catalyseur [mol/m^3].

Ce critère est le rapport de la vitesse de transformation chimique sur la vitesse du transport de matière par diffusion dans la couche poreuse. Ainsi, si ce critère est petit devant 1, le régime est limité par la réaction (régime chimique) et la concentration peut être considérée uniforme dans le catalyseur. Dans le cas contraire, des gradients de concentration interne apparaissent.

3.2 Transfert de matière dans un microcanal

Parmi les modèles proposés dans la littérature, il est important de choisir celui qui sera le plus à même de représenter fidèlement les influences des phénomènes physiques impliqués, parmi lesquels la diffusion moléculaire est susceptible de devenir non-négligeable. La prise en compte de cet effet doit donc avant tout être vérifiée.

3.2.1 Choix du modèle

Afin de quantifier l'influence éventuelle de la diffusion axiale, la comparaison des différents temps caractéristiques impliqués permet de mettre en évidence les phénomènes qui sont limitants et ceux qui peuvent être négligés.

En se restreignant au cas des réactions hétérogènes de premier ordre, les temps caractéristiques impliqués ont été recensés par Villermaux (1971) et sont le temps de la réaction hétérogène de premier ordre τ_{surf}, le temps de diffusion radiale τ_{diff}^{rad} et le temps d'effacement de la diffusion τ_{eff}, définis par :

$$\tau_{surf} = \frac{R}{2k_s}\ ,\ \tau_{diff}^{rad} = \frac{R^2}{Sh_c^{\infty}D} \text{ et } \tau_{eff} = \frac{4D}{u_m^2} \tag{3.23}$$

Villermaux (1971) définit alors un temps caractéristique global τ_G tel que :

$$\tau_G = \tau_{diff}^{rad} + \frac{1+0.41669\alpha}{1+0.50525\alpha}\tau_{surf} \tag{3.24}$$

Lorsque ce temps caractéristique global est grand devant le temps d'effacement de la diffusion, la convection est assez forte pour pouvoir négliger l'effet de la diffusion axiale. La condition nécessaire pour négliger cet effet s'écrit donc :

$$\tau_G >> \tau_{eff} \tag{3.25}$$

Ainsi, en utilisant les nombres adimensionnels Pe_D et α présentés dans l'équation (3.6), le rapport $\frac{\tau_G}{\tau_{eff}}$ devient :

$$\frac{\tau_G}{\tau_{eff}} = \frac{Pe_D^2}{16Sh_c^{\infty}}\left(1 + \frac{1+0.41669\alpha}{1+0.50525\alpha}\frac{Sh_c^{\infty}}{2\alpha}\right) \tag{3.26}$$

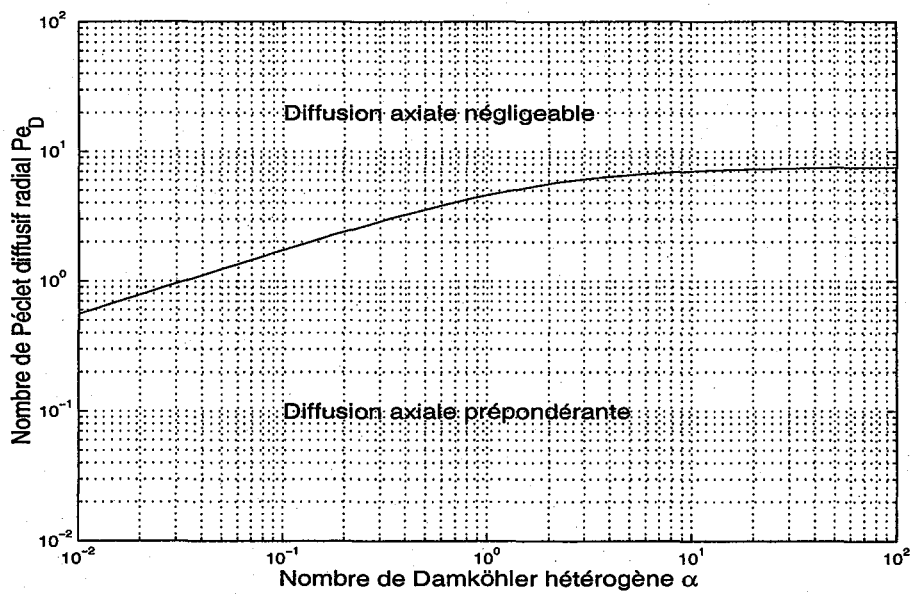


FIG. 3.2 – Domaine de prédominance de la diffusion axiale en microcanaux en fonction du nombre de Péclet diffusif radial Pe_D et du nombre de Damköhler hétérogène α pour une réaction de premier ordre.

La Figure 3.2 présente les domaines opératoires où la diffusion axiale peut être négligée en fonction de α et Pe_D, c'est-à-dire l'ensemble des couples (α; Pe_D) permettant de

vérifier la condition (3.25). Pour des réactions rapides, la frontière entre ces domaines est indépendante de α et la diffusion prédomine dès que $Pe_D < 8$. Lorsque la réaction est lente ($\alpha < 2$), Pe_D limite varie comme $\sqrt{\alpha}$.

L'étude de l'oxydation de l'anhydride citraconique en oxydes de carbone, réalisée par Boullet (2000) fournit un exemple de cinétique hétérogène considérée ici de premier ordre. La constante cinétique déterminée à 693 K et 1 atm est de l'ordre de 3.8 10^{-3} m/s. Dans un microcanal de diamètre hydraulique 300 μm, avec une vitesse débitante de 1 m/s, soit un temps de passage de 0.02 s, le nombre de Péclet Pe_D vaut 15 et le nombre de Damköhler α vaut 0.03. La diffusion axiale est alors effectivement négligeable.

Néanmoins, l'utilisation de microréacteurs en vue de l'intensification des transferts ou de la miniaturisation de certains procédés peut amener à étudier le transfert dans des canaux plus fins. Les approches présentées ci-dessus restent valables tant que la diffusion moléculaire et l'hydrodynamique obéissent aux lois de la mécanique des fluides continus, donc tant que le nombre de Knudsen est inférieur à 0.01. Dans les conditions de température et de pression de notre étude, présentées au paragraphe 1.2, le diamètre hydraulique minimal peut atteindre 20 μm sans que les effets de raréfaction ne deviennent prédominants. En général, si nous considérons des vitesses débitantes dans les canaux valant entre 0.1 et 10 m/s, des diamètres hydrauliques entre 20 et 250 μm, et des diffusivités moléculaires entre 10^{-5} et 10^{-4} m^2/s, le nombre de Péclet Pe_D peut varier entre 0.02 et 500. Le point opératoire sur la Figure 3.2 peut donc se trouver dans le domaine de prédominance de la diffusion axiale.

Par conséquent, le modèle utilisé doit aussi tenir compte de la diffusion axiale. L'importance des gradients radiaux de concentration pour les réactions hétérogènes, particulièrement lorsque celles-ci sont rapides, nous amène donc à choisir entre le modèle du film et un modèle bidimensionnel, dont la résolution numérique a déjà été étudiée (Dang et Steinberg, 1980). Au vu des résultats bibliographiques et de la mise en œuvre complexe des modèles bidimensionnels, la confrontation du modèle du film et des solutions bidimensionnelles avec diffusion axiale existantes paraît plus appropriée pour la suite de l'étude.

3.2.2 Vérification des coefficients de transfert de matière

Comme le montre la comparaison des temps caractéristiques de diffusion et de convection, il devient nécessaire pour de très faibles diamètres hydrauliques de considérer la diffusion axiale dans les microcanaux. La validité des nombres de Sherwood obtenus sans diffusion axiale doit alors être vérifiée dans le domaine opératoire des microcanaux. Une telle vérification ne peut être menée à bien que par une modélisation fine du transport de matière. Pour cela, la solution retenue ici consiste à résoudre le problème bidimensionnel présenté par Dang et Steinberg (1980).

La résolution complète du problème bidimensionnel en présence d'une réaction hétérogène de premier ordre est présentée en Annexe C. Le principe de cette méthode consiste à exprimer la solution comme une somme de fonctions propres dont les coefficients pondérateurs sont obtenus par la vérification des conditions aux limites du domaine. La résolution numérique de ce système permet alors d'atteindre les profils de concentration en fonction des coordonnées r^+ et z^+ et des paramètres α et Pe_D.

Afin de calculer les nombres de Sherwood en présence de diffusion axiale à partir des champs de concentration, la concentration de mélange C_b^+ est obtenue pour plusieurs abscisses selon l'équation (3.20) en intégrant les profils de concentration radiaux. La conductance de transfert k_d est alors déduite par la définition (3.19), permettant d'atteindre le nombre de Sherwood homogène radial Sh_c par la relation (3.18).

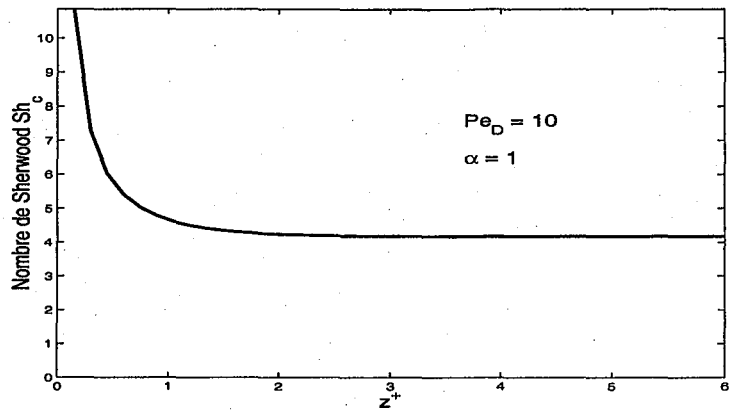


FIG. 3.3 – Evolution du nombre de Sherwood homogène radial Sh_c en fonction de l'abscisse adimensionnelle z^+ dans un microcanal lorsque $Pe_D = 10$ et $\alpha = 1$.

La Figure 3.3 représente l'évolution du nombre de Sherwood homogène radial Sh_c en fonction de l'abscisse adimensionnelle z^+ dans un microcanal lorsque $Pe_D = 10$ et $\alpha = 1$. Cette évolution est très rapide à proximité de l'entrée du canal en raison du développement des profils de concentration. L'analogie entre les phénomènes de transfert de matière et de chaleur permet de négliger aussi les longueurs d'établissement des profils de concentration comme ont été négligé les développements des profils hydrodynamiques et thermiques, respectivement aux paragraphes 1.2 et 2.1.1. Ceci est possible car cette étude se restreint aux phénomènes en phase gazeuse, ce qui implique des nombres de Prandtl et Schmidt proches de 1. Par conséquent, le nombre de Sherwood atteint une valeur constante au bout de quelques rayons caractéristiques. Les valeurs des nombres de Sherwood établis ainsi obtenues sont présentées ci-dessous.

Nombres de Sherwood sans diffusion axiale

En étudiant le premier terme du développement complet de la solution dans le réacteur tubulaire, Villermaux (1971) a mis en évidence les valeurs du nombre de Sherwood homogène radial lorsque la diffusion axiale peut être négligée. Les valeurs de Sh_c sont reliées au nombre de Damköhler α par la relation (3.21).

En se plaçant à un nombre de Péclet élevé, le modèle bidimensionnel complet incluant la diffusion axiale devrait permettre de retrouver ces résultats. La Figure 3.4 représente l'évolution du nombre de Sherwood homogène radial Sh_c en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α, pour un nombre de Péclet égal à 100, donc lorsque la diffusion axiale est effectivement négligeable. Les pointillés correspondent aux résultats de Villermaux (1971) alors que la courbe continue est issue du modèle complet (Annexe C).

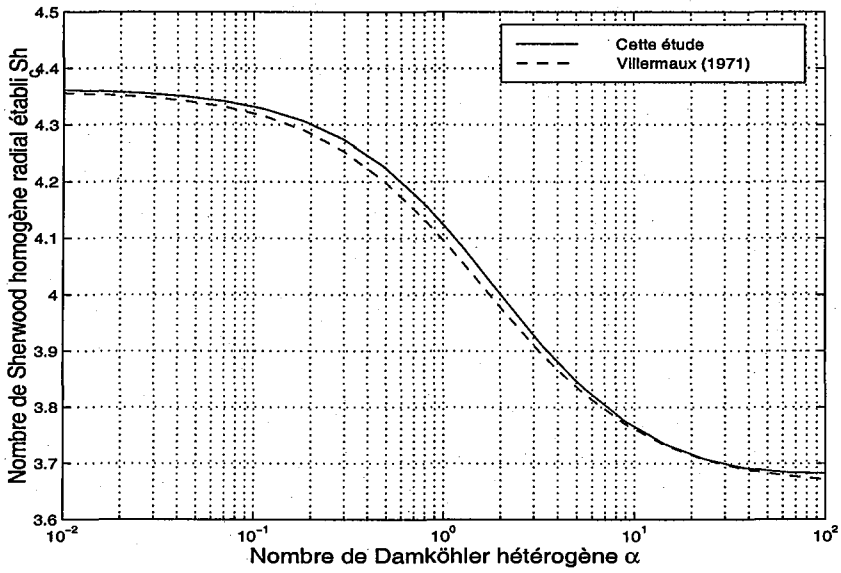


FIG. 3.4 – Evolution du nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal lorsque la diffusion axiale est négligeable ($Pe_D = 100$).

La comparaison de ces résultats fait ressortir un très bon accord entre les modèles. Les valeurs asymptotiques du nombre de Sherwood pour des réactions très lentes ou très rapides calculées par le modèle complet sont respectivement 4.36 et 3.66. On retrouve donc bien ici les valeurs classiques des nombres de Sherwood pour un échange de matière à flux constant et à concentration constante. Pour des valeurs moyennes du nombre de Damköhler hétérogène α, les résultats obtenus par le modèle complet suivent précisément ceux obtenus par Villermaux (1971) basés sur un développement tronqué de la solution et négligeant la diffusion axiale. Cette comparaison permet de valider la solution analytique du problème.

Nombres de Sherwood en microcanaux

Lorsque la diffusion axiale ne peut plus être négligée, la relation (3.21) n'est plus valable, mais les nombres de Sherwood peuvent être calculés par le modèle complet (Annexe C). Ces valeurs sont représentées sur la Figure 3.5 en fonction de Pe_D pour des valeurs du nombre de Damköhler hétérogène α comprises entre 0.001 et 100.

Pour chaque valeur du nombre de Damköhler hétérogène, des évolutions semblables du nombre de Sherwood sont observées : celui-ci décroît lorsque le nombre de Péclet augmente. Pour des nombres de Damköhler inférieurs à 0.1, les valeurs asymptotiques des nombres de Sherwood sont 5.98 à Pe_D faible et 3.66 à Pe_D élevé. Pour des réactions plus rapides, le nombre de Sherwood à Pe_D élevé est représenté sur la Figure 3.4 et à Pe_D faible sur la Figure 3.6.

La valeur limite observée sur la Figure 3.6 du nombre de Sherwood pour $\alpha = 100$ et $Pe_D = 0.001$, environ $Sh_c = 4.2$ est assez différente de la valeur attendue pour une

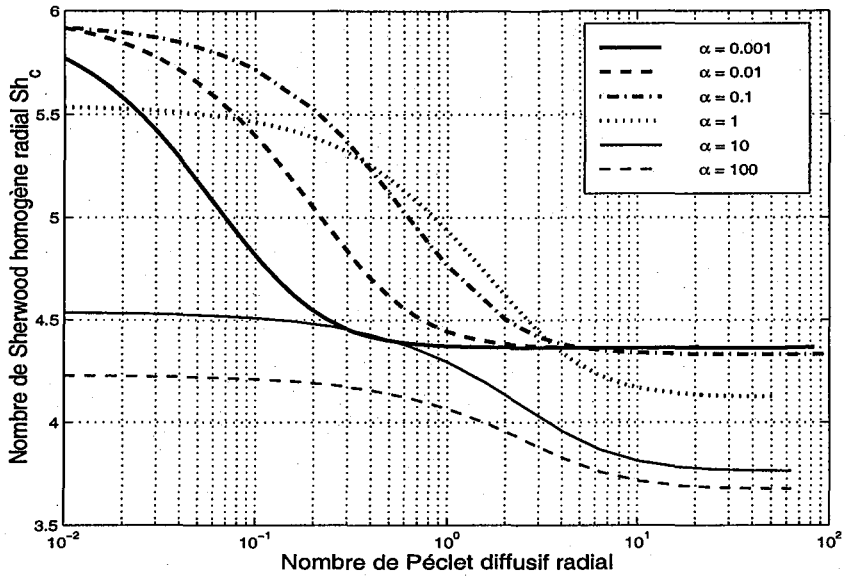


FIG. 3.5 – Evolution du nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c en fonction du nombre de Péclet Pe_D et du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal.

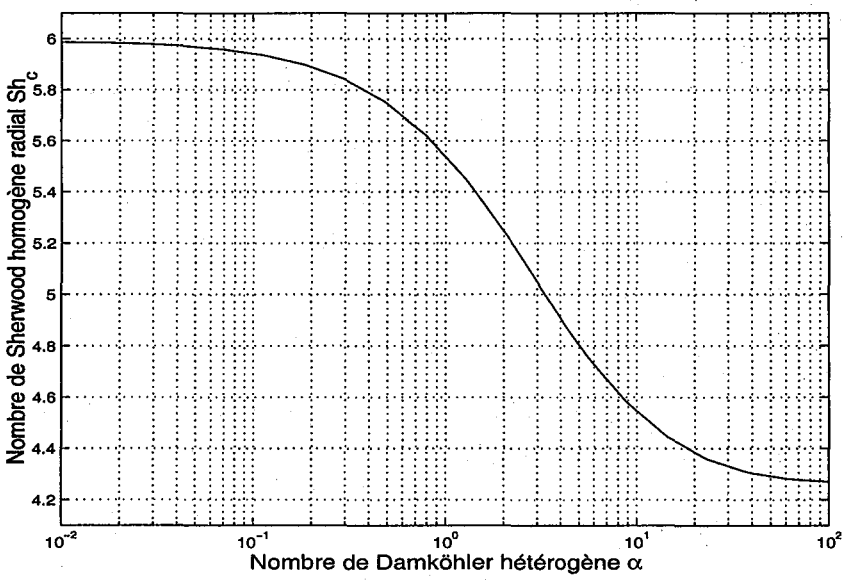


FIG. 3.6 – Evolution du nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal pour un nombre de Péclet Pe_D égal à 0.001.

réaction très rapide : $Sh_c^\infty = 3.66$, valeur qui était atteinte pour un nombre de Péclet égal à 100 (Figure 3.4). Cet écart est une conséquence de la diffusion axiale, qui augmente la concentration moyenne dans la phase gazeuse.

Ainsi, le modèle bidimensionnel permet d'une part de retrouver les nombres de Sherwood présentés dans la littérature lorsque la diffusion axiale est négligeable, et d'autre part de les calculer dans un domaine opératoire des microréacteurs où la diffusion axiale ne peut plus être négligée. La connaissance précise de ces valeurs va permettre de s'intéresser aux caractéristiques des microcanaux lorsque ceux-ci sont utilisés pour la détermination de paramètres cinétiques.

3.3 Détermination de données cinétiques en microréacteurs

Du fait de leurs faibles dimensions caractéristiques, les microréacteurs présentent un bon transfert de matière entre le fluide et le catalyseur déposé sur les parois des microcanaux. Ainsi, en réduisant les limitations diffusionnelles, ils devraient permettre une détermination précise des constantes de vitesse intrinsèques de réactions hétérogènes, même pour des systèmes réactifs rapides. Les paragraphes suivants visent donc à quantifier le rôle des profils de concentration radiaux et de la dispersion axiale sur la précision de la détermination expérimentale de paramètres cinétiques en réacteurs microstructurés.

Néanmoins, comme l'étude hydrodynamique l'a montré, l'utilisation d'un grand nombre de canaux en parallèle peut induire des différences de temps de passage ou de distribution des temps de séjour dans ces canaux. Afin de réduire l'influence de ces sources d'erreur, l'utilisation de microcanaux pour une étude cinétique requiert un faible nombre de canaux parallèles, si bien que la présente étude s'intéressera à un canal individuel.

3.3.1 Ordre de la réaction

Afin d'étudier le problème de la précision de la détermination de constantes cinétiques en réacteurs microstructurés, une forme générale de cinétique doit être envisagée. Or, beaucoup de réactions hétérogènes se décomposent en mécanismes réactionnels complexes et présentent donc des lois cinétiques particulières. L'ordre apparent de la réaction par rapport à un réactif dépend alors des conditions opératoires et des conditions de surface des parois catalytiques.

Un exemple élémentaire de mécanisme hétérogène correspond au modèle de Langmuir-Hinshelwood pour une réaction monomoléculaire d'isomérisation d'un réactif A en un produit R (Scacchi et al., 1996). Le mécanisme peut se décomposer en une étape d'adsorption de constante d'équilibre b_A sur un site s, une étape de réaction de surface déterminant la vitesse à savoir l'isomérisation de A en R, et une étape équilibrée de désorption de R :

$$A + s \xrightleftharpoons{b_A} A_s \tag{3.27}$$

$$A_s \longrightarrow R_s \tag{3.28}$$

$$R_s \xrightleftharpoons{b_R} R + s \tag{3.29}$$

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood permet d'exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction des pressions partielles p_A et p_R, des constantes d'équilibre b_A et b_R et d'une constante de vitesse k_{app} apparente, car elle inclut la densité de sites catalytiques. La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$r = k_{app} \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_R p_R} \tag{3.30}$$

L'ordre de la réaction ne peut alors être défini que pour des cas limite. Ainsi, lorsque le taux de recouvrement en A à la surface du catalyseur est très faible, le produit $b_A p_A$ est très inférieur à 1, et l'ordre apparent est égal à 1. Par contre, lorsque le catalyseur est saturé, ce produit est très supérieur à 1 et l'ordre apparent devient nul.

Comme le montre ce cas élémentaire, l'ordre apparent d'une réaction hétérogène peut fortement varier. Donc, afin de quantifier la précision de la détermination des paramètres cinétiques en réacteurs microstructurés, des réactions d'ordre 0 et d'ordre 1 seront étudiées ici. Il convient d'insister sur le fait que ces ordres ne correspondent qu'à des cas limites. Leur étude ne peut donc fournir qu'une estimation des limitations réelles au transfert de matière. Néanmoins, si des comportements similaires sont observés pour ces cas limites, l'extrapolation à des ordres intermédiaires non-entiers peut apporter des informations utiles sur le système réel. Seules des études au cas par cas permettent de quantifier finement les limitations impliquées.

3.3.2 Réaction hétérogène d'ordre 1

Si l'on considère tout d'abord une réaction hétérogène de premier ordre, le problème du transfert de matière est identique à celui décrit par les équations (3.1) à (3.5). Le modèle bidimensionnel (cf. Annexe C), qui a permis de calculer les nombres de Sherwood en microcanaux, est ici entièrement valable. Comme ce modèle tient compte de tous les phénomènes de transfert de matière, il sera nécessaire, pour quantifier l'influence des gradients et de la dispersion, de comparer ces résultats avec des modèles qui négligent ces phénomènes comme les modèles de type piston.

Profils de concentration caractéristiques

La Figure 3.7 présente un exemple de profils de concentration axiaux et radiaux dans un microcanal de rayon 100 μm. Le réactif s'écoule à la vitesse de 1 m/s, avec une diffusivité moléculaire égale à 2.10^{-5} m^2/s et réagit à la paroi avec une constante de vitesse k_s de 0.2 m/s. Les nombres de Damköhler hétérogène α et de Péclet Pe_D valent respectivement 1 et 10. Pour une réaction aussi rapide, le transport de matière radial par diffusion

vers le catalyseur devient limitant et des profils de concentration radiaux apparaissent. Ainsi, à l'abscisse $z^+ = 2.5$, la concentration à la paroi est 45 % plus faible que celle au centre du canal. Cet écart de concentration est constant dès lors que les profils sont établis. La Figure 3.3 a présenté l'établissement de ces profils par l'évolution du nombre de Sherwood dans les mêmes conditions. Le nombre de Sherwood pouvait être considéré constant à partir de $z^+ = 2$. L'écart de concentration observé à $z^+ = 2.5$ est donc valable sur l'ensemble de la longueur du microcanal.

A la sortie du canal ($z^+ = 10$), la concentration de mélange C_b^+, mesurable expérimentalement, est 30 % plus élevée que la concentration en contact avec le catalyseur. Cet écart entre la concentration mesurable expérimentalement et la concentration "vue" par le catalyseur est susceptible d'induire des erreurs lors d'une étude cinétique et doit donc être réduit.

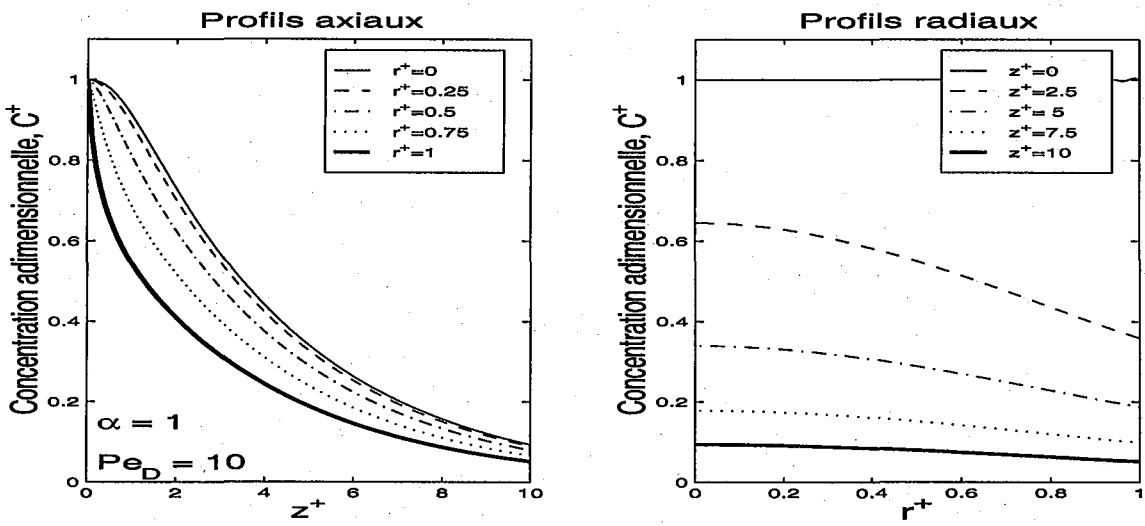


FIG. 3.7 – Profils de concentration axiaux et radiaux dans un microcanal pour une réaction hétérogène de premier ordre avec $\alpha = 1$ et $Pe_D = 10$.

Afin de réduire cet écart, le transfert de matière radial doit être amélioré, soit en réduisant la dimension caractéristique R du canal, soit en augmentant la diffusivité moléculaire D du réactif. Néanmoins, pour un système chimique donné, une augmentation de la diffusivité ne peut être obtenue qu'en modifiant la température ou la pression opératoire, donc en modifiant le comportement cinétique du système. Par conséquent, dans le cadre d'une étude cinétique, cette modification est gênante et la diminution du rayon caractéristique paraît plus appropriée.

En effet, le fait de réduire le diamètre caractéristique modifie simultanément le nombre de Péclet Pe_D et le nombre de Damköhler α. La Figure 3.8 présente les profils de concentration calculés, pour la même réaction que le cas précédent, lorsque le rayon est divisé par un facteur 10, donc égal à 10 μm, ce qui est pour notre étude la limite de validité des écoulements en fluide continu. Pe_D et α valent alors respectivement 1 et 0.1. Ces profils laissent apparaître un meilleur transfert radial entre le fluide et le catalyseur : les profils radiaux de concentration sont négligeables. La concentration en contact avec le catalyseur et la concentration de mélange ne diffèrent que de 4 % en sortie du canal, permettant une

meilleure exploitation des mesures en amont et en aval du réacteur pour la détermination des constantes cinétiques.

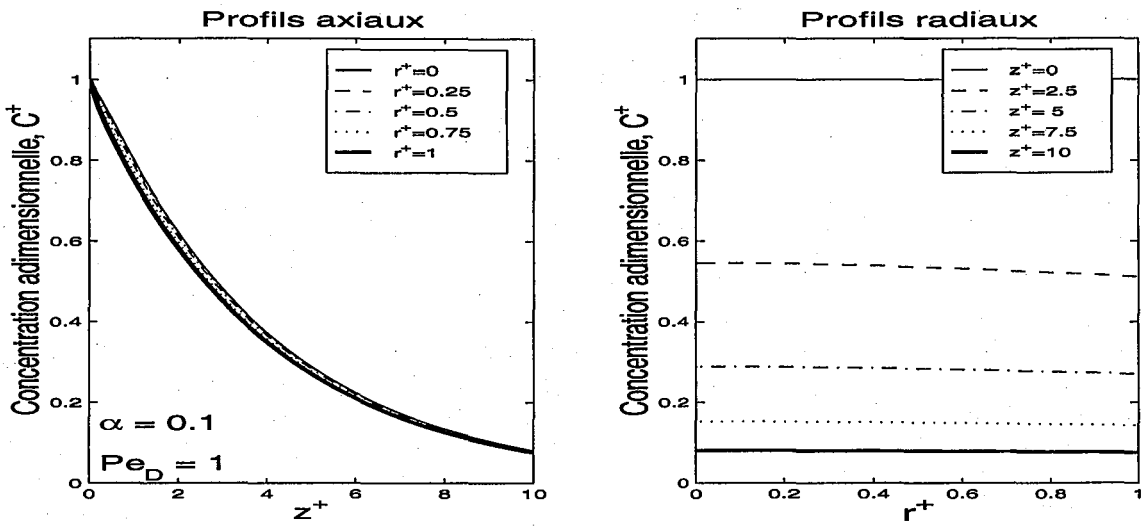


FIG. 3.8 – Profils de concentration axiaux et radiaux dans un microcanal pour une réaction hétérogène de premier ordre avec $\alpha = 0.1$ et $Pe_D = 1$.

Comparaison avec les modèles de réacteur tubulaire

La comparaison des Figures 3.7 et 3.8 montre que certaines conditions permettent de réduire considérablement les résistances radiales au transfert et donnent donc accès à la concentration en contact avec le catalyseur. Néanmoins, réduire le diamètre caractéristique du canal induit généralement une augmentation de la perte de charge et une influence plus importante de la diffusion axiale. Afin d'estimer les dimensions les plus adaptées sans augmentation excessive de la perte de charge, la comparaison des résultats complets avec les modèles usuels de réacteur tubulaire doit être menée sur une vaste gamme de conditions opératoires.

La Figure 3.9 présente la comparaison des profils de concentrations de mélange calculés par les modèles piston avec et sans dispersion axiale, le modèle du film et le modèle bidimensionnel avec diffusion axiale pour différentes valeurs de α et Pe_D. Pour cela, les modèles piston sont représentés par les équations (3.10) et (3.15) et les relations d'équivalence avec une réaction pseudo-homogène (3.9) et (3.14). Le modèle du film est décrit par l'équation (3.17) en utilisant les nombres de Sherwood homogènes radiaux corrélés par Villermaux (1971) avec la relation (3.21). Le modèle bidimensionnel de Dang et Steinberg (1980) est décrit en Annexe C.

Dans le cas de transferts limités par la réaction hétérogène ($\alpha = 0.1$), représentés par les figures de gauche de la Figure 3.9, les 4 modèles donnent des résultats équivalents lorsque la diffusion est négligeable ($Pe_D = 50$). Par contre, lorsque la diffusion axiale ne peut plus être négligée, ce qui est le cas lorsque $Pe_D = 0.5$, le modèle piston sans dispersion fournit des concentrations moyennes bien en-deçà de la réalité, la longueur caractéristique de la décroissance étant 2 fois plus faible pour ce modèle.

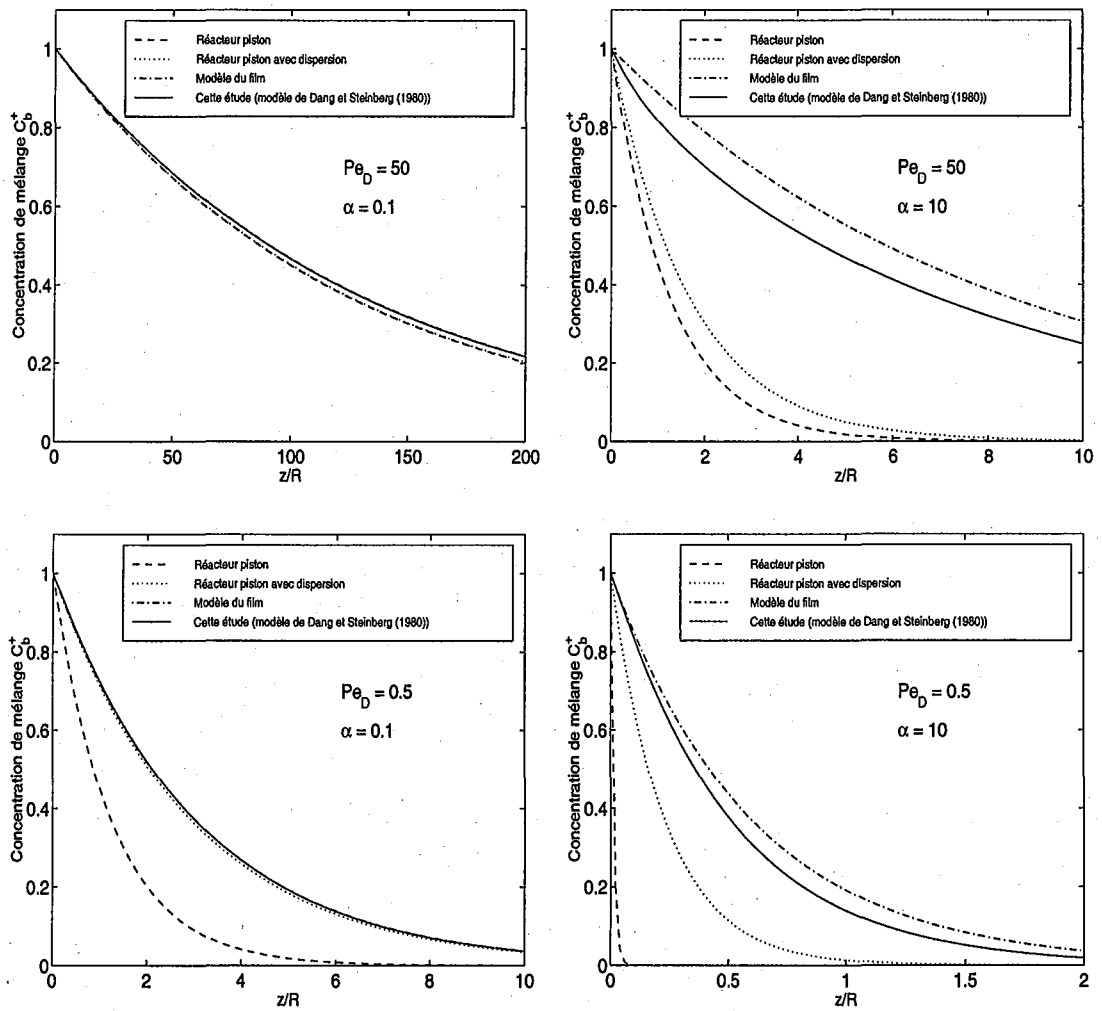


FIG. 3.9 – Comparaison des profils axiaux de concentration de mélange obtenus par les modèles piston avec et sans dispersion axiale, le modèle du film et le modèle bidimensionnel avec diffusion axiale pour différentes valeurs de α et Pe_D.

Lorsque les réactions sont plus rapides que le transfert diffusif radial ($\alpha = 10$), représentées par les figures de droite de la Figure 3.9, les modèles fournissent des résultats très différents. En effet, les modèles piston sous-estiment systématiquement la concentration de mélange, même le modèle piston qui tient compte de la dispersion axiale. Cet écart est dû à la présence des gradients radiaux de concentration qui ne peuvent plus être négligés. Le modèle du film, par contre, surestime la concentration de mélange et un écart non-négligeable peut apparaître en comparaison avec le modèle complet.

Cet écart s'explique par le fait que le modèle du film considère ici un nombre de Sherwood constant en fonction de l'abscisse, ce qui est valable lorsque la longueur d'établissement des profils de concentration est négligeable devant la longueur caractéristique de la décroissance de concentration. En pratique, ceci n'est pas toujours vérifié lorsque la réaction est rapide. La Figure 3.10 présente les valeurs de ces nombres de Sherwood en fonction de l'abscisse dans le canal lorsque $Pe_D = 50$ et $\alpha = 10$. A proximité de l'entrée, le modèle bidimensionnel présente un meilleur transfert radial, ce qui se traduit sur la figure en haut à droite de la Figure 3.9 par une décroissance initiale plus rapide. La concentration prévue par le modèle 2D est donc inférieure à celle du modèle du film tout le long du canal.

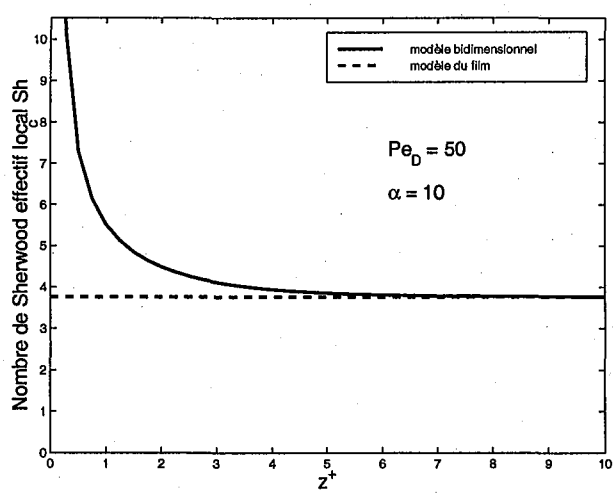


FIG. 3.10 – Comparaison des nombres de Sherwood homogènes radiaux Sh_c pris en compte par le modèle bidimensionnel et le modèle du film en fonction de l'abscisse du microcanal.

Enfin, la figure en bas à droite de la Figure 3.9 correspond à une réaction rapide en présence de diffusion axiale. L'écart observé n'est plus ici dû au couplage des longueurs caractéristiques de l'établissement des profils et de la décroissance de concentration, car l'établissement des profils est effectivement négligeable. L'écart provient du nombre de Sherwood homogène radial qui est en réalité plus élevé que celui considéré dans le modèle du film. En effet, le modèle bidimensionnel prévoit un nombre de Sherwood de 4.42 alors que le modèle du film utilise une valeur de 3.76 (Villermaux, 1971).

Pour résumer la comparaison de ces différents cas, l'utilisation des modèles piston et du modèle du film induit des erreurs lorsque le nombre de Damköhler hétérogène α devient grand en raison des gradients radiaux, de la diffusion axiale ou de la variation

du nombre de Sherwood le long du canal selon les cas. Afin de procéder à une mesure fiable des paramètres cinétiques, il convient de se placer dans des conditions telles que le nombre de Damköhler est faible, ou d'introduire dans le modèle du film un nombre de Sherwood variable. La première possibilité paraissant plus simple pour l'expérimentateur, celle-ci est quantifiée dans les paragraphes suivants.

Erreur induite par les modèles usuels

La comparaison des modèles sur une large gamme de nombres de Péclet et de Damköhler montre que la dispersion de Taylor et Aris (Taylor, 1953 ; Aris, 1956) et les limitations radiales au transfert de matière doivent nécessairement être prises en compte. Le modèle de réacteur piston avec dispersion et le modèle du film peuvent donc être confrontés au modèle bidimensionnel afin de quantifier les erreurs qu'ils induisent.

Pour cela, des conditions opératoires en termes de nombre de Damköhler et de Péclet, donc une constante cinétique k_s^{vraie}, sont fixées et utilisées par le modèle complet afin de calculer la conversion en sortie d'un microcanal. Ensuite, le modèle du film et le modèle piston sont utilisés pour atteindre la constante cinétique k_s^{mod} permettant d'obtenir la même conversion en sortie. On obtient alors une constante cinétique unique pour chaque modèle. La comparaison de ces constantes avec k_s^{vraie} permet de définir l'erreur induite par les hypothèses du modèle, telle que :

$$\%_{Erreur} = 100\frac{k_s^{vraie} - k_s^{mod}}{k_s^{vraie}} \tag{3.31}$$

La Figure 3.11 présente l'évolution de l'erreur induite par le modèle de réacteur piston avec dispersion de Taylor et Aris en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α pour différentes valeurs du nombre de Péclet Pe_D. Pour un même nombre de Damköhler α, l'influence du nombre de Péclet est faible sur l'erreur induite par le modèle piston à dispersion axiale. En effet, cette erreur dépend essentiellement du nombre de Damköhler hétérogène α.

Dès lors, des valeurs du nombre de Damköhler hétérogène α inférieures à 0.1 semblent garantir un transfert radial suffisamment rapide pour que l'imprécision due au modèle de réacteur piston avec dispersion soit inférieure à 5 %. Cette figure montre par exemple qu'un système impliquant un réactif de diffusivité 2.10^{-5} m^2/s et une constante de vitesse hétérogène k_s de 0.04 m/s dans un microcanal de rayon R = 25 μm, d'où $\alpha = 0.05$, opérerait dans une zone de transition et que le modèle piston dispersif induirait une erreur inférieure à 3 % sur la détermination de la constante cinétique.

A contrario, le même système opérant dans un microcanal de rayon 250 μm induirait une erreur de l'ordre de 20 %. En effet, au delà de $\alpha = 0.1$, l'erreur croît très rapidement, si bien qu'une détermination précise semble impossible avec ce modèle pour des réactions hétérogènes rapides.

La Figure 3.12 montre de la même manière l'erreur induite par l'utilisation du modèle du film. La faible influence de Pe_D est similaire à celle du cas précédent. Les conditions les plus favorables apparaissent également pour des nombres de Damköhler inférieurs à 0.1. Alors que le modèle piston à dispersion axiale sous-estimait systématiquement la

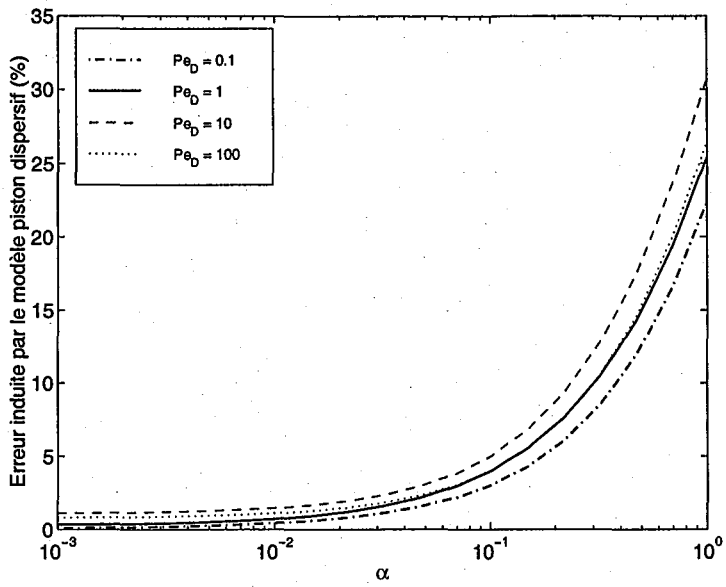


FIG. 3.11 – Evolution de l'erreur induite par le modèle de réacteur piston avec dispersion axiale en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α pour différentes valeurs du nombre de Péclet Pe_D.

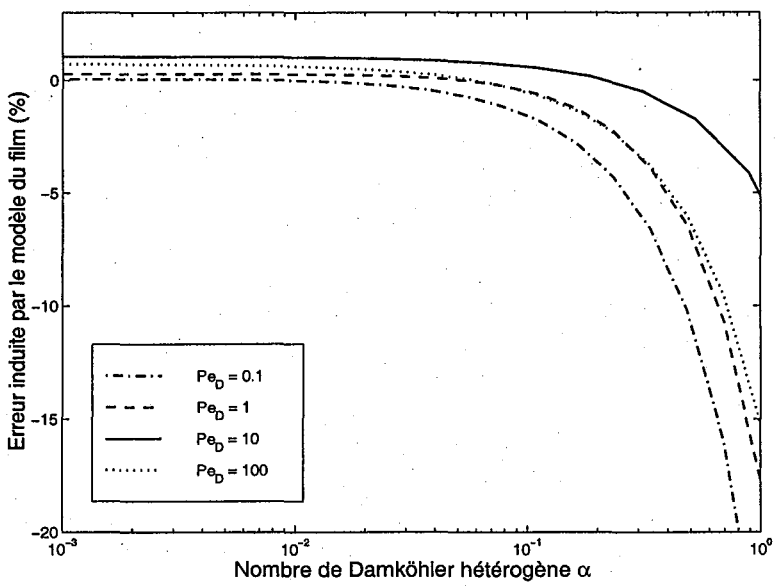


FIG. 3.12 – Evolution de l'erreur induite par le modèle du film en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α pour différentes valeurs du nombre de Péclet Pe_D.

constante de vitesse, le modèle du film peut sous-estimer ou surestimer celle-ci, si bien que l'erreur peut être positive ou négative.

En somme, pour une réaction de premier ordre, un critère de Damköhler $\alpha < 0.1$ permet une mesure cinétique fiable avec le modèle du film ou le modèle piston dispersif. Au delà de $\alpha = 0.1$, ces modèles introduisent des erreurs importantes.

3.3.3 Réaction hétérogène d'ordre 0

Afin d'estimer l'imprécision de la détermination expérimentale de paramètres cinétiques d'une réaction d'ordre nul en fonction du transfert de matière axial et radial, un modèle tenant compte de tous ces effets doit être comparé avec les modèles à écoulement piston et le modèle du film. Cependant, un modèle bidimensionnel incluant la diffusion axiale n'apparaît pas dans la littérature pour de telles réactions. De plus, le modèle bidimensionnel utilisé précédemment pour une réaction de premier ordre ne peut pas être utilisé ou adapté à ce cas de figure. En effet, la condition aux limites à la paroi catalytique, qui conditionne le développement des fonctions propres dans une base de cosinus, est complètement différente pour une réaction d'ordre 0.

Selon le modèle du film, pour une telle réaction hétérogène de constante de vitesse $k_{s,0}$ [mol/m^2/s], l'équation régissant le transport de matière devient :

$$D_A \frac{d^2 C_{gj}}{dz^2} - u_m \frac{dC_{gj}}{dz} - \frac{2}{R} k_d (C_{gj} - C_{sj}) = 0 \tag{3.32}$$

où le flux radial de matière J_j s'écrit :

$$J_j = k_d (C_{gj} - C_{sj}) = k_{s,0} \quad \text{soit} \quad C_{sj} = C_{gj} - \frac{k_{s,0}}{k_d} \tag{3.33}$$

La concentration du réactif dans la phase gazeuse C_g^+, c'est-à-dire la concentration C_g normalisée par la concentration d'entrée C_0 [mol/m^3], dans le modèle du réacteur piston à dispersion axiale est régie par la même équation. La seule distinction entre ces modèles est la prise en compte de la différence entre la concentration de mélange dans le gaz C_g^+ et la concentration à la surface du catalyseur C_s^+. En effet, le modèle piston dispersif considère ces concentrations comme égales alors que le modèle du film décrit l'écart entre ces concentrations en fonction des conditions opératoires. Ainsi, en introduisant le nombre de Damköhler hétérogène α_0 pour la réaction d'ordre 0 tel que :

$$\alpha_0 = \frac{8 k_{s,0} R}{D_A C_0} \tag{3.34}$$

l'écart entre les concentrations s'exprime par :

$$C_g^+ - C_s^+ = \frac{\alpha_0}{4 Sh_c^0} \left(1 + \frac{Pe_D^2}{192}\right) \tag{3.35}$$

Comme le cas d'une réaction de premier ordre l'a mis en évidence, cet écart est susceptible d'induire des erreurs entre ces modèles et des mesures expérimentales de la conversion en sortie d'un microcanal. Afin d'assurer une bonne précision de la détermination des

constantes cinétiques, il est important de se placer dans des conditions telles que l'écart est faible.

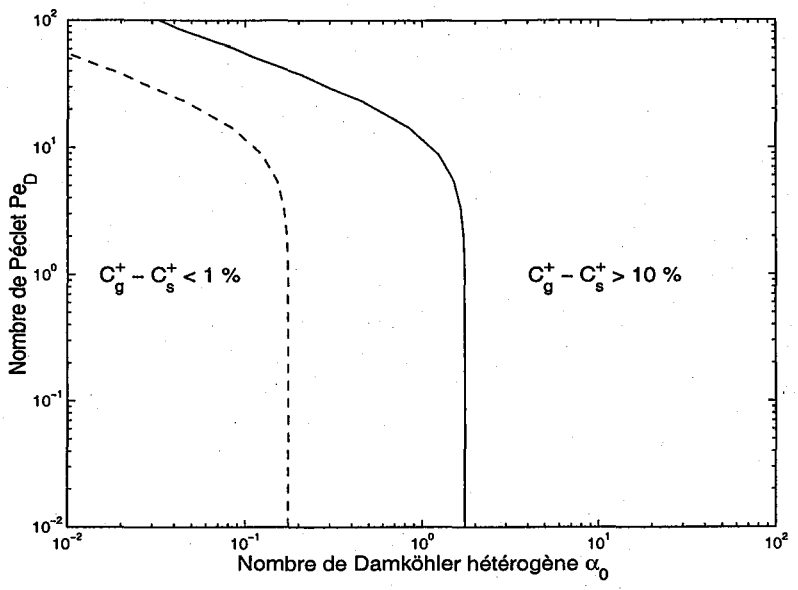


FIG. 3.13 – Domaines opératoires en terme de Pe_D et α pour lesquels les gradients radiaux de concentration sont négligeables pour une réaction d'ordre nul.

La Figure 3.13 présente l'importance de cet écart en fonction de α_0 et Pe_D. Contrairement au cas des réactions de premier ordre, le nombre de Péclet présente une influence plus importante. L'écart augmente avec α_0 et Pe_D. En effet, alors que pour des Pe_D inférieurs à 10, un nombre de Damköhler α_0 inférieur à 0.1 permet une mesure fiable de la concentration en contact avec le catalyseur, le nombre de Damköhler doit être inférieur à 0.01 pour un Pe_D égal à 100.

3.3.4 Conclusions sur la précision de la détermination cinétique

Les paragraphes précédents ont permis de quantifier l'influence des gradients radiaux et de la dispersion axiale sur la précision de la détermination de paramètres cinétiques en microcanaux.

Ainsi, en comparant différents modèles, il a pu être mis en évidence que le nombre de Damköhler hétérogène α est le principal critère déterminant la précision de telles mesures. De façon générale, pour des réactions hétérogènes de premier ordre, ou respectivement d'ordre nul, un nombre de Damköhler α, ou respectivement α_0, inférieur à 0.1 fournit les conditions les plus appropriées pour une détermination précise. Alors que cette valeur limite est indépendante du nombre de Péclet pour une réaction de premier ordre, des nombres de Damköhler inférieurs à 0.01 peuvent devenir nécessaires pour une réaction d'ordre nul, lorsque Pe_D devient très supérieur à 10. Grâce à leurs faibles diamètres hydrauliques, les microcanaux permettent d'atteindre des conditions aussi favorables pour des systèmes réactifs rapides.

Les réactions hétérogènes impliquant différentes étapes d'adsorption et de désorption, elles se décomposent généralement en mécanismes cinétiques complexes, d'où des formes de lois cinétiques qui ne permettent pas de mettre en évidence d'ordre réel de réaction. Les ordres 0 et 1 traités ci-dessus ne sont donc que des cas limite d'ordre apparent observés dans des conditions particulières de pressions partielles et de taux de recouvrement de la surface catalytique. Néanmoins, des comportements similaires ayant été mis en évidence pour ces cas limite, l'extrapolation de ces résultats aux ordres non-entiers entre 0 et 1 ne paraît pas absurde.

3.4 Réactions de cette étude

Dans le cadre de cette étude, et notamment du projet de recherche dans lequel elle s'inscrit, trois types de réactions ont été étudiées. Les paragraphes suivants présentent ces systèmes réactifs avec les motivations de leur choix. Ce choix repose sur deux principaux critères : d'une part, ils présentent un effet marqué face à des cycles d'alimentation variables en concentration, mais d'autre part, ils ne sont pas le lieu de condensation ou de polymérisation excessive. Chacun de ces systèmes a permis de mettre en lumière des avantages ou des inconvénients des microréacteurs étudiés.

3.4.1 Oxydation partielle de l'isoprène

L'oxydation partielle de l'isoprène (Iso) en anhydride citraconique (CA) a été étudiée au LTC1 de l'Université d'Erlangen-Nürnberg. L'anhydride citraconique est utilisé comme durcisseur lors de la préparation de résines synthétiques et comme intermédiaire de synthèse de produits pharmaceutiques (Cabello et al., 1999). La réaction principale s'écrit :

$$C_5H_8 \ \text{(Iso)} + \frac{5}{2}\,O_2 \rightarrow C_5H_4O_3 \ \text{(CA)} + 2\,H_2O \quad \Delta_r H(500\ ^\circ C) = -997\ \text{kJ/mol} \tag{3.36}$$

Cette réaction et son produit principal présentent plusieurs caractéristiques qui la rendent a priori intéressante pour l'étude des microréacteurs. Tout d'abord, elle est fortement exothermique et occasionne des points chauds lorsqu'elle est réalisée en lit fixe (Walter et Liauw, 1999). Les microréacteurs devraient permettre de travailler en conditions isothermes et donc d'améliorer la sélectivité en anhydride citraconique, qui est en outre un produit instable. D'autre part, une réaction similaire, l'oxydation partielle du butadiène en anhydride maléique sur un catalyseur d'oxyde de vanadium, a permis de montrer que des alimentations alternées d'hydrocarbure et d'oxygène permettent d'éviter l'oxydation totale de l'hydrocarbure (Contractor, 1987). L'oxydation de l'isoprène est donc susceptible de présenter un comportement semblable et il devient alors intéressant de tirer parti de la dynamique des microréacteurs. Enfin, la production mondiale d'anhydride est faible, environ 1000 tonnes par an, si bien qu'une production distribuée, notamment pour l'industrie pharmaceutique, pourrait être envisagée.

Mise en œuvre expérimentale

La réaction principale, décrite ci-dessus, fait partie d'un ensemble de réactions parallèles et consécutives, qui impliquent la formation d'un produit secondaire, l'anhydride maléique (MA) et l'oxydation totale de l'anhydride citraconique (Walter et al., 1999; Boullet, 2000). Ces réactions sont rassemblées dans le tableau 3.1.

	réaction	$\Delta_r H$(kJ/mol) à 500 °C
(1)	$\text{Iso} + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow \text{CA} + 2H_2O$	- 997
(2)	$\text{Iso} + 4O_2 \rightarrow \text{MA} + 3H_2O + CO_2$	- 1590
(3)	$\text{Iso} + 7O_2 \rightarrow 4H_2O + 5CO_2$	- 3010
(4)	$\text{Iso} + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 4H_2O + 5CO$	- 1596
(5)	$\text{CA} + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O + 5CO_2$	- 2013

TAB. 3.1 – Réactions principales et secondaires impliquées dans l'oxydation partielle de l'isoprène (Iso) en anhydride citraconique (CA).

Pour cette réaction, le catalyseur est composé d'oxydes de vanadium et de titane. Après oxydation anodique superficielle des plaques microstructurées (Wiessmeier et al., 1997), les parois des canaux sont imprégnées d'une solution de méthanol contenant le titane et le vanadium, puis calcinées à 450°C. Après plusieurs cycles d'imprégnation, chaque plaque contient environ 20 mg de catalyseur (Schiel, 2000). En pratique, les plaques microstructurées sont constituées d'aluminium et contiennent 34 canaux de largeur 300 μm et de profondeur 240 μm.

Résultats caractéristiques en régime permanent

La mise en œuvre de cette réaction en régime permanent dans le microréacteur alimenté simultanément en isoprène et en oxygène a permis de mesurer l'influence des différents paramètres opératoires tels que la température (300°C - 480°C), le temps de passage dans un microcanal (0.01 s - 0.05 s) et les concentrations des réactifs.

Lorsque la température augmente, la conversion en isoprène augmente exponentiellement pour devenir totale à partir de 400°C. A des températures inférieures, la sélectivité en anhydride citraconique augmente également, puis passe par un maximum vers 400°C et décroît ensuite. La sélectivité maximale est de l'ordre de 15 à 20 %. Cette évolution de la conversion et de la sélectivité est inchangée lorsque le temps de passage dans le microcanal est modifié. L'extremum de sélectivité est juste déplacé vers les températures élevées lorsque le temps de passage diminue.

L'existence de cet optimum de sélectivité peut s'expliquer par la compétition entre les différentes réactions impliquées. Aux faibles températures, l'oxydation totale de l'isoprène est plus facile que la formation de l'anhydride. Lorsque la température augmente, les énergies d'activation sont telles que cette tendance s'inverse et la sélectivité augmente. Néanmoins, dans le même temps, l'oxydation totale de l'anhydride devient prépondérante et la sélectivité chute de nouveau. Ces réactions permettent donc d'écrire un schéma réactionnel simplifié incluant les réactions consécutives (1) et (5) du Tableau 3.1, en parallèle avec la réaction (3) (Boullet, 2000).

Détermination de paramètres cinétiques

L'étude expérimentale de l'oxydation de l'anhydride citraconique réalisée par Boullet (2000) a permis de déterminer les paramètres cinétiques de cette réaction supposée d'ordre 1 par rapport à l'anhydride en présence d'un excès d'oxygène. En utilisant une loi d'Arrhénius, la constante cinétique prend la forme :

$$k_{CA \to CO_2}^{ordre\ 1} = 7.5\ 10^8\ exp\left(-\frac{95\ 10^3}{R_g T}\right) \tag{3.37}$$

Cette constante a été déterminée à partir des données expérimentales en utilisant le modèle de réacteur piston dans des microcanaux de diamètre hydraulique 300 μm. Il s'agit donc d'une constante pseudo-homogène. Afin de vérifier la validité de sa détermination, la constante hétérogène équivalente peut être calculée et vaut 3.8 10^{-3} m/s à 693 K et 1 atm. Dans les conditions des expériences, le nombre de Péclet Pe_D est supérieur à 6 et le nombre de Damköhler est de l'ordre de 0.03. Par conséquent, le nombre de Péclet est suffisamment grand pour que la diffusion axiale soit effectivement négligée (cf. Figure 3.2). De plus, le nombre de Damköhler est suffisamment petit pour que l'utilisation d'un modèle piston soit précise. Ces deux remarques permettent donc de justifier l'utilisation du simple modèle de réacteur piston pour l'exploitation des données expérimentales.

Pour cette réaction, dans les conditions des expériences, le transfert de matière du fluide vers le catalyseur est donc limité par la vitesse de la réaction à la paroi. A l'intérieur du catalyseur, des problèmes de compétition entre la diffusion et la réaction peuvent aussi intervenir. Il est alors nécessaire d'estimer le critère de Thiele modifié ϕ'_s, décrit au paragraphe 3.1.3. A 693 K et 1 atm, avec un débit total de 100 Nml/mn et une concentration en anhydride de 0.1 vol%, le flux molaire total d'anhydride consommé par la réaction vaut 7.45 10^{-8} mol/s. Pour une couche de catalyseur de l'ordre de 20 μm et une conversion totale, la vitesse apparente $\bar{r}$ rapportée à l'unité de volume de catalyseur vaut 0.61 mol/m^3/s. En supposant la diffusivité effective dans le milieu poreux de l'ordre de 2.10^{-6} m^2/s, le critère de Thiele modifié vaut $\phi'_s = 7.10^{-3}$ et le catalyseur opère donc en régime chimique. Les paramètres cinétiques mesurés par Boullet (2000) ne sont donc pas modifiés par des phénomènes de diffusion externe ou interne, et correspondent à la cinétique vraie de la réaction, rapportée à la surface nominale des parois du réacteur.

Comportement périodique de la réaction

Afin d'éviter autant que possible l'oxydation totale de l'isoprène, une alimentation alternée d'isoprène et d'oxygène semble plus adaptée, le catalyseur servant alors de réserve d'oxygène. De telles expériences ont été réalisées au LTC1 d'Erlangen pour vérifier si le comportement attendu apparaît effectivement. Tout d'abord, le réacteur est alimenté avec un mélange d'isoprène et d'azote, puis l'alimentation est commutée vers un mélange d'oxygène et d'azote dans les mêmes conditions de débit et de température (Walter et al., 2001). Les durées des phases d'alimentation sont de l'ordre de 30 à 40 s.

Lorsque l'alimentation d'isoprène est remplacée par de l'oxygène, une très faible quantité d'anhydride citraconique est détectée en sortie du réacteur pendant quelques secondes, puis devient nulle. Presque aussitôt, la concentration en CO_2 devient très importante puis

décroît progressivement, montrant que la principale réaction est l'oxydation totale, que la conduite périodique voulait éviter. Lorsque l'alimentation d'oxygène est commutée vers l'alimentation d'isoprène, le comportement est légèrement différent. Pendant une dizaine de secondes, une quantité plus importante d'anhydride est détectée en sortie du réacteur. Comme précédemment, le pic de CO_2 est très important montrant l'effet prédominant de l'oxydation totale.

Dans les deux cas, les quantités d'anhydride et de CO_2 produites après commutation des alimentations montrent que la sélectivité de l'opération périodique dans ces conditions est inférieure à celle observée en régime permanent. Le comportement qui avait été observé par Contractor (1987) pour le butadiène n'apparaît pas pour ce système réactionnel. Cette réaction ne permet donc pas de tirer avantage des possibilités offertes par la dynamique des microréacteurs.

3.4.2 Déshydrogénations oxydante et non-oxydante du propane

Le second système réactif considéré dans cette étude est composé de deux réactions qui ont été mises en œuvre à l'ACA de Berlin-Adlershof. Ces réactions sont la déshydrogénation oxydante exothermique (ODP) et la déshydrogénation non-oxydante endothermique (NODP) du propane, qui s'écrivent respectivement :

réaction	$\Delta_r H(550\ °C)$[kJ/mol]
Déshydrogénation oxydante	
$C_3H_8 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	- 125.8
$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$	- 2043.0
$C_3H_8 + \frac{7}{2}\ O_2 \rightarrow 3\ CO + 4\ H_2O$	- 1193.2
Déshydrogénation non-oxydante	
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	+ 130.4
$C_3H_8 \rightarrow 3\ C_s + 4\ H_2$	+ 129.2
$C_s + O_2 \rightarrow CO_2$	- 394.7

TAB. 3.2 – Réactions principales et secondaires des déhydrogénations oxydante et non-oxydante du propane et leurs enthalpies.

Les quantités de propène utilisées industriellement étant considérables, ce système réactif a d'abord été choisi afin d'étudier la faisabilité du couplage thermique de ces réactions. Alors que l'ODP peut être réalisée en régime permanent, la NODP provoque la formation de coke dans les réacteurs si bien qu'une alternance de phases de réaction et de régénération du catalyseur est requise (Buyevskaya et al., 1999 ; Steinfeldt et al., 2000). La phase de régénération du catalyseur consiste à injecter de l'oxygène dans le réacteur.

Parmi différents catalyseurs testés, celui qui a été retenu pour l'ODP est composé d'oxydes de vanadium et d'alumine. Celui utilisé pour la NODP contient des oxydes de chrome, de zirconium et de l'alumine. Ceux-ci ont été déposés dans les microcanaux des plaques en acier inoxydable après mise en suspension et calcination des plaques à 600°C.

Problèmes des températures opératoires des catalyseurs

Si le couplage thermique d'une réaction exothermique et d'une réaction endothermique dans un microréacteur semble très avantageux, une difficulté expérimentale restreint les possibilités d'un tel couplage. En effet, l'étude thermique des microréacteurs présentée au chapitre 2 a fait ressortir leur comportement quasiment isotherme dans le cas de l'acier inoxydable. Dans la géométrie considérée ici, ceci implique que les deux réactions, donc les catalyseurs, doivent opérer à la même température.

Or, pour les réactions considérées ici, la température opératoire du catalyseur de la déshydrogénation oxydante doit être inférieure à celle du catalyseur de la déshydrogénation non-oxydante. Les deux catalyseurs ne peuvent pas opérer simultanément à leur température optimale. Pour étudier au mieux la faisabilité d'un tel couplage, il devient nécessaire d'envisager d'autres catalyseurs ou d'autres systèmes réactionnels. Doraiswamy et Sharma (1984) présentent plusieurs systèmes hétérogènes. Parmi ces systèmes, la production d'acétone à partir d'isopropanol semble être une réaction intéressante pour étudier la possibilité d'un couplage thermique. En effet, l'oxydation partielle exothermique de l'isopropanol peut être effectuée sur un catalyseur d'argent ou de cuivre à une température comprise entre 450°C et 550°C à pression normale. Celle-ci devrait donc pouvoir être couplée avec la déshydrogénation de l'isopropanol sur des oxydes de zinc ou du cuivre, également entre 450°C et 550°C à pression normale.

Pour le système réactif considéré ici, une seconde difficulté apparaît : même si les catalyseurs pouvaient chacun travailler à leur température optimale, le gradient de température aurait la mauvaise orientation. En effet, la température de la réaction exothermique est inférieure à celle de la réaction endothermique, ce qui empêche le transfert de chaleur par conduction entre les catalyseurs, donc le couplage thermique. Si les températures des deux catalyseurs avaient été inversées, cette difficulté aurait pu être évitée en insérant une résistance thermique entre les deux blocs isothermes, où se produisent les réactions. Cette proposition n'a pas été testée expérimentalement, si bien que les pertes de chaleur supplémentaires, qu'elle induit avec l'environnement, ne peuvent pas être estimées.

Problèmes liés au dépôt de résidus solides

Bien que la faisabilité du couplage thermique n'ait pas pu être démontrée, chacune des réactions a permis d'obtenir des résultats intéressants sur le comportement des microréacteurs. L'étude de la déshydrogénation non-oxydante du propane a permis d'aborder un point délicat des réacteurs microstructurés, qui est le bouchage des microcanaux lorsqu'un résidu solide comme le coke se forme pendant la réaction. Ce problème est courant lors de la mise en œuvre de réactions hétérogènes et semble a priori rédhibitoire pour l'utilisation des microréacteurs.

En pratique, la mise en œuvre de la déshydrogénation non-oxydante du propane n'a pas mis en évidence de tel phénomène (Steinfeldt et al., 2001). En effet, lors de la phase de réaction avec une alimentation de propane et de néon (0.5/0.5), la désactivation du catalyseur requiert une durée de l'ordre de 10 mn. Pour de telles périodes, la quantité de solide formée est suffisamment faible pour qu'aucun bouchage n'ait été observé. De plus, des phases de régénération du catalyseur avec un mélange oxygène/néon (0.5/0.5)

ont toujours permis de brûler le coke formé sans perte d'activité du catalyseur. Enfin, le comportement isotherme du réacteur est ici aussi un avantage car l'absence de points chauds défavorise la formation localement accélérée des résidus solides.

De façon générale, la formation de coke en microréacteur est susceptible d'entraîner simultanément une désactivation du catalyseur et une maldistribution du fluide. Si un microcanal se bouche, d'une part cela se répercute sur les temps de passage dans l'ensemble des microcanaux et peut entraîner le blocage en cascade d'autres canaux. D'autre part, il ne pourra pas être débouché au cours de la phase de régénération du catalyseur car il ne sera pas traversé par le flux d'oxygène. L'influence des dépôts solides sur les problèmes de distribution dans les microréacteurs mériterait une étude plus approfondie.

Transfert de matière pour la déshydrogénation oxydante

Au cours de l'étude de la déshydrogénation oxydante du propane, l'ACA de Berlin a proposé le mécanisme réactionnel présenté dans le Tableau 3.3 . Ce mécanisme suppose que la formation du propène suit un mécanisme de Mars-van-Krevelen (réactions (R1) à (R6)) alors que la formation de CO_2 provient des interactions entre le propane et l'oxygène adsorbé sur le catalyseur (réactions (R7) et (R8)). Ces valeurs ont été obtenues à partir des données expérimentales en négligeant les problèmes de transfert de matière et en supposant un écoulement piston. Afin de vérifier leur validité, ces hypothèses doivent être confirmées.

	réaction	Vitesse r_i	$k_{755\ K}$ [m^3.Pa^b/kg/s]	E_a [kJ/mol]
R1	$C_3H_8 + 2[O] \rightarrow C_3H_6 + 2[OH]$	$r_1 = k_1 p_{C_3H_8} \theta_O^2$	8.1 10^{-7}	108
R2	$2[OH] \rightarrow [\,] + [O] + H_2O$	$r_2 = k_2 \theta_{OH}^2$	0.2	61
R3	$2[\,] + O_2 \rightarrow 2[O]$	$r_3 = k_3 p_{O_2} \theta_{vac}^2$	8.3 10^{-5}	53
R4	$C_3H_6 + 2[O] \rightarrow C_2H_4 + CO + 2[\,] + H_2O$	$r_4 = k_4 p_{C_3H_6} \theta_O^2$	7.9 10^{-6}	80
R5	$C_2H_4 + 2[O] \rightarrow CH_{2,ads} + CO + 2[\,] + H_2O$	$r_5 = k_5 p_{C_2H_4} \theta_O^2$	0.0012	69
R6	$CH_{2,ads} + 2[O] \rightarrow CO + 2[\,] + H_2O$	$r_6 = k_6 p_{CH_{2,s}} \theta_O^2$	1.6 10^{-14}	89
R7	$C_3H_8 + 5O_{2,ads} \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	$r_7 = k_7 p_{C_3H_8} p_{O_2}^{0.2}$	10^{-8}	85
R8	$O_2 + * \leftrightarrow O_{2,ads}$	équilibrée		

TAB. 3.3 – Mécanisme proposé par l'ACA de Berlin pour la déshydrogénation oxydante du propane, avec les lois cinétiques, les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation impliquées.

Avant de s'intéresser au détail de ces réactions, il est possible d'estimer le critère de Thiele modifié afin de savoir si le transfert de matière dans le catalyseur est régi par la réaction ou la diffusion. Ainsi, pour un débit moyen de 1 ml/s du mélange propane/néon (0.5/0.5) à 800 K et 1 atm, une conversion de 10 %, et une épaisseur de catalyseur de l'ordre de 10 μm, la vitesse apparente de la réaction rapportée à l'unité de volume de catalyseur vaut 12.3 mol/m^3/s. Le critère de Thiele modifié peut alors être estimé à 8.10^{-5}, assurant ainsi un régime interne chimique.

D'autre part, pour des débits supérieurs à 2 ml/s dans le réacteur contenant 340 canaux, les nombres de Péclet radiaux sont supérieurs à 1. L'influence de la diffusion

axiale ne peut être négligée que si les nombres de Damköhler sont petits devant 0.1 (cf. Figure 3.2), ce qui devra être confirmé ultérieurement.

Au vu du mécanisme présenté dans le Tableau 3.3, un problème de transfert de matière homogène est susceptible d'apparaître essentiellement pour les réactions (1), (3), (4) et (7). Or ces réactions font intervenir les taux de recouvrement θ_O, θ_{vac} et la pression partielle d'oxygène p_{O_2}. Afin d'estimer des nombres de Damköhler hétérogène pour ces réactions, il est d'abord nécessaire de savoir comment varient ces grandeurs le long du canal, afin si possible de les inclure dans des constantes cinétiques apparentes pour se ramener à des réactions de premier ordre apparent ou d'ordre nul.

Pour cela, il est nécessaire de résoudre le problème du transport de chaleur et de matière dans un microcanal. Avant tout, le mécanisme réactionnel est réécrit sous la forme de ces deux réactions globales :

$$4C_3H_8 + 6O_2 \rightarrow 2C_3H_6 + C_2H_4 + 8H_2O + 4CO \tag{3.38}$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \tag{3.39}$$

Le système d'équations différentielles qu'il est alors nécessaire de résoudre est composé du bilan de chaleur dans la phase gazeuse, des 8 bilans de matière pour chacune des espèces réactives et le néon, de la somme de ces bilans permettant de tenir compte de la dilatation chimique et thermique, et du bilan de chaleur dans le mur pour tenir compte de la conduction longitudinale dans la paroi. L'ensemble de ces équations s'écrit :

$$\frac{dT}{dz^+} = -L_{can}\frac{S\sum_i r_i\Delta_r H_i + hP(T-T_w)}{\rho u_m SCp} - \frac{T}{u_m}\frac{du_m}{dz^+} \tag{3.40}$$

$$\frac{u_m}{L_{can}}\frac{dC_j}{dz^+} + \frac{C_j}{L_{can}}\frac{du_m}{dz^+} = prod_j \tag{3.41}$$

$$\frac{du_m}{dz^+} = \frac{u_m}{T}\frac{dT}{dz^+} + \frac{R_g T L_{can}}{P}\sum_j prod_j \tag{3.42}$$

$$\frac{d^2T_w}{dz^{+2}} = \frac{2h(e+l_c)L^2}{\lambda_w S_w}(T_w - T) \tag{3.43}$$

où T est la température du fluide [K], T_w la température du mur [K], C_j la concentration de l'espèce j [mol/m^3], u_m la vitesse débitante du gaz [m/s], z^+ la coordonnée axiale normalisée par la longueur du canal L [m], S la section droite du canal [m^2], r_i la vitesse de la réaction i [mol/m^2/s], h le coefficient d'échange par convection [W/m^2/K], P le périmètre mouillé du canal [m], ρ la densité du gaz [kg/m^3], C_p sa chaleur sensible [J/mol/K], $prod_j$ la vitesse de production de l'espèce j [mol/m/s], l_c la largeur du canal [m], e sa profondeur [m], λ_w la conductivité thermique du mur [W/m/K] et S_w sa section droite [m^2].

Pour calculer les vitesses des réactions, il est nécessaire de calculer les taux de recouvrement des sites catalytiques θ_{OH}, θ_{vac} et θ_O ainsi que la pression $p_{CH_2,s}$. En faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, ces grandeurs s'écrivent :

$$p_{CH_2,s} = \frac{k_5 p_{C_2H_4}}{k_6} \tag{3.44}$$

$$\theta_{OH} = \theta_O \sqrt{\frac{k_1 p_{C_3H_8}}{k_6}} \tag{3.45}$$

$$\theta_{vac} = \theta_O \sqrt{\frac{k_1 p_{C_3H_8} + 2k_4 p_{C_3H_6} + 4k_5 p_{C_2H_4}}{2k_3 p_{O_2}}} \tag{3.46}$$

$$\theta_O = \frac{1}{1 + \frac{\theta_{vac}}{\theta} + \frac{\theta_{OH}}{\theta_O}} \tag{3.47}$$

En introduisant des conditions aux limites de température, de concentration et de vitesse à l'entrée du canal et des gradients de température nuls dans la paroi, ce système d'équations peut être reformulé explicitement et résolu par une méthode de Runge-Kutta.

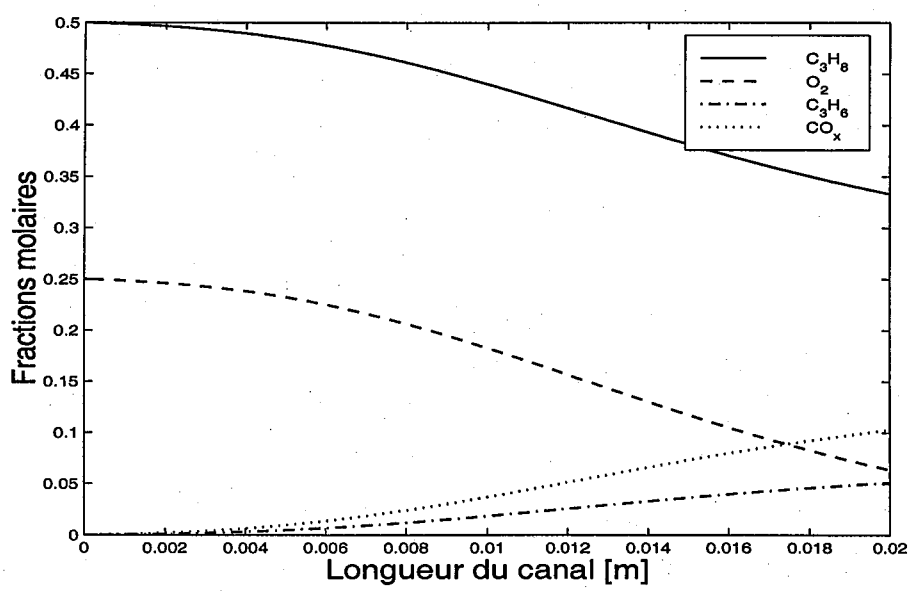


FIG. 3.14 – Profils axiaux des fractions molaires de propane, oxygène, propène et oxydes de carbone (T = 775 K ; C_3H_8/O_2/Ne= 50/25/25 ; τ=0.2s).

La Figure 3.14 présente les profils axiaux de fractions molaires du propane, de l'oxygène, du propène et des oxydes de carbone dans un microcanal alimenté par un mélange C_3H_8/O_2/Ne (50/25/25) à la température de 775 K. Dans ce cas, le calcul des taux de recouvrement montre que ceux-ci ne peuvent pas être considérés constants le long du canal. En effet, θ_O varie entre 0.62 et 0.20, θ_{OH} entre 0.31 et 0.08, et θ_{vac} entre 0.07 et 0.72. Afin de quantifier le transfert de matière homogène, il est alors seulement possible de surestimer les nombres de Damköhler hétérogènes.

Afin de calculer ces nombres, il est nécessaire d'introduire des constantes cinétiques apparentes qui incluent les taux de recouvrement, pour se ramener à une cinétique apparente d'ordre 1 par rapport au réactif en phase gazeuse. Ces constantes pour les réactions (1), (3), (4) et (7) sont définies telles que :

$$k_1^{app} = k_1\theta_O^2 R_g T \ , \ k_3^{app} = k_3\theta_{vac}^2 R_g T \ , \ k_4^{app} = k_4\theta_O^2 R_g T \ \text{ et } \ k_7^{app} = k_7 p_{O_2}^{0.2} R_g T \qquad (3.48)$$

Dans la gamme de températures étudiées expérimentalement (733 K- 823 K), il est alors possible de calculer les nombres de Damköhler maxima atteints dans les canaux. Pour les réactions (1) et (7), dont le réactif est le propane, les nombres de Damköhler maxima atteints ont respectivement été estimés à 0.05 et 0.008. Ces valeurs étant inférieures à 0.1, le transfert homogène radial par diffusion n'est pas limitant et la concentration de mélange est égale à la concentration à la surface avec le catalyseur. La réaction (4) implique le propène formé par la réaction (1) et les nombres de Damköhler varient entre 0.09 et 0.33 sur la gamme de température. Ces valeurs se situent à la limite si bien que les limitations au transfert par diffusion restent faibles. A contrario, la réaction (3), qui implique le transfert d'oxygène présente des nombres de Damköhler compris entre 0.34 et 4.87. Ces valeurs sont élevées et des limitations au transfert de matière peuvent devenir non négligeables. Ce dernier nombre remet en cause non seulement l'utilisation du modèle piston utilisé pour la détermination des paramètres cinétiques présentés dans le Tableau 3.3, mais aussi le fait d'avoir négligé la diffusion axiale puisque les nombres de Damköhler ne sont pas toujours petits devant 0.1.

En résumé, si la déshydrogénation oxydante du propane ne présente que de faibles limitations au transfert pour des températures de l'ordre de 460°C, le transfert d'oxygène devient limitant pour des températures supérieures. La détermination des paramètres cinétiques du mécanisme réactionnel dans des microcanaux de diamètre hydraulique de l'ordre de 300 μm requiert donc de prendre en compte des gradients radiaux et la diffusion axiale, tout du moins pour l'oxygène. L'utilisation d'un modèle de réacteur piston à dispersion peut par contre être envisagée dans des microcanaux de diamètre proche de 100 μm.

3.4.3 Déshydratation de l'isopropanol

Le dernier système réactionnel considéré dans cette étude a été traité au LGRC de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Il s'agit de la déshydratation de l'isopropanol :

$$CH_3{-}CH_2OH{-}CH_3 \quad \longrightarrow \quad CH_2{=}CH_2{-}CH_3 \quad + \quad H_2O \qquad (3.49)$$

Cette réaction présente une particularité qui la rend spécialement intéressante pour une étude sous des conditions opératoires périodiques. En effet, cette réaction, dite à effet d'arrêt, montre une forte augmentation de sa vitesse lorsque l'alimentation d'isopropanol est commutée vers une alimentation de gaz inerte. Cela résulte d'un effet inhibiteur du réactif dans le mécanisme réactionnel. Il en découle qu'une conduite périodique par alimentations alternées de réactif et d'un gaz inerte permet d'atteindre des performances moyennes supérieures à celles obtenues en régime permanent.

Cet effet inhibiteur ne peut être mis en évidence que par l'écriture des mécanismes réactionnels. Pour cela, Thullie et Renken (1993) ont proposé et comparé deux mécanismes

susceptibles de représenter un tel comportement. Ces mécanismes sont décrits dans le tableau 3.4.

Le premier modèle suppose l'existence de deux types de sites actifs S_1 et S_2. Le réactif peut s'adsorber sur un site acide (S_1) du catalyseur, mais un site basique libre (S_2) est nécessaire pour que la réaction ait lieu. L'adsorption parallèle du réactif sur les sites S_2 bloque donc la formation des produits B (propène) et C (eau), d'où une faible vitesse de production en régime permanent. Lorsque l'alimentation en réactif A est commutée vers un gaz inerte, le réactif se désorbe des sites S_1 et S_2. Si la désorption des sites S_2 est plus rapide que celle des sites S_1, la concentration en sites libres augmente rapidement, ce qui provoque une augmentation temporaire de la vitesse de réaction.

Le second mécanisme proposé n'implique qu'un seul type de site S, mais deux molécules de réactif A peuvent s'adsorber sur un même site. Cette double adsorption rend le site inefficace pour la réaction et réduit la capacité du catalyseur. De la même manière, lorsque l'alimentation en réactif est commutée vers un gaz inerte, la seconde couche se désorbe, provoquant l'augmentation temporaire de la vitesse de production, le réacteur n'étant plus alimenté en réactif.

Mécanisme I	Mécanisme II
$A + \overline{S}_1 \rightleftharpoons A\overline{S}_1$	$A + \overline{S} \rightleftharpoons A\overline{S}$
$A + \overline{S}_2 \rightleftharpoons A\overline{S}_2$	$A\overline{S} + A \rightleftharpoons A\overline{S}A$
$A\overline{S}_1 + \overline{S}_2 \longrightarrow B + C + \overline{S}_1 + \overline{S}_2$	$A\overline{S} \longrightarrow B + C + \overline{S}$

TAB. 3.4 – Mécanismes possibles pour les réactions à effet d'arrêt

En vue d'une production, l'application de conditions d'alimentation périodiques est donc avantageuse pour cette réaction en vue d'augmenter la productivité moyenne d'un tel procédé, les durées des différentes phases étant liées aux constantes cinétiques des réactions impliquées. Dans le cadre d'une étude cinétique du mécanisme impliqué, la discrimination entre les deux mécanismes proposés par Thullie et Renken (1993) est impossible en régime permanent. Même en régime périodique, cette discrimination ne semble possible que lorsque les commutations d'alimentation sont réalisées à haute fréquence. Les microréacteurs, qui permettent d'opérer à des fréquences supérieures au Hertz, devraient permettre d'atteindre les conditions opératoires requises.

Augmentation de la productivité moyenne

En pratique, cette réaction a été réalisée dans un réacteur contenant 10 plaques en aluminium à 34 canaux chacune de largeur 300 μm et de profondeur 240 μm. Le catalyseur est de l'alumine γ déposée dans les microcanaux après mise en suspension avec des particules de boehmite et séchage des plaques à 550°C (Rouge et al., 2001).

En appliquant des alimentations successives de gaz inerte et de réactif de même durée, Rouge et Renken (2001) ont montré que le gain de productivité obtenu par cette conduite périodique pouvait atteindre 80 %. Cette valeur est atteinte à 200°C pour un temps de passage dans le réacteur valant 0.16 s et une durée de cycle de 90 s. Lorsque le temps de passage augmente, le gain de productivité diminue en raison du temps de désorption

des sites inhibiteurs. Ceci implique aussi que le temps optimal des cycles augmente avec le temps de passage. Néanmoins, ces temps de cycle restent grands et ne tirent donc pas avantage des possibilités offertes par la dynamique des microréacteurs de cette étude.

En extrapolant ces résultats, un gain de productivité supérieur à 80 % semble accessible pour des temps de passage très courts et donc des commutations rapides. Une telle intensification de la production nécessiterait cependant une modification de la géométrie du système de distribution du fluide, qui occasionnerait dans ces conditions une dispersion très importante de la distribution des temps de séjour.

Discrimination entre les mécanismes cinétiques

La mise en œuvre expérimentale de la déshydratation de l'isopropanol a mis en évidence la formation d'un produit secondaire de la réaction : le diisopropyléther. Dès lors, le mécanisme réactionnel susceptible de représenter les résultats devient plus complexe que ceux proposés par Thullie et Renken (1993). De plus, des expériences préliminaires réalisées par Rouge et Renken (2000) ont montré l'influence de l'eau dans le mécanisme, si bien que celui-ci peut s'écrire (Rouge et al., 2001) :

$$A + WS_1 \leftrightarrow AS_1 + W \tag{3.50}$$
$$A + S_2 \leftrightarrow AS_2 \tag{3.51}$$
$$W + S_2 \leftrightarrow WS_2 \tag{3.52}$$
$$AS_1 + S_2 \rightarrow E + WS_1 + S_2 \tag{3.53}$$
$$AS_1 + AS_2 \rightarrow D + WS_1 + S_2 \tag{3.54}$$

où A réprésente l'isopropanol, W l'eau, et E l'éther.

Par conséquent, le mécanisme observé en pratique étant plus complexe, la faisabilité de la discrimination cinétique dans les réacteurs microstructurés de cette étude n'a pas pu être vérifiée.

3.5 Conclusions

Grâce aux faibles dimensions impliquées dans les réacteurs microstructurés, ceux-ci offrent de forts coefficients de transfert de matière et constituent des outils particulièrement adaptés pour l'étude ou la mise en œuvre de réactions catalytiques hétérogènes.

Néanmoins, comme les dimensions caractéristiques sont très faibles, tout en restant dans le domaine de validité des écoulements en fluide continu, la diffusion axiale de matière ne peut plus être négligée. Ainsi celle-ci doit être prise en compte lorsque le nombre de Péclet diffusif radial Pe_D est globalement inférieur à quelques unités. Par la résolution complète de l'équation de transport, les nombres de Sherwood caractérisant le transfert de matière entre le centre d'un microcanal et la paroi catalytique ont pu être calculés. Alors que ceux-ci varient entre 3.66 et 4.36 sans diffusion axiale, ils peuvent atteindre des valeurs proches de 6 lorsque la diffusion devient prédominante.

La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus par les modèles utilisés dans des réacteurs tubulaires a permis de quantifier l'erreur induite par les hypothèses de ces modèles simplifiés sur la précision de la détermination de paramètres cinétiques à partir de données expérimentales obtenues en microcanaux. Les principales sources d'erreur sont alors issues d'un nombre de Sherwood qui ne peut pas être considéré constant le long du canal ou d'un nombre de Sherwood effectivement constant mais dont la valeur est modifiée par la diffusion axiale.

Ainsi, on a montré que le nombre de Damköhler hétérogène α est le principal critère déterminant la précision d'une telle détermination. De façon générale, pour des réactions de premier ordre, ou respectivement d'ordre nul, un nombre de Damköhler α, ou respectivement α_0, inférieur à 0.1 fournit les conditions les plus adaptées pour une détermination précise de paramètres cinétiques avec les modèles piston à dispersion axiale et le modèle du film. Alors que cette valeur limite est essentiellement indépendante du nombre de Péclet pour une réaction de premier ordre, des nombres de Damköhler inférieurs à 0.01 peuvent devenir nécessaires pour une réaction d'ordre nul, lorsque Pe_D devient très supérieur à 10. Grâce à leurs faibles diamètres hydrauliques, les microcanaux permettent d'atteindre des conditions opératoires aussi favorables pour l'étude cinétique de systèmes réactifs rapides.

Enfin, la mise en œuvre de trois systèmes réactifs dans les réacteurs de cette étude a permis de mettre en avant les difficultés que l'opération dans des microréacteurs peut entraîner. Ainsi, bien que les réactions retenues ne soient pas particulièrement rapides, les dimensions des canaux ont permis de réduire les limitations dues au transfert pour travailler en régime chimique. Ces réactions ont aussi été l'occasion d'une part de constater le comportement isotherme du réacteur et les difficultés que cela induit pour le couplage thermique de deux réactions et d'autre part d'aborder succinctement le problème du dépôt de résidus solides dans les microcanaux.

Chapitre 4

Synthèse et perspectives en vue de l'intensification des procédés

L'étude hydrodynamique, l'étude thermique et l'étude du transfert de matière en présence de réaction ont permis d'aborder les réacteurs microstructurés sous différents aspects. Néanmoins, chacun de ces points a donné lieu à des conclusions uniquement liées aux faibles dimensions caractéristiques impliquées dans ces réacteurs. La maîtrise de l'hydrodynamique est possible grâce à l'écoulement laminaire, et de forts coefficients de transfert de chaleur et de matière sont atteints car ceux-ci sont inversement proportionnels à la dimension caractéristique pour des nombres de Nusselt et de Sherwood invariants. Bien que des approches globales aient été utiles ponctuellement, notamment pour l'isothermicité du réacteur, tous ces résultats découlent de caractéristiques locales des réacteurs microstructurés.

Ce chapitre de synthèse propose d'élargir la réflexion à des propriétés globales de ces réacteurs, qu'il est indispensable de considérer en vue d'une utilisation efficace des microtechniques en Génie des Procédés. En effet, si les réacteurs microstructurés permettent d'atteindre localement, c'est-à-dire à l'échelle du canal, des performances intéressantes, il convient également, pour quantifier la faisabilité de leur utilisation, de prendre du recul et de les aborder dans leur ensemble. Ces aspects incluent, par exemple, le couplage des différents transferts, ou la disposition des canaux d'une installation. Cet élargissement de l'étude a pour but de mettre en avant les types d'opération, qui peuvent au mieux bénéficier de l'utilisation de réacteurs microstructurés.

Le premier aspect concerne la possibilité d'un **gain énergétique** sur l'ensemble d'un réacteur catalytique. En microstructurant l'écoulement en filets parallèles dans des microcanaux, plutôt que dans un milieu chaotique comme les lits fixes, la réduction de l'influence des singularités est susceptible de réduire l'énergie mécanique qu'il faut fournir au fluide pour atteindre une conversion donnée.

La **sûreté des procédés** est ensuite abordée succinctement, tout d'abord du point de vue de la maîtrise des réactions radicalaires en chaîne, puis dans le cas des réactions rapides et fortement exothermiques. En effet, les forts coefficients de transfert de chaleur devraient permettre d'évacuer la chaleur générée par ces réactions et, donc, de prévenir les risques d'emballement thermique. Ce cas est un exemple des possibilités de couplage des phénomènes de transfert en réacteur microstructurés.

Les réacteurs microstructurés semblent également être un outil pertinent pour l'intensification des procédés. Cette notion est abordée, dans le sens d'une **miniaturisation** à efficacité constante. Ce problème est traité d'une façon suffisamment générale par la comparaison des phénomènes limitants pour mettre en évidence les principaux cas où cette miniaturisation est possible.

Enfin, une démarche de dimensionnement d'une unité de production ou d'un outil de laboratoire est proposée, qui tient compte de tous les aspects liés aux phénomènes de transfert. Par un raisonnement pas à pas, les différents paramètres géométriques d'un réacteur microstructuré sont déterminés. Par conséquent, cette démarche s'apparente à une méthodologie de choix pour une étude de faisabilité en vue de la mise en œuvre d'un procédé en réacteurs microstructurés.

4.1 Gain énergétique par microstructuration

L'utilisation des réacteurs microstructurés, qui rendent possible la maîtrise fine de l'hydrodynamique, est susceptible d'occasionner un gain énergétique significatif pour certaines opérations unitaires, en permettant de fournir l'énergie nécessaire à l'opération là où elle se produit au lieu de la dissiper dans l'ensemble du système (Villermaux, 1993b). Ainsi, Bayer et al. (2000) ont étudié, dans des micromélangeurs, des émulsions d'huile de silicone et d'eau. Alors que les tailles de goutte et les stabilités des émulsions sont identiques à celles obtenues dans des réacteurs agités, l'énergie fournie pour effectuer l'opération est presque 10 fois plus faible dans les micromélangeurs. Nous cherchons ici à quantifier la possibilité d'un tel gain dans le cas de réactions catalytiques hétérogènes par la microstructuration de l'écoulement en canaux parallèles.

La mise en œuvre de réactions catalytiques dans des réacteurs à lit fixe est courante en raison de leur hydrodynamique à caractère piston et de leur forte surface spécifique (Doraiswamy et Sharma, 1984). Néanmoins, les particules de catalyseur peuvent rarement être de taille submillimétriques à cause de la forte perte de charge que cela induit ou du colmatage éventuel du lit par attrition des particules.

Dans le cadre de cette étude, le réacteur microstructuré, tout du moins l'ensemble des microcanaux parallèles, est semblable à un lit fixe, mais dont l'hydrodynamique a été microstructurée en filet parallèles. L'apport d'une telle structuration de l'écoulement vis-à-vis de la perte de charge, la DTS et le transfert de matière peut être quantifié en définissant des critères d'équivalence des réacteurs et en comparant leur performances. Les paragraphes suivants s'intéresseront notamment à la possibilité d'augmenter le transfert de matière, donc la conversion de réactions hétérogènes, grâce à la microstructuration d'un monolithe catalytique, sans augmentation de la perte de charge, donc de l'énergie mécanique dégradée.

4.1.1 Critère de comparaison d'un lit fixe et d'un réacteur microstructuré

Afin de comparer les performances d'un lit fixe et d'un microréacteur, il est indispensable de fixer des critères, qui puissent assurer leur équivalence. Pour cela, nous considérons

ici un lit fixe de section droite S_{lit} et de hauteur H_{lit} rempli de particules sphériques indéformables de diamètre d_g [m] et de densité n_g [particule/m^3 de lit]. Ce lit est à comparer avec un réacteur microstructuré de section droite S_{struc} et de hauteur H_{struc} traversé par des canaux de diamètre d_c et de densité spécifique n_c [canaux/m^2]. Ces réacteurs sont schématisés sur la Figure 4.1.

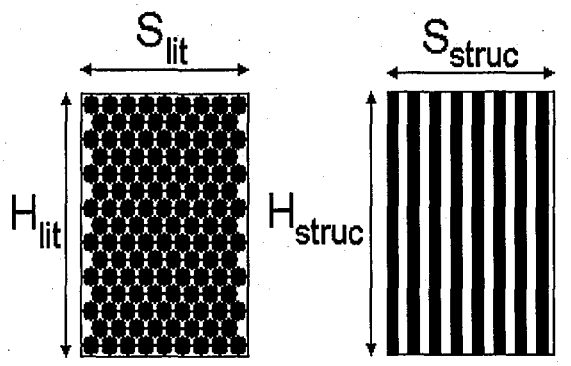


FIG. 4.1 – Représentation schématique du lit fixe et du réacteur microstructuré.

D'un point de vue hydrodynamique, ces deux réacteurs équivalents peuvent être dimensionnés de façon à présenter la même porosité ϵ_i, la même surface spécifique a_i et le même temps de passage du fluide τ_i :

$$\epsilon_{lit} = \epsilon_{struc} = \epsilon \ , \ a_{lit} = a_{struc} = a \ \text{ et } \ \tau_{lit} = \tau_{struc} = \tau \tag{4.1}$$

Pour un lit de sphères dures et un monolithe constitué de microcanaux cylindriques, l'égalité des porosités et des surfaces spécifiques induit une relation entre les diamètres des grains du lit d_g et des microcanaux d_c, telle que :

$$d_g = \frac{3}{2}\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon}d_c \ \text{ soit } \ d_g = 2.25 d_c \ \text{ lorsque } \ \epsilon = 0.4 \tag{4.2}$$

Pour assurer l'égalité des temps de passage dans les deux réacteurs, leurs sections droites et des leurs hauteurs seront systématiquement choisies égales : $S_{lit} = S_{struc}$ et $H_{lit} = H_{struc}$. De plus, des débits égaux traversent les deux réacteurs.

Lorsque des réactions catalytiques hétérogènes sont impliquées, l'équivalence des catalyseurs dans les réacteurs doit aussi être vérifiée. D'une part, le catalyseur déposé dans les microcanaux et celui qui enrobe les grains du lit fixe doivent être identiques. On supposera pour la suite que l'épaisseur de la couche catalytique est la même dans les canaux et sur les particules. Deux réacteurs de mêmes volume et surface spécifique contiennent alors la même quantité de catalyseur.

Afin de réaliser expérimentalement une comparaison similaire, Wiessmeier et Hönicke (1998) utilisent comme critère de comparaison une vitesse spatiale modifiée SV^* [s^{-1}] définie comme le flux molaire de réactif rapporté au nombre de sites catalytiques actifs contenus dans le réacteur. En développant ce critère avec les grandeurs définies ci-dessus, il peut se réécrire :

$$SV^* = K\frac{\epsilon}{\tau a} \tag{4.3}$$

où le coefficient K [m^{-1}] est uniquement fonction de la concentration du réactif en entrée et des propriétés du catalyseur. Ainsi, deux réacteurs présentant les mêmes porosité, surface spécifique et temps de passage ont des vitesses spatiales SV^* égales, dès lors qu'ils opèrent avec le même catalyseur. La réciproque n'est par contre pas valable. Néanmoins, afin de pouvoir comparer ces réacteurs sans supposer de propriétés des catalyseurs, le critère précédent sera simplifié en imposant K égal à 1 m^{-1}.

Pour l'étude du gain énergétique apporté par la microstructuration, la comparaison du lit fixe et du réacteur microstructuré sera donc réalisée entre deux réacteurs dont les diamètres de grains et de microcanaux vérifient le critère (4.2) et présentent donc des vitesses spatiales égales.

4.1.2 Perte de charge des réacteurs équivalents

D'un point de vue hydrodynamique, il convient tout d'abord de comparer les pertes de charge occasionnées par ces réacteurs équivalents selon le critère SV^*. En négligeant les effets d'inertie, la perte de charge dans le lit de sphères dures peut être estimée par le modèle de Kozeny-Carman, telle que (Scheidegger, 1974) :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{36 h_k \mu}{d_g^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \dot{\nu}_F \tag{4.4}$$

où h_k est le coefficient de Kozeny et $\dot{\nu}_F$ est la vitesse en fût vide [m/s] telle que $\dot{\nu}_F = u_m \epsilon$.

Dans les conditions de l'étude, l'écoulement dans les canaux du microréacteur équivalent est laminaire et la perte de charge s'obtient donc par la relation de Poiseuille. Par conséquent, le rapport des pertes de charge linéiques dans les deux réacteurs s'écrit :

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{lit} \Big/ \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{struc} = \frac{h_k}{2} t_{tort} \tag{4.5}$$

où t_{tort} est la tortuosité des pores dans le lit fixe.

Pour des empilements de sphères, la constante de Kozeny h_k est comprise entre 4.5 et 5 et la tortuosité t_{tort} varie entre 1.5 et 1.6. Par conséquent, le rapport des pertes de charge linéiques est proche de 4. La perte de charge linéique est donc toujours plus importante dans le lit fixe que dans le microréacteur équivalent, dont l'écoulement est structuré en filets parallèles.

4.1.3 Dispersion des distributions de temps de séjour

Outre les pertes de charge, la comparaison hydrodynamique des réacteurs peut aussi considérer leurs distributions de temps de séjour. Afin de calculer la dispersion de la DTS dans le lit fixe, Doraiswamy et Sharma (1984) proposent une relation entre le nombre de Péclet dispersif Pe''_{ml}, le nombre de Reynolds Re' et le nombre de Schmidt Sc, telle que :

$$\frac{1}{Pe''_{ml}} = \frac{0.5}{1 + \dfrac{3.8}{Re' Sc}} + \frac{0.3}{Re' Sc} \tag{4.6}$$

avec :

$$Pe''_{ml} = \frac{\dot{\nu}_F d_g}{\epsilon D_A^{lit}} \ , \quad Re' = \frac{\rho_g \dot{\nu}_F d_g}{\mu} \tag{4.7}$$

En assimilant le lit à un réacteur à écoulement piston avec dispersion axiale, les dispersions des DTS dans le lit fixe et dans le bloc microstructuré s'écrivent respectivement :

$$\left(\frac{4\sigma}{\tau}\right)_{lit} = 4\sqrt{2}\sqrt{\frac{\epsilon D_A^{lit}}{\dot{\nu}_F L}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{4\sigma}{\tau}\right)_{struc} = 4\sqrt{2}\sqrt{\frac{D_A}{u_m L}} \tag{4.8}$$

La Figure 4.2 représente l'évolution du rapport de la dispersion de la DTS dans le réacteur microstructuré sur celle dans le lit fixe en fonction du nombre de Péclet dans un microcanal pour différentes valeurs de la porosité. Il ressort qu'un réacteur microstructuré équivalent à un lit de sphères dures ($\epsilon = 0.4$) présente une DTS moins dispersée pour un nombre de Péclet diffusif radial Pe_D compris entre 3 et 100. Cette dispersion est même 40 % plus faible lorsque Pe_D vaut 14.

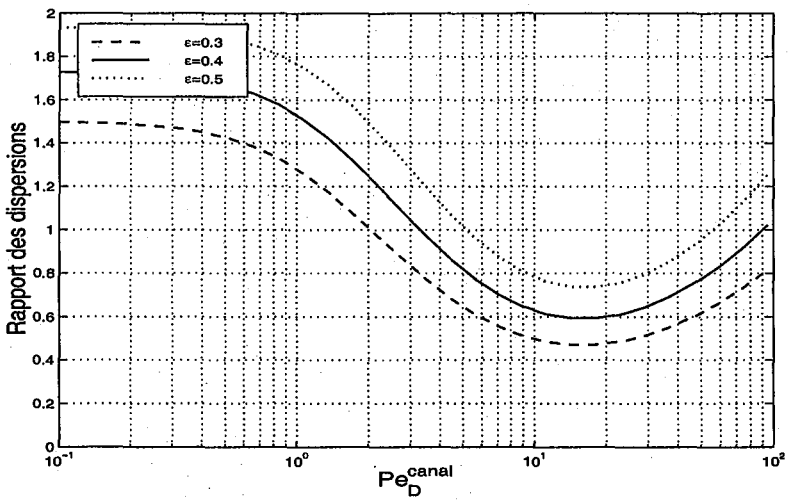


FIG. 4.2 – Evolution du rapport de la dispersion de la DTS dans le réacteur microstructuré sur celle dans le lit fixe équivalent en fonction du nombre de Péclet dans un microcanal pour différentes valeurs de la porosité.

L'effet à l'origine de cette dispersion plus importante dans le lit fixe équivalent est aussi à l'origine de la perte de charge plus élevée. En effet, les rétrécissements et élargissements successifs dans le lit ainsi que la tortuosité et les recombinaisons des filets fluides sont autant de singularités et de sources supplémentaires de dispersion. La présence d'une forte dispersion axiale dans un réacteur a pour conséquence de réduire la conversion. La microstructuration semble donc être un avantage sur ce point précis.

4.1.4 Conversions des réacteurs équivalents

La comparaison des pertes de charge et des dispersions de la DTS entre le lit fixe et le bloc microstructuré a montré l'influence des nombreuses singularités dans le lit

poreux. Lorsque les particules du lit sont enduites de catalyseur pour la mise en œuvre d'une réaction hétérogène, ces singularités sont susceptibles d'influencer le transfert de matière donc les conversions atteintes. En effet, le milieu chaotique du lit fixe devient alors intéressant car il contient de multiples points de mélange et de séparation des flux : par la subdivision des filets fluides, il permet de mettre au contact du catalyseur les filets qui s'écoulaient au centre des volumes fluides. Ceci apparaît particulièrement intéressant lorsque les principales limitations au transfert sont dues à la diffusion homogène radiale dans la phase gazeuse. Ce milieu semble donc a priori plus favorable au transfert de matière homogène radial que le microcanal rectiligne et la microstructuration de l'écoulement en filets parallèles ne devrait pas apporter de gain.

Pour comparer les conversions obtenues dans le bloc microstructuré et le lit fixe en présence d'une réaction hétérogène, le modèle du film peut être appliqué au lit fixe. Pour une réaction hétérogène d'isomérisation irréversible $A \rightarrow B$ de constante cinétique k_s et une conductance de transfert k_d, la concentration adimensionnelle de mélange dans la phase gazeuse le long du lit fixe s'écrit :

$$C_{lit}^{+} = exp\left[\frac{Pe''_{ml}}{4}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{16\beta_{lit}}{Pe''^{2}_{ml}}}\right)z^{+}\right] \tag{4.9}$$

où le nombre de Damköhler pseudo-homogène β_{lit} est défini tel que :

$$\beta_{lit} = \frac{3}{2}\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon}\frac{k_d k_s}{(k_d + k_s)}\frac{d_g}{D_A} \tag{4.10}$$

où la conductance de transfert k_d peut être estimée par la relation (Villermaux, 1993b) :

$$Sh_c = \frac{k_d d_g}{D} = 2 + 1.8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \tag{4.11}$$

Afin de calculer la conversion dans le réacteur microstructuré équivalent, il suffit de s'intéresser à un canal individuel. Les résultats en microcanaux sont ici obtenus par le modèle bidimensionnel de transfert de matière en réacteur tubulaire présenté précédemment (Annexe C).

La Figure 4.3 présente les conversions obtenues dans un réacteur microstructuré ($d_c = 300$ μm) et dans le lit fixe équivalent ($d_g = 675$ μm) en fonction du nombre de Damköhler. Pour un nombre de Péclet égal à 30, donc sans influence de la diffusion axiale, les conversions sont égales dans les réacteurs. Cet accord est de plus indépendant du nombre de Damköhler. Des conversions tout aussi indiscernables sont calculées lorsque Pe_D vaut 1, donc lorsque la diffusion axiale prédomine.

Par conséquent, bien que le lit fixe soit le lieu d'une dispersion plus importante de la DTS et d'un meilleur transfert de matière homogène, les avantages et les inconvénients des singularités de l'écoulement semblent se compenser exactement. La microstructuration en filets parallèles n'apporte apparemment pas de gain significatif pour l'efficacité du réacteur.

Néanmoins, il est utile de préciser que le problème de la sélectivité n'est pas pris en compte ici. L'exemple de réactions consécutives illustre l'intérêt de l'écoulement en filets parallèles. En effet, ces réactions voient leur rendement chuter lorsque le réacteur contient

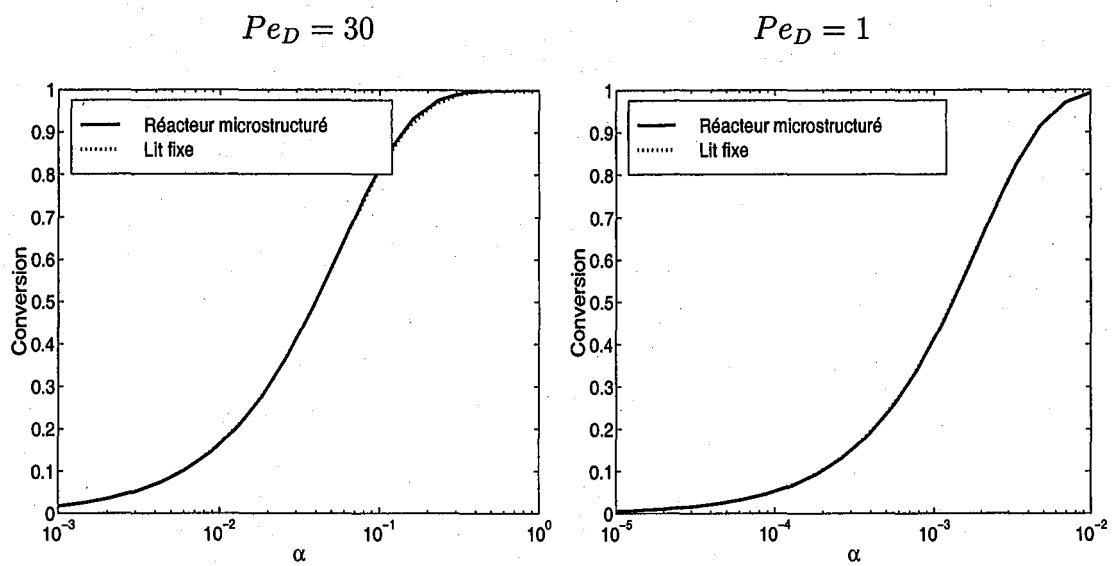


FIG. 4.3 – Evolution de la conversion obtenue dans un réacteur microstructuré (d_c= 300 μm) et dans le lit fixe équivalent (d_g=675 μm) en fonction du nombre de Damköhler hétérogène α dans un microcanal pour des nombres de Péclet égaux à 30 (gauche : Pe_D=30, τ=0.02 s) et à 1 (droite : Pe_D=1, τ=0.6 s). Les conversions des deux réacteurs sont quasiment indiscernables.

des points de mélange de fractions de fluides de conversions différentes. La microstructuration permet d'éviter ces points de mélange et d'atteindre de meilleures sélectivités (Wiessmeier et Hönicke, 1998).

4.1.5 Gain énergétique

Au vu des résultats précédents, il ressort que les singularités hydrodynamiques présentes dans le lit fixe induisent une perte de charge et une dispersion de la DTS plus élevées que celles du réacteur microstructuré, pourtant équivalent au sens du critère présenté par l'équation (4.3). Malgré ces écarts, les conversions calculées pour une réaction d'isomérisation sont indiscernables dans les deux réacteurs. La structuration de l'écoulement ne semble donc pas apporter de gain d'efficacité significatif dans un cas aussi général.

Néanmoins, les pertes de charge des réacteurs équivalents sont dans un rapport de l'ordre de 4 et un gain énergétique semble alors possible. Afin de quantifier la possibilité d'un tel gain dans les réacteurs microstructurés, notamment pour des réactions catalytiques hétérogènes, il est utile de comparer le flux d'énergie mécanique apportée au procédé $\dot{W}$ et le débit de produit quittant le procédé $\dot{P}$. Le Goff (1980) dénomme ce rapport SOCME (Specific Operating Cost in Mechanical Energy) [J/kg] et le définit de manière générale tel que :

$$SOCME = \frac{\dot{W}}{\dot{P}} = u_m^2 \frac{f}{2} \frac{1}{w_1} \frac{A}{\Omega} \frac{1}{\eta} \tag{4.12}$$

où u_m est la vitesse débitante, $\frac{f}{2}$ le facteur de frottement, $\frac{1}{w_1}$ un facteur de dilution par

des composés inertes, $\frac{A}{\Omega}$ un facteur de forme, rapport de la surface catalytique du réacteur sur la section passante du fluide et η l'efficacité du réacteur, c'est-à-dire la conversion.

Si on compare ce critère pour les réacteurs équivalents au sens de la relation (4.1) ayant mêmes volumes et alimentés par des débits égaux de composition identique, plusieurs simplifications permettent de calculer le rapport des SOCME. En effet, les débits, les volumes et les porosités des réacteurs étant égaux, les vitesses débitantes u_m sont égales. Les compositions identiques des alimentations impliquent l'égalité des facteurs de dilution $\frac{1}{w_1}$. Les surfaces spécifiques et les volumes étant égales, les facteurs $\frac{A}{\Omega}$ sont égaux. Enfin, nous avons vu que les conversions des réacteurs étaient indiscernables, les efficacités sont donc égales. Par conséquent, les rapport des SOCME se réécrit :

$$\frac{SOCME_{lit}}{SOCME_{micro}} = \frac{\left(\frac{f}{2}\right)_{lit}}{\left(\frac{f}{2}\right)_{micro}} \tag{4.13}$$

En calculant le facteur de frottement dans le lit fixe par le modèle de Kozeny-Carman et en négligeant les effets d'inertie, ce rapport devient égal au rapport des pertes de charge décrit par la relation (4.5). L'énergie mécanique dépensée dans le lit de sphères dures est donc près de 4 fois plus importante que dans le réacteur microstructuré équivalent. Ceci met en évidence le gain énergétique apporté par la microstructuration de l'écoulement puisque moins d'énergie est nécessaire pour atteindre un rendement équivalent.

4.2 Sûreté des réacteurs microstructurés

Les dimensions caractéristiques des réacteurs microstructurés sont également susceptibles d'apporter un gain concernant la sûreté des procédés par l'augmentation des transferts de matière et de chaleur. En effet, dans le cas de réactions exothermiques, les faibles dimensions peuvent favoriser l'évacuation de la chaleur vers la masse métallique qui constitue le réacteur et devraient ainsi prévenir la formation des points chauds et restreindre les risques d'emballement thermique. La réaction $H_2 - O_2$ a ainsi pu être mise en œuvre dans des microcanaux d'une centaine de microns de diamètre et maîtrisée thermiquement grâce à un bon échange de chaleur (Hagendorf et al., 1998 ; Janicke et al., 2000). Plus généralement, les réactions exothermiques rapides devraient être plus finement maîtrisées. Les paragraphes suivants détailleront les solutions offertes par les réacteurs microstructurés.

Pour des applications plus spécifiques, certaines réactions radicalaires en chaîne peuvent conduire à l'explosion du réacteur. Pour éviter cela, il est nécessaire de favoriser les réactions de terminaison du mécanisme, donc les collisions entre les molécules et les parois en augmentant l'effet de grille. Ainsi, Vlachos (1997) a montré que le temps d'induction de la réaction explosive $H_2 - O_2$ croît lorsque la dimension caractéristique du système devient micronique, empêchant même l'initiation de la réaction en chaîne. Bien que les dimensions caractéristiques nécessaires dans ce cas sont très faibles, l'effet de grille sera succinctement décrit.

4.2.1 Maîtrise des réactions exothermiques

L'étude du comportement thermique a montré que de forts coefficients d'échange convectif pouvaient être atteints dans les microcanaux. Cette capacité peut être avantageusement exploitée pour la mise en œuvre de réactions fortement exothermiques afin d'évacuer la chaleur produite en évitant la formation de points chauds dans le fluide réactionnel. Pour quantifier cette possibilité, il devient nécessaire de coupler le transfert de matière réactif et le bilan d'énergie dans un microcanal. Les paragraphes suivants cherchent donc à dimensionner les microcanaux de façon à maîtriser l'augmentation de température.

Pour une réaction homogène $A \rightarrow B$ d'ordre n et de constante cinétique k_v, les évolutions de la concentration C et de la température T, en fonction du temps de séjour t dans le microcanal, sont régies par les équations :

$$\frac{dC}{dt} + k_v C^n = 0 \tag{4.14}$$

$$\frac{dT}{dt} + \frac{2h}{\rho R C_p}(T - T_p) = -\frac{k_v C^n \Delta_r H}{\rho C_p} \tag{4.15}$$

où h est le coefficient d'échange convectif, ρ la masse volumique du fluide, R le rayon du microcanal, C_p la chaleur sensible du fluide, T_p la température uniforme de paroi et $\Delta_r H$ l'enthalpie de la réaction. La constante cinétique k_v sera supposée suivre la loi d'Arrhénius, qui s'écrit alors :

$$k_v = k_v^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \tag{4.16}$$

où k_v^0 est le facteur préexponentiel, E_a l'énergie d'activation, R_g la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

L'évolution de la température du fluide et de la concentration est alors une fonction du temps caractéristique de la réaction t_{reac}, du temps caractéristique de l'échange t_{ech}, de l'augmentation adiabatique de température à conversion totale ΔT_{ad} et de la température d'activation T_A, définis tels que (Villermaux, 1993b) :

$$t_{reac} = \frac{1}{k_v^0 \exp(-\frac{T_A}{T_p}) C_0^{n-1}}\ ,\quad t_{ech} = \frac{\rho R C_p}{2h}\ ,\quad \Delta T_{ad} = -\frac{\Delta_r H C_0}{\rho C_p} \quad \text{et} \quad T_A = \frac{E_a}{R_g} \tag{4.17}$$

Lorsque le temps caractéristique de la réaction t_{reac} est grand devant le temps de l'échange t_{ech}, la chaleur présente dans le fluide est évacuée vers la masse métallique plus rapidement qu'elle n'est produite par la réaction. Il n'y a donc pas de forte accumulation et l'augmentation de température du fluide est faible. Dans le cas contraire, la chaleur générée par la réaction s'accumule dans le fluide et des emballements thermiques peuvent se produire. Ces problèmes sont, d'une part, un risque pour la mise en œuvre de telles réactions dans des unités de production, et induisent, d'autre part, des erreurs lors de la détermination de paramètres cinétiques.

En structurant l'écoulement dans des microcanaux, on réduit non seulement le rayon caractéristique mais on augmente conjointement le coefficient d'échange, si bien que le temps d'échange diminue comme le carré du rayon. Ceci permet de se placer dans des conditions telles que l'échange de chaleur est aisé et donc de maîtriser l'augmentation de température. Pour mettre en évidence l'intérêt des réacteurs microstructurés pour un tel contrôle de la température, les résultats seront présentés pour des réactions de premier ordre.

Cas d'une énergie d'activation négligeable

Dans un premier temps, si on néglige l'influence de l'énergie d'activation ($E_a < 10^4$ J/mol), les paramètres qui régissent l'évolution de la température dans le canal pour une réaction de premier ordre sont :

$$t_{reac} = \frac{1}{k_v}\ ,\ \ t_{ech} = \frac{\rho R C_p}{2h} \ \text{ et } \ \Delta T_{ad} = -\frac{\Delta_r H C_0}{\rho C_p} \tag{4.18}$$

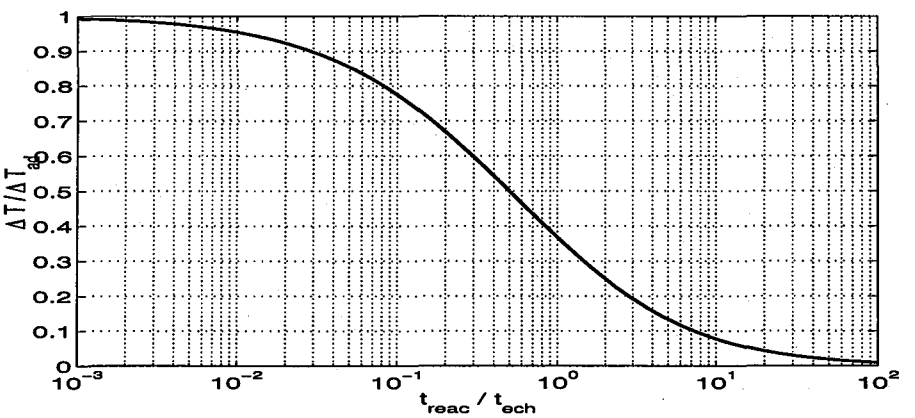


FIG. 4.4 – Augmentation maximale de température, normalisée par ΔT_{ad} en fonction du rapport du temps caractéristique de réaction sur le temps caractéristique de l'échange.

Il convient ici de signaler que le réacteur tubulaire considéré est, dans tous les cas, suffisamment long pour que la conversion puisse être considérée totale. La Figure 4.4 présente le rapport de l'augmentation effective de température ΔT, normalisée par l'augmentation adiabatique de température ΔT_{ad} en fonction du rapport du temps caractéristique de la réaction sur le temps caractéristique de l'échange de chaleur. On retrouve ici le résultat selon lequel t_{ech} doit être très petit devant t_{reac} afin de pouvoir négliger l'augmentation de température due à l'exothermicité de la réaction.

La Figure 4.5 présente, sous la forme d'un diagramme, le rayon caractéristique maximal requis pour éviter une augmentation de température inférieure à $\Delta T_{max} = 10$ K en fonction du temps caractéristique de la réaction et de l'augmentation adiabatique de température, avec les propriétés de l'azote à 300°C et 1 atm et un nombre de Nusselt constant $Nu_T = 3.66$. Pour un rayon caractéristique fixé, toutes les réactions correspondant à des points situés sous la courbe induisent des augmentations de température supérieures à 10 K.

Inversement, pour une dimension caractéristique fixée, tous les points du diagramme situés au-dessus de la courbe correspondent à des réactions qui induisent une augmentation de température inférieure à 10 K. Ainsi, une réaction correspondant à ΔT_{ad} = 100 K et t_{rea} = 0.01 s, induit une augmentation de température inférieure à 10 K dans un canal de rayon 100 μm mais supérieure à 10 K pour un rayon de 1 mm. En l'occurrence, le rayon maximal requis vaut 600 μm.

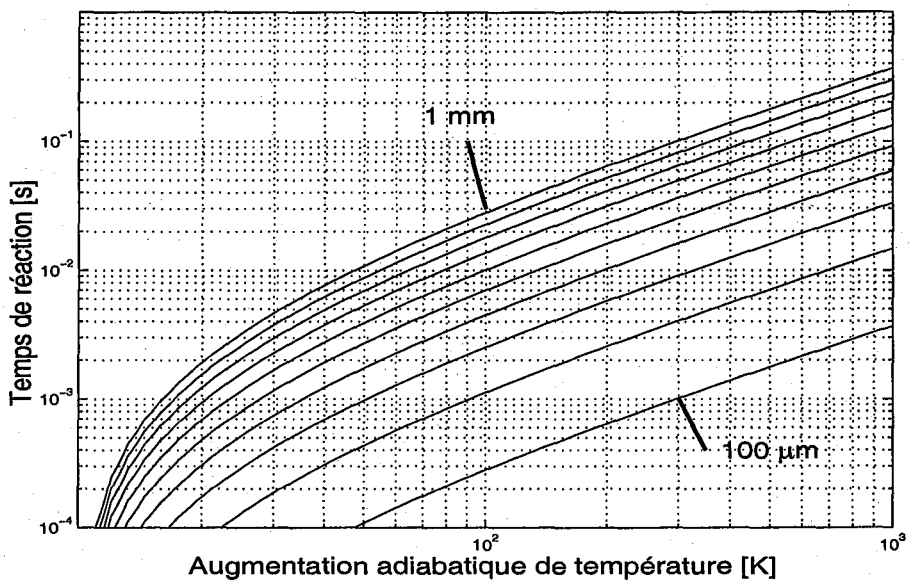


FIG. 4.5 – Lieu des rayons caractéristiques maximaux requis pour éviter une augmentation de température inférieure à ΔT_{max} = 10 K en fonction du temps caractéristique de la réaction pseudo-homogène de premier ordre et de l'augmentation adiabatique de température, avec les propriétés de l'azote à 300°C et 1 atm et un nombre de Nusselt constant Nu_T = 3.66. Pour un rayon fixé, chaque réaction correspondant à un point situé au-dessus de la courbe induit une augmentation inférieure à 10 K

Par exemple, dans le cas de l'oxydation de l'anhydride citraconique présentée au paragraphe 3.4.1, la constante cinétique pseudo-homogène à 300°C vaut 1.62 s^{-1}, d'où un temps caractéristique de 0.61 s. En alimentant un microcanal de diamètre 300 μm avec un mélange N_2/O_2/Anhydride (79.9/20/0.1), le temps caractéristique d'échange vaut 1.4 10^{-4} s. Ainsi, alors que l'augmentation adiabatique de température est de l'ordre de 60 K, les capacités d'échange du microcanal réduisent l'augmentation effective de température à moins de 0.5 K.

Ce diagramme met en évidence l'importance des réacteurs microstructurés pour l'étude et la mise en œuvre de réactions rapides et fortement exothermiques, donc situées en bas à droite du diagramme. Pour de telles réactions dans ce type de bloc monolithique isotherme, seules des dimensions submillimétriques permettent de maîtriser l'augmentation de température, et donc d'éviter simultanément les risques d'emballement thermique ou les réactions secondaires activées thermiquement.

Energies d'activation élevées

Lorsque l'énergie d'activation de la réaction ne peut plus être négligée, la constante cinétique varie avec la température le long du canal et les résultats précédents sont modifiés. Afin de visualiser les possibilités, il est donc nécessaire de prendre en compte le paramètre supplémentaire qui est la température d'activation. La Figure 4.6 présente l'augmentation maximale de température dans le canal, normalisée par l'augmentation adiabatique de température en fonction du rapport du temps de réaction sur le temps d'échange, pour différentes valeurs de la température d'activation.

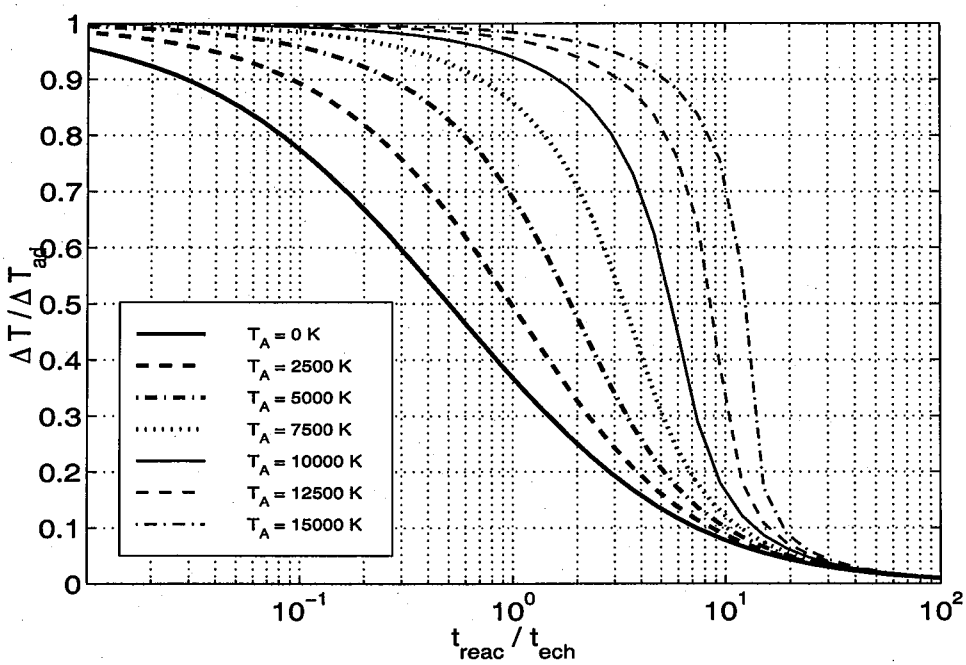


FIG. 4.6 – Augmentation maximale de température, normalisée par ΔT_{ad} en fonction du rapport du temps caractéristique de réaction sur le temps caractéristique de l'échange, pour des températures d'activation comprises entre 0 et 15000 K.

Les résultats présentent des variations semblables au cas sans énergie d'activation, mais les augmentations de température sont plus brutales. Ce comportement traduit le problème de l'emballement thermique.

Ainsi, une réaction correspondant à $\Delta T_{ad} = 100$ K et $t_{rea} = 0.01$ s et ayant une température d'activation de 10000 K, induit, dans un canal de rayon 600 μm, une augmentation de température supérieure à 30 K. L'augmentation ne valait que 10 K lorsque l'influence de l'énergie d'activation était négligée. Pour cette énergie d'activation, afin de restreindre l'augmentation de température à 10 K, il est nécessaire de travailler avec un rapport de temps caractéristiques de l'ordre de 15, au lieu de 7.23. Par conséquent, le rayon nécessaire pour ne pas dépasser 10 K vaut 430 μm.

Ces résultats, notamment ceux présentés sur la Figure 4.5, montrent l'intérêt des réacteurs microstructurés pour la mise en œuvre pratique de réactions rapides et fortement

exothermiques. Des dimensions submillimétriques sont alors indispensables pour respecter et maintenir des conditions opératoires optimales de température.

4.2.2 Effet de grille

Pour décrire qualitativement l'influence de l'effet de grille sur des mécanismes réactionnels contenant des réactions homogènes et hétérogènes, il est possible de considérer les temps caractéristiques de ce type de réactions. En les assimilant à des réactions de premier ordre, les temps de réaction homogène sont du type $\frac{1}{k_v}$ et sont donc indépendants de la dimension caractéristique alors que les temps hétérogènes prennent la forme $\frac{R}{k_s}$ et sont proportionnels à la dimension R.

Ainsi, lorsque le rayon d'un microcanal diminue, le temps homogène reste constant alors que le temps hétérogène diminue. L'efficacité des réactions hétérogènes devient relativement plus importante que les réactions homogènes : les fréquences de collision avec les parois sont plus élevées, si bien que les réactions de terminaison avec un intermédiaire de choc sont favorisées. Du point de vue de la sûreté des procédés, cet effet de grille permet de contenir de telles réactions en chaîne.

Cependant, d'un point de vue plus fondamental, cet effet peut aussi avoir une incidence sur des mécanismes réactionnels, qui présentent des réactions compétitives homogènes et hétérogènes. L'effet de grille est alors susceptible d'influencer positivement ou négativement la sélectivité des réactions mais des études au cas par cas sont nécessaires.

4.3 Miniaturisation par intensification des transferts

D'un point de vue pratique, l'utilisation des réacteurs microstructurés en Génie des Procédés en tant qu'unité de production paraît particulièrement adaptée au développement d'applications embarquées. Grâce à un encombrement et un poids réduits, la miniaturisation devient alors l'idée centrale pour des applications comme les systèmes de climatisation, de chauffage ou de traitement d'effluents gazeux, ainsi que pour les moyens de transport par le développement de moteurs hybrides (Tonkovitch et al., 1999). Cette réduction de l'encombrement, à production égale, fait appel à la notion d'intensification des transferts, permettant par exemple d'échanger des puissances thermiques équivalentes dans des volumes restreints (Stankiewicz et Moulijn, 2000).

Cependant, la miniaturisation n'est qu'un aspect de l'intensification des procédés. En outre, la miniaturisation en vue d'une production industrielle va à l'encontre des habitudes de dimensionnement, généralement régies par des économies d'échelle, donc des installations de grande taille. En effet, le coût d'une installation varie empiriquement comme sa taille à une puissance de l'ordre de 0.7 (Benson et Ponton, 1993 ; Oroskar, 2000). Le surcoût d'une miniaturisation ou d'une microstructuration à l'échelle industrielle doit donc être compensé par un gain lié à l'augmentation des transferts en offrant de nouvelles voies de synthèse ou en rendant accessibles des conditions opératoires inabordables dans des réacteurs macroscopiques.

La fluoration directe des aromatiques est un exemple pertinent du type d'avancée que ces réacteurs doivent permettre pour être efficacement intégrés dans des productions

industrielles. En effet, en combinant de bons transferts de matière et de chaleur, la fluoration fortement exothermique des aromatiques peut être effectuée en une seule étape sans emballement ni explosion du réacteur (Hessel et al., 1999; Jähnisch et al., 2000). Ceci permet de réduire le nombre d'étapes du procédé, donc les coûts de séparation et de traitement des produits secondaires. De la même manière, Bayer et al. (1999) ont montré comment le remplacement d'un mélangeur statique par un micromélangeur dans un procédé de polymérisation permet d'éviter la formation des chaînes de fort poids moléculaire, et donc le bouchage du réacteur.

Bien que les possibilités de miniaturisation offertes par les réacteurs microstructurés n'apparaissent pas comme une fin en soi pour leur utilisation en Génie des Procédés, l'étude de ce problème devrait mettre en évidence les possibilités d'intensification des transferts et, par conséquent, les principaux cas de figure où les faibles dimensions caractéristiques apportent un avantage significatif. Les paragraphes suivants présentent donc une démarche générale de miniaturisation, c'est-à-dire une réduction quantitative du volume de l'installation. Le critère est alors la réduction du volume du procédé, à efficacité et production constantes. La description de cette démarche dans le cas des transferts de chaleur et de matière devra également permettre de déduire des stratégies de miniaturisation pour le développement de procédés embarqués.

4.3.1 Efficacité et nombre d'unités de transfert

Pour mener à bien cette miniaturisation à efficacité et production constantes, il convient de définir l'efficacité lorsque des transferts de chaleur ou de matière, avec ou sans réaction sont impliqués. Les paramètres influençant cette efficacité doivent également être mis en évidence.

Type de transfert	Efficacité η	Expression	NUT_i
Echange thermique laminaire	$\frac{T_{in}-T_{out}}{T_{in}-T_p}$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{ther})$	$\frac{\lambda Nu_T L_c}{\rho u_m C_p R^2}$
Réaction hétérogène			
diffusion homogène limitante	$1 - \frac{C}{C_0}$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{diff})$	$\frac{2k_d L_c}{u_m R}$
vitesse de réaction limitante	$1 - \frac{C}{C_0}$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{rea})$	$\frac{2k_s L_c}{u_m R}$
Réaction homogène			
diffusion homogène limitante	$1 - \frac{C}{C_0}$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{diff})$	$\frac{2k_d L_c}{u_m R}$
vitesse de réaction limitante	$1 - \frac{C}{C_0}$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{rea})$	$\frac{k_v L_c}{u_m}$

TAB. 4.1 – Description de l'efficacité, du nombre d'unités de transfert et de la relation qui les lie, pour différents types d'opération.

Le Tableau 4.1 présente les différents cas de figure qui seront considérés ici. Dans chaque cas, les transferts ont lieu dans un réacteur tubulaire de rayon R et de longueur L_c. Les expressions de l'efficacité et des paramètres dont elle dépend y sont indiquées et sont décrits plus précisément ci-dessous.

Tout d'abord, l'étude du comportement thermique des microréacteurs a mis en évidence l'isothermicité du bloc métallique (paragraphe 2.2). Pour la miniaturisation d'un tel bloc, il est donc possible de ne considérer qu'un canal, dans lequel s'écoule un fluide échangeant de la chaleur avec la paroi à température constante T_p. Les températures d'entrée et de sortie du fluide sont respectivement T_{in} et T_{out}. L'efficacité de l'échange est alors le rapport de la chaleur échangée par le fluide $\dot{m}C_p(T_{in} - T_{out})$ sur le maximum de chaleur échangeable $\dot{m}C_p(T_{in} - T_p)$. L'expression reportée dans le Tableau 4.1 s'obtient en négligeant les variations du débit $\dot{m}$ et de la chaleur sensible C_p. L'efficacité s'exprime alors aisément en fonction du nombre d'unités de transfert thermique NUT_{ther}, donc en fonction des propriétés du fluide, du canal et de l'échange. La signification du NUT_{ther} et son rôle dans la miniaturisation seront détaillés au paragraphe 4.3.2. Il convient ici de relier cette expression de NUT_{ther} à celle, plus générale, présentée dans l'équation (2.18). Il s'agit ici du cas particulier d'une conduite cylindrique avec un échange à température constante. La mise en œuvre pratique de cette méthode de miniaturisation d'un bloc thermique est détaillée en Annexe D.

Lorsque des réactions homogènes ou hétérogènes de premier ordre sont impliquées, l'efficacité correspond à la conversion et dépend fortement des conditions opératoires. En effet, en raison de la compétition entre transfert de matière par diffusion et réaction, le nombre d'unités de transfert global est fonction du phénomène physique limitant. Ce nombre d'unités de transfert global s'écrit (Engasser et Horvath, 1974) :

$$\frac{1}{NUT} = \frac{1}{NUT_{diff}} + \frac{1}{NUT_{rea}} \tag{4.19}$$

Lorsque la diffusion est limitante, le nombre d'unités de transfert par réaction est très grand, si bien que NUT est égal à NUT_{diff}. Inversement, lorsque la vitesse de réaction est limitante, NUT est égal à NUT_{rea}.

Pour simplifier les raisonnements et conserver l'aspect généraliste de la démarche de miniaturisation, les expressions des efficacités sont obtenues en négligeant les phénomènes axiaux de diffusion et de dispersion. Dans le cas des réactions hétérogènes, la variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Damköhler est aussi négligée. Un exemple complet, qui tient compte de ces effets est néanmoins présenté en Annexe D.

4.3.2 Temps caractéristique d'opération

L'efficacité des différents types de transfert présentés ci-dessus peut, en première approximation, s'exprimer simplement en fonction d'un nombre d'unités de transfert thermique NUT_{ther}, diffusif NUT_{diff} ou réactionnel NUT_{rea} selon les phénomènes prédominants. Dans chaque cas, ce nombre d'unités de transfert décrit le rapport du temps de passage $\tau = \frac{L}{u_m}$ à travers le canal sur un temps caractéristique d'opération τ_{op}, tel que :

$$NUT = \frac{\tau}{\tau_{op}} \tag{4.20}$$

Ce temps caractéristique d'opération est soit un temps d'échange thermique, soit un temps de transfert par diffusion, soit un temps caractéristique de la réaction. Le Tableau 4.2 présente les temps caractéristiques d'opération impliqués dans les cas de figure

considérés ici, ainsi que leur variation en fonction de la dimension caractéristique des canaux R.

Type de transfert	Temps caractéristique d'opération τ_{op}	Dépendance par rapport à R
Echange thermique laminaire	$\frac{\rho C_p R^2}{\lambda Nu_T}$	$\sim R^2$
Réaction hétérogène		
diffusion homogène limitante	$\frac{R^2}{ShD}$	$\sim R^2$
vitesse de réaction limitante	$\frac{R}{2k_s}$	$\sim R$
Réaction homogène		
diffusion homogène limitante	$\frac{R^2}{ShD}$	$\sim R^2$
vitesse de réaction limitante	$\frac{1}{k_v}$	cste

TAB. 4.2 – Description du temps caractéristique d'opération τ_{op} et de sa variation en fonction du rayon R pour les différents types de transfert.

La variation du temps caractéristique d'opération en fonction de R est très différente selon les phénomènes impliqués. Ainsi, il varie comme le carré du rayon pour l'échange de chaleur à nombre de Nusselt constant, ainsi que pour des réactions limitées par le transfert par diffusion. Par contre, dans le cas d'une réaction hétérogène dont l'efficacité est limitée par la vitesse de la réaction, le temps caractéristique est proportionnel à R. Enfin, le temps d'opération est indépendant de la dimension caractéristique pour une réaction homogène sans limitation diffusionnelle.

Par conséquent, au cours de la miniaturisation, si on veut conserver l'efficacité, il est nécessaire de conserver le nombre d'unités de transfert, donc de modifier simultanément τ et τ_{op}. On peut donc s'attendre à ce que la miniaturisation soit menée de manière différente selon le phénomène prédominant.

4.3.3 Intensification locale et intensification globale

Bien que l'intensification des procédés ne soit pas à proprement parler le sujet de la présente étude, il semble utile ici d'introduire cette notion, puisqu'elle est, par définition, fortement liée à l'idée de miniaturisation. En effet, la notion d'intensification des procédés a été définie par Ramshaw (1995) comme une stratégie de dimensionnement en vue de la réduction quantitative du volume global d'une installation à production égale (Stankiewicz et Moulijn, 2000).

Néanmoins, nous proposons d'introduire ici une nuance entre l'intensification globale et l'intensification locale d'un procédé. Pour mettre en évidence cette distinction, le transfert de chaleur à température de paroi constante dans un canal est un exemple pertinent. Le temps caractéristique de cette opération s'écrit :

$$\tau_{op} = \frac{\rho C_p R}{2h} = \frac{\rho C_p R^2}{\lambda Nu_T} \tag{4.21}$$

L'intensification globale consiste à réduire la dimension caractéristique du microcanal. Pour un échange à température constante en écoulement laminaire dans des canaux cylindriques rectilignes, le nombre de Nusselt établi Nu_T est égal à 3.66 et est indépendant de la dimension caractéristique. La réduction du diamètre des canaux implique alors simultanément une augmentation de la surface spécifique d'échange et du coefficient d'échange, ces deux propriétés variant comme l'inverse du rayon R. Il est donc possible d'échanger la même puissance thermique dans un volume plus petit, sans modifier la qualité de l'échange, c'est-à-dire le nombre de Nusselt. L'intensification est globale car le volume nécessaire est plus petit, mais non locale, car le nombre de Nusselt est invariant.

Par opposition, l'intensification locale cherche à augmenter les nombres de Nusselt moyens. Pour cela, la force motrice du transfert doit être localement augmentée, via la réduction des limitations au transfert, par la fabrication d'une géométrie appropriée. Ainsi, dans le cas de l'échange thermique d'un gaz s'écoulant dans une structure métallique, les principales limitations au transfert de chaleur résident dans le transfert conductif dans la phase gazeuse (cf. paragraphe 2.2.1). Pour mettre en œuvre une intensification locale du transfert, la géométrie doit permettre de briser ces résistances en amenant le fluide s'écoulant au centre des canaux, en contact direct avec la paroi. Des géométries adaptées ont été proposées, où la structuration de l'écoulement est telle que des points de mélange thermique sont présents dans l'échangeur (Luo et al., 1999 ; Brandtner et al., 2001). Les profils de température et les nombres de Nusselt n'ont alors pas le temps de s'établir et la valeur du coefficient d'échange moyenné sur le volume du réacteur est supérieure à celle d'un échange à température constante. L'intensification est alors locale car il est possible dans ce cas d'augmenter la puissance thermique échangée sans réduire les dimensions caractéristiques du système.

Les stratégies d'intensification locale sont très différentes selon les phénomènes impliqués car elles peuvent présenter des inconvénients, par exemple pour le transfert de matière lorsque des réactions consécutives sont limitées par la diffusion. Nous ne traiterons donc ici que le problème de l'intensification globale. Les coefficients d'échange de matière, comme de chaleur prennent donc ici les valeurs décrites dans les chapitres 2 et 3.

4.3.4 Moyens de miniaturisation

Pour conserver l'aspect généraliste de cette démarche, la miniaturisation des différents types de transfert considérés ici, se basera sur l'efficacité obtenue dans un canal initial traversé par un débit Q_{tot}, fournissant l'efficacité η. Dans chaque cas, l'évolution du nombre de microcanaux N_c, de leur longueur L_c, du volume total de l'installation V, de sa section droite S et de la perte de charge ΔP seront décrits en fonction du rayon R des microcanaux.

Temps d'opération indépendant de R

Le Tableau 4.2 montre que le temps caractéristique de l'opération est indépendant du rayon R pour une réaction homogène limitée par la vitesse de réaction. Afin de conserver l'efficacité, il est nécessaire de travailler avec le même nombre d'unités de transfert, donc la miniaturisation doit conserver le temps de passage τ.

A efficacité constante, la production est maintenue constante en traitant le même débit Q_{tot} qui peut être relié au nombre de canaux N_c, à leur rayon R et à la vitesse débitante dans chaque canal u_m, tel que :

$$Q_{tot} = N_c \pi R^2 u_m \tag{4.22}$$

De la même manière, le temps de passage τ s'écrit :

$$\tau = \frac{L_c}{u_m} = \frac{\pi N_c L_c R^2}{Q_{tot}} \tag{4.23}$$

ce qui implique, pour un temps de passage constant, un produit $N_c L_c R^2$ constant. Or, le volume du réacteur varie comme le volume des canaux, donc :

$$V \sim N_c L_c R^2 = cste \tag{4.24}$$

Il est donc impossible de réduire le volume global du procédé lorsque le temps caractéristique de l'opération est indépendant du rayon des canaux R.

Temps d'opération variant comme R

Pour les réactions hétérogènes limitées par la vitesse de réaction, le temps caractéristique d'opération varie comme le rayon des canaux. Afin de conserver le nombre d'unités de transfert, le temps de passage doit donc également varier comme le rayon R. Dans ce cas, la miniaturisation doit conserver le produit $N_c L_c R$. Par conséquent, le volume global de l'installation varie comme le rayon et la miniaturisation est possible.

Temps d'opération variant comme R^2

Pour des réactions homogènes et hétérogènes limitées par la diffusion, ainsi que pour l'échange de chaleur par convection forcée, le temps caractéristique de l'opération varie comme le carré du rayon R. Le temps de passage doit donc également varier comme R^2. La miniaturisation doit alors conserver le produit $N_c L_c$. Dans ce cas, le volume varie comme R^2 et une réduction très importante peut être atteinte sans nécessiter de dimensions caractéristiques trop faibles.

4.3.5 Synthèse des différents cas de figure

Pour résumer les différents cas traités, lorsque le temps caractéristique d'opération varie comme R^m ($m = 0;1;2$), la miniaturisation à efficacité constante doit conserver le produit $N_c L_c R^{2-m}$, ce qui implique une variation du volume global comme R^m. La miniaturisation n'est possible que pour des valeurs de m strictement positives. Un degré de liberté supplémentaire permet encore d'ajuster le nombre de canaux et leur longueur, donc la géométrie générale du système. Pour cela, une étude de la DTS pourrait être un critère de choix, mais de façon plus pratique, le calcul de la perte de charge permet de fixer plus précisément ces grandeurs. Ainsi, le Tableau 4.3 présente, pour les différents cas de figure étudiés, l'évolution du nombre de canaux N_c, de leur longueur L_c, de la section

τ_{op}	τ	V	N_c	L_c	S	ΔP
cst	cst	cst	cst	$\sim \frac{1}{R^2}$	$\sim R^2$	$\sim \frac{1}{R^6}$
			$\sim \frac{1}{R^2}$	cste	cste	$\sim \frac{1}{R^2}$
			$\sim \frac{1}{R^3}$	R	$\sim \frac{1}{R}$	cste
$\sim R$	$\sim R$	$\sim R$	cst	$\sim \frac{1}{R}$	$\sim R^2$	$\sim \frac{1}{R^5}$
			$\sim \frac{1}{R}$	cste	$\sim R$	$\sim \frac{1}{R^3}$
			$\sim \frac{1}{R^2}$	$\sim R$	cste	$\sim \frac{1}{R^2}$
			$\sim \frac{1}{R^{5/2}}$	$\sim R^{3/2}$	$\sim \frac{1}{R^{1/2}}$	cste
$\sim R^2$	$\sim R^2$	$\sim R^2$	cst	cste	$\sim R^2$	$\sim \frac{1}{R^4}$
			$\sim \frac{1}{R^2}$	$\sim R^2$	cste	cste

TAB. 4.3 – Evolution du nombre de canaux N_c, de leur longueur L_c, de la section droite du bloc S, de la perte de charge ΔP et du volume du bloc V en fonction du rayon des canaux R lorsque l'une ou l'autre de ces propriétés est maintenue constante, pour des temps caractéristiques d'opération τ_{op} indépendants de R ou variant comme R et R^2.

droite du bloc S, de la perte de charge ΔP et du volume du bloc V en fonction du rayon des canaux R lorsque l'une ou l'autre de ces propriétés est maintenue constante.

Opération surfacique ou volumique

Les résultats présentés dans le Tableau 4.3 montrent qu'une intensification ne peut être réalisée que pour des types d'opération faisant intervenir des phénomènes de surface ou des transferts par conduction et diffusion, ces deux derniers cas étant les plus adaptés. En effet, la réduction de la dimension caractéristique par un facteur 10 induit alors une miniaturisation d'un facteur 100. Les problèmes de dispersion axiale n'ayant pas été pris en compte ici, le facteur de miniaturisation réel peut être inférieur à 100. Néanmoins, ces types d'opération bénéficient directement des fortes surfaces spécifiques des réacteurs microstructurés.

A contrario, pour des réactions homogènes, l'intensification globale d'un procédé ne permet pas de réduire son volume. Cela signifie que la miniaturisation par intensification doit alors être réalisée par intensification locale en modifiant la vitesse de la réaction par un effet de température, de pression ou de composition. Néanmoins, les réacteurs microstructurés conservent un intérêt pour ces réactions. En effet, lorsqu'un effet thermique ou des effets de mélange, dont les temps varient en R^2, introduisent des limitations, la microstructuration permet de s'en affranchir en améliorant l'efficacité de ces effets et donc en découplant les transferts. La sélectivité d'un processus homogène peut donc s'en trouver améliorée.

Nombre de microcanaux

Le Tableau 4.3 met aussi en évidence le fait qu'il est indispensable de multiplier le nombre de microcanaux parallèles. Dans le cas contraire, c'est-à-dire en conservant le nombre de canaux, quel que soit le type d'opération, l'augmentation de la perte de charge en $\frac{1}{R^{(6-m)}}$ devient trop importante pour que la miniaturisation soit effective en pratique. Par contre, si le nombre de microcanaux est augmenté, il est possible de restreindre l'augmentation de la perte de charge.

Il ressort ainsi que la miniaturisation à efficacité et production constantes ne s'accompagne pas systématiquement d'une augmentation de la perte de charge. Celle-ci peut même être maintenue constante si le nombre de microcanaux augmente comme $\frac{1}{R^{(3-m/2)}}$. L'augmentation importante du nombre de microcanaux peut devenir un frein à l'utilisation de ces réacteurs si une distribution uniforme du fluide est indispensable. Ce point sera précisé au paragraphe 4.4. D'autre part, pour assurer la distribution du fluide, le volume du système de distribution devrait aussi être considéré lors de la miniaturisation d'une installation. Les différentes géométries possibles ne permettent pas d'inclure ce point dans la quantification du volume de l'installation. Il convient néanmoins de noter que ce volume est susceptible de prendre une part importante lorsque le nombre de canaux devient très grand.

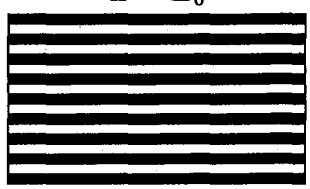
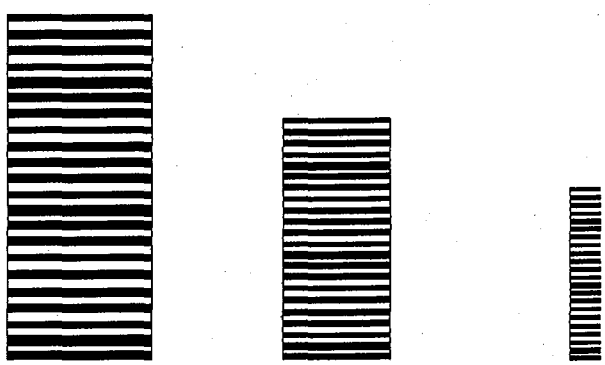
Miniaturisation à perte de charge constante

Pour tous les phénomènes considérés ici, la miniaturisation à perte de charge constante induit une diminution de la longueur de l'installation, mais une augmentation ou une conservation de la section droite. Le Tableau 4.4 présente l'évolution de la forme géométrique d'un bloc structuré suite à la réduction du diamètre des canaux, à efficacité et perte de charge constantes en fonction du type de transfert impliqué. Pour des phénomènes conductifs ou diffusionnels limitants, la forme de l'installation tend vers une sorte de galette microperforée. Si une diminution de la perte de charge est souhaitée, la section droite du bloc devient très grande et la distribution du fluide peut être très mauvaise. De nouvelles géométries du système de distribution sont alors nécessaires. Ce point sera abordé au paragraphe 4.4.

Découplage des phénomènes de transfert

La comparaison de ces différentes opérations met en évidence l'importance de la dimension caractéristique lorsque plusieurs phénomènes de transfert interviennent simultanément sur l'efficacité d'une opération. En réduisant cette dimension, on améliore l'efficacité du mélange par diffusion et de l'échange de chaleur d'un facteur plus important que l'efficacité des réactions hétérogènes, elle-mêmes favorisées par rapport aux réactions homogènes.

En supposant que les efficacités de ces opérations simultanées puissent être exprimées par des relations simples comme celles présentées dans le Tableau 4.1, il est clair que la microstructuration permet de s'affranchir des limitations dues au mélange et au transfert thermique. Il est donc possible de se focaliser sur les effets de réaction.

Forme initiale		
$N_c = 100$		
$R = R_0$		
$S = S_0$		
$L = L_0$		
		
Forme après réduction du diamètre des canaux		
$\tau_{op} \sim R^0$	$\tau_{op} \sim R$	$\tau_{op} \sim R^2$
$N_c = 800$	$N_c = 560$	$N_c = 400$
$R = \frac{R_0}{2}$	$R = \frac{R_0}{2}$	$R = \frac{R_0}{2}$
$S = 2S_0$	$S = \sqrt{2}S_0$	$S = S_0$
$L = \frac{L_0}{2}$	$L = \frac{L_0}{2\sqrt{2}}$	$L = \frac{L_0}{4}$
		

TAB. 4.4 – Evolution de la forme géométrique d'un bloc structuré suite à la réduction du diamètre des canaux, à efficacité et perte de charge constante en fonction du type de transfert impliqué.

En pratique, d'autres couplages peuvent intervenir, notamment dans le cas des réactions hétérogènes, pour lesquelles la limitation au transfert dépend elle-même de la dimension caractéristique : pour des rayons importants, le transfert est limité par la diffusion alors que c'est la réaction qui finit par imposer sa vitesse aux faibles dimensions. Le temps caractéristique d'opération varie donc aussi en fonction de R. La miniaturisation d'une telle opération doit donc tenir compte de cette transition. Ce cas particulier est traité en Annexe D.

Elargissement à d'autres cas de figure

Enfin, l'intérêt de la démarche générale présentée ici réside dans le fait qu'elle ne se restreint pas aux phénomènes en phase gazeuse. Les comportements observés peuvent être étendus à d'autres phénomènes physico-chimiques tels que leur efficacité peut s'exprimer en fonction d'un nombre d'unités de transfert. Citons notamment les réactions gaz-liquide, le mélange dans les réactions de polymérisation ou de précipitation et les séparations liquide-liquide (Bayer et al., 1999 ; Hessel et al., 1999 ; Jähnisch et al., 2000 ; Burns et Ramshaw, 1999).

4.4 Proposition d'une méthodologie de dimensionnement et de choix

Pour le dimensionnement pratique des réacteurs microstructurés, que ce soit en vue d'une production industrielle ou d'études de laboratoire, les différents aspects hydrodynamiques, thermiques ou réactionnels abordés dans cette étude, doivent successivement être pris en compte. Les paragraphes suivants se proposent de retracer les étapes successives d'un tel dimensionnement, depuis les dimensions d'un microcanal jusqu'au montage en parallèle de plusieurs centaines d'entre eux.

La démarche décrite ici ne considère que des réactions en phase gazeuse, mais des démarches semblables peuvent être envisagées pour des systèmes en phase liquide ou diphasiques. De plus, on ne considérera ici qu'une seule réaction hétérogène. En pratique, le problème du couplage et de l'intégration thermique de plusieurs opérations unitaires nécessite une modification de la méthode.

Enfin, en plus d'être une démarche pratique de dimensionnement, cette méthodologie peut être considérée comme une base pour juger de l'intérêt des réacteurs microstructurés pour l'application potentielle d'un procédé particulier.

Etape 1 - Dimensionnement du diamètre hydraulique d'un microcanal D_H

Dans un premier temps, le dimensionnement s'intéresse à l'unité élémentaire du réacteur microstructuré : le microcanal. Son diamètre hydraulique D_H est borné en se basant sur des considérations liées au transfert de matière, de chaleur et à la réaction.

Pour la mise en œuvre de réactions hétérogènes, une borne supérieure de la dimension caractéristique requise est fixée pour réduire les limitations diffusionnelles homogènes

radiales grâce au nombre de Damköhler hétérogène α, qui compare le temps de la réaction hétérogène et le temps de la diffusion radiale (cf. paragraphe 3.3). L'ensemble des paramètres utiles au dimensionnement sont rassemblés dans le Tableau 4.5. Cette borne supérieure est aussi influencée par l'exothermicité de la réaction : l'augmentation maximale de température dans un canal est en effet fonction du nombre de Nusselt Nu, du temps caractéristique d'échange τ_{ech}, du temps de la réaction τ_{reac} ainsi que de l'augmentation adiabatique de température ΔT_{ad} (cf. paragraphe 4.2.1).

La borne inférieure du diamètre peut être fixée soit pour maintenir le système en régime de fluide continu (Nombre de Knudsen $Kn < 0.01$), soit en raison de la méthode de fabrication ou du dépôt ultérieur d'un catalyseur. En ce qui concerne le catalyseur, nous supposons ici qu'il est uniquement présent sur les parois des canaux et non dans le système de distribution.

Si ces différents critères fournissent un encadrement du diamètre hydraulique, il semble a priori judicieux de retenir la borne supérieure. Celle-ci occasionnera moins de difficultés techniques pour la fabrication et une perte de charge plus faible. Néanmoins, une perte de charge trop faible peut induire des problèmes de maldistribution du fluide, qui seront quantifiés au cours de l'étape 5. Un dimensionnement itératif devient alors nécessaire.

Considérons l'exemple d'une réaction catalytique hétérogène, opérée à 600 K et 1 bar, de constante cinétique $k_s = 0.02$ m/s, d'augmentation adiabatique de température $\Delta T_{ad} = 120$ K et dont le réactif présente une diffusivité moléculaire de 4.10^{-5} m^2/s. Pour cette température et cette pression, le libre parcours moyen est tel que des rayons supérieurs à 14 μm permettent de s'affranchir des effets de raréfaction. Pour restreindre les limitations diffusionnelles, on choisit de se placer dans des conditions telles que $\alpha < 0.1$, ce qui implique un rayon inférieur à 200 μm. Le temps de réaction vaut alors 5.10^{-3} s. Sur le diagramme 4.5, le point correspondant est situé au-dessus de la courbe 200 μm et l'augmentation effective de température sera donc inférieure à 10 K. Un rayon caractéristique de 200 μm est donc retenu pour la suite du dimensionnement.

Etape 2 - Dimensionnement de la longueur d'un microcanal L_c et de la vitesse débitante u_m

Le diamètre hydraulique D_H du microcanal étant fixé, sa longueur reste à être déterminée. Celle-ci ne peut être découplée du temps de passage dans le microcanal τ, donc de la vitesse débitante u_m. Le temps de passage doit être égal à plusieurs temps caractéristiques de la décroissance de concentration, qui est fonction des temps de réaction τ_{surf}, de diffusion τ_{diff} et d'effacement de la diffusion τ_{eff} (Villermaux, 1971). Or le temps d'effacement de la diffusion dépend de u_m, ce qui ne permet donc pas encore de déterminer le temps de passage.

L'étude de la distribution des temps de séjour dans un microcanal (cf. paragraphe 1.5.2) a montré que la dispersion de la DTS présente un minimum en fonction de la vitesse débitante. Ce minimum est atteint lorsque le nombre de Péclet diffusif radial est égal à 14. En se plaçant dans ces conditions, non seulement on améliore la DTS, mais on se débarrasse aussi de l'influence de la diffusion axiale, qui requiert des longueurs de canaux supplémentaires sans gain de production mais avec une perte de charge inutile. Le temps de passage peut donc être déterminé, ainsi que la longueur du canal.

Les dimensions du canal étant fixées, il est possible d'y calculer la perte de charge. Si celle-ci s'avère trop élevée, la longueur L_c et la vitesse u_m doivent être réduites au détriment de la DTS ou de la diffusion axiale.

Dans le cas de l'exemple, travailler avec un nombre de Péclet Pe_D égal à 14 implique une vitesse débitante de 1.4 m/s. Le temps de la décroissance de concentration est de l'ordre du temps de réaction, car la diffusion axiale est négligeable et le nombre de Damköhler α réduit les limitations diffusionnelles radiales. On choisit alors de travailler avec un temps de passage égal à 3 temps de réaction, soit $\tau = 1.5\ 10^{-2}$ s. La longueur de canal nécessaire est donc 2.1 cm. Par la relation de Poiseuille avec une viscosité de 2.9 10^{-5} Pa.s (N_2, 600 K, 1 bar), la perte de charge dans le canal vaut 168 Pa.

Etape 3 - Dimensionnement des parois entre canaux

L'épaisseur des parois entre les canaux où se produit la réaction et ceux où s'écoule le fluide caloporteur peut être déterminée en considérant le comportement thermique du réacteur, aussi bien pour des applications stationnaires que transitoires.

En régime permanent, il faut tenir compte de la conduction longitudinale de chaleur dans les parois par l'intermédiaire du paramètre Λ et du nombre d'unités de transfert NUT (cf. paragraphe 2.2). Pour des applications en régime transitoire, le temps caractéristique de la dynamique thermique τ_{dyn} doit aussi être pris en compte (cf. paragraphe 2.4).

La précision de la méthode de fabrication fixe de nouveau les limites inférieures de l'épaisseur des parois, alors que la dynamique thermique fixe les limites supérieures.

Etape 4 - Dimensionnement du nombre de microcanaux N_c

Les dimensions des canaux et les vitesses débitantes ayant été fixées, le débit par canal est connu. Le nombre total de microcanaux doit alors être déterminé.

Pour des applications en production, le nombre total de canaux est déterminé par le débit de production souhaité. Pour des applications de laboratoire, notamment pour des mesures cinétiques, un trop grand nombre de canaux rend l'exploitation plus difficile et le nombre de canaux ne peut pas être fixé sans que la géométrie des distributeurs ait été envisagée.

Etape 5 - Dimensionnement des systèmes de distribution

Lorsque le nombre total de canaux N_c est fixé, leur disposition doit être choisie afin d'assurer une distribution uniforme du fluide entre les canaux.

Pour des applications en régime permanent, les réacteurs multiplatulaires de cette étude ont montré qu'ils permettaient de maîtriser la distribution du fluide, que celle-ci soit uniforme ou optimalement non-uniforme. Ce type de systèmes, c'est-à-dire le nombre de canaux par plaque et le nombre de plaques, peut être directement dimensionné grâce aux résultats du premier chapitre en fonction des différents paramètres géométriques (cf. paragraphe 1.3.5).

Pour des applications en régime transitoire, surtout si des fréquences de commutation élevées sont requises, la géométrie multiplatulaire du distributeur peut être limitante car elle induit une forte dispersion de la DTS et des décalages de temps entre les signaux

à l'entrée des canaux. Des distributeurs en arbre, par dichotomies successives du flux principal, paraissent alors plus appropriés car ils ne créent pas de décalages de temps.

Si le nombre de canaux est très élevé, ce qui ressort de l'étude de la miniaturisation, il sera nécessaire de les répartir entre plusieurs microréacteurs, eux-mêmes alimentés en parallèle. Les systèmes de distribution à l'intérieur d'un bloc et entre les blocs ne seront pas régis par les mêmes lois. En effet, l'écoulement sera probablement laminaire dans chacun des blocs comme c'est le cas dans cette étude, mais turbulent dans les systèmes de distribution entre les blocs. Afin de dimensionner un tel système de distribution multi-échelle, sans avoir à le considérer dans son ensemble, des lois de changement d'échelles deviennent nécessaires.

L'étude hydrodynamique a montré que, pour les réacteurs multiplatulaires, une plaque pouvait être assimilée à un canal équivalent en terme de perte de charge (cf. paragraphe 1.3.6). Les mesures de perte de charge à travers un réacteur complet montrent que son comportement laminaire permet de le modéliser comme une conduite équivalente toujours en terme de perte de charge (cf. paragraphe 1.4). A l'échelle supérieure, la distribution entre ces conduites équivalentes risque de faire intervenir des conduites en écoulement turbulent. Les lois d'échelles étant différentes, un dimensionnement auto-similaire n'est pas possible à toutes les échelles, et une approche de type constructal s'avère nécessaire (Béjan, 1998).

Dans l'étude générale du problème de miniaturisation, il est apparu que la forme du bloc miniaturisé tendait, pour certains phénomènes limitants, vers celle d'une membrane microperforée de très grande section droite. Pour de telles géométries, le repliement de cette membrane dans un volume restreint doit permettre de conserver l'uniformité de la distribution. L'approche constructale est aussi susceptible de dimensionner de telles géométries.

Difficultés d'entretien et de maintenance

A ce point du dimensionnement, tous les paramètres géométriques et opératoires ont été fixés. Cependant, dans l'optique d'une utilisation industrielle, même à petite échelle, des difficultés supplémentaires doivent être envisagées, telles que le montage, le démontage et le nettoyage des réacteurs. Quel que soit le nombre de réacteurs microstructurés en parallèle, le nettoyage, voire le débouchage des microcanaux, doit être réalisé en ligne pour éviter de démonter chaque réacteur. Cette étape et sa mise en œuvre doivent être prévues dès le dimensionnement de l'installation, au risque, sinon, de devoir considérer le réacteur comme un consommable. Même pour des productions à très haute valeur ajoutée, le coût de la microstructuration paraît prohibitif pour ne pas considérer le réacteur comme un investissement.

Cette difficulté et le problème des trop grands nombres de canaux parallèles amène à restreindre dans l'immédiat le domaine d'application des réacteurs microstructurés à des petites installations. Parmi ces applications, les outils de laboratoire pour le développement des procédés, les petites unités de production à forte valeur ajoutée, les systèmes localisés de dépollution d'effluents gazeux et les productions d'appoint décentralisées apparaissent particulièrement adaptés. L'intensification de certaines opérations unitaires comme le mélange ou l'échange de chaleur au sein de grands procédés sont également

envisageables.

Temps caractéristiques et nombres adimensionnels d'intérêt

Le Tableau 4.5 présente les principaux temps caractéristiques et nombres adimensionnels qu'il est nécessaire de prendre en compte dans les premières étapes du dimensionnement d'un réacteur microstructuré. Les étapes 4 et 5 du dimensionnement du système de distribution ne sont pas représentées en raison du grand nombre de possibilités envisageables.

Grandeur caractéristique		Etape		
Grandeur	Expression	1	2	3
Temps de passage	$\tau = \frac{L_c}{u_m}$		*	
Temps d'échange thermique	$\tau_{ech} = \frac{\rho R C_p}{2h}$	*		
Temps de diffusion radiale	$\tau_{diff} = \frac{R^2}{D}$	*	*	
Temps de réaction homogène (ordre 1)	$\tau_{rea} = \frac{1}{k_v}$	*	*	
Temps de réaction hétérogène (ordre 1)	$\tau_{surf} = \frac{R}{2k_s}$	*	*	
Temps d'effacement de la diffusion	$\tau_{eff} = \frac{4D}{u_m^2}$		*	
Temps de la dynamique thermique	$\tau_{dyn} = \frac{\rho_w C_{pw} S_w L_{can}}{\dot{m}_i C_{p_i}}$			*
Nombre de Péclet diffusif radial	$Pe_D = \frac{2u_m R}{D}$	*	*	
Nombre de Péclet dispersif radial	$Pe_{D_A} = \frac{2u_m R}{D_A}$		*	
Nombre de Damköhler hétérogène	$\alpha = \frac{k_s R}{D}$	*		
Nombre de Nusselt	$Nu = \frac{hD_H}{\lambda_g}$	*		
Paramètre de conduction longitudinale	$\Lambda_i = \frac{\lambda_w S_w}{\dot{m}_i C_{p_i} L_{can}}$			*
Augmentation adiabatique de température	$\Delta T_{ad} = -\frac{\Delta_r H C_0}{\rho C_p}$	*		
Facteur de forme des canaux	$\frac{L_c}{R}$			*
Nombre d'unités de transfert thermique	$NUT_{ther} = \frac{h_i P_i L_{can}}{\dot{m}_i C_{p_i}}$			*
Méthode de fabrication		*		*
Dépôt d'un catalyseur		*		

TAB. 4.5 – Tableau récapitulatif des grandeurs prises en compte au cours des premières étapes du dimensionnement d'un réacteur microstructuré : (1) dimensionnement du diamètre hydraulique d'un microcanal D_H, (2) dimensionnement de la longueur d'un microcanal L_c et de la vitesse débitante u_m et (3) dimensionnement des parois entre canaux.

4.5 Conclusions

En abordant les réacteurs microstructurés d'un point de vue plus global que l'étude des phénomènes de transport, ce chapitre a permis de mettre en évidence l'intérêt des microtechniques pour la mise en œuvre de certaines opérations unitaires.

Ainsi, la microstructuration de l'écoulement en canaux parallèles, permettant une maîtrise accrue de l'hydrodynamique, induit un gain énergétique significatif. En effet, bien que cette structuration n'apporte pas de gain direct d'efficacité, elle permet de réduire l'énergie mécanique qu'il faut fournir au fluide réactionnel pour atteindre une efficacité donnée.

A ce gain énergétique s'ajoute un gain lié à la sûreté des procédés. Grâce à de faibles dimensions, donc de fortes surfaces spécifiques, ces réacteurs favorisent les phénomènes hétérogènes comme les réactions de terminaison à la paroi dans les mécanismes radicalaires en chaîne et réduisent ainsi les risques d'explosion. En augmentant les coefficients d'échange de chaleur, ces dimensions permettent également d'évacuer la chaleur, générée par des réactions rapides fortement exothermiques, vers la paroi et le fluide caloporteur, limitant de même les risques d'emballement thermique.

En réduisant simplement les dimensions caractéristiques, sans modifier la qualité des phénomènes de transfert, la microstructuration rend possible l'intensification globale des procédés, c'est-à-dire la miniaturisation d'une installation à production et efficacité constantes, sans augmentation de la perte de charge. Cette miniaturisation est particulièrement intéressante lorsque le phénomène limitant l'efficacité est régi par une loi de conduction ou de diffusion.

Enfin, la synthèse de ces différents points montre quelles grandeurs doivent être simultanément considérées lors du dimensionnement effectif d'un procédé dans des réacteurs microstructurés. Si les faibles dimensions apportent certains avantages, elles induisent néanmoins la nécessité du montage en parallèle d'un grand nombre de microcanaux. La mise en œuvre pratique d'une telle installation pour une production importante peut alors s'avérer économiquement et techniquement difficile, si bien que les applications des réacteurs microstructurés comme outils de laboratoire pour le développement des procédés, comme installations spécifiques décentralisées ou pour des opérations unitaires au sein d'un grand procédé paraissent plus abordables dans l'immédiat.

Conclusion générale

La première partie de cette conclusion retrace une vue d'ensemble des différents résultats décrits au cours de cette étude, ainsi qu'une rapide synthèse permettant de mettre en avant les principales opérations du Génie des Procédés pouvant bénéficier de l'utilisation des réacteurs microstructurés. Dans la seconde partie, plusieurs perspectives de recherche dans ce domaine sont proposées, qui devraient permettre, à plus ou moins long terme, une utilisation efficace et pertinente de ces réacteurs.

1 Conclusions

En étudiant l'hydrodynamique dans des microréacteurs multiplatulaires, on a montré que la distribution du fluide entre les nombreux canaux du réacteur en régime permanent pouvait être aussi finement modélisée par une approche systémique, en l'occurrence un modèle simplifié de perte de charge, que par une approche phénoménologique de mécanique des fluides numérique. Par un dimensionnement approprié du réacteur, l'approche systémique a mis en évidence la possibilité de maîtriser finement et d'optimiser la distribution du fluide dans la structure, donc les temps de passage dans les canaux parallèles du réacteur.

En régime transitoire, le développement d'un modèle de distribution des temps de séjour a souligné le fait que la DTS dans un microcanal individuel est peu étalée, alors que celle du réacteur dans son ensemble est beaucoup plus dispersée, en raison des singularités de l'écoulement dans le système de distribution. De plus, grâce à ce modèle, la corrélation de mesures expérimentales a permis d'estimer les fréquences de commutation des alimentations qui peuvent être générées à l'entrée du réacteur tout en conservant des phases distinctes en sortie. Des commutations à des fréquences supérieures au Hertz peuvent ainsi être générées pour l'étude de mécanismes réactionnels ou l'opération périodique rapide de réactions hétérogènes.

Le transfert de chaleur sans changement de phase dans les micro-échangeurs à plaques est dominé par l'effet de la conduction longitudinale dans les parois de la structure, qui réduit les gradients thermiques. Il s'ensuit alors un comportement isotherme des microréacteurs métalliques. Afin de maintenir un gradient thermique pour l'échange à contre-courant, il est nécessaire d'utiliser des matériaux moins conducteurs que les métaux. D'autre part, grâce aux coefficients d'échange élevés, un écoulement de gaz atteint l'équilibre thermique avec le métal dès l'entrée dans le système de distribution, donc avant d'entrer dans les microcanaux.

En régime transitoire, lorsqu'un échelon de température est appliqué à l'entrée de l'un des fluides, l'évolution du champ de température dans le réacteur peut être analysée en terme de temps caractéristiques internes, qui décrivent l'établissement des profils de température, et d'un temps caractéristique externe, qui décrit la variation de la température moyenne. L'utilisation de gaz implique à chaque instant une température spatialement uniforme des microréacteurs métalliques, qui se comportent alors comme des systèmes thermiques de premier ordre, mais de dynamique lente. A contrario, l'utilisation de liquides ou d'huiles pour des cycles de température accélère la dynamique thermique, mais le système ne suit plus une loi de premier ordre.

Du point de vue du transfert de matière, dès lors que les effets de raréfaction des gaz sont négligeables, le microcanal se comporte comme un réacteur tubulaire en écoulement laminaire. Néanmoins, comme les dimensions caractéristiques sont très faibles, la diffusion axiale de matière peut devenir prédominante par rapport à la convection forcée. Celle-ci doit en effet être prise en compte lorsque le nombre de Péclet diffusif radial Pe_D est inférieur à quelques unités. Le nombre de Sherwood homogène radial établi Sh_c caractérisant le transfert de matière entre le centre d'un microcanal et la paroi catalytique a été calculé en incluant cet effet. Alors qu'il varie entre 3.66 et 4.36 lorsque la diffusion axiale est négligeable, il peut atteindre des valeurs proches de 6 lorsque la diffusion prédomine.

En tenant compte de cet effet axial, la confrontation de la conversion de réactions hétérogènes ainsi calculée avec celle obtenue par les modèles utilisés usuellement dans les réacteurs tubulaires a permis de quantifier l'erreur induite par ces modèles sur la précision de la détermination expérimentale de paramètres cinétiques en microcanaux. Le nombre de Damköhler hétérogène α est le principal critère déterminant la précision d'une telle détermination. De façon générale, un nombre de Damköhler hétérogène inférieur à 0.1 fournit les conditions les plus appropriées pour une détermination précise avec les modèles piston à dispersion axiale et le modèle du film. Ainsi, grâce à leurs faibles diamètres hydrauliques, les microcanaux permettent d'atteindre des conditions opératoires favorables, même pour l'étude de systèmes réactifs hétérogènes rapides.

La synthèse de l'étude des phénomènes de transfert de quantité de mouvement, de chaleur et de matière en présence de réactions a enfin permis de mettre en évidence les principaux avantages offerts par les réacteurs microstructurés. Ainsi, en couplant les transferts de quantité de mouvement et de matière, on a montré que la microstructuration de l'écoulement en canaux parallèles induit un gain énergétique significatif. En effet, une telle structuration permet de réduire l'énergie mécanique qu'il faut fournir au fluide réactionnel pour atteindre une conversion donnée. A ce gain énergétique s'ajoute un gain lié à la sûreté des procédés. En augmentant les coefficients d'échange de chaleur, les dimensions submillimétriques permettent également d'évacuer la chaleur générée par des réactions rapides fortement exothermiques, limitant les risques d'emballement thermique.

En réduisant simplement les dimensions caractéristiques des échanges, sans modifier la qualité des phénomènes de transfert, les réacteurs microstructurés rendent possible l'intensification globale des procédés, c'est-à-dire la miniaturisation d'une installation à production et efficacité constantes, sans augmentation de la perte de charge. En étudiant le problème général de miniaturisation, les principales classes d'opérations unitaires qui

peuvent bénéficier de ces réacteurs ont été mises en évidence. Ainsi, les opérations régies par des lois de conduction ou de diffusion sont favorisées par rapport aux réactions hétérogènes, elles-mêmes favorisées par rapport aux réactions homogènes, pour lesquelles la simple microstructuration ne présente pas d'avantage. Les réacteurs microstructurés se présentent alors comme des outils particulièrement adaptés pour des études cinétiques et le développement des procédés en s'affranchissant des limitations dues au mélange et au transfert de chaleur, donc en découplant les phénomènes physiques et chimiques. Leur utilisation dans le domaine de la production, bien que plus délicate en raison des grands nombres de microcanaux nécessaires, est également adaptée à des productions à forte valeur ajoutée. Des applications telles que le traitement localisé d'effluents gazeux, l'émulsification, le micromélange et l'échange de chaleur au sein de procédés de taille usuelle sont aussi envisageables.

2 Perspectives

Le caractère général de cette étude a été l'occasion de décrire certains comportements des réacteurs microstructurés, dont l'utilisation en vue de l'intensification des procédés par le développement de réacteurs multifonctionnels hautement intégrés est une perspective envisagée par de nombreux auteurs. Les applications potentielles de telles unités concernent l'ensemble des procédés embarqués et de nombreuses recherches sont effectuées, notamment sur la miniaturisation des piles à combustible pour des moteurs automobiles hybrides.

Une telle intensification au sein d'un même module soulève de nombreuses difficultés, parmi lesquelles l'intégration thermique et la gestion des flux de chaleur entre les zones à températures différentes du module semble les plus délicates. De même, l'organisation des flux de matière entre les différentes opérations unitaires, avec la souplesse nécessaire à des conditions opératoires non-stationnaires doit encore être étudiée. Cet aspect inclut également l'agencement des réacteurs dans le cas de microcanaux très nombreux.

Le développement de procédés hautement intégrés requiert également l'insertion de microcapteurs pour la mesure des débits, des compositions et des températures au cœur du module. L'utilisation efficace de tels procédés ne pourra enfin être obtenue sans l'intégration d'actionneurs et la réalisation de stratégies automatisées de commande. La mise en œuvre de ces micro-actionneurs nécessite également que les problèmes liés aux dépôts solides ou aux impuretés transportées par les fluides soient examinés attentivement.

Les points précédents liés au dimensionnement et aux technologies de fabrication peuvent être considérés comme des perspectives à court et moyen terme. Des aspects plus fondamentaux devraient également être approfondis pour tirer parti des caractéristiques des réacteurs microstructurés. L'un de ces aspects découle du fait que les réactions hétérogènes sont favorisées dans ces réacteurs par rapport aux réactions homogènes. L'étude des interactions entre un mécanisme réactionnel et la microstructure du réacteur doit permettre de mettre en évidence les influences respectives des séquences homogènes et hétérogènes du mécanisme et leur rôle sur la sélectivité.

D'autre part, il est apparu que la microstructuration servait principalement à amé-

liorer les phénomènes de mélange et de transfert de chaleur. Il convient alors d'étudier l'apport éventuel de la microstructuration à la conduite de réacteurs dans des conditions opératoires plus agressives, voire extrêmes, par la modification de la pression, de la température ou de la composition. Dans le cas des réactions hétérogènes, la structuration interne des catalyseurs peut aussi être un point clé de cette démarche.

Enfin, la notion d'intensification locale définie au paragraphe 4.3.3 doit également être approfondie. En effet, cette étude a montré que la microstructuration fournissait un gain énergétique significatif sans perte d'efficacité, en l'occurrence la conversion d'une réaction hétérogène. Plutôt que de structurer l'écoulement uniquement en canaux parallèles, il conviendrait d'examiner d'autres topologies possibles. La fabrication d'une géométrie appropriée constituée de plots ou d'arêtes, par exemple, devrait permettre simultanément une augmentation des coefficients de transfert de matière et un gain d'efficacité non-négligeable.

Annexe A

Mise en œuvre de la méthode des volumes finis

La modélisation des phénomènes de transport dans les microcanaux des réacteurs de cette étude a fait appel à plusieurs approches, phénoménologiques ou systémiques. Par exemple, l'approche systémique a consisté au cours de l'étude hydrodynamique à développer un modèle simplifié de perte de charge pour calculer rapidement la distribution des vitesses dans les canaux. De telles approches simplifiées présentent l'avantage d'être simples à mettre en œuvre lorsqu'un grand nombre de paramètres, en l'occurrence géométriques, doivent être modifiés. Par contre, elles reposent sur un certain nombre d'hypothèses susceptibles d'induire des erreurs. Pour quantifier ces erreurs, les modèles systémiques ont été comparés avec une approche phénoménologique plus fine issue de la mécanique des fluides numérique.

L'approche phénoménologique utilisée pour les comportements hydrodynamique et thermique des réacteurs microstructurés est basée sur la méthode des volumes finis. Cette méthode permet de résoudre numériquement les équations de bilans. Cette annexe présente succinctement le principe de cette méthode. Les outils utilisés pour la mettre en œuvre, c'est-à-dire la discrétisation des équations de transport dans des maillages, le type d'équations et de conditions aux limites utilisés seront détaillés.

A.1 Description de la méthode

L'utilisation de la méthode des volumes finis n'a pas fait l'objet ici du développement d'un code de calcul dédié. En effet, les cas de figure hydrodynamiques et thermiques, ainsi que les géométries considérées étant différents, les simulations ont été réalisées par l'intermédiaire du logiciel de mécanique des fluides numérique Fluent. La méthode ne sera donc décrite que succinctement.

Le principe de cette méthode consiste à résoudre les équations de bilans par une discrétisation de ces équations. Pour cela, le domaine dans lequel l'équation de bilan doit être résolue est subdivisé en volumes de contrôle de dimensions finies. Cette étape de maillage permet de considérer le domaine comme un réseau de nœuds centré dans chaque maille. Afin de relier les propriétés physiques d'une maille à celles des mailles voisines, les

équations de bilan sont intégrées sur le volume de chaque maille afin de faire apparaître les débits d'extensité échangés entre mailles adjacentes. Une description de la mise en œuvre pratique peut être trouvée dans l'ouvrage de Patankar (1980).

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que l'équation discrétisée, qui relie les propriétés des mailles adjacentes conserve sa signification physique puisque les flux y sont représentés comme le produit d'un coefficient de transfert et d'une force motrice. De plus, l'équation de bilan ayant été intégrée sur le volume de chaque maille, cette méthode assure la conservation des extensités sur chaque maille, donc sur l'ensemble du domaine étudié.

A.2 Applications en hydrodynamique

Pour calculer la distribution du fluide entre les canaux du réacteur et vérifier l'absence de boucles de recirculation dans les chambres ou les tubes, la méthode utilisée ne permet pas de résoudre l'écoulement dans l'ensemble du réacteur, dont la géométrie s'avère trop complexe. Il a donc été nécessaire de résoudre d'abord l'écoulement dans une plaque, puis ensuite l'écoulement dans les tubes. Ce cheminement est décrit ci-dessous.

A.2.1 Distribution entre les canaux

Afin de calculer la distribution du fluide entre les canaux d'une plaque, le volume à considérer doit inclure la chambre d'entrée, les canaux et la chambre de sortie. De plus, comme la dimension caractéristique, qui va imposer les profils de vitesse, est l'épaisseur de la plaque, celle-ci doit être intégrée dans le maillage si bien que des maillages tridimensionnels sont nécessaires.

Maillage d'une plaque

Pour les différentes géométries de plaque étudiées ici et dont les principaux paramètres géométriques sont présentés dans le Tableau 1.2, les types de maillage utilisés à chaque fois sont semblables. Dans les canaux de ces plaques, leur géométrie étant rectangulaire, un maillage structuré a été appliqué. Chacun des volumes élémentaires est donc un parallélépipède. La géométrie des chambres est par contre plus complexe, puisque des arrondis sont présents. Pour pouvoir représenter correctement ces courbures, des maillages non-structurés, avec des volumes tétraédriques ont été générés.

La Figure A.1 montre une vue en coupe dans le plan d'une plaque du maillage utilisé, où apparaît une chambre et l'entrée des canaux. La Figure ne représente que la chambre d'entrée mais le maillage utilisé inclut tous les canaux et la chambre de sortie, maillée de la même manière. Les tailles caractéristiques des mailles dans les chambres sont plus fines à proximité des canaux, où l'écoulement est a priori le plus perturbé. Dans les canaux, les longueurs des mailles sont plus faibles à l'entrée et à la sortie pour que les volumes de mailles adjacentes soient dans un rapport inférieur à 3. Ceci réduit la possibilité de dérive numérique au cours du calcul.

Dans le cas de la Figure A.1, trois mailles ont été utilisées dans la largeur des canaux, ainsi que dans l'épaisseur de la plaque qui n'apparaît pas sur la Figure. Ce nombre de

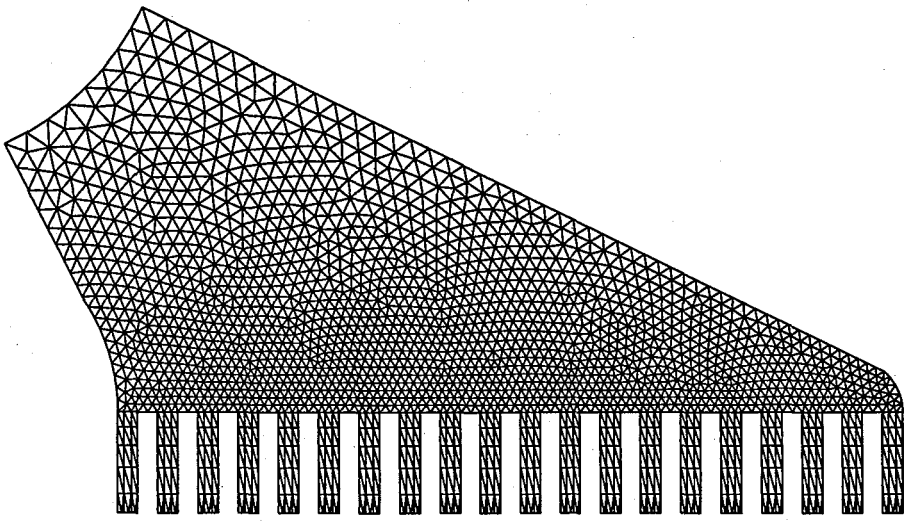


FIG. A.1 – Représentation, en coupe dans le plan d'une plaque à 20 canaux, du maillage non-structuré d'une chambre et du maillage structuré des canaux.

mailles a été modifié pour s'assurer que le maillage n'a pas d'influence sur les résultats obtenus. Des maillages comprenant un total de 20000 à 50000 mailles n'ont montré aucune influence sur les vitesses débitantes mesurées dans les canaux.

Equations de transport

En se restreignant à l'étude d'un écoulement incompressible et isotherme de gaz en régime permanent, les équations qui ont été résolues numériquement dans le volume fluide sont l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \tag{A.1}$$

et les équations de Navier-Stokes en régime laminaire sans gravité :

$$\vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} \tag{A.2}$$

Conditions aux limites

Afin de résoudre ce système, plusieurs conditions doivent être imposées aux limites du domaine fluide. Tout d'abord, dans les conditions de l'étude, les nombres de Knudsen, calculés au paragraphe 1.2, sont toujours inférieurs à 0.01, ce qui assure la validité du principe d'adhérence du fluide sur les parois solides. Par conséquent, aucun phénomène de glissement n'a été introduit.

Les conditions aux limites à l'entrée et à la sortie de la plaque sont des conditions de flux. A l'entrée de la plaque, une vitesse débitante uniforme sur la section d'entrée est fixée et orientée perpendiculairement à cette surface. A la sortie de la plaque, aucun paramètre n'est imposé sur les vitesses. Seule une condition de débit massique assure que le débit de sortie est égal au débit massique d'entrée.

Enfin, à l'intérieur du domaine, le calcul étant réalisé dans des conditions isothermes, les propriétés physiques du fluide sont considérées constantes et égales à celles de l'azote.

A.2.2 Distribution entre les plaques

Afin de calculer les débits à travers les plaques, le système considéré lors de la simulation doit inclure les plaques et les deux tubes d'alimentation. Mais il est impossible en pratique de considérer tout le détail des plaques. Celles-ci ont donc été remplacées par les canaux équivalents définis au paragraphe 1.3.6 et dont les dimensions sont rassemblées dans le Tableau 1.7.

Maillages

La Figure A.2 présente une partie du volume considéré pour l'étude de la distribution entre les plaques. Le tube d'entrée et l'entrée des canaux équivalents y sont représentés. Le volume maillé en pratique inclut aussi le tube de sortie et plusieurs canaux équivalents.

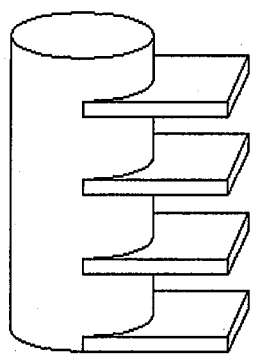


FIG. A.2 – Représentation d'une partie du volume considéré pour l'étude de la distribution entre les plaques où apparaît le tube d'entrée et l'entrée des canaux équivalents.

Vue la complexité des formes de ce volume, seuls des maillages non structurés ont pu être utilisés. Dans les canaux équivalents, des mailles octaédriques ont été utilisées pour réduire autant que possible les angles entre les frontières des mailles et les vecteurs vitesses. Dans les tubes, des maillages mixtes d'octaèdres et de tétraèdres ont été générés. Le nombre de mailles dans l'épaisseur des canaux équivalents varie entre 3 et 5 alors que celui utilisé sur le rayon des tubes est de l'ordre d'une vingtaine de mailles.

Equations de transport et conditions aux limites

Les équations de transport prises en compte pour ces simulations ainsi que les conditions imposées aux limites des domaines fluides sont en tous points identiques à celles

utilisées pour les simulations d'une plaque seule.

A.3 Application en thermique

Pour l'étude du transfert de chaleur dans les réacteurs multiplatulaires de cette étude, plusieurs systèmes ont été considérés successivement. Le système se restreint d'abord à deux canaux, avant d'être étendu à une plaque puis au réacteur complet.

A.3.1 A l'échelle de deux canaux

Contrairement à l'étude hydrodynamique, les systèmes considérés pour le transfert de chaleur contiennent des volumes fluides et des volumes solides. La Figure A.3 représente schématiquement les volumes considérés. Pour alléger le maillage, donc les temps de calcul, seul un quart des canaux est pris en compte. Le système est néanmoins équivalent au système réel car des conditions de symétrie sont fixées aux limites latérales du domaine, aussi bien dans les volumes fluides que solides.

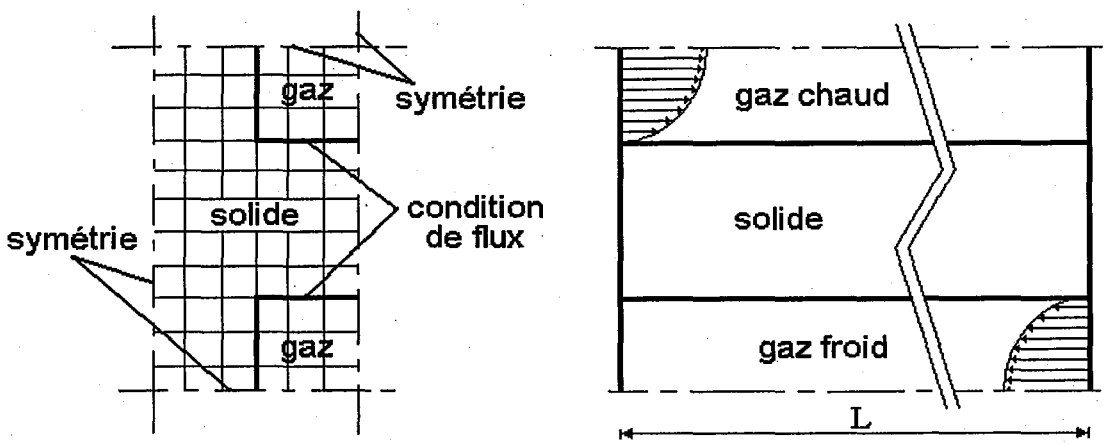


FIG. A.3 – Représentation schématique du volume considéré, en coupe transversale à gauche et en coupe longitudinale à droite, ainsi que de la disposition des mailles pour l'étude du système composé de deux canaux avec les conditions aux limites particulières.

Aux interfaces entre le solide et le gaz, des conditions aux limites de flux sont fixées, ce qui permet de ne pas supposer a priori de la qualité de l'échange, donc des coefficients d'échange par convection. Les flux de chaleur par conduction dans le solide et le fluide de chaque côté de l'interface sont donc égaux. Comme deux fluides s'écoulent dans le système, des conditions de pression sont désormais imposées aux entrées et aux sorties des domaines fluides.

Les maillages utilisés ici sont entièrement structurés, donc composés de parallélépipèdes. En pratique, 6 mailles sont utilisées sur la largeur et l'épaisseur des quarts de canaux, ainsi que dans le métal. Avec 60 mailles sur la longueur du système, l'ensemble contient plus de 17000 mailles. Leurs longueurs varient néanmoins car les maillages sont plus denses à proximité des entrées et des sorties des canaux pour tenir compte du développement des profils de vitesse.

Les équations résolues numériquement sont l'équation de conservation de la masse, les équations de Navier-Stokes et la conservation de l'énergie dans les volumes fluides. Dans les parties solides du système, seule la conservation de l'énergie est prise en compte, c'est-à-dire le transfert de chaleur tridimensionnel par conduction.

A.3.2 A l'échelle d'une plaque

Pour calculer les champs de température dans une plaque entière à travers laquelle s'écoule un fluide, le système a été simplifié. D'une part, on ne considère qu'un fluide et un volume métallique, la chaleur fournie par le fluide vers le solide étant évacuée vers le milieu ambiant en introduisant des pertes par convection naturelle aux frontières extérieures du domaine. D'autre part, la géométrie a aussi été simplifiée pour ne pas considérer tous les canaux de la plaque. Ces simplifications sont commentées au paragraphe 2.2.3 et représentées sur la Figure 2.4.

Ces simplifications de la géométrie permettent d'utiliser des maillages structurés dans l'ensemble des volumes fluide et solide. Un nombre proche de 20000 mailles a été utilisé en pratique. Les équations résolues et les conditions aux limites des domaines solide et fluide sont identiques à celles du système composé de 2 canaux. Une condition supplémentaire a néanmoins été introduite aux frontières du domaine avec le milieu ambiant. Cette condition de flux par convection est déterminée en fixant le coefficient d'échange par convection naturelle égal à 10 W/m/K et la température extérieure à 300 K.

A.3.3 A l'échelle de tout le réacteur

Le dernier système considéré dans cette étude thermique par mécanique des fluides numérique tient compte des plaques métalliques du coffrage. Les simplifications géométriques du système sont décrites au paragraphe 2.2.4 et représentées sur les Figures 2.6 et 2.7.

Les équations et les conditions aux limites imposées pour ce système sont identiques à celles du cas où une plaque seule était considérée. De même, la simplification de la géométrie permet d'utiliser des maillages structurés dans le volume fluide. Par contre, un maillage non-structuré a été généré dans la masse métallique en raison de sa géométrie plus complexe.

Annexe B

Modèle pour l'estimation de la conductivité optimale

L'influence de la conduction longitudinale de chaleur dans les parois des micro-échangeurs prend une importance majeure en raison des faibles dimensions impliquées. Cet effet induit l'existence d'un optimum d'efficacité en fonction de la conductivité thermique du matériau (Stief et al., 1999). Afin d'estimer la conductivité du matériau permettant d'atteindre cette efficacité optimale dans un micro-échangeur à plaques, les paragraphes suivants présentent un modèle qui prend en compte les deux principaux effets à l'origine de cet optimum. D'une part, la conduction longitudinale dans la paroi tend à réduire l'efficacité lorsque la conductivité devient trop grande et transforme alors l'échangeur en mélangeur thermique : le bloc métallique est isotherme et les fluides quittent l'échangeur à la température moyenne du système. D'autre part, la résistance radiale par conduction dans la paroi devient limitante lorsque la conductivité tend vers zéro : les deux fluides n'échangent pas de chaleur et quittent l'échangeur à la même température qu'ils y sont entrés.

B.1 Description du système

Le système considéré dans ce modèle est décrit sur la Figure B.1. Il est composé de deux canaux parallèles de largeurs respectives e_h et e_c où s'écoulent des fluides à contre-courant, séparés par une paroi métallique d'épaisseur e_p. Les températures des fluides chaud et froid en amont du micro-échangeur, donc avant d'entrer dans les microcanaux, sont respectivement T_h^0 et T_c^0. En pratique, ces températures correspondent aux températures qui seraient mesurées expérimentalement à l'entrée du micro-échangeur.

Afin d'accéder à l'efficacité de l'échangeur, on écrit les différents bilans de chaleur impliqués. Ainsi, le bilan de chaleur monodimensionnel dans le fluide chaud est :

$$\frac{dT_h}{dz^+} + \frac{h_h L}{\rho_h u_h e_h Cp_h}\big(T_h - T_w(x^+ = 0)\big) = 0 \tag{B.1}$$

Pour tenir compte simultanément de la conduction longitudinale dans la paroi et des résistances radiales, le bilan de chaleur dans la paroi doit être écrit en deux dimensions :

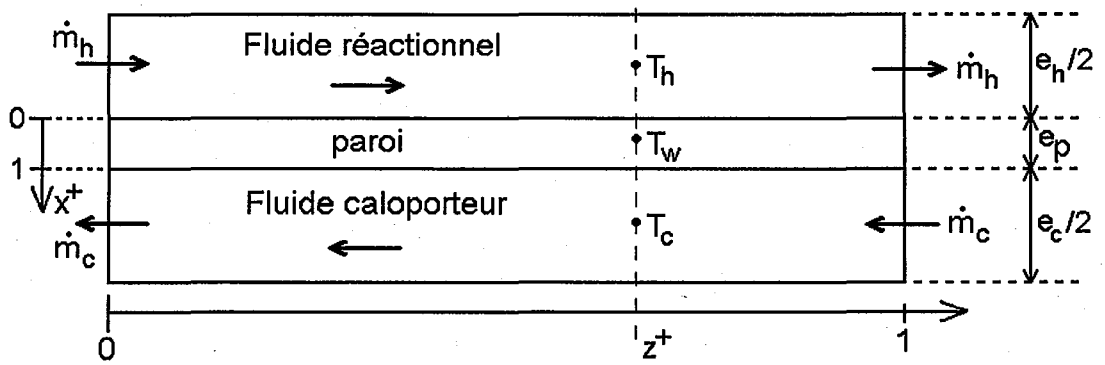


FIG. B.1 – Schéma de principe du système constitué de deux canaux à contre-courant.

$$\frac{1}{L^2}\frac{\partial^2 T_w}{\partial z^{+2}} + \frac{1}{e_p^2}\frac{\partial^2 T_w}{\partial x^{+2}} = 0 \tag{B.2}$$

Le bilan de chaleur dans le fluide froid s'écrit :

$$\frac{dT_c}{dz^+} + \frac{h_c L}{\rho_c u_c e_c Cp_c}\left(T_w(x^+ = 1) - T_c\right) = 0 \tag{B.3}$$

La condition limite de transfert à l'interface entre le mur et le fluide chaud exprime l'égalité des flux par convection du côté du fluide et par conduction du côté du solide :

$$\left.\frac{\partial T_w}{\partial x^+}\right|_{x^+=0} = -\frac{h_h e_p}{\lambda_w}\left(T_h - T_w(x^+ = 0)\right) \tag{B.4}$$

La condition à l'interface entre la paroi et le fluide froid est similaire :

$$\left.\frac{\partial T_w}{\partial x^+}\right|_{x^+=1} = -\frac{h_c e_p}{\lambda_w}\left(T_w(x^+ = 1) - T_c\right) \tag{B.5}$$

Aux entrées des fluides chaud et froid, des conditions aux limites de Danckwerts sont appliquées, qui permettent d'écrire :

$$\left.\frac{dT_h}{dz^+}\right|_{z^+=0} = \frac{\rho_h u_h Cp_h L}{\lambda_h}\left(T_h(z^+ = 0) - T_h^0\right) \tag{B.6}$$

$$\left.\frac{dT_c}{dz^+}\right|_{z^+=1} = \frac{\rho_c u_c Cp_c L}{\lambda_c}\left(T_c^0 - T_c(z^+ = 1)\right) \tag{B.7}$$

où T_h est la température moyenne du fluide chaud [K], T_w la température locale du mur [K], T_c la température moyenne du fluide froid [K], z^+ la coordonnée adimensionnelle axiale, x^+ la coordonnée adimensionnelle radiale dans le mur, h_h et h_c les coefficients d'échange convectif respectivement des fluides chaud et froid [W/m^2/K], u_h et u_c les vitesses moyennes des fluides chaud et froid [m/s], e_h, e_c et e_p les épaisseurs respectives du canal chaud, du canal froid et du mur [m], Cp_h et Cp_c les chaleurs sensibles des fluides

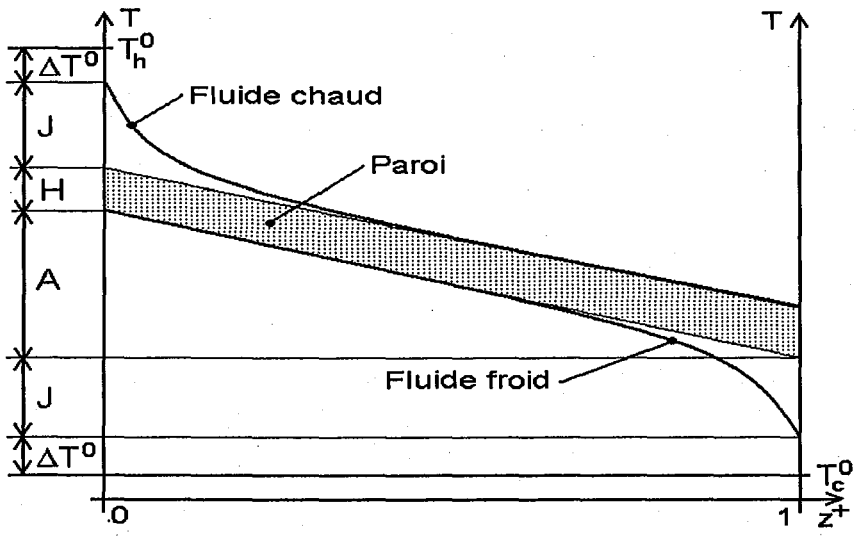


FIG. B.2 – Représentation schématique des grandeurs J, A, H et ΔT^0 introduites dans le modèle dans le cas d'un échangeur symétrique.

chaud et froid [J/kg/K] et λ_h et λ_c les conductivités thermiques respectives des fluides chaud et froid [W/m/K].

En se restreignant au cas de l'échangeur symétrique, où les propriétés des fluides, les coefficients d'échange et les paramètres géométriques sont égaux du côté chaud et du côté froid, on introduit les grandeurs J, A, H et ΔT^0 représentées sur la Figure B.2 et définies telles que :

$$J = \frac{T_h(z^+ = 0) - T_w(x^+ = 0, z^+ = 0)}{T_h^0 - T_c^0} = \frac{T_w(x^+ = 1, z^+ = 1) - T_c(z^+ = 1)}{T_h^0 - T_c^0} \tag{B.8}$$

$$H = \frac{T_w(x^+ = 0, z^+) - T_w(x^+ = 1, z^+)}{T_h^0 - T_c^0} \tag{B.9}$$

$$A = \frac{T_w(x^+, z^+ = 0) - T_w(x^+, z^+ = 1)}{T_h^0 - T_c^0} \tag{B.10}$$

$$\Delta T^0 = \frac{T_h^0 - T_h(z^+ = 0)}{T_h^0 - T_c^0} = \frac{T_c(z^+ = 1) - T_c^0}{T_h^0 - T_c^0} \tag{B.11}$$

où J décrit l'écart de température entre chacun des fluides et le mur à l'entrée de l'échangeur. H est la différence de température entre la face chaude et la face froide du mur, qui est supposée constante le long de l'échangeur. De manière similaire, A est la différence de température dans le mur entre l'entrée et la sortie de l'échangeur. Supposer que A et H sont constantes dans l'échangeur est équivalent au fait de supposer que les champs de température dans le mur sont linéaires, donc de la forme $T_w(x^+, z^+) = ax^+ + bz^+ + c$. Cette hypothèse paraît raisonnable au milieu de l'échangeur lorsque les fluides sont en équilibre thermique avec le mur et provient des observations réalisées au cours de simulations plus fines. Sa validité n'est par contre pas assurée à proximité des entrées et des sorties de

l'échangeur. Une hypothèse importante de ce modèle consiste à supposer que les fluides chaud et froid quittent l'échangeur en équilibre thermique avec le métal, ce qui a aussi été observé au cours des simulations.

Le but de ce modèle consiste désormais à relier ces grandeurs entre elles pour exprimer l'efficacité ϵ définie par :

$$\epsilon = \frac{T_h(z^+ = 0) - T_h(z^+ = 1)}{T_h(z^+ = 0) - T_c(z^+ = 1)} = \Delta T^0 + J + A \tag{B.12}$$

en fonction des paramètres :

$$NUT = \frac{hL}{\rho ueCp}\ ,\ \Lambda_{rad} = \frac{\lambda_w}{\rho ueCp}\ ,\ R_{loss} = \frac{\lambda_w e_p}{\lambda_g e} \text{ et } R = \frac{L}{e_p} \tag{B.13}$$

Il doit être noté ici la différence entre Λ_{rad} défini ci-dessus et Λ introduit au paragraphe 2.2.2 et défini dans l'équation (2.18). Λ_{rad} est défini par rapport à l'épaisseur des parois alors que Λ est basé sur la longueur des canaux. Pour l'échangeur à plaques traité ici, l'équivalence entre ces deux nombres est :

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{rad}}{R} \tag{B.14}$$

B.2 Dérivation des relations

B.2.1 Profils de température dans le mur

Ayant supposé des champs de température linéaires dans la paroi, la dérivée de l'équation (B.4) par rapport à z^+ donne :

$$\frac{dT_h}{dz^+} = \left.\frac{dT_w}{dz^+}\right|_{x^+=0} \tag{B.15}$$

En substituant l'équation (B.1), il vient :

$$\left.\frac{dT_w}{dz^+}\right|_{x^+=0} = \frac{hL}{\rho ueCp}\big(T_h - T_w(x^+ = 0)\big) \tag{B.16}$$

et en utilisant l'équation (B.4) :

$$\left.\frac{dT_w}{dz^+}\right|_{x^+=0} = -\frac{hL}{\rho ueCp}\frac{\lambda}{he_p}\left.\frac{dT_w}{dx^+}\right|_{x^+=0} \tag{B.17}$$

d'où :

$$A = \Lambda_{rad} RH \tag{B.18}$$

B.2.2 Chaleur échangée par un fluide

Ensuite, la quantité de chaleur échangée par le fluide chaud tout au long de l'échangeur peut s'exprimer par un bilan global entre l'entrée et la sortie :

$$\dot{q} = \rho u e C p \Big(T_h(z^+ = 0) - T_h(z^+ = 1) \Big) \tag{B.19}$$

La densité de ce flux de chaleur par unité de longueur est :

$$d\dot{q} = \rho u e C p \frac{dT_h}{dz^+} dz^+ \tag{B.20}$$

Ce flux est transmis vers le fluide froid par conduction dans la paroi, où les gradients thermiques sont supposés linéaires. Ce flux par conduction peut s'écrire entre les deux faces de la paroi à une même abscisse z^+ :

$$d\dot{q} = \lambda_w \frac{T_w(x^+ = 0, z^+) - T_w(x^+ = 1, z^+)}{l} dz^+ \tag{B.21}$$

où l représente l'épaisseur de la paroi et vaut e_p si les champs de température sont parallèles aux faces de la paroi. Or, la conductivité axiale dans le mur crée un angle entre la paroi et les champs de température, si bien que la longueur réelle l dépend des paramètres de conduction et de l'épaisseur réelle de la paroi telle que :

$$l = \frac{e_p}{\sqrt{1 + \Lambda_{rad}^2}} \tag{B.22}$$

En se plaçant dans le cas où le nombre d'unités de transfert est très grand, les fluides atteignent rapidement l'équilibre avec la température du mur. Il est alors possible de considérer que le flux de chaleur échangé par le fluide avec la paroi est presque uniformément échangé le long du canal. Cette remarque découle des champs de température observés au paragraphe 2.3.1 et sur la Figure 2.9.

Dès lors, en intégrant l'équation (B.21) le long du canal et en la comparant à l'équation (B.19), il vient :

$$T_h(z^+ = 0) - T_h(z^+ = 1) = \frac{\lambda_w}{\rho u e C p} \frac{L}{e_p} \sqrt{1 + \Lambda_{rad}^2} H \tag{B.23}$$

soit :

$$J + A = \Lambda_{rad} R \sqrt{1 + \Lambda_{rad}^2} H \tag{B.24}$$

B.2.3 Conditions à l'entrée des fluides

La condition de Danckwerts (B.6) à l'entrée du fluide chaud peut se réécrire sous la forme :

$$\left. \frac{dT_h}{dz^+} \right|_{z^+=0} = \frac{R R_{loss}}{\Lambda_{rad}} \left(T_h(z^+ = 0) - T_h^0 \right) \tag{B.25}$$

La dérivée de la température chaude à l'entrée du microcanal peut auusi être évaluée par l'équation (B.1), soit :

$$\left.\frac{dT_h}{dz^+}\right|_{z^+=0} = -NUT\big(T_h(z^+=0) - T_w(x^+=0, z^+=0)\big) = -NUT.J \tag{B.26}$$

L'égalité de ces deux relations permet donc d'écrire :

$$\frac{R_{loss}R}{\Lambda_{rad}}\Delta T^0 + NUT.J = 0 \tag{B.27}$$

B.2.4 Somme des températures

La différence entre les températures d'entrée chaude et froide en amont des microcanaux peut être développée en fonction des différentes notations introduites précédemment :

$$T_h^0 - T_c^0 = T_h^0 - T_h(z^+=0) + (2J + A + H)(T_h^0 - T_c^0) + T_c(z^+=1) - T_c^0 \tag{B.28}$$

En divisant cette relation par $T_h^0 - T_c^0$, il vient :

$$1 = 2\Delta T^0 + 2J + A + H \tag{B.29}$$

B.2.5 Expression de l'efficacité

L'ensemble des 4 relations (B.18), (B.24), (B.27) et (B.29) forme alors un système linéaire dont les inconnues sont J, A, H et ΔT^0. La résolution analytique de ce système permet d'extraire l'expression de l'efficacité en injectant les solutions dans la relation (B.12) :

$$\epsilon = \frac{1 + \dfrac{\Lambda_{rad}.NUT}{R_{loss}R} - \dfrac{1}{1-\sqrt{1+\Lambda_{rad}^2}}}{2 + 2\dfrac{\Lambda_{rad}.NUT}{R_{loss}R} - \dfrac{1+\Lambda_{rad}R}{\Lambda_{rad}R(1-\sqrt{1+\Lambda_{rad}^2})}} \tag{B.30}$$

Annexe C

Modèle bidimensionnel de transfert de matière en microcanaux

En présence d'une réaction hétérogène irréversible dans un réacteur tubulaire, le transport radial des réactifs depuis la phase gazeuse jusqu'au catalyseur déposé sur la paroi d'un microcanal prend un grande importance. Ce point devient même primordial si le microcanal est utilisé en vue de la détermination de données cinétiques.

En effet, si la réaction hétérogène est très rapide, le transfert radial peut devenir limitant et le réacteur fonctionne en régime diffusionnel. La mesure cinétique ne donne alors qu'une vitesse apparente de réaction. Pour mesurer la vitesse réelle, il est préférable de travailler en régime chimique, c'est-à-dire lorsque le transfert radial des réactifs est rapide devant la vitesse de consommation à la paroi. Dans ce cas, la concentration de mélange C_b^+, qui est mesurable expérimentalement, est la concentration en contact avec le catalyseur et la cinétique intrinsèque de la réaction peut donc être atteinte.

Or, lorsque le diamètre hydraulique des microcanaux est de l'ordre de quelques dizaines de microns, l'étude du transfert de matière en phase gazeuse en présence d'une réaction hétérogène doit tenir compte de la diffusion axiale. Les paragraphes suivants présentent donc la résolution d'un modèle bidimensionnel de transfert de matière en réacteur tubulaire laminaire permettant de calculer les profils de concentration, donc de mettre en évidence et de quantifier précisément les limitations au transfert de matière.

C.1 Equation de transport et conditions aux limites

Afin de modéliser le transport de matière dans un microcanal en présence de réactions homogène et hétérogène, l'équation de transport dans un réacteur tubulaire en écoulement laminaire doit être résolue. Dans le cas le plus général, cette équation possède un terme convectif faisant apparaître le profil de vitesse laminaire, des termes diffusifs axiaux et radiaux et un terme de réaction homogène, ici considérée de premier ordre par rapport au réactif, la réaction hétérogène apparaissant dans une condition aux limites à la paroi du tube. Cette équation, présentée au paragraphe 3.1.1, en coordonnées cylindriques, s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial^2 C^+}{\partial r^{+2}} + \frac{1}{r^+}\frac{\partial C^+}{\partial r^+} - \beta C^+ - Pe_D(1 - r^{+2})\frac{\partial C^+}{\partial z^+} + \frac{\partial^2 C^+}{\partial z^{+2}} = 0 \tag{C.1}$$

Pour définir entièrement le problème, des conditions aux limites sont nécessaires. En premier lieu, il est possible de choisir une concentration adimensionnelle unitaire à l'entrée du réacteur tubulaire telle que :

$$C^+(r^+, z^+) = 1 \text{ en } z^+ = 0 \tag{C.2}$$

Une telle condition aux limites à l'entrée du modèle bidimensionnel peut être critiquable. En effet, pour des nombres de Péclet très faibles, cette condition n'est pas vérifiée physiquement car la diffusion axiale réduit la concentration à l'entrée du microcanal. Une condition de Danckwerts, c'est-à-dire une condition de flux s'avérerait plus appropriée. Néanmoins, une telle condition à l'entrée requiert d'intégrer le système selon la coordonnée adimensionnelle axiale sur l'intervalle [-∞ ; +∞], la section [-∞ ; 0] représentant le système en amont du canal, c'est-à-dire le système de distribution du fluide entre les canaux. Or, on a vu dans l'étude de la distribution des temps de séjour l'influence que pouvait avoir ce distributeur et la difficulté pour le modéliser, notamment à cause des singularités qui génèrent une forte dispersion. Une telle condition de Danckwerts ne sera donc pas utilisée ici.

Dans un second temps, une condition de symétrie cylindrique doit être imposée le long de l'axe du réacteur tubulaire :

$$\frac{\partial C^+(r^+, z^+)}{\partial r^+} = 0 \text{ en } r^+ = 0 \tag{C.3}$$

Enfin, une condition à la paroi permet d'introduire la cinétique de la réaction hétérogène. Cette condition s'écrit pour une réaction de premier ordre :

$$\frac{\partial C^+(r^+, z^+)}{\partial r^+} + \alpha C^+(r^+, z^+) = 0 \text{ en } r^+ = 1 \tag{C.4}$$

Ces équations font apparaître plusieurs nombres adimensionnels, qui sont le nombre de Péclet diffusif radial Pe_D, le nombre de Damköhler homogène β et le nombre de Damköhler hétérogène α, déjà décrits au paragraphe 3.1.1, qui sont définis par :

$$Pe_D = \frac{2u_m R}{D}\ ,\ \beta = \frac{k_v R^2}{D} \text{ et } \alpha = \frac{k_s R}{D} \tag{C.5}$$

où u_m est la vitesse débitante du fluide [m/s], D le coefficient de diffusion moléculaire du réactif [m^2/s], k_v la constante de vitesse de la réaction homogène de premier ordre [s^{-1}] et k_s la constante de vitesse de la réaction hétérogène de premier ordre [m/s].

Dans la résolution numérique, afin d'avoir des termes axiaux et radiaux d'ordres de grandeur similaire, l'abscisse z a été normalisée par le rayon du tube au lieu de sa longueur, ce qui se fait usuellement. Ce choix n'a aucune influence sur les solutions mais permet d'atteindre une meilleure précision au cours du calcul. Par contre, cela fait disparaître la longueur du canal du système d'équations. Un autre nombre adimensionnel implicite du système est donc le rapport du rayon du microcanal sur sa longueur $\frac{R}{L}$.

C.2 Résolution complète

La méthode utilisée pour la résolution complète du système d'équations (C.1) à (C.4) est inspirée de celles utilisées par Solomon et Hudson (1967), qui ne considéraient pas la diffusion axiale et par Dang et Steinberg (1980) qui en tenaient compte.

Tout d'abord, en séparant les variables r^+ et z^+, la solution générale au problème peut être développée en somme de fonctions propres sous la forme :

$$C^+(r^+, z^+) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \psi_i(r^+) \exp(-\lambda_i^2 z^+) \tag{C.6}$$

où $\psi_i(r^+)$ est la fonction propre associée à la valeur propre λ_i.

C.2.1 Equations aux fonctions propres

En remplaçant cette expression dans l'équation (C.1), chaque fonction propre $\psi_i(r^+)$ doit vérifier une nouvelle équation différentielle :

$$\frac{d^2\psi_i}{dr^{+2}} + \frac{1}{r^+}\frac{d\psi_i}{dr^+} - \beta\psi_i + Pe_D\lambda_i^2(1 - r^{+2})\psi_i + \lambda_i^4\psi_i = 0 \qquad \text{i=1,... N} \tag{C.7}$$

De la même manière, en substituant (C.6) dans les conditions aux limites (C.2) à (C.4), les fonctions propres ψ_i doivent aussi vérifier les conditions aux limites transformées telles que :

$$\sum_{i=0}^{\infty} A_i\psi_i(r^+) = 1 \quad \text{en } z^+ = 0 \tag{C.8}$$

$$\frac{\partial\psi_i}{\partial r^+} = 0 \quad \text{en } r^+ = 0 \tag{C.9}$$

$$\frac{\partial\psi_i}{\partial r^+} + \alpha\psi_i = 0 \quad \text{en } r^+ = 1 \tag{C.10}$$

C.2.2 Développement des fonctions propres $\psi_i(r^+)$

Chaque fonction propre est alors développée dans une base de cosinus :

$$\psi_j(r^+) = \sum_{i=1}^{N} R_i\phi_i(r^+) = \sum_{i=1}^{N} R_i \cos(\omega_i r^+) \tag{C.11}$$

où les R_i sont des constantes. Un tel développement est exact lorsque son ordre N tend vers l'infini. La convergence de la méthode devra donc être vérifiée pour des valeurs successives de N, jusqu'à ce que la solution obtenue soit indépendante de N. Ce point sera discuté au paragraphe C.2.7.

En remplaçant cette expression de $\psi_j(r^+)$ dans l'équation des fonctions propres (C.7), il vient :

$$\sum_{i=1}^{N} R_i \Big[\frac{d^2\phi_i}{dr^{+2}} + \frac{1}{r^+}\frac{d\phi_i}{dr^+} - \beta\phi_i - Pe_D\lambda_i^2(1-r^{+2})\phi_i + \lambda_i^4\phi_i\Big] = \epsilon(r^+) \tag{C.12}$$

où $\epsilon(r^+)$ est l'erreur due à l'ordre fini du développement. Si la fonction $\epsilon(r^+)$ est orthogonale aux fonctions ϕ_j sur l'intervalle d'intégration $[0,1]$ pour le poids r^+, on obtient N équations pour chaque valeur propre :

$$\sum_{i=1}^{N} R_i \int_0^1 \Big[\frac{d^2\phi_i}{dr^{+2}} + \frac{1}{r^+}\frac{d\phi_i}{dr^+} - \beta\phi_i - Pe_D\lambda_i^2(1-r^{+2})\phi_i + \lambda_i^4\phi_i\Big]\phi_j r^+ dr^+$$
$$= \int_0^1 \epsilon(r^+)\phi_j(r^+)r^+dr^+ = 0 \quad \text{avec} \quad j = 1,...,N \tag{C.13}$$

Les fonctions ϕ_i doivent aussi être substituées dans les conditions aux limites transformées. Elles vérifient toujours la condition aux limites (C.9) car les fonctions cosinus sont des fonctions symétriques. Par contre, l'équation (C.10) ne peut être identiquement vérifiée que si ω_i est solution de :

$$\omega_i = \alpha \; cotan(\omega_i) \tag{C.14}$$

Les solutions de cette équation permettront donc d'exprimer le développement des fonctions propres.

C.2.3 Equation aux valeurs propres

L'équation (C.13), faisant apparaître les valeurs propres λ_i, peut se mettre sous la forme matricielle :

$$A + \lambda^2 B + \lambda^4 C = 0 \tag{C.15}$$

où les coefficients des matrices $[A]$, $[B]$ et $[C]$ sont définis par :

$$a_{ij} = \int_0^1 \Big[\frac{d^2\phi_i}{dr^{+2}} + \frac{1}{r^+}\frac{d\phi_i}{dr^+} - \beta\phi_i\Big]\phi_j r^+ dr^+ \quad \text{avec } i = 1,...,N; j = 1,...,N \tag{C.16}$$

$$b_{ij} = -Pe_D \int_0^1 \phi_i\phi_j(1-r^{+2})r^+dr^+ \quad \text{avec } i = 1,...,N; j = 1,...,N \tag{C.17}$$

$$c_{ij} = \int_0^1 \phi_i\phi_j r^+dr^+ \quad \text{avec } i = 1,...,N; j = 1,...,N \tag{C.18}$$

L'équation caractéristique (C.15) possède alors une solution non triviale si son déterminant est nul :

$$det\Big(A + \lambda^2 B + \lambda^4 C\Big) = 0 \tag{C.19}$$

C.2.4 Calcul des valeurs propres et fonctions propres

A ce niveau d'avancement de la résolution, plusieurs directions semblent possibles. En effet, dans l'étude de Solomon et Hudson (1967), l'absence de diffusion axiale ne faisait pas apparaître de terme en λ_i^4 et leur équation équivalente à l'équation C.19 s'écrivait alors :

$$A + \lambda^2 B = 0 \tag{C.20}$$

où les coefficients des matrices A et B sont identiques à ceux décrits ci-dessus au nombre de Péclet près. Le problème de Solomon et Hudson (1967) se réduit donc à trouver les valeurs propres λ_i^2 et les vecteurs propres associés R_i de l'équation (C.20). Pour cela, ils utilisent la méthode de Gramm-Schmidt afin d'orthonormaliser la base des fonctions ϕ_i. La matrice des coefficients de Gramm-Schmidt leur sert ensuite à calculer les vecteurs propres puis les fonctions propres.

En tenant compte de la diffusion axiale, Dang et Steinberg (1980) intègrent numériquement les équations aux fonctions propres par une méthode de Runge-Kutta.

En théorie, une méthode d'orthonormalisation de Gramm-Schmidt pourrait être utilisée ici pour calculer la matrice de passage S, telle que $S^T C S = I$ et écrire l'équation aux valeurs propres (C.15) sous la forme :

$$\left(F + \lambda^2 I\right)\left(G + \lambda^2 I\right) = 0 \tag{C.21}$$

où les matrices F et G sont les solutions d'un système matriciel bilinéaire :

$$FG = S^T A S \quad \text{et} \quad F + G = S^T B S \tag{C.22}$$

Afin de calculer les matrices F et G, le système doit être réécrit sous la forme d'une équation algébrique générale de Riccati :

$$X^2 - S^T B S X + S^T A S = 0 \tag{C.23}$$

Les solutions analytiques d'une telle équation matricielle ne sont accessibles en pratique que lorsque celle-ci est symétrique, ce qui n'est pas le cas ici (Rotella et Borne, 1995 ; Golub et Van Loan, 1989). De plus, la résolution numérique de cette équation peut introduire de fortes erreurs numériques. Le développement analytique du problème de transport en réacteur tubulaire avec diffusion axiale atteint donc ici sa limite.

Pour cette raison, nous avons pris le parti de résoudre numériquement l'équation aux valeurs propres (C.15) et de vérifier ensuite que les solutions obtenues satisfont l'équation principale et les conditions aux limites de notre problème. Nous utilisons donc la fonction "polyeig" du logiciel Matlab ®, qui donne pour chaque couple (α; Pe_D) $2N$ valeurs propres λ_i^2 et les $2N$ vecteurs propres associés $\{R_i\}$ de dimension N de l'équation (C.15) (Anderson et al., 1999).

N valeurs propres sont réelles positives et que N sont réelles négatives. Pour des raisons de stabilité, seules les valeurs propres positives sont retenues, afin que l'exponentielle de la solution soit une fonction décroissante de z^+.

C.2.5 Validation des valeurs propres et vecteurs propres

Afin de vérifier la validité des N valeurs propres λ_i^2 retenues et des vecteurs propres R_i obtenus numériquement, ceux-ci sont substitués dans le système d'équations (C.13). Ainsi, pour chaque couple (α ; Pe_D), cette substitution fournit N valeurs d'un résidu.

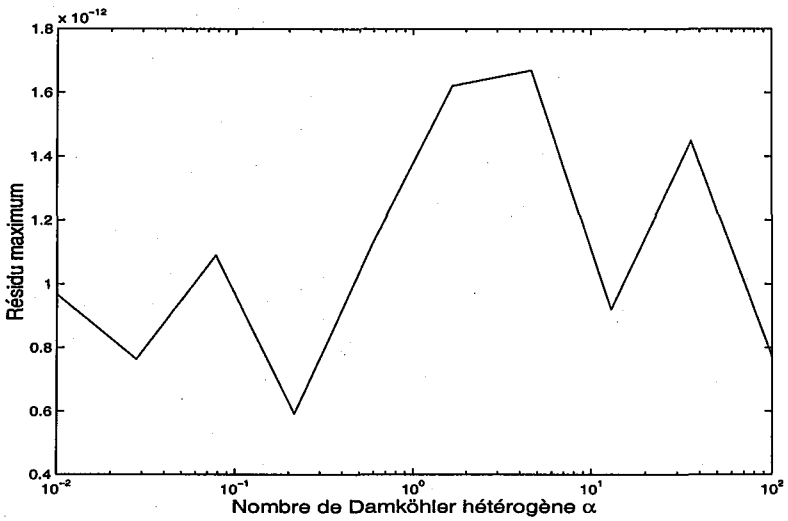


FIG. C.1 – Valeur absolue maximale des résidus obtenus par substitution des valeurs propres et vecteurs propres calculés numériquement dans l'équation aux fonctions propres pour un nombre de Péclet Pe_D égal à 100.

La valeur absolue maximale de ces résidus est reportée sur la Figure C.1 en fonction du nombre de Damköhler hétérogène pour un nombre de Péclet Pe_D égal à 100. Dans ce cas, où la diffusion axiale est négligeable, le résidu maximal est toujours inférieur à 10^{-11}, montrant la validité des solutions numériques obtenues. Pour des nombres de Péclet plus faibles, la même qualité de substitution des valeurs propres et vecteurs propres a été vérifiée. Sur l'ensemble des conditions opératoires étudiées, la valeur maximale du résidu n'a jamais dépassé 10^{-10}. Cette validation étant effectuée, les fonctions propres sont entièrement connues.

C.2.6 Calcul des coefficients pondérateurs A_i

A ce niveau de la résolution, les fonctions propres ψ sont entièrement déterminées. Afin de calculer les coefficients A_i, régissant le poids relatif de ces fonctions propres, on utilise la condition aux limites (C.8) qui spécifie que la concentration à l'entrée du réacteur tubulaire, donc en $z^+ = 0$, doit être égale à 1 pour tout rayon adimensionnel r^+. On évalue donc la fonction $C^+(r^+, 0)$ pour N valeurs distinctes de r^+ uniformément réparties entre 0 et 1. On obtient donc un système linéaire d'inconnues X de la forme :

$$MX = P \tag{C.24}$$

où X est le vecteur dont les composantes sont les coefficients A_i i=1,...N. Les composantes de P sont par contre, elles, toutes égales à 1. Les coefficients de la matrice $[M]$ sont :

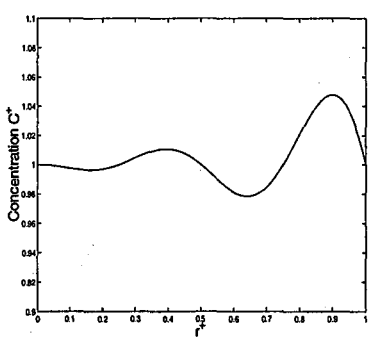
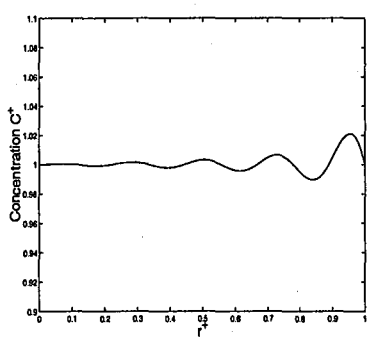
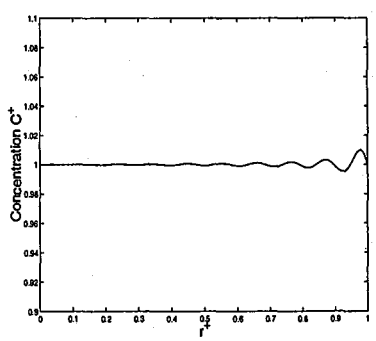
$$m_{i,j} = \psi_j(r_i^+) \quad \text{i=1,...,N ; j=1,...,N} \tag{C.25}$$

Il est apparu au cours du développement de ce modèle que les N valeurs de r^+, où est évaluée la fonction $C^+(r^+, 0)$, ont une grande influence sur les solutions obtenues. En pratique, plusieurs répartitions de ces valeurs de r^+ dans l'intervalle [0 ;1] ont été comparées : répartition uniforme, compressive, expansive, avec ou sans composante aléatoire. Il ressort que la répartition uniforme donne systématiquement le meilleur accord. Cette distribution uniforme sera donc toujours utilisée pour l'exploitation du modèle.

C.2.7 Commentaires sur les conditions aux limites

Les fonctions ϕ_i vérifient toujours identiquement la condition de symétrie (C.9) en raison de leur propriété de symétrie en $r^+ = 0$. La condition à la paroi (C.10) est identiquement vérifiée si les ω_i sont solutions de l'équation (C.14), ce qui est le cas.

La dernière condition aux limites (C.8) est celle correspondant à l'entrée et est plus délicate à satisfaire car la concentration doit être égale à 1 en tout r^+ lorsque $z^+ = 0$. Pour que cette propriété soit identiquement vérifiée, un nombre infini de fonctions propres serait nécessaire lors du développement de la solution générale, ce qui est impossible en pratique. On conviendra donc que le développement sera satisfaisant lorsque la différence maximale entre la valeur de la solution et l'unité sera inférieure à 1 %.

$N = 5$	$N = 10$	$N = 20$
		
Ecart : 4.8 %	Ecart : 2.1 %	Ecart : 1%

TAB. C.1 – Profil de concentration à l'entrée du microcanal pour une réaction hétérogène seule avec α=1 et Pe_D=1 en fonction du nombre de fonctions propres N utilisées dans le développement de la solution.

Le Tableau C.1 présente les profils de concentration à l'entrée d'un microcanal avec $\alpha = 1$ et $Pe_D = 1$, lorsque le développement considère 5, 10 ou 20 fonctions propres. La précision de la solution augmente avec le nombre de fonctions propres, puisque l'écart à l'entrée ne vaut que 1 % lorsque $N = 20$.

Le Tableau C.2 rassemble quelques valeurs du nombre minimum de fonctions propres nécessaires afin d'obtenir une différence inférieure à 1 % entre la solution numérique et une concentration unitaire pour un nombre de Péclet égal à 1.

	$\alpha = 10$		$\alpha = 1$	$\alpha = 0.1$	
	1 %	5 %	1 %	0.1 %	1 %
β =10	>50	40	22	20	4
β =1	>50	40	18	19	4
β =0.1	>50	40	21	19	4

TAB. C.2 – Nombre minimum de fonctions propres requis pour vérifier la condition d'entrée à moins de 0.1 %, 1 % ou 5 % d'écart absolu selon la valeur de α.

Le nombre de fonctions propres nécessaire dans le développement devient très grand lorsque α est supérieur à 1, d'autant plus grand que l'écart maximal souhaité est faible. Ce nombre est quasiment indépendant de la vitesse de la réaction homogène lorsqu'elle est prise en compte. En effet, les résultats varient très peu en fonction du nombre de Damköhler homogène β.

Pour une réaction hétérogène seule, si l'écart entre la solution et la concentration unitaire est grand, celui-ci devient vite négligeable le long du microcanal. En effet, pour différentes valeurs des paramètres, on observe que les courbes à l'abscisse $z^+ = 0.25$ se superposent quasiment. Ceci s'explique par le fait que la différence entre la solution et la condition d'entrée est principalement due à la dernière fonction propre, qui s'annule le plus souvent entre 0 et 1. Or celle-ci est associée à la plus grande valeur propre, donc son influence décroît très vite en fonction de z^+, d'où l'accord apparent des solutions lorsque z^+ devient grand. Cette caractéristique a été exploitée par Villermaux (1971), qui a restreint son étude à la première valeur propre en se plaçant loin de l'entrée du réacteur tubulaire.

C.3 Comparaison au cas sans diffusion axiale

Solomon et Hudson (1967) présentent la résolution bidimensionnelle de l'équation de transport dans un réacteur tubulaire isotherme, en régime laminaire en présence de réactions irréversibles homogène et hétérogène de premier ordre lorsque la diffusion axiale est négligeable. Leurs conditions aux limites sont identiques à celles utilisées ci-dessus. Leur système d'équations s'écrit donc :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{y}\frac{\partial c}{\partial y} - \beta c - (1 - y^2)\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \tag{C.26}$$

où x et y sont respectivement les coordonnées axiale et radiale. Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$c(y, x) = 1 \quad \text{en } x = 0 \tag{C.27}$$

$$\frac{\partial c(y, x)}{\partial y} = 0 \quad \text{en } y = 0 \tag{C.28}$$

$$\frac{\partial c(y,x)}{\partial y} + \alpha c(y,x) = 0 \quad \text{en } y = 1 \tag{C.29}$$

Les équations (C.26) à (C.29) font intervenir la concentration adimensionnelle c, les nombres de Damköhler homogène β et hétérogène α déjà présentés dans l'équation (C.5). Leurs coordonnées réduites x et y peuvent être reliées à celles utilisées dans le modèle avec diffusion axiale telles que :

$$x = \frac{zD}{2u_m R^2} = \frac{z^+}{Pe_D} \quad \text{et} \quad y = \frac{r}{R} = r^+ \tag{C.30}$$

C.3.1 Comparaison lorsque la diffusion axiale est négligeable

Afin de valider la résolution complète du modèle incluant la diffusion axiale, les résultats obtenus précédemment peuvent être comparés à ceux obtenus par Solomon et Hudson (1967). Pour cela, il est nécessaire de se placer dans des conditions telles que la diffusion axiale soit négligeable, ce qui est le cas lorsque le nombre de Péclet est égal à 100. Si on ne considère qu'une réaction hétérogène, le nombre de Damköhler homogène β est nul. Pour une même valeur de α, les deux modèles devraient donner des résultats identiques.

La Figure C.2 montre la comparaison des deux modèles bidimensionnels pour $\alpha = 1$ et $Pe_D = 100$, c'est-à-dire dans des conditions où la diffusion axiale est négligeable. Les tracés des profils de concentration axiaux et radiaux montrent clairement que les deux méthodes donnent des résultats parfaitement identiques. Cet accord permet de valider la résolution numérique présentée dans les paragraphes précédents. La seule différence apparente est minime et concerne la vérification de la condition limite d'entrée.

C.3.2 Comparaison en présence de diffusion axiale

Afin de mettre en évidence l'influence de la diffusion axiale dans les microréacteurs, les deux modèles peuvent être comparés dans des conditions telles que la diffusion axiale doit être considérée, ce qui est le cas pour un nombre de Péclet égal à 1. La Figure C.3 présente les profils de concentration obtenus par les deux méthodes. Il est important de noter que l'abscisse du modèle incluant la diffusion axiale est modifiée par rapport au cas précédent afin de garder l'équivalence entre les modèles. Il ressort de cette comparaison que la diffusion axiale joue ici un rôle important. En effet, celle-ci réduit la conversion globale observée à la sortie du microcanal de plus de 20 % : en $z^+ = x = 1$, les concentrations des deux modèles diffèrent d'un facteur proche de 5. Dans des microcanaux de faible diamètre, cet effet devient donc prépondérant. Le modèle bidimensionnel incluant la diffusion peut alors être avantageusement utilisé.

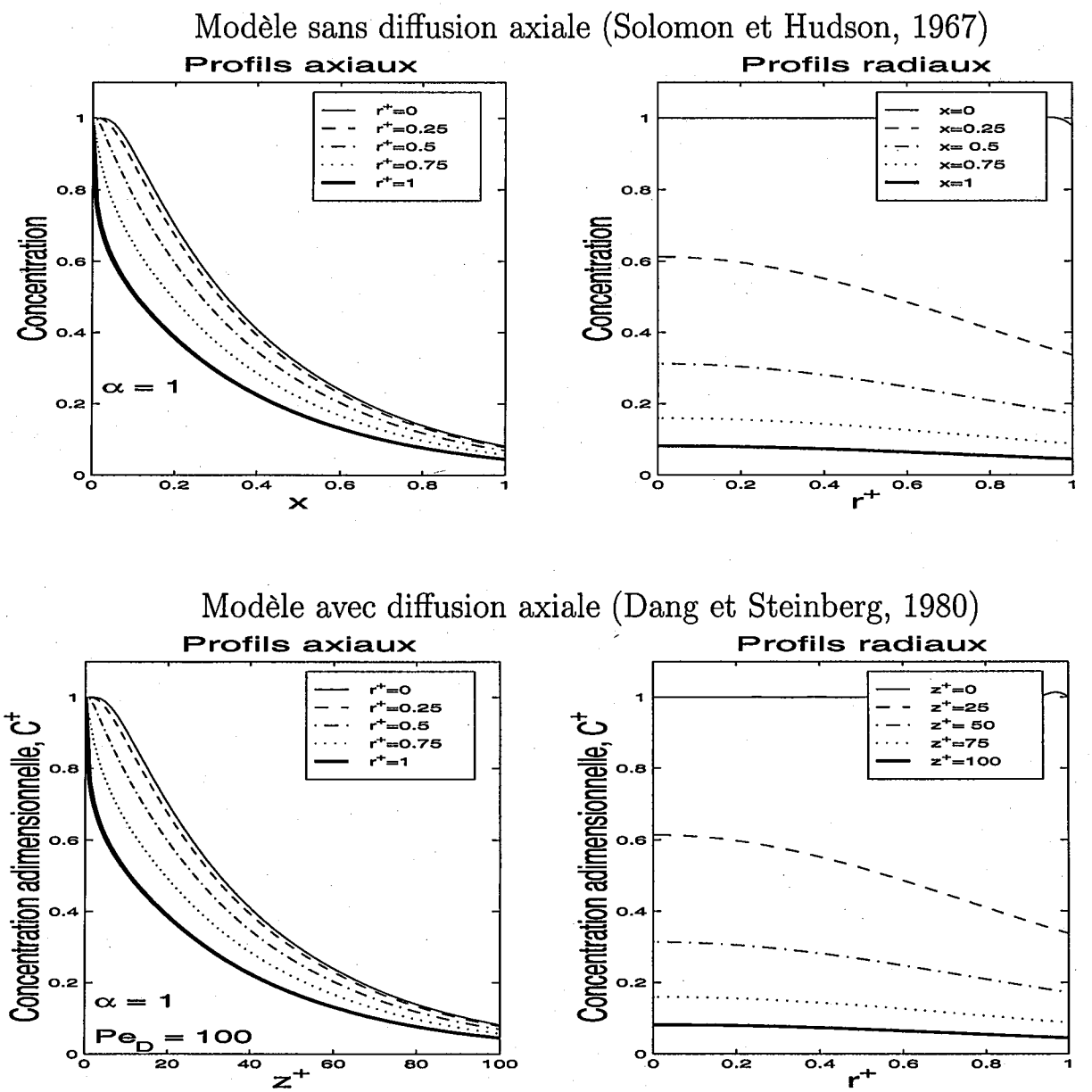


FIG. C.2 – Comparaison des modèles bidimensionnels sans diffusion axiale (haut) et avec diffusion axiale (bas) lorsque la diffusion axiale est négligeable : $Pe_D = 100$ et $\alpha = 1$.

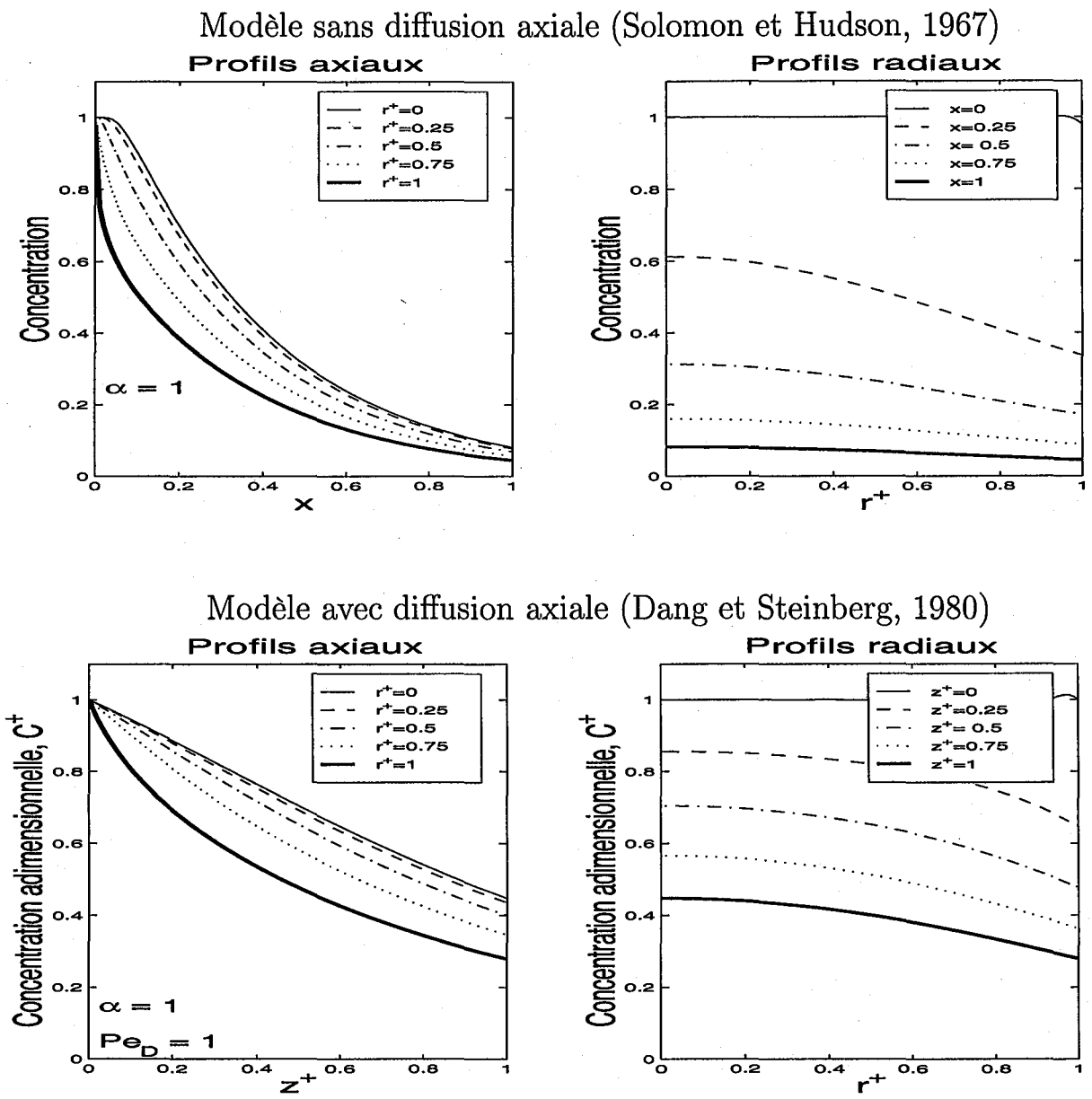


FIG. C.3 – Comparaison des modèles bidimensionnels sans diffusion axiale (haut) et avec diffusion axiale (bas) lorsque la diffusion axiale n'est plus négligeable : $Pe_D = 1$ et $\alpha = 1$.

Annexe D

Exemples complets de miniaturisation

L'utilisation des réacteurs microstructurés paraît particulièrement adaptée aux problèmes de miniaturisation des procédés par intensification globale des phénomènes de transfert. La démarche générale de miniaturisation présentée au paragraphe 4.3.4 a mis en évidence l'importance des nombres d'unités de transfert. Ces nombres d'unités de transfert, qui s'expriment comme le rapport du temps de passage sur un temps caractéristique d'échange, doivent être conservés au cours de la miniaturisation pour maintenir l'efficacité du procédé. Néanmoins, selon les phénomènes physiques limitants, les temps caractéristiques dépendent plus ou moins fortement de la dimension caractéristique et les stratégies de miniaturisation diffèrent selon les phénomènes.

Les paragraphes suivants présentent deux exemples détaillés de miniaturisation à efficacité et productivité constantes. Tout d'abord, la réduction d'une masse thermique isotherme dont on veut évacuer une puissance thermique constante est présentée. Dans ce cas, le phénomène limitant est la conduction de chaleur dans le fluide et le temps caractéristique varie comme le carré du rayon indépendamment de sa valeur absolue.

Dans un second temps, le problème d'un réaction hétérogène de premier ordre est traité. Pour ce système, le temps caractéristique de l'échange peut être soit le temps caractéristique de la diffusion, qui varie comme R^2, soit le temps caractéristique de la réaction, qui varie comme R. Le temps caractéristique est donc doublement fonction du rayon R. De plus, on considère que la réaction est habituellement mise en œuvre dans un réacteur à lit fixe : ce cas combine donc miniaturisation et microstructuration. Si la miniaturisation est toujours possible pour des temps caractéristiques variant comme R et R^2, le fait de considérer simultanément la microstructuration impose une contrainte supplémentaire qui réduit les degrés de liberté de la miniaturisation.

D.1 Masse thermique à refroidir

Du point de vue d'un échange thermique, la miniaturisation présente un double avantage. D'une part, lors d'un échange par exemple à température de paroi constante, ce qui est le cas dans les microréacteurs de cette étude, le nombre de Nusselt établi Nu_T vaut 3.66 indépendamment de la dimension caractéristique. Une diminution de cette dimension implique donc une augmentation du coefficient d'échange convectif local. D'autre part,

cette miniaturisation induit une augmentation de la surface spécifique d'échange. La combinaison de ces deux effets doit permettre la miniaturisation significative des structures échangeant de la chaleur pour un même flux échangé.

Afin de quantifier la faisabilité de la miniaturisation d'une masse thermique, nous considérons un bloc métallique isotherme de section droite S_{bloc} et de longueur L_{bloc} traversé par N_c canaux cylindriques parallèles de rayon R. Un fluide caloporteur s'écoule dans chacun des canaux avec un débit $\dot{m}_c$ et échange de la chaleur avec le bloc (Nu_T = 3.66). Ce fluide sert à évacuer la puissance $\dot{Q}$, générée uniformément dans le bloc. Le critère de dimensionnement est donc la réduction du volume de la masse métallique en modifiant le rayon des canaux, mais en évacuant toujours la même quantité de chaleur $\dot{Q}$.

L'écriture du bilan d'énergie dans le fluide permet d'exprimer l'évolution de la température moyenne du fluide en fonction de l'abscisse z dans un canal telle que :

$$\frac{T - T_p}{T_{in} - T_p} = exp\left(-\frac{z}{L_{carac}}\right) \tag{D.1}$$

où T, T_p et T_{in} sont respectivement les températures du fluide, de la paroi et la température d'entrée [K], et L_{carac} la longueur caractéristique de l'échange telle que :

$$L_{carac} = \frac{\rho u_m Cp R^2}{\lambda Nu_T} = \frac{RePr}{Nu_T}\frac{R}{2} \tag{D.2}$$

La majeure partie de la chaleur est échangée à l'entrée du canal, si bien qu'à l'abscisse $z = 5\ L_{carac}$, l'écart de température adimensionnel défini par l'équation D.1 est inférieur à 1 %. Au-delà de cette abscisse la surface des canaux ne sert quasiment plus à l'échange thermique mais crée néanmoins une perte de charge supplémentaire inutile. Par conséquent, la longueur des canaux sera maintenue égale à 5 L_{carac}. La longueur des canaux, donc celle de la masse thermique, dépend des conditions opératoires et du rayon des microcanaux.

En fixant ainsi la longueur des canaux, le fluide quitte les canaux quasiment en équilibre thermique avec le métal si bien que la chaleur échangée dans chaque canal vaut $\dot{m}_c Cp(T_{in} - T_p)$. La quantité totale de chaleur à évacuer étant égale à $\dot{Q}$, le nombre total de canaux nécessaire est le rapport de ces quantités :

$$N_c = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_c C_p (T_{in} - T_p)} \tag{D.3}$$

En supposant que le bloc métallique ait une porosité ϵ, constante quel que soit le rayon des microcanaux, en raison de la méthode de microfabrication, il est possible de relier le volume total du bloc V_{bloc} à la dimension caractéristique R des canaux :

$$V_{bloc} = \frac{\dot{Q}}{(T_{in} - T_p)\epsilon\lambda Nu_T} R^2 \tag{D.4}$$

Le volume total du bloc varie donc comme le carré du rayon des microcanaux et diminue grâce à la microstructuration, tous les autres paramètres étant constants. D'autre part, la section droite du bloc S_{bloc} peut s'exprimer comme le rapport de son volume sur la longueur des canaux, donc :

$$S_{bloc} = 5\frac{\dot{Q}}{(T_{in} - T_p)\epsilon\rho u_m Cp} \tag{D.5}$$

Comme le rayon n'apparaît pas explicitement dans cette expression, il devient nécessaire, pour quantifier l'évolution de la section, d'introduire une contrainte liée à la perte de charge à travers le bloc, qui s'exprime de façon générale par :

$$\Delta P = 40\frac{\mu u_m L_{carac}}{R^2} = 40\frac{\rho\mu u_m^2 Cp}{\lambda Nu_T} \tag{D.6}$$

Dès lors, si la miniaturisation doit être réalisée sans augmentation de la perte de charge, l'équation (D.6) montre que la vitesse débitante doit être maintenue constante, quel que soit le rayon R. La section du bloc est alors aussi constante mais la longueur du bloc varie comme le carré du rayon des canaux et leur nombre comme l'inverse du carré du rayon. Le bloc métallique est donc plus court. Sa forme, représentée dans le tableau D.1 tend alors vers celle d'une fine galette microperforée ou d'une membrane.

Si, par contre, une augmentation de la perte de charge est acceptable, la section droite du bloc diminue et les canaux sont plus longs que dans le cas précédent : la structure métallique s'apparente davantage à un bloc qu'à une membrane. Enfin, si une diminution de la perte de charge est souhaitée au cours de la miniaturisation, la forme requise devient une membrane très fine avec une forte augmentation de la section droite.

Rayon des canaux	R_o	$R = \frac{R_o}{10}$	$R = \frac{R_o}{10}$
Perte de charge	ΔP_o	$\Delta P = \Delta P_o$	$\Delta P > \Delta P_o$
Volume	V_o	$V = \frac{V_o}{100}$	$V = \frac{V_o}{100}$
Section	S_o	$S = S_o$	$S < S_o$
Forme géométrique			

TAB. D.1 – Evolution de la perte de charge, du volume, de la section droite et représentation schématique en coupe de la forme géométrique d'une masse thermique microstructurée suite à sa miniaturisation.

En résumé, la miniaturisation d'une masse thermique, dont il faut évacuer la puissance $\dot{Q}$, est possible à débit de caloporteur et perte de charge constants, par la réduction du diamètre hydraulique des microcanaux qui la traversent, donc par l'intensification du transfert de chaleur.

D.2 Miniaturisation d'un lit fixe

Le cas précédent de miniaturisation ne s'intéressait qu'au transfert de chaleur. Or la microstructuration peut aussi être appliquée à la mise en œuvre de réactions catalytiques

hétérogènes. Ainsi, un réacteur à lit fixe peut être le lieu de limitations diffusionnelles homogènes, lorsque le diamètre des particules catalytiques ne peut pas être réduit, en raison de la perte de charge ou du colmatage du lit par attrition de particules trop fines.

Les paragraphes suivants présentent donc les possibilités de miniaturisation du volume global d'un procédé, réalisé communément en lit fixe, grâce au dimensionnement d'un réacteur microstructuré traitant le même débit et donnant la même conversion.

D.2.1 Méthode

Afin de mettre en évidence les possibilités de la miniaturisation d'un tel système, nous considérons un lit fixe cylindrique de diamètre D_{lit} et de hauteur H_{lit} rempli de particules catalytiques sphériques indéformables de diamètres d_g, traversé par un débit gazeux Q_{tot} de concentration d'entrée C_0. A la surface des particules se produit une réaction hétérogène irréversible de premier ordre de constante cinétique k_s. L'utilisation du modèle du film avec les conductances de transfert et la dispersion axiale définies par les équations (4.11) et (4.6) permet alors de calculer la conversion en sortie de ce lit.

Dans un second temps, afin de dimensionner le réacteur microstructuré de même productivité, un diamètre de microcanal d_c est tout d'abord fixé. La longueur des microcanaux, la vitesse débitante du fluide, le nombre de canaux et la porosité du réacteur microstructuré restent à être déterminés.

Par défaut, la porosité du réacteur microstructuré sera choisie égale à celle du lit fixe, c'est-à-dire $\epsilon = 0.4$. Pour le diamètre des microcanaux d_c fixé précédemment, une large gamme de vitesses débitante u_m est balayée, par l'intermédiaire du nombre de Péclet radial Pe_D. Pour chaque vitesse, le modèle bidimensionnel est utilisé de façon à déterminer la longueur des canaux nécessaire afin d'atteindre la même conversion que le lit fixe. Le nombre de microcanaux est enfin calculé de façon à traiter le même débit de réactif. Il est alors possible de calculer le volume du réacteur microstructuré et sa perte de charge pour les comparer à ceux du lit fixe.

D.2.2 Résultats caractéristiques

En pratique, nous considérons ici un lit fixe tel que : $D_{lit} = 10$ cm, $H_{lit} = 10$ cm, $d_g = 3$ mm et $Q_{tot} = 2$ l/s. La constante cinétique hétérogène vaut 3.8 10^{-3} m/s si bien que la conversion calculée en sortie du lit fixe vaut 80 %.

Si le diamètre des canaux du réacteur microstructuré est tout d'abord fixé à 300 μm, le nombre de Damköhler hétérogène vaut 0.057 et le transfert de matière est limité par la vitesse de la réaction. La Figure D.1 présente les évolutions du rapport des volumes des réacteurs, de la longueur des microcanaux, du rapport des pertes de charge et du nombre de microcanaux de diamètre 300 μm du réacteur microstructuré de même productivité que le lit fixe.

Le rapport du volume du réacteur microstructuré sur le volume du lit est une fonction décroissante du nombre de Péclet Pe_D et tend vers un minimum égal à 0.21. La microstructuration avec des canaux de diamètre 300 μm permet de diviser par 5 le volume du réacteur par rapport au lit de particules de diamètre 3 mm. Le fait que ce rapport de volumes soit plus élevé aux faibles nombres de Péclet provient de l'influence de la diffusion

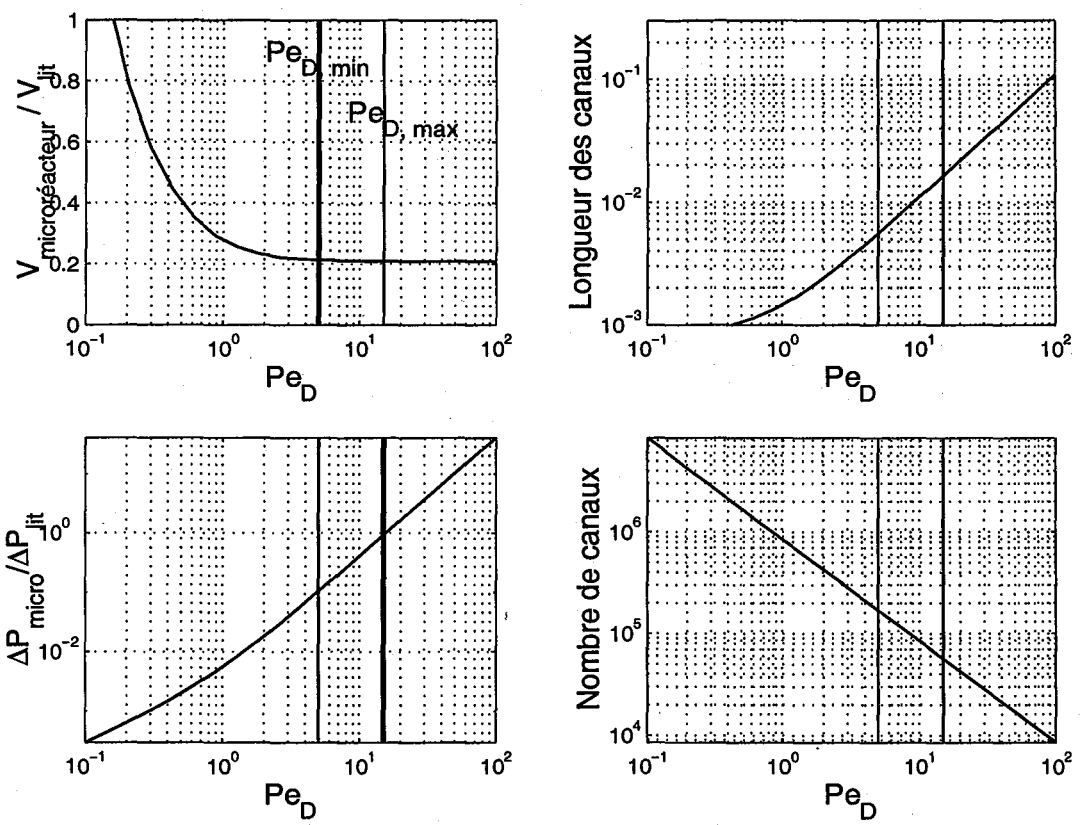


FIG. D.1 – Evolution du rapport des volumes des réacteurs, de la longueur des microcanaux, du rapport des pertes de charge et du nombre de microcanaux de diamètre 300 μm du réacteur microstructuré de même productivité que le lit fixe. Les valeurs minimale et maximale de Pe_D permettant la miniaturisation maximale sans perte de charge sont reportées sous forme de barres verticales.

axiale, qui requiert des canaux plus longs. Dans ces conditions, la réduction maximale de l'encombrement de l'installation est donc obtenu pour des nombres de Péclet supérieurs à 5. Cette valeur est représentée sur la Figure D.1 par un barre verticale. Elle est obtenue grâce à la figure en haut à gauche, dont la barre correspondante est plus épaisse.

Néanmoins, le diamètre des canaux étant fixé, un nombre de Péclet élevé signifie que le fluide s'écoule plus vite. Or, afin d'atteindre la même conversion que dans le lit fixe, le temps de passage doit être égal à plusieurs temps caractéristiques de la réaction hétérogène et la longueur nécessaire des canaux augmente donc comme le nombre de Péclet. Des nombres de Péclet supérieurs à 5 impliquent donc des longueurs de canaux supérieures à 6 mm.

D'autre part, l'augmentation simultanée de la vitesse débitante et de la longueur des canaux induit une augmentation de la perte de charge comme le carré du nombre de Péclet Pe_D. Pour des canaux de diamètre 300 μm, le rapport des pertes de charge dans les deux réacteurs est égal à 1 lorsque Pe_D est proche de 20. Des valeurs inférieures à 20 sont donc nécessaires si la perte de charge doit être réduite. Cette valeur est représentée sur la Figure D.1 par un barre verticale. Elle est obtenue grâce à la figure en bas à gauche, dont la barre correspondante est plus épaisse.

Par conséquent, le lit fixe peut être remplacé par un réacteur microstructuré de perte de charge plus faible et de même productivité, mais d'encombrement 5 fois plus faible, si la longueur des microcanaux de diamètre 300 μm est comprise entre 6 et 15 mm.

Cependant, pour obtenir la même productivité dans ces conditions, le réacteur microstructuré doit contenir entre 50000 et 150000 microcanaux. Le nombre total de microcanaux nécessaire est donc considérable et la fabrication du réacteur présente alors une difficulté technique. De plus, pour un tel nombre de canaux, le système de distribution prend une importance primordiale, qui n'est pas prise en compte ici.

D.2.3 Diminution de l'encombrement

Lorsque le diamètre des microcanaux est fixé à 300 μm, le volume de l'installation peut être réduit de 80 % sans considérer le système de distribution. Ce gain dépend du diamètre des canaux du réacteur microstructuré. Pour cette réaction, dont le transfert est limité par la vitesse de réaction, le Tableau D.2 présente les nombres de Damköhler et les ordres de grandeur des gammes opératoires de Pe_D, L_c et N_c permettant de miniaturiser au mieux le système sans augmenter la perte de charge. Les bornes de ces gammes opératoires sont obtenues comme sur la Figure D.1 Pour ce diamètre, il est possible d'atteindre la réduction maximale de volume avec des nombres de Péclet compris entre 5 et 20 et des canaux de longueur entre 6 et 15 mm. Toute cette gamme de paramètres permet de diviser par 5 le volume du réacteur sans augmenter la perte de charge.

Pour un diamètre de 100 μm, la réduction maximale de l'encombrement vaut 93 %, mais il ne peut être atteint qu'avec une augmentation de la perte de charge. En effet, dans ce cas, le Pe_D minimal permettant d'atteindre une réduction effective de 93 % du volume vaut 3, et est égal au Pe_D maximal permettant de ne pas augmenter la perte de charge. Le dimensionnement du réacteur permettant de miniaturiser au mieux le réacteur avec des canaux de diamètre 100 μm requiert donc 10^6 canaux de longueur 3 mm. Pour des diamètres de microcanaux inférieurs, la miniaturisation maximale de l'installation

Diamètre des canaux (μm)	100	300	1000	1330
Damköhler α	0.019	0.057	0.19	0.25
$Pe_{D,min}$	3	5	20	20
$Pe_{D,max}$	3	20	90	150
$L_{c,min}$ (mm)	3	6	20	20
$L_{c,max}$ (mm)	3	15	110	200
$N_{c,min}$	10^6	5.10^4	3000	1000
$N_{c,max}$	10^6	$1.5\ 10^5$	12000	10000
Réduction de l'encombrement	93 %	80 %	26 %	0 %

TAB. D.2 – Evolution des gammes opératoires de Pe_D, L_c et N_c permettant de miniaturiser le système sans augmenter la perte de charge, ni rendre la diffusion axiale prédominante en fonction du diamètre des canaux du réacteur microstructuré, pour une réaction limitée par la vitesse de réaction.

s'accompagne nécessairement d'une augmentation de la perte de charge.

Lorsque le diamètre des microcanaux augmente, la gamme opératoire des nombres de Péclet s'élargit, les longueurs nécessaires s'allongent en raison des conductances de transfert plus faibles. Le nombre total de microcanaux diminue et atteint des valeurs techniquement réalisables. Cependant, la réduction de l'encombrement diminue jusqu'à s'annuler pour un diamètre égal à 1.33 mm. Au-delà de cette borne supérieure, il devient impossible de réduire le volume global du réacteur.

En résumé, la miniaturisation par intensification globale des transferts permet effectivement de réduire le volume du réacteur catalytique d'un facteur important. Cependant, la microstructuration de l'écoulement impose ici une borne supérieure sur les diamètres de microcanaux. De plus, il apparaît qu'un juste milieu doit être trouvé entre de très faibles diamètres, qui imposent un grand nombre de canaux techniquement inenvisageable aujourd'hui, et des diamètres millimétriques qui ne fournissent aucun gain de place.

D.2.4 Cas d'une réaction rapide

Le cas précédent a concerné une réaction suffisamment lente pour qu'il n'y ait pas de limitations diffusionnelles. Le temps caractéristique impliqué variait donc comme le rayon des microcanaux R. Nous traitons maintenant le cas d'une réaction rapide, pour laquelle le transfert est limité par la diffusion homogène radiale, d'où un temps caractéristique en R^2. La constante cinétique k_s vaut 0.38 m/s. La hauteur du lit est réduite à 1 cm et tous les autres paramètres sont conservés si bien que la conversion vaut 78 %.

Pour une réaction aussi rapide, le diamètre minimal permettant de miniaturiser sans augmenter la perte de charge vaut 300 μm et est donc supérieur au cas précédent. La diminution de l'encombrement vaut également 93 % mais 30000 canaux sont nécessaires avec un nombre de Péclet égal à 30.

La borne supérieure du diamètre des microcanaux est proche de la valeur précédente puisqu'elle vaut 1260 μm. Cette valeur limite est intéressante car elle peut être facilement estimée. En effet, la comparaison d'un réacteur à lit fixe et d'un réacteur microstructuré

Diamètre des canaux (μm)	300	500	1000	1260
Damköhler α	5.7	9.5	19	24
$Pe_{D,min}$	30	40	80	100
$Pe_{D,max}$	30	50	100	120
$L_{c,min}$ (mm)	1.1	2.1	8	12
$L_{c,max}$ (mm)	1.1	3	10	15
$N_{c,min}$	$3\ 10^4$	8000	2000	1400
$N_{c,max}$	$3\ 10^4$	10000	3000	2000
Réduction de l'encombrement	93 %	83 %	36 %	0 %

TAB. D.3 – Evolution des gammes opératoires de Pe_D, L_c et N_c permettant de miniaturiser le système sans augmenter la perte de charge ni rendre la diffusion axiale prédominante en fonction du diamètre des canaux du réacteur microstructuré, pour une réaction limitée par le transfert diffusionnel externe.

équivalent, réalisée au paragraphe 4.1, a montré que ces réacteurs, s'ils ont les mêmes porosité, surface spécifique et volume, fournissaient la même conversion à débits de réactif égaux. Réciproquement, s'ils donnent la même conversion, ils auront le même volume lorsque le diamètre des microcanaux et le diamètre des particules du lit sont dans le rapport décrit par l'équation (4.2). Donc, pour un lit de sphères de diamètre 3 mm, il devient impossible de réduire le volume du réacteur lorsque les microcanaux ont un diamètre supérieur à 1.33 mm, ce qui correspond à la limite supérieure observée dans les deux cas traités ici.

Il est aussi intéressant de remarquer que le nombre total de canaux nécessaire est moins important pour cette réaction rapide. Ainsi, pour des canaux de diamètre 500 μm, moins de 10000 canaux sont nécessaires pour une réduction de l'encombrement de 83 %. D'un point de vue technique, la fabrication d'un tel réacteur paraît plus envisageable que dans le cas précédent.

D.2.5 Remarque sur la forme du réacteur

Pour les deux réactions étudiées ci-dessus, la diminution maximale de l'encombrement, soit une réduction du volume par un facteur 20, est atteinte pour des diamètres de microcanaux valant 100 et 300 μm, respectivement pour la réaction lente et la réaction rapide. Pour la réaction lente, la longueur du réacteur est réduite d'un facteur 33, donc sa section droite augmente de 65 %. Pour la réaction rapide, la longueur est divisée par 9 et sa section droite est à peu près réduite de moitié. On retrouve donc ici le même type de forme que celles observées lors de la miniaturisation du bloc thermique présentée au paragraphe D.1 : la miniaturisation du réacteur par microstructuration fait tendre sa forme vers celle d'une sorte de membrane microperforée. La quantification réalisée ici confirme bien l'évolution décrite qualitativement par Le Goff (1980).

Annexe E

Notations

E.1 Chapitre 1 - Etude hydrodynamique

a	=	Grand axe de l'ellipse, m
b	=	Petit axe de l'ellipse, m
c	=	Vitesse du son, m/s
d_{min}	=	Dimension caractéristique minimale, m
d_t	=	Diamètre de tube, m
D_A	=	Coefficient de dispersion axiale, m^2/s
D_H	=	Diamètre hydraulique, m
D_m	=	Diffusivité moléculaire, m^2/s
e	=	Profondeur d'un microcanal, m
f_{comm}	=	Fréquence de commutation, Hz
g	=	Accélération de la pesanteur, m^2/s
L	=	Longueur, m
L_c	=	Longueur d'un canal, m
L_e	=	Longueur d'une zone d'entrée, m
L_{dev}	=	Longueur de développement hydrodynamique, m
P_w	=	Périmètre mouillé, m
P	=	Pression, Pa
$q_{i,j}$	=	Débit volumique du sous-flux (i,j), m^3/s
Q_{tot}	=	Débit total, m^3/s
R	=	Constante des gaz parfaits, J/mol/K
s	=	Variable de Laplace, s^{-1}
S	=	Section droite, m^2
t_s	=	Temps de séjour, s
T	=	Temperature, K
u	=	Vitesse locale, m/s
u_m	=	Vitesse débitante, m/s
U_i	=	Vitesse dans le canal i, m/s
V_i	=	Vitesse dans la zone d'entrée i, m/s
V_i'	=	Vitesse dans la zone de sortie i, m/s

w	=	Largeur, m
W_c	=	Largeur d'un canal, m
W_i	=	Largeur des zones d'entrée et de sortie i, m

Lettres grecques

ΔP_f	=	Perte de charge, Pa
$\Delta U_{\%}$	=	Différence maximale de vitesse
ϵ	=	Facteur correctif
λ	=	Libre parcours moyen, m
λ_{nc}	=	Coefficient de non-circularité
μ	=	Viscosité dynamique, Pa.s
μ_n	=	Moment d'ordre n, s^n
ξ	=	Paramètre d'optimisation
ρ	=	Masse volumique, kg/m^3
σ_m	=	Diamètre moléculaire, m
σ	=	Ecart-type de la DTS, s
τ	=	Temps de séjour moyen, s
τ_{comm}	=	Temps de commutation, s
χ	=	Coefficient de forme

Grandeurs adimensionnelles

A	=	Nombre d'Avogadro
C	=	Coefficient correctif
C_f	=	Coefficient de frottement
C^+	=	Concentration normalisée
e_x	=	Excentricité de l'ellipse
$\frac{f}{2}$	=	Facteur de frottement
$G(s)$	=	Fonction de transfert
Kn	=	Nombre de Knudsen
L^+	=	Rapport de la longueur d'un canal sur la longueur d'une zone de chambre, m
$\mathbf{M}$	=	Nombre de Mach
N_c	=	Nombre de canaux par plaque
Pe_D	=	Nombre de Péclet diffusif radial
Pe_{D_A}	=	Nombre de Péclet dispersif radial
Pe_{l,D_A}	=	Nombre de Péclet dispersif axial
Re	=	Nombre de Reynolds
W_c^+	=	Largeur adimensionnelle d'un canal
W_i^+	=	Largeur adimensionnelle d'une zone
z^+	=	Coordonnée adimensionnelle

E.2 Chapitre 2 - Etude thermique

C_p = Chaleur sensible, J/kg/K
D_H = Diamètre hydraulique, m
e = Epaisseur d'un canal, m
e_p = Epaisseur d'une paroi, m
h = Coefficient d'échange de chaleur, W/m^2/K
H = Profondeur d'un canal rectangulaire (équation (2.9)), m
L_{can} = Longueur d'un canal, m
L_{ther} = Longueur d'établissement des profils thermiques, m
$\dot{m}$ = Débit massique, kg/s
P = Périmètre mouillé, m
$\dot{q}$ = Source de chaleur volumique, W/m^3
R = Résistance thermique, K.m^2/W
S = Section droite, m^2
t = Temps, s
T = Température locale, K
T_h = Température chaude, K
T_c = Température froide, K
T_m = Température de mélange, K
T_p = Température constante de paroi, K
T_w = Température du mur, K
u = Vitesse locale, m/s
V = Volume, m^3
W = Largeur d'un canal rectangulaire (équation (2.9)), m
W_c = Distance entre les axes de canaux parallèles (équation (2.9)), m

Lettres grecques

ϵ = Efficacité de l'échange de chaleur
λ = Conductivité thermique, W/m/K
μ = Viscosité dynamique, Pa.s
τ = Temps de passage, s
τ_{Dyn} = Temps caractéristique thermique, s
ζ = Coordonnée axiale adimensionnelle

Nombres adimensionnels

Λ = Paramètre de conduction longitudinale (équation (2.18))
Nu = Nombre de Nusselt
Nu_T = Nombre de Nusselt à température de paroi constante
NUT = Nombre d'unités de transfert thermique (équation (2.18))
Pr = Nombre de Prandtl
Re = Nombre de Reynolds
Re_c = Nombre de Reynolds dans un canal

x^+ = Coordonnée adimensionnelle radiale
z^+ = Coordonnée adimensionnelle axiale

E.3 Chapitre 3 - Transfert de matière et réactions

b = Constante d'équilibre d'adsorption, Pa^{-1}
C = Concentration, mol/m^3
C_{gj} = Concentration de mélange de l'espèce j, mol/m^3
C_{sj} = Concentration de l'espèce j à la surface du catalyseur, mol/m^3
C_0 = Concentration d'entrée, mol/m^3
C_p = Chaleur sensible, J/mol/K
D = Diffusivité moléculaire, m^2/s
D_e = Diffusivité effective dans le catalyseur, m^2/s
D_H = Diamètre hydraulique, m
D_A = Coefficient de dispersion axiale, m^2/s
h = Coefficient d'échange par convection, $W/m^2/K$
J_j = Flux de matière radial, $mol/m^2/s$
k_{app} = Constante apparente de vitesse hétérogène, m/s
k_d = Conductance de transfert, m/s
k_v = Constante cinétique homogène de premier ordre, s^{-1}
k_s = Constante cinétique hétérogène de premier ordre, m/s
L_{can} = Longueur d'un canal, m
L_{cat} = Epaisseur de la couche catalytique, m
p = Pression partielle, Pa
r = Coordonnée radiale, m
$\bar{r}$ = Vitesse apparente de réaction, $mol/m^3/s$
R = Rayon, m
R_g = Constante des gaz parfaits, J/mol/K
S = Section droite, m^2
T = Température, K
T_w = Température du mur, K
U = Vitesse locale, m/s
u_m = Vitesse débitante, m/s
z = Coordonnée axiale, m

Lettres grecques

$\Delta_r H$ = Enthalpie de réaction, J/mol
λ_w = Conductivité thermique du mur, W/m/K
μ = Viscosité dynamique, Pa.s
ρ = Masse volumique, kg/m^3
θ = Angle d'intégration, rad
θ_O = Taux de recouvrement des sites par O

θ_{OH} = Taux de recouvrement des sites par OH
θ_{vac} = Taux de recouvrement des sites vacants
τ_{surf} = Temps caractéristique d'une réaction hétérogène de premier ordre, s
τ_{diff}^{rad} = Temps de diffusion radiale, s
τ_{eff} = Temps d'effacement de la diffusion, s
τ_G = Temps caractéristique global, s

Nombres adimensionnels

α = Nombre de Damköhler hétérogène
β = Nombre de Damköhler homogène
C^+ = Concentration adimensionnelle
C_b^+ = Concentration adimensionnelle de mélange
Pe_D = Nombre de Péclet diffusif radial
Pe_{D_A} = Nombre de Péclet dispersif radial
r^+ = Coordonnée radiale adimensionnelle
Re = Nombre de Reynolds
Sc = Nombre de Schmidt
Sh_c = Nombre de Sherwood homogène radial
ϕ_s' = Critère de Thiele modifié
z^+ = Coordonnée axiale adimensionnelle

E.4 Chapitre 4 - Synthèse et perspectives en vue de l'intensification des procédés

a = Surface spécifique, m^{-1}
A = Surface catalytique, m^2
C = Concentration, mol/m^3
C_0 = Concentration d'entrée, mol/m^3
C_p = Chaleur sensible, J/kg/K
d_g = Diamètre de grains, m
d_c = Diamètre d'un microcanal, m
D = Diffusivité moléculaire, m^2/s
D_A = Dispersion axiale, m^2/s
D_H = Diamètre hydraulique, m
E_a = Energie d'activation, J/mol
h = Coefficient d'échange par convection, $W/m^2/K$
H = Hauteur, m
K = Coefficient, m^{-1}
k_d = Conductance de transfert, m/s
k_v = Constante cinétique homogène d'ordre n, $m^{3(n-1)}/mol^{n-1}/s$
k_v^0 = Facteur préexponentiel, $m^{3(n-1)}/mol^{n-1}/s$
k_s = Constante cinétique hétérogène de premier ordre, m/s

L	=	Longueur, m
L_c	=	Longueur d'un canal, m
n_g	=	Densité de grains, grains/m^3
n_c	=	Densité de microcanaux, microcanaux/m^2
$\dot{P}$	=	Débit de produit sortant, kg/s
Q_{tot}	=	Débit volumique, m^3/s
R	=	Rayon d'un microcanal, m
R_g	=	Constante des gaz parfaits, J/mol/K
S	=	Section droite, m^2
SV^*	=	Vitesse spatiale modifiée, s^{-1}
SOCME	=	Coût spécifique opératoire en énergie mécanique, J/kg
t	=	Temps, s
T	=	Température, K
T_A	=	Température d'activation, K
T_p	=	Température constante de paroi, K
u_m	=	Vitesse débitante, m/s
V	=	Volume, m^3
$\dot{W}$	=	Flux d'énergie mécanique fournie, W

Lettres grecques

ΔP	=	Perte de charge, Pa
ΔT_{ad}	=	Elévation adiabatique de température, K
$\Delta_r H$	=	Enthalpie de réaction, J/mol
ϵ	=	Porosité
η	=	Efficacité
μ	=	Viscosité, Pa.s
$\dot{v}_F$	=	Vitesse en fût vide, m/s
ρ	=	Masse volumique, kg/m^3
σ	=	Ecart-type de la DTS, s
τ	=	Temps de passage ou temps caractéristique, s
Ω	=	Section passante, m^2

Nombres adimensionnels

β	=	Nombre de Damköhler pseudo-homogène
C^+	=	Concentration adimensionnelle
$\frac{f}{2}$	=	Facteur de frottement
h_k	=	Constante de Kozeny
Kn	=	Nombre de Knudsen
n	=	Ordre de la réaction
N_c	=	Nombre de canaux
NUT	=	Nombre d'unités de transfert
Nu_T	=	Nombre de Nusselt
Pe_D	=	Nombre de Péclet diffusif radial

Pe''_{ml}	=	Nombre de Péclet en lit fixe
Re	=	Nombre de Reynolds en microcanal
Re'	=	Nombre de Reynolds en lit fixe
Sc	=	Nombre de Schmidt
Sh	=	Nombre de Sherwood
t_{tort}	=	Tortuosité du lit fixe
w_1	=	Fraction massique

E.5 Annexe B - Modèle pour l'estimation de la conductivité optimale

C_p	=	Chaleur sensible, J/kg/K
e	=	Epaisseur, m
e_p	=	Epaisseur de paroi, m
h	=	Coefficient d'échange par convection, W/m^2/K
l	=	Longueur caractéristique d'échange, m
L	=	Longueur, m
$\dot{q}$	=	Quantité de chaleur échangée, W
T	=	Température, K
T_h^0	=	Température d'entrée chaude, K
T_c^0	=	Température d'entrée froide, K
T_w	=	Température locale de paroi, K
u	=	Vitesse débitante, m/s

Lettres grecques

ϵ	=	Efficacité de l'échange thermique
λ	=	Conductivité thermique, W/m/K
ρ	=	Masse volumique, kg/m^3

Nombres adimensionnels

Λ	=	Paramètre de conduction longitudinale
Λ_{rad}	=	Paramètre de conduction radial
NUT	=	Nombre d'unités de transfert
R	=	Rapport géométrique
R_{loss}	=	Rapport de résistances thermiques
x^+	=	Coordonnée radiale adimensionnelle
z^+	=	Abscisse adimensionnelle

E.6 Annexe C - Modèle bidimensionnel de transfert de matière en microcanaux

a_{ij}	=	Coefficient de la matrice A
A	=	Matrice
A_i	=	Coefficient de pondération
b_{ij}	=	Coefficient de la matrice B
B	=	Matrice
c_{ij}	=	Coefficient de la matrice C
C	=	Matrice
c	=	Concentration de Solomon et Hudson (1967), mol/m^3
C	=	Concentration, mol/m^3
C_0	=	Concentration d'entrée, mol/m^3
D	=	Diffusivité moléculaire, m^2/s
F	=	Matrice
G	=	Matrice
k_v	=	Constante cinétique homogène de premier ordre, s^{-1}
k_s	=	Constante cinétique hétérogène de premier ordre, m/s
L_{can}	=	Longueur d'un canal, m
M	=	Matrice
r	=	Coordonnée radiale, m
R	=	Rayon, m
R_i	=	Coefficient de pondération
S	=	Matrice de passage
u_m	=	Vitesse débitante, m/s
z	=	Coordonnée axiale, m

Lettres grecques

λ_i	=	Valeur propre
ϕ_i	=	Fonction de développement
ψ_i	=	Fonction propre
ω_i	=	Solutions de l'équation (C.14)

Nombres adimensionnels

α	=	Nombre de Damköhler hétérogène
β	=	Nombre de Damköhler homogène
C^+	=	Concentration adimensionnelle
N	=	Nombre de valeurs propres
Pe_D	=	Nombre de Péclet diffusif radial
r^+	=	Coordonnée radiale adimensionnelle
x	=	Coordonnée radiale de Solomon et Hudson (1967)
y	=	Coordonnée axiale de Solomon et Hudson (1967)
z^+	=	Coordonnée axiale adimensionnelle

E.7 Annexe D - Exemples complets de miniaturisation

C_0 = Concentration d'entrée, mol/m^3
C_p = Chaleur sensible, J/kg/K
d_g = Diamètre de grains, m
d_c = Diamètre d'un microcanal, m
D_{lit} = Diamètre du lit fixe, m
H = Hauteur, m
k_s = Constante cinétique hétérogène de premier ordre, m/s
L = Longueur, m
$\dot{m}_c$ = Débit massique, kg/s
Q_{tot} = Débit volumique, m^3/s
$\dot{Q}$ = Puissance thermique à évacuer, W
R = Rayon d'un microcanal, m
S = Section, m^2
T = Température, K
T_{in} = Température d'entrée, K
T_p = Température de paroi, K
u_m = Vitesse débitante, m/s
V = Volume, m^3
z = Abscisse, m

Lettres grecques

ΔP = Perte de charge, Pa
ϵ = Porosité
λ = Conductivité thermique, W/m/K
μ = Viscosité, Pa.s
ρ = Masse volumique, kg/m^3

Nombres adimensionnels

α = Nombre de Damköhler hétérogène
N_c = Nombre de microcanaux
Nu_T = Nombre de Nusselt à température de paroi constante
Pe_D = Nombre de Péclet diffusif radial
Pr = Nombre de Prandtl
Re = Nombre de Reynolds

Bibliographie

- Anderson, E., Bai, Z., Bishof, C., Blackford, S., Demmel, J., Dongarra, J., Croz, J. D., Greenbaum, A., Hammarling, S., McKenney, A., et Sorensen, D. (1999). *LAPACK User's Guide, Third Edition.* SIAM, Philadelphie, USA.
- Argyropoulos, P., Scott, K., et Taama, W. M. (1999). Pressure drop modelling for liquid feed direct methanol fuel cells. part 1. model development. *Chem. Eng. J.*, 73 pp. 217–227.
- Argyropoulos, P., Scott, K., et Taama, W. M. (2000a). Hydrodynamic modelling of direct methanol feed fuel cell stacks. *J. Applied Electrochemistry*, 30 pp. 899–913.
- Argyropoulos, P., Scott, K., et Taama, W. M. (2000b). Modeling flow distribution for internally manifolded direct methanol fuel cell stacks. *Chem. Eng. Technol.*, 23(11) pp. 985–995.
- Aris, R. (1956). On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. Roy. Soc.*, 235 pp. 67–77.
- Bahnke, G. D. et Howard, C. P. (1964). The effect of longitudinal heat conduction on periodic-flow heat exchanger performance. *J. Engineering for Power*, pages 105–120.
- Bassiouny, M. K. et Martin, H. (1984a). Flow distribution and pressure drop in plate heat exchangers. I. U-type arrangement. *Chem. Eng. Sci.*, 39(4) pp. 693–700.
- Bassiouny, M. K. et Martin, H. (1984b). Flow distribution and pressure drop in plate heat exchangers. II. Z-type arrangement. *Chem. Eng. Sci.*, 39(4) pp. 701–704.
- Bayer, T., Heinichen, H., et Nadelberg, T. (2000). Emulsification of oil in water - Comparison between a micromixer and a conventional stirred tank. *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5-9 Mars*, pages 167–173.
- Bayer, T., Pysall, D., et Wachsen, O. (1999). Micro mixing effects in continuous radical polymerization. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Microreaction Technology, Frankfurt, Allemagne, 18-21 Avril*, pages 165–170.
- Beek, W. J. et Muttzal, K. M. K. (1980). *Transport phenomena.* Ed. Wiley, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Benson, R. S. et Ponton, J. W. (1993). Process miniaturisation - a route to total environmental acceptability ? *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 71(A) pp. 160–168.
- Bier, W., Keller, W., Linder, G., Seidel, D., Schubert, K., et Martin, H. (1993). Gas to gas heat transfer in micro heat exchangers. *Chem. Eng. Proc.*, 32 pp. 33–43.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., et Lightfoot, E. N. (1960). *Transport phenomena.* Ed. Wiley, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Béjan, A. et Tondeur, D. (1998). Equipartition, optimal allocation and the constructal approach to predicting organization in nature. *Revue générale de thermique*, 37 pp. 165–180.
- Boersma, R. J. et Sammes, N. M. (1997). Distribution of gas flow in internally manifolded solid oxide fuel-cell stacks. *J. Power Sources*, 66 pp. 41–45.

- Boullet, I. (2000). *Etude de l'oxydation partielle de l'isoprène en anhydride citraconique en microréacteur.* LSGC - Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy, France.
- Brandtner, J., Fichtner, M., Schubert, K., Liauw, M., et Emig, G. (2001). A new microstructure device for fast temperature cycling for chemical reactions. *Proceedings of the Fifth Int. Conf. on Microreaction Technology, Strasbourg, France, 27-30 Mai.*
- Brandtner, J., Fichtner, M., Schygulla, U., et Schubert, K. (2000). Improving the efficiency of micro heat exchangers and reactors. *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5-9 Mars*, pages 244–249.
- Burns, J. R. et Ramshaw, C. (1999). Development of a microreactor for chemical production. *Trans. I. Chem. E.*, 77 pp. 206–211.
- Buyevskaya, O. V., Bartoszek, M., Müller, J. P., Redlingshöfer, H., Steinfeldt, N., et Baerns, M. (1999). Autotherme Dehydrierung von Propan. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 1. Projektgruppensitzung am 22. April 1999 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J., et Zhu, C. (1995). A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM J. Scientific Computing*, 16(5) pp. 1190–1208.
- Cabello, C. I., Castiglioni, G. L., Cavani, F., Fumagalli, C., Grasso, L., Ligi, S., et Trifiro, F. (1999). Oxidation of isoprene to methylmaleic anhydride (citraconic anhydride) over vanadium oxide catalyst. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 121 pp. 359–362.
- Carman, P. C. (1956). *Flow of gases through porous media.* Butterworths Scientific Publication, London.
- Cheremisinoff, N. P. (1986). *Handbook of heat and mass transfer. Volume 2 : Mass transfer and reactor design.* Gulf Publishing company.
- Choi, S. B., Barron, R. F., et Warrington, R. O. (1991). Fluid flow and heat transfer in microtubes. *Micromechanical Sensors, Actuators and Systems ASME*, 32 pp. 123–134.
- Choi, S. H., Shin, S., et Cho, Y. I. (1993a). The effect of area ratio on the flow distribution in liquid cooling module manifolds for electronic packaging. *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*, 20 pp. 221–234.
- Choi, S. H., Shin, S., et Cho, Y. I. (1993b). The effects of the Reynolds number and width ratio on the flow distribution in manifolds of liquid cooling modules for electronic packaging. *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*, 20 pp. 607–617.
- Commenge, J. M., Corriou, J. P., et Matlosz, M. (2001a). Modélisation du comportement thermique d'un réacteur microstructuré - etude de la répartition de température et de la dynamique thermique d'un réacteur en aluminium. *Nano et micro technologies*, 1(3-4) pp. 497–521.
- Commenge, J. M., Falk, L., Corriou, J. P., et Matlosz, M. (2002). Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors. *AIChE J.*, 48(2) pp. 345–358.
- Commenge, J. M., Rouge, A., Renken, A., Corriou, J. P., et Matlosz, M. (2001b). Dispersion dans un microréacteur multitubulaire : Etude expérimentale et modélisation. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 15(80) pp. 329–336.
- Contractor, R. M. (1987). *Improved vapor phase catalytic oxidation of butane to maleic anhydride.* Brevet 4.668.802, USA.
- Cross, W. T. et Ramshaw, C. (1986). Process intensification : laminar flow heat

transfer. *Chem. Eng. Res. Des.*, 64 pp. 293–301.

- Culbertson, C. T., Jacobson, S. C., et Ramsey, J. M. (1998). Dispersion sources for compact geometries on microchips. *Analytical chemistry*, 70 pp. 3781–3789.
- Dang, V. D. (1983). Steady-state mass transfer with homogeneous and heterogeneous reactions. *AIChE J.*, 29 pp. 19–25.
- Dang, V. D. et Steinberg, M. (1980). Convective diffusion with homogeneous and heterogeneous reactions in a tube. *J. Phys. Chem.*, 84 pp. 214–219.
- Daridon, A., Gravesen, P., Dirac, H., Krog, J. P., et Verpoorte, E. (2000). Dispersion studies of pressure-driven flow in deep-reactive-Ion-etched microfluidic channels. *Proceedings Micrototal Analysis Systems, Enschede, The Netherlands.*
- Doraiswamy, L. K. et Sharma, M. M. (1984). *Heterogeneous reactions - Analysis, examples and reactor design.* Wiley-Interscience Publication, New-York.
- Drese, K. S. et Hardt, S. (2000). Characterization of micro heat exchangers. *Proceedings of Micro.tec 2000, World Microtechnologies Congress, september 25-27, Hannover, Germany*, 1 pp. 371–374.
- Ehrfeld, W., Hessel, V., et Löwe, H. (2000). *Microreactors - New technology for modern chemistry.* Wiley- VCH, Weinheim, Allemagne.
- Engasser, J. M. et Horvath, C. (1974). A simple additivity relation for analysis of heterogeneous catalytic reactors with first order reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 29 pp. 2259–2262.
- Fletcher, R. (1991). *Practical methods of optimization.* Wiley, Chichester.
- Gill, W. N., Ruckenstein, E., et Hsieh, H. P. (1975). Homogeneous models for porous catalysts and tubular reactors with heterogeneous reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 30 pp. 685–694.
- Goff, P. L. (1980). The energetic and/or economic optimisation of heterogeneous reactors. *Chem. Eng. Sci*, 35 pp. 2029–2063.
- Golub, G. H. et Loan, C. F. V. (1989). *Matrix computations.* The John Hopkins University Press, Baltimore, USA.
- Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., et Fichtner, M. (1998). A Pt/Al_2O_3 coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H_2/O_2-reaction in the explosion regime. *Proceedings of the Second Int. Conf. on Microreaction Technology, New Orleans, USA, March 8-12*, pages 81–87.
- Hardt, S., Ehrfeld, W., Hessel, V., et Bussche, K. M. V. (2000). Strategies for size reduction of microreactors by heat transfer enhancement effects. *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5-9 Mars*, pages 432–440.
- Harley, J. C., Huang, Y., Bau, H. H., et Zemel, J. N. (1995). Gas flow in microchannels. *J. Fluid Mech.*, 284 pp. 257–274.
- Hawthorn, R. D. (1974). Afterburner catalysts - effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface. *AIChE Symposium Series*, 70(137) pp. 428–438.
- Heck, R. H., Wei, J., et Katzer, J. R. (1974). The transient response of a monolithic catalyst support. *Chem. React. Eng., Adv. in Chem. Series 133*, pages 34–45.
- Hessel, V., Ehrfeld, W., Golbig, K., Haverkamp, V., Löwe, H., Storz, M., Wille, C., Guber, A. E., Jähnisch, K., et Baerns, M. (1999). Gas/liquid microreactors for direct fluorination of aromatic compounds using elemental fluorine. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Microreaction*

Technology, Frankfurt, Allemagne, 18-21 Avril, pages 526–540.

- Hindmarsh, A. C. (1983). *Odepack, a systematized collection of ordinary differential equations solvers in scientific computing.* R. S. Stepleman, Amsterdam.
- Janicke, M. T., Kestenbaum, H., Hagendorf, U., Schüth, F., Fichtner, M., et Schubert, K. (2000). The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al_2O_3 catalyst. *Journal of Catalysis*, 191 pp. 282–293.
- Jensen, K. F. (1999). Microchemical systems : status, challenges, and opportunities. *AIChE J.*, 45(10) pp. 2051–2054.
- Jähnisch, K., Baerns, M., Hessel, V., Ehrfeld, W., Haverkamp, V., Löwe, H., Wille, C., et Guber, A. (2000). Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors. *Journal of Fluorine Chemistry*, 105 pp. 117–128.
- Jones, F., Qing, D., Fang, J., et Cui, T. (2000). A fundamental study of gas-solid heterogeneous catalysis in microreactors. *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5-9 Mars*, pages 400–409.
- Kay, J. M. et Neddermann, R. M. (1985). *Fluid mechanics and transfer processes.* Cambridge university Press, Cambridge.
- Kim, S., Choi, E., et Cho, Y. I. (1995). The effect of header shapes on the flow distribution in a manifold for electronic packaging applications. *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*, 22(3) pp. 329–341.
- Knitter, R., Goehring, D., Braun, M., Mechnich, P., et Broucek, R. (2000). Ceramic microreactor for high-temperature reactions. *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5-9 Mars*, pages 455–460.
- Knudsen, J. G. et Katz, D. L. (1958). *Fluid dynamics and heat transfer.* Mc Graw-Hill, New-York.
- Leclerc, J. P. et Schweich, D. (1993). *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products*, chapitre Modeling catalytic monoliths for automobile emission control, pages 547–576. Kluwer academic publishers, The Netherlands.
- Leclerc, J. P., Schweich, D., et Villermaux, J. (1989). Hydrodynamique et transfert de chaleur dans un monolithe destiné à l'épuration des gaz d'échappement automobile. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 3(8a) pp. 518–524.
- Li, J. M., Wang, B. X., et Peng, X. F. (2000). Wall-adjacent layer analysis for developed-flow laminar heat transfer of gases in microchannels. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 43 pp. 839–847.
- Luo, L. A., D'Ortona, U., et Tondeur, D. (1999). Compact heat exchangers. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Microreaction Technology, Frankfurt, Allemagne, 18-21 Avril*, pages 556–565.
- Löwe, H., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Golbig, K., Hausner, O., Haverkamp, V., Hessel, V., et Richter, T. (1998). Microreactor concepts for heterogeneous gas phase reactions. *Proceedings of the Second Int. Conf. on Microreaction Technology, New Orleans, USA, March 8-12*, pages 63–74.
- Matlosz, M. (1995). Electrochemical engineering analysis of multisectioned porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 142 pp. 1915–1922.
- Midoux, N. (1993). *Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique.* Lavoisier TEC & DOC, Paris.
- Oroskar, A. R., VandenBusche, K., et Towler, G. (2000). Scale up vs numbering up - Can miniaturization change

the rules in chemical processing. *Proceedings of Micro.tec 2000, World Microtechnologies Congress, september 25-27, Hannover, Germany*, 1 pp. 385–392.

- Patankar, S. V. (1980). *Numerical heat transfer and fluid flow.* Hemisphere Publishing Corporation, New-York.
- Peiyi, W. et Little, W. A. (1983). Measurements of friction factors for the flow of gases in very fine channels used for microminiature Joule-Thomson refrigerators. *Cryogenics*, 246 pp. 273–277.
- Peng, X. F. et Peterson, G. P. (1995). The effect of thermofluid and geometrical parameters on convection through rectangular microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 38(4) pp. 755–758.
- Peng, X. F. et Peterson, G. P. (1996). Convective heat transfer and flow friction for water in microchannel structures. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39(12) pp. 2599–2608.
- Peng, X. F. et Wang, B. X. (1993). Forced convection and flow boiling heat transfer for liquid flowing through microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 36(14) pp. 3421–3427.
- Peterson, R. B. (1999). Numerical modeling of conduction effects in microscale counterflow heat exchangers. *Microscale Thermophysical Engineering*, 3(1) pp. 17–30.
- Pfahler, J., Harley, J., et Bau, H. H. (1990). Liquid and gas transport in small channels. *Proceedings of ASME WAM, Microstructures, Sensors and Actuators, DCS*, 19 pp. 149–157.
- Phillips, C. H., Lauschke, G., et Peerhossaini, H. (1997). Intensification of batch chemical processes by using integrated chemical reactor-heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 17 pp. 809–824.
- Piekos, E. S. et Breuer, K. S. (1996). Numerical modeling of micromechanical devices using the direct simulation Monte Carlo method. *J. Fluid Eng.*, 118 pp. 464–469.
- Pigford, R. L., Ashraf, M., et Miron, Y. D. (1983). Flow distribution in piping manifolds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22 pp. 463–471.
- Przekwas, A., Wang, D., Makhijani, V. B., et Przekwas, A. J. (1999). Microfluidic filtration chip for DNA extraction and concentration. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Microreaction Technology, Frankfurt, Allemagne, 18-21 Avril*, pages 488–497.
- Ramshaw, C. (1995). The incentive for process intensification. *Proceedings of the First International Conference on Process Intensification for Chemical Industry*, 18 pp. 1.
- Ranganayakulu, C., Seetharamu, K. N., et Sreevatsan, K. V. (1997). The effects of longitudinal heat conduction in compact plate-fin and tube-fin heat exchangers using a finite element method. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 40(6) pp. 1261–1277.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., et Poling, B. E. (1988). *The properties of gases and liquids.* Mc Graw-Hill International, Singapour.
- Rohsenow, W. M. et Choi, H. (1961). *Heat, mass and momentum transfer.* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Rotella, F. et Borne, P. (1995). *Théorie et pratique du calcul matriciel.* Technip, Paris, France.
- Rouge, A. (2001). *Periodic Operation of a Microreactor for Heterogeneously Catalysed Reactions : The Dehydration of Isopropanol.* LGRC-Département de chimie, EPFL, Lausanne.

- Rouge, A. et Renken, A. (2001). Productivity increase for reactions with stop-effect. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 3. Projektgruppensitzung am 3. Mai 2001 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Rouge, A., Spoetzl, B., Gebauer, K., Schenk, R., et Renken, A. (2001). Microchannel reactors for fast periodic operation : The catalytic dehydration of isopropanol. *Chem. Eng. Sci.*, 56(4) pp. 1419–1427.
- Russell, B. P. et LeVan, M. D. (1997). Nonlinear adsorption and hydrodynamic dispersion in self-similar networks. *Chem. Eng. Sci.*, 52(9) pp. 1501–1510.
- Scacchi, G., Bouchy, M., Foucault, J. F., et Zahraa, O. (1996). *Cinétique et catalyse.* Lavoisier - Technique et documentation, Paris, France.
- Scheidegger, A. E. (1974). *The Physics of flow through porous media.* University of Toronto Press, Toronto.
- Schenk, R., Kost, H. J., Hang, T., Gebauer, K., Hessel, V., Loewe, H., et Richter, T. (2001). Konzipierung und Herstellung der Mikroreaktionssysteme für die periodische Prozessführung. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 3. Projektgruppensitzung am 3. Mai 2001 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Schiel, M. (2000). *Numerische Simulationsrechnungen und experimentelle Untersuchungen von Mikrostrukturreaktoren für die partielle Oxidation von Isopren bei periodischer Prozessführung.* LTC1 - Lehrstuhl für Technische Chemie I, Erlangen, Allemagne.
- Shah, R. K. et London, A. L. (1978). *Laminar flow forced convection in ducts.* Academic Press, New-York.
- Solomon, R. L. et Hudson, J. L. (1967). Heterogeneous and homogeneous reactions in a tubular reactor. *AIChE J.*, 13(3) pp. 545–550.
- Spalding, D. B. (1986). *Heat exchanger design handbook*, chapitre Uniform-transfer-coefficient solutions for the no-phase-change heat exchanger, pages 1.3.1–1–1.3.1–4. Hemisphere Publishing Corporation, New-York.
- Stankiewicz, A. I. et Moulijn, J. A. (2000). Process intensification : transforming chemical engineering. *Chem. Eng. Prog.*, 96 pp. 22–34.
- Steinfeldt, N., Buyevskaya, O. V., et Baerns, M. (2000). Periodische Prozesse in Mikroreaktoren - Dehydrierung von Propan. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 2. Projektgruppensitzung am 11. Mai 2000 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Steinfeldt, N., Buyevskaya, O. V., Dropka, N., Wolf, D., et Baerns, M. (2001). Dehydrierung von propan im mikroreaktor. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 3. Projektgruppensitzung am 3. Mai 2001 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Stief, T. et Langer, O. U. (1999). *Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung von Mikroreaktoren - MIKREAK ; Modellierung und experimentelle Verifizierung zyklisher Prozessführungen in Mikroreaktoren.* DECHEMA, Frankfurt am Main, Allemagne.
- Stief, T., Langer, O. U., et Schubert, K. (1999). Numerical investigations of optimal heat conductivity in micro heat exchangers. *Chem. Eng. Technol.*, 21 pp. 297–303.
- Taylor, G. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Roy. Soc.*, 219 pp. 186–203.
- Thullie, J. et Renken, A. (1993). Model discrimination for reactions with a stop-

effect. *Chem. Eng. Sci.*, 48(23) pp. 3921–3925.

- Tonkovitch, A. L., Fitzgerald, S. P., Zilka, J. L., Lamont, M. J., Wang, Y., VanderWiel, D. P., et Wegeng, R. S. (1999). Microchannel chemical reactors for fuel processing applications. II. compact fuel vaporization. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Microreaction Technology, Frankfurt, Allemagne, 18-21 Avril*, pages 364–371.
- Villermaux, E. et Schweich, D. (1992). Hydrodynamic dispersion on self-similar structures : a Laplace renormalization group approach. *J. Phys. II France*, 2 pp. 1023–1043.
- Villermaux, J. (1971). Diffusion dans un réacteur cylindrique. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 14 pp. 1963–1981.
- Villermaux, J. (1993a). Basic chemical engineering research - where are we going? *Trans IChemE*, 71 pp. 45–52.
- Villermaux, J. (1993b). *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs.* Lavoisier TEC & DOC, Paris.
- Villermaux, J. (1996). New horizons in chemical engineering. *The Fifth World Congress of Chemical Engineering, Technologies critical to a changing world, San Diego, Californie, USA*, pages 16–23.
- Vlachos, D. G. (1998). Stochastic modeling of chemical microreactors with detailed kinetics - induction times and ignitions of H_2 in air. *Chem. Eng. Sci.*, 53(1) pp. 157–168.
- Votruba, J., Mikus, O., Nguen, K., Hlavacek, V., et Skrivanek, J. (1975). Heat and mass transfer in honeycomb catalyst - II. *Chem. Eng. Sci.*, 30 pp. 201–206.
- Walker, R. E. (1961). Chemical reaction and diffusion in a catalytic tubular reactor. *Phys. of Fluids*, 4 pp. 1211.
- Walter, S., Frischmann, G., Broucek, R., Bergfeld, M., et Liauw, M. (1999). Fluiddynamikaspekte in Mikrostrukturreaktoren. *Chem. Ing. Tech.*, 71 pp. 447–455.
- Walter, S. et Liauw, M. (1999). Periodisch betriebene Oxidation von Isopren zu Citraconsäureanhydrid im Mikrostrukturierten Reaktor. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 1. Projektgruppensitzung am 22. April 1999 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Walter, S. et Liauw, M. (2001). Periodisch betriebene Oxidation von Isopren zu Citraconsäureanhydrid im Mikrostrukturierten Reaktor. *Mikroreaktorsysteme in der Chemischen Technik, 3. Projektgruppensitzung am 3. Mai 2001 in Frankfurt am Main, DECHEMA e. V.*
- Wiessmeier, G. (1997). *Monolithische Mikrostrukturreaktoren mit Mikroströmungskanälen und regelmässigen Mesoporensystemen für selektive heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen.* Shaker Verlag, Aachen.
- Wiessmeier, G. et Hönicke, D. (1998). Strategy for the development of micro channel reactors for heterogeneously catalyzed reactions. *Proceedings of the Second Int. Conf. on Microreaction Technology, New Orleans, USA, March 8-12*, pages 24–32.
- Wiessmeier, G., Schubert, K., et Hönicke, D. (1997). Monolithic microreactors possessing regular mesopore systems for the successful performance of heterogeneously catalysed reactions. *Microreaction Technology, Proceedings of the First Int. Conf. on Microreaction Technology*, pages 20–26.
- Wörz, O., Jäckel, K. P., Richter, T., et Wolf, A. (2001). Microreactors - a new efficient tool for reactor development. *Chem. Eng. Technol.*, 24 pp. 138–142.

- Yu, D., Warrington, R., Barron, R., et Ameel, T. (1995). An experimental and theoretical investigation of fluid flow and heat transfer in microtubes. *ASME/JSME Thermal Engineering Conference*, 1 pp. 523–530.
- Zech, T., Hönicke, D., Lohf, A., Golbig, K., et Richter, T. (1999). Simultaneous screening of catalysts in microchannels : methodology and experimental setup. *Proceedings of the Third Int. Conf. on Microreaction Technology, Frankfurt, Allemagne, 18-21 Avril*, pages 260–266.
- Zheng, A., Jones, F., Fang, J., et Cui, T. (2000). Dehydrogenation of cyclohexane to benzene in a membrane microreactor. *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5-9 Mars*, pages 284–292.
- Zygourakis, K. (1989). Transient operation of monolith catalytic converters : a two-dimensionnal reactor model and the effects of radially nonuniform flow distributions. *Chem. Eng. Sci.*, 44(9) pp. 2075–2086.

Résumé

Ce mémoire présente une analyse de l'écoulement et des phénomènes de transfert dans les réacteurs microstructurés, leur influence sur le comportement des réacteurs et les principaux intérêts et domaines d'utilisation des microtechniques en Génie des Procédés.

L'hydrodynamique et les temps de passage dans les nombreux canaux parallèles sont finement maîtrisés par un dimensionnement approprié du réacteur. La distribution des temps de séjour, bien que peu étalée dans un microcanal unique, est très dispersée dans le réacteur à cause des singularités de l'écoulement. Néanmoins, ces réacteurs sont adaptés pour la conduite périodique à des fréquences supérieures au Hertz.

Le comportement thermique, caractérisé par un effet axial de conduction, induit l'isothermicité des réacteurs métalliques et requiert l'emploi de matériaux peu conducteurs pour maintenir un gradient de température. En régime transitoire, suite à un échelon de température des fluides, la température du réacteur est caractérisée par des temps internes et externes.

En transfert de matière, un effet de diffusion axiale dans les microcanaux peut prédominer par rapport à la convection, ce qui augmente le nombre de Sherwood et le rétromélange. Néanmoins, la détermination de paramètres cinétiques étant précise dès que le nombre de Damköhler est faible, ces réacteurs fournissent des conditions favorables pour l'étude de réactions rapides.

La synthèse de ces points montre plusieurs avantages des réacteurs microstructurés tels qu'un gain énergétique significatif induit par la structuration de l'écoulement en canaux parallèles. L'intensification des échanges dans ces dimensions limite les risques d'emballement en évacuant la chaleur des réactions exothermiques et permet de miniaturiser une installation à productivité constante. Enfin, les transferts par conduction et diffusion sont favorisés par rapport aux réactions si bien que ces réacteurs sont adaptés aux études cinétiques et au développement de nouveaux procédés limités par ces transferts.

Mots-clés: réacteur microstructuré, microréacteur, microcanal, hydrodynamique, transfert de matière, transfert de chaleur, intensification, réaction hétérogène, distribution des temps de séjour, réaction périodique.

Abstract

The present manuscript presents an analysis of flow and transport phenomena in microstructured reactors, their influence on the behavior of the reactors and the major interest and areas of application for the use of microtechnology in process engineering.

Hydrodynamic conditions and space-times in the numerous channels are accurately controlled by appropriate design of the reactor. The residence time distribution, although narrow in a single microchannel, is significantly dispersed in the reactor due to flow singularities. Nevertheless, microstructured reactors are suited to periodic operation at frequencies higher than 1 Hz.

The thermal behavior, characterized by significant axial conduction, leads to spatial isothermicity in metallic reactors and requires the use of poorly conducting materials to maintain temperature gradients. Under transient conditions, following a step change in fluid temperatures, the reactor temperature variation can be represented by two characteristic times, one internal, the other external.

In mass transfer, an axial diffusion effect can predominate with respect to convection, which increases the Sherwood number and back-mixing. Nevertheless, the determination of kinetic parameters being accurate for the low Damköhler numbers attainable, microchannel reactors provide favorable conditions for the study of rapid reactions.

A synthesis of the above-mentioned points indicates several advantages for microstructured reactors, such as a significant energy saving induced by the structuring of the flow in parallel channels. Intensification of heat exchange in microchannel dimensions limits the risks of thermal runaway by removing heat generated by exothermic reactions and allows miniaturization of production units without loss in productivity. Finally, heat and mass transfer by conduction and diffusion are favored with respect to reaction and hence microstructured reactors are well suited to kinetic measurement and to development of new processes limited by heat and mass transfer.

Keywords: microstructured reactor, microreactor, microchannel, hydrodynamics, mass transfer, heat transfer, intensification, heterogeneous reaction, residence time distribution, periodic reaction.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur RENKEN Albert, Professeur, Ecole Fédérale de Lausanne, Suisse
Monsieur SCHWEICH Daniel, Directeur de Recherche, LGPC-CPE, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur COMMENGE Jean-Marc

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés".

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés »**

Fait à Vandoeuvre, le 08 octobre 2001
Le Président de l'I.N.P.L.,
J. HARDY

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY -

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Ce mémoire présente une analyse de l'écoulement et des phénomènes de transfert dans les réacteurs microstructurés, leur influence sur le comportement des réacteurs et les principaux intérêts et domaines d'utilisation des microtechniques en Génie des Procédés.

L'hydrodynamique et les temps de passage dans les nombreux canaux parallèles sont finement maîtrisés par un dimensionnement approprié du réacteur. La distribution des temps de séjour, bien que peu étalée dans un microcanal unique, est très dispersée dans le réacteur à cause des singularités de l'écoulement. Néanmoins, ces réacteurs sont adaptés pour la conduite périodique à des fréquences supérieures au Hertz.

Le comportement thermique, caractérisé par un effet axial de conduction, induit l'isothermicité des réacteurs métalliques et requiert l'emploi de matériaux peu conducteurs pour maintenir un gradient de température. En régime transitoire, suite à un échelon de température des fluides, la température du réacteur est caractérisée par des temps internes et externes.

En transfert de matière, un effet de diffusion axiale dans les microcanaux peut prédominer par rapport à la convection, ce qui augmente le nombre de Sherwood et le rétromélange. Néanmoins, la détermination de paramètres cinétiques étant précise dès que le nombre de Damköhler est faible, ces réacteurs fournissent des conditions favorables pour l'étude de réactions rapides.

La synthèse de ces points montre plusieurs avantages des réacteurs microstructurés tels qu'un gain énergétique significatif induit par la structuration de l'écoulement en canaux parallèles. L'intensification des échanges dans ces dimensions limite les risques d'emballement en évacuant la chaleur des réactions exothermiques et permet de miniaturiser une installation à productivité constante. Enfin, les transferts par conduction et diffusion sont favorisés par rapport aux réactions si bien que ces réacteurs sont adaptés aux études cinétiques et au développement de nouveaux procédés limités par ces transferts.

Mots-clés : réacteur microstructuré, microréacteur, microcanal, hydrodynamique, transfert de matière, transfert de chaleur, intensification, réaction hétérogène, distribution des temps de séjour, réaction périodique.

Abstract

The present manuscript presents an analysis of flow and transport phenomena in microstructured reactors, their influence on the behavior of the reactors and the major interest and areas of application for the use of microtechnology in process engineering.

Hydrodynamic conditions and space-times in the numerous channels are accurately controlled by appropriate design of the reactor. The residence time distribution, although narrow in a single microchannel, is significantly dispersed in the reactor due to flow singularities. Nevertheless, microstructured reactors are suited to periodic operation at frequencies higher than 1 Hz.

The thermal behavior, characterized by significant axial conduction, leads to spatial isothermicity in metallic reactors and requires the use of poorly conducting materials to maintain temperature gradients. Under transient conditions, following a step change in fluid temperatures, the reactor temperature variation can be represented by two characteristic times, one internal, the other external.

In mass transfer, an axial diffusion effect can predominate with respect to convection, which increases the Sherwood number and back-mixing. Nevertheless, the determination of kinetic parameters being accurate for the low Damköhler numbers attainable, microchannel reactors provide favorable conditions for the study of rapid reactions.

A synthesis of the above-mentioned points indicates several advantages for microstructured reactors, such as a significant energy saving induced by the structuring of the flow in parallel channels. Intensification of heat exchange in microchannel dimensions limits the risks of thermal runaway by removing heat generated by exothermic reactions and allows miniaturization of production units without loss in productivity. Finally, heat and mass transfer by conduction and diffusion are favored with respect to reaction and hence microstructured reactors are well suited to kinetic measurement and to development of new processes limited by heat and mass transfer.

Keywords : microstructured reactor, microreactor, microchannel, hydrodynamics, mass transfer, heat transfer, intensification, heterogeneous reaction, residence time distribution, periodic reaction.