



**HAL**  
open science

# Compréhension des écoulements diphasiques et des mécanismes de transfert associés dans les écoulements inertiels de Dean

Antoinette Maarawi

► **To cite this version:**

Antoinette Maarawi. Compréhension des écoulements diphasiques et des mécanismes de transfert associés dans les écoulements inertiels de Dean. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2022. Français. NNT : 2022INPT0025 . tel-04192230

**HAL Id: tel-04192230**

**<https://theses.hal.science/tel-04192230>**

Submitted on 31 Aug 2023

**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 Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Mme ANTOINETTE MAARAWI

le jeudi 24 mars 2022

**Titre :**

Compréhension des écoulements diphasiques et des mécanismes de transfert associés dans les écoulements inertiels de Dean

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique ( LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. MICHEL CABASSUD

MME NATHALIE RAIMONDI

**Rapporteurs :**

M. JEAN-MARC COMMENGE, UNIVERSITE LORRAINE

MME AGNES MONTILLET, UNIVERSITE DE NANTES

**Membre(s) du jury :**

MME NOLWENN LE PIERRES, POLYTECH ANNECY-CHAMBERY, Président

MME NATHALIE RAIMONDI, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

MME ZOE MINVIELLE-ANXIONNAZ, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Membre

M. MICHEL CABASSUD, TOULOUSE INP, Membre

M. PIERRE COSTE, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Membre

M. THIERRY LEMENAND, UNIVERSITE D'ANGERS, Membre



## Remerciements

Pendant ces trois années de thèse, un virus a confiné le monde et a perturbé notre vie ! A cela s'ajoute la situation critique (sur tous les niveaux) de mon pays, le Liban... Mais malgré tout, je me suis levée tous les matins pour aller travailler dans le but de réaliser un travail de thèse qui me rend fière et qui ne déçoit pas ceux qui m'ont fait confiance. Je tiens donc à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont épaulées, encouragées et confortées et plus généralement qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse.

Ces trois années resteront inoubliables grâce à toutes les personnes que j'ai rencontrées et à qui je consacre ces quelques lignes.

Merci à mes encadrants, Zoé Minvielle et Pierre Coste, pour votre soutien au quotidien. Zoé, merci du fond du cœur pour tout et même plus encore. Tu as été comme une grande sœur pour moi. Merci pour m'avoir apporté l'aide dont j'avais besoin au niveau professionnel, voire personnel. Tu as été une encadrante exceptionnelle, toujours disponible et à l'écoute ! Pierre, merci pour tes encouragements et toutes nos discussions assez utiles qui m'ont permis d'apprendre de ton expertise précieuse en modélisation. Sans toi, je n'aurais jamais pu avancer sur la partie numérique de ces travaux.

J'apprécie énormément tout ce que vous m'avez apporté et je vous en suis sincèrement reconnaissante. Merci pour votre confiance et pour les très bons moments que nous avons passés ensemble. C'était un plaisir !

Je remercie également mon directeur de thèse Michel Cabassud, pour ses partages de connaissance, ses conseils scientifiques, et ses encouragements tout au long de ces trois années de thèse. Je tiens aussi à adresser un grand merci à ma co-encadrante Nathalie Raimondi pour sa disponibilité, son implication et sa grande réactivité dans la relecture et les corrections, et ce malgré un emploi du temps chargé.

Merci à tous deux pour toutes les discussions que nous avons eues (même si c'était de derrière l'écran !).

Je souhaite remercier également les membres de mon jury de thèse :  
Merci à Nolwenn Le-Pierrès pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux.

Je remercie également Thierry Lemenand pour les remarques et pour l'attention que vous avez prêtée à mes travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à Agnès Montillet pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. J'ai vraiment apprécié vos commentaires très pertinentes et judicieuses.

Merci également à Jean-Marc Commenge pour le temps que vous avez consacré à lire et commenter mon manuscrit avec intérêt et enthousiasme, ainsi que pour nos discussions très enrichissantes et passionnantes.

Je remercie très sincèrement l'ensemble du personnel du CEA de Grenoble. Ses membres sont non seulement très compétents mais également disponibles et surtout agréables au quotidien. Merci à Patrice Tochon et Bernard André, chefs successifs du département, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de leurs équipes. Merci également aux chefs successifs de service Olivier Lemaire et Raphaël Couturier pour votre accueil et en particulier votre souci concernant la sécurité pendant les manips. Merci Frédéric Ducros, chef du LER, pour ton accueil quand je suis arrivée au D6 et pour ton souci concernant la situation au Liban. Je me rappelle quand tu passais dans mon bureau le vendredi quand je tardais à sortir : « il est temps de partir ! c'est un vendredi, repose-toi et profite de tes amis ! ». Je remercie également Stéphane Colasson, chef de labo actuel, pour ton aide jusqu'à la fin de ma thèse, et ta sympathie. Tu as été toujours à l'écoute quand j'avais besoin ! Merci aux secrétaires du département Joséphine Delogu et Eglantine Berthon pour leur bienveillance et leur disponibilité. Grand merci Joséphine pour ton aide précieuse notamment pour imprimer et relier le manuscrit (ce qui a pris beaucoup de temps !) ainsi que pour l'organisation de ma soutenance de thèse.

Je tiens également à remercier les techniciens, sans qui je n'aurais pas pu tourner les « manips ». Merci à Grégory, Benjamin et Lucas pour votre aide, nous avez beaucoup galéré avec mes petites maquettes qui fuient (et avec l'octanol qui sent fort !). Grégory, j'ai beaucoup apprécié nos discussions, essayant de trouver des solutions aux problèmes rencontrés. Malgré qu'à un moment tu as quitté le labo, tu as été toujours disponible quand je t'avais sollicité, merci ! Benjamin, sans toi CARRESS n'aurait pas été opérationnelle. Merci pour avoir pris tant de soin et de temps à mettre en place un bon système de séparation ! Lucas, tu as essayé de faire au mieux pour avoir des maquettes étanches (avec un peu de bricolage !), sans cela (et sans les dessins des circuits de fluides !), les tests n'auraient pas aussi bien abouti. Merci pour ta disponibilité, ta bonne humeur et nos discussions (essayant de me convaincre que Gasly va devenir un jour champion du monde en F1 !). Merci encore à Amélie pour les formations au 10.24 et ton aide quand j'avais besoin, et à tous les autres techniciens avec qui j'ai pu échanger, Celian, Franck C., Jérôme... qui sont prêts à dépanner quand on en a besoin.

Je souhaite remercier mes collègues de bureau ayant passé de temps à mes côtés durant cette thèse. Carlotta, tu as été à mes côtés depuis le début ! Merci pour tes encouragements et nos nombreuses discussions sur nos sujets de thèse. Tu as été une super amie, merci pour ta sympathie, ta bonne humeur et nos sorties sous le soleil (pour se bronzer !). Merci Robin pour les moments qu'on a partagés, pour ton souci des plantes dans le bureau (la terre au micro-ondes pour se débarrasser des moucheron ! ) et pour la dernière soirée d'Halloween (tu remportes sûrement le prix du meilleur costume !). Enfin, grand merci aux autres doctorants, aux stagiaires et à toutes les personnes que j'ai rencontrés pendant ces trois années, pour les moments que nous avons partagés autour d'un café ou d'un thé (et même autour d'un verre de bière dans un bar !) et pour la très bonne ambiance qui règne et qui nous confère un cadre de travail très agréable, Isabelle, Alexis, Guillaume, Igor, Teddy, Adrien, Louis, Vincent, Amandine J., Amandine D., Damien, Nathan, Kanthika, Majd, Shaimae, Nadia, Nicolas, Mathieu, Bénédicte, Alban, Albin, Geneviève, Franck P., Sébastien, Pierre G., Fabrice, Gilles, Sylvie R., Sylvie D., ...

Ces trois années ont permis également de nouer de belles amitiés. Rosy et Elie, merci pour votre support et vos encouragements. Sans vous, le chemin aurait été beaucoup plus difficile. Nous avons partagé beaucoup de moments ensemble, comme une famille, et ça me tient à cœur. Je suis extrêmement reconnaissante envers vous ! Léa, Antonio B., Lama, Ghina, Lynn, Mohammad, Tony, Nadine, Maurice, Layla, Petros, Tala, Elias, Manuela, Jean... merci pour les super moments passés en votre compagnie. Je tiens à remercier également Simona, Maria M., Farah et Yana pour votre support continu depuis les années universitaires au Liban, pour vos encouragements et les moments qu'on a partagés ensemble.

Enfin, merci à ceux qui sont toujours présents à mes côtés, ma grande famille, mes amies d'enfance Maryline et Elissa, Antonio C., mes sœurs Maria et Tina, merci pour votre amour et votre soutien de tous les jours ! Les retours à la maison pendant ces trois ans font parties des meilleurs moments, et c'est à cause de vous ! Papa, Maman, merci pour tout, pour m'avoir mené jusqu'ici, pour m'avoir toujours encouragée, pour avoir toujours cru en moi. Je n'aurai jamais fait tout ce chemin sans vous !



## Résumé

Les échangeurs/réacteurs milli-structurés se sont avérés prometteurs pour la mise en œuvre de synthèses chimiques, notamment rapides et exothermiques. L'échangeur/réacteur à plaques « DeanHex » doté d'un milli-canal ondulé est un exemple de tels dispositifs. Ses performances thermo-hydrauliques ont été caractérisées à l'échelle du laboratoire ; cependant, peu de travaux concernent le transfert de matière. Dans ce contexte, ce travail de thèse vise à caractériser le transfert de matière liquide-liquide dans le DeanHex afin de pouvoir envisager l'implémentation de différentes réactions et accroître la polyvalence de tels dispositifs. Des études expérimentales sont menées sur trois milli-canaux de dimensions croissantes afin d'évaluer l'influence de la taille des canaux sur le transfert de matière et sur les configurations d'écoulement. Des cartographies d'écoulements et des lois d'extrapolation du coefficient de transfert de matière sont établies. Ces corrélations servent à alimenter et valider le modèle complet du DeanHex développé en se basant sur une nouvelle approche numérique. Elle consiste à représenter le canal réactionnel par un modèle 1D couplé à un modèle 3D pour le solide environnant. Ce modèle complet de l'échangeur/réacteur intégrant les mécanismes thermo-hydrauliques, les cinétiques réactionnelles (réaction monophasique) et le transfert de matière est validé à partir à la fois de résultats de simulations en CFD 3D (Computational Fluid Dynamics) et de résultats expérimentaux.

## Abstract

Milli-structured heat exchangers/reactors have proven to be promising for the implementation of chemical syntheses, especially rapid and exothermic ones. The "DeanHex" plate heat exchanger/reactor with a corrugated milli-channel is an example of such devices. Its thermo-hydraulic performances have been characterized at the laboratory scale; however, few works concern the mass transfer. In this context, this PhD work aims at characterizing the liquid-liquid mass transfer in the DeanHex in order to consider the implementation of different reactions and increase the versatility of such devices. Experimental studies are conducted on three milli-channels of increasing dimensions to evaluate the influence of channel size on the mass transfer and flow patterns. Flow maps and mass transfer laws are established. These correlations can be integrated in the developed DeanHex model based on a new proposed numerical approach. It consists of representing the reaction channel by a 1D model coupled to a 3D model for the surrounding solid. The built model for the heat exchanger/reactor includes thermo-hydraulic mechanisms, kinetics (1-phase reactions) and mass transfer laws. It is validated with 3D CFD (Computational Fluid Dynamics) simulation results as well as experimental results.



---

# TABLE DES MATIERES

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>I. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. SCALE-UP DES MICRO- ET MILLI- REACTEURS.....</b>	<b>8</b>
I.1.1. Numbering-up.....	8
I.1.2. Sizing-up .....	11
I.1.3. Combinaisons de stratégies .....	12
I.1.4. Scale-up multi-échelle.....	14
<b>I.2. ECHANGEUR/REACTEURS STRUCTURES .....</b>	<b>16</b>
I.2.1. Caractéristiques d'écoulement.....	17
I.2.2. Pertes de charge .....	18
I.2.3. Performances thermiques .....	21
I.2.4. Transfert de matière .....	24
<b>I.3. TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-LIQUIDE.....</b>	<b>28</b>
I.3.1. Coefficient global de transfert de matière et efficacité d'extraction	28
I.3.2. Caractérisation expérimentale .....	31
I.3.3. Corrélations du coefficient de transfert de matière $k_{La}$ .....	40
<b>I.4. REGIMES D'ECOULEMENT LIQUIDE-LIQUIDE .....</b>	<b>45</b>
<b>I.5. MODELISATION DES ECHANGEURS/REACTEURS .....</b>	<b>50</b>
<b>I.6. SYNTHESE .....</b>	<b>57</b>
<b>II.MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>61</b>
<b>II.1. MATERIELS .....</b>	<b>63</b>
II.1.1. Maquettes de réacteur.....	63
II.1.2. Système de fluides .....	68
II.1.3. Installation expérimentale .....	69
<b>II.2. METHODES.....</b>	<b>71</b>
II.2.1. Méthode de séparation .....	71
II.2.2. Méthode analytique.....	73
II.2.3. Protocole expérimental.....	76

II.2.4. Méthode de calcul du $k_{La}$ .....	80
<b>II.3. SYNTHÈSE.....</b>	<b>83</b>
<b>III.    RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>86</b>
<b>III.1. CARTOGRAPHIES D'ÉCOULEMENT.....</b>	<b>87</b>
III.1.1. Régimes observés .....	88
III.1.2. Cartographie d'écoulement en fonction des vitesses superficielles des phases .....	89
III.1.3. Cartographie d'écoulement en fonction de nombres adimensionnels.....	94
<b>III.2. TRANSFERT DE MATIÈRE LIQUIDE-LIQUIDE.....</b>	<b>101</b>
III.2.1. Coefficient de transfert de matière.....	101
III.2.2. Corrélations du coefficient de transfert de matière .....	116
<b>III.3. GLISSEMENT ENTRE LES PHASES LIQUIDES .....</b>	<b>124</b>
<b>III.4. SYNTHÈSE .....</b>	<b>128</b>
<b>IV.    MODELISATION NUMÉRIQUE DE L'ÉCHANGEUR/REACTEUR .....</b>	<b>133</b>
<b>IV.1. MODÈLE THERMO-HYDRAULIQUE.....</b>	<b>135</b>
IV.1.1. Principe du modèle 1D/3D .....	136
IV.1.2. Cas d'un écoulement monophasique .....	136
IV.1.3. Cas d'un écoulement diphasique .....	162
<b>IV.2. MODÈLE DE TRANSFERT DE MATIÈRE.....</b>	<b>180</b>
IV.2.1. Domaines simulés.....	180
IV.2.2. Equations du modèle .....	180
IV.2.3. Conditions aux limites.....	182
IV.2.4. Validation à partir des résultats expérimentaux de Saïd et al.[67] .....	183
IV.2.5. Validation à partir des résultats expérimentaux du chapitre III.	186
<b>IV.3. SYNTHÈSE.....</b>	<b>190</b>
<b>SYNTHÈSE GÉNÉRALE .....</b>	<b>193</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>201</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>214</b>

ANNEXES.....	221
ANNEXE 1.....	222
ANNEXE 2.....	231



---

# INTRODUCTION

---



L'intensification des procédés a été définie de plusieurs façons dans la littérature. Cependant, toutes les définitions soulignent la nature multidisciplinaire de cette approche d'ingénierie. Cette dernière a pour but de développer des technologies innovantes qui offrent des procédés plus économes en énergie et respectueux de l'environnement, avec une productivité plus élevée et un fonctionnement plus sûr. Ces technologies intensifiées sont généralement multifonctionnelles et compactes, telles que les échangeurs/réacteurs. En effet, la combinaison de deux opérations unitaires (échange de chaleur et réaction) dans un même appareil miniaturisé permet l'intensification des procédés.

Différents types d'échangeurs/réacteurs compacts existent et sont prometteurs pour la mise en œuvre de synthèses chimiques, notamment celles rapides et exothermiques. Les réactions chimiques sont toutes dépendantes de la température, ce qui rend ces échangeurs/réacteurs plus adéquats que les réacteurs conventionnels grâce à leurs performances en termes de transfert thermique et de contrôle fin de la température. Certaines applications de chimie nécessitent un temps de séjour suffisant, favorisé par des vitesses faibles dans les réacteurs continus, tout en présentant des caractéristiques de transferts thermique et massique propres au régime turbulent. Par conséquent, la génération de structures hydrodynamiques de mélange (vortex) dans des régimes d'écoulement classiquement laminaires est un facteur clé de succès. Ceci a été réalisé par plusieurs méthodes existantes dans la littérature telles que la structuration bidimensionnelle (zigzag) des canaux. Cette dernière technique conduit à la mise en œuvre de géométries ondulées dans les échangeurs/réacteurs compacts induisant des recirculations secondaires (tourbillons de Dean) au sein de l'écoulement.

Si les performances et le dimensionnement d'échangeurs/réacteurs à canaux ondulés dans le cas d'applications mettant en jeu des écoulements monophasiques à des débits de l'ordre de quelques  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  (applications de chimie fine à haute valeur ajoutée) sont bien maîtrisés, beaucoup de procédés chimiques font intervenir des écoulements diphasiques (gaz-liquide ou liquide-liquide). En particulier, les systèmes « liquide-liquide » sont largement utilisés dans différentes applications industrielles telles que la polymérisation, l'extraction, l'émulsification, la synthèse chimique ou pharmaceutique. Ainsi, afin de développer des technologies les plus polyvalentes possibles et de concurrencer les réacteurs 'batch' classiques, les échangeurs/réacteurs doivent être conçus en regard des diverses applications possibles.

L'hydrodynamique des écoulements inertiels gaz-liquide et liquide-liquide en millimètres structurés, représentant le cœur des échangeurs/réacteurs, a fait l'objet de

plusieurs travaux qui ont permis une meilleure compréhension des écoulements et des mécanismes physico-chimiques locaux au sein du canal ondulé. Des lois de frottement et de dispersion axiale ont été établies, ainsi que des lois décrivant les performances thermiques de ces dispositifs. Cependant, le transfert de matière, qui joue un rôle clé dans le cas de réactions multiphasiques, n'est pas suffisamment étudié. En effet, en fonction de la cinétique chimique, il peut devenir l'étape limitante contrôlant la réaction chimique. Mais malgré cela, très peu de travaux sur ce sujet ont été entrepris à ce jour. Les performances de transfert de matière ont montré, d'après des études précédentes, une forte dépendance aux régimes d'écoulement, qui sont sensibles aux conditions opératoires, à la géométrie du canal et ses dimensions, et aux propriétés des fluides. Par conséquent, afin de mieux comprendre et analyser les résultats en transfert de matière liquide-liquide, il est nécessaire de connaître le régime d'écoulement au sein du canal.

Les débits industriels varient de quelques centaines de  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  à quelques milliers de tonnes $\cdot\text{h}^{-1}$  et pour envisager un déploiement des échangeurs/réacteurs à l'échelle industrielle, l'extrapolation est un enjeu majeur. Le processus de mise à l'échelle peut être envisagé de deux manières différentes : par l'augmentation de la dimension caractéristique des canaux réactionnels et/ou par la mise en parallèle de plusieurs unités (dans une certaine mesure et notamment pour les réactions en phase gaz). Cette dernière est contrainte par la difficulté de reproduire les mêmes conditions d'écoulement dans un réseau de plusieurs canaux mis en parallèle, ce qui devient plus complexe notamment dans le cas de réactions en milieu liquide-liquide. Il faut réussir à reproduire la même structure d'écoulement dans les différents canaux. En revanche, la mise à l'échelle par augmentation de la taille des canaux nécessite de choisir soigneusement les dimensions pour ne pas perdre les avantages de la miniaturisation et donc conserver des conditions satisfaisantes d'écoulement, de mélange, d'échange de chaleur et de cinétique de réaction. Des lois d'extrapolation demeurent nécessaires afin de pouvoir prédire les performances lors du processus d'extrapolation et ce sujet requiert encore beaucoup d'investigations et de travail.

Dans ce contexte, en complément du travail expérimental, la simulation numérique s'avère un outil utile pour étudier le système et analyser l'influence des dimensions des canaux sur l'écoulement lors du processus d'extrapolation. Au fil des années, différents modèles numériques en 1D ou en 3D CFD (computational fluid dynamics) ont été développés pour les échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés. Cependant, peu d'entre eux permettent de simuler des systèmes multiphysiques en écoulement liquide-liquide intégrant à la fois hydrodynamique,



transfert thermique et transfert de matière pour différents régimes d'écoulement rencontrés en échangeurs/réacteurs compacts.

Ainsi donc, la problématique de cette thèse s'articule autour des points suivants :

- Les configurations d'écoulement diphasique (liquide-liquide) dans l'échangeur/réacteur à plaques milli-structuré en 2D : quels sont les facteurs qui peuvent influencer la cartographie d'écoulement ? quels sont les régimes d'écoulement observés et comment évoluent-ils lors de la mise à l'échelle ?
- Le transfert de matière liquide-liquide dans le réacteur : quelles sont les conditions d'écoulement qui influent sur le transfert de matière ? Comment ce mécanisme est-il lié au régime d'écoulement ? Quel est l'effet du changement de la taille des canaux ?
- La modélisation numérique de l'échangeur/réacteur : comment faire pour représenter les différents processus au sein de l'appareil tout en assurant un bon compromis précision/coût du modèle ? Les performances globales uniques de ce dispositif, démontrées à l'échelle du laboratoire, se conserveront-elles lors du processus d'extrapolation, notamment pour la mise à l'échelle industrielle ?

Pour y répondre, deux voies sont considérées :

- Voie expérimentale : la compréhension des mécanismes d'écoulement et leur cartographie ; la caractérisation expérimentale des performances des canaux structurés (notamment en transfert de matière liquide-liquide) lors de l'augmentation de leur taille caractéristique en écoulement diphasique liquide-liquide ;
- Voie numérique : des travaux de modélisation associés à l'étude expérimentale pour la modélisation des phénomènes physico-chimiques locaux et leur prédiction lors de l'extrapolation en taille des canaux.

Ce sont les objectifs de ce doctorat intitulé « **Compréhension des écoulements diphasiques et des mécanismes de transfert associés dans les écoulements inertiels de Dean** ».

Ce travail de thèse sera alors structuré et organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, l'état de l'art s'attarde sur les défis rencontrés lors du processus d'extrapolation des micro- et milli-réacteurs puis fait la synthèse des travaux caractérisant les performances des technologies existantes à l'échelle

millimétrique. Une attention particulière est portée sur les aspects théoriques et pratiques concernant le transfert de matière liquide-liquide et sur les différents régimes d'écoulement liquide-liquide observés du fait que le travail expérimental de ce doctorat concerne ces axes d'étude. La modélisation numérique des échangeurs/réacteurs étant l'outil permettant de prédire les performances des échangeurs/réacteurs milli-structurés, notamment à l'échelle industrielle, la dernière partie de la bibliographie est consacrée aux travaux de simulations réalisés pour ces dispositifs.

Le chapitre II dresse les matériels et méthodes employés lors de la partie expérimentale de ce travail de thèse. Trois maquettes, de dimensions croissantes, ont été conçues et mises au point. Le protocole expérimental avec les conditions opératoires des expériences de visualisations de l'écoulement et de caractérisation du transfert de matière sont décrits. Le modèle de calcul du coefficient global de transfert de matière à partir de la concentration mesurée expérimentalement à la sortie du réacteur termine ce chapitre.

Ensuite, le chapitre III expose les résultats issus des expériences, pour chaque maquette de réacteur testée. Ceux-ci concernent :

- Les régimes d'écoulement liquide-liquide observés à l'intérieur des canaux millimétriques à des conditions opératoires variées ;
- Les cartographies d'écoulement qui en découlent pour les trois maquettes de tailles de canaux croissantes ;
- L'interprétation des valeurs du coefficient global de transfert de matière calculées d'après les concentrations mesurées expérimentalement, en fonction des conditions d'expérience et de la taille des canaux ;
- Les lois d'extrapolation établies, pour chaque régime d'écoulement identifié, permettant l'estimation du coefficient global de transfert de matière liquide-liquide dans des conditions d'expérience données ;
- Le glissement qui peut avoir lieu entre les phases liquides et dont un modèle est proposé afin de pouvoir le quantifier.

Toutes ces corrélations établies expérimentalement, avec les lois de frottement et de performances en transfert thermiques obtenues dans des travaux précédents, serviront à alimenter le modèle numérique complet de l'échangeur/réacteur milli-structuré. Une nouvelle approche numérique 1D/3D est proposée dont la description et la validation font l'objet du chapitre IV. Elle permet de modéliser l'échangeur/réacteur milli-structuré à un coût CPU raisonnable malgré la complexité de la géométrie du canal et son rapport  $L/d_h$  élevé, tout en intégrant

l'inertie thermique de ce dispositif. Le modèle complet comprend la partie thermo-hydraulique des écoulements mono- et diphasiques, ainsi que la partie de transfert de matière.

Le manuscrit est finalement clos par une synthèse globale qui rassemble les conclusions partielles de chaque chapitre, les résultats marquants ainsi que les perspectives d'étude entrevues au cours de cette thèse.







---

## I. BIBLIOGRAPHIE

---

Les échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés sont nombreux et variés et leur intérêt a été démontré à l'échelle du laboratoire voire industrielle pour certaines applications. Après avoir évoqué les défis liés à l'extrapolation de ces équipements, ce chapitre fait la synthèse des travaux caractérisant les performances des technologies existantes à l'échelle millimétrique. Les aspects théoriques et pratiques concernant le transfert de matière liquide-liquide sont ensuite exposés, suivis des différents régimes d'écoulement liquide-liquide observés. Enfin, l'aspect numérique concernant la modélisation des échangeurs/réacteurs structurés est traité.

## I.1. SCALE-UP DES MICRO- ET MILLI- REACTEURS

Suite à l'essor de l'intensification des procédés, les dispositifs micro-structurés ont été proposés, offrant des opportunités pour améliorer la capacité du procédé et le contrôle des synthèses chimiques. Ces micro-réacteurs présentent plusieurs avantages par rapport aux réacteurs classiques. Leur taille miniaturisée offre une grande surface spécifique, un mélange rapide et efficace, des coefficients de transfert de chaleur et de matière élevés et des distributions de temps de séjour étroites par rapport aux équipements classiques [1]. Ces avantages, dans un contexte industriel, se traduisent par une réduction des coûts, des économies d'énergie, une diminution de la production de déchets, une sécurité accrue (meilleur contrôle de réaction) et une qualité améliorée des produits [2]–[4]. Cependant, la taille réduite des canaux limite le débit total d'alimentation d'un micro-réacteur ; les efforts pour concevoir de tels systèmes continus miniaturisés n'ont souvent pas réussi à atteindre une productivité suffisamment grande [1], [2], [5]. Il est donc pertinent de s'intéresser au processus de mise à l'échelle de ces micro-réacteurs pour pouvoir atteindre les capacités de production requises par l'industrie, tout en s'assurant que les propriétés inhérentes au micro-réacteur restent conservées.

### I.1.1. NUMBERING-UP

D'après la littérature, l'approche de « scale-up » la plus employée pour les micro-réacteurs est le « numbering-up » [1]–[3], [5] ou parallélisation. Essentiellement deux voies de numbering-up sont employées : interne et externe. Le numbering-up externe correspond à un fonctionnement de plusieurs micro-réacteurs placés en parallèle, chacun avec ses propres unités de contrôle (pompe, débitmètre, etc...) [2], [5]–[7]. Cela garantit que les mêmes conditions opératoires



sont obtenues dans chaque réacteur et fournit ainsi une mise à l'échelle plutôt fiable. En cas de dysfonctionnement de l'un des réacteurs, cette stratégie permet de réaliser la maintenance séparément pendant que les autres réacteurs restent en fonctionnement. Cette méthode ne nécessite aucune stratégie d'optimisation. Cependant, l'un de ses problèmes majeurs s'avère être le coût d'investissement très important dû à la multiplication des unités de contrôle nécessaires selon le nombre de réacteurs mis en parallèle.

Le numbering-up interne, quant à lui, est réalisé en utilisant un seul dispositif micro-structuré comprenant plusieurs micro-canaux en parallèle. Pour répondre aux demandes industrielles, un grand nombre de micro-canaux doivent être intégrés dans le micro-réacteur industriel, ce qui augmente considérablement le coût du dispositif. Par exemple, Billo et al. [8] ont développé un micro-réacteur dont la production en biodiesel atteint  $2,47 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (1,2 millions litres par an). La mise à l'échelle du micro-réacteur a été réalisée grâce à plus de 14 000 plaques sur lesquelles sont gravés des micro-canaux ( $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ). Ces plaques (Figure 1a) ont été assemblées en modules (Figure 1b) ; les modules ont été assemblés en collecteurs (Figure 1c) ; et les collecteurs ont ensuite été assemblés dans le micro-réacteur final (Figure 1d).

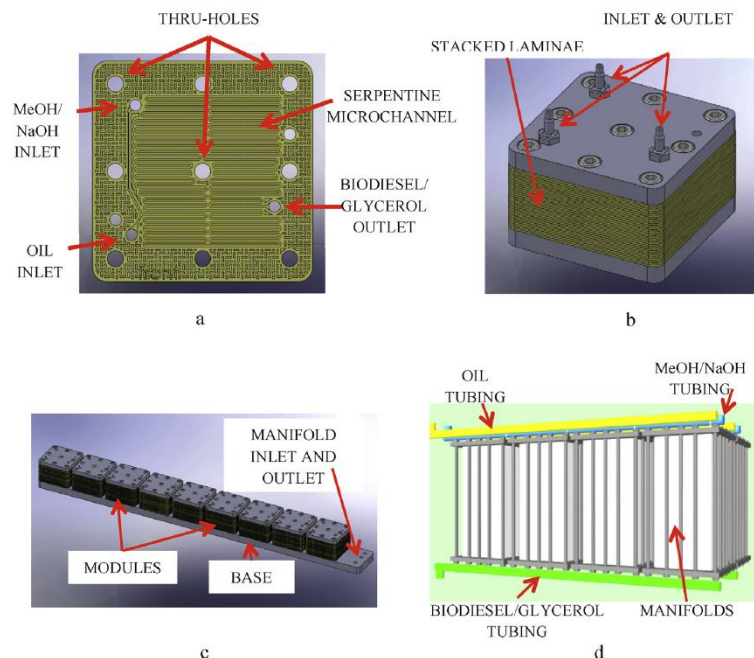


Fig. 2. Modular microreactor design: (a) lamina; (b) module; (c) manifold; and (d) full-scale microreactor.

Figure 1 : Assemblage des plaques (a) en modules (b) puis en collecteurs (c) pour obtenir le micro-réacteur industriel (d) [8].

Néanmoins, les auteurs mentionnent des difficultés liées à l'assemblage des plaques entre elles, notamment pour l'étanchéité. La solution trouvée (joints d'étanchéité en Viton) s'est également avérée coûteuse, en termes de coût des matériaux utilisés (Viton) et de main-d'œuvre supplémentaire nécessaire pour appliquer le matériau d'étanchéité et réaliser l'assemblage des plaques.

De plus, dans le cas du numbering-up interne, des distributeurs de flux sont nécessaires pour répartir les courants de façon homogène entre les différents canaux parallélisés (cf. Figure 2) [5], [9].

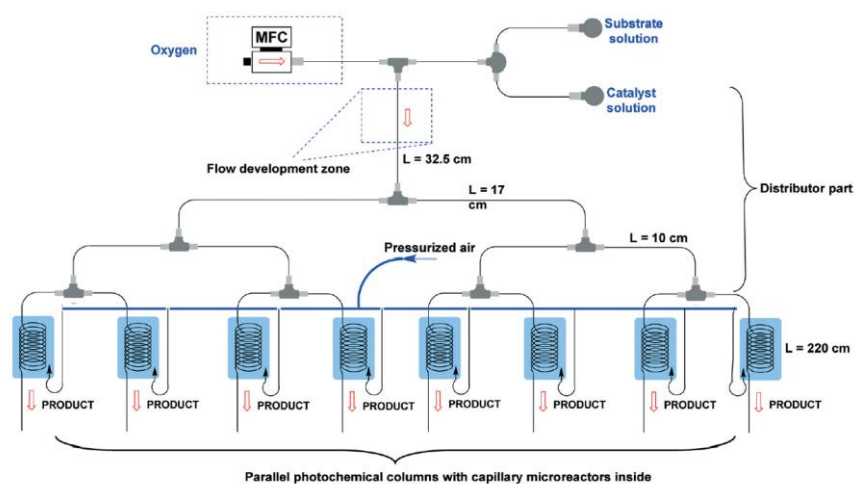


Figure 2 : Parallélisation de 8 capillaires (diamètre 0,5 mm) pour former un photo-micro-réacteur dédié à des transformations photo-catalytiques gaz-liquide [5].

Cette méthode est ainsi contrainte par la difficulté de reproduire les conditions d'écoulement d'un seul canal, dans un réseau de plusieurs canaux mis en parallèle [2], [7]. Dans le cas de réactions multiphasiques, ce problème devient plus complexe puisqu'il faut réussir à reproduire la même structure d'écoulement dans les différents canaux [10]. De faibles différences de pertes de charge, d'un canal à un autre, entraînent une mauvaise distribution de l'écoulement et donc une divergence des conditions de réaction. Cela induit une diminution globale de l'efficacité du réacteur et de la réaction [3], [5], [9]. Plusieurs études sur le numbering-up de micro-réacteurs [5], [8], [11], [12] ont montré que les problèmes de distribution de flux dans les dispositifs parallélisés ne constituent pas un obstacle à la production mais que celle-ci reste loin de la cible industrielle.

Ainsi donc, si les problèmes de distribution de flux rencontrés lors du « numbering-up » interne peuvent être optimisés [6], [13], l'intégration de nombreux micro-canaux parallélisés, permettant d'atteindre de grandes productions, dans l'installation industrielle, s'avère un nouveau défi, avec l'aspect économique qui joue un rôle important dans le passage de la micro à la macro échelle [11].

Face aux problèmes rencontrés lors du numbering-up interne et externe, de nouveaux concepts sont proposés pour la mise à l'échelle des micro-réacteurs : le « sizing up » [10] consistant en l'augmentation de la section de passage des fluides, caractérisée par le diamètre hydraulique  $d_h$ , et/ou de la longueur  $L$  des canaux.

### I.1.2. SIZING-UP

Du fait que le numbering-up nécessite un contrôle complexe de la répartition des courants, des installations technologiquement complexes et éventuellement sensibles à la conception et à la construction du distributeur de flux, d'autres stratégies de mise à l'échelle sont envisagées et peuvent être résumées sous le nom de « sizing-up ». Le « sizing-up » est une stratégie de mise à l'échelle basée sur l'augmentation de la taille du canal (son diamètre et/ou sa longueur). Un seul canal est ainsi utilisé, ce qui permet de contourner le besoin de distributeurs de flux. Le « sizing-up » peut-être réalisé de trois manières différentes :

- a. Augmentation de la longueur du canal ( $d_h$  constant)

Les canaux sont mis en série de façon à augmenter la longueur du canal total [10]. Ainsi, pour un temps de séjour constant, la vitesse des fluides dans le canal augmente et induit alors une amélioration du mélange et des mécanismes de transferts. Cependant, les pertes de charge augmentent également (coût opérationnel élevé), ce qui limite fortement ce type de mise à l'échelle.

- b. Similitude (rapport  $L/d_h$  constant)

Lors de la mise à l'échelle selon cette approche, pour un temps de séjour constant,  $L$  et  $d_h$  sont augmentés de façon à maintenir le rapport  $L/d_h$  constant. Par conséquent, le nombre de Reynolds dans le canal augmente, ce qui améliore le mélange. Les pertes de charge restent constantes pour un écoulement laminaire et augmentent moins qu'avec l'approche précédente pour un écoulement transitoire et turbulent [10]. Cependant, les performances thermiques et de transferts de matière peuvent être dégradées suite à la réduction du rapport surface sur volume.

- c. Maintien des pertes de charge

La longueur et le diamètre des canaux sont augmentés de façon à conserver les pertes de charge [14]. Cela conserve les performances de mélange dans les canaux mais, comme l'approche précédente (b), le rapport surface sur volume diminue, ce qui engendre la réduction des transferts de chaleur et de matière. Plouffe et al.[7]

ont adapté cette méthode pour réaliser la mise à l'échelle d'un micro-réacteur conçu pour des réactions liquide-liquide (Figure 3). Trois dispositifs ayant un diamètre hydraulique de  $283 \mu\text{m}$  (A7 600, Figure 3a) et  $714 \mu\text{m}$  (A7 300 et A5 300, Figure 3b et c) ont été testés en termes de transfert de matière en menant une réaction d'hydrolyse du 4-nitrophényl acétate. Les débits maximaux atteints augmentent d'environ  $1,2 \text{ L.h}^{-1}$  à  $9 \text{ L.h}^{-1}$ . La puissance dissipée demeure la même pour des débits 8,5 fois plus élevés. En outre, le coefficient volumétrique global de transfert de matière lors de la réaction reste également constant. Selon les auteurs [7], ces résultats restent valides jusqu'à une limite opérationnelle d'environ 2,3 mm de diamètre.

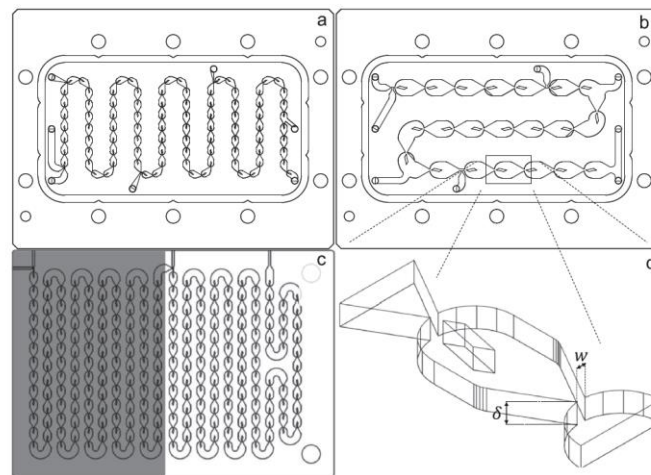


Fig. 1. Micro-reactor plates A7 Size 600 (a) and Size 300 (b), A5 Size 300 (c), and Mikro-Mixer (d).

Figure 3 : Plaques du micro-réacteur A7 600 (a), A7 300 (b) et A5 300 (c) et le micro-mélangeur (d).

### I.1.3. COMBINAISONS DE STRATEGIES

Une combinaison des différentes stratégies est parfois nécessaire pour satisfaire les demandes industrielles. Selon Zhang et al. [15], il est préférable d'augmenter la taille du micro-réacteur (sizing-up) tout en conservant les performances de transferts locaux et ensuite paralléliser (numbering-up) un plus petit nombre de réacteurs. Trois réactions d'oxydation ont été menées dans un micro-réacteur en spirale (volume  $250 \mu\text{l}$ , débit total en  $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) puis mises à l'échelle dans des réacteurs à plaques Corning LFR (volume interne  $0,45 \text{ ml} \times 9$  plaques) et AFR (volume interne  $8,9 \text{ ml} \times 7$  plaques). Le passage de quelques microlitres par heure à plusieurs millilitres par minute a été réalisé sans sacrifier les performances de transport, ce qui a entraîné une augmentation significative de la capacité de production des réactions ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (jusqu'à 700 fois). Wang et al. [16] ont également adapté cette méthode pour concevoir un milli-réacteur pour une

installation pilote utilisée pour produire du caprolactame. La taille des canaux a été augmentée de 16 fois : de  $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$  à  $4 \times 2 \text{ mm}^2$ , puis 10 unités ont été parallélisées pour former le milli-réacteur (cf. Figure 4). La capacité de production de caprolactame dans le milli-réacteur, d'environ  $80 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ , est 160 fois plus élevée que dans le micro-réacteur. Le milli-réacteur pilote a été exploité dans un état stable pendant trois jours sans bouchage ni dysfonctionnement, ces derniers pouvant être causés par la formation de sous-produits de réaction visqueux contenant des particules solides [16].

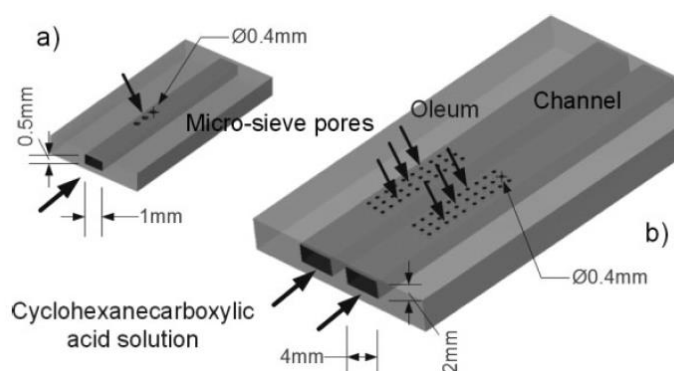


Figure 4 : a) le micro-réacteur à l'échelle laboratoire, b) le milli-réacteur pilote [16].

La combinaison du sizing-up et du numbering-up est également adaptée dans le cas du réacteur à plaques « Lonza » qui a été développé pour des applications pharmaceutiques (cf. Figure 5) [17]–[19]. Le réacteur à plaques à l'échelle laboratoire « Lab Plate » (diamètre des canaux  $< 100 \mu\text{m}$ ) a été réalisé pour permettre le fonctionnement du processus à des débits très faibles (essais précliniques,  $1\text{-}10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{Re} < 10$ ), puis en se basant sur les normes européennes DIN A6, A5 et A4 (la surface de la plaque est à chaque fois doublée), les micro-réacteurs Lonza A6, A5 et A4 (diamètre des canaux entre  $0,35$  et  $2 \text{ mm}$ ) ont été conçus pour des débits allant de  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $600 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $100 < \text{Re} < 3000$ ). Une comparaison des débits et des productivités entre ces réacteurs est montrée dans la Figure 5 et souligne l'intérêt du scale-up réalisé.

<b>Lab Plate</b> = 1-10 mL/min	development tool, few grams
<b>A6</b> = (10) 50-150 mL/min	0.1 - 300 kg
<b>A5</b> = 100-300 mL/min	300 - 900 kg
<b>A4</b> = 200-600 mL/min	900 - 2500 kg

Figure 5 : Gamme de débits et de productivités des réacteurs Lonza (productivité exprimée en quantité de produit isolé par campagne de réaction) [17].

Schwolow et al.[20] ont testé une réaction exothermique (addition de Michael), à l'échelle laboratoire, dans deux capillaires hélicoïdaux en acier inoxydable de

diamètre interne égal à 250 et 750  $\mu\text{m}$  (volumes internes de 0,025 et 0,221 mL respectivement). Par la suite, cette réaction a été étudiée dans deux milli-réacteurs en carbure de silicium (SiC) (volumes internes 4 et 54 mL respectivement). Le premier milli-réacteur consiste en une plaque où un canal ondulé de section carrée ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) est gravé. En effet, la dégradation des performances thermiques et de transfert de matière résultant de ce « sizing-up » par augmentation du diamètre du canal par rapport aux micro-réacteurs est compensée par les ondulations de la géométrie du milli-canal et le matériau utilisé. Cette plaque a été combinée, dans le deuxième milli-réacteur (3 M ESK Ceramics GmbH & Co KG, Allemagne, en carbure de silicium (SiC)), à deux autres plaques (en série) (volumes internes 16,9 et 33,6 mL respectivement) afin d'augmenter le temps de séjour. Les débits testés augmentent de 0,22 et 0,29  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  dans les microréacteurs à 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  dans les milli-réacteurs. Les rendements de réaction obtenus sont très similaires dans les micro- et milli-réacteurs. Le deuxième milli-réacteur a été davantage extrapolé à l'échelle industrielle, il s'agit du milli-réacteur commercial « MR500 » (3M Technical Ceramics) [21], ayant des canaux en zigzag de section carrée ( $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$ ). Le « MR500 » a permis la production de 200 tonnes d'éthyle 1-piperidinepropanoate par an pour un débit de 31  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Ce réacteur peut être alimenté par un débit maximal de 198  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

#### I.1.4. SCALE-UP MULTI-ECHELLE

Un « scale-up » multi-échelle peut être adapté, où différentes tailles de canaux sont appliquées, soit d'une plaque à une autre dans le même réacteur, soit dans la même plaque. Par exemple, le réacteur à plaques milli-structurées ART PR37 [22], fabriqué par Ehrfeld Mikrotechnik GmbH, comprend des plaques qui peuvent être connectées en série pour un temps de séjour plus long et/ou en parallèle pour un débit plus élevé. En effet, il existe quatre types de plaques avec différents diamètres hydrauliques du canal « procédé » (volumes différents mais géométries similaires). Une mise à l'échelle modérée dans le même réacteur est donc possible. Les débits dans les plaques augmentent de 0,72 à 12  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  en augmentant le diamètre hydraulique du canal de 0,9-1,2 mm à 2,6-4,5 mm (intervalle donné en raison de la forme convergente-divergente du canal).

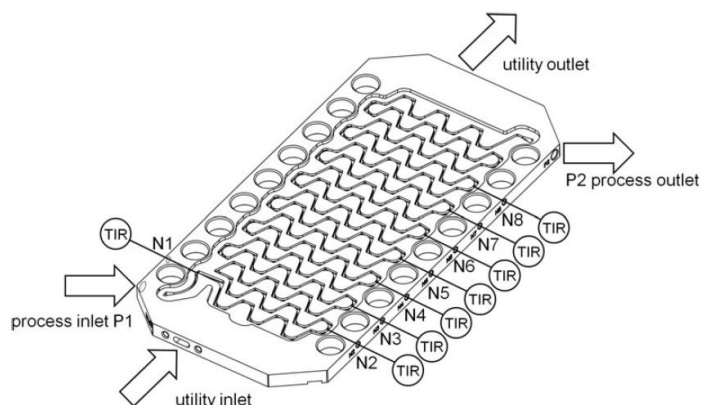


Figure 6: Schéma d'une plaque du réacteur ART PR37 montrant le canal procédé et les entrées et sorties des fluides « procédé » et « utilité » [22].

Schwolow et al. [21], [23] ont proposé d'adapter la taille et la forme du canal à la cinétique de la réaction pour limiter les points chauds locaux et empêcher l'emballement thermique. Le canal réactionnel en zigzag de section carrée est divisé en plusieurs zones de dimensions croissantes (diamètres 1 mm, 2 mm [21] et 3 mm [23]) et de formes variables, comme le montre la Figure 7, pour améliorer le transfert de chaleur et de matière. A l'entrée du réacteur où les concentrations en réactifs sont élevées, une section carrée de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  est appliquée pour améliorer le transfert de chaleur et le contrôle de la température. Dans la région où la conversion est plus élevée, le diamètre du canal passe à 2 et 3 mm pour augmenter le volume total du réacteur (temps de séjour plus élevé et donc conversion des réactifs plus élevée). La production continue d'un liquide ionique (synthèse à haute température) dans le milli-réacteur de la Figure 7, à un débit de  $0,456 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  a donné une conversion totale de 98 % [23]. Ainsi, ce type de conception pourra être une option efficace pour la mise à l'échelle directe avec différentes géométries de canaux tout en maintenant les caractéristiques de l'écoulement, le mélange rapide des réactifs et l'évacuation efficace de la chaleur.

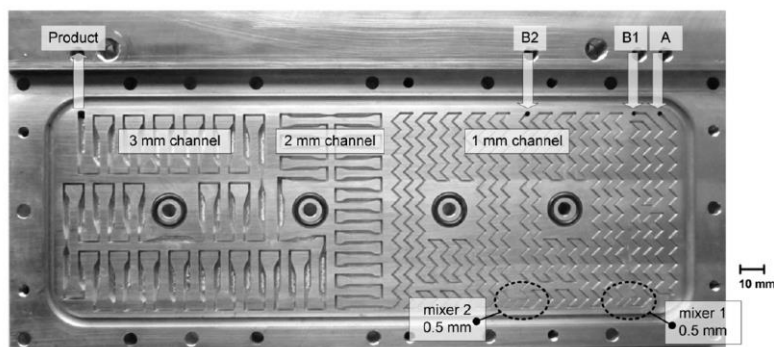


Figure 7 : Structure du canal réactionnel de l'échangeur /réacteur à plaques utilisé pour les expériences de mise à l'échelle [23].

*Ainsi donc, il est remarquable d'après cet état de l'art que chaque approche de mise à l'échelle a ses avantages et ses inconvénients. Pour les micro-réacteurs, les stratégies de parallélisation (« numbering-up ») sont les plus adaptées mais entraînent de nombreux problèmes techniques et économiques. Les productivités restent loin de la cible industrielle, ce qui pousse les chercheurs à effectuer le « scale-up » des micro-réacteurs via le passage par l'échelle millimétrique, permettant d'atteindre des débits plus élevés. Différentes stratégies de « sizing-up » (augmentation de la longueur et/ou du diamètre du canal) sont proposées. Il est vrai que le coût de fabrication des milli-canaux est plus faible que celui des micro-canaux puisque les milli-canaux sont plus faciles à fabriquer avec des méthodes d'usinage courantes. Cependant, plusieurs limitations sont également rencontrées à l'échelle millimétrique. Les performances thermiques et de transferts de matière peuvent être dégradées suite à la réduction du rapport surface sur volume. Par conséquent, des combinaisons de stratégies de « numbering-up » et de « sizing-up » permettant d'augmenter la taille du micro-canal en passant à l'échelle millimétrique puis de paralléliser un plus petit nombre de réacteurs, sont employées. Néanmoins, le rapport de la surface d'échange sur le volume du canal demeure réduit et peut aboutir à la dégradation des performances thermiques et de transferts de matière du réacteur. Des stratégies multi-échelles sont alors adaptées pour compenser cela. En revanche, les dimensions doivent être soigneusement choisies pour ne pas perdre les avantages de la miniaturisation et donc avoir des conditions satisfaisantes d'écoulement, de mélange, d'échange de chaleur et de cinétique de réaction.*

*En conclusion, même en considérant l'échelle millimétrique comme point de départ du processus d'extrapolation des réacteurs, des lois d'extrapolation s'avèrent nécessaires afin de pouvoir prédire les performances lors de la mise à l'échelle. Ce sujet demeure un défi qui nécessite beaucoup d'investigations et de travail.*

## **I.2. ECHANGEUR/REACTEURS STRUCTURES**

Différents types d'échangeurs /réacteurs existent dans la littérature [24], parmi lesquels les échangeur/réacteurs à plaques. Ces derniers sont constitués d'un empilement de plaques dédiées à la réaction (plaques « procédé ») et au refroidissement/chauffage (plaques « utilité »). Afin de permettre la mise en œuvre de réaction (mélange, temps de séjour, etc...), des canaux réactionnels micro- ou milli-structurés sont gravés sur les plaques. Ils peuvent, en revanche, générer de fortes pertes de charge dans l'échangeur/réacteur. C'est pour cela que des études hydrodynamiques, de caractérisation du mélange et de la distribution du temps de séjour sont nécessaires. De plus, les réactions chimiques, endo- et exothermiques, dépendent de la température et par conséquent, l'évaluation des performances thermiques de l'échangeur/réacteur compact est primordiale. Enfin, en fonction de la cinétique de la réaction, il se peut que le transfert de matière soit l'étape



limitante. De ce fait, il est également crucial d'évaluer les performances de ces échangeurs/réacteurs en termes de transfert de matière afin de pouvoir implémenter une réaction chimique.

### I.2.1. CARACTERISTIQUES D'ÉCOULEMENT

L'ondulation de la géométrie du canal de l'échangeur/réacteur permet la génération de vortex de Dean (flux secondaires, cf. Figure 8) [25] même à des faibles nombres de Reynolds  $Re$ , (1), ce qui entraîne un mouvement radial du fluide et améliore donc le transfert de matière et de chaleur.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_h}{\mu} \quad (1)$$

$$De = Re \cdot \sqrt{\frac{d_h}{R_c}} \quad (2)$$

$$d_h = \frac{4 \cdot S}{\chi} \quad (3)$$

Où  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $u$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $\mu$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) sont respectivement la masse volumique, la vitesse moyenne et la viscosité dynamique du fluide.  $R_c$  (m) et  $d_h$  (m) sont le rayon de courbure et le diamètre hydraulique du canal.  $S$  et  $\chi$  sont la surface ( $\text{m}^2$ ) et le périmètre (m) de la section transversale du canal.

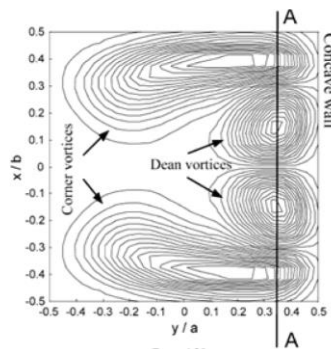


Figure 8: Cellules de recirculation secondaires (corner vortices) et vortex de Dean dans un canal courbé présentant une section de passage carrée pour un  $De=150$  [26].

Lorsque le nombre de Dean ( $De$ , (2)) augmente, la force centrifuge dans chaque coude et le déséquilibre entre cette force et le gradient de pression, génèrent des tourbillons dans la section transversale du canal. Cela correspond à un mouvement du fluide perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement. Le pic de vitesse axiale se déplace du centre vers la paroi du canal ondulé. Les vortex de Dean créent un mélange radial qui réduit l'épaisseur des couches limites de vitesse, de

concentration et de température au niveau des parois et des interfaces, ce qui améliore par conséquent le mélange, le transfert de matière et de chaleur. Différentes études ont été menées pour évaluer ce type d'écoulement dans différents micro- et milli-canaux structurés en se basant sur la caractérisation de la Distribution du Temps de Séjour (DTS). Cette méthode permet d'évaluer la dispersion axiale dans le réacteur. Un écoulement piston est obtenu pour la plupart des micro- et milli-canaux ondulés comme dans le Corning Advanced-Flow® [27], [28], le Chart ShimTec® fabriqué par Chart Industries [27], [29], le DeanHex conçu par le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse et le CEA de Grenoble (Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives) [30]–[34], et l'OPR (Open Plate Reactor) conçu par Alfa Laval Vicarb [35], illustrés dans la Figure 9. Ces équipements ont été développés dans un 1<sup>er</sup> temps pour la mise en œuvre de réactions très exothermiques, afin d'éviter les points chauds pour des raisons de sécurité et pour optimiser le rendement et la sélectivité de la réaction.

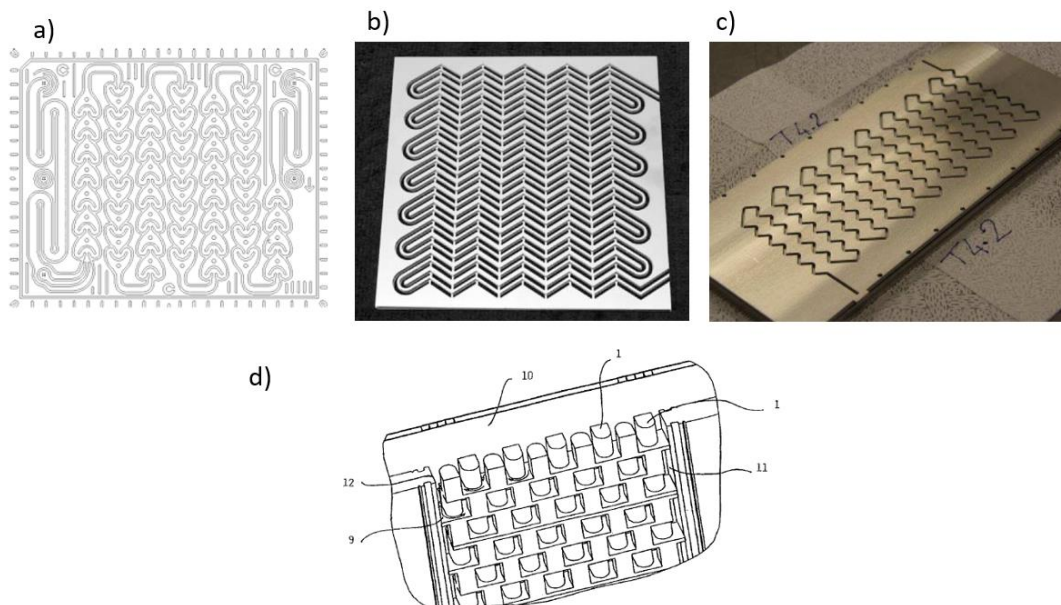


Figure 9 : Géométries des canaux des réacteurs : a) Corning Advanced Flow [28], b) Chart ShimTec® [29], c) DeanHex [32] et d) OPR [36].

### I.2.2. PERTES DE CHARGE

Les échangeurs/réacteurs à canaux ondulés engendrent l'amélioration du mélange et des transferts locaux (chaleur et matière), même à faibles débits, assurant ainsi un temps de séjour suffisant. Cependant, ces structures de canaux basées sur l'alternance de lignes droites et de coudes, sont des promoteurs de pertes de pression. Plusieurs études ont été menées afin de quantifier les pertes de charge

produites dans le réacteur, d'autant plus élevées que la longueur développée  $L$  (m) du canal et le débit utilisé augmentent. Ces valeurs permettent par la suite le calcul du coefficient de Darcy  $\Lambda$  à l'aide de l'équation (4), qui est généralement corrélé au nombre de Reynolds pour pouvoir prédire les pertes de charge  $\Delta P$  (Pa) dans des conditions opératoires variées.

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \Delta P \cdot d_h}{L \cdot \rho \cdot u^2} \quad (4)$$

Il existe dans la littérature des corrélations reliant le Darcy au Reynolds pour différents échangeur/réacteurs structurés et différentes gammes de Reynolds. Elles sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1: Etudes concernant les pertes de charge dans les échangeurs/réacteurs.

Référence	Réacteur et $d_h$	Fluide utilisé	Re « procédé »	Corrélation de Darcy
[27]	Corning RT ; 1,95 mm	Eau ou huile de silicone	Re<1000	$\Lambda = 64 \cdot Re^{-1}$
		Eau	Re>1000	$\Lambda = 0,32 \cdot Re^{-0,25}$
	Corning HP ; 2,14 mm	Huile de silicone ou Glycérol	Re<50	$\Lambda = 100 \cdot Re^{-1}$
		Eau	Re>1000	$\Lambda = 0,8$
	Chart Shimtec ; 2 mm	Eau ou huile de silicone	Re<1000	$\Lambda = 100 \cdot Re^{-1}$
		Eau	Re>1000	$\Lambda = 1,32 \cdot Re^{-0,25}$
[29]	Chart ShimTec ; 2 mm	Eau	200<Re<1200	$\Lambda = 257,4 \cdot Re^{-1}$
[37]	DeanHex ; 2 mm	Toluène Huile visqueuse	Re<10	$\Lambda = 0,9 \cdot 59,3 \cdot Re^{-0,98}$
[30]	DeanHex ; 2 et 4 mm	Glycérol (67 w%)	Re<200	$\Lambda = 21,3 \cdot Re^{-0,78}$
		Eau	Re>200	$\Lambda = 3,68 \cdot De_j^{-0,38}$
[32]	DeanHex ; 2 mm	Eau	Re<200	$\Lambda = 24,3 \cdot Re^{-0,71}$
		Glycérol (67 w%)	200<Re<2250	$\Lambda = 6 \cdot Re^{-0,43}$
[38]	DeanHex ; 2 mm	Huile silicone + Eau	Re>200	$\Lambda = 4,48 \cdot Re^{-0,23}$

[39]	320B RTC ; 0,901 mm (cf. Figure 10)	Eau	Re>200	$\Lambda = 0,105 + 80 \cdot Re^{-1}$
------	--	-----	--------	--------------------------------------

Notons que le Dean interne  $De_i$ , qui apparait dans l'une des corrélations ci-dessus, est calculé d'après l'équation (2) en remplaçant le rayon de courbure  $R_c$  par le rayon de courbure interne  $R_{ci}$  des coudes.

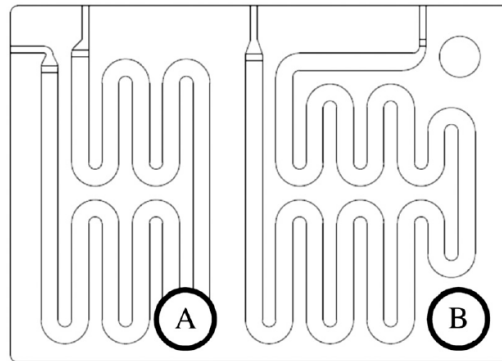


Figure 10 : Géométrie du canal du réacteur 320B RTC [39].

Pour l'échangeur/réacteur milli-structuré ART PR37 (cf. Figure 6), le coefficient de pertes de charge  $\zeta$  est corrélé au Reynolds comme le montre le Tableau 2 [40]. Ce coefficient est lié au coefficient de Darcy selon l'équation suivante :

$$\zeta = \Lambda \cdot \frac{L}{d_h} \quad (5)$$

Tableau 2: Corrélations du coefficient de pertes de charge de l'échangeur/réacteur ART PR37.

Référence	Réacteur et $d_h$	Fluide utilisé	Re « procédé »	Corrélation du coefficient de pertes de charges
[40]	ART PL37/3 ; 1,9-2,7 mm	Eau, propan-2-ol et différents mélanges de glycérol avec de l'eau (50 w%, 67 w%, 80 w% et 85 w% de glycérol dans l'eau)	1 < Re < 1000	$\zeta = 8,34 \cdot 10^4 \cdot Re^{-1}$ + 264
	ART PL37/6 ; 2,3-3,6 mm			
	ART PL37/12 ; 2,6-4,5 mm			$\zeta = 1,39 \cdot 10^5 \cdot Re^{-1}$ + 325
	ART PL37/08 ; 0,9-1,2 mm			

La Figure 11 montre l'évolution du coefficient de Darcy en fonction du nombre de Reynolds pour chacun des échangeurs/réacteurs cités dans le Tableau 1.

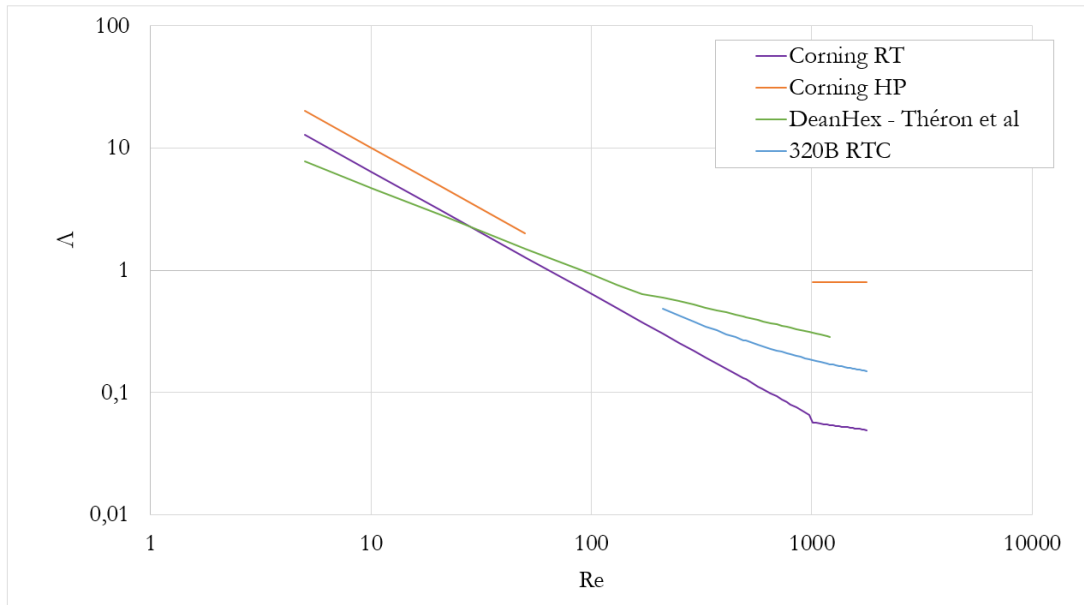


Figure 11 : Comparaison des coefficients de Darcy en fonction du Reynolds dans différents technologies d'échangeurs/réacteurs.

D'après l'évolution de Darcy en fonction du Reynolds, une transition du régime laminaire au régime turbulent a été observée autour de valeurs de Reynolds inférieures à celle généralement observée pour des canaux droits ( $Re=2100$ ). C'est la présence d'ondulations dans les canaux qui est à l'origine de cet abaissement de la transition laminaire/turbulent grâce à l'apparition des Vortex de Dean. Cela est intéressant notamment pour les applications en chimie qui nécessitent un temps de séjour suffisant (favorisé par un régime d'écoulement laminaire) tout en présentant des caractéristiques de transferts thermique et massique propres au régime turbulent.

### I.2.3. PERFORMANCES THERMIQUES

L'intérêt des échangeurs/réacteurs structurés pour le transfert de chaleur a été largement démontré dans la littérature. Les performances thermiques en millicanaux structurés, représentant le cœur des échangeurs/réacteurs, ont fait l'objet de plusieurs travaux et sont décrites par le nombre de Nusselt qui est défini comme suit :

$$Nu = \frac{h \cdot d_h}{\lambda} \quad (6)$$

Où  $h$  est le coefficient de transfert de chaleur ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) et  $\lambda$  est la conductivité thermique du fluide ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

Le transfert de chaleur dépend du nombre de Reynolds (1) et de Prandtl (7) en fonction desquels plusieurs corrélations du nombre de Nusselt ont été établies pour les échangeurs/réacteurs milli-structurés. Certaines sont regroupées dans le Tableau 3.

$$\text{Pr} = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} \quad (7)$$

Tableau 3 : Corrélations de Nusselt pour les échangeurs/réacteurs milli-structurés.

Référence	Réacteur et $d_h$	Re « procédé »	Corrélation de Nusselt
[41]	DeanHex ; 2 mm	$550 < \text{Re} < 8623$	$\text{Nu} = 0,16 \cdot \text{Re}^{0,66} \cdot \text{Pr}^{0,33}$
[30]	DeanHex ; 2, 4 mm	$10 < \text{De}_i < 5000$	$\text{Nu} = 0,45 \cdot \text{De}_i^{0,43} \cdot \text{Pr}^{0,33}$
[42]	DeanHex ; 2, 3, 4 mm	$15 < \text{Re} < 7200$	$\text{Nu} = 0,2 \cdot (\text{Re}^{0,67} + 8,9) \cdot \text{Pr}^{0,3} \cdot \left(\frac{d_h}{L_d}\right)^{0,4}$
[22]	ART PR37 ; 0,9 – 4,5 mm	$\text{Re} \leq 11,2$ $11,2 < \text{Re} < 2000$	$3,68$ $\text{Nu} = 3,68 + 0,151 \cdot (\text{Re} - 11,2)^{0,643} \cdot \text{Pr}^{0,33}$
[39]	320B RTC ; 0,901 mm	$\text{Re} > 400$	$\text{Nu} = \frac{\left(\frac{\Lambda}{8}\right) \cdot (\text{Re} - 141) \cdot \text{Pr}}{1 + 18,5 \cdot \left(\frac{\Lambda}{8}\right)^{0,5} \cdot (\text{Pr}^{0,67} - 1)}$

Ces corrélations sont spécifiques à la géométrie de canal et à la gamme de Reynolds étudiées. Elles permettent de prédire les performances thermiques locales des écoulements monophasiques dans le canal à différents débits d'entrée et différents

fluides. Une comparaison du nombre de Nusselt en fonction de Reynolds pour différents échangeurs/réacteurs milli-structurés est montrée (cf. Figure 12).

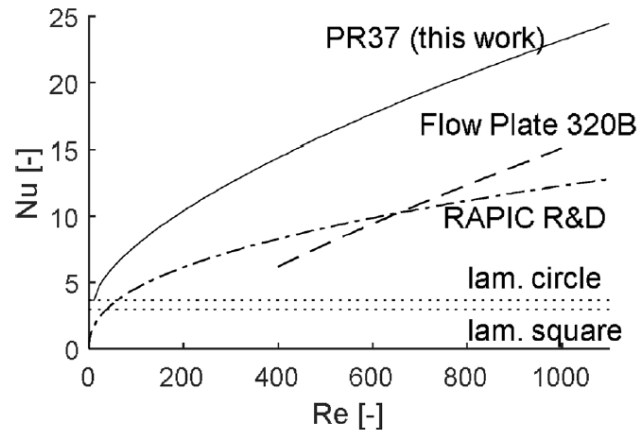


Figure 12 : Comparaison des nombres de Nusselt en fonction du Reynolds dans différents milli-échangeur/réacteur pour  $Pr = 3,6$  [22].

Il est remarquable que le transfert de chaleur dans les canaux ondulés [39], [43], en zigzag [30], [32], [44], ou de formes convergentes-divergentes [22] est considérablement amélioré par rapport aux canaux droits, en raison des recirculations secondaires (vortex de Dean). De plus, le coefficient d'intensification de l'échange de chaleur «  $U \cdot A/V$  » (où  $U$  est le coefficient de transfert de chaleur global ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ),  $A$  est la surface d'échange ( $m^2$ ) et  $V$  le volume du canal réactionnel ( $m^3$ )) est égal à  $1000 \text{ kW} \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$  dans l'échangeur/réacteur OPR d'Alfa Laval, à  $3000 \text{ kW} \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$  pour le réacteur Chart ShimTec [29] et entre  $1000 - 20\,000 \text{ kW} \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$  [44] pour le DeanHex selon les matériaux. Ces valeurs sont significativement élevées devant celles d'une cuve agitée ( $1 \text{ kW} \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ ) et du réacteur tubulaire continu ( $200 \text{ kW} \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ ).

Ces performances de transfert de chaleur intensifiées sont primordiales pour l'implémentation de réactions chimiques, notamment celles fortement exo- ou endothermiques et rapides. Le Tableau 4 regroupe quelques résultats obtenus dans différentes études mettant en œuvre des réactions exothermiques.

Tableau 4 : Résultats obtenus à l'issue de différentes études envisageant une réaction exothermique.

Réf.	Réaction	Réacteur	S (mm <sup>2</sup> )	Résultats	
				Temps de séjour (s)	Conversion
[39]	Synthèse du méthyl 2-oxobutanoate (Grignard)	320B RTC	2,5	Quelques millisecondes	Entre 70 et 80% (selon les conditions d'expériences)
[35]	Oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène ( $\Delta H_r = -586,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	OPR	50	100 s	> 87% (selon les conditions d'expériences)
[45]				60 s	> 90% (selon les conditions d'expériences)
[32]		DeanHex	4	7-20 s	Entre 60 et 100% (selon les conditions d'expériences)
[44]	Application pharmaceutique ( $\Delta H = -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )			5 s	98%
[46]	Nitration du toluène ( $\Delta H_r = -125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	DeanHex	4	40-50s	Entre 8,5 et 34% (selon les conditions d'expériences)

Ces réactions sont difficiles voire impossibles à mettre en œuvre dans une cuve agitée sans emballement thermique, puisque la capacité d'évacuation de la chaleur d'une double enveloppe n'est pas suffisante. Néanmoins, elles ont été mises en œuvre dans différents échangeurs/réacteurs milli-structurés avec succès (en termes de conversion et de sécurité) grâce à l'intensification du transfert thermique.

#### I.2.4. TRANSFERT DE MATIERE

Le transfert de matière entre les fluides à l'intérieur du réacteur joue un rôle clé dans le cas de réactions multiphasiques et, en fonction de la cinétique chimique, peut devenir l'étape limitante contrôlant la réaction chimique. Grâce à leurs performances en mélange, les échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés sont



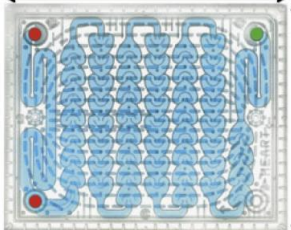

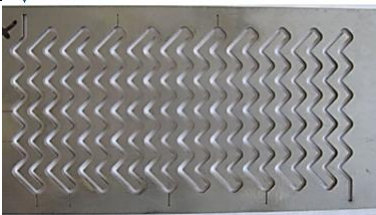
utilisés pour surmonter les limitations en transfert de matière dans les réacteurs conventionnels entraînant de faibles rendements et sélectivités. Une évaluation du processus de transfert de matière est donc nécessaire pour pouvoir envisager l'implémentation de réactions dans ces technologies intensifiées. Le transfert de matière est souvent analysé en termes de coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  ( $s^{-1}$ ). Les modèles de calcul de ce coefficient seront détaillés dans le paragraphe suivant.

Le transfert de matière a été largement investigué dans les micro-canaux en écoulements gaz-liquide et liquide-liquide [47]–[49]. Cependant, très peu de travaux ont été réalisés dans les canaux milli-structurés et seuls ceux concernant le transfert de matière « liquide-liquide » sont présentés dans le Tableau 5. Nous ne nous intéressons qu'aux systèmes « liquide-liquide » puisqu'ils sont largement utilisés dans différentes applications industrielles telles que la polymérisation [50], [51], la catalyse, les réactions enzymatiques, l'extraction [52]–[58], l'émulsification [59], [60], la synthèse chimique et pharmaceutique [23], [61]–[63].

Généralement, en augmentant la taille du canal, les performances de transfert de matière ainsi que le  $k_{L,a}$  diminuent [64], [65]. Cependant, dans l'étude de Woitalka et al. [66], des valeurs de  $k_{L,a}$  similaires ont été trouvées pour les réacteurs Corning ( $d_h = 0,4 - 1,1$  mm) et les micro-réacteurs en spirale ( $d_h = 0,427 - 0,5$  mm) étudiés en écoulement liquide-liquide. Cette augmentation du coefficient de transfert de matière lors de la mise à l'échelle pourrait être attribuée à la géométrie variable des différents canaux étudiés. Cela souligne l'efficacité de la structuration de la géométrie du canal (formes convergentes-divergentes) sur les performances en transfert de matière.

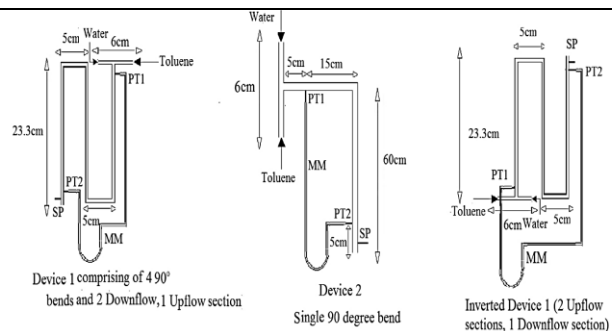
La géométrie des canaux milli-structurés pourra ainsi compenser les pertes en performances dues à l'augmentation des dimensions du canal. Cela est prometteur pour l'utilisation des échangeurs/réacteurs milli-structurés dans les applications chimiques diphasiques.

Tableau 5 : Transfert de matière liquide-liquide en canaux milli-structurés.

Référence	Réacteur	$d_h$ (mm)	Géométrie du canal	Systèmes de fluides		Débit total (L·h <sup>-1</sup> )	Coefficient de transfert de matière $k_{La}$ (s <sup>-1</sup> )
				Phase aqueuse	Phase organique		
[66]	Corning AFR	1,1		Eau	Butan-1-ol + acide succinique	0,5 - 12	0,07 - 3,31
[67]	DeanHex	2		Eau	Toluène + acétone	3 - 10	0,07 - 0,64
[38]	DeanHex	2		Eau	Huile silicone + violet de gentiane	1,2 - 7,6	0,65 - 5,81

[68] Milli-canal avec des coudes de 90°

2



Eau

Toluène +  
acide  
acétique

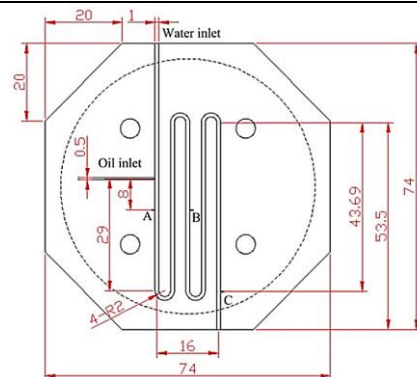
3 - 35

0,01 - 0,18

[59]

Milli-canal avec des coudes de 180°

1



Eau

Octan-1-ol  
+  
rhodamine  
B

0,04 - 0,11

0,007 - 0,016

*Les performances thermo-hydrauliques des échangeurs/réacteurs milli-structurés ont été largement étudiées et des lois de frottement et des corrélations de Nusselt en fonction de nombre adimensionnels ont été établies. Cela permettra de prédire ces performances à des conditions opératoires variées pouvant atteindre celles requises à l'échelle industrielle. Cependant, très peu de travaux ont visé la caractérisation du transfert de matière liquide-liquide en milli-canal.*

### **I.3. TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-LIQUIDE**

Lors des transformations chimiques, les cinétiques de réaction peuvent être très rapides et dans ce cas le transfert de matière entre les phases peut devenir limitant, d'où la nécessité de caractériser ce transfert afin de pouvoir comprendre et prédire le comportement du système réactionnel multiphasique. Malgré l'importance des échangeurs/réacteurs milli-structurés innovants pour les procédés chimiques, les détails sur les processus de transport se rapportant au transfert de matière liquide-liquide et à la réaction chimique sont peu étudiés, comme déjà montré. Néanmoins, plusieurs études ont été menées pour la caractérisation du processus de transfert de matière, en majorité dans des micro-réacteurs et peu en milli-réacteurs. En principe, le transfert de matière entre les deux phases liquides aura lieu certainement dès la mise en contact, et ce jusqu'à atteindre l'équilibre.

#### **I.3.1. COEFFICIENT GLOBAL DE TRANSFERT DE MATIERE ET EFFICACITE D'EXTRACTION**

Le transfert de matière est décrit par le coefficient global de transfert de matière  $k_L$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) qui est un paramètre fondamental puisqu'il intervient dans l'expression du flux en soluté transféré d'une phase à l'autre.  $k_L$  est calculé selon différents modèles qui requièrent la connaissance du profil de concentration au sein des phases et du régime d'écoulement. Ces modèles sont résumés dans la revue de Kashid et al. [48]. Nous présentons le modèle du double film établi par Lewis et Whitman [69] afin de mieux comprendre le phénomène de transfert entre deux phases liquides non miscibles.

Nous considérons deux phases non miscibles, séparées par une interface, avec transfert d'un soluté du fluide 1 vers le fluide 2 (cf. Figure 13). Cette migration d'une phase vers l'autre avec franchissement de l'interface, est due au déséquilibre de concentration en soluté dans les deux fluides.

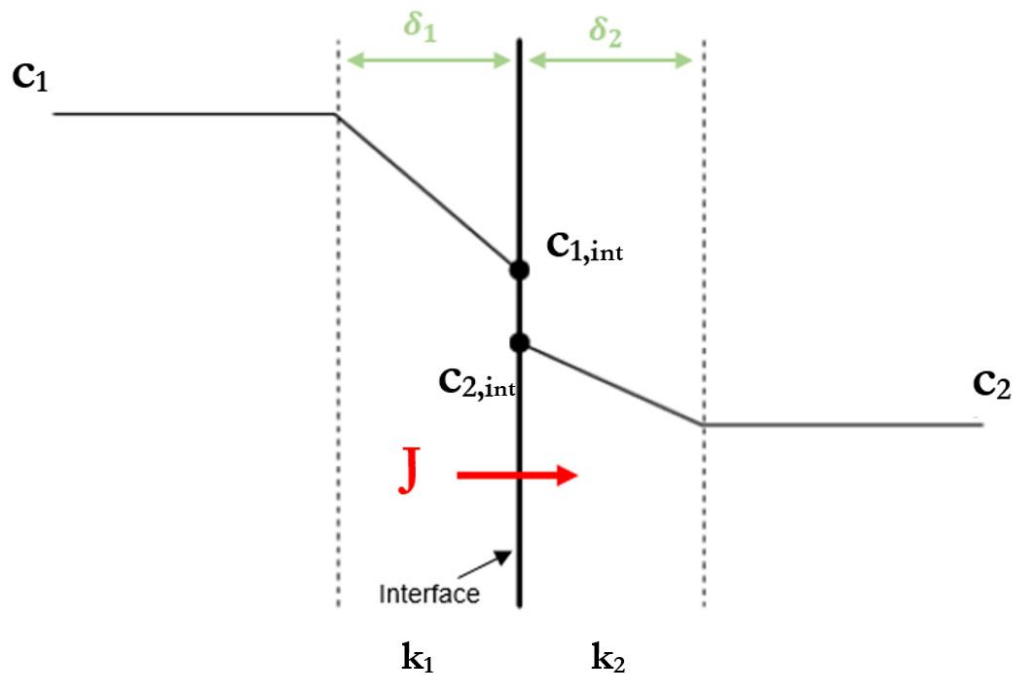


Figure 13: Théorie des deux films : schéma des profils de concentration dans les deux phases.

Le fluide 1 a une concentration en soluté  $c_1$  loin de l'interface et  $c_{1,int}$  à l'interface ; respectivement  $c_2$  et  $c_{2,int}$  pour le fluide 2. Toutes les concentrations sont exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La théorie des deux films de Whitman suppose que le transfert de matière est réglé par la résistance dans deux films de chacune des phases, situés de part et d'autre de l'interface, à proximité immédiate de celle-ci. Au-delà de ces films (au cœur des phases), la concentration est supposée homogène. Dans ces films (couches limites) d'épaisseurs  $\delta_1$  et  $\delta_2$  (m), le flux de matière est régi par la loi de Fick. Ainsi, en considérant que l'évolution des concentrations dans ces films est linéaire, la densité de flux molaire du soluté  $J$  (en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est exprimée comme suit :

$$J = D_1 \cdot \left( \frac{c_1 - c_{1,int}}{\delta_1} \right) = D_2 \cdot \left( \frac{c_{2,int} - c_2}{\delta_2} \right) \quad (8)$$

Où  $D_1$  et  $D_2$  sont les coefficients de diffusion moléculaire du soluté dans la phase 1 et 2 respectivement (en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Les coefficients de transfert de matière  $k_1$  et  $k_2$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans la phase 1 et 2 sont définis comme suit :

$$k_1 = \frac{D_1}{\delta_1} \quad (9)$$

$$k_2 = \frac{D_2}{\delta_2} \quad (10)$$

Par conséquent :

$$J = k_1 \cdot (c_1 - c_{1,int}) = k_2 \cdot (c_{2,int} - c_2) \quad (11)$$

Il est également possible de représenter la densité de flux à partir de coefficients de transfert de matière globaux côté phase 1,  $k_{L1}$ , et côté phase 2,  $k_{L2}$ , exprimés en  $m \cdot s^{-1}$  :

$$J = k_{L1} \cdot (c_1 - c_1^{eq}) = k_{L2} \cdot (c_2^{eq} - c_2) \quad (12)$$

Où  $c_1^{eq}$  est la concentration à l'équilibre thermodynamique avec  $c_2$ , et  $c_2^{eq}$  est la concentration à l'équilibre avec  $c_1$ , exprimée en fonction du coefficient de partage « m » ( $c_1^{eq} = m \cdot c_2$  ;  $c_2^{eq} = c_1/m$ ). Des 2 équations précédentes, il est possible de déduire le lien entre coefficient local et coefficient global de transfert de matière :

$$\frac{1}{k_{L1}} = \frac{1}{k_1} + \frac{m}{k_2} \quad ; \quad \frac{1}{k_{L2}} = \frac{1}{m \cdot k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (13)$$

La représentation de la densité de flux avec les coefficients de transfert globaux est généralement plus utilisée car calculable à partir des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  au cœur des phases. Ces dernières sont plus facilement mesurables que les concentrations à l'interface.

La densité de flux  $J$  exprimée par rapport à la surface d'échange  $S_{éch}$  ( $m^2$ ) entre les deux fluides, permet d'obtenir le flux molaire de transfert  $F$  ( $mol \cdot s^{-1}$ ) comme suit :

$$F = J \cdot S_{éch} \quad (14)$$

La surface d'échange  $S_{éch}$  est déterminée d'après l'aire interfaciale « a » ( $m^2 \cdot m^{-3}$ ) et le volume total des deux fluides  $V_R$  ( $m^3$ ) :

$$S_{éch} = V_R \cdot a \quad (15)$$

Ainsi, le flux transféré  $F$  ( $mol \cdot s^{-1}$ ) s'écrit :

$$F = k_{L1} \cdot a \cdot (c_1 - c_1^{eq}) \cdot V_R = k_{L2} \cdot a \cdot (c_2^{eq} - c_2) \cdot V_R \quad (16)$$

En absence de réaction chimique, le changement de concentration du soluté dans le fluide n'est dû qu'au flux transféré par diffusion. Dans le cas d'un transfert avec réaction chimique, la vitesse de cette réaction rentre dans le calcul du coefficient global de transfert de matière faisant apparaître un nouveau nombre adimensionnel : le critère de Hatta [70].

Il est à noter que l'aire interfaciale dépend de la structure de l'écoulement lorsque les deux fluides sont mis en contact dans un réacteur. Cependant, dans le cas d'écoulement liquide-liquide, il est difficile d'obtenir un régime d'écoulement stable et bien défini comme dans le cas d'un écoulement gaz-liquide [71]. Il est donc compliqué de calculer l'aire interfaciale. Pour cela, les auteurs ont généralement recours à la caractérisation du transfert de matière liquide-liquide avec le coefficient volumétrique global de transfert de matière  $k_1 a$  exprimé en  $s^{-1}$ .

En plus de ce dernier, l'efficacité d'extraction  $E$  (%) s'avère le deuxième paramètre illustrant le phénomène de transfert de matière. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport entre la concentration du soluté transférée et celle maximale transférable. Il est représentatif de l'efficacité du transfert de matière ayant lieu entre les phases.

$$E = 100 \cdot \frac{c_{2,out} - c_{2,in}}{c_2^{eq} - c_{2,in}} \quad (17)$$

Où  $c_{2,in}$  et  $c_{2,out}$  ( $mol \cdot m^{-3}$ ) sont les concentrations en soluté dans le fluide 2 à l'entrée et à la sortie du réacteur respectivement.  $E=100\%$  lorsque l'équilibre est atteint.

### I.3.2. CARACTERISATION EXPERIMENTALE

Il existe deux types de systèmes de fluides utilisés pour caractériser le transfert de matière dans les canaux : physique (transfert par simple diffusion, sans réaction) et chimique (transfert avec réaction chimique). Ce dernier type peut potentiellement ajouter une source d'erreur en raison de la cinétique de réaction qui doit être connue et prise en considération. Par conséquent, nous ne citons ci-après que les systèmes physiques non réactionnels évoqués dans la littérature.

Dans les expériences de caractérisation du transfert de matière, il est nécessaire d'assurer tout d'abord la saturation mutuelle des phases organique et aqueuse (mise en contact des solvants aqueux et organique et agitation pendant plusieurs heures)

avant l'ajout du soluté. De cette manière, le soluté est le seul composant qui transfère d'une phase à une autre en supposant que dans la gamme de concentration de travail, la solubilité d'un solvant dans l'autre est constante. Cela est généralement obtenu en travaillant à faible concentration de soluté. Ensuite, l'accès à la concentration du soluté dans l'une des phases est primordial afin de quantifier la quantité transférée et évaluer le coefficient global de transfert de matière  $k_{LA}$  et l'efficacité d'extraction  $E$ . Il existe deux façons pour mesurer la concentration du soluté : tout au long du réacteur (sans séparation des phases) ou à la sortie du réacteur (après séparation des phases).

En raison du temps de séjour réduit dans les micro- et milli-canaux, la séparation des phases doit être instantanée afin d'éviter la poursuite du transfert de matière pendant l'échantillonnage. Un temps de séjour supplémentaire au moment de l'échantillonnage pourra être non négligeable par rapport au temps de séjour dans le réacteur, ce qui peut fausser les mesures de concentration. Cela est d'autant plus vrai que la taille des réacteurs diminue. Par conséquent, une caractérisation précise du transfert de matière nécessite une séparation idéale des phases. Ce problème est surmonté lorsque des méthodes de mesure ne nécessitant pas une séparation de phases sont utilisées (la fluorescence pour un système de fluides non réactionnel par exemple). Cependant, elles présentent d'autres inconvénients qui sont présentés dans le paragraphe I.3.2.2.

### **I.3.2.1. Méthodes de séparation**

Différentes méthodes de séparation de phases sont employées et figurent dans la littérature. La plupart sont basées soit sur l'effet de gravité (décantation), soit sur la mouillabilité des phases (membranes de séparation et diviseurs de flux).

#### **i. Séparation par gravité**

La décantation simple d'un mélange de liquides non miscibles représente l'une des méthodes de séparation les plus utilisées, principalement en raison de sa simplicité. Cette méthode est basée sur la différence de densité des liquides. Le mélange est souvent recueilli, à la sortie du réacteur, dans une ampoule à décanter, une burette ou un tube où il est laissé au repos pour une décantation simple sous l'effet de la gravité. Le Tableau 6 regroupe les études de transfert de matière où la séparation des phases à la sortie du réacteur est faite par décantation.

Il est à noter que le temps de décantation par gravité n'est pas négligeable par rapport au temps de séjour dans le réacteur (de l'ordre de quelques secondes). Cela



peut induire une erreur expérimentale sur la concentration mesurée (car le transfert massique se poursuit lors de l'étape de séparation) et donc sur l'estimation du coefficient de transfert de matière. Les valeurs de  $k_{L,a}$  pourront être alors surestimées [72]–[78].

Plusieurs auteurs [68], [73], [75], [77]–[79] ont alors adapté une méthode d'extrapolation pour corriger l'effet de la poursuite du transfert de matière lors de l'échantillonnage. La méthode proposée consiste à prélever plusieurs échantillons à des intervalles de temps donnés et à les analyser. Les concentrations mesurées seront ensuite tracées en fonction du temps d'échantillonnage écoulé, comme le montre la Figure 14.

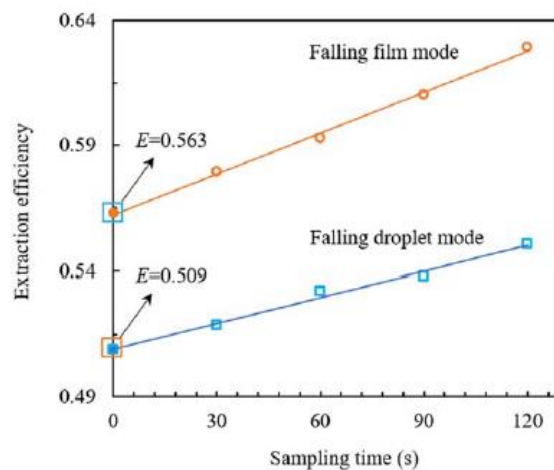


Figure 14: Méthode d'extrapolation du coefficient d'extraction dans l'étude de Li et al.[73].

La courbe obtenue permet d'accéder à la concentration de la phase au moment de l'échantillonnage en l'extrapolant au temps zéro. La concentration à  $t=0$  est ainsi utilisée dans le calcul du coefficient de transfert de matière. La correction apportée semble être satisfaisante pour les auteurs du fait que les données suivent parfaitement une tendance linéaire ( $r^2$  entre 0,98 et 0,99) [73], [78].

Zhao et al. [80], quant à eux, n'ont pas appliqué cette méthode d'extrapolation sur leurs résultats. Ils ont utilisé, pour la décantation, un tube de diamètre 0,01 m immergé dans de l'eau glacée afin de réduire la zone interfaciale entre les deux phases et limiter la diffusion pendant le processus d'échantillonnage. Cependant, les auteurs ont mentionné un temps d'échantillonnage de l'ordre de quelques minutes (inférieur à 5 min), ce qui est significatif devant le temps de séjour dans le réacteur qui est de l'ordre de quelques secondes.

Tableau 6 : Séparation des phases liquide-liquide par gravité.

Références	$d_h$ (mm)	Phase aqueuse	Phase organique	Soluté	Temps de séjour dans le réacteur (s)	Temps de séparation (s)	Correction	Méthodes de caractérisation
[78]	0,4 – 0,6				0,018 - 12	-	Extrapolation	
[73]	0,5 - 1	Eau	N-butanol	Acide succinique	0,4 - 11	-	Extrapolation	Dosage avec du NaOH en présence d'un indicateur coloré
[66]	0,4 – 1,1				1 - 30	-	-	
[81]	0,67	Eau	1-octanol	Acide propionique	0,19 – 1,5	180	-	
[82]	1	Eau	N-heptane	Acide benzoïque	2,9 – 10,6	2	-	
[59]	1	Eau	1-octanol	Rhodamine B	8 - 25	300	Tube de séparation de diamètre 0,01 m trempé dans de l'eau glaciale	Spectrométrie UV-Visible
[77]	1,98				0,25 - 0,5	120	Extrapolation	Réfractométrie
[68], [75], [79]	2 - 6	Eau	Toluène	Acide acétique	0,3 - 6	Quelques secondes	Extrapolation	
[83]	0,6 - 2	Eau	Dodécane	Phénol	0,6 – 113,2	-	-	Spectrométrie d'absorption atomique

## ii. Séparation basée sur la mouillabilité des fluides

Pour les dispositifs à petite échelle (micro et milli), dans lesquels les forces de surface dominent, les différences de mouillabilité entre les deux liquides non miscibles peuvent être exploitées pour réaliser la séparation des phases.

L'utilisation de membranes de séparation pour séparer deux fluides non miscibles a fait l'objet de nombreuses études dont certaines sont regroupées dans le Tableau 7 [58], [84]–[86]. Ces membranes, généralement en PTFE et renfermant des micropores, sont hydrophobes. Elles sont facilement mouillées par la phase organique mais pas par la phase aqueuse. Il en résulte une chute de pression relativement plus élevée à travers la membrane pour la phase aqueuse que pour la phase organique. Dans des conditions de pression correctes, seule la phase organique passe à travers la membrane. Le maintien d'une différence de pression correcte entre les deux côtés de la membrane (inférieure à la différence de pression capillaire) est donc une condition cruciale qui doit toujours être satisfaite afin de réussir la séparation [52]. Dans certaines conditions expérimentales, la phase organique pure pourra être collectée du côté du perméat mais une partie de la phase organique pourra être entraînée avec la phase aqueuse de l'autre côté. La différence de pression peut ne pas être suffisante pour forcer toute la phase organique à passer à travers la membrane. Ce problème pourrait être résolu en utilisant un système de contrôle de pression (une vanne de régulation [86]) si la phase organique pure n'est pas suffisante pour l'étude. Le problème de continuité du transfert de matière pendant la séparation n'est pas évoqué dans ces études et le temps de séjour pendant la séparation n'est pas indiqué.

Une autre manière de réaliser la séparation en se basant sur la mouillabilité préférentielle d'un liquide par rapport à un matériau solide s'avère être l'utilisation de diviseurs de flux [65], [87], [88]. Le système de séparation est constitué de deux matériaux : l'un hydrophobe permettant de recueillir la phase organique dans un premier bécher et l'autre hydrophile qui attire la phase aqueuse collectée dans un deuxième bécher. Prenons l'exemple du diviseur de flux utilisé par Kashid et al. [65] illustré dans la Figure 15.

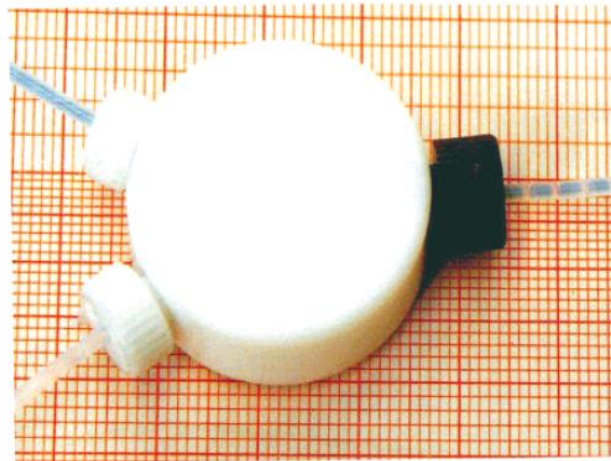


Figure 15 : Diviseur de flux illustrant la séparation de deux phases : une phase aqueuse (eau + colorant bleu) et une phase organique (formiate de n-butyle).

Ce diviseur de flux en Y est fabriqué en téflon, dont l'une des sorties contient une aiguille en acier par où sort la phase aqueuse. La phase aqueuse a tendance à mouiller le matériau hydrophile, tandis que la phase organique a une affinité pour le matériau hydrophobe. Dans leurs expériences, ils ont toujours obtenu une phase organique pure; la phase aqueuse était parfois légèrement contaminée par la phase organique.

Liu et al. [88] ont réalisé des expériences de transfert de matière liquide-liquide pour différents systèmes de fluides, en utilisant un diviseur de flux et une ampoule à décanter afin de comparer l'efficacité de séparation des deux méthodes. En termes de transfert de matière, les résultats ont montré des coefficients de transfert de matière volumétrique plus élevés lors de l'utilisation de l'ampoule à décanter par rapport au diviseur de flux (différence relative en  $k_{L,a}$  entre 8 – 80%). Cela est dû au temps de séjour (4 - 20 min) dans l'ampoule qui induit un transfert de matière dans la zone de séparation. En revanche, le temps de séjour de la phase organique dans le diviseur de flux est d'environ 0,1 s.

Tableau 7 : Séparation des phases liquide-liquide basée sur la mouillabilité.

Références	$d_h$ (mm)	Phase aqueuse	Phase organique	Soluté	Temps de séjour dans le réacteur (s)	Temps de séparation (s)	Méthodes de caractérisation
[85]	3,4	Eau	N-butanol	Acide succinique	5 - 50	-	Dosage avec du NaOH en présence d'un indicateur coloré
[84]		Eau	Toluène	Rhodamine B	5 - 30	-	
[58]	3,2	Eau	Acétyle de butyle	Acétone	20 - 101	-	Chromatographie en phase gazeuse
[86]	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N-hexane	Cyclohexanone oxime	0,13 – 0,4	-	
[65]	0,5 – 0,75 - 1	Eau	Kérosène	Iode Acide acétique	0,5 - 5000	-	Dosage avec du NaOH/thiosulfate de sodium en présence d'un indicateur coloré
[88]	2	Eau	N-hexane Toluène N-butanol N-octanol	Phénol Acétone Acide succinique	1,51 – 15,1	0,1	Chromatographie en phase gazeuse

### I.3.2.2. Méthodes analytiques

Plusieurs revues concernant le transfert de matière liquide-liquide en micro-canaux [47], [48], [89] ont été publiées et détaillent différentes méthodes de mesure expérimentales pour des systèmes de fluides variés. Comme déjà mentionné, certains chercheurs ont choisi de procéder sans séparation de phases, par fluorescence. Cela permet de s'affranchir du problème de la poursuite du transfert de matière lors de l'étape de séparation.

Dans d'autres études, un système de séparation est mis en place avant d'effectuer la mesure en concentration. Après l'étape de séparation, la concentration du soluté est mesurée dans au moins l'une des phases à l'aide d'un outil de mesure analytique adapté au système. Nous pouvons citer le dosage, la spectrométrie UV-Visible, la chromatographie en phase gazeuse et la réfractométrie.

#### i. Fluorescence

Les techniques LIF ou PLIF (fluorescence induite par laser) ont été utilisées comme outil non intrusif in-situ permettant de mesurer en continu la concentration du soluté dans la phase aqueuse ou organique, tout en évitant le problème de poursuite du transfert de matière lors de l'échantillonnage [85], [90]. Elles sont basées sur l'enregistrement, le long du canal, de l'intensité de la fluorescence induite par le laser, émise par le soluté après son excitation. La longueur d'onde caractéristique du laser correspond à celle de l'excitation du soluté utilisé dans le système. Les images enregistrées permettent de mesurer en continu la concentration du soluté dans les deux phases. Cependant, les auteurs [90] relèvent les inconvénients suivants, notamment en présence de gouttes dans l'écoulement :

- Problème de coexistence des deux phases au moment de la mesure ;
- Fluorescence du soluté dans les deux phases.

Les gouttes ont un diamètre inférieur à celui du canal et sont alors entourées d'une phase continue, ce qui rend la section transversale du canal hétérogène. Cela affecte la mesure de l'intensité de fluorescence émise par le soluté dans les gouttes [91]. Afin de réduire ces interférences de mesure causées par la phase continue, les auteurs ont dû diminuer le diamètre du canal (de 0,5 – 1 mm à 0,3 mm) pour que la phase dispersée occupe quasiment toute la section du canal.

Le deuxième problème est que le soluté peut être fluorescent dans les deux phases, ce qui ne permet pas la distinction des phases dans les images de fluorescence

enregistrées. Pour résoudre ce problème, Bai et al. [90] ont menées des expériences de référence où la source laser a été éteinte et la source lumineuse intégrée au microscope a été allumée. L'interface entre les phases est ainsi suivie et enregistrée pendant l'écoulement pour des conditions d'expériences données. Elle a été par la suite appliquée aux expériences de mesure par fluorescence dans les mêmes conditions opératoires. Potdar et al.[85] ont essayé de surmonter ce problème en choisissant un système plus adéquat où le soluté n'est fluorescent que dans l'une des deux phases.

#### ii. Dosage

Le dosage (titration) est l'une des méthodes de mesure de concentrations la plus employée pour la caractérisation du transfert de matière de différents systèmes de fluides modèles (cf. Tableau 6 et Tableau 7). Cette méthode consiste à consommer la totalité du réactif (le titrant) nécessaire à la transformation de la totalité du composant à doser (le soluté dans les expériences de transfert de matière). Ainsi, un échantillon de la phase aqueuse et/ou de la phase organique est dosé avec un titrant en présence d'un indicateur coloré pour calculer la concentration du soluté dans la ou les phase(s) analysée(s).

#### iii. Spectrométrie UV-Vis

L'analyse des échantillons par spectrométrie UV-Vis a été mise en œuvre dans plusieurs études [53], [59], [82], [84], [92]. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution à une longueur d'onde donnée ou sur une gamme spectrale donnée. La concentration de la substance en solution est calculée d'après la loi de Beer-Lambert. Cette dernière est déterminée en pratique par une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration.

#### iv. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des molécules volatiles d'un mélange, basée sur l'interaction entre ces dernières et la phase stationnaire. Celle-ci est une substance active solide ou liquide contenue dans une colonne capillaire. En d'autres termes, le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée de la colonne. Par suite, les différentes molécules du mélange sont transportées à travers la colonne, à des vitesses différentes en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, à l'aide d'un gaz porteur (gaz vecteur) vers le détecteur. Cette méthode d'analyse a été employée par plusieurs chercheurs [58], [86], [93] dans le but de caractériser le transfert de matière dans un réacteur.

### v. Réfractométrie

La réfractométrie a été utilisée dans différents travaux pour l'analyse des échantillons à la sortie du réacteur [68], [72], [75], [77], [79]. Cette technique s'appuie sur un phénomène physique qui est que la lumière passant d'un milieu à un autre de nature différente est déviée selon un angle propre à la substance qu'elle traverse. En effet, chaque échantillon pur ou mélange de substance possède un indice spécifique de réfraction de la lumière, ce qui permet d'identifier et de quantifier cette substance. L'indice de réfraction (IR) de la phase extraite après séparation est alors mesuré à l'aide d'un réfractomètre puis, à l'aide d'une courbe d'étalonnage préétablie, les concentrations finales du soluté sont déduites.

### I.3.3. CORRELATIONS DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE $K_{LA}$

Les résultats expérimentaux issus de la caractérisation du transfert de matière vont permettre d'établir une corrélation du  $k_{LA}$  spécifique à la géométrie du canal étudié qui permettra de prédire les performances en termes de transfert de matière de l'échangeur/réacteur à des conditions opératoires variées, notamment lors du processus de mise à l'échelle. Dans la littérature, plusieurs corrélations du coefficient de transfert de matière liquide-liquide ont été développées dans les micro-canaux mais leur nombre reste limité par rapport à celui en écoulement gaz-liquide. Elles sont listées dans le Tableau 8.



Tableau 8 : Corrélations du coefficient de transfert de matière liquide-liquide en micro-canaux.

Références	$d_h$ (mm)	Corrélations
[94]	0,5	1 capillaire : $k_L a \cdot \tau = 1 \cdot Ca_M^{-0,09} \cdot Re_M^{-0,09} \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^{-0,1}$
		6 capillaires en parallèle : $k_L a \cdot \tau = 0,88 \cdot Ca_M^{-0,09} \cdot Re_M^{-0,09} \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^{-0,1}$
[73]	0,5 - 1	$k_L a = a_1 \cdot Re_c^{a_2} \cdot Re_d^{a_3}$
[92], [95]	0,21 - 0,3	$k_d \cdot D = 4,36 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{V_d}{V_{UC}}\right)^{0,17} \cdot (u_d \cdot d_h)^{0,69} \cdot \left(\frac{u_d}{\gamma}\right)^{-0,07} \cdot \left(\frac{d_h}{d_d}\right)^{0,75}$
[57]	0,8 - 1,2	$k_L a = 2,12 \cdot 10^{-6} \cdot q^{0,34} \cdot u_M^{0,53} \cdot d_h^{-1,99}$
[90]	0,24	Microréacteur avec une jonction en T : $k_L a = 0,03 \cdot \left(1 + \frac{1}{q}\right)^{2,3} \cdot Re_M^{1,4}$
		Microréacteur avec une jonction en croix : $k_L a = 0,006 \cdot \left(1 + \frac{1}{q}\right)^{2,3} \cdot Re_M^{1,1}$
[78]	0,4 - 0,6	$k_L a = a_4 \cdot \left(1 + \frac{1}{q}\right)^{a_5} \cdot Re_M^{a_6} \cdot d_h^{a_7}$
[56]	0,319	$k_L a = \frac{1}{\left(0,85 + 0,35 \cdot q + \frac{25,8}{u_M}\right)}$
[96]	0,6 - 0,8 - 1	$Sh = \frac{k_L a \cdot d_h}{D} = a_8 \cdot u_M^{0,7}$

Indice d : phase dispersée ; indice c : phase continue ; indice M : mélange ; indice UC : cellule unitaire ;  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  constantes déterminées pour différentes modes d'entrée des phases et pour  $Re_M < 260$  et  $Re_M > 260$  (six corrélations en total) ;  $a_4$ ,  $a_5$ ,  $a_6$  et  $a_7$  constantes déterminées pour différentes modes d'entrée des phases et formes de jonctions pour  $Re_M < 200$  et  $Re_M > 200$  (six corrélations en total) ;  $V$ =volume ( $m^3$ ) ;  $q=Q_d/Q_c$  ;  $\tau=L/u_M$  ;  $a_8$  constante déterminée pour différentes longueurs du canal.

Il est remarquable, d'après ce tableau, que contrairement aux corrélations du coefficient de Darcy (cf. Tableau 1) et de Nusselt (cf. Tableau 3), dans le cas du transfert de matière, les corrélations établies ont souvent des formes différentes. En effet, les corrélations du coefficient de Darcy,  $\Lambda$ , sont toujours établies en fonction du nombre de Reynolds,  $Re$ , et prennent la forme suivante :  $\Lambda = b_1 \cdot Re^{b_2}$  (où  $b_1$  et  $b_2$  sont des constantes). De plus, le nombre de Nusselt est généralement corrélé aux nombres de Reynolds et Prandtl de la manière suivante :  $Nu = b_1 \cdot Re^{b_2} \cdot Pr^{0.33}$ . En revanche, les corrélations du coefficient de transfert de matière n'ont pas toutes la même forme. Elles renferment différents nombres adimensionnels et paramètres, comme le montre le Tableau 8.

Di Miceli Raimondi et al.[92], [95] ont proposé un modèle pour le coefficient de transfert de matière  $k_d$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) de la phase dispersée pendant l'écoulement liquide-liquide dans des micro-canaux en se basant sur des simulations numériques 2D. Ce modèle nécessite la connaissance du régime d'écoulement pour pouvoir estimer la taille des gouttes/bouchons et l'aire interfaciale, ce qui diminue son application. Cela n'est pas le cas des autres modèles où le  $k_{La}$  ( $s^{-1}$ ) est corrélé à des nombres adimensionnels, des vitesses superficielles des phases et/ou des paramètres géométriques du canal.

Kashid et al. [94], Bai et al. [90], Zhao et al.[78] et Li et al.[73] ont utilisé des nombres adimensionnels dans les corrélations proposées : le nombre capillaire  $Ca_M$  (19) et le nombre de Reynolds  $Re_M$  (18) du mélange définis comme suit :

$$Re_M = \frac{\rho_M \cdot u_M \cdot d_h}{\mu_M} \quad (18)$$

$$Ca_M = \frac{u_M \cdot \mu_M}{\gamma} \quad (19)$$

Où  $u_M$  est la vitesse ( $m \cdot s^{-1}$ ) du mélange des deux phases.  $\rho_M$  et  $\mu_M$  sont la masse volumique ( $kg \cdot m^{-3}$ ) et la viscosité dynamique ( $Pa \cdot s$ ) du mélange et sont calculées comme présenté dans le Tableau 9, où  $\Phi_{aq}$  est le ratio du débit volumique de la phase aqueuse par rapport au débit total des phases.  $\rho_i$  et  $\mu_i$  ( $i=aq$  et  $i=org$ ) sont les masses volumiques ( $kg \cdot m^{-3}$ ) et les viscosités dynamiques ( $Pa \cdot s$ ) des phases organique et aqueuse.

Tableau 9 : Propriétés du mélange liquide-liquide.

Références	Equations
[73], [78], [83], [90], [94]	$\rho_M = \left( \frac{\Phi_{aq}}{\rho_{aq}} + \frac{1 - \Phi_{aq}}{\rho_{or}} \right)^{-1} \quad (20)$
[56]	$\rho_M = \Phi_{aq} \cdot \rho_{aq} + (1 - \Phi_{aq}) \cdot \rho_{org} \quad (21)$
[56], [73], [78], [83], [90], [94]	$\mu_M = \left( \frac{\Phi_{aq}}{\mu_{aq}} + \frac{1 - \Phi_{aq}}{\mu_{or}} \right)^{-1} \quad (22)$

Les nombres adimensionnels  $Ca_M$  et  $Re_M$  ont été inclus dans les deux modèles de «  $k_{LA}\tau$  » proposés par Kashid et al. [94], où  $\tau$  (s) est le temps de séjour des phases dans le réacteur. Cela résulte d'une analyse dimensionnelle (théorème pi) qui a été faite en supposant que les variables indépendantes qui jouent un rôle dans le processus de transfert de matière sont la vitesse du mélange, le diamètre et la longueur du canal et les propriétés des fluides. Deux modèles sont ainsi proposés pour l'écoulement liquide-liquide dans un seul capillaire et dans six capillaires parallèles. Des valeurs quasi-identiques des coefficients des deux corrélations montrent que les valeurs des coefficients de transfert de matière dans un seul capillaire et dans plusieurs capillaires mis en parallèle sont comparables, ce qui peut être attribué à une distribution uniforme du flux total dans les capillaires en parallèle. L'effet du diamètre  $d_h$  (m) et de la longueur  $L$  (m) du micro-canal ont été également pris en compte dans ces deux modèles.

Avec le nombre de Reynolds du mélange, Bai et al. [90] et Zhao et al.[78] ont considéré l'effet du ratio des débits des phases  $q$  sur le coefficient de transfert de matière. L'effet du diamètre du canal est pris en compte dans le modèle proposé par Zhao et al.[78]. Bai et al. [90] ont développé deux modèles pour un écoulement liquide-liquide dans des micro-canaux pour des jonctions en T et en forme de croix. Une différence significative entre les coefficients des corrélations montre une influence considérable de la configuration de la jonction du mélange sur le coefficient de transfert de matière global. Ce résultat est également obtenu par Zhao et al.[78]. Par ailleurs, le nombre de Reynolds de chaque phase apparaît dans la corrélation proposée par Li et al.[73] au lieu du Reynolds du mélange qui, selon les auteurs, ne peut pas être utilisé directement pour corrélérer le  $k_{LA}$  dans les micro-mélangeurs. Dans ce cas, les nombres des Reynolds sont calculés avec les vitesses superficielles et les propriétés de chaque phase.

Xu et al. [96], quant à eux, ont proposé une corrélation du nombre de Sherwood en fonction de la vitesse du mélange. Le nombre de Sherwood  $Sh$  est défini comme le rapport entre le transport de matière convectif et diffusif et s'écrit :

$$Sh = \frac{k_L a \cdot L_c}{D} \quad (23)$$

Où  $L_c$  est une longueur caractéristique de l'écoulement (m) et  $D$  est le coefficient de diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

Xu et al. [96] ont considéré le diamètre du canal comme longueur caractéristique et ont ajusté les coefficients de la corrélation qu'ils proposent pour différentes longueurs du canal. Ils ont obtenu différentes valeurs de coefficients d'une longueur de canal à l'autre.

D'après le Tableau 8, certains chercheurs [56], [57] ont établi des corrélations du  $k_{LA}$  en fonction de la vitesse du mélange et du ratio de débits  $q$ . Le diamètre du canal a été, de plus, pris en compte dans la corrélation établie par Tang et al. [57].

Certains chercheurs [97], [98] ont utilisé des modèles déjà cités pour comparer les valeurs prédites par ces modèles à leurs valeurs expérimentales. Ils ont dû réajuster les coefficients des corrélations afin de réduire les écarts ( $>100\%$ ) entre les résultats prédits et expérimentaux. En effet, chaque corrélation a été développée sur la base des données obtenues pour des conditions spécifiques d'écoulement, de systèmes ternaires, de tailles de micro-canaux et de configurations de mise en contact des fluides. Cependant, les écoulements diphasiques sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres, et donc les modèles établis ne peuvent pas convenir à tous les systèmes.

*D'après la théorie du double film de Lewis et Whitman, la connaissance du profil de concentration au sein des phases liquides dépend du coefficient de transfert de matière volumique global  $k_{LA}$  ( $s^{-1}$ ). Ainsi pour l'évaluer, des mesures de concentration au sein du réacteur sont nécessaires. Cela se fait par des méthodes non intrusives comme la fluorescence ou par des méthodes nécessitant la séparation des phases à la sortie. Dans ce cas, l'étape de séparation des phases constitue une étape primordiale dans le processus de caractérisation du transfert de matière étant donné que celle-ci pourra affecter la valeur du  $k_{LA}$ . En d'autres termes, il est nécessaire de séparer immédiatement les phases au niveau du piquage de mesure pour éviter un temps de contact des phases supplémentaire lors de l'échantillonnage. Ensuite, diverses méthodes analytiques existent pour quantifier la concentration de l'échantillon ; le choix de la méthode dépend du système à caractériser. Les valeurs de  $k_{LA}$  obtenues d'après les mesures de concentration ont servi à établir*

plusieurs corrélations en fonction de paramètres ou de nombres adimensionnels, et cela surtout en micro-canaux aux dépens des milli-réacteurs. Les formes de ces corrélations sont différentes, contrairement aux lois de frottement et de transfert thermique. La vitesse du mélange, de l'une des phases ou des deux phases apparaît dans la plupart des corrélations, soit explicitement, soit dans le nombre de Reynolds. Ce paramètre pilote le temps de séjour des phases dans le réacteur et joue un rôle dans la structure de l'écoulement, ce qui affecte le transfert de matière. De plus, le ratio des débits  $q$ , ainsi que le diamètre hydraulique  $d_h$  du canal, ressortent des corrélations, du fait qu'ils ont également un effet sur le régime d'écoulement dans le canal, ayant un impact sur le transfert de matière.

#### I.4. REGIMES D'ÉCOULEMENT LIQUIDE-LIQUIDE

Comme pour l'écoulement gaz-liquide, différents régimes d'écoulement liquide-liquide sont observés dans les micro/milli-réacteurs et sont résumés dans la revue récente d'Al-Azzawi et al. [71]. Il est nécessaire d'en parler puisque les performances de transfert de matière ont montré une forte dépendance aux régimes d'écoulement, qui sont sensibles aux conditions opératoires, à la géométrie du canal et aux propriétés des fluides [93], [99]. Les principaux régimes d'écoulement, cités dans la littérature sur l'écoulement diphasique liquide-liquide dans des canaux de diamètre hydraulique allant de quelques micromètres à 3 mm, peuvent être divisés en quatre catégories [71] :

- Ecoulements parallèles ou stratifiés (*stratified/parallel flows*) : les deux liquides sont séparés sous l'effet de la gravité (phase légère dans la partie haute du canal, phase lourde dans la partie basse). Par conséquent, la surface de contact entre les phases est réduite, ce qui limite le transfert de matière. Dans ce cas, les forces visqueuses sont dominantes.

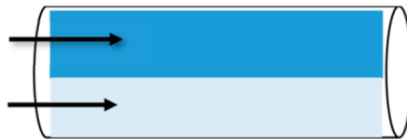


Figure 16 : Ecoulement parallèle ou stratifié [71].

- Ecoulements annulaires (*annular flows*) : une des phases s'écoule sous forme d'un film le long des parois du canal alors que l'autre phase circule au centre. Ce type d'écoulement se produit lorsque le rapport des débits de la phase ayant une mouillabilité plus élevée à la paroi du canal et de la phase moins mouillante est très faible [49].



Figure 17: Ecoulement annulaire[88].

- Ecoulements en bouchons ou poches (*segmented or plug/slug flows*) : un des liquides forme des poches ou bouchons qui ont la particularité de s'étendre sur presque toute la largeur du canal. Le deuxième liquide, ayant une meilleure mouillabilité avec la paroi du canal, vient entourer ces poches ou bouchons. Ce type d'écoulement se produit lorsque les débits des deux liquides sont relativement faibles [87]. Dans ce cas, les forces interfaciales sont dominantes.



Figure 18: Ecoulement en bouchons/poches [71].

- Ecoulements dispersés ou en gouttes (*dispersed or droplets flows*) : une phase est présente sous forme dispersée en petites gouttes dans la phase continue. Cela est observé généralement quand le débit de la phase continue est beaucoup plus important que celui de la phase dispersée[87]. Les forces d'inertie sont dominantes.

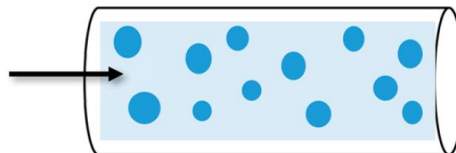


Figure 19: Ecoulement dispersé ou en gouttes [71].

Parmi les typologies d'écoulement citées ci-dessus, les écoulements en bouchons/poches et dispersé/en gouttes sont les plus favorables au transfert de matière en raison de la grande surface de contact entre les phases et des recirculations internes dans les bouchons/poches/gouttes [47]. La plupart des études de transfert de matière dans les micro- et milli-canaux figurant dans la littérature ont visé l'écoulement de type bouchons/poches pour faciliter le post-traitement des données expérimentales [49].

Les régimes d'écoulement observés pendant les expériences sont généralement présentés dans une cartographie d'écoulement qui diffère d'un canal à un autre et en fonction du système de fluides utilisé. Cette cartographie est généralement basée sur les vitesses superficielles des phases qui sont définies par le rapport du débit de

la phase sur la section du canal [100]–[102]. Néanmoins, le régime d'écoulement dépend du débit total des phases, du ratio de débits et de la section du canal mais également d'autres paramètres tels que le matériau de fabrication du canal, les propriétés des fluides et donc la mouillabilité des fluides par rapport aux parois du canal [71], [103]. Par conséquent, afin d'obtenir une séparation nette des régimes d'écoulement sur la cartographie, notamment en représentant les résultats de différents systèmes de fluides et dimensions de canaux, les chercheurs [78], [87], [100], [104]–[110] ont eu recours à différents nombres adimensionnels tels que : le nombre capillaire,  $Ca$ , le nombre de Reynolds,  $Re$ , le nombre de Weber,  $We$ , et le nombre d'Ohnesorge,  $Oh$ . Ces nombres représentent les forces de surface agissantes sur l'écoulement telles que les forces visqueuses, les forces d'inertie et la tension interfaciale. Ils sont définis comme suit ( $i=c$  pour la phase continue et  $i=d$  pour la phase dispersée) :

$$Ca_i = \frac{\mu_i \cdot u_{i,0}}{\gamma} \quad (24)$$

$$Re_i = \frac{\rho_i \cdot u_{i,0} \cdot d_h}{\mu_i} \quad (25)$$

$$We_i = \frac{\rho_i \cdot u_{i,0}^2 \cdot d_h}{\gamma} \quad (26)$$

$$Oh_i = \frac{\mu_i}{\sqrt{\gamma \cdot d_h \cdot \rho_i}} \quad (27)$$

Où  $\mu_i$  (Pa·s) et  $\rho_i$  (kg·m<sup>-3</sup>) sont la viscosité dynamique et la masse volumique de la phase  $i$  ;  $u_{i,0}$  (m·s<sup>-1</sup>) la vitesse superficielle de la phase  $i$  ;  $\gamma$  (N·m<sup>-1</sup>) la tension interfaciale du système de fluides et  $d_h$  (m) le diamètre hydraulique du canal.

D'après ces définitions, le nombre de Weber,  $We$ , de l'équation (26) décrit le ratio entre la force d'inertie de la phase et la tension interfaciale du système ; le nombre de Reynolds,  $Re$ , (25) représente le ratio entre les forces d'inertie et les forces visqueuses de la phase ; le nombre capillaire,  $Ca$ , (24) traduit le ratio entre les forces visqueuses de la phase et la tension interfaciale, et le nombre d'Ohnesorge,  $Oh$ , (27) évalue les forces visqueuses de la phase par rapport aux forces d'inertie de la phase et à la tension interfaciale.

Les chercheurs ont essayé de prendre en compte l'effet des différentes forces agissantes en se basant sur des combinaisons de nombres adimensionnels, tels que le nombre capillaire de la phase continue en abscisse et le nombre de Reynolds de la phase dispersée en ordonnée [107]. Cependant, cela n'était pas suffisant pour

développer des cartographies générales des régimes d'écoulement qui peuvent s'adapter à différents ensembles de données. Par conséquent, des termes composés souvent de deux nombres adimensionnels ont été proposés, résultant du théorème pi de Buckingham (analyse adimensionnelle). Zhang et al.[87] ont trouvé que le terme  $Ca_d^{0.7} \cdot Re_d^{0.5}$  tracé en fonction du terme  $Ca_c \cdot Re_c^{0.5}$  s'est avéré donner la meilleure cartographie généralisée pour les micro-canaux droits, comme le montre la Figure 20 et ont proposé des équations de transition entre les régimes observés.

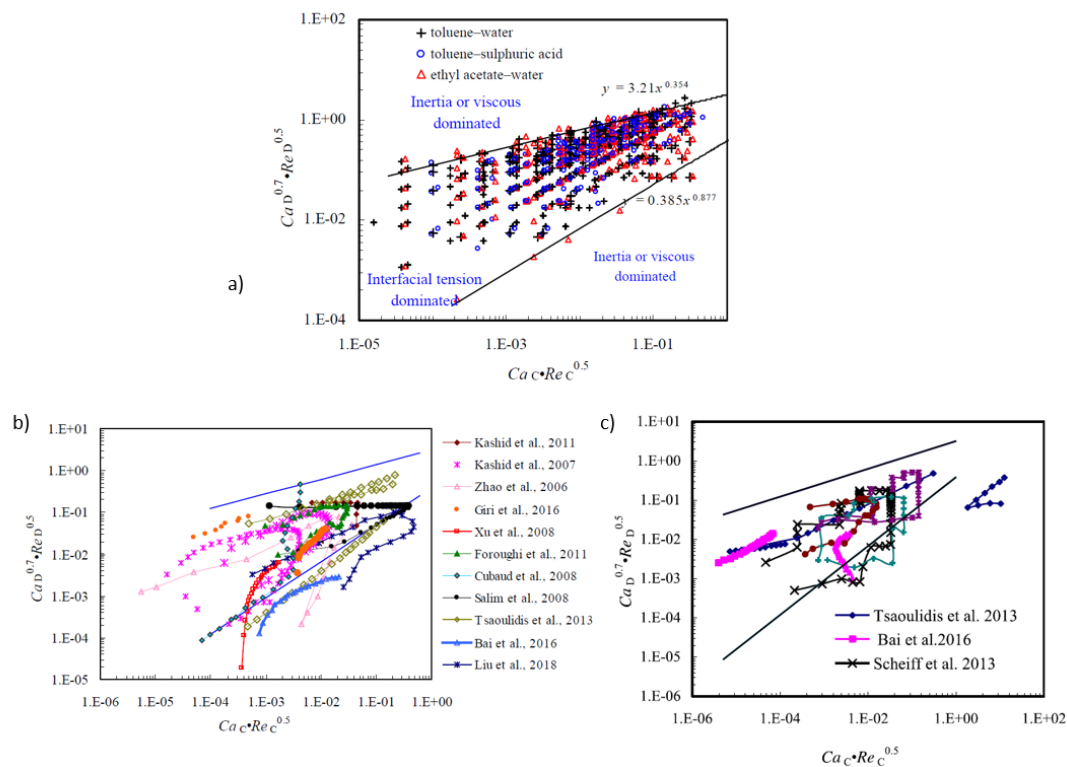


Figure 20 : Comparaison des a) limites de transition proposées par Zhang et al. [87] avec les données de la littérature pour (b) un fluide moins visqueux et (c) un fluide très visqueux comme phase dispersée.

La région centrale de la cartographie proposée correspond à l'écoulement à bouchons où dominant les forces de tension interfaciale. Lorsque le débit ou la viscosité de la phase dispersée augmente, l'écoulement passe à un écoulement parallèle ou annulaire, où dominant les forces d'inertie ou les forces visqueuses côté phase dispersée. En revanche, une augmentation du débit ou de la viscosité de la phase continue engendre la transition à un écoulement dispersé, où dominant les forces d'inertie ou les forces visqueuses côté phase continue. Les limites de transition proposées ont été comparées avec les données de la littérature (cf. Figure 20b et c) pour différents systèmes de fluides et ont montré un bon accord.



Yagodnitsyna et al.[104], quant à eux, ont trouvé qu'en se basant uniquement sur le nombre de Weber, la cartographie d'écoulement ne correspond pas aux résultats des différents systèmes liquide-liquide qu'ils ont testés (cf. Figure 21a). Ils ont justifié cela par le fait que les forces visqueuses ne sont pas prises en compte par ce nombre adimensionnel. Par conséquent, ils ont proposé de tracer  $We_d \cdot Oh_d$  en fonction de  $We_c \cdot Oh_c$ , comme le montre la Figure 21b, permettant d'obtenir une cartographie d'écoulement qui correspond bien à l'ensemble des systèmes liquide-liquide étudiés en micro-canal droit dans leur travail.

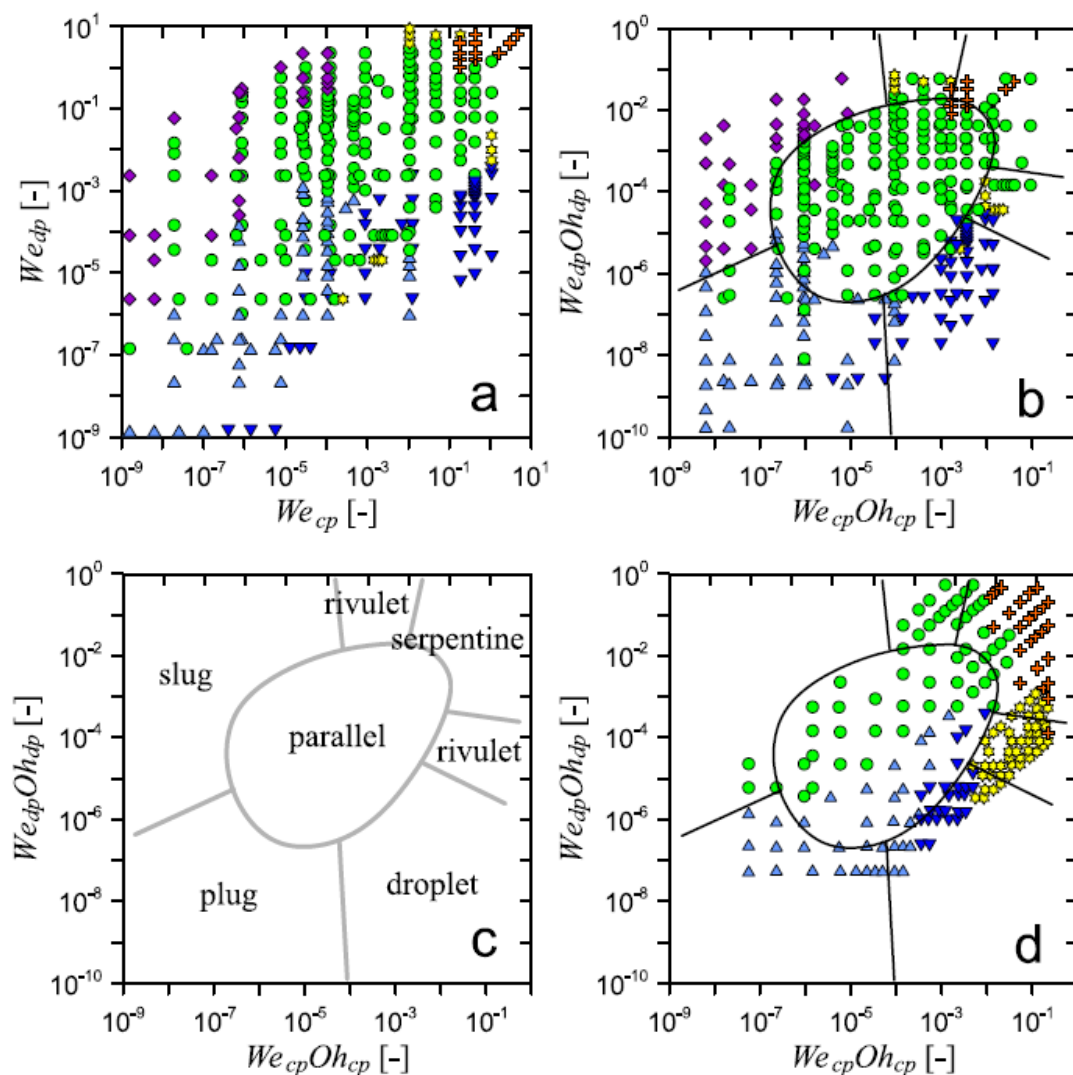


Figure 21 : Cartographie des écoulements dans le travail de Yagodnitsyna et al.[104] : a) en fonction du nombre de Weber et b) en fonction du paramètre  $We \cdot Oh$  ; c) la cartographie universelle des micro-canaux droits ; d) comparaison avec les résultats de Zhao et al. [111]. (Triangles pour l'écoulement bouchons (plug), diamants pour l'écoulement 'slug', cercles pour l'écoulement parallèle, triangles inversés pour l'écoulement en gouttes, étoiles pour l'écoulement 'rivulet' et croix pour l'écoulement annulaire).

Une cartographie universelle pour les micro-canaux droits, illustrée dans la Figure 21c, en a été déduite et proposée après validation avec les données expérimentales de Zhao et al.[111] (Figure 21d). Récemment, des chercheurs ont utilisé le même paramètre pour présenter leurs résultats et les comparer avec cette cartographie. Plusieurs données d'expérience sur des écoulements liquide-liquide en micro-canaux droits [93], [112] ont montré un bon accord avec cette cartographie. Cependant, dans l'étude de Desir et al.[105], la cartographie proposée n'a pas réussi à prédire les régimes d'écoulement à des valeurs élevées de  $We \cdot Oh$ , comme le montre la Figure 22. Le cercle rouge montre la superposition de plusieurs régimes d'écoulement à des valeurs de  $We \cdot Oh$  similaires.

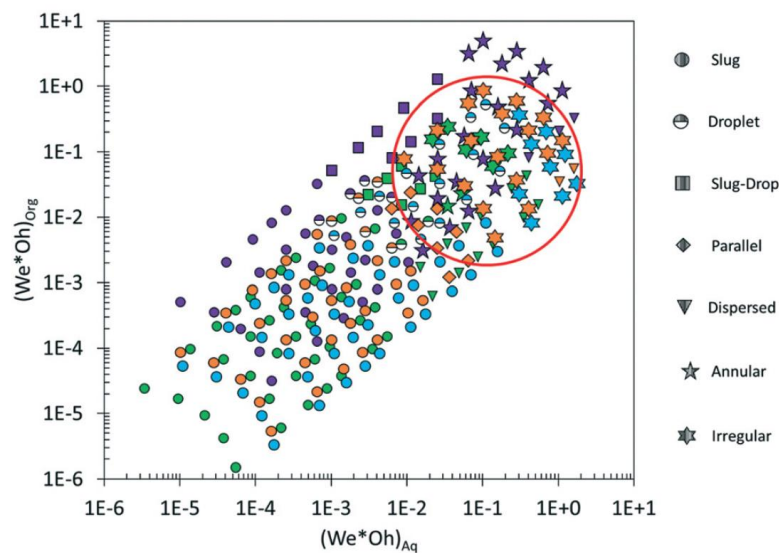


Figure 22 : Cartographie d'écoulement en fonction du  $We \cdot Oh$  pour tous les systèmes de fluides testés: eau/EtAc (vert), eau/2-pentanol (violet), eau/MIBK (orange), et eau/heptane (cyan) [105].

*Différents régimes d'écoulement ont été observés en écoulement liquide-liquide. Des cartographies d'écoulement sont établies en fonction des vitesses superficielles des phases ou en fonction de nombres adimensionnels pour avoir une séparation nette des régimes. Afin de réaliser cette séparation de régimes pour différents systèmes de liquides, les chercheurs ont eu recours à des combinaisons ou des termes composés de nombres adimensionnels. Des cartographies généralisées ont été ensuite proposées mais dépendent de la géométrie des canaux, de ses dimensions et de la gamme des propriétés des fluides testés.*

## I.5. MODELISATION DES ECHANGEURS/REACTEURS

Même si l'utilisation des échangeurs/réacteurs micro-/milli-structurés constitue une alternative intéressante aux systèmes « batch », le nombre de

paramètres à prendre en compte pour leur conception (hydrodynamique, transfert de chaleur et de matière etc...) rend difficile leur application en système multiphasique et par la suite leur transposition à l'échelle industrielle. Dans ce contexte, la simulation numérique est un outil utile pour étudier le système et analyser l'influence des dimensions des canaux sur l'écoulement lors du processus d'extrapolation.

Comme l'écoulement dans les micro- et milli-canaux est de type piston, des modèles 1D classiques basés sur les mêmes hypothèses que celles utilisées pour la modélisation des réacteurs continus conventionnels peuvent être développés [113]. He et al.[114] ont développé un modèle unidimensionnel pour décrire les performances de l'échangeur/réacteur milli-structuré DeanHex, en représentant ce dernier par une série de bacs parfaitement agitées (appelés cellules). La plaque « procédé », présentant un canal de 2,2 m de longueur, comprend 17 rangées d'unités périodiques en zigzag dont chacune est représentée par une cellule (mini réacteur). Avec trois plaques « procédé » et quatre plaques « utilité » constituant le réacteur, le modèle comprend 255 cellules au total. Ce nombre de cellules a été choisi comme compromis entre la précision du modèle et les coûts du calcul. Les équations de bilans matière et énergie de chaque cellule (échange de chaleur, mouvements des fluides et réaction chimique) ont été résolues à l'aide de Matlab/Simulink. Les coefficients de transfert de chaleur convectifs côté procédé et utilité sont considérés dans les simulations et sont calculés par des fonctions linéaires simplifiées dont les paramètres dépendent de la géométrie spécifique du réacteur. Ces paramètres ont été déterminés à partir de données expérimentales. Plusieurs simulations ont été réalisées dans différentes conditions opératoires et les comparaisons avec les données expérimentales ont montré un bon accord (différence relative par rapport à la mesure expérimentale < 15%).

Cependant, les modèles 1D classiques ne prennent généralement pas en compte tous les effets de conduction thermique dans le matériau solide qui ne sont pas négligeables dans les échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés (rapport volume solide/volume fluide élevé) et induisent notamment des flux de chaleur entre canaux adjacents. En effet, dans ces appareils intensifiés (cf. Figure 6, Figure 7, Figure 9 et Figure 10), le canal « procédé » serpente au sein de la plaque « procédé » pour donner du temps de séjour au fluide. Les matériaux conducteurs utilisés et la proximité des canaux adjacents font qu'il existe un flux de chaleur entre ces canaux, et pas seulement entre le canal « procédé » et le canal « utilité ». La résistance thermique de conduction est renforcée quand la distance entre les canaux adjacents diminue de plus en plus avec l'augmentation de la compacité de ces échangeurs/réacteurs.

De plus, certains effets négligeables dans les dispositifs classiques pourraient avoir une influence significative dans les dispositifs micro-/milli-structurés. En effet, la chaleur n'est pas seulement transportée d'un fluide perpendiculairement à travers la paroi vers l'autre fluide, mais principalement dans toutes les directions (flux de chaleur tridimensionnel). Cela représente le transfert de chaleur dit « conjugué » et doit être pris en compte, notamment dans les dispositifs micro-/milli-structurés. Des conditions aux limites telles qu'une température constante sur la paroi du canal ou un flux thermique constant sur la paroi ne s'appliquent plus et le transfert de chaleur dans le système solide et fluide doit être calculé simultanément avec le champ d'écoulement [22], [115].

Pour des géométries simples de canaux et en négligeant le transfert de chaleur conjugué, la détermination des coefficients locaux de transfert de chaleur dans les canaux à partir du coefficient de transfert de chaleur global est simple ; la résistance thermique globale, déterminée expérimentalement, est égale à la somme des résistances de transfert de chaleur dans les canaux « procédé » et « utilité » et de la résistance de conductivité thermique du matériau solide intermédiaire. Cette dernière dépend de l'épaisseur du matériau solide séparant les canaux « procédé » et « utilité », dont la détermination devient difficile pour des géométries complexes de canaux micro-/milli-structurés (cf. Figure 6, Figure 7, Figure 9 et Figure 10).

A notre connaissance, il n'existe qu'un seul travail de modélisation 1D qui s'est intéressé à ces effets de conduction (cf. Figure 23), dans lequel un modèle thermique pour l'échangeur/réacteur ART à plaque PR37 conçu par Ehrfeld Mikrotechnik GmbH a été développé [22].

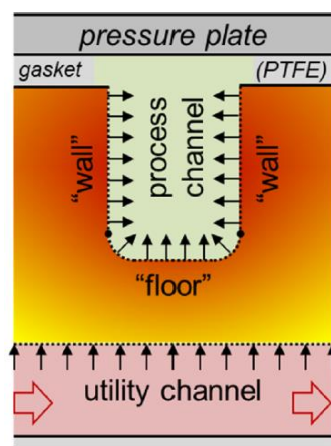


Figure 23 : Flux de chaleur modélisés dans le milli-réacteur ART PR37 [22].

Ce modèle consiste à calculer le flux thermique entre une position donnée dans le canal procédé et toutes les sections du canal utilité à l'aide d'un réseau de résistances thermiques, comme le montre la Figure 24.

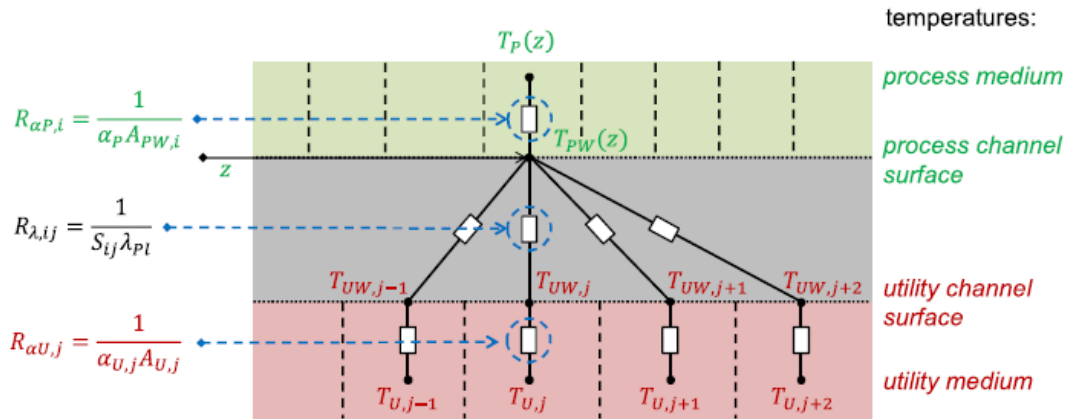
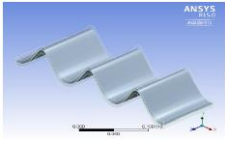
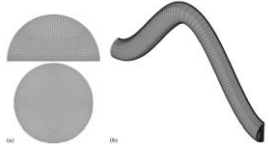
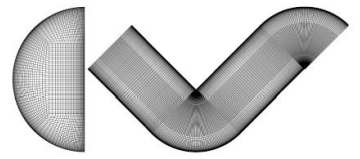
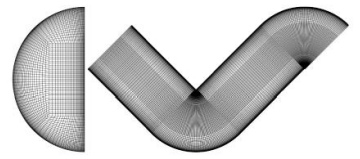
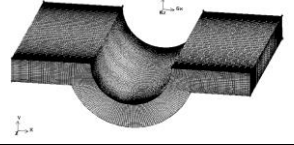



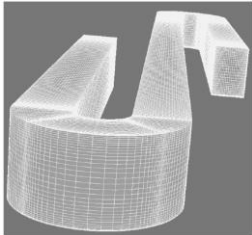
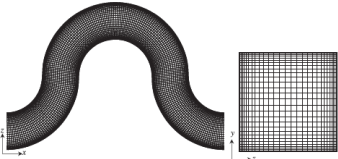
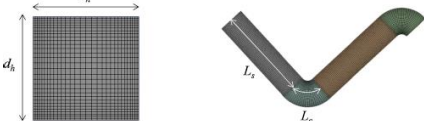

Figure 24 : Schéma du réseau de résistances thermiques utilisé pour le calcul unidimensionnel du flux thermique spatial [22].

Ce réseau permet d'effectuer un calcul 1D des flux thermiques. Les résistances de transfert de chaleur dans les canaux sont calculées d'après les corrélations de Nusselt. Cependant, les résistances de conductivité thermique entre les parois des canaux sont déterminées à partir de la géométrie des plaques en utilisant la méthode des éléments finis (module Heat Transfer de COMSOL Multiphysics 4.4). Les seuls paramètres ajustables du modèle sont les paramètres des corrélations de Nusselt. Selon les auteurs, ce modèle permet de simuler le transfert de chaleur dans le réacteur avec peu de ressources informatiques et avec une grande précision sur une large gamme de conditions opératoires.

Par ailleurs, au fil des années, des simulations CFD (Computational Fluid Dynamics) tridimensionnelles ont été également réalisées pour les micro-/milli-canaux, afin de mieux représenter les phénomènes physico-chimiques locaux au sein du canal. Certains travaux concernant les canaux ondulés sont regroupés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Domaines simulés et nombre de mailles utilisés dans les simulations CFD des canaux ondulés.

Références	Géométrie du canal	Nombre d'unités périodiques simulées	Nombre total d'éléments de mailles ( $\times 10^6$ )
Premkumar D et al. [116]		3	2,03
Rosaguti et al. [117]		1	0,21
Zheng et al. [118]		10	10
Zheng et al. [119]		14	13
Facão and Oliveira [120]		1	0,83
Sui et al. [121]		1	0,14

Karale et al. [122]		1	0,45
Abed et al. [43]		10	2,34
Shi et al. [123]		4 - 8	4,3 -7,6
Anxionnaz-Minvielle et al. [30]		5	0,6

Ces simulations 3D permettent d'avoir une représentation fine des phénomènes locaux au sein des canaux. Les effets de différents paramètres géométriques ou conditions opératoires sur les performances hydrodynamiques du canal ont été traités dans les travaux cités dans le Tableau 10. Les résultats des simulations CFD 3D ont permis de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques locaux au sein du canal, notamment la formation de vortex de Dean (recirculations secondaires) dans le canal ondulé.

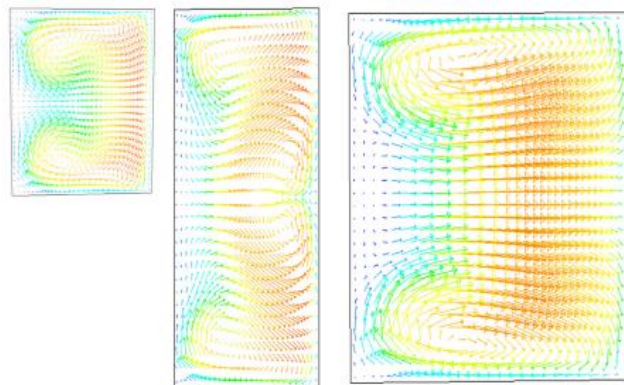


Figure 25 : Profil de vitesse à la sortie d'un coude dans trois canaux zigzag ayant différents paramètres géométriques, où apparaissent les vortex de Dean [30].

Il a été observé que la croissance des tourbillons générés dans l'écoulement favorise le mélange des fluides et conduit à une amélioration du transfert de chaleur par convection dans le canal ondulé par rapport à un canal droit [30], [43], [117], [121], [122]. Comme dans les études expérimentales, des lois phénoménologiques peuvent être également établies suite à ces simulations, permettant de prédire les performances de l'échangeur/réacteur pour des conditions opératoires variées.

Cependant, le Tableau 10 montre que le domaine simulé n'est constitué que d'une à quelques unités périodiques pour minimiser le temps de calcul et les ressources. Néanmoins, le nombre d'éléments de mailles nécessaire pour mener les simulations reste élevé, ce qui rend les simulations longues et complexes. En effet, les géométries complexes des canaux (notamment la présence des coudes) ayant un rapport  $L/d_h$  élevé induisent des simulations 3D CFD très coûteuses en ressources.

*Des modèles 1D basés sur la modélisation classique des réacteurs continus sont développés pour les échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés. Cependant, ils ne considèrent qu'une partie des flux de chaleur par conduction dans le matériau et ne tiennent généralement pas compte des effets du transfert de chaleur « conjugué » non négligeables dans ces dispositifs compacts. Ces effets sont pris en compte dans les simulations CFD 3D, permettant de simuler les réacteurs par résolution des équations fondamentales régissant les phénomènes physico-chimiques locaux. Néanmoins, pour*



*des géométries complexes de canaux structurés, les simulations 3D CFD sont très coûteuses en ressources.*

## **I.6. SYNTHÈSE**

Les micro- et milli-réacteurs ont suscité l'intérêt des chercheurs selon la philosophie d'intensification des procédés. De nombreux travaux se sont focalisés sur la caractérisation des micro-réacteurs et l'évaluation de leur intérêt à l'échelle du laboratoire. Cependant, le passage à l'échelle industrielle (par « numbering-up » ou « sizing-up ») n'est pas toujours évident, soit à cause de différentes contraintes techniques (l'uniformité de flux et le coût d'investissement élevé), soit à cause de la réduction du rapport de la surface d'échange sur le volume du canal qui dégrade les performances du réacteur. Atteindre des débits élevés pour satisfaire des demandes industrielles ainsi que conserver les avantages des canaux miniaturisés sur les performances du réacteur, stimulent l'idée de déclencher l'extrapolation par passage à l'échelle millimétrique mais ce sujet demeure un défi qui nécessite des investigations supplémentaires.

Plusieurs technologies de milli-réacteurs existent et ont été caractérisées expérimentalement et numériquement. Elles ont montré de meilleures performances à l'échelle du laboratoire voire même à l'échelle industrielle que les dispositifs conventionnels. Des études de caractérisation de performances thermo-hydrauliques ont été faites et des lois de frottement et de performances thermiques ont été établies. En revanche, peu de données concernant le transfert de matière liquide-liquide sont disponibles. Dans ce travail de thèse, l'échangeur/réacteur milli-structuré « DeanHex » est étudié. Les données déjà disponibles en termes de performances thermo-hydrauliques seront complétées par des résultats quantitatifs de transfert de matière liquide-liquide, y compris lors de l'extrapolation en taille des canaux. L'écoulement diphasique (liquide-liquide) est visé afin de cibler une large plage d'applications industrielles et accroître ainsi la polyvalence de ce type de technologie.

La caractérisation du transfert de matière dans les échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés est importante afin de pouvoir comprendre et prédire le comportement du système réactionnel multiphasique lors de la mise en œuvre de réactions chimiques. Les cinétiques de réaction peuvent être très rapides et dans ce cas, le transfert de matière entre les phases peut devenir limitant. La connaissance du profil de concentration au sein des phases liquides dépend du coefficient de transfert de matière volumique global  $k_{La}$  ( $s^{-1}$ ) selon la théorie du double film.

Ainsi, pour obtenir le  $k_{LA}$ , des mesures expérimentales de concentration au sein du réacteur sont réalisées, soit par des méthodes non intrusives soit par des méthodes analytiques nécessitant la séparation des phases à la sortie. Lors de l'étape de séparation, un temps de 'contact' des phases entre elles pourra s'ajouter à celui du réacteur, ce qui entraîne la poursuite du transfert de matière et une possible surestimation de la valeur du  $k_{LA}$ . Ainsi, parmi les méthodes de séparation figurant dans la littérature, le choix, dans ce travail, s'est porté sur la méthode de séparation qui se base sur l'affinité des phases par rapport au matériau, du fait qu'elle limite au maximum le temps de 'contact' entre les phases entre la sortie du dispositif et la mesure de concentration. Dans la littérature, de nombreux systèmes de fluides sont utilisés pour la mesure de  $k_{LA}$ , le Tableau 11 présente les principaux dangers liés à l'utilisation de ces produits. Le système eau/rhodamine B/octan-1-ol a ainsi été choisi en se basant sur les critères concernant la sécurité pendant les manipulations et les effets des produits utilisés sur la santé (cf. Tableau 11). Par ailleurs, pour ce système de fluides, la spectrométrie UV-Vis est la méthode analytique adaptée à la mesure de concentration (cf. Tableau 6).

Tableau 11 : Contraintes de sécurité/santé des produits utilisés lors des études de transfert de matière.

Produits	Données sécurité
1-octanol, Rhodamine B	Irritant pour les yeux, nocif pour le milieu aquatique
N-heptane	Inflammable, irritant pour la peau, somnolence ou vertiges, mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, très toxique pour le milieu aquatique
Toluène	Inflammable, mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, irritant pour la peau, somnolence ou vertiges, nocif au fœtus, effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
N-butanol, acide propionique, acide acétique	Inflammable, irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires, somnolence ou vertiges
Acide benzoïque	Inflammable, irritant pour les yeux et la peau, effets graves pour les organes (Poumons) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
Acide succinique	Irritant pour les yeux
Dodécane	Mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, dessèchement ou gerçures de la peau

Phénol	Susceptible d'induire des anomalies génétiques, toxique par inhalation et par contact cutané, effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée, brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
Acétone	Inflammable, irritant pour les yeux, somnolence ou vertiges, effets narcotisants, dessèchement ou gerçures de la peau à la suite d'expositions répétées

La plupart des modèles de  $k_{LA}$  de la littérature ont été établis en fonction de paramètres ou de nombres adimensionnels pour les micro-canaux. Peu concernent les milli-réacteurs. Ils sont spécifiques à la géométrie du canal et aux conditions opératoires étudiés, mais un réajustement des coefficients du modèle pourra induire des résultats qui conviennent à un système donné. De plus, les performances de transfert dépendent de la structure d'écoulement dans le cas des écoulements liquide-liquide et donc la connaissance du régime établi en fonction des conditions opératoires données est nécessaire. Plusieurs cartographies d'écoulement ont été établies permettant de prédire le régime d'écoulement, notamment dans les micro- et milli-canaux droits. Ainsi donc, dans ce travail, une cartographie d'écoulement sera établie pour l'écoulement liquide-liquide dans le milli-canal zigzag du DeanHex et des corrélations du  $k_{LA}$  seront proposées dans chaque régime d'écoulement identifié.

Du point de vue numérique, l'objectif est de développer un modèle d'échangeur/réacteur de type DeanHex pour la simulation rapide de cas d'étude et le scale-up de ces réacteurs. Les modèles classiques 1D ne prennent généralement pas en compte tous les effets de conduction dans le matériau solide qui ne sont pas négligeables dans ces échangeurs/réacteurs micro- et milli-structurés (rapport volume solide/volume fluide élevé) et induisent notamment des flux de chaleur entre canaux adjacents. Pour prendre en compte ces effets de conduction, la modélisation 3D CFD n'est pas la plus adaptée du fait qu'elle est très coûteuse en ressources à cause de la géométrie complexe du canal en zigzag ( $L/d_h$  élevé). Par conséquent, un modèle numérique 1D/3D sera proposé dans ce travail, comme compromis des modélisations classiques de réacteurs en 1D et d'une représentation fine des phénomènes en 3D. Les lois de frottement, de performances thermiques obtenus pour le DeanHex dans des travaux précédents, avec les corrélations du  $k_{LA}$  établies dans ce travail, alimenteront le modèle complet de l'échangeur/réacteur.



---

## **II. MATERIELS ET METHODES**

---

Plusieurs technologies d'échangeurs/réacteurs avec différentes géométries complexes ont été développées et sont prometteuses pour la mise en œuvre de synthèses chimiques exothermiques. Dans ce chapitre, la méthode expérimentale utilisée pour étudier les performances en termes de transfert de matière de l'échangeur/réacteur compact nommé « DeanHex », conçu par le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC), est décrite. Ce dernier consiste en un échangeur de chaleur à plaques où le fluide procédé circule dans un canal millimétrique en zigzag gravé dans la plaque « procédé » et dédié à la réaction. Les plaques « procédé » échangent de la chaleur avec des plaques « utilité » (Figure 26).

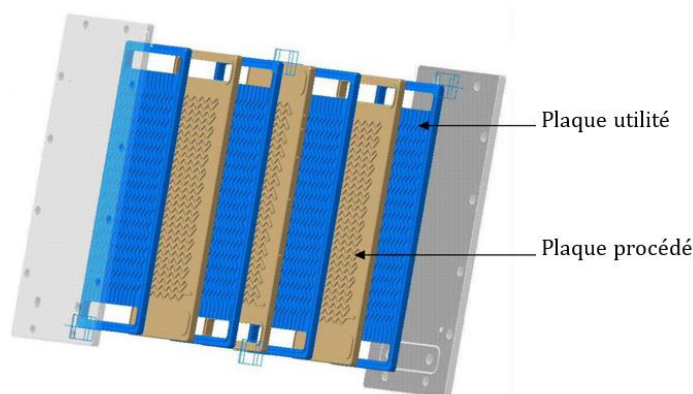


Figure 26 : Illustration de la configuration des plaques de l'échangeur/réacteur.

Dans ce travail expérimental portant sur la caractérisation du transfert de matière sans réaction dans l'échangeur/réacteur « DeanHex », les plaques de refroidissement/chauffage (utilité) ne sont pas considérées. Si l'intérêt de cet échangeur/réacteur continu a été démontré pour des applications en phase homogène liquide, de nombreuses synthèses chimiques se déroulent en milieu polyphasique (gaz-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide-solide...). Ainsi, afin d'évaluer le critère de polyvalence de l'échangeur/réacteur « DeanHex », ce travail est ciblé sur la caractérisation des canaux réactionnels (canaux « procédé ») en conditions diphasiques liquide-liquide. Pour ce faire, plusieurs maquettes ont été construites avec différents canaux millimétriques de dimensions croissantes. Le coefficient global de transfert de matière est caractérisé et calculé expérimentalement en mesurant la concentration du produit qui transfère d'une phase à l'autre, le soluté, dans au moins une des phases liquides à l'entrée et la sortie du réacteur. Le flux de matière transféré est ainsi obtenu par bilan matière. De plus, l'écoulement diphasique à l'intérieur des milli-canaux est également visualisé afin d'établir une cartographie des régimes d'écoulement et d'aider à l'analyse des résultats de l'étude du transfert de matière.

Nous commençons alors par la description des maquettes étudiées au cours de cette thèse et l'installation expérimentale, ainsi que le système diphasique choisi, la technique d'échantillonnage et la méthode analytique utilisées pour caractériser la composition des phases. Par la suite, le protocole expérimental est présenté avec les conditions opératoires des expériences. Enfin, nous terminons ce chapitre par la détermination du modèle de calcul du coefficient global de transfert de matière à partir de la concentration mesurée à la sortie du réacteur.

## II.1. MATERIELS

### II.1.1. MAQUETTES DE REACTEUR

Dans ce travail, plusieurs maquettes ont été conçues pour l'étude du transfert de matière liquide-liquide dans l'échangeur/réacteur DeanHex. Elles doivent être transparentes afin de visualiser l'écoulement au sein des canaux. Le choix de l'usineur de ces maquettes s'est porté sur la société Technico-Plast qui est spécialisée dans la réalisation de pièces en matières thermoplastiques transparentes comme le polyméthacrylate de méthyle PMMA et le polycarbonate PC.

Trois maquettes S2, S3 et S4 dont le canal zigzag est de section carrée de diamètre respectif 2, 3 et 4 mm ont été réalisées. Les plans de ces maquettes sont illustrés dans la Figure 27.

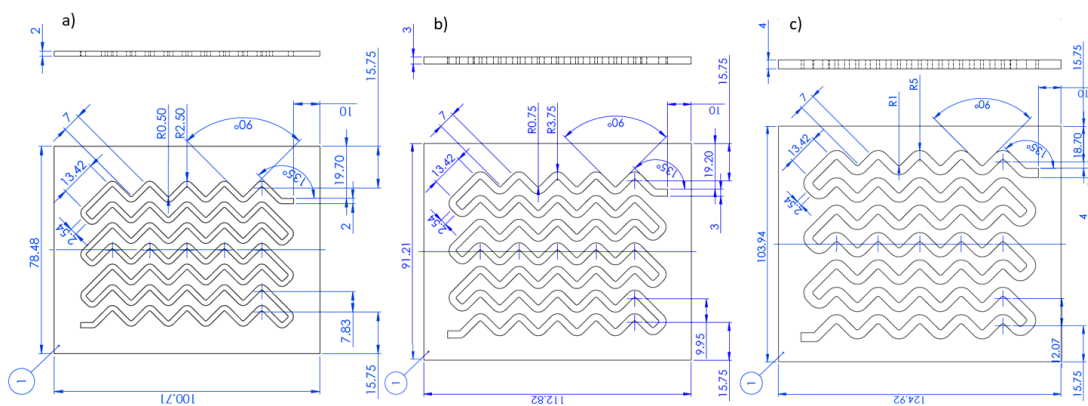


Figure 27 : Plans détaillés des maquettes a) S2, b) S3 et c) S4.

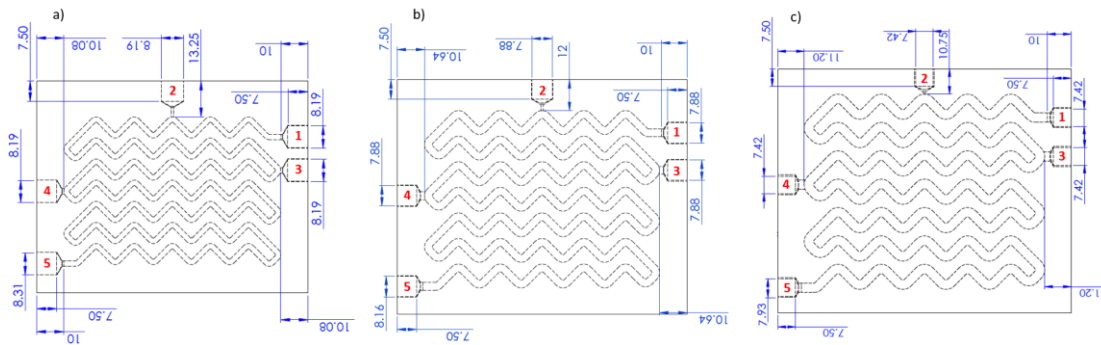


Figure 28 : Positions et dimensions des piquages dans les trois maquettes a) S2, b) S3 et c) S4.

La Figure 28 montre les positions et les dimensions des cinq piquages dans les maquettes. Les piquages 1 et 2 représentent les entrées des fluides continu et dispersé respectivement. Les principales dimensions des canaux, ainsi que les positions des piquages, sont résumées dans le Tableau 12. Il est à noter que le rapport du diamètre hydraulique sur le rayon de courbure,  $d_h/R_c$ , est conservé pour toutes les maquettes, ce qui signifie qu'un écoulement à iso-Reynolds dans les canaux est également à iso-Dean.

Tableau 12 : Paramètres géométriques des canaux étudiés.

Maquettes		S2	S3	S4
Diamètre hydraulique $d_h$ (mm)		2	3	4
Rayon de courbure $R_c$ (mm)		1,5	2,25	3
Longueur droite entre les coudes $L_d$ (mm)		7	7	7
Angles de coudes $\theta$ (°)		90	90	90
Longueur développée (mm) entre les piquages	1-2	44	51	57
	1-3	203	226	250
	1-4	307	344	380
	1-5	720	809	897

### II.1.1.1. Méthode de fabrication n° 1

Plusieurs essais de fabrication ont été réalisés dans le but d'obtenir des maquettes transparentes, rigides et étanches. Au début de la thèse, les premières maquettes (que l'on nommera S2-1, S3-1 et S4-1) comprenaient trois plaques : une plaque principale (n° 1 dans la Figure 29) où le milli-canal en zigzag était gravé par usinage laser (usinage traversant) et deux plaques (n° 2 dans la Figure 29) de part et d'autre venant fermer le canal. Les plaques étaient collées entre elles par un solvant et fabriquées entièrement en PMMA.



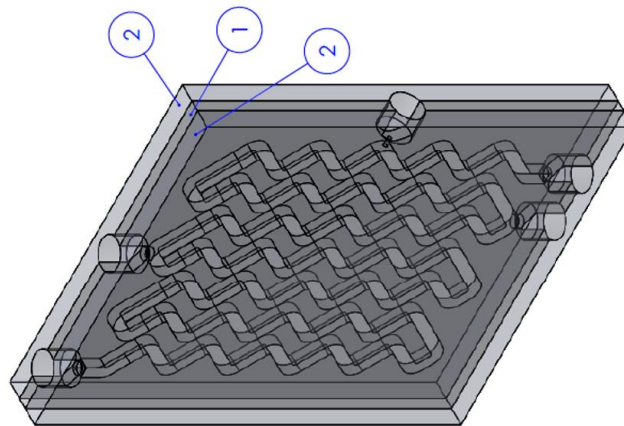


Figure 29 : Illustration de la maquette expérimentale : plaque où le canal est gravé (n° 1) et plaques de fermeture (n° 2).

Cependant, ces maquettes (S2-1, S3-1 et S4-1) n'étaient pas suffisamment résistantes aux contraintes mécaniques et se fissaient assez rapidement. En effet, la plaque principale de faible épaisseur (égale à la profondeur du canal) rendait la maquette fragile en particulier lors des serrages des raccords à insérer dans cette plaque. De plus, des fuites entre les plaques collées ont été observées, même à de faibles pertes de charge dans le canal (quelques mbar). Il fallait alors trouver une solution pour améliorer la résistance et l'étanchéité des maquettes.

### II.1.1.2. Méthode de fabrication n° 2

Pour progresser pas à pas, nous avons procédé premièrement à la réalisation de la maquette S2 seule, par la méthode de fabrication n° 2 décrite dans ce qui suit, et la maquette résultante sera alors nommée « S2-2 ». Pour assurer plus de résistance aux contraintes mécaniques, surtout au niveau du serrage, l'épaisseur de la plaque principale (n° 1) est augmentée à 15 mm et devient plus grande que la profondeur du canal. Le téflon étant un matériau moins dur que le PMMA, donc plus résistant aux contraintes de serrage, il est adapté pour la fabrication de cette plaque principale où le canal a été usiné au laser par usinage non traversant. Une plaque en PC vient fermer le canal pour pouvoir faire des visualisations de l'écoulement. Le choix s'est porté sur le polycarbonate PC (transparent) puisqu'il est mécaniquement plus résistant que le PMMA. En ce qui concerne l'étanchéité de la maquette, elle a été cette fois-ci assurée par une centaine de vis entourant le canal en zigzag (cf. Figure 30b). Afin de permettre un serrage maximal des vis, une plaque en aluminium a été rajoutée derrière la plaque principale donnant davantage de rigidité à la maquette.

Ainsi donc, cette maquette est constituée de trois plaques assemblées par des vis (cf. Figure 30a) : une plaque en téflon, où le canal est gravé, prise en sandwich entre deux plaques, l'une en PC et l'autre en aluminium.

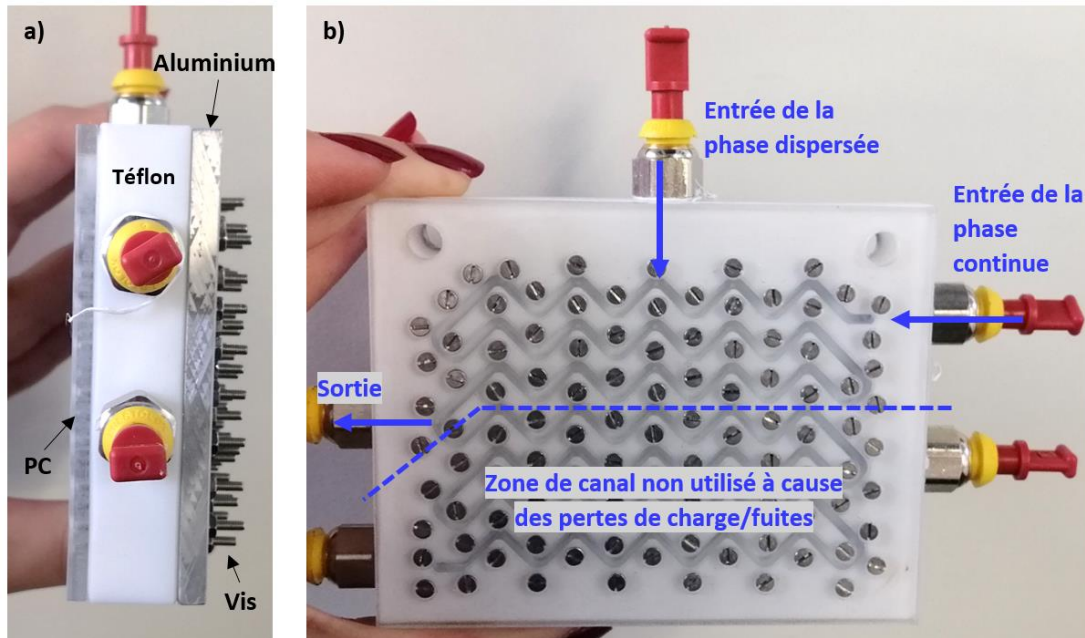


Figure 30 : Photos de la maquette S2-2 expérimentale: a) vue de profil et b) vue de face.

Afin de minimiser les pertes de charge dans le canal et prévenir les fuites entre les plaques, seules les trois premières lignes du canal ont été utilisées dans les expériences, comme le montre la Figure 30b. Par conséquent, la longueur développée du canal testé dans la maquette « S2-2 » est égale à environ 31 cm (cf. Tableau 12, longueur développée entre les piquages 1-4). Les piquages d'entrée et de sortie dans la maquette présentent un diamètre de 1 mm [124]. L'injection du liquide en phase dispersée est placée au niveau du cinquième virage après l'entrée principale du liquide en phase continue.

La maquette « S2-2 » a été testée pour la visualisation des écoulements dans le canal en éclairant le canal de devant par une lampe. Cependant, la réflexion de lumière par les vis et le fond blanc du canal (téflon blanc) n'a pas permis d'avoir de photos claires de l'écoulement. Par conséquent, une troisième méthode de fabrication a été proposée pour une bonne visualisation de l'écoulement dans les maquettes et est décrite dans le paragraphe suivant. Il est à noter que les expériences de caractérisation du transfert de matière dans le canal de section  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  ont été menées dans la maquette « S2-2 » décrite ci-dessus (cf. Figure 30) en attendant la réalisation de la maquette dédiée aux visualisations de l'écoulement.

### II.1.1.3. Méthode de fabrication n° 3

Pour résoudre les problèmes de réflexion de lumière au moment des visualisations de l'écoulement par caméra rapide, le téflon blanc et les vis argentées ont été remplacés par du téflon noir chargé en carbone et des vis noires. De plus, en supposant qu'un éclairage supplémentaire traversant la maquette permet d'améliorer les prises de vue, la maquette a été réalisée selon le protocole suivant :

- L'usinage du canal transperce toute l'épaisseur de la plaque en téflon noir ;
- Un bloc en PC vient s'enchâsser dans la plaque creuse en téflon noir (comme un puzzle) pour fermer la face arrière du canal et disposer d'une hauteur de canal conforme ;
- Le canal en zigzag a été également gravé sur la plaque en aluminium de derrière pour permettre un rétro-éclairage ;
- Une plaque pleine en PC permet de fermer le canal en face avant.

L'assemblage de ces pièces se fait au moyen de vis insérées autour du canal en zigzag. De cette manière, le canal est transparent sur toute l'épaisseur de la maquette, ce qui permet l'éclairage et le rétro-éclairage du canal.

La maquette S2 a été alors refaite en utilisant cette méthode de fabrication et est nommée « S2-3 ». Cette dernière a permis une meilleure visualisation de l'écoulement pendant les tests. Dès lors, nous avons procédé à la fabrication des maquettes « S3-3 » et « S4-3 » (dont les longueurs développées du canal de l'entrée au piquage de sortie sont égales à environ 34 et 38 cm respectivement, cf. Tableau 12 : longueur développée entre les piquages 1-4). Elles seront dédiées aux expériences de visualisation de l'écoulement par caméra rapide ainsi qu'aux expériences de caractérisation de transfert de matière dans les canaux de sections respectives  $3 \times 3$  et  $4 \times 4$  mm<sup>2</sup>. Les mêmes piquages d'entrée et de sortie que la maquette « S2-2 » ont été également implémentés dans ces maquettes. Les photos de la maquette « S4-3 » sont représentées sur la Figure 31.

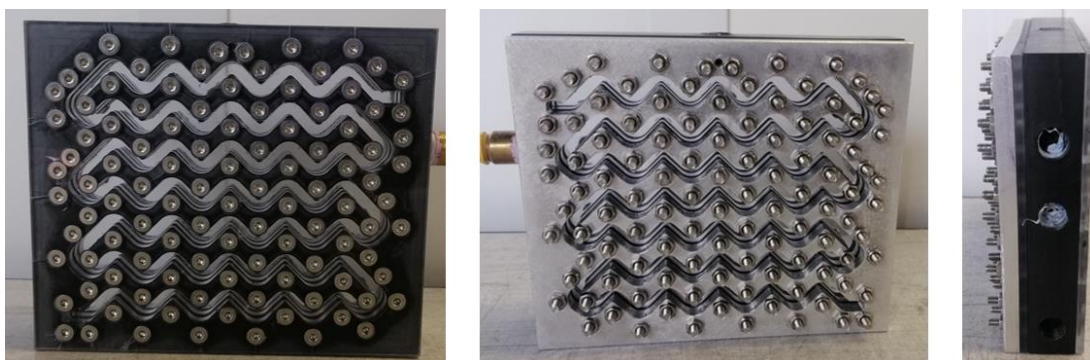


Figure 31: Photo de la Maquette « S4-3 ».

## II.1.2. SYSTEME DE FLUIDES

Les fluides modèles utilisés pour les tests sont de l'eau déminéralisée pour la phase aqueuse et de l'octan-1-ol pour la phase organique. Les propriétés de ces fluides sont récapitulées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Propriétés des fluides (25°C) utilisés pendant les expériences.

Fluides	Masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) [125]	Viscosité dynamique ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) [125]	Tension interfaciale ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) [126]
Eau	997	1	8,5
Octan-1-ol	826	7,29	

Pour la caractérisation du transfert de matière, un colorant, la Rhodamine B (RhB) soluble dans les deux phases, est utilisé [80]. L'eau et l'octan-1-ol sont quasiment immiscibles entre eux. Cependant, la très faible solubilité de l'octan-1-ol dans l'eau ( $0,54 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) est suffisante pour fausser la mesure de la concentration de RhB qui permet d'estimer le flux de soluté transféré entre les deux phases. Par conséquent, pour éviter le transfert d'octan-1-ol et d'eau, de l'eau saturée en octan-1-ol et de l'octan-1-ol saturé en eau ont été utilisés dans l'ensemble des expériences réalisées à  $25^\circ\text{C}$ . Les concentrations en RhB sont faibles ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) afin de transférer peu de matière et éviter une perturbation hydrodynamique de l'écoulement due au transfert de matière notamment lié aux effets Marangoni (mouvements de fluide à proximité de l'interface provoqués par un gradient de tension interfaciale induit par le transfert de matière). Dans ces conditions, les propriétés physiques du système diphasique sont supposées constantes au cours des expériences, égales à celles de l'eau pure et de l'octan-1-ol pur (cf. Tableau 13).

### II.1.3. INSTALLATION EXPERIMENTALE

Le schéma du banc de caractérisation du transfert de matière et de visualisation de l'écoulement est représenté sur la Figure 32. Un capotage en PC est installé pour assurer une meilleure ventilation (cf. Figure 33). La boucle est constituée de deux bains thermiques pour thermostatier les deux phases aqueuse et organique et de deux pompes à entrainement magnétique, montées en parallèle jusqu'au point d'injection de la maquette. Les variateurs de fréquence équipant les deux pompes permettent l'ajustement des débits. Des débitmètres CORIOLIS (débitmètres 1 et 2) sont utilisés pour mesurer le débit massique de chaque fluide d'alimentation.

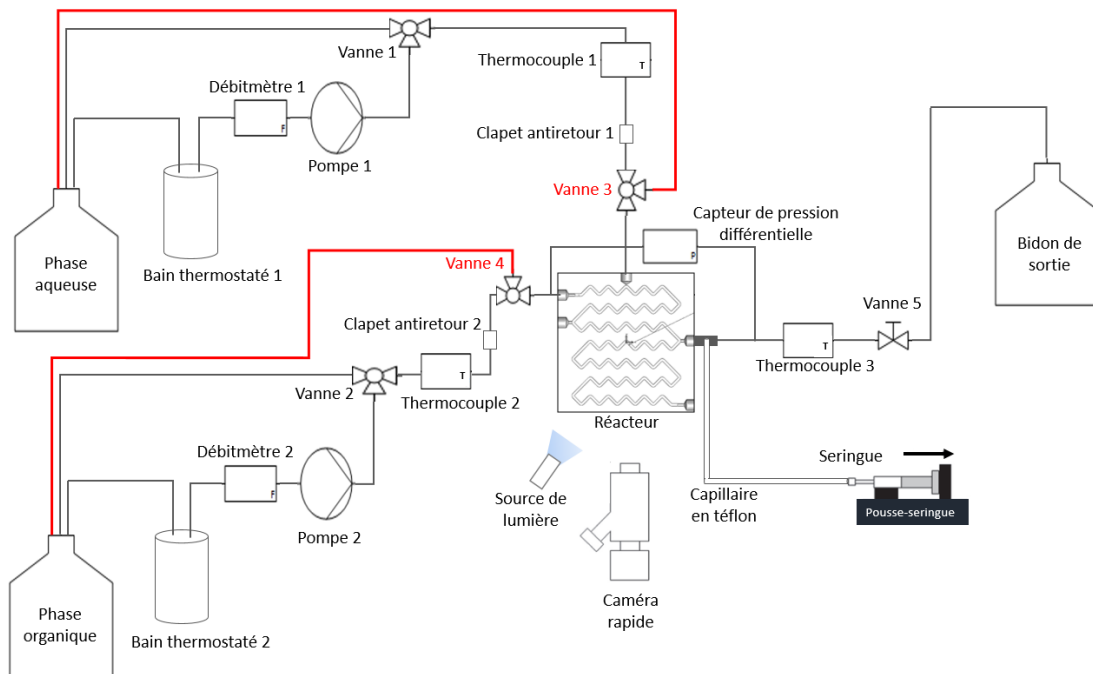


Figure 32 : Schéma du dispositif expérimental.

Pour atteindre rapidement la température de consigne des bains thermostatés, les vannes 1 et 2 ont été utilisées pour faire circuler les fluides à grande vitesse en évitant le passage par le réacteur. Les vannes 3 et 4 permettent de rediriger chaque phase dans le bidon d'entrée avant son arrivée dans le réacteur afin de chasser l'air éventuellement présent dans le circuit. Les clapets antiretours 1 (resp. 2) évitent le refoulement du liquide 2 (resp. 1) dans le circuit du liquide 1 (resp. 2). La mesure de température des fluides se fait aux entrées de chaque phase du réacteur par les thermocouples 1 et 2 et à la sortie du réacteur par le thermocouple 3 pour s'assurer que l'écoulement est isotherme. La température est, en effet, une donnée importante pour évaluer les propriétés des fluides (densité et viscosité notamment).

En sortie du réacteur, pour la détermination du transfert de matière, une prise d'échantillon a été mise en place pour assurer l'extraction sélective d'une des phases à l'aide d'un pousse-seringue (PUMP 33 HARVARD APPARATUS) et l'analyse de la phase organique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY modèle 6405). Le système de séparation des phases et la méthode d'analyse seront décrits plus en détails dans le paragraphe suivant II.2. En sortie, un réservoir est utilisé pour collecter le mélange qui sera ensuite évacué pour traitement.

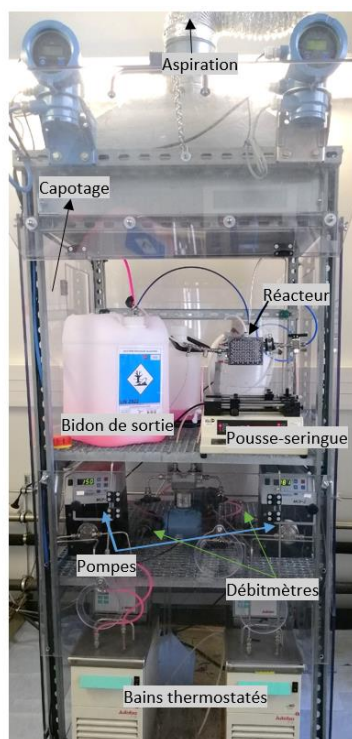


Figure 33 : Photo de la boucle expérimentale CARRESS.

Le descriptif détaillé des équipements est présenté dans le Tableau 14. L'acquisition de chacune des mesures expérimentales a été réalisée à l'aide d'une centrale d'acquisition NI (National Instruments) et du logiciel LABVIEW Signal Express.

Une caméra rapide (PHOTRON FASTCAM SA1.1) placée en face avant de la maquette permet la visualisation de l'écoulement dans le milli-canal. L'éclairage de la maquette est assuré par une lampe (DEDOLIGHT DLH400D) en face avant et un panneau LED en face arrière. La caméra se caractérise par une fréquence d'acquisition allant jusqu'à 675 000 images·s<sup>-1</sup>. L'acquisition des photos et vidéos de l'écoulement est effectuée à l'aide du logiciel PFV (Photron Fast Viewer).

Tableau 14 : Plages de mesures et incertitudes de l'instrumentation de la boucle d'essais.

Instrument	Plage de mesure	Précision
Débitmètre massique 1	0 à 30 kg·h <sup>-1</sup>	±0,06 % du débit
Débitmètre massique 2	0 à 10 kg·h <sup>-1</sup>	±0,06 % du débit
Pompe 1	1 à 94 kg·h <sup>-1</sup>	-
Pompe 2	1 à 83 kg·h <sup>-1</sup>	-
Thermocouples 1, 2 et 3 de type T	-25 à 563°C	±0,1 °C
Spectrophotomètre UV-Vis	190 à 1100 nm	±1 nm
	-0,3 à 3 Abs	±0,005 Abs
Pousse-seringue	0,0073 µL·h <sup>-1</sup> à 53,346 mL·min <sup>-1</sup>	±0,35%

## II.2. METHODES

### II.2.1. METHODE DE SEPARATION

Le système eau/RhB/octan-1-ol [80] est utilisé pour la caractérisation du transfert de matière dans les milli-canaux de section carrée. La RhB est le soluté qui transfère de l'eau (phase dispersée) vers l'octan-1-ol (phase continue). En effet, comme déjà mentionné dans le paragraphe II.1, les canaux du réacteur sont fabriqués avec du PC et du téflon qui sont hydrophobes, de sorte que la phase aqueuse est dispersée dans la phase organique. La concentration de la RhB dans la phase organique est déterminée suite à l'extraction de cette phase à la sortie du réacteur. Pour éviter que le transfert de matière continue au moment de l'échantillonnage, l'extraction partielle d'une des phases doit être immédiate et réalisée au plus près de la sortie du réacteur. Un temps de séjour supplémentaire après la sortie du réacteur pourrait être non négligeable devant le temps de séjour dans le milli-canal et induirait des erreurs sur la concentration mesurée. De ce fait, le système d'échantillonnage illustré par la Figure 34 a été mis en place.

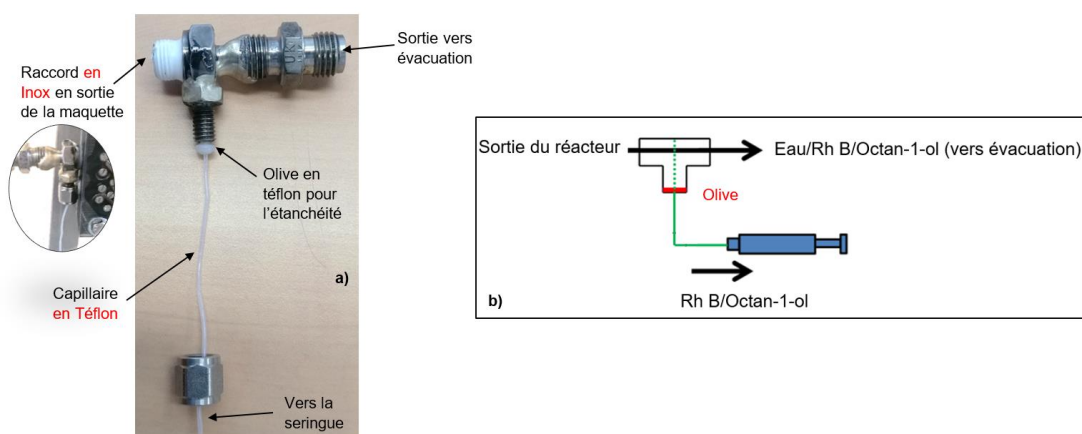


Figure 34 : a) Photographie et b) schéma du système d'échantillonnage à la sortie du réacteur.

A la sortie du réacteur, le raccord en inox relié à la maquette est percé et un capillaire en téflon (diamètre externe = 1/16 pouces, diamètre interne = 0,5 mm) y est inséré en butée. L'étanchéité du passage est faite à l'aide d'une olive en téflon. Le capillaire est relié à deux seringues, comme le montre la Figure 35 pour effectuer une aspiration en continu.



Figure 35 : Système de séparation à deux seringues.

Cependant, cela crée beaucoup de volumes morts entre le point de l'échantillonnage et la récupération de l'échantillon dans les seringues. Par conséquent, des volumes de la phase organique peuvent être retenus après chaque expérience et provoquent la contamination de l'échantillon de l'expérience suivante. Cela est à éviter pour ne pas fausser les mesures de concentrations qui correspondent à chaque couple de débits de phases. De ce fait, la longueur du capillaire a été réduite le plus possible pour minimiser les volumes morts. Le capillaire est ainsi relié à une seule seringue actionnée par un pousse-seringue en mode remplissage pour permettre le prélèvement d'échantillons à débit constant ( $0,1 - 0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). De plus, pour éviter les problèmes d'aspiration (la seringue aspire de l'air) provenant de la non-étanchéité entre le capillaire et le bout de la seringue, des seringues avec un embout de type « luer-lock » ont été utilisées (volume 5 mL).



Le débit d'extraction du pousse-seringue a été réglé pour favoriser l'aspiration de la phase organique uniquement. En effet, l'extraction partielle d'une des phases est réalisée en se basant sur l'affinité des phases par rapport à des matériaux différents. La phase aqueuse ayant une affinité plus élevée pour l'acier inoxydable, elle circule dans le sens de sortie vers le réservoir d'évacuation. En revanche, la phase organique ayant une affinité plus élevée pour le téflon, est attirée par le capillaire et prélevée alors dans la seringue. Le système en T ainsi construit est orienté vers le bas comme le montre la Figure 34 pour bénéficier de la force de gravité : la phase organique plus légère circule dans la partie supérieure du raccord en T et passe alors dans le capillaire qui y est inséré en butée. Les échantillons de la phase organique ainsi extraits sont ensuite analysés par spectrométrie UV-Vis pour déterminer la concentration de RhB présente. Notons que pour ce système d'échantillonnage, le volume de fluides entre la sortie du réacteur et le capillaire est de 0,17 mL, ce qui représente 13%, 5% et 3% du volume du réacteur (entre l'entrée et la sortie au piquage 4) des trois maquettes S2-2, S3-3 et S4-3. Par conséquent, le temps de séjour lié à l'échantillonnage dans notre système est faible devant celui dans le réacteur.

## II.2.2. METHODE ANALYTIQUE

La spectrométrie UV-Vis est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. Le choix de la bande spectrale d'analyse dépend du spectre d'absorption du soluté d'intérêt dont on cherche à déterminer la concentration en solution. D'après la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance à la concentration, la concentration du soluté est calculée. Cette loi linéaire est généralement applicable à faible concentration et est établie en mesurant les absorbances obtenues pour des concentrations connues du soluté dans la solution. Le spectrophotomètre Jenway 6405 a été utilisé afin d'obtenir un spectre d'absorbance sur une gamme de longueur d'onde allant de 450 à 600 nm. L'absorbance maximale  $A_{\max}$  du spectre mesuré pour chaque concentration connue est ensuite déterminée et tracée en fonction de la concentration correspondante pour obtenir la loi de Beer-Lambert. Il est à noter que dans l'étude de Zhao et al. [80] où le système eau/RhB/octan-1-ol est utilisé, la mesure d'absorbance dans la phase organique a été faite à une longueur d'onde de 554 nm qui est comprise dans notre gamme de mesure.

### II.2.2.1. Calibration par la loi de Beer-Lambert

Pour calibrer la méthode analytique et identifier la gamme de concentration où la loi de Beer-Lambert s'applique, une solution de RhB à  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans de l'octan-1-ol saturé en eau a été préparée. L'absorbance maximale associée a été mesurée et enregistrée. Cette opération a été répétée pour différentes concentrations de RhB dans l'octan-1-ol allant de 2 à  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et les résultats ont été tracés (cf. Figure 36) pour avoir la relation entre l'absorbance et la concentration  $c_{\text{org}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de la RhB en phase organique. Notons que toutes les solutions préparées sont thermostatées à  $25^\circ\text{C}$  avant d'effectuer les mesures.

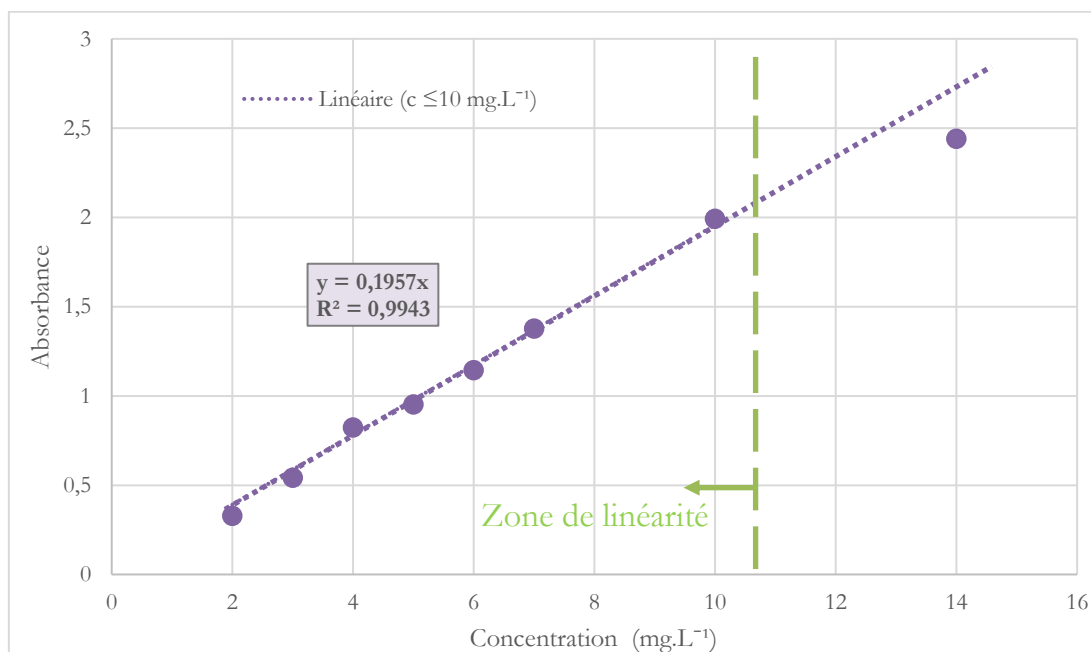


Figure 36 : Evolution de l'absorbance mesurée en fonction de concentrations connues de RhB dans l'octan-1-ol.

La loi obtenue (28) est linéaire ( $r^2=0,994$ ) dans la gamme de 2 à  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Tout échantillon ayant une mesure hors gamme sera dilué afin de se situer dans la zone de linéarité. Zhao et al. [80] ont obtenu une loi linéaire ( $r^2=0,998$ ) pour une concentration en RhB dans la phase organique allant de 2 à  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$$A_{\text{max}} = 0,196 \times c_{\text{org}} \quad (28)$$

### II.2.2.2. Coefficient de partage

Afin d'analyser les résultats des expériences de transfert de matière, il est nécessaire d'obtenir le coefficient de partage « m » à l'équilibre du système eau/RhB/octan-1-ol en termes de rapports de concentration.

De l'eau saturée en octan-1-ol et de l'octan-1-ol saturé en eau ont été utilisés (saturation mutuelle, cf. II.2.3). La RhB est dissoute dans l'eau saturée en octan-1-ol pour obtenir une solution de concentration égale à 20 mg·L<sup>-1</sup>. Une solution tampon de phosphate a été préparée et ajoutée à cette solution aqueuse de RhB (2-3 gouttes dont le volume < 1 mL est négligeable devant le volume de la solution aqueuse) pour maintenir le pH constant à 7. La solution aqueuse de RhB avec de l'octan-1-ol saturé en eau (50:50 en volume) est homogénéisée par agitation magnétique pendant une heure. Le mélange est ensuite laissé au repos pendant 3 heures avant de séparer les phases par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. En analysant un échantillon de la phase organique par détection UV-Vis et à l'aide de la loi préétablie (28), la concentration en RhB dans la phase organique à l'équilibre  $c_{org}^{eq}$  est mesurée. Les échantillons ont été dilués afin de se situer dans la zone de linéarité de la loi (28). En revanche, la concentration en RhB à l'équilibre en phase aqueuse  $c_{aq}^{eq}$ , dont la mesure n'est pas faisable par spectrométrie UV-Vis, est déduite d'après le bilan matière (29). En effet, de très fines gouttes d'octan-1-ol se forment régulièrement dans l'eau saturée en octan-1-ol. La présence de ces gouttelettes trouble les échantillons de phase aqueuse. Cela perturbe la mesure d'absorbance dans la phase aqueuse.

Le bilan de matière sur la RhB entre l'état initial et l'équilibre est décrit comme suit :

$$V_{org} \cdot c_{org,in} + V_{aq} \cdot c_{aq,in} = V_{org} \cdot c_{org}^{eq} + V_{aq} \cdot c_{aq}^{eq} \quad (29)$$

Où  $V_{org}$  et  $V_{aq}$  sont les volumes des phases organique et aqueuse (m<sup>3</sup>) ;  $c_{aq,in}$  et  $c_{org,in}$  sont les concentrations initiales en RhB dans les phases aqueuse et organique.

En réarrangeant l'équation (29) et avec  $c_{org,in}=0$ , nous obtenons :

$$c_{aq}^{eq} = c_{aq,in} - \frac{V_{org}}{V_{aq}} \cdot c_{org}^{eq} \quad (30)$$

Le coefficient de partage « m » est calculé par l'équation suivante :

$$m = \frac{C_{org}^{eq}}{C_{aq}^{eq}} \quad (31)$$

Ce protocole a été répété trois fois et deux échantillons de la phase organique ont été analysés à chaque fois (cf. Tableau 15).

Tableau 15 : Résultats des mesures effectuées pour obtenir le coefficient de partage.

Essai n°	Echantillon n°	Coefficient de dilution	Absorbance mesurée	$C_{org}^{eq}$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$C_{aq}^{eq}$ (mg·L <sup>-1</sup> )	m
I	1	4	0,793	16,21	3,79	4,27
	2	2,5	1,214	15,51	4,49	3,45
II	1	4	0,829	16,94	3,06	5,55
	2	2,5	1,31	16,73	3,27	5,13
III	1	2,5	1,276	16,30	3,70	4,41
	2	2,5	1,282	16,38	3,62	4,52

Six valeurs de « m » ont été obtenues avec un écart-type égal à 0,7 et une incertitude de  $\pm 11\%$ . La moyenne de ces valeurs donne un coefficient de partage « m » égal à 4,5 et est nécessaire pour le calcul du coefficient de transfert de matière  $k_{La}$ . Cette valeur est dans le même ordre de grandeur que celle obtenue par Zhao et al. ( $m=3,19$ ) [80].

## II.2.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### II.2.3.1. Visualisations de l'écoulement

Tout d'abord, avant le passage par le réacteur, l'octan-1-ol et l'eau déminéralisée circulent en boucle à grande vitesse à travers les bains thermostatés pour les thermostatier à 25°C. Ensuite, les phases circulent en boucle fermée à l'aide des vannes 3 et 4 (cf. Figure 32) avant d'alimenter le réacteur pour assurer la purge des tuyaux. Une fois l'air chassé des circuits, les phases aqueuse et organique sont injectées dans le réacteur, à des débits  $Q_{aq}$  et  $Q_{org}$  variés comme représenté dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Gammes de débits des phases pour les tests de visualisations de l'écoulement.

Maquette	$Q_{aq}$ (kg·h <sup>-1</sup> )	$Q_{org}$ (kg·h <sup>-1</sup> )
S2-3	1 à 4	0,5 à 4,5
S3-3	1 à 4	1 à 4
S4-3	1 à 15	1 à 10

Les débits n'ont pas pu être augmentés au-delà de ces valeurs en raison de défauts d'étanchéité des maquettes lorsque les pertes de charge deviennent trop importantes. Dans chaque test, la maquette est installée verticalement et éclairée par les faces avant et arrière. Les fluides circulent pendant un certain temps jusqu'à la visualisation d'un écoulement stable. Des vidéos et photos sont ensuite enregistrées, à une fréquence de caméra de 5400 images·s<sup>-1</sup>, pour chaque couple de débits.

### II.2.3.2. Expériences de caractérisation de transfert de matière

Pour réaliser les expériences de caractérisation de transfert de matière dans les maquettes de réacteur, il faut tout d'abord s'assurer du bon fonctionnement du système d'échantillonnage (extraction partielle et sélective de la phase organique) puis préparer les solutions aqueuse et organique qui seront injectées dans le réacteur afin de faire les mesures de concentrations.

#### i. Détermination du débit d'aspiration du pousse-seringue

Avant de réaliser les expériences de transfert de matière, il faut savoir à quel débit d'aspiration il faut régler le pousse-seringue pour réussir à n'extraire qu'une phase. Pour différents couples de débits des phases  $Q_{aq}$  et  $Q_{org}$  (kg·h<sup>-1</sup>) (eau saturée en octan-1-ol et octan-1-ol saturée en eau, cf. II.2.3.2 paragraphe ii), le débit d'aspiration a été varié entre 0,1 et 1 mL·min<sup>-1</sup>. Il a été trouvé que, généralement, le débit d'extraction optimal, pour les débits de phases dont le ratio  $q \leq 1$ , est égal à 0,5 mL·min<sup>-1</sup>, sauf dans le cas où le régime d'écoulement est dispersé. Dans ce cas, il faut diminuer le débit d'aspiration à 0,1 mL·min<sup>-1</sup> afin de pouvoir aspirer la phase organique uniquement. Cependant, quand le débit de la phase aqueuse devient plus grand que celui de la phase organique ( $q > 1$ ), il faut toujours régler le débit d'aspiration du pousse-seringue à 0,1 mL·min<sup>-1</sup>, sauf quand  $Q_{aq} \leq 2$  kg·h<sup>-1</sup>. Toutefois, cela ne signifie pas que l'extraction pour  $q > 1$  est toujours sélective avec un débit de 0,1 mL·min<sup>-1</sup>. Dans certaines conditions (où  $q \gg 1$ ), même en changeant la position du capillaire (le tirer plus vers le bas au lieu de l'insérer en

butée) et à  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , les deux phases sont extraites et les mesures n'ont pas pu être réalisées. Cependant, une diminution du débit d'aspiration en dessous de  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  n'est pas envisageable car cela induirait un temps de manipulation plus élevé et donc une consommation excessive de produits.

## ii. Préparation des solutions

La préparation des solutions se fait en deux étapes :

### Préparation des solutions saturées (avant l'ajout du soluté) :

Il est nécessaire de réaliser la saturation mutuelle des phases pour garantir que le transfert de matière caractérisé par la suite ne prenne en compte que le transfert du soluté et pas celui des fluides l'un dans l'autre. Pour cela, les fluides purs (eau et octan-1-ol) sont mélangés ensemble à iso-volume à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une nuit. Ensuite, le mélange est laissé au repos dans une ampoule à décanter pendant au moins trois heures. La séparation des phases permet d'obtenir des volumes d'eau saturée en octan-1-ol et d'octan-1-ol saturé en eau.

### Préparation de solutions aqueuses de Rhodamine B :

La RhB est dissoute dans de l'eau saturée en octan-1-ol pour avoir une concentration de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0,5\%$ ). Une balance OHAUS d'une précision de  $\pm 0,1 \text{ mg}$  est utilisée pour peser la masse nécessaire de RhB. Une solution tampon de phosphate (1 M), préparée avec du phosphate de potassium monobasique ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et de l'hydrogénophosphate de potassium ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), a été ajoutée à la solution aqueuse de RhB tout en mesurant son pH. Le volume de solution tampon nécessaire est celui qui fixe le pH à 7 (quelques gouttes pour 1L de solution aqueuse de RhB).

## iii. Réalisation des expériences

Les solutions aqueuse (eau saturée en octan-1-ol/RhB) et organique (octan-1-ol saturé en eau) sont thermostatées à  $25^\circ\text{C}$ . Chaque phase est redirigée dans le bidon d'entrée via les vannes 3 et 4 (cf. Figure 32) avant son alimentation dans le réacteur afin de s'assurer que seuls les fluides sont présents dans les circuits. Les fluides sont ensuite injectés dans le réacteur et circulent quelques secondes avant de mettre en marche le pousse-seringue. Le Tableau 17 décrit l'ensemble des expériences réalisées où les débits des phases aqueuse et organique,  $Q_{\text{aq}}$  et  $Q_{\text{org}}$ , et le rapport  $q$  entre les deux varient. Trois valeurs différentes de  $q$  ont été testées (0,5 ; 1 et 2).

Tableau 17 : Combinaisons de débits utilisées pour les expériences de caractérisation du transfert massique.

Maquettes	$Q_{aq}$ (kg·h <sup>-1</sup> )	$Q_{org}$ (kg·h <sup>-1</sup> )	q
S2-2	1	2	0,5
	1,5	3	
	2	4	
	1	1	1
	2	2	
	3	3	
	1	0,5	2
	2	1	
	3	1,5	
S3-3	1	2	0,5
	1,5	3	
	2	4	
	1	1	1
	2	2	
	3	3	
	2	1	2
	3	1,5	
	4	2	
S4-3	1	2	0,5
	1,25	2,5	
	1,5	3	
	2	4	1
	1,6	1,6	
	2	2	
	3	3	2
	2	1	
	2,5	1,25	
3	1,5		

Le débit d'extraction du pousse-seringue est ajusté selon chaque couple de débit et le pousse-seringue est ensuite mis en route. Des échantillons de 3 mL de la phase organique sont prélevés à l'aide de la seringue. Le pousse-seringue est arrêté, la seringue est démontée et remplacée par une nouvelle pour aspirer un deuxième échantillon pour le même couple de débits. Le pousse-seringue est à nouveau mis

en route. Pendant que le deuxième échantillonnage est en train de s'effectuer, un échantillon à blanc constitué d'octan-1-ol saturé en eau est mis dans une cuve en quartz (STARNA SCIENTIFIC spectrophotometer cells & certified reference materials, type 9/Q/10, trajet optique 10 mm, volume 1,4 mL) afin d'être analysé dans le spectrophotomètre UV-Vis pour établir une ligne de base (référence). Ensuite, la même cuve est utilisée pour analyser environ 1 mL du premier échantillon aspiré par la première seringue. Chaque échantillon a été analysé 3 fois (le blanc est fait avant chaque mesure).

Ce protocole a été répété pour 9 à 10 combinaisons de débits différentes pour chacune des 3 maquettes de réacteur (S2-2, S3-3 et S4-3).

#### II.2.4. METHODE DE CALCUL DU $K_LA$

La concentration de RhB mesurée dans la phase organique est utilisée pour calculer le coefficient de transfert de matière global  $k_{L,a}$  selon le modèle suivant. La RhB transfère de la phase aqueuse vers la phase organique et donc le flux de transfert du soluté peut s'écrire :

$$J = k_L \cdot (c_{org}^{eq} - c_{org}) \quad (32)$$

Où  $J$  est la densité de flux de la RhB ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $c_{org}$  la concentration en soluté dans la phase organique, loin de l'interface ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $c_{org}^{eq}$  la concentration en soluté dans la phase organique, à l'équilibre avec la phase aqueuse ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $k_L$  le coefficient de transfert de matière global dans la phase organique ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Le flux de transfert  $F$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est défini d'après la densité de flux  $J$  comme suit :

$$F = J \cdot S_{éch} \quad (33)$$

Où  $S_{éch}$  ( $\text{m}^2$ ) est la surface d'échange entre les deux liquides. Cette dernière est exprimée en fonction de l'aire interfaciale «  $a$  » ( $\text{m}^{-1}$ ) et le volume total du réacteur  $V_R$  ( $\text{m}^3$ ) :

$$S_{éch} = a \cdot V_R \quad (34)$$



Par conséquent, le flux de transfert  $F$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) s'écrit :

$$F = k_L a \cdot (c_{\text{org}}^{\text{eq}} - c_{\text{org}}) \cdot V_R \quad (35)$$

Ainsi donc, le bilan de matière dans la phase organique sur un élément de longueur ( $m$ )  $dz$  (cf. Figure 37) peut s'écrire comme suit :

$$c_{\text{org},z+dz} \cdot Q_{\text{org},z+dz} = c_{\text{org},z} \cdot Q_{\text{org},z} + dF \quad (36)$$

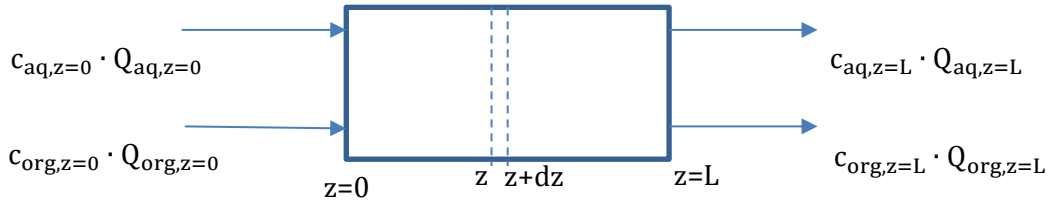


Figure 37 : Schéma du canal du réacteur (représenté par un bloc) montrant l'élément de longueur  $dz$  pour effectuer le bilan massique.

$$dF = k_L a \cdot (c_{\text{org},z}^{\text{eq}} - c_{\text{org},z}) \cdot dV_R \quad (37)$$

$$dV_R = S_p \cdot dz \quad (38)$$

Où  $S_p$  ( $\text{m}^2$ ) est la section carrée du canal réactionnel.

Par conséquent, nous obtenons :

$$c_{\text{org},z+dz} \cdot Q_{\text{org},z+dz} = c_{\text{org},z} \cdot Q_{\text{org},z} + k_L a \cdot (c_{\text{org},z}^{\text{eq}} - c_{\text{org},z}) \cdot S_p \cdot dz \quad (39)$$

$c_{\text{org},z}^{\text{eq}}$  est la concentration en soluté dans la phase organique à l'équilibre avec la concentration en soluté dans la phase aqueuse loin de l'interface  $c_{\text{aq},z}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et donc peut être remplacé par :

$$c_{\text{org},z}^{\text{eq}} = m \cdot c_{\text{aq},z} \quad (40)$$

Où «  $m$  » le coefficient de partage.

Alors en réarrangeant l'équation (39) et en supposant que le débit volumique des phases est constant tout le long du canal, nous obtenons :

$$\frac{dc_{org}}{dz} = \frac{k_L a \cdot S_p}{Q_{org}} \cdot (m \cdot c_{aq,z} - c_{org,z}) \quad (41)$$

Pour pouvoir intégrer l'équation ci-dessus, une expression est nécessaire pour  $c_{aq,z}$  en fonction de  $c_{org,z}$  et donc un bilan massique pour la RhB est fait :

$$Q_{org} \cdot c_{org,z=0} + Q_{aq} \cdot c_{aq,z=0} = Q_{org} \cdot c_{org,z} + Q_{aq} \cdot c_{aq,z} \quad (42)$$

Par conséquent, comme  $c_{org,z=0}=0$  dans les expériences, la concentration de RhB dans la phase aqueuse  $c_{aq,z}$  est obtenue d'après :

$$c_{aq,z} = c_{aq,z=0} - \frac{Q_{org}}{Q_{aq}} \cdot c_{org,z} \quad (43)$$

En substituant  $c_{aq,z}$  dans l'équation (41) et en intégrant cette dernière entre 0 et L (soit de l'entrée de la deuxième phase jusqu'au piquage de sortie), le coefficient volumétrique global de transfert de matière  $k_L a$  peut être calculé, à partir de la concentration de RhB dans la phase organique mesurée expérimentalement  $c_{org,z=L}$ , comme suit :

$$k_L a = - \frac{Q_{org}}{\left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot S_p \cdot L} \cdot \ln\left(1 - \frac{1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}}{m \cdot c_{aq,z=0}} \cdot c_{org,z=L}\right) \quad (44)$$

L'erreur expérimentale sur le  $k_L a$  (aux alentours de 15% pour tous les points de mesure, cf. Annexe 1) est estimée à partir des incertitudes sur :

- Les débits de chaque phase ;
- La concentration initiale de RhB dans l'eau saturée en octan-1-ol (incertitude de la balance et des verreries) ;
- Le coefficient de partage  $m$  ;

- La mesure de concentration de RhB dans la phase organique par la technique de spectrométrie (incertitude du spectrophotomètre et erreur de la loi établie).

### II.3. SYNTHÈSE

Ce chapitre fait la synthèse des matériels et méthodes utilisés pendant le travail expérimental de ce doctorat qui est divisé en deux parties. La première consiste à visualiser l'écoulement diphasique liquide-liquide au sein du milli-canal en zigzag afin d'en déduire une cartographie d'écoulement. Celle-ci aidera à analyser les résultats de la deuxième partie du travail expérimental : la caractérisation du transfert de matière.

Pour ce faire, des maquettes de réacteurs ont été construites avec des canaux en zigzag de dimensions croissantes afin de traiter l'aspect extrapolation. Plusieurs problèmes concernant la rigidité et l'étanchéité des maquettes ont été rencontrés. Cependant, après plusieurs essais de fabrication, nous avons réussi à avoir des maquettes rigides et étanches (jusqu'à un certain débit d'entrée). Ces maquettes sont formées de plusieurs plaques (en polycarbonate, en Téflon et en aluminium), où le canal est transparent sur toute l'épaisseur des maquettes. Cela est important afin de permettre un éclairage et un rétro-éclairage du canal, dans le but d'obtenir des photos d'écoulement satisfaisantes et exploitables.

Ces maquettes de réacteurs sont au cœur de l'installation expérimentale qui a été dimensionnée à partir du choix du système de fluides (eau/rhodamine B/octan-1-ol).

Avant l'ajout du soluté (la rhodamine B) dans la phase aqueuse, des visualisations de l'écoulement liquide-liquide (eau/octan-1-ol) dans le canal des trois maquettes, ont été réalisées à l'aide d'une caméra rapide et cela en faisant varier les débits des deux phases liquides.

Pour les expériences de caractérisation du transfert de matière, la rhodamine B est dissoute dans la phase aqueuse. Dans le réacteur, cette solution aqueuse de rhodamine B est mélangée à la phase organique. Le soluté transfère de la phase aqueuse vers la phase organique grâce au gradient de concentration. Le débit total des phases a été varié entre 1,5 et 6 kg·h<sup>-1</sup> et le ratio des débits entre 0,5 et 2. A la sortie du réacteur, un système de séparation, basé sur le principe de mouillabilité des liquides par rapport à un matériau solide donné, est installé. Il permet

d'effectuer l'extraction sélective de la phase organique, dans le but d'analyser cet échantillon par spectrométrie UV-Visible. La mesure d'absorbance qui en résulte permet d'obtenir la concentration du soluté dans la phase organique à la sortie du réacteur à partir d'une loi pré-établie (étalonnage du spectrophotomètre). Connaissant la concentration du soluté en entrée et en sortie du réacteur, nous déterminons le flux transféré, qui nous permettra de calculer le coefficient de transfert de matière selon un modèle de calcul décrit à la fin du chapitre.

Les résultats issus de ce travail expérimental en termes de coefficient de transfert de matière liquide-liquide et de régimes d'écoulement seront présentés dans le chapitre suivant.



---

### **III. RESULTATS EXPERIMENTAUX**

---

Dans le chapitre II, les dispositifs et les protocoles expérimentaux, pour les expériences de visualisation de l'écoulement diphasique liquide-liquide et de caractérisation du transfert de matière dans le réacteur DeanHex, ont été détaillés. Les résultats issus de ces expériences, pour chaque maquette de réacteur testée, et leur exploitation font l'objet de ce chapitre. L'aspect extrapolation est également traité. Nous exposons, en premier, les régimes d'écoulement diphasique observés à l'intérieur des canaux millimétriques. Les cartographies qui en sont déduites, sont établies et présentées en fonction de différents paramètres et nombres adimensionnels. Ensuite, les valeurs du coefficient global de transfert de matière calculées d'après les concentrations mesurées expérimentalement sont interprétées pour les trois canaux de dimensions croissantes. Enfin, des corrélations du nombre de Sherwood estimé à partir du coefficient global de transfert de matière liquide-liquide et faisant intervenir la taille des canaux, pour l'extrapolation, sont proposées en fonction du régime d'écoulement identifié. La notion de glissement entre les phases liquides est enfin abordée et, pour le quantifier, nous proposons un modèle de glissement.

### III.1. CARTOGRAPHIES D'ÉCOULEMENT

La distribution des phases joue un rôle essentiel dans l'hydrodynamique et les transferts des écoulements diphasiques. Pour cela, une cartographie d'écoulement est généralement employée pour prédire la structure de l'écoulement dans des conditions opératoires données.

Pour l'échangeur/réacteur « DeanHex », le système de liquides immiscibles « eau/octan-1-ol » est utilisé dans les expériences afin de visualiser les régimes d'écoulement en fonction des conditions d'entrée. L'influence des débits de chaque phase sur l'écoulement a été étudiée. Le Tableau 16 décrit les conditions opératoires des expériences menées pour l'étude de la cartographie. Différents régimes d'écoulement ont été identifiés et sont présentés ci-dessous.

Il est à noter que comme les matériaux du canal sont hydrophobes, la phase organique constitue la phase continue de l'écoulement dans toutes les expériences. De plus, la phase aqueuse apparaît dans les visualisations au moment de son injection au cinquième virage après l'entrée principale de la phase organique, ce qui permet de la suivre tout le long du canal et de confirmer qu'elle constitue la phase dispersée.

### III.1.1. REGIMES OBSERVES

Quatre régimes d'écoulements ont été observés dans les canaux de diamètre croissant (2, 3 et 4 mm) : annulaire/bouchons, annulaire, annulaire/dispersé et agité (émulsion) et sont illustrés dans la Figure 38.

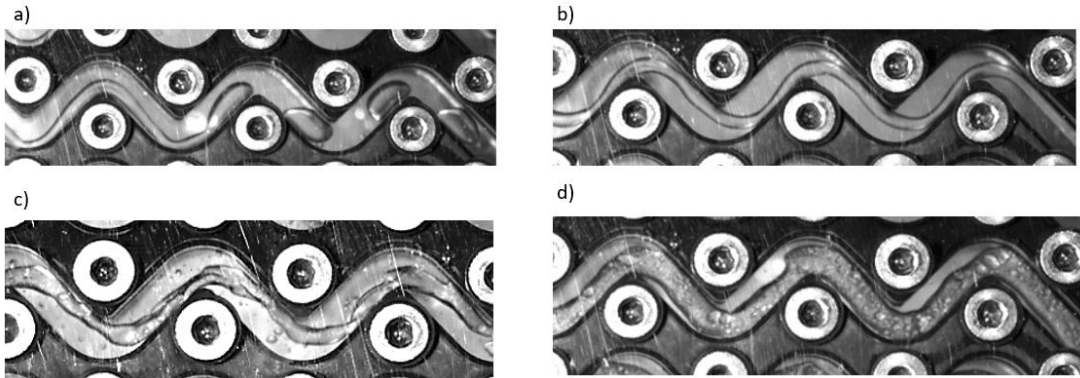


Figure 38 : Régimes d'écoulement observés : a) annulaire/bouchons, b) annulaire, c) annulaire/dispersé et d) agité .

- a) L'écoulement est « annulaire/bouchons » lorsque la phase aqueuse circule sous forme d'un fillet au sein de la phase organique et au bout d'un certain nombre de coudes, ce fillet commence à se dissocier en plusieurs bouchons (cf. Figure 38a). Ces derniers occupent presque toute la section du canal. Ils sont entourés d'un film fin de phase continue au voisinage de la paroi.
- b) L'écoulement est « annulaire » lorsque la phase dispersée circule au centre de la phase continue sous forme de fillet. Le fillet est ainsi entouré par un anneau de phase continue qui mouille la paroi du canal (cf. Figure 38b).
- c) L'écoulement est « annulaire/dispersé » lorsqu'il y a des gouttes de la phase aqueuse qui apparaissent avec le fillet de la phase aqueuse entouré par la phase organique (cf. Figure 38c) et/ou des gouttes de la phase organique qui circulent dans le fillet de phase aqueuse. Le diamètre des gouttes est inférieur à celui du canal.
- d) L'écoulement est « agité » lorsque qu'une sorte d'émulsion est observée (cf. Figure 38d).

Il est à noter que les visualisations d'écoulement réalisées sont des photos 2D de l'écoulement capturées à partir de vidéos haute résolution. Cela rend difficile, en général, la distinction entre un écoulement stratifié (où les phases circulent parallèlement) et un écoulement annulaire (où la phase continue forme un anneau autour de la phase dispersée) surtout en présence de coudes. En effet, à la sortie de ces coudes, le fillet de la phase dispersée décolle. Par conséquent, il est parfois entouré d'un film de phase continue et parfois en contact direct avec la paroi du canal dans une même photo. Dans certains cas, en revanche, le suivi, à partir des



enregistrements vidéos, de la trajectoire d'une goutte qui vient circuler autour du filet, permet de s'assurer que l'écoulement est annulaire.

### III.1.2. CARTOGRAPHIE D'ÉCOULEMENT EN FONCTION DES VITESSES SUPERFICIELLES DES PHASES

Les vitesses superficielles des phases aqueuse  $u_{aq,in}$  et organique  $u_{org,in}$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) sont définies par le rapport du débit d'entrée de la phase sur la section totale du canal. Ces vitesses sont généralement utilisées pour établir des cartographies d'écoulement diphasique [100]–[102]. Dans ce travail, ces vitesses varient entre 0,02 et 0,3  $m \cdot s^{-1}$  pour la phase aqueuse et entre 0,02 et 0,4  $m \cdot s^{-1}$  pour la phase organique. La cartographie de l'écoulement en fonction de ces vitesses dans les trois maquettes de réacteur est présentée dans la Figure 39.

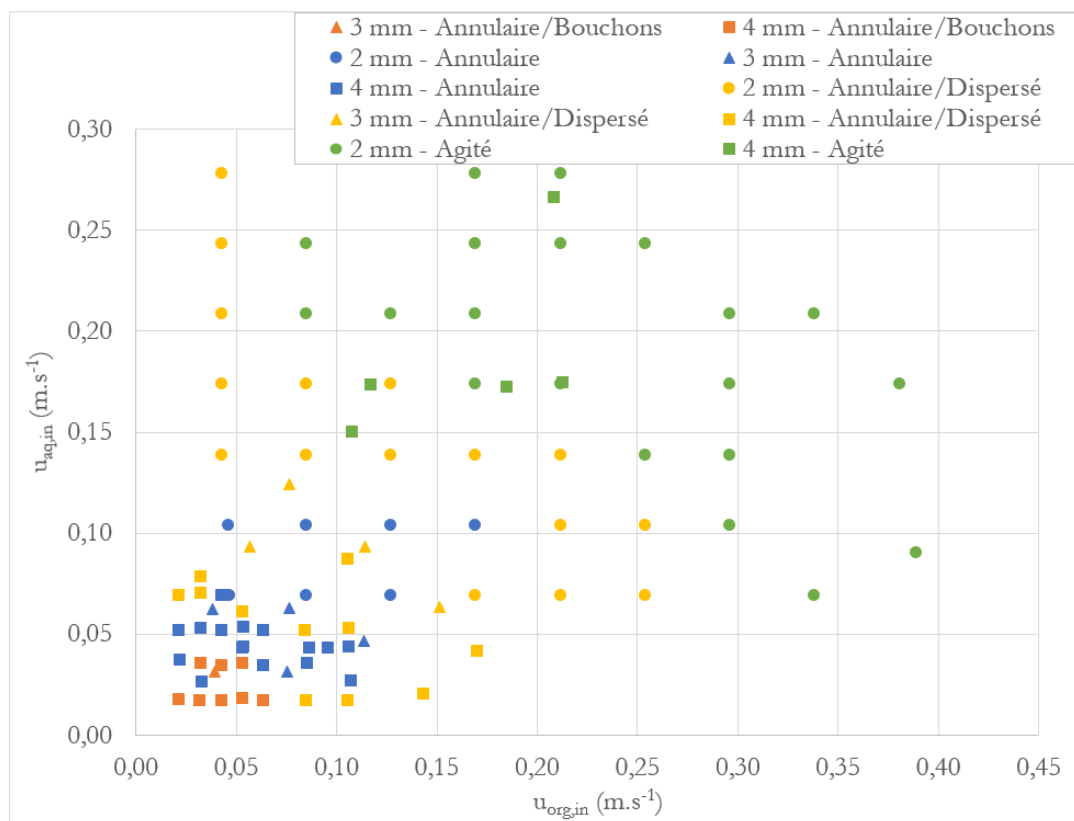


Figure 39 : Cartographie d'écoulement en fonction des vitesses superficielles des phases.

L'écoulement « annulaire/bouchons » n'est observé que dans les canaux de diamètre 3 et 4 mm pour les faibles vitesses superficielles des phases :  $u_{aq,in} < 0,045 m \cdot s^{-1}$  et  $u_{org,in} < 0,070 m \cdot s^{-1}$ . Ces vitesses ne sont pas atteintes dans les expériences réalisées pour le canal de diamètre 2 mm car hors de la gamme des

pompes. Pour ce type d'écoulement, la force d'inertie provenant de la phase dispersée ne suffit pas pour stabiliser le filet en présence de coudes. Les effets de ces coudes sur l'écoulement, ainsi que l'inertie de la phase organique, induisent la décomposition du filet en bouchons. La tension interfaciale devient suffisante et stabilise les bouchons. En outre, la déstabilisation du filet est observée plus rapidement quand la vitesse superficielle de la phase continue augmente. Cela est illustré dans la Figure 40.

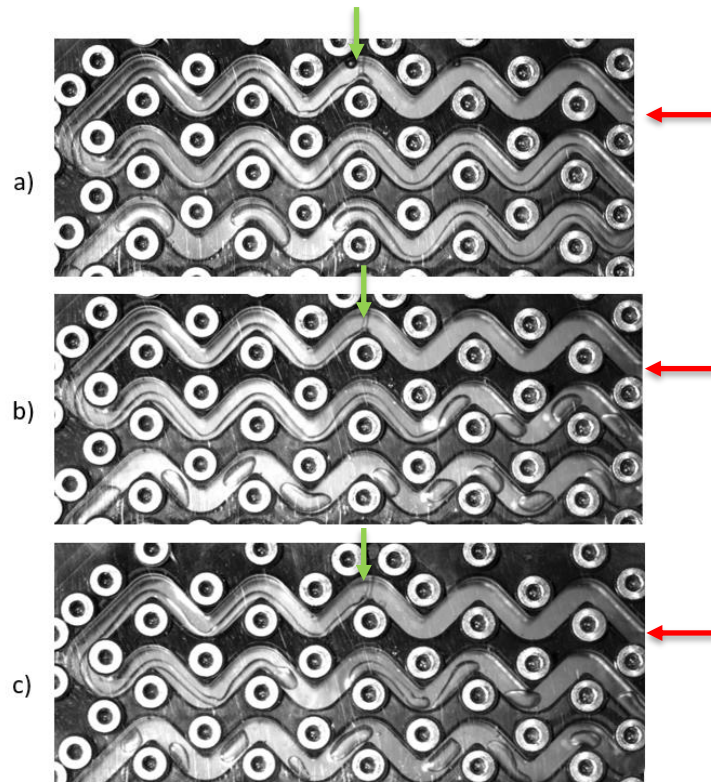


Figure 40 : Photos de l'écoulement dans le canal de diamètre 4 mm pour : a)  $u_{aq,in}=0,018 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,021 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , b)  $u_{aq,in}=0,018 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,032 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , c)  $u_{aq,in}=0,018 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,042 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (flèche rouge : entrée de la phase organique, flèche verte : entrée de la phase aqueuse).

Dans la Figure 40a, les vitesses superficielles des phases aqueuse et organique sont respectivement égales à  $0,018 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $0,021 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (le ratio des débits massiques aqueux sur organique,  $q$ , vaut 1). Dans les Figure 40b et 40c,  $q=2/3$  et  $q=1/2$  respectivement, la vitesse superficielle de la phase continue est augmentée en maintenant la vitesse superficielle de la phase aqueuse constante. Par conséquent, nous remarquons que le filet de phase aqueuse devient de plus en plus fin et se rompt plus rapidement avec formation de bouchons. Le nombre de coudes traversés avant la rupture du filet en bouchons diminue avec l'augmentation de la vitesse de la phase continue.

Pour des vitesses superficielles de phases plus élevées ( $0,045 < u_{aq,in} < 0,100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $0,070 < u_{org,in} < 0,150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), l'écoulement reste complètement annulaire (au moins sur les trois rangées de visualisation). Dans une telle situation, la force de tension interfaciale ne joue pas un rôle important et l'hydrodynamique de l'écoulement est contrôlée par les forces d'inertie de chaque phase. L'effet inertiel de la phase dispersée, qui constitue le filet fluide, permet de le stabiliser sans que l'effet inertiel de la phase continue ne puisse le rompre. La Figure 41 illustre ce type d'écoulement dans le canal de diamètre 4 mm.

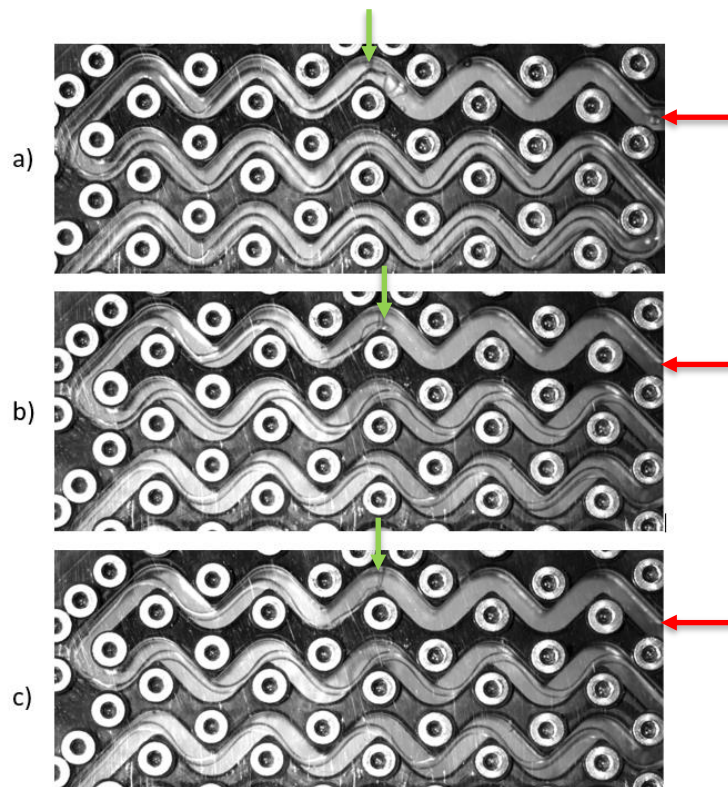


Figure 41 : Photos de l'écoulement dans le canal de diamètre 4 mm pour des débits : a)  $u_{aq,in}=0,035 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,022 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , b)  $u_{aq,in}=0,035 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,063 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , c)  $u_{aq,in}=0,035 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,085 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (flèche rouge : entrée de la phase organique, flèche verte : entrée de la phase aqueuse).

Pour une vitesse superficielle constante de phase dispersée, la vitesse superficielle de la phase continue est multipliée par 4 entre la Figure 41a et Figure 41c ( $q$  passe de 2 à  $\frac{1}{2}$ ). Nous remarquons que le diamètre du filet diminue avec l'augmentation de la vitesse superficielle de la phase continue. En augmentant davantage le débit de la phase continue, le filet de la phase aqueuse risque d'être déstabilisé. La force d'inertie de la phase dispersée ne suffira plus et sera dépassée par les forces d'inertie et de cisaillement de la phase continue. Des gouttes de phase aqueuse peuvent être générées/arrachées et l'écoulement serait alors de type annulaire/dispersé.

L'interface entre les deux liquides est lisse dans la Figure 41. Cependant, dans certains cas et selon les vitesses des deux phases, elle devient plus ou moins ondulée, comme illustré par la Figure 42.

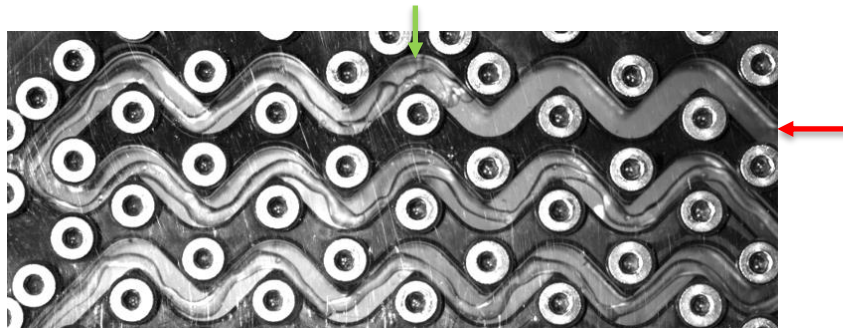


Figure 42 : Ecoulement annulaire avec interface ondulée (canal de diamètre 4 mm,  $q=3/2$ ,  $u_{aq,in}=0,052 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,042 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (flèche rouge : entrée de la phase organique, flèche verte : entrée de la phase aqueuse).

En augmentant davantage les débits d'entrée des phases, des gouttes commencent à apparaître dans le canal. L'écoulement annulaire/dispersé est alors observé à des vitesses superficielles de phases comprises entre  $0,100 < u_{aq,in} < 0,200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $0,150 < u_{org,in} < 0,260 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans certains cas, les débits des phases sont les mêmes ( $q=1$ ) et donc les contraintes de cisaillement induites par le débit de la phase organique sur l'interface sont suffisantes pour générer des gouttes d'eau (l'octan-1-ol est 7 fois plus visqueux que l'eau). Le nombre de gouttes augmente avec les vitesses des phases. En effet, lorsque  $u_{org,in} > u_{aq,in}$  ( $q < 1$ ), l'inertie de la phase continue va permettre d'arracher des gouttes de la phase dispersée et donc de déformer l'interface. En augmentant de plus en plus le débit de la phase continue par rapport à celui de la phase dispersée ( $q \ll 1$ ), l'interface est de plus en plus déstabilisée ; le filet de la phase dispersée est de plus en plus fin et au bout de quelques coudes, il est rompu en de fines gouttes (cf. Figure 43).

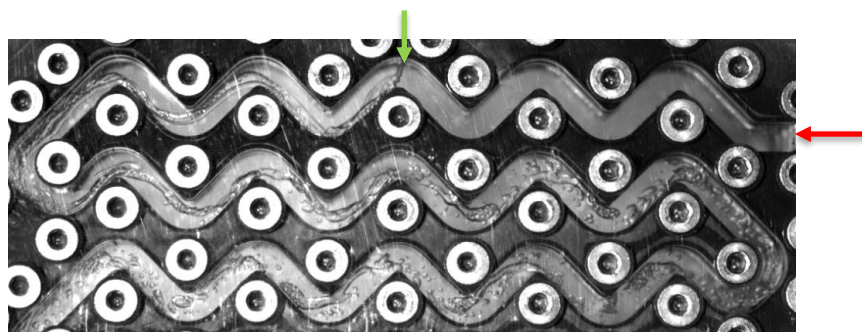


Figure 43 : Ecoulement annulaire/dispersé (canal de diamètre 4 mm,  $q=0,3$  ;  $u_{aq,in}=0,042 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,170 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (flèche rouge : entrée de la phase organique, flèche verte : entrée de la phase aqueuse).

Pour  $q > 1$ , à l'entrée de la phase dispersée, au moment de la jonction des deux phases, l'inertie de la phase dispersée va lui permettre d'arracher des gouttes de la phase continue qui vont circuler à l'intérieur du filet de la phase aqueuse.

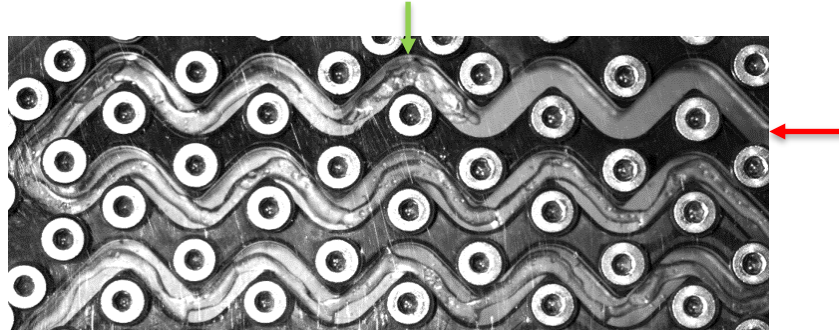


Figure 44 : Ecoulement annulaire/dispersé (canal de diamètre 4 mm,  $q=3$  ;  $u_{aq,in}=0,079 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,032 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (flèche rouge : entrée de la phase organique, flèche verte : entrée de la phase aqueuse).

Au-delà des valeurs de vitesses superficielles de l'écoulement annulaire/dispersé ( $u_{aq,in} > 0,200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in} > 0,260 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), l'écoulement agité est observé. Dans ce cas, le débit total des phases est supérieur à  $5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $10 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  dans les canaux de diamètres respectifs de 2 mm et 4 mm. Le débit n'a pas été suffisamment augmenté dans le canal de diamètre 3 mm pour observer un tel type d'écoulement. La dispersion des phases devient plus importante et l'écoulement ressemble à une émulsion (cf. Figure 45a). A un débit total encore plus élevé ( $14 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  par exemple pour la Figure 45b), la structure de l'écoulement n'est parfois plus visible.

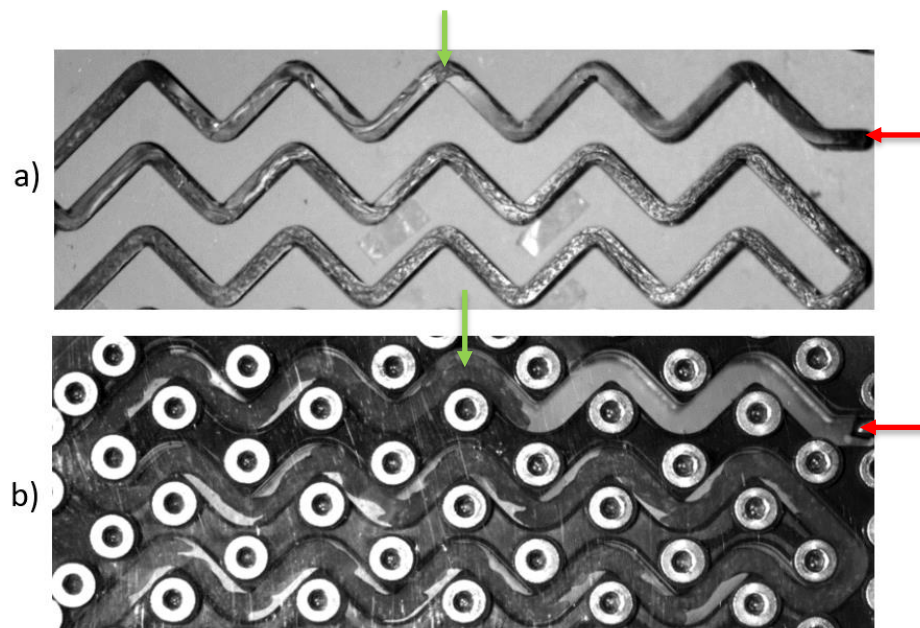


Figure 45 : Ecoulement agité : a) canal de diamètre 2 mm,  $q=0,6$  ;  $u_{aq,in}=0,139 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,296 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ; b) canal de diamètre 4 mm,  $q=1,7$  ;  $u_{aq,in}=0,150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $u_{org,in}=0,108 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (flèche rouge : entrée de la phase organique, flèche verte : entrée de la phase aqueuse).

*En conclusion, quatre types de régimes d'écoulement sont observés dans les milli-canaux en zigzag. La cartographie d'écoulement présentée dans la Figure 39 est tracée en fonction des vitesses superficielles des phases dans les réacteurs ayant des diamètres de canaux croissants (2, 3 et 4 mm). Les vitesses superficielles sont liées au débit total des phases, au ratio de ces débits et à la section du canal qui sont des paramètres importants dont dépend le régime d'écoulement.*

### III.1.3. CARTOGRAPHIE D'ÉCOULEMENT EN FONCTION DE NOMBRES ADIMENSIONNELS

Le régime d'écoulement dépend du débit total des phases, du ratio de débits et de la section du canal mais également d'autres paramètres tels que les propriétés des fluides, le matériau du canal et donc la mouillabilité des fluides par rapport aux parois du canal [71]. Par conséquent, plusieurs forces agissent sur l'écoulement (visqueuses, d'inertie et de tension interfaciale) qui peuvent être comparées par le calcul de nombres adimensionnels. Ainsi donc, nous présentons dans ce paragraphe la cartographie d'écoulement établie en fonction de différents nombres adimensionnels.

Les forces de chaque phase telles que les forces visqueuses, l'inertie et la tension interfaciale sont présentées par les nombres adimensionnels suivants : le nombre capillaire  $Ca$  (eq. (24)), le nombre de Reynolds  $Re$  (eq.(25)), le nombre de Weber  $We$  (eq. (26)) et le nombre d'Ohnesorge  $Oh$  (eq. (27)).

Le nombre de Weber,  $We$ , de l'équation (26) traduit le ratio entre la force d'inertie de la phase et la tension interfaciale du système. Zhao et al. [78] et Yagodnitsyna et al. [104] ont utilisé ce paramètre pour établir la cartographie des écoulements de différents systèmes liquide-liquide ( $We$  de la phase dispersée en fonction du  $We$  de la phase continue). Cependant, les forces visqueuses ne sont pas prises en compte dans ce nombre adimensionnel. Elles sont par contre présentes dans :

- Le nombre de Reynolds,  $Re$ , (25) qui représente le ratio entre les forces d'inertie et les forces visqueuses de la phase ;
- Le nombre capillaire,  $Ca$ , (24) qui traduit le ratio entre les forces visqueuses de la phase et la tension interfaciale ;
- Le nombre d'Ohnesorge,  $Oh$ , (27) qui compare les forces visqueuses de la phase aux forces d'inertie de la phase et à la tension interfaciale.

Dans la littérature, plusieurs combinaisons et termes composés de nombres adimensionnels ont été proposées pour faire apparaître l'ensemble des forces

agissant dans l'écoulement :  $Ca_i$  et  $Re_i$  [87], [106]–[108],  $Ca_i$  et  $We_i$  [106],  $Re_i$  et  $We_i$  [106], [109],  $Ca_i$  et  $Oh_i$  [106] et  $We_i$  et  $Oh_i$  [100], [104], [106], [110].

La plupart de ces études ont été menées sur des micro-canaux droits. Peu de travaux ont été consacrés aux micro-/milli-canaux ondulés [108], [110], [127], [128]. En présence de coudes dans le canal, une force agissant sur l'écoulement s'ajoute à celles citées ci-dessus : la force centrifuge. Cette dernière génère des tourbillons (vortex de Dean [25]) qui produisent une recirculation tridimensionnelle dans le canal ondulé dans le cas d'un écoulement diphasique. Le nombre de Dean prend en compte ces tourbillons générés dans le canal ondulé. Anxionnaz et al. [30] ont trouvé que c'est le nombre de Dean interne,  $Dei$ , évalué à partir du rayon de courbure interne  $R_{ci}$  (m) qui pilote l'écoulement dans le canal ondulé (cf. Figure 46). Ce nombre de Dean interne de la phase  $i$  est calculé comme suit :

$$Dei_i = \frac{\rho_i \cdot u_{i,in} \cdot d_h}{\mu_i} \cdot \sqrt{\frac{d_h}{R_{ci}}} \quad (45)$$

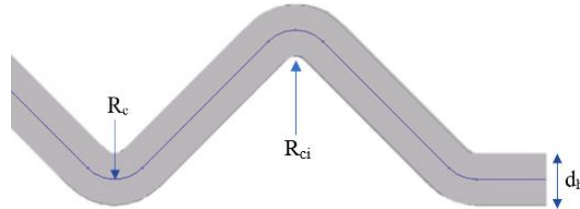


Figure 46 : Schéma du canal ondulé de section carrée.

Par conséquent, afin de représenter au mieux la cartographie des écoulements dans les trois milli-canaux en zigzag du DeanHex, nous avons voulu tenir compte de tous les facteurs susceptibles de jouer sur la structure de l'écoulement. Ainsi donc, en s'inspirant des travaux de la littérature et en prenant en compte la particularité des vortex de Dean dans les canaux ondulés, la cartographie d'écoulement suivante est proposée : en ordonnée, un paramètre lié à l'effet inertiel de la phase dispersée «  $We_{aq}$  » ( $We$  côté phase dispersée) et en abscisse, un paramètre lié à l'effet inertiel de la phase continue «  $Dei_{org}$  » ( $Dei$  côté phase continue). Nous obtenons ainsi la cartographie illustrée dans la Figure 47.

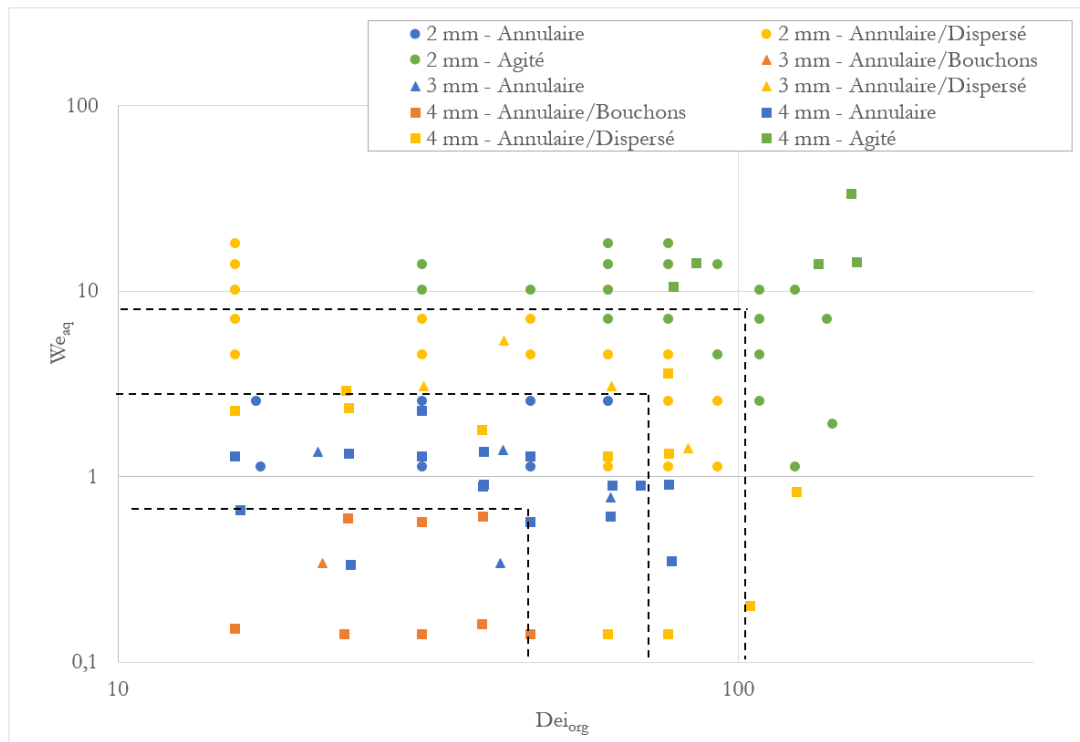


Figure 47 : Cartographie d'écoulement pour les canaux en zigzag en fonction de  $We$  et  $Dei$ .

Dans la cartographie proposée ci-dessus les limites des régimes d'écoulement sont assez nettes et sont représentées de manière approximative par les lignes noires pointillées identifiées comme suit :

- Ecoulement annulaire/bouchons pour  $We_{aq} < 0,7$  et  $Dei_{org} < 45$  ;
- Ecoulement annulaire pour  $0,7 < We_{aq} < 2,6$  et  $Dei_{org} < 45$  et pour  $We_{aq} < 2,6$  et  $45 < Dei_{org} < 72$  ;
- Ecoulement annulaire/dispersé pour  $2,6 < We_{aq} < 8$  et  $Dei_{org} < 72$  et pour  $We_{aq} < 8$  et  $72 < Dei_{org} < 105$  ;
- Ecoulement agité pour  $We_{aq} > 8$  et  $Dei_{org} < 105$  et pour  $Dei_{org} > 105$  quel que soit le  $We_{aq}$ .

Il est à noter que parmi les travaux réalisés sur des canaux ondulés, il n'y a que Wu et al. [110] qui ont défini un nouveau nombre adimensionnel «  $Ce$  » qui représente le ratio entre la force centrifuge et la tension interfaciale. Cependant, ils l'ont utilisé pour comparer les ordres de grandeur des différents nombres adimensionnels mais pas pour établir une cartographie d'écoulement.

$$Ce_i = \frac{\rho_i \cdot u_M^2 \cdot d_h^2}{R_c \cdot \gamma} \quad (46)$$



Où  $R_c$  (m) est le rayon de courbure de la ligne centrale du canal (cf. Figure 46) et  $u_M$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) est la vitesse moyenne qui est égale au rapport du débit volumique total des phases sur la section totale du canal.

La Figure 48 représente la cartographie en fonction du  $We$  de la phase dispersée et du  $Ce$  de la phase continue.

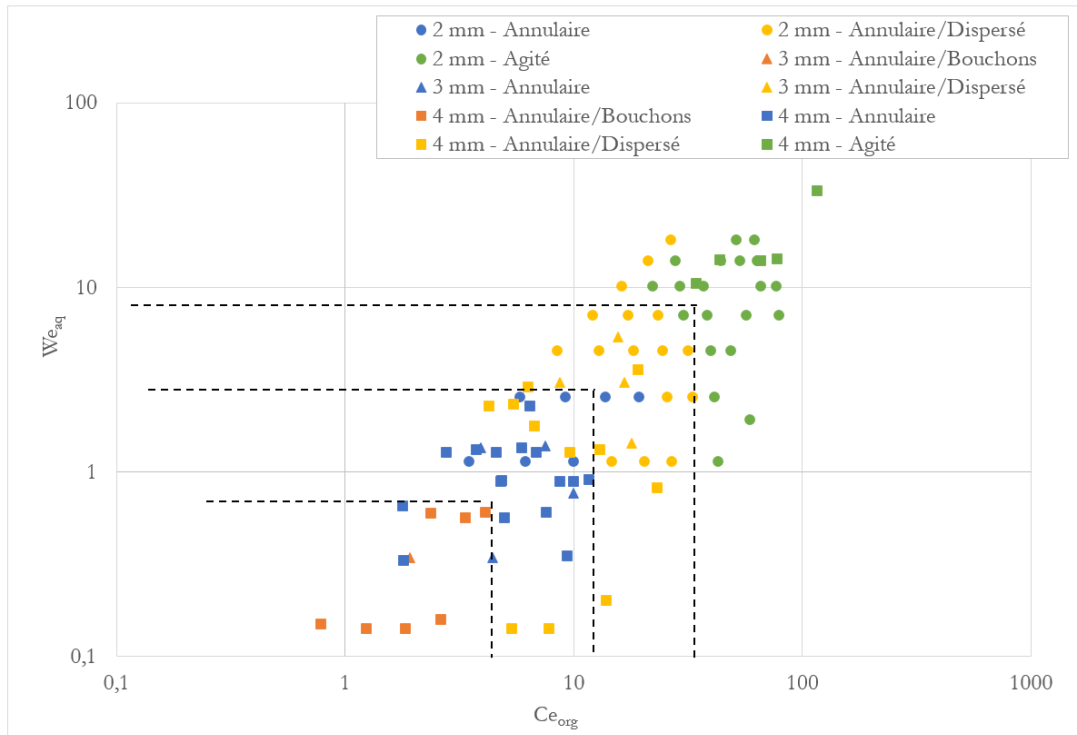


Figure 48 : Cartographie d'écoulement pour les canaux zigzag en fonction de  $Ce$  et  $We$ .

Les lignes noires pointillées représentent les lignes approximatives de transition d'un régime à un autre. En comparant la Figure 48 à la Figure 47, nous remarquons que le nombre «  $Ce$  » n'apporte pas plus que le nombre de Dean interne à la cartographie en termes d'identification des régimes d'écoulements. Le nombre de Dean interne réussit alors à bien représenter les effets de la force centrifuge.

Yagodnitsyna et al.[104] ont trouvé qu'en se basant uniquement sur le nombre de Weber, la cartographie d'écoulement ne correspond pas aux résultats des différents systèmes liquide-liquide testés. En effet, les forces visqueuses ne sont pas prises en compte par ce nombre adimensionnel. Par conséquent, les auteurs ont effectué une analyse adimensionnelle des variables physiques affectant le régime d'écoulement (le diamètre du canal, les propriétés et la vitesse du fluide) afin de trouver le paramètre qui représente le mieux les résultats obtenus. Ils ont ainsi proposé un paramètre adimensionnel défini en multipliant le nombre de Weber par le nombre

d'Ohnesorge ( $We \cdot Oh$ ). Ce nouveau paramètre a permis d'établir une cartographie d'écoulement qui correspond bien à l'ensemble des systèmes liquide-liquide étudiés en micro-canal droit dans leurs travaux. Cette cartographie est illustrée dans la Figure 49a où «  $We \cdot Oh$  » côté phase dispersée est tracé en fonction de «  $We \cdot Oh$  » côté phase continue. Par conséquent, une cartographie universelle pour les micro-canaux avec jonction en T a été proposée (cf. Figure 49b) et validée avec les expériences de Zhao et al.[111].

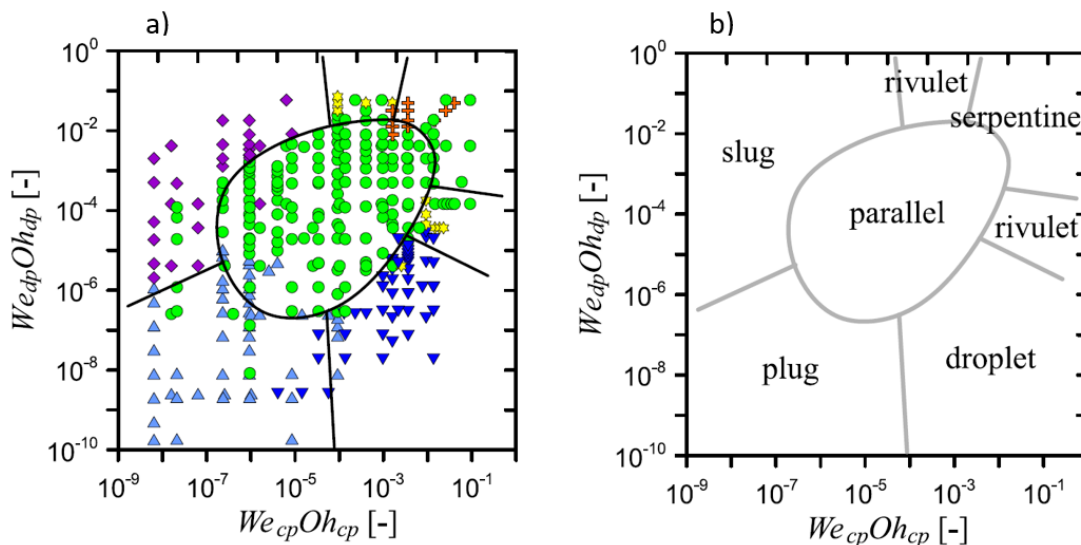


Figure 49 : a) Cartographie des écoulements dans le travail de Yagodnitsyna et al.[104] (triangles pour l'écoulement bouchons (plug), diamants pour l'écoulement 'slug', cercles pour l'écoulement parallèle, triangles inversés pour l'écoulement en gouttes, étoiles pour l'écoulement 'rivulet' et croix pour l'écoulement 'serpentine') ; b) cartographie universelle pour les micro-canaux avec jonction en T.

Récemment, plusieurs chercheurs ont utilisé ce même paramètre pour présenter leurs résultats et les comparer à cette cartographie [100], [105], [110], [112]. Par conséquent, la cartographie d'écoulement dans les trois milli-canaux en zigzag a été également établie selon ces paramètres et comparée à celle de Yagodnitsyna et al.[104]. La Figure 50 illustre les résultats.

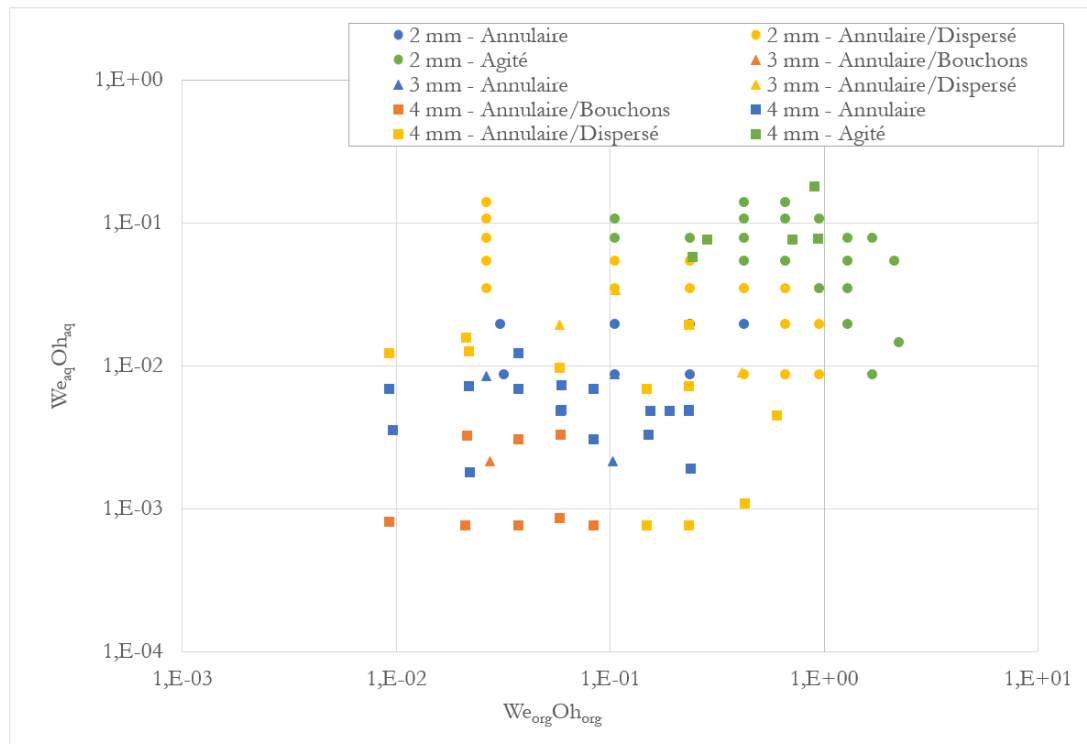


Figure 50 : Cartographie d'écoulement dans les canaux zigzag en fonction de  $(We \cdot Oh)$ .

La comparaison entre notre cartographie expérimentale et celle de Yagodnitsyna et al.[104] révèle une différence significative. Tous nos points expérimentaux se situent en haut à droite, dans le régime « serpentine » de la Figure 49b.

En effet, le comportement des liquides est différent dans nos milli-canaux ondulés par rapport au micro-canal droit avec jonction en T. Les ondulations dans la géométrie des canaux génèrent des turbulences qui perturbent l'écoulement. Ce qui n'est pas le cas dans les canaux droits. Dans l'étude de Yagodnitsyna et al.[104], la phase dispersée est la phase organique, ce qui est l'inverse dans ce travail. Par conséquent, nous ne pouvons pas comparer directement notre cartographie à celle proposée par Yagodnitsyna et al.[104]. Cependant, nous pouvons dire que, d'après la Figure 50, les paramètres en abscisse et en ordonnée sont adéquats pour identifier les transitions entre les régimes d'écoulement dans les canaux ondulés.

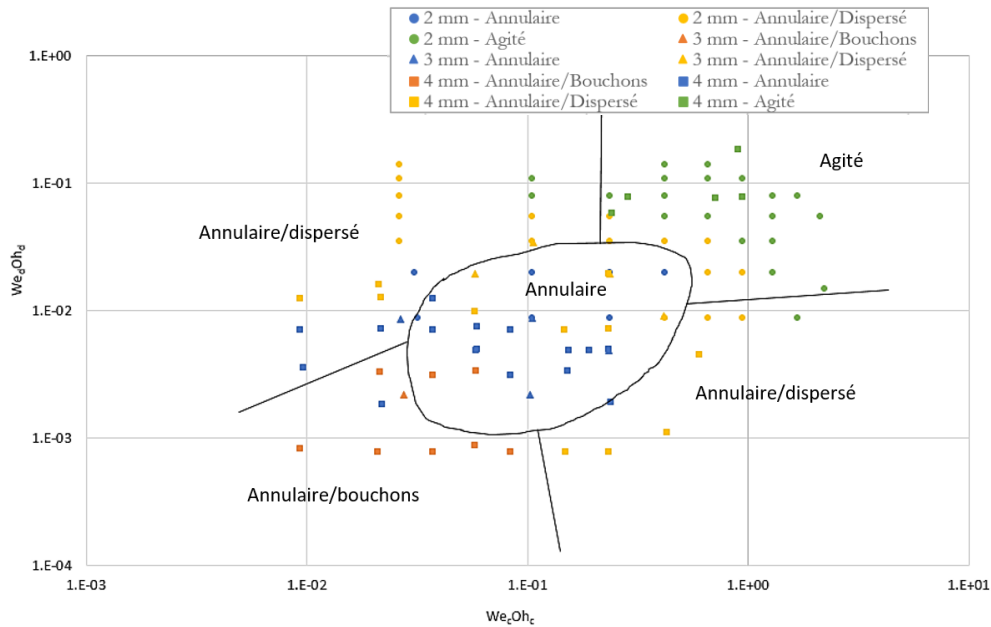


Figure 51 : Identification des régimes d'écoulement selon la représentation de Yagodnitsyna et al. [104].

La forme des lignes de transition entre les régimes dans la cartographie de Yagodnitsyna et al. [104] peut être conservée et utilisée pour séparer les régimes d'écoulement dans notre étude (cf. Figure 51). L'écoulement comprenant des bouchons est dans la même zone (en bas à gauche). Au centre, nous avons l'écoulement annulaire au lieu de l'écoulement parallèle. Nous passons par la suite par la transition annulaire/dispersé pour arriver au régime agité en haut à droite.

Plusieurs forces (visqueuses, d'inertie et de tension interfaciale) agissent sur l'écoulement et sont représentées par différents nombres adimensionnels. La représentation de la cartographie en fonction du nombre de Weber côté phase dispersée et du nombre de Dean interne côté phase continue  $We_{aq} = f(De_{int})$  est globalement satisfaisante (les régimes d'écoulement sont nettement séparés) et ce, quelle que soit la taille des milli-canaux (diamètres hydrauliques croissants de 2 à 4 mm).

Le paramètre adimensionnel «  $We \cdot Oh$  » a été proposé dans la littérature, sur lequel s'est basé Yagodnitsyna et al. [104], pour établir une cartographie « universelle » pour les micro-canaux droits. Ce paramètre permet d'avoir une séparation assez nette des régimes d'écoulement dans les milli-canaux en zigzag, mais les résultats ne sont pas compatibles avec la cartographie proposée en termes de régimes observés. La présence des coudes et le diamètre plus grand (échelle millimétrique) ont un impact sur la structure de l'écoulement, ce qui induit une différence par rapport aux micro-canaux droits.

## III.2. TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-LIQUIDE

Après avoir identifié les régimes d'écoulement liquide-liquide dans les milli-canaux en zigzag, nous nous intéressons à évaluer leur impact sur le transfert de matière dans les trois milli-canaux. Une étude expérimentale est menée et permet de fournir des résultats quantitatifs de transfert de matière liquide-liquide en milli-canal, y compris lors de l'extrapolation en taille des canaux.

### III.2.1. COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE

D'après le modèle du double film de Lewis et Whitman [129] détaillé dans le chapitre I (paragraphe I.3.1), l'obtention du profil de concentration dans le réacteur nécessite la connaissance du coefficient de transfert de matière global. Ce dernier est le plus souvent utilisé lorsque la diffusion (mouvement des molécules d'un milieu fortement concentré vers un milieu faiblement concentré) se produit près de l'interface et que le transfert de matière dans le fluide loin de l'interface se produit par advection (transfert de matière dû à l'écoulement du fluide). C'est le cas de notre étude expérimentale et par conséquent, nous allons utiliser le coefficient de transfert de matière global pour caractériser le transfert de la Rhodamine B (RhB) de la phase aqueuse (eau saturée en octan-1-ol) à la phase organique (octan-1-ol saturé en eau).

Dans toutes les expériences, le soluté (RhB) est initialement présent dans la phase aqueuse avec une concentration en entrée du réacteur égale à  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ce coefficient de transfert de matière «  $k_{L,a}$  » ( $\text{s}^{-1}$ ) est calculé d'après la concentration de RhB mesurée à la sortie du réacteur dans la phase organique. Le modèle de calcul utilisé est détaillé dans le chapitre précédent. Ensuite, l'efficacité d'extraction,  $E$ , qui traduit le ratio entre la masse de soluté transférée sur celle maximale transférable (à l'équilibre), est calculée afin de s'assurer que la mesure est faite avant que l'équilibre ne soit atteint ( $E < 100\%$ ). Le Tableau 18 regroupe les résultats obtenus dans les trois canaux en zigzag pour tous les couples de débits de phases testés. Les calculs d'incertitude se trouvent en Annexe 1.  $L_R$  (m) est la longueur du canal (entre l'entrée de la phase aqueuse et la sortie du réacteur) où le transfert de matière entre les deux phases a eu lieu.

Tableau 18 : Résultats expérimentaux en termes de concentrations, coefficients de transfert de matière,  $k_{La}$  et efficacités d'extraction, E pour différents débits de phases dans les trois maquettes étudiées.

Maquettes	$d_h$ (mm)	$L_R$ (m)	$Q_{aq}$ ( $kg \cdot h^{-1}$ )	$Q_{org}$ ( $kg \cdot h^{-1}$ )	$q = Q_{aq}/Q_{org}$	$C_{org,z=L}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$k_{La}$ ( $s^{-1}$ )	E (%)
S2-2	2	0,263	1	2	0,5	2,67	0,0235±0,0039	16
			1,5	3		3,78	0,0563±0,0103	23
			2	4		5,23	0,1252±0,0166	32
			1	1	1	4,36	0,0195±0,0024	27
			2	2		5,82	0,0545±0,0067	36
			3	3		8,06	0,1302±0,0169	49
			1	0,5	2	5,80	0,0158±0,0018	35
			2	1		8,73	0,0426±0,0053	53
			3	1,5		11,79	0,0876±0,0114	72
S3-3	3	0,305	1	2	0,5	2,63	0,0089±0,0015	16
			1,5	3		2,34	0,0116±0,0019	14
			2	4		2,09	0,0135±0,0022	13
			1	1	1	4,45	0,0077±0,0009	27
			3	3		2,77	0,0129±0,0021	17
			2	1		2,11	0,0031±0,0005	13
			3	1,5	2	3,96	0,0090±0,0011	24
			4	2		5,96	0,0192±0,0023	36
			1,25	2,5		1,40	0,0028±0,0004	9
S4-3	4	0,326	1,5	3	0,5	2,25	0,0059±0,0010	14
			2	4		3,34	0,0129±0,0023	20
			1,6	1,6		2,24	0,0028±0,0004	14
			2	2	1	3,98	0,0070±0,0008	24
			3	3		5,46	0,0151±0,0018	33
			2,5	1,25		3,32	0,0032±0,0005	20
			3	1,5		4,33	0,0052±0,0006	26

Nous allons tout d'abord analyser ces résultats pour chaque maquette séparément puis aborder ensuite l'effet d'extrapolation.

### III.2.1.1. Analyse des résultats pour chaque maquette

Le débit total des phases,  $Q_{tot}$ , varie entre 1,5 et 6  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et le ratio de débit,  $q$ , des deux phases varie entre 0,5 et 2 comme le montre le Tableau 18. Le ratio de débits  $q$  est égal au débit de la phase aqueuse (dispersée) divisé par le débit de la phase organique (continue). L'analyse de l'effet de chacun de ces paramètres ( $Q_{tot}$  et  $q$ ) sur le coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) et sur l'efficacité d'extraction  $E$  (%) est détaillée dans ce qui suit.

#### i. Effet du débit total et du ratio de débits $q$ sur le coefficient de transfert de matière $k_{L,a}$

La Figure 52 montre l'évolution du coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  dans les trois maquettes testées en fonction du débit total  $Q_{tot}$  pour différents ratios de débits  $q$ .

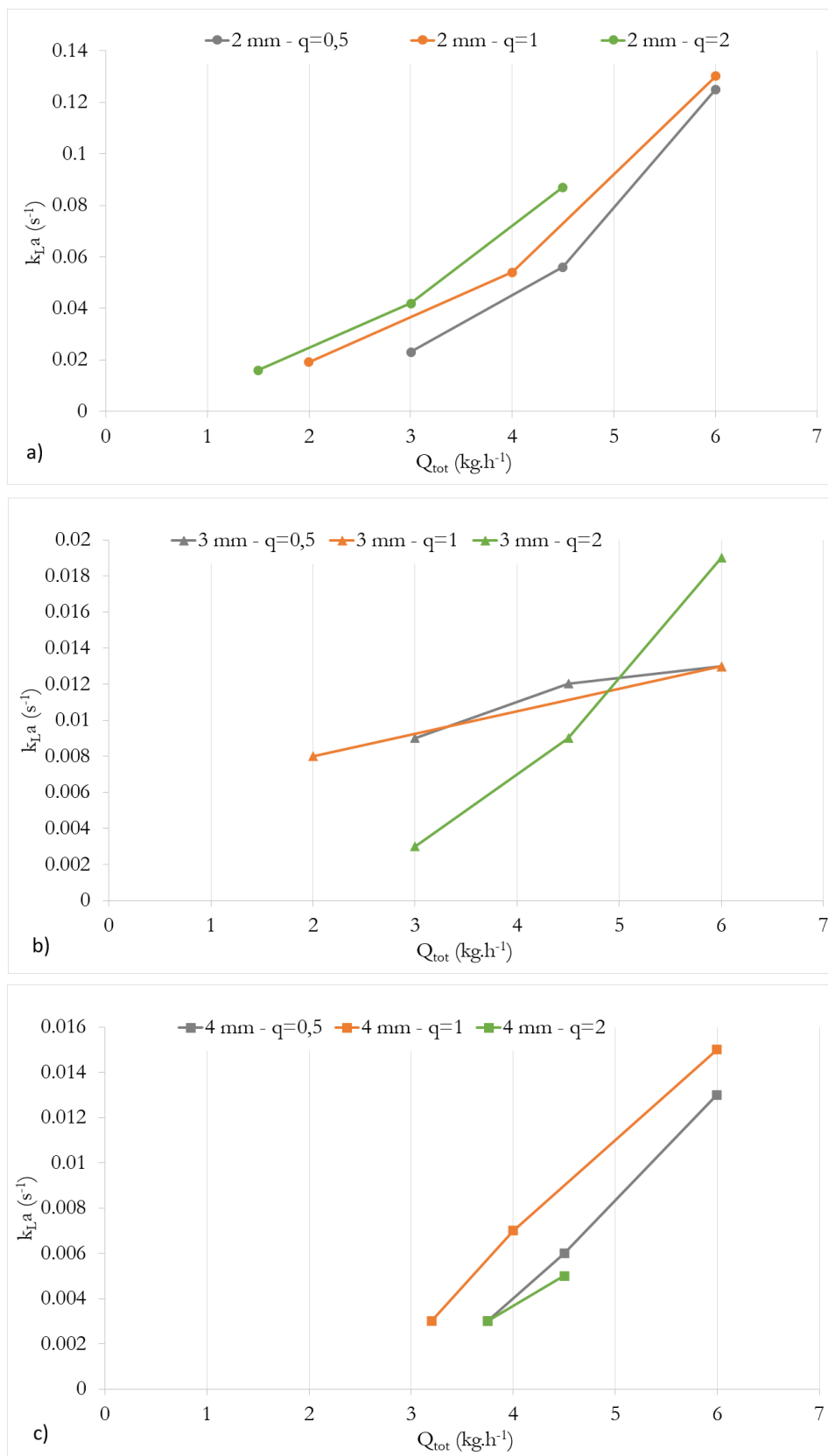


Figure 52 : Effets du débit total  $Q_{tot}$  et du ratio des débits  $q$  sur le coefficient de transfert de matière «  $k_{L,a}$  » dans le canal de section carrée de diamètre : a) 2 mm, b) 3 mm et c) 4 mm.



Les résultats indiquent que, quel que soit le diamètre du canal, le  $k_{L,a}$  augmente avec le débit total pour un ratio de débits  $q$  constant. En effet, l'énergie cinétique des deux phases augmente fortement avec le débit, ce qui génère plus de turbulence dans l'écoulement. Cela veut dire un nombre de Reynolds plus élevé et donc un nombre de Dean plus élevé. La turbulence, devenant de plus en plus importante avec l'augmentation du débit total des phases, permet d'améliorer le mélange des phases et d'augmenter l'aire interfaciale. Ainsi, le transfert de matière est intensifié et  $k_{L,a}$  augmente.

De plus, nous remarquons d'après la Figure 52 que généralement en augmentant le ratio de débits  $q$  (à débit total constant), le coefficient de transfert de matière augmente, du fait que l'aire interfaciale disponible au transfert de matière est plus importante. Cependant, une tendance inverse est parfois observée, et cela à cause du changement du régime d'écoulement en augmentant  $q$ . Par exemple, pour le canal de diamètre 4 mm, d'après les visualisations et la cartographie issues des expériences, l'écoulement passe de l'annulaire/bouchons à annulaire pour  $q=2$ . Cela peut justifier la diminution du  $k_{L,a}$  en augmentant le ratio  $q$  à 2. La vitesse superficielle de la phase dispersée est environ 2 fois plus élevée que celle de la phase continue, ce qui fait que l'énergie cinétique de la phase aqueuse (dispersée) stabilise le filet et l'allonge. La phase continue n'arrive plus à rompre le filet et l'écoulement devient annulaire. L'aire interfaciale diminue en passant d'un écoulement annulaire/bouchons à un écoulement annulaire et donc le  $k_{L,a}$  est réduit. Dans le cas de l'écoulement annulaire/bouchons, la présence d'un film d'octan-1-ol entre le bouchon d'eau et la paroi du canal garantit que toute la surface du bouchon participe au transfert de matière. En outre, la circulation interne à l'intérieur des bouchons liquides et la diffusion interfaciale entre les phases liquides [65] contribuent à un  $k_{L,a}$  plus élevé. Le passage d'un écoulement annulaire/bouchons à un écoulement annulaire est associé à une réduction de la surface interfaciale, ce qui est probablement la cause principale d'un  $k_{L,a}$  plus faible.

## ii. Effet du débit total et du ratio de débits $q$ sur l'efficacité d'extraction $E$

L'efficacité d'extraction  $E$  (cf. eq(17)) obtenue expérimentalement est tracée en fonction du débit total des phases,  $Q_{tot}$ , pour différents ratio de débit des phases  $q$  dans la Figure 53.

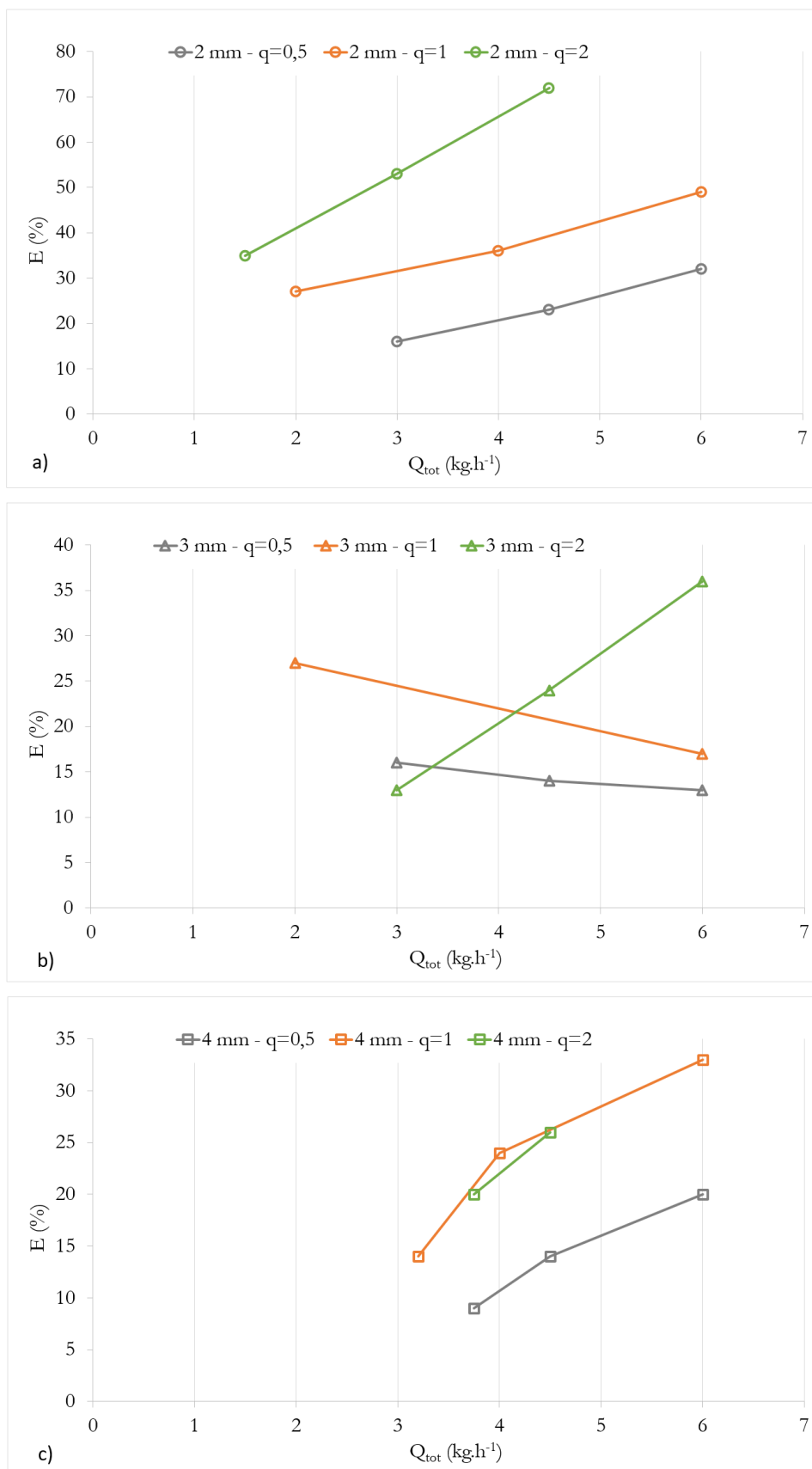


Figure 53 : Effets du débit total  $Q_{tot}$  et du ratio des débits  $q$  sur l'efficacité d'extraction  $E$  dans le canal de section carrée de diamètre : a) 2 mm, b) 3 mm et c) 4 mm.

Nous remarquons qu'en général, en augmentant le débit total (à un ratio  $q$  constant), l'efficacité d'extraction augmente, à l'exception des cas où  $q=0,5$  et  $q=1$  dans le canal de diamètre 3 mm.

Dans le canal de diamètre 2 mm, l'augmentation de  $E$  est plus faible que celle de  $k_{L,a}$  à un ratio de débit  $q$  fixé. Par exemple, dans le cas où  $q=0,5$ ,  $E$  passe de 16% à 23% quand le débit  $Q_{tot}$  passe de  $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  à  $4,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  soit une augmentation d'un facteur 1,4 (cf. Figure 53). Le  $k_{L,a}$ , entre ces deux débits passe de  $0,023$  à  $0,056 \text{ s}^{-1}$  soit une augmentation d'un facteur 2,4 (cf. Figure 52). Cela est dû à la réduction du temps de séjour des phases dans le réacteur avec l'augmentation du débit total. Les phases auront moins de temps pour échanger une quantité de matière donnée. Malgré cela et grâce à l'augmentation de l'aire interfaciale,  $E$  augmente lorsque  $Q_{tot}$  augmente. C'est également le cas dans le canal de diamètre 4 mm.

Dans le canal de diamètre 3 mm, pour  $q=0,5$  et  $q=1$ , l'efficacité d'extraction diminue avec l'augmentation du débit total malgré un  $k_{L,a}$  qui augmente. Cela peut être justifié par le fait que dans ces deux cas, la réduction du temps de séjour due à l'augmentation du débit total des phases n'est pas compensée par le gain en aire interfaciale.

En ce qui concerne l'effet du ratio de débit  $q$  sur l'efficacité d'extraction  $E$ , nous remarquons que lorsque  $q$  augmente,  $E$  augmente dans la plupart des cas. Cela est relié à l'augmentation du  $k_{L,a}$  qui est dominante. Cependant, la diminution de  $E$  dans certains cas est due au fait que le  $k_{L,a}$  diminue suite au changement de régimes d'écoulement.

*En conclusion, d'après l'analyse de nos résultats expérimentaux, nous remarquons que le coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  augmente avec l'augmentation du débit total des phases dans le réacteur. Cela induit une augmentation de l'efficacité d'extraction  $E$  à l'exception de certains cas où le gain en  $k_{L,a}$  ne compense pas la diminution du temps de séjour du fait que le débit total augmente. Le ratio de débits des phases aqueuse sur organique a montré également un effet sur  $k_{L,a}$  et  $E$ . Nous avons observé généralement une augmentation du  $k_{L,a}$  et de  $E$  avec l'augmentation de  $q$ . Dans certains cas, le changement du régime d'écoulement entraînant la réduction de l'aire interfaciale implique une diminution du transfert de matière.*

### III.2.1.2. Comparaison entre les trois maquettes (scale-up)

Afin de comparer les performances en transfert de matière des trois canaux, nous proposons de tracer le coefficient de transfert de matière,  $k_{La}$ , en fonction du temps de séjour des phases dans le réacteur,  $\tau$  (s). Ce dernier est défini par le rapport du volume total du réacteur sur le débit total des phases. La Figure 54 illustre l'évolution du  $k_{La}$  en fonction de  $\tau$  à différents ratios de débits et pour les trois canaux.

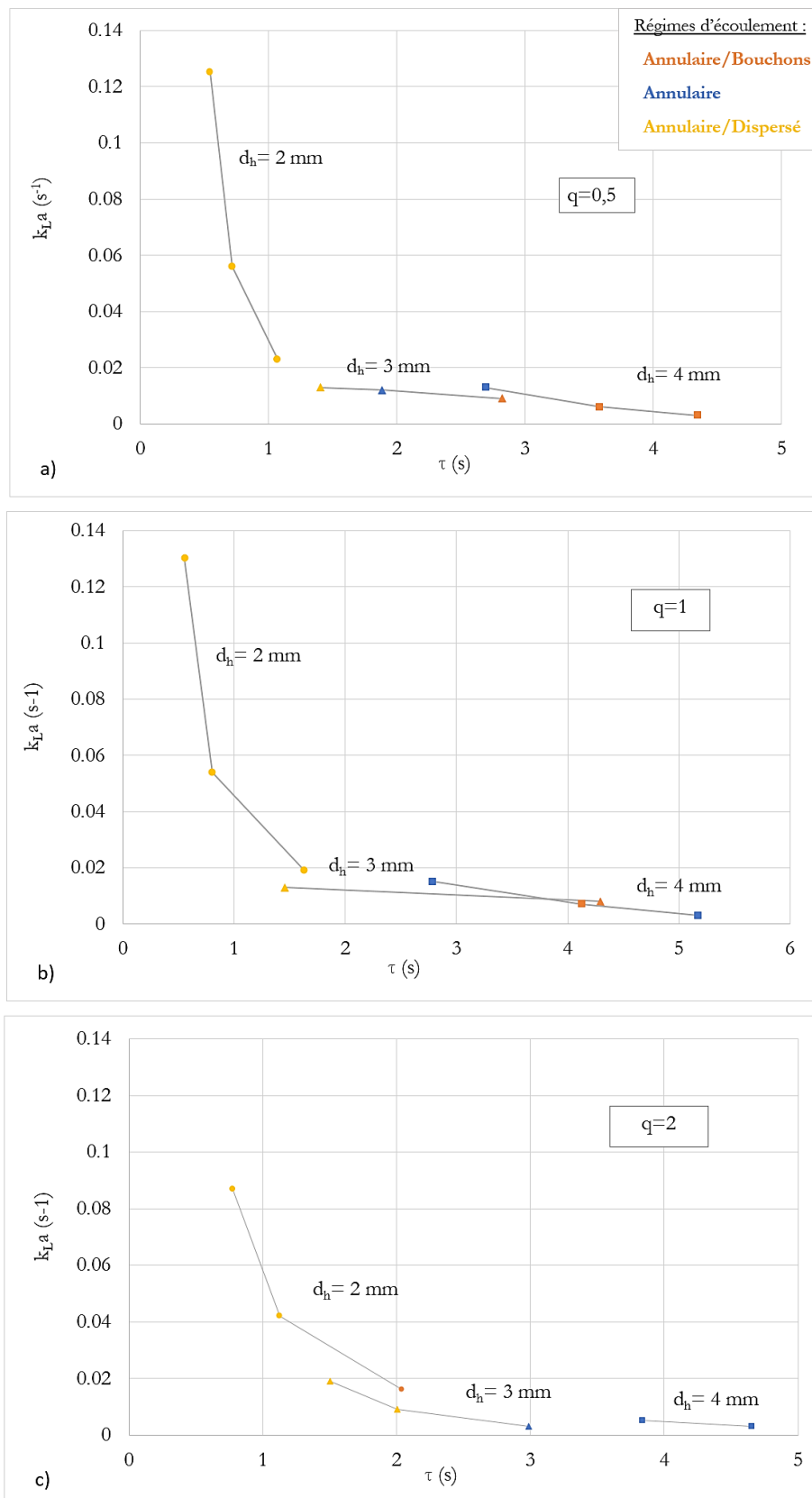


Figure 54 : Comparaison du coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  dans les trois canaux de dimensions croissantes pour différents ratios de débits : a)  $q=0,5$  ; b)  $q=1$  et c)  $q=2$ , en indiquant le régime d'écoulement observé pour chaque point expérimental.

Nous remarquons que les courbes des trois canaux suivent à peu près la même tendance. A iso-temps de séjour et iso- $q$ , seul le débit total des phases varie entre les points du fait que ces derniers sont à quasi iso-longueur de canal. Le facteur qui semble affecter les résultats, s'avère être la vitesse de l'écoulement et donc le régime d'écoulement. En effet, d'après la Figure 54, nous observons qu'au fur et à mesure que le temps de séjour augmente, nous passons d'un régime d'écoulement à un autre. A iso-temps de séjour et donc à iso-vitesse, les points semblent avoir le même régime d'écoulement malgré la différence de diamètre du canal et les valeurs de  $k_{1,a}$  sont similaires.

*Ainsi donc, à iso-vitesse, le régime d'écoulement est conservé ainsi que le coefficient de transfert de matière, quelle que soit la taille des canaux. Ce résultat est intéressant pour envisager une procédure d'extrapolation. Néanmoins, des lois d'extrapolation du coefficient de transfert de matière d'un canal à un autre sont établies à partir de nombres adimensionnels et sont présentées dans le paragraphe III.2.2.*

### III.2.1.3. Comparaison à d'autres travaux

#### i. Géométrie de canal similaire avec système de fluides différent

Le transfert de matière liquide-liquide dans le milli-canal en zigzag a été caractérisé par Marwa Saïd au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse pendant son post-doctorat [67]. Le canal étudié possède une section carrée de diamètre 2 mm et une longueur développée d'environ 680 mm. Il est représenté dans la Figure 55.



Figure 55 : Milli-canal en zigzag testé par Marwa Saïd.

Le diamètre du canal, le rayon de courbure, la longueur droite entre deux coudes et l'angle des coudes sont similaires au milli-canal de diamètre 2 mm que nous étudions dans ce travail de thèse.

Cependant, dans l'étude de Saïd, le système eau/acétone/toluène utilisé a des propriétés différentes de celles de notre système (eau/rhodamine B/octan-1-ol). Ainsi donc, pour s'affranchir de ces propriétés différentes ainsi que du temps de séjour, nous traçons  $k_{1,a} \cdot \tau$  (-) en fonction du nombre de Reynolds du mélange  $Re_M$  pour  $q=0,5$  dans la Figure 56.

$Re_M$  est calculé d'après l'équation (47), en considérant les propriétés du mélange :  $\rho_M$  (masse volumique en  $kg \cdot m^{-3}$ ),  $\mu_M$  (viscosité dynamique en  $Pa \cdot s$ ) et  $u_M$  (vitesse en  $m \cdot s^{-1}$ ) calculées comme suit [130] :

$$Re_M = \frac{\rho_M \cdot u_M \cdot d_h}{\mu_M} \quad (47)$$

$$\rho_M = \left( \frac{\alpha_{aq}}{\rho_{aq}} + \frac{1 - \alpha_{aq}}{\rho_{org}} \right)^{-1} \quad (48)$$

$$\mu_M = \left( \frac{\alpha_{aq}}{\mu_{aq}} + \frac{1 - \alpha_{aq}}{\mu_{org}} \right)^{-1} \quad (49)$$

$$u_M = \frac{Q_{tot}}{d_h^2} \quad (50)$$

Où  $\alpha_{aq}$  est la fraction volumique de la phase aqueuse,  $\rho_{aq}$ ,  $\rho_{org}$ ,  $\mu_{aq}$  et  $\mu_{org}$  sont les masses volumiques ( $kg \cdot m^{-3}$ ) et les viscosités dynamiques ( $Pa \cdot s$ ) des phases aqueuse et organique.

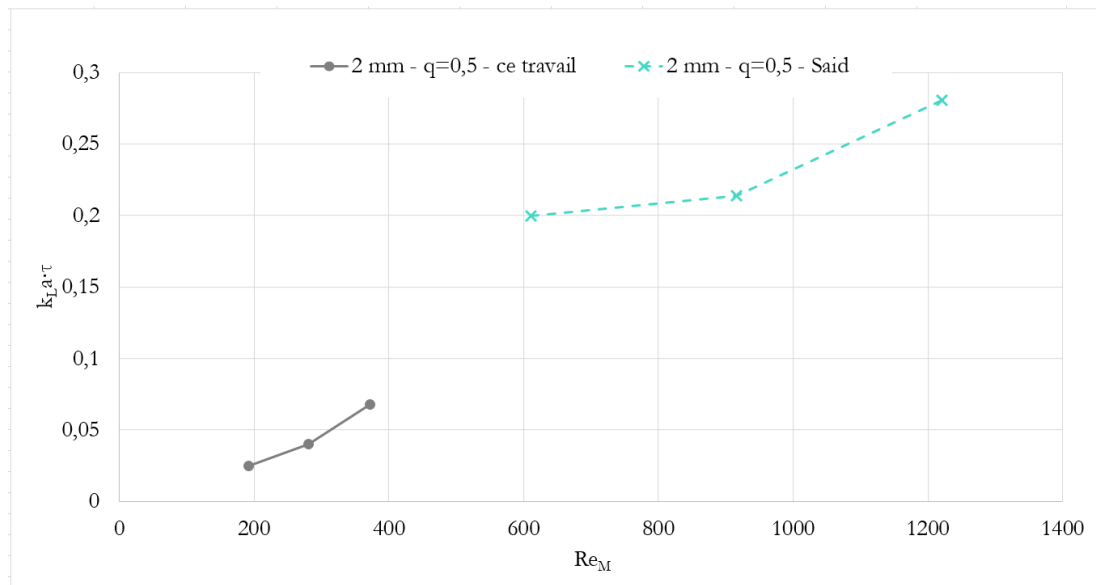


Figure 56 : Evolution du  $k_L a \cdot \tau$  en fonction du  $Re_M$  ( $q=0,5$ ) pour le canal de diamètre 2 mm de notre travail et de celui de Saïd.

Nous remarquons, d'après la Figure 56, que nous n'avons pas de plage commune de Reynolds du mélange pour pouvoir comparer les résultats des deux travaux. Cependant, à des Reynolds élevés, la turbulence dans le canal est plus importante et donc l'écoulement agité est favorisé, ce qui intensifie le transfert de matière et fait augmenter le  $k_L a$ . Cela peut être confirmé d'après la cartographie que nous avons établie précédemment (Figure 47) et sur laquelle les points de Saïd se

trouveraient plutôt dans le régime agité ( $Dei_{org} > 100$ , bien que notre cartographie n'ait été établie que pour un seul type de système de fluides). Le résultat de la Figure 56 semble donc cohérent avec ces observations.

### ii. Géométrie de canal différente avec même système de fluides

Zhao et al. [80] ont étudié le transfert de matière dans un milli-canal de section carrée de diamètre 1 mm avec le système eau/rhodamine B/octan-1-ol, que nous utilisons dans nos expériences. La Figure 57 illustre la forme du canal de diamètre 1 mm qui comporte des retournements à  $180^\circ$ .

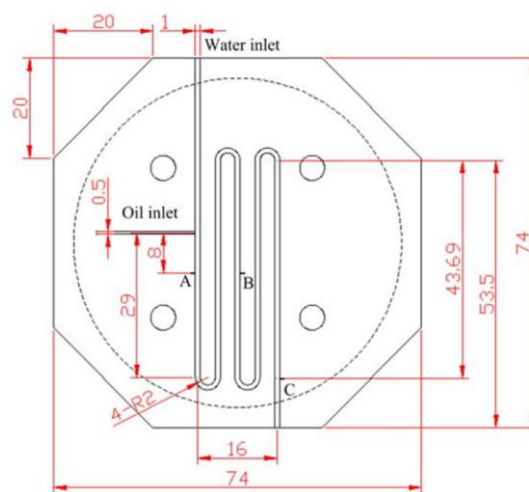


Figure 57 : Schéma de la géométrie du milli-canal étudié par Zhao et al. [80].

Le débit total est compris entre  $0,5$  et  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $0,03$  et  $0,11 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Les valeurs de  $k_{LA}$  obtenues par Zhao et al. [80] sur toute la gamme de débits pour  $q=1$  sont illustrées et comparées à nos résultats sur la Figure 58.



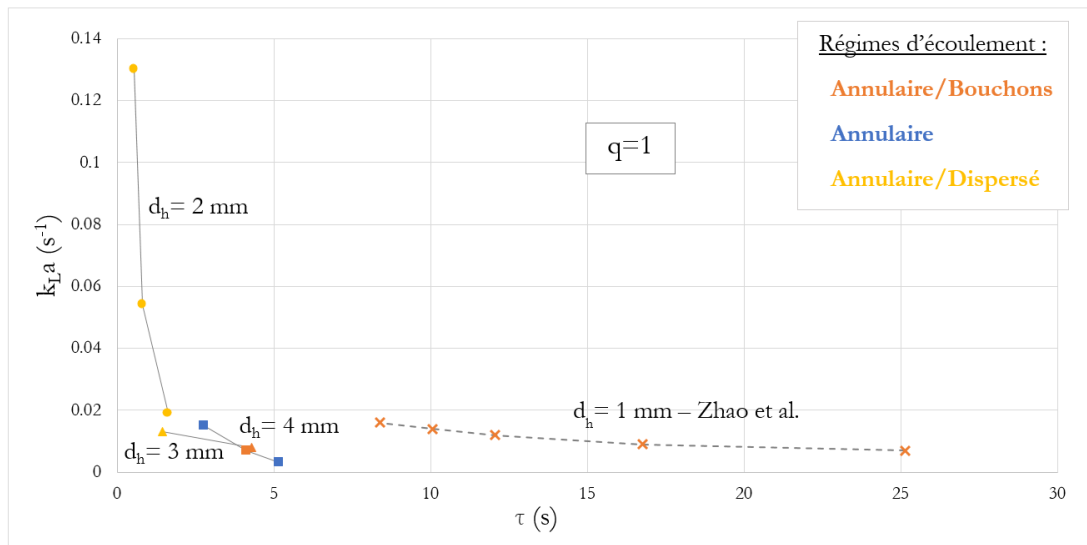


Figure 58 : Evolution du coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  en fonction du temps de séjour  $\tau$  dans ce travail et celui de Zhao et al. [80] pour  $q=1$ .

La longueur développée du canal d'environ 251 mm est proche de celles des millicanaux en zigzag que nous étudions dans ce travail, notamment du canal de diamètre 2 mm de longueur développée égale à 263 mm. Par conséquent, un écoulement à iso-temps de séjour dans ces canaux est également à iso-vitesse. Nous remarquons, d'après la Figure 58, que les valeurs obtenues par Zhao et al. [80] sont dans les mêmes ordres de grandeur que nos valeurs. Dans l'étude de Zhao et al. [80], l'écoulement observé pour ces points expérimentaux ( $q=1$ ) est l'écoulement en bouchons, ce qui est cohérent avec notre cartographie présentée ci-dessous, dans la Figure 59 avec les points de Zhao et al. [80].

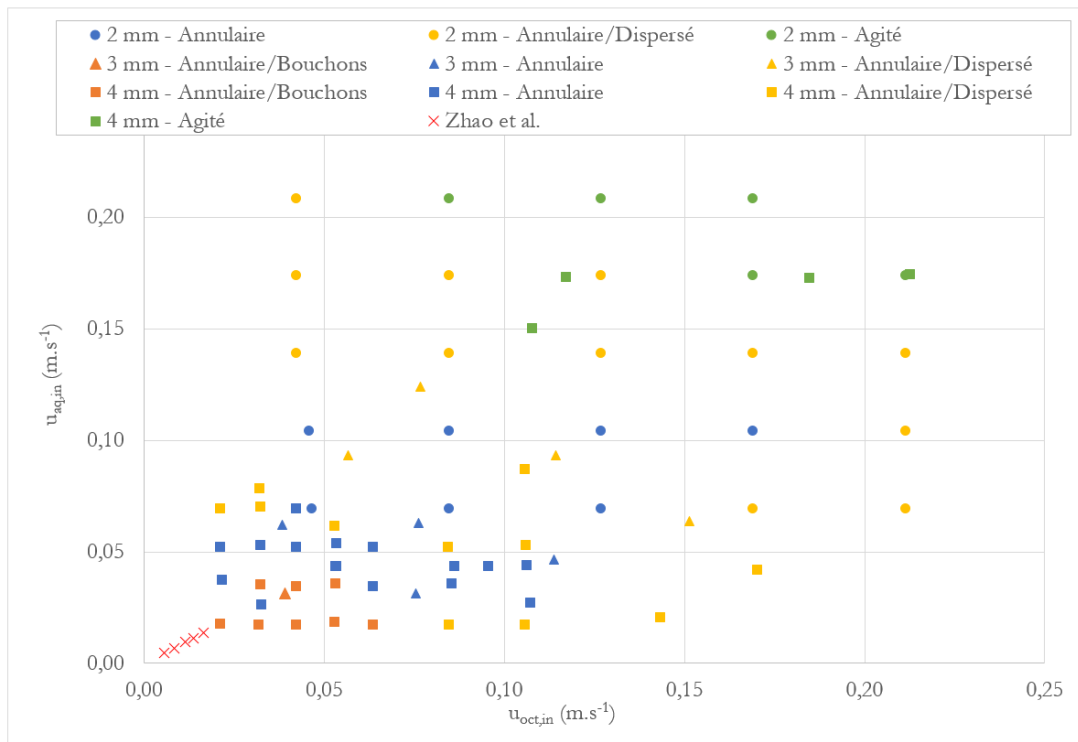


Figure 59 : Cartographie d'écoulement en fonctions des vitesses superficielles avec les points de Zhao et al. [80].

Notons que, dans le travail de Zhao et al. [80], la séparation des phases a été faite par décantation en sortie du réacteur. Bien qu'un tube étroit immergé dans de l'eau glacée ait été utilisé pour réduire la zone interfaciale entre les deux phases et limiter la diffusion pendant le processus d'échantillonnage, les auteurs ont mentionné un temps d'échantillonnage de l'ordre de quelques minutes (5 min maximum). Celui-ci reste significatif devant le temps de séjour dans le réacteur qui est de l'ordre de quelques secondes (8 – 25 s). Les valeurs de  $k_{LA}$  peuvent alors avoir été surestimées en raison du transfert de matière qui continue lors de la séparation des phases.

### iii. Géométrie de canal et système de fluides différents

Woitalka et al. [66] ont étudié le transfert de matière dans le Corning AFR (cf. Figure 60) ayant un canal de diamètre hydraulique égal à 1,1 mm avec le système eau/acide succinique/butan-1-ol.

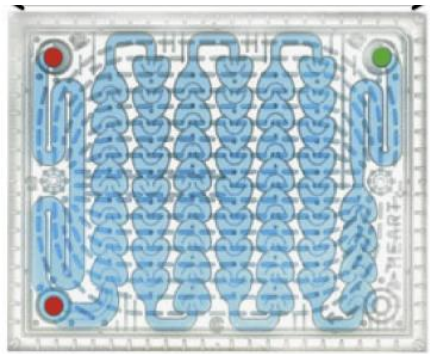


Figure 60 : Schéma de la géométrie du canal du Corning AFR étudié par Woitalka et al. [66].

Les valeurs de  $k_L a$  obtenues dans une gamme de Reynolds,  $Re$ , allant de 146 à 3357 varient entre 0,07 et 3,31  $s^{-1}$ . Ces dernières sont plus élevées que celles obtenues dans ce travail pour le canal de 2 mm (0,02-0,13  $s^{-1}$ ) où Reynolds varie entre 166 et 476. Par conséquent, en plus du fait que le diamètre hydraulique du canal du Corning AFR est plus petit (1,1 mm) que celui en zigzag (2 mm), les vitesses d'écoulement étudiées par Woitalka et al. [66] sont plus élevées. Cela peut justifier les valeurs du coefficient de transfert de matière plus importantes.

Biswas et al. [76], quant à eux, ont étudié le transfert de matière liquide-liquide dans des milli-canaux de section circulaire de diamètre 2 mm, comprenant un à quatre coudes de 90°, illustrés dans la Figure 61. Le système de fluides utilisé est eau/acétone/toluène.

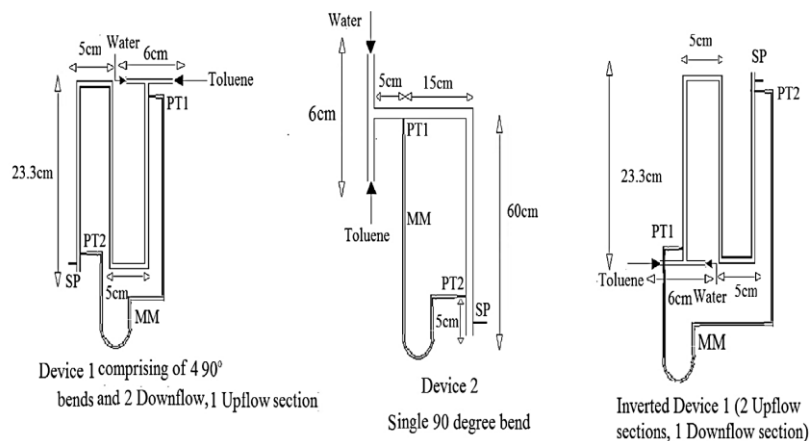


Figure 61: Schéma des géométries des milli-canaux étudiés par Biswas et al. [76].

Les coefficients de transfert de matière obtenus par Biswas et al. [76] varient entre 0,01 et 0,18  $s^{-1}$  pour des vitesses débitantes allant de 0,26 à 3,02  $m \cdot s^{-1}$  pour les deux liquides. Ces valeurs sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles obtenues dans ce travail pour le canal en zigzag de 2 mm mais pour des vitesses d'écoulement allant de 0,16 à 0,47  $m \cdot s^{-1}$ . Cela pourrait être expliqué par le fait que l'écoulement est dispersé dans le canal en zigzag de 2 mm sur toute la gamme de vitesses étudiée,

ce qui intensifie le transfert de matière par rapport aux autres typologies d'écoulement. Le régime dispersé a été observé par Biswas et al. [76] pour des vitesses d'écoulement supérieures à  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

*Nous avons comparé nos résultats à ceux d'autres travaux expérimentaux qui ont déterminé le transfert de matière liquide-liquide dans la même géométrie de canal avec différents systèmes de fluides, avec le même système de fluides dans des canaux différents ou encore dans différentes géométries de canaux et avec des systèmes de fluides différents. Nos valeurs de  $k_L a$  sont cohérentes et dans les mêmes ordres de grandeur que celles obtenues dans ces études.*

### III.2.2. CORRELATIONS DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE

Généralement, les corrélations de transfert de matière sont exprimées sous la forme du nombre adimensionnel de Sherwood qui traduit le ratio entre le transport de matière convectif et diffusif :

$$\text{Sh} = \frac{k_L \cdot L_c}{D} \quad (51)$$

Où  $k_L$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de transfert de matière,  $L_c$  (m) la longueur caractéristique de l'écoulement et  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Néanmoins, nous proposons un nombre de Sherwood modifié, comprenant le  $k_L a$  puisque l'aire interfaciale « a » est difficile à isoler :

$$\text{Sh} = \frac{k_L a \cdot d_h^2}{D} \quad (52)$$

Où  $d_h$  (m) est le diamètre hydraulique du canal.

Dans ce qui suit, le coefficient de diffusion  $D$  du soluté dans la phase aqueuse est égal à  $3,2\cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ), d'après la corrélation proposée par Wilke et Chang [131].

Nous avons choisi de corréler le nombre de Sherwood modifié (52) aux paramètres suivants :

- Le nombre de Dean interne,  $De_{i,org}$ , calculé avec l'équation (45), du fait qu'il pilote l'écoulement dans le canal en zigzag [30] et qu'il représente le ratio

des forces d'inertie qui stabilisent la phase organique sur les forces visqueuses qui la déstabilisent ;

- Le ratio des débits massiques,  $q$ , qui a un effet sur le régime d'écoulement diphasique ;
- Le nombre de Weber,  $We_{aq}$ , qui a été utilisé avec le nombre de Dean interne  $Dei_{org}$  pour établir la cartographie de l'écoulement.  $We_{aq}$  représente le ratio des forces d'inertie qui stabilisent la phase aqueuse dispersée sur les forces de tension interfaciale qui la déstabilisent ;
- Le ratio  $R_{ci}/L_d$  où  $R_{ci}$  (m) est le rayon de courbure interne du canal et  $L_d$  (m) la longueur droite entre les coudes pour prendre en compte le nombre de coudes par unité de longueur du canal. Le rayon de courbure déstabilise l'écoulement qui se restabilise dans la longueur droite entre deux coudes consécutifs [30].

La corrélation du nombre de Sherwood modifiée proposée ci-dessous (cf. eq (53)) est établie à partir de l'ensemble des données expérimentales obtenues dans les trois maquettes. Une méthode d'optimisation sur le logiciel « EES », qui minimise la somme des carrés des erreurs relatives entre les valeurs expérimentales et celles prédites par la corrélation, a été utilisée.

$$Sh = \frac{k_L a \cdot d_h^2}{D} = 220,7 \cdot Dei_{org}^{0,18} \cdot q^{-0,68} \cdot We_{aq}^{0,63} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{0,3} \quad (53)$$

La Figure 66 compare les nombres de Sherwood expérimentaux avec ceux prédits par la corrélation (53), et cela en distinguant les régimes d'écoulement.

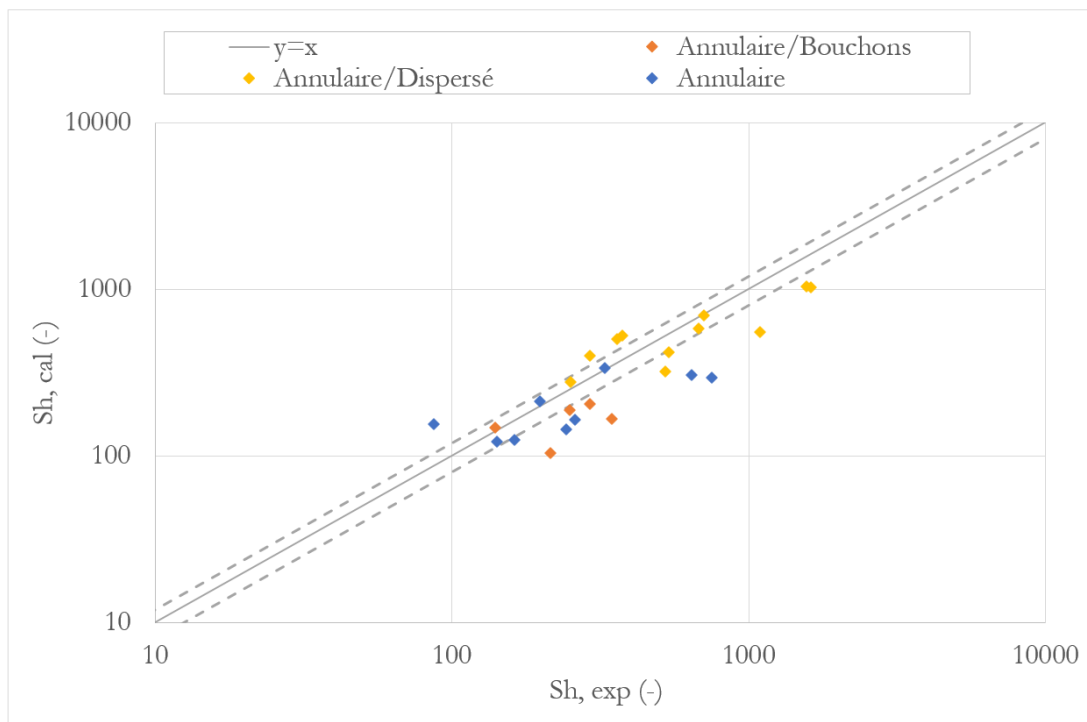


Figure 62 : Comparaison entre les valeurs de Sherwood expérimentales et celles prédites par la corrélation dans les trois canaux en zigzag (les lignes pointillées grises représentent une erreur de 20%).

Nous remarquons que certains points sont proches de la bissectrice et donc sont bien prédits mais certains sont soit surestimés soit sous-estimés par la corrélation. Par conséquent, la corrélation (53) ne réussit pas à bien prédire l'ensemble des points expérimentaux.

Comme nous l'avons déjà montré, le régime d'écoulement est un facteur déterminant pour les performances de transfert de matière entre les phases. Par conséquent, afin de réussir à prédire le coefficient de transfert de matière,  $k_{La}$ , dans le milli-canal ondulé, nous proposons une corrélation pour chacun des régimes observés. Le régime d'écoulement est identifié pour chaque couple de débits testé dans les expériences de caractérisation de transfert de matière.

### III.2.2.1. Ecoulement annulaire

En considérant les paramètres cités ci-dessus et à l'aide du logiciel « EES », la corrélation du nombre de Sherwood modifié établie avec les points où l'écoulement est annulaire est la suivante :

$$Sh = \frac{k_{La} \cdot d_h^2}{D} = 1,84 \cdot Dei_{org}^{3,43} \cdot q^{1,97} \cdot We_{aq}^{-0,41} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{3,88} \quad (54)$$

Les valeurs de  $k_{La}$  calculées avec la corrélation ( $k_{La, cal}$ ) sont comparées aux valeurs expérimentales ( $k_{La, exp}$ ) dans la Figure 63.

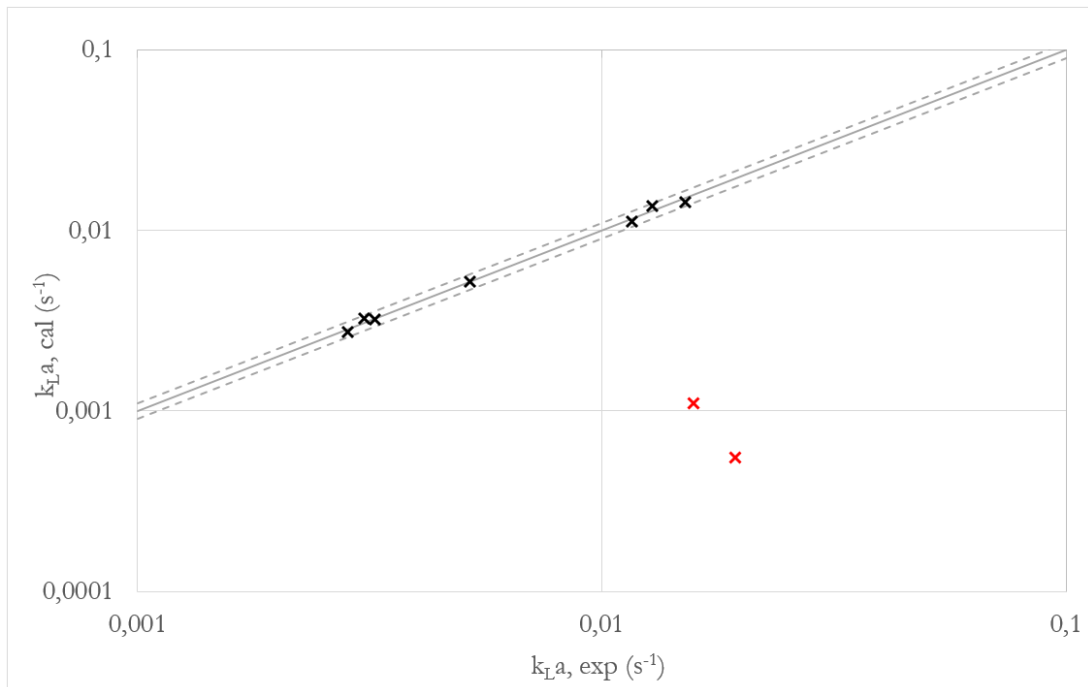


Figure 63 : Comparaison entre les valeurs de  $k_{La}$  expérimentales et celles prédites par la corrélation dans les canaux zigzag, pour un régime annulaire (les lignes pointillées grises représentent une erreur de 10%).

D'après la Figure 63, la corrélation proposée réussit à prédire tous les points avec une erreur de  $\pm 10\%$ , sauf deux points (en rouge). Nous avons alors eu recours aux visualisations réalisées pour ces deux points expérimentaux (cf. Figure 64).

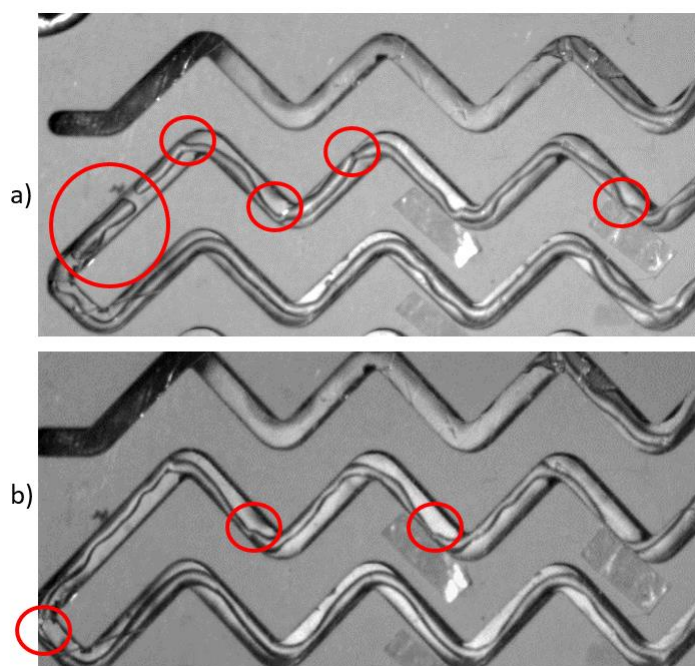


Figure 64 : Visualisations des écoulements qui correspondent aux points rouges de la Figure 63.

Nous avons remarqué que l'interface entre le filet de phase aqueuse et la phase continue semble être plus ondulée/agitée pour ces points que pour les autres. Cette ondulation améliore probablement le mélange à l'interface et augmenterait donc le transfert de matière, ce qui peut justifier la sous-estimation par la corrélation des valeurs de  $k_L a$  de ces deux points, qui se situent au-dessous de la bissectrice. Dans certains endroits (cercles rouges sur la Figure 64), un rétrécissement important du filet est observé. Cela peut augmenter le risque de rupture du filet conduisant à la formation de bouchons, dans lesquels des recirculations internes améliorent également le transfert de matière. En effet, un bouchon est observé dans le retournement du canal dans la Figure 64a.

Par conséquent, ces deux points peuvent être considérés à la transition entre l'écoulement annulaire et annulaire/bouchons. Du fait que le transfert de matière pour ces deux points est amélioré, nous les avons considérés avec les points où l'écoulement est annulaire/bouchons.

Par ailleurs, d'après la corrélation (54), si  $De_{i,org}$  augmente,  $Sh$  augmente, toutes choses étant égales par ailleurs. En effet, l'augmentation du  $De_{i,org}$  est liée à une augmentation des turbulences côté phase organique. Cela va déstabiliser la phase aqueuse et déformer l'interface avec le filet aqueux. Des ondulations peuvent être créées, ce qui améliore le mélange (effets de pulsation) et intensifie le transfert de matière. Ainsi, le nombre de Sherwood augmente. Cela est également le cas lorsque le  $We_{aq}$  diminue (les forces d'inertie côté phase aqueuse diminuent, ce qui



déstabilise le filet de la phase aqueuse). En ce qui concerne le ratio de débits des phases,  $q$ , son augmentation signifie que le débit de la phase aqueuse augmente par rapport à celui de la phase organique. L'épaisseur du filet de phase aqueuse devient plus élevée, ce qui augmente l'aire interfaciale disponible au transfert de matière. C'est pour cela qu'une augmentation de  $q$  fait augmenter  $Sh$ . De plus, d'après la corrélation, lorsque  $R_{ci}/L_d$  augmente,  $Sh$  augmente. En effet, la longueur droite entre deux coudes est dans ce cas réduite. A la sortie d'un coude, l'écoulement est déstabilisé de nouveau par le passage à travers le coude suivant. Cela génère plus de turbulence, ce qui favorise le mélange et intensifie le transfert de matière.

### III.2.2.2. Ecoulement annulaire/bouchons

La corrélation obtenue pour ce régime d'écoulement est la suivante :

$$Sh = \frac{k_{La} \cdot d_h^2}{D} = 5,54 \cdot 10^{-3} \cdot De_{org}^{3,10} \cdot q^{2,90} \cdot We_{aq}^{-0,58} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{0,14} \quad (55)$$

Une comparaison entre le  $k_{La}$  calculé avec la corrélation ( $k_{La, cal}$ ) et les valeurs expérimentales ( $k_{La, exp}$ ) est illustrée dans la Figure 65.

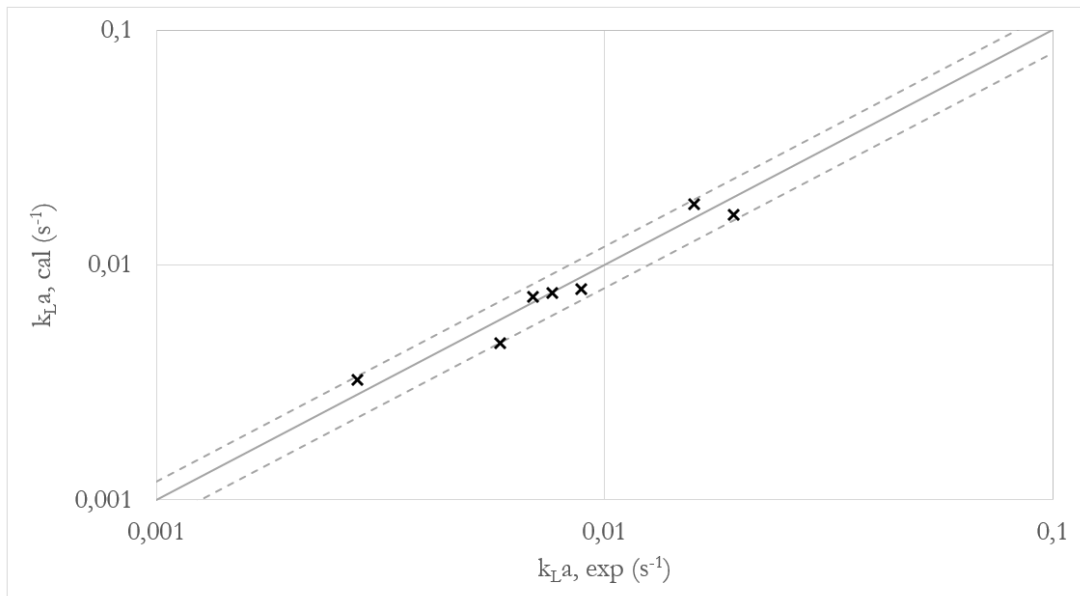


Figure 65 : Comparaison entre les valeurs de  $k_{La}$  expérimentales et celles prédites par la corrélation dans les canaux zigzag, pour un régime annulaire/bouchons (les lignes pointillées représentent une erreur de 20%).

Dans cette figure, tous les points (y compris les deux points rouges de la Figure 63) sont compris dans les marges de  $\pm 20\%$  d'erreur, ce qui montre un bon accord

entre les données expérimentales et les valeurs calculées par la corrélation proposée (55). L'erreur moyenne vaut 12%.

Lorsque  $We_{aq}$  diminue, comme notre système de fluides est inchangé, la tension interfaciale domine la force d'inertie de la phase aqueuse ce qui stabilise les bouchons. Cela intensifie le transfert de matière puisque l'aire interfaciale devient plus importante et donc Sherwood augmente. Par ailleurs, si le  $Dei_{org}$  augmente, l'inertie de la phase continue sera suffisante pour déstabiliser l'interface, rompre le filet de la phase aqueuse et générer des bouchons. Ce qui améliore également le transfert de matière. En ce qui concerne le ratio de débits des phases, son augmentation va engendrer l'augmentation de la vitesse de la phase aqueuse qui est présente sous forme de bouchons. Cela intensifie les recirculations internes dans les bouchons dont l'effet, couplé à l'augmentation de l'aire interfaciale, améliore le transfert de matière et donc le Sherwood. En ce qui concerne le terme  $R_{ci}/L_d$ , nous avons la même tendance que dans le cas d'un écoulement annulaire mais avec un effet moins important. Cela est cohérent puisque l'effet des coudes (génération des vortex de Dean) sur le transfert de matière est moins important dans un écoulement en bouchons que dans un écoulement annulaire. En effet, lors d'un écoulement en bouchons, le mélange transversal dans le canal est gouverné par les bouchons.

### III.2.2.3. Ecoulement annulaire/dispersé

De la même manière, une corrélation du Sherwood modifié est établie avec les points expérimentaux pour lesquels l'écoulement est annulaire/dispersé. Nous obtenons :

$$Sh = \frac{k_L a \cdot d_h^2}{D} = 13,53 \cdot Dei_{org}^{0,30} \cdot q^{-0,44} \cdot We_{aq}^{0,89} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{-0,50} \quad (56)$$

La Figure 66 montre les résultats prédits par la corrélation en fonction des résultats expérimentaux.

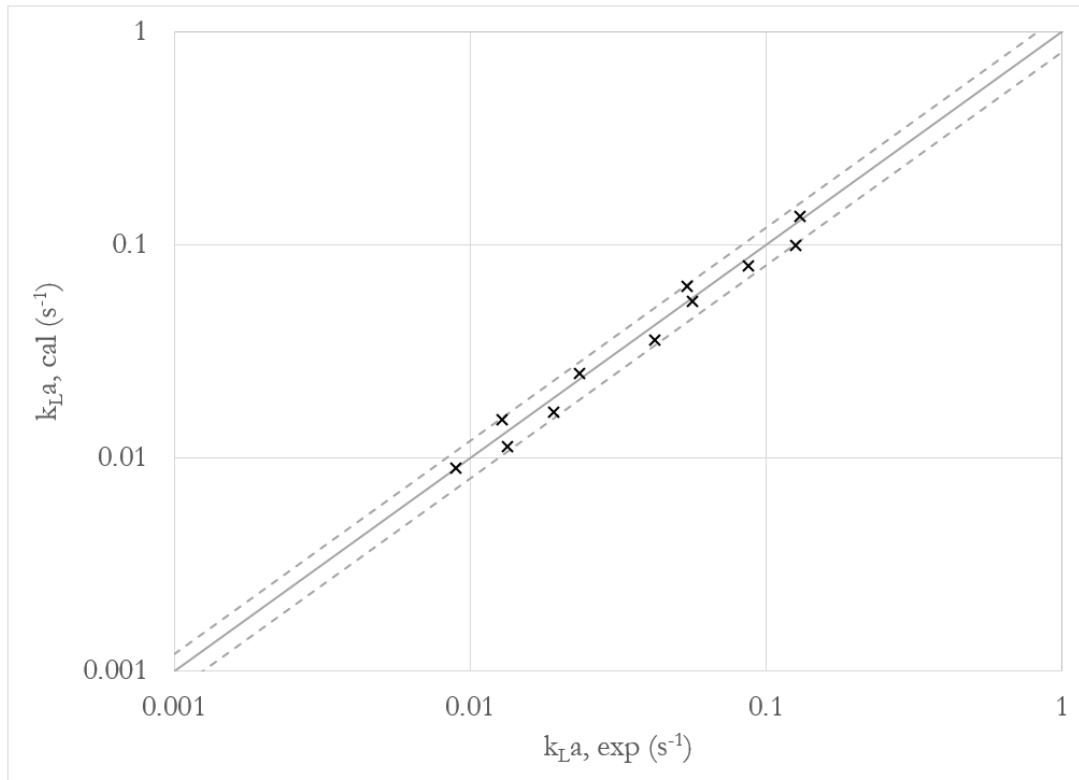


Figure 66 : Comparaison entre les valeurs de  $k_{L,a}$  expérimentales et celles prédites par la corrélation dans les canaux zigzag, pour un régime annulaire/dispersé (les lignes pointillées représentent une erreur de 20%).

La corrélation proposée réussit à prédire tous les points expérimentaux avec une erreur maximale de 20% et une erreur moyenne de 12%. Il est à noter que trois de ces points expérimentaux appartiennent au régime d'écoulement agité. Leurs valeurs de  $k_{L,a}$  sont bien prédites par la corrélation proposée pour l'écoulement annulaire/dispersé (56). Il n'était pas possible, avec uniquement trois points, d'établir une corrélation propre à l'écoulement agité.

D'après la corrélation, l'augmentation du  $Dei_{org}$  fait augmenter le Sherwood, toutes choses étant égales par ailleurs. L'inertie de la phase continue va permettre d'arracher des gouttes de la phase dispersée. L'aire interfaciale est ainsi plus importante et le transfert de matière est amélioré.

Lorsque  $q$  augmente, le Sherwood diminue. Cela pourra être expliqué par le fait que l'épaisseur de la couche limite côté phase organique (zone de transfert de matière à proximité de l'interface) diminue quand  $q$  augmente. La phase organique qui est la phase d'extraction, sera plus rapidement concentrée en soluté, ce qui diminue la force motrice (différence de concentration) du transfert de matière à travers l'interface. Cela réduit le transfert de matière et Sherwood diminue.

A un  $We_{aq}$  plus élevé, la vitesse de la phase dispersée augmente et dans ce type d'écoulement, cela crée plus de turbulence, notamment à l'interface entre les deux phases, augmentant ainsi le nombre de gouttes générées. L'aire interfaciale devient plus importante, ce qui fait augmenter le Sherwood.

Lorsque  $R_{ci}/L_d$  diminue, la courbure du canal diminue ( $R_{ci}$  diminue). Par conséquent, la formation des gouttes sera favorisée et le Sherwood augmente.

*Ainsi donc, des corrélations reliant le nombre de Sherwood (critère de performances en transfert de matière) aux critères d'écoulement sont établies pour chaque type d'écoulement observé. Ces lois serviront ensuite à prédire le coefficient de transfert de matière dans les canaux en zigzag de tailles différentes à différents débits admissibles se rapprochant des demandes industrielles.*

### III.3. GLISSEMENT ENTRE LES PHASES LIQUIDES

Les phases liquides, ayant différentes propriétés physico-chimiques, peuvent avoir des vitesses différentes dans le canal. Les fractions volumiques réelles de chaque phase seront différentes de celles apparentes (rapport du débit volumique d'une phase sur le débit volumique total). Ce glissement entre les phases dépend des propriétés des fluides, du ratio des débits des liquides, etc... Il aura un impact sur le temps de séjour et donc il faut en tenir compte, notamment lors de l'implémentation de réactions chimiques.

De ce fait, nous avons eu recours aux visualisations des écoulements dans les millicanaux en zigzag afin d'estimer le glissement entre les phases, s'il existe.

Prenons l'exemple de l'écoulement dans le canal de diamètre 4 mm où  $Q_{aq}=1,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $Q_{org}=1,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Normalement, pour ces débits, les deux phases occupent quasiment le même volume si elles circulent à la même vitesse, ce qui ne semble pas être le cas sur la photographie de la Figure 67. De plus, à la sortie des coudes, le filet subit un rétrécissement. Par conséquent, nous avons estimé le volume occupé par la phase aqueuse d'après les photos de l'écoulement.

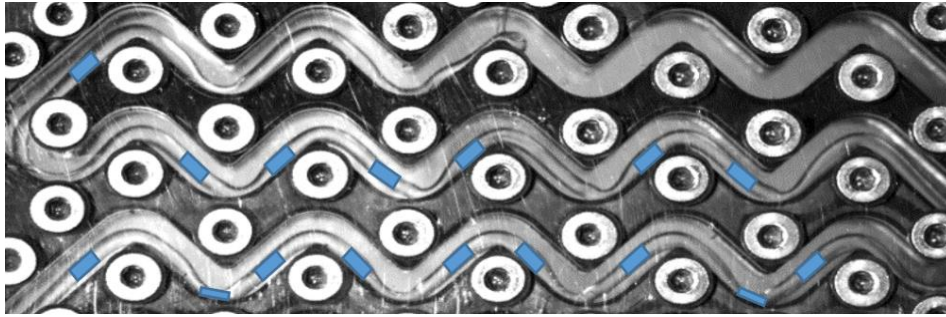


Figure 67 : Visualisation de l'écoulement annulaire dans le canal de diamètre 4 mm pour  $Q_{aq}=1,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $Q_{org}=1,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  (rectangles bleus ajoutés à la main pour des calculs de volume).

Les rectangles bleus de la Figure 67 ont été dessinés à la main pour estimer le diamètre du filet le long du canal. En supposant que le filet de la phase aqueuse a une forme cylindrique, le volume du canal occupé par la phase aqueuse est calculé pour en déduire la fraction volumique de la phase aqueuse, et la comparer avec celle calculée avec les débits d'entrée et nommée fraction volumique apparente. Cela a été réalisé sur les visualisations des écoulements annulaires et annulaires/bouchons, où l'interface entre les phases est claire. Il est, en revanche, difficile de le faire pour les écoulements annulaires/dispersés et agités. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Comparaison des fractions volumiques apparentes et estimées d'après les visualisations des écoulements annulaires et annulaires/bouchons.

Maquettes	$Q_{aq}$ ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$Q_{org}$ ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Fractions volumiques apparentes de la phase aqueuse	Fractions volumiques estimées de la phase aqueuse
S2-2	1	1,2	0,45	0,09
	1	0,6	0,62	0,16
S3-3	1,5	3,6	0,29	0,11
	2	1,2	0,62	0,20
	1	2,4	0,29	0,12
	1	1,2	0,45	0,13
S4-3	2	2,4	0,45	0,11
	2	1,2	0,62	0,20
	2	4,8	0,29	0,04
	1,6	1,9	0,45	0,13
	3	3,6	0,45	0,09
	3	1,8	0,62	0,12

Nous remarquons d'après ces résultats que la fraction volumique de la phase aqueuse est inférieure à celle à l'entrée du canal. La phase aqueuse occupe alors une section du canal plus petite et circule donc à une vitesse plus grande qu'attendue. Cela veut dire que les deux phases ne circulent pas à la même vitesse. Un glissement entre les phases semblerait donc avoir lieu.

De plus, nous remarquons sur les photos de l'écoulement que le filet de la phase aqueuse circule au centre du canal en suivant le trajet où la vitesse axiale est maximale dans le canal en zigzag. Cela vient conforter l'idée d'un filet circulant à une vitesse plus grande que la phase continue.

Ces effets de glissement peuvent avoir un impact non négligeable sur l'estimation des temps de séjour de chaque phase dans le réacteur et donc sur la conversion finale. L'objectif de ce qui suit est alors d'établir un modèle de prédiction du glissement dans les milli-canaux en zigzag en fonction des conditions opératoires en entrée du dispositif.

La fraction volumique réelle «  $\alpha_i$  » de la phase  $i$  permet de calculer la vitesse réelle «  $u_i$  » de la phase  $i$  d'après l'équation suivante :

$$u_i = \frac{u_{i,in}}{\alpha_i} \quad (57)$$

$$\sum \alpha_i = 1 \quad (58)$$

Hapanowicz [132] a proposé des corrélations empiriques pour calculer la vitesse réelle de la phase continue «  $u_c$  » dans des écoulements huile-eau dans des conduites horizontales de diamètre 12 - 83 mm en se basant sur 276 points expérimentaux collectés dans la littérature. Dans son travail, cette vitesse est corrélée en fonction de la vitesse totale des liquides ( $u_M$ ) comme suit :

$$u_c = 1,004 \cdot u_M + 0,0248 \quad (59)$$

Où la vitesse totale des liquides  $u_M$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) est calculée selon l'équation suivante :

$$u_M = \frac{\sum Q_i}{S_p} \quad (60)$$

$Q_i$  est le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) de la phase  $i$  ( $i=\text{aq}$  et  $i=\text{org}$ ) et  $S_p$  est la section transversale du canal ( $\text{m}^2$ ).

Cette corrélation ne parvient pas à prédire nos vitesses réelles de la phase organique, comme le montre la Figure 68 (erreur moyenne 27%, erreur maximale 45%). Comme déjà mentionné, elle a été établie pour des canaux droits de diamètres beaucoup plus élevés que le diamètre des milli-canaux en zigzag que nous étudions dans ce travail de thèse. Nous avons alors décidé de tester une forme de corrélation similaire pour prédire la vitesse réelle de la phase organique dans les milli-canaux du DeanHex. Dans les calculs, les fractions volumiques réelles de la phase organique ont été déduites, selon l'équation (58), d'après les fractions volumiques réelles de la phase aqueuse données dans le Tableau 19. Les vitesses réelles de la phase organique sont par la suite calculées à l'aide de l'équation (57). Nous avons ainsi obtenu la corrélation suivante :

$$u_{\text{org}} = 0,673 \cdot u_M - 0,0094 \quad (61)$$

La Figure 68 illustre la comparaison entre les vitesses réelles de la phase organique estimées d'après les photos des écoulements et celles calculées avec la corrélation (61).

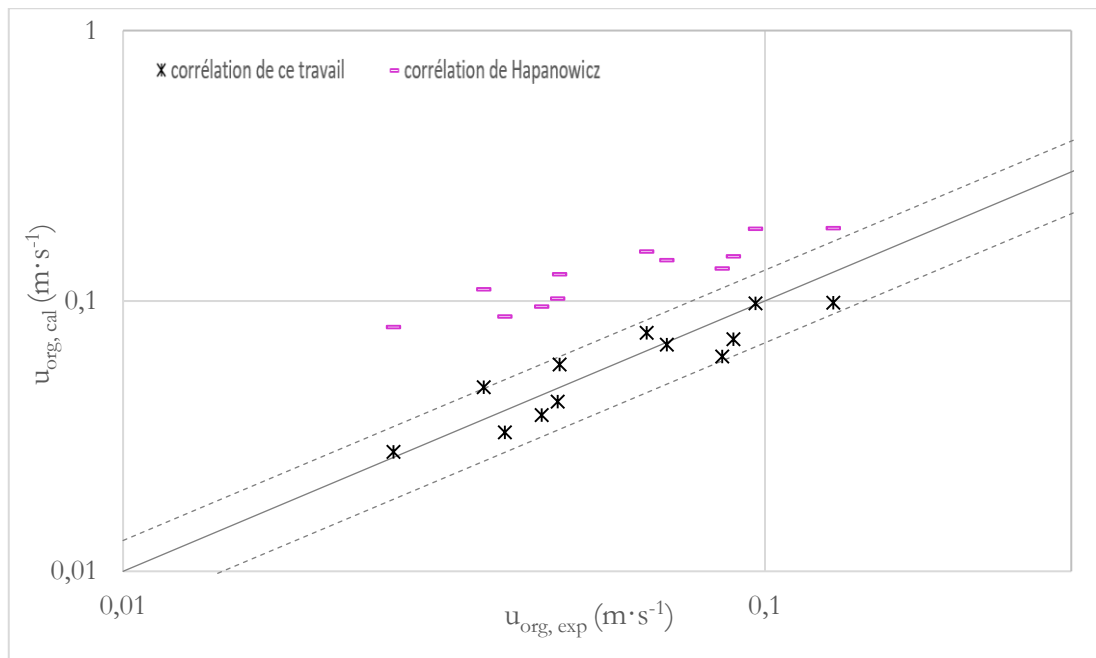


Figure 68 : Comparaison entre les valeurs de la vitesse réelle de la phase organique expérimentales et celles prédites par la corrélation dans les canaux zigzag (les lignes pointillées représentent une erreur de 30%).

Les valeurs expérimentales sont ainsi prédites avec une erreur moyenne de 16%. Ce résultat est satisfaisant d'autant plus que les fractions volumiques réelles ont été estimées empiriquement à partir de photos 2D de l'écoulement. Elle permet de corrélérer un certain nombre de points où le débit total, le ratio de débits et le diamètre de canal varient.

D'après la corrélation (61), nous pouvons prédire la vitesse réelle de la phase organique pour une vitesse totale du mélange donnée. Nous en déduisons la fraction volumique réelle de la phase organique (57) puis celle de la phase aqueuse (58). La vitesse réelle de la phase aqueuse est obtenue par la suite d'après l'équation (57). Ainsi, le glissement peut être exprimé par le rapport des vitesses réelles de la phase aqueuse sur organique ( $u_{aq}/u_{org}$ ).

*Ainsi donc, en s'inspirant de la littérature, une corrélation est proposée pour pouvoir quantifier le glissement entre les phases. Ce phénomène physique pourra avoir un effet sur le temps de séjour de chaque phase dans les canaux en zigzag de tailles différentes et donc sur la conversion finale dans le cas de réactions chimiques.*

### III.4. SYNTHÈSE

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux des visualisations de l'écoulement diphasique (liquide-liquide) et des caractérisations du transfert de matière dans trois milli-canaux en zigzag.

Quatre types de régimes d'écoulement ont été observés pour des débits totaux compris entre 1,5 et 25 kg·h<sup>-1</sup> : annulaire/bouchons, annulaire, annulaire/dispersé et agité. Deux cartographies d'écoulement ont été établies : l'une en fonction des vitesses superficielles des phases et l'autre en fonction de nombres adimensionnels. Ces derniers représentent les différentes forces (visqueuses, d'inertie et de tension interfaciale) qui agissent sur l'écoulement. La représentation de la cartographie en fonction du nombre de Weber côté phase dispersée et du nombre de Dean interne côté phase continue  $We_{aq}=f(De_{i,org})$  a permis d'avoir une séparation nette des régimes d'écoulement dans les milli-canaux en zigzag de sections carrées de diamètres croissants (2, 3 et 4 mm). Il est intéressant d'identifier la structure de l'écoulement puisqu'elle a un impact direct sur l'hydrodynamique et sur les mécanismes de transferts locaux dans les milli-canaux. Le régime d'écoulement définit l'aire interfaciale disponible pour l'échange entre les phases, ce qui affecte les performances du réacteur, notamment en termes de transfert de matière. Cela



a été investigué d'après les résultats de l'étude expérimentale menée en milli-canaux.

Le système eau/rhodamine B (RhB)/octan-1-ol a été utilisé dans les expériences, où la RhB transfère de la phase aqueuse vers la phase organique. Les mesures de concentration en RhB dans la phase organique ont permis de calculer le coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  caractérisant le processus du transfert de matière dans les canaux. Les valeurs du coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$ , obtenues dans les trois milli-canaux ondulés, varient entre 0,003 et 0,130  $s^{-1}$  pour des débits totaux allant de 1,5 à 6  $kg \cdot h^{-1}$  avec des ratios de débits de 0,5 à 2. Ces valeurs de  $k_{L,a}$  sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles obtenues dans d'autres travaux qui ont étudié le transfert de matière liquide-liquide en milli-canal.

Généralement, une augmentation du coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  et du coefficient d'extraction  $E$  a été observée avec l'augmentation du débit total et du ratio des débits des phases « aqueuse » sur « organique ». Cependant, ce n'est pas le cas lorsque le régime d'écoulement change d'un régime où l'aire interfaciale est importante vers un régime où elle est réduite, induisant donc la diminution du transfert de matière.

L'aspect extrapolation a été également traité en comparant les résultats de transfert de matière dans les trois milli-canaux testés ( $d_h=2, 3$  et  $4$  mm). Un résultat marquant réside dans le fait qu'à iso-vitesse, le régime d'écoulement est conservé, ce qui fait que le coefficient de transfert de matière se conserve. Par conséquent, la vitesse de l'écoulement semble être le paramètre qui pilote le transfert de matière quelle que soit la taille des canaux ondulés. Cela est intéressant pour envisager une mise à l'échelle des canaux.

Néanmoins, afin de prédire le coefficient de transfert de matière dans les canaux en zigzag de tailles différentes à différents débits admissibles se rapprochant des demandes industrielles, les résultats expérimentaux en termes de  $k_{L,a}$  ont été corrélés et cela selon chaque régime d'écoulement observé. Les lois d'évolution du nombre de Sherwood qui est calculé d'après le  $k_{L,a}$ , en fonction de plusieurs paramètres affectant l'écoulement sont établies et sont rappelés ci-après :

Écoulement annulaire:

$$Sh = \frac{k_{L,a} \cdot d_h^2}{D} = 1,84 \cdot De_{org}^{3,43} \cdot q^{1,94} \cdot We_{aq}^{-0,41} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{3,88}$$

Écoulement annulaire/bouchons :

$$Sh = \frac{k_L a \cdot d_h^2}{D} = 5,54 \cdot 10^{-3} \cdot De_{org}^{3,10} \cdot q^{2,90} \cdot We_{aq}^{-0,58} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{0,14}$$

Écoulement annulaire/dispersé :

$$Sh = \frac{k_L a \cdot d_h^2}{D} = 13,53 \cdot De_{org}^{-0,30} \cdot q^{-0,44} \cdot We_{aq}^{0,89} \cdot \left(\frac{R_{ci}}{L_d}\right)^{-0,50}$$

A partir des conditions opératoires et des propriétés des fluides utilisés, le régime d'écoulement peut être identifié d'après la cartographie de l'écoulement déjà établie, ce qui permettra par la suite d'identifier la corrélation de Sherwood correspondante.

Il a été remarqué, notamment d'après les visualisations des écoulements annulaires et annulaires/bouchons, qu'un glissement entre les phases semble être présent. La phase aqueuse circule à une vitesse plus élevée que la phase organique continue. Ce phénomène physique pourra avoir un effet sur le temps de séjour de chaque phase et donc la conversion finale dans le cas de synthèses chimiques. Il doit donc être pris en compte pour mieux prédire le comportement des écoulements dans les canaux zigzag de tailles différentes. Ce glissement a été quantifié empiriquement d'après les photos de l'écoulement en estimant les fractions volumiques des phases. Afin de pouvoir le quantifier sans avoir recours aux visualisations, et pour différents débits totaux, ratios de débits et diamètres de canaux, une corrélation est proposée :

$$u_{org} = 0,673 \cdot u_M - 0,0094$$

Cette corrélation permet d'estimer la vitesse de la phase organique d'après la vitesse totale des phases, et ensuite d'en déduire les fractions volumiques réelles des phases et la vitesse réelle de la phase aqueuse. Le glissement, exprimé par le rapport des vitesses réelles de la phase aqueuse sur organique ( $u_{aq}/u_{org}$ ), sera ainsi prédit.

Une observation intéressante mérite d'être également évoquée : il est quasiment sûr que l'écoulement est dispersé/agité à des débits industriels dans les trois maquettes, ce qui intensifie le transfert de matière. Cela est intéressant puisque le transfert de matière ne sera pas limitant dans les applications industrielles.

Toutes les corrélations établies dans ce travail, avec les lois de frottement et de performances en transfert thermique obtenues dans des travaux précédents,

serviront à alimenter le modèle numérique complet de l'échangeur/réacteur DeanHex qui est présenté dans le chapitre suivant.



---

## **IV. MODELISATION NUMERIQUE DE L'ECHANGEUR/REACTEUR**

---



Afin de quantifier les phénomènes physico-chimiques locaux et prédire les performances des échangeurs/réacteurs milli-structurés, notamment à l'échelle industrielle, un travail de modélisation est nécessaire. Ce dernier est associé à l'étude expérimentale précédente et présenté dans ce chapitre. Dans un premier temps, le modèle numérique thermo-hydraulique développé sous COMSOL Multiphysics V5.5 et réalisé dans le cas d'écoulements monophasiques et diphasiques sera détaillé. Ensuite l'analyse, la modélisation et la validation des résultats de simulation s'appuyant sur les résultats de simulations en CFD 3D (Computational Fluid Dynamics) ainsi que sur les résultats expérimentaux disponibles sur l'échangeur/réacteur DeanHex seront présentées. Ce modèle thermo-hydraulique est complété par un modèle de transfert de matière qui fera l'objet du dernier paragraphe. Les corrélations de transfert de matière établies dans le chapitre précédent servent à alimenter le modèle complet du DeanHex développé en se basant sur l'approche numérique décrite dans ce chapitre.

#### IV.1. MODELE THERMO-HYDRAULIQUE

L'objectif de ce travail est de développer un modèle d'échangeurs/réacteurs à plaques, en particulier de type DeanHex, pour la simulation rapide de cas d'étude et l'extrapolation de ces réacteurs jusqu'à l'échelle industrielle. Pour cet objectif, la CFD 3D n'est pas la plus adaptée, étant très exigeante en termes de ressources pour les géométries de canaux complexes avec un rapport longueur sur diamètre hydraulique  $L/d_h$  élevé. De plus, dans ces échangeurs/réacteurs, le matériau solide représente une partie importante en comparaison avec le volume du fluide dans les micro- et milli-canaux (rapport volume solide/volume fluide élevé). Par conséquent, les effets de conduction thermique dans le matériau, qui ne sont pas négligeables et qui induisent notamment des transferts thermiques entre les canaux adjacents, doivent être pris en compte pour bien représenter les flux thermiques au niveau des fluides. Cela n'est pas le cas des modélisations classiques de réacteurs en 1D. De ce fait, ce travail propose alors une approche numérique 1D/3D en compromis des approches classiques 1D de modélisation des réacteurs et d'une représentation fine des phénomènes en 3D. En d'autres termes, le modèle 1D/3D prend en compte les effets de conduction thermique dans le matériau solide du réacteur et fournit une représentation plus fine du processus de transfert de chaleur, avec des coefficients de transfert de chaleur locaux de la paroi au fluide utilisés dans les simulations. Il offre également un outil de simulation moins coûteux que les simulations 3D CFD en termes de ressources (temps de calcul, CPU...) pour les canaux micro- et milli-structurés.

#### IV.1.1. PRINCIPE DU MODELE 1D/3D

L'approche numérique 1D/3D est développée sur COMSOL Multiphysics V5.5. Elle consiste à représenter le canal en zigzag par un modèle 1D couplé à un modèle 3D pour le solide environnant. Le modèle 1D construit à l'aide du module Pipe Flow de COMSOL prend en compte toutes les variables du processus, mais avec un temps de calcul réduit par rapport aux approches 3D, qui sont généralement axées sur les effets locaux. Dans le modèle 1D, les variables calculées sont moyennées sur les sections transversales du canal et discrétisées le long du canal ; la chaleur est échangée dans toutes les directions normales aux parois du canal avec le solide environnant. Les corrélations, liées aux performances thermiques, aux lois de frottement et au transfert de matière par exemple, qui ont été obtenues lors de travaux expérimentaux, sont intégrées dans ce modèle 1D. Ces corrélations peuvent également être obtenues avec des simulations 3D CFD validées sur un nombre limité d'unités périodiques du canal. Le modèle 1D est couplé à un modèle 3D pour le solide entourant le canal afin de prendre en compte les effets de conduction thermique dans la simulation du processus de transfert de chaleur. Par conséquent, cette approche évite non seulement de mailler la section transversale du canal avec un maillage 3D complexe, mais fournit également une méthode de simulation capable de prédire les performances de l'échangeur/réacteur (taux de conversion, sélectivité, etc.). Elle permet de passer de la simulation à petite échelle (quelques coudes) vers la simulation à l'échelle du réacteur, à un coût CPU raisonnable. Il est à noter que la géométrie du canal simulée sur COMSOL est paramétrée, ce qui facilitera le changement de dimensions lors du processus d'extrapolation.

#### IV.1.2. CAS D'UN ECOULEMENT MONOPHASIQUE

##### IV.1.2.1. Domaines simulés

La géométrie du canal en zigzag est constituée d'unités périodiques et est représentée dans la Figure 69.



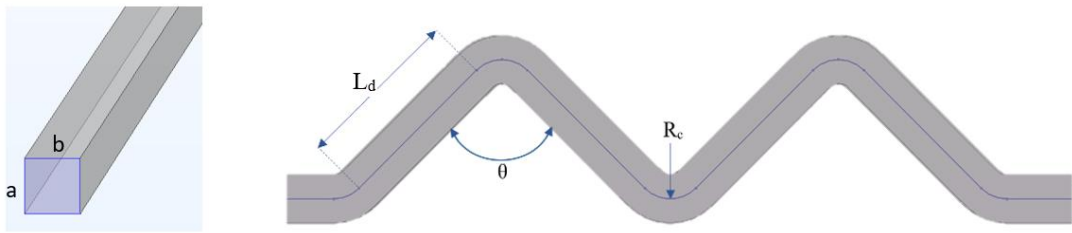


Figure 69 : Schéma du canal en zigzag avec ces paramètres géométriques.

Dans ce travail, pour l'échangeur/réacteur DeanHex, un canal de section carrée  $a=b=2$  mm, un rayon de courbure  $R_c$  de 1,5 mm, une longueur droite entre deux coudes  $L_d$  de 7 mm et un angle  $\theta$  entre deux lignes droites égal à  $90^\circ$ , sont considérés. Ce canal tridimensionnel en zigzag est représenté par une courbe unidimensionnelle "C" qui suit la direction axiale de l'écoulement dans le canal. Le canal est noyé dans une matrice solide pour former le réacteur; ainsi, dans le modèle COMSOL, "C" est entouré par le solide 3D "S". Cependant, de cette façon, la géométrie du solide réel n'est pas bien représentée, ce qui conduira à l'application de conditions aux limites non réalistes dans le domaine "S", en particulier en termes de flux de chaleur. Le rapport du volume du solide sur le volume du fluide doit être conservé afin de représenter correctement les flux de chaleur dans le réacteur. Par conséquent, la solution proposée consiste à définir, autour de la courbe "C", le canal tridimensionnel comme un solide fictif "S2" hautement conducteur radialement (c'est-à-dire dans la section transversale), comme le montre la Figure 70. L'idée est de transmettre dans chaque section transversale du canal la température de "C" au voisinage des parois de "S2", de manière cohérente avec la moyenne dans les sections transversales du canal de l'approche fluide 1D.

Le domaine simulé est donc constitué :

- D'un canal unidimensionnel en zigzag "C" de longueur totale développée égale à  $L$ , où circule le fluide « procédé » ;
- D'un domaine solide fictif tridimensionnel en zigzag "S2" dont la longueur totale développée est égale à  $L$  ;
- D'une matrice solide tridimensionnelle "S" entourant "S2", qui représente le matériau solide de l'échangeur/réacteur, avec une épaisseur  $t$ , une largeur  $w$  et une longueur  $l$ .

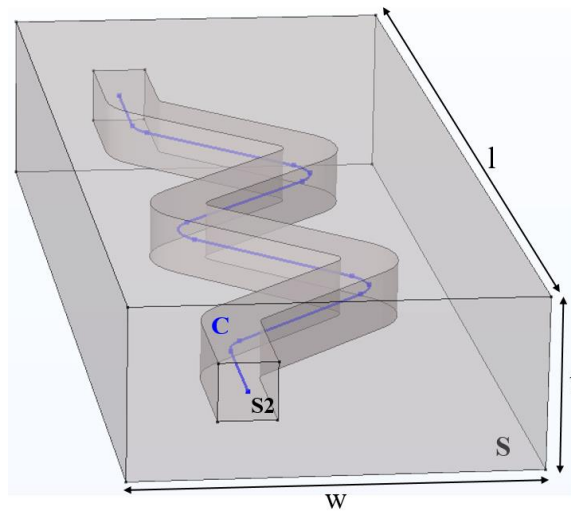


Figure 70 : Illustration de la géométrie simulée à l'aide de l'approche 1D/3D.

Une étude de sensibilité est réalisée afin de déterminer de manière cohérente les propriétés de "S2" : masse volumique  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), capacité thermique spécifique  $C_p$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et conductivité thermique  $\lambda$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Aucune influence sur les profils thermiques simulés n'est observée en variant la masse volumique et la capacité thermique de "S2". Néanmoins, comme attendu, la variation de la conductivité thermique radiale  $\lambda_r$  de "S2" induit des différences nettes sur les profils thermiques. La propagation de la condition limite de température du canal "C" aux parois de "S2" est améliorée en augmentant  $\lambda_r$  jusqu'à environ  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, aucun effet n'est plus observé sur les profils thermiques. Afin de s'assurer que  $\lambda_r$  est suffisamment élevée (c'est-à-dire qu'elle n'aura aucun effet sur les profils thermiques) dans tous les cas,  $\lambda_r$  est encore augmentée jusqu'à  $10^5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Pour pouvoir imposer cette conductivité thermique radiale, un système de coordonnées curvilignes est défini pour "S2". Comme illustré dans la Figure 71, ce système fournit, en tout point de "S2", la direction axiale (rouge) et les deux directions radiales (vert et bleu). La composante axiale de la conductivité thermique de "S2" est alors fixée le long de ce système de coordonnées curvilignes à zéro tandis que les composantes radiales sont fixées à  $10^5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

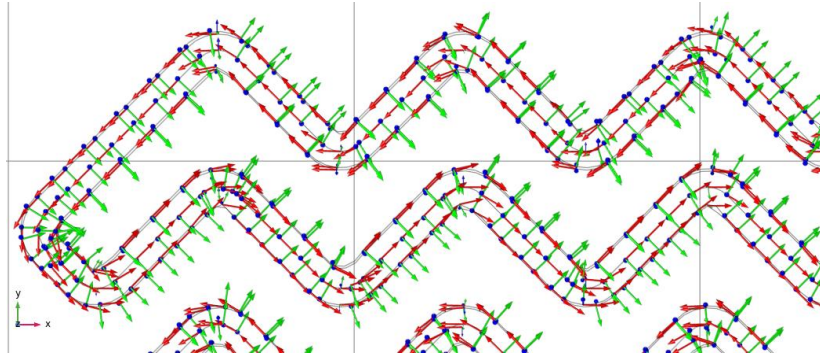


Figure 71 : Le nouveau système de coordonnées curvilignes appliqué au canal zigzag 3D.

#### IV.1.2.2. Equations du modèle

Le modèle 1D est basé sur la résolution des équations suivantes de quantité de mouvement (62), de continuité (63) et de bilan énergétique (64) pour un état stationnaire et un fluide incompressible circulant à l'intérieur du canal :

$$\rho_p u_p \cdot \nabla u_p = -\nabla P_p - \Lambda \frac{\rho_p}{2d_{h,p}} u_p |u_p| \quad (62)$$

$$\nabla \cdot (S_p \rho_p u_p) = 0 \quad (63)$$

$$\rho_p S_p C_{p,p} u_p \cdot \nabla T_p = \nabla \cdot S_p \lambda_p \nabla T_p + \Lambda \frac{\rho_p S_p}{2d_{h,p}} |u_p|^3 + Q_{wall} \quad (64)$$

$$Q_{wall} = h_p \chi_p (T_s - T_p) \quad (65)$$

L'indice p désigne le côté « procédé ».  $u_p$  est la vitesse moyenne du mélange dans la section transversale du canal ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $p_p$  la pression (Pa),  $T_p$  la température du mélange homogène de fluides côté « procédé » (K) et  $\Lambda$  le coefficient de frottement de Darcy. Les propriétés physico-chimiques suivantes du mélange « procédé » dépendent de  $T_p$  :  $\rho_p$  la densité ( $kg \cdot m^{-3}$ ),  $C_{p,p}$  la capacité thermique à pression constante ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ) et  $\lambda_p$  la conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ).  $S_p$  est la surface de la section transversale théorique du canal ( $m^2$ ) et  $d_{h,p}$  le diamètre hydraulique (m) du canal « procédé ».

Une corrélation du coefficient de frottement de Darcy  $\Lambda$  est intégrée au modèle 1D selon le cas étudié. Dans le cas du milli-canal en zigzag du DeanHex,  $\Lambda$  a été corrélé expérimentalement par Théron et al. [32] au nombre de Reynolds  $Re_p$ , comme indiqué dans les équations suivantes (66) et (67) :

$$\Lambda = 24,3 \cdot Re^{-0,71} \text{ pour } 20 < Re < 200 \quad (66)$$

$$\Lambda = 6 \cdot \text{Re}^{-0,43} \quad 200 < \text{Re} < 2250 \quad (67)$$

Dans le cas d'un canal droit (écoulement laminaire), l'expression du coefficient de frottement de Darcy  $\Lambda$  est donnée par l'équation (68) [133], où  $z$  est la coordonnée axiale du canal, afin de prendre en compte le fait que l'écoulement n'est pas établi près de l'entrée. Notons que  $\Lambda = 56,92 \cdot \text{Re}^{-1}$  correspond à un écoulement laminaire entièrement développé dans des canaux de section carrée [134].

$$\Lambda = \frac{d_{h,p}}{z} \cdot \left[ 13,74 \cdot \left( \frac{z}{\text{Re}_p \cdot d_{h,p}} \right)^{0,5} + \frac{56,92 \cdot \frac{z}{\text{Re}_p \cdot d_{h,p}} + 1,43 - 13,74 \cdot \left( \frac{z}{\text{Re}_p \cdot d_{h,p}} \right)^{0,5}}{1 + 0,00029 \cdot \left( \frac{z}{\text{Re}_p \cdot d_{h,p}} \right)^{-2}} \right] \quad (68)$$

De plus,  $Q_{\text{wall}}$  est la chaleur échangée ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$ ) à travers les parois du canal (65),  $h_p$  le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) à l'intérieur du canal,  $\chi_p$  le périmètre mouillé (m) du canal et  $T_s$  la température (K) du solide 3D environnant.  $h_p$  est déduit du nombre de Nusselt selon l'équation suivante :

$$h_p = \frac{\lambda_p \cdot \text{Nu}_p}{d_{h,p}} \quad (69)$$

Dans le cas du canal zigzag du DeanHex qui échange de la chaleur à travers toutes ses parois, la corrélation du Nusselt (70) établie expérimentalement [41] est employée, tandis que dans le cas où l'échange de chaleur se fait à travers une seule paroi du canal, l'équation (71) est utilisée.

$$\text{Nu}_p = 0,16 \cdot \text{Re}_p^{0,66} \cdot \text{Pr}_p^{0,33} \quad (70)$$

$$\text{Nu}_p = 0,2 \cdot (\text{Re}_p^{0,67} + 8,9) \cdot \text{Pr}_p^{0,3} \cdot \left( \frac{d_{h,p}}{L_{d,p}} \right)^{0,4} \quad (71)$$

Cependant, dans le cas d'un canal droit (écoulement laminaire), l'équation (72) est utilisée pour prendre en compte les effets d'entrée [133]. Notons que  $\text{Nu} = 2,98$  correspond à un écoulement laminaire entièrement développé dans des canaux de section carrée, avec une condition limite de température uniforme sur les quatre parois externes du canal [134].

$$\text{Nu}_p = 2,98 + \frac{\left(0,049 + \frac{0,020}{\text{Pr}_p}\right) \cdot \left(\text{Re}_p \cdot \text{Pr}_p \cdot \frac{d_{h,p}}{z}\right)^{1,12}}{1 + 0,065 \cdot \left(\text{Re}_p \cdot \text{Pr}_p \cdot \frac{d_{h,p}}{z}\right)^{0,7}} \quad (72)$$

En outre, l'équation de bilan thermique résolue pour le solide environnant 3D est donnée par :

$$\nabla \cdot (-\lambda_s \nabla T_s) = q_s \quad (73)$$

Où  $\lambda_s$  est la conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) du solide 3D,  $T_s$  la température du solide (K) et  $q_s$  le flux de chaleur convectif ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) aux parois du solide S.

La validation de l'approche proposée est faite en comparant les résultats 1D/3D obtenus aux calculs CFD 3D d'une part, puis aux résultats expérimentaux d'autre part.

#### IV.1.2.3. Validation à partir des simulations CFD 3D

La validation de l'approche 1D/3D à partir des simulations CFD 3D est faite en deux parties : cas simple d'un canal droit puis cas d'un canal en zigzag.

##### i. Choix du modèle

Dans les simulations CFD 3D, les équations de continuité, de quantité de mouvement (Navier-Stokes) et d'énergie pour un fluide incompressible sont résolues. Dans le cas du canal droit, un écoulement laminaire est considéré. Cependant, dans le cas du canal en zigzag, le modèle de turbulence SST  $k-\omega$  est préféré. En effet, dans les cas simulés, le nombre de Reynolds varie entre 700 et 2250. Des études numériques dans des géométries en zigzag similaires à celle étudiée montrent que les écoulements peuvent devenir instationnaires à partir de nombre de Reynolds aux alentours de 500 [123], [135]. Toutes les simulations sont réalisées en régime permanent.

##### ii. Canal droit

Afin de valider l'approche 1D/3D dans le cas simple d'un canal droit, une comparaison est faite avec une simulation 3D utilisant le code CFD ANSYS Fluent faite par Nathan RICHERMOZ durant son stage (rapport interne au CEA).

### Géométrie

Le domaine de calcul consiste en un canal droit de section carrée ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) et de 1 mètre de long, noyé dans une matrice solide parallélépipédique ( $w=12 \text{ mm}$ ,  $t=4 \text{ mm}$  et  $l=1 \text{ m}$ ). La géométrie simulée à l'aide de l'approche 1D/3D est illustrée dans la Figure 72, où le canal droit unidimensionnel « C » est ajouté (correspondant à l'axe du canal réel).

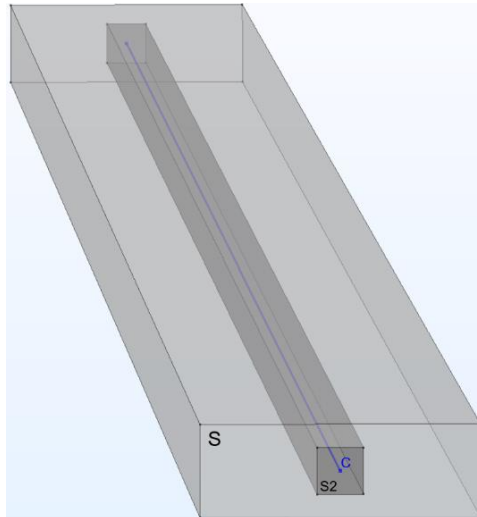


Figure 72 : Schéma de la géométrie simulée à l'aide de l'approche 1D/3D pour la configuration du canal droit.

### Maillage

Des études de sensibilité au maillage, pour les deux simulations, ont été menées pour s'assurer que la solution, en termes de profil thermique, n'est pas influencée par la taille des mailles. Les conditions aux limites de ces études de sensibilité sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe suivant.

La Figure 73 illustre les profils thermiques simulés par CFD 3D évalués pour différentes densités de maillage, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Caractéristiques des mailles utilisées dans les simulations CFD 3D du canal droit.

N° Maillage	1	2	3
Nombre de mailles ( $\times 10^6$ )	0,67	1,03	11
Taille des mailles dans la section du canal ( $\times 10^{-4} \text{ m}$ )	5	3	1

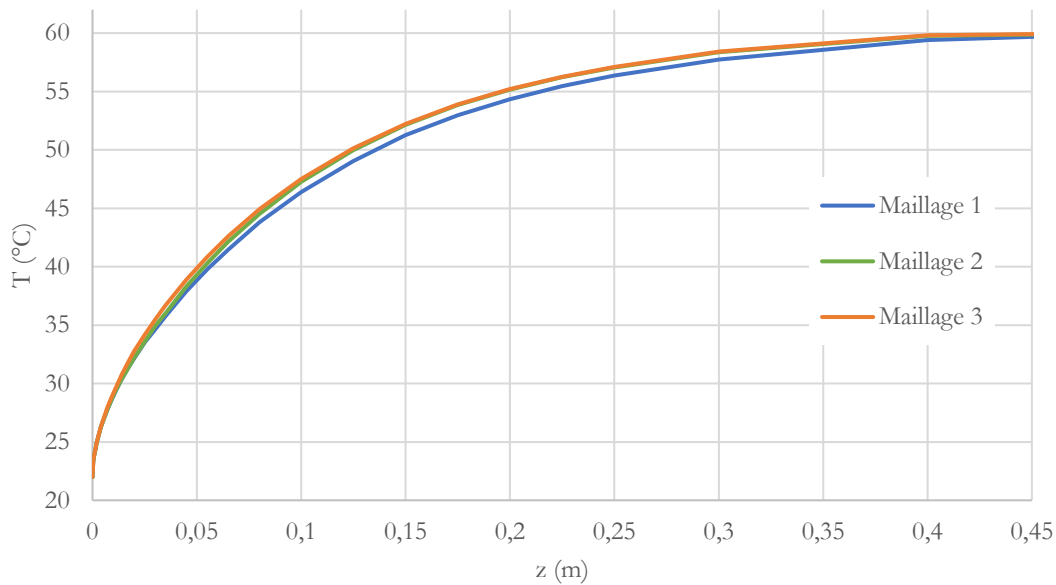


Figure 73 : Profils thermiques simulés par CFD 3D dans le canal droit pour différentes densités de maillage.

Le profil thermique varie peu entre le maillage 2 et 3 alors que le nombre de mailles utilisées augmente de manière significative. Par conséquent, le maillage 2 est retenu pour la simulation CFD 3D avec 1 030 000 mailles dans le domaine de calcul.

Le maillage dans la section transversale du canal est constitué de mailles d'une taille typique d'environ  $3 \times 10^{-4}$  m au centre du canal qui deviennent plus fines (cinq couches limites) près de la paroi afin d'assurer la résolution de l'écoulement la plus précise possible à la paroi (cf. Figure 74a). Le solide environnant est maillé trois fois plus grossièrement que le centre du fluide.

Tableau 21 : Caractéristiques des mailles utilisées dans les simulations 1D/3D du canal droit.

N° Maillage	4	5	6
Nombre de mailles ( $\times 10^6$ )	0,06	0,15	0,42
Taille des mailles dans la section du canal ( $\times 10^{-4}$ m)	10	7	3

Pour les calculs 1D/3D, il n'y a aucun effet sur le profil thermique simulé pour les différents maillages utilisés décrits dans le Tableau 21. Par conséquent, le maillage 4 est retenu dans cette étude de cas et est composé d'environ 60 000 mailles (cf. Figure 74b).

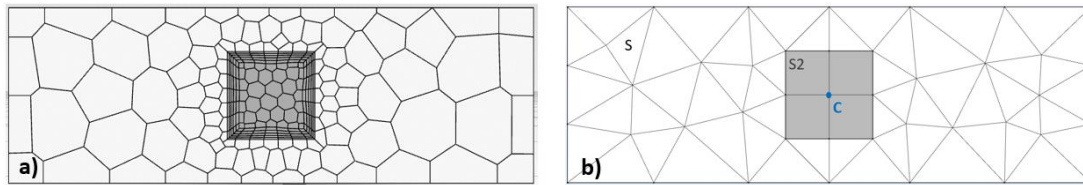


Figure 74 : Illustration du maillage dans la section transversale de la géométrie simulée en a) 3D CFD et b) 1D/3D.

### Conditions aux limites

Dans la simulation CFD 3D, une condition de non-glissement est appliquée aux parois du canal. Pour les deux simulations, à l'entrée du canal, des conditions de vitesse et de température constantes sont supposées (respectivement égales à  $0,069 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $20^\circ\text{C}$ ). A la sortie du canal, une pression moyenne de 1 atm est fixée. Le fluide (eau) est chauffé lors de son passage dans le canal grâce à une condition limite de température constante (égale à  $60^\circ\text{C}$ ) sur les parois externes du solide S.

### Résultats

Le champ de température calculé en 1D/3D correspond aux valeurs moyennes de température dans les sections transversales du canal, le long de l'axe du canal. Dans le calcul CFD 3D, la température moyenne dans la section du canal à la position  $z$  est calculée, en post-traitement, à partir des champs de vitesse  $u$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et de température  $T$  (K), comme suit :

$$T_p = \frac{\iint T \cdot u \cdot dx \cdot dy}{\iint u \cdot dx \cdot dy} \quad (74)$$

Les profils de température moyenne pour les deux calculs sont représentés sur la Figure 73.



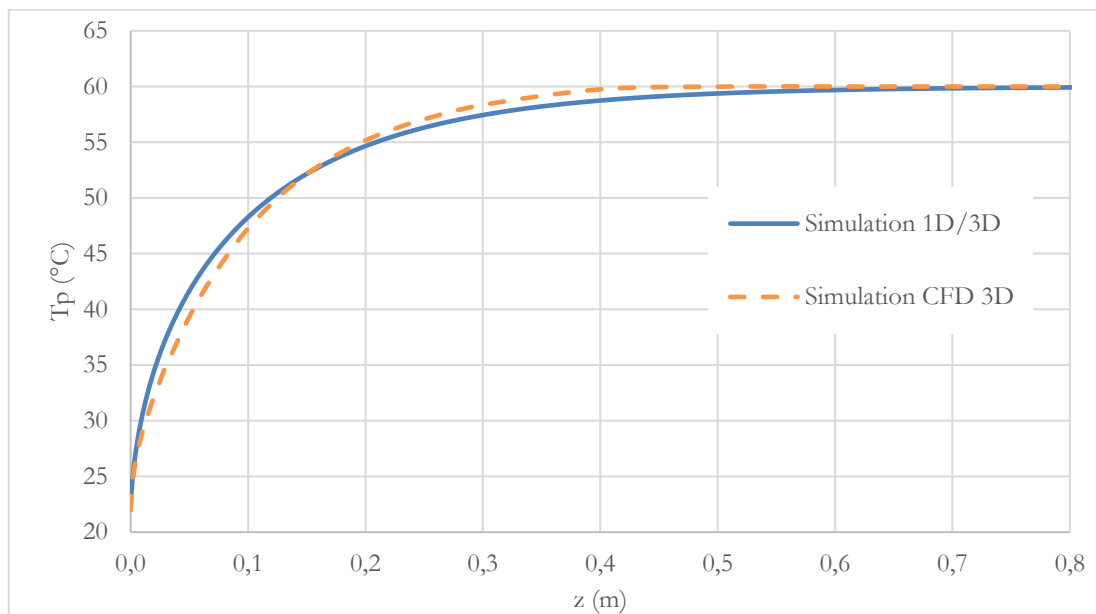


Figure 75 : Comparaison entre les simulations 1D/3D et CFD 3D en termes de profil de température moyenne du fluide pour un canal droit.

Nous observons que le modèle 1D/3D décrit bien le transfert de chaleur dans le canal. L'erreur relative maximale en température entre les simulations CFD 3D et 1D/3D est inférieure à 7%, ce qui est acceptable. Cette différence peut résulter de l'utilisation de la corrélation de Nu (72) mentionnée ci-dessus dans la simulation 1D/3D car la condition d'une température constante aux parois du canal n'est pas vérifiée. Au lieu de cela, c'est la température aux parois externes du solide S qui est fixée. Par conséquent, la corrélation de Nusselt peut introduire une inexactitude dans ce cas simulé.

Par ailleurs, du point de vue hydrodynamique, une perte de charge de 2,6 mbar entre l'entrée et la sortie du canal droit est obtenue dans la simulation CFD 3D. Dans la simulation 1D/3D, elle est égale à 2,7 mbar. Cela donne une erreur relative par rapport à la CFD 3D d'environ 4%, ce qui est tout à fait satisfaisant.

### iii. Canal en zigzag

Pour aller plus loin, une plus grande complexité est ajoutée au modèle. Une géométrie ondulée est maintenant considérée. Elle consiste en un canal en zigzag de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  étudié expérimentalement par Théron et al. [32].

#### Description de l'échangeur de chaleur/réacteur utilisé dans les expériences

Le travail expérimental de Théron et al. [32] porte sur un réacteur pilote DeanHex. Ce dernier est constitué d'un empilement de trois plaques procédé (P1, P2 et P3)

et de quatre plaques utilité (U1, U2, U3 et U4), dont la configuration est représentée sur la Figure 76.

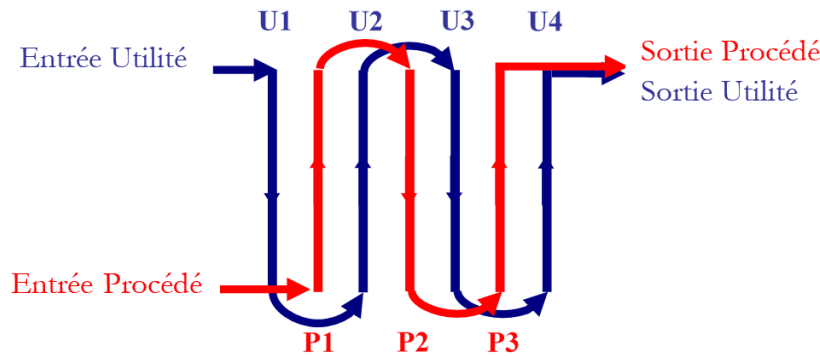


Figure 76 : Configuration des plaques procédés (P1, P2, P3) et utilité (U1, U2, U3) dans le pilote de Théron et al. [32].

Des canaux de section carrée de diamètre hydraulique 2 mm, avec des unités périodiques en zigzag, ont été gravés sur les deux plaques par usinage laser (cf. Figure 77). Ces plaques sont mises en sandwich entre des plaques métalliques de 2 mm d'épaisseur (plaques de fermeture).

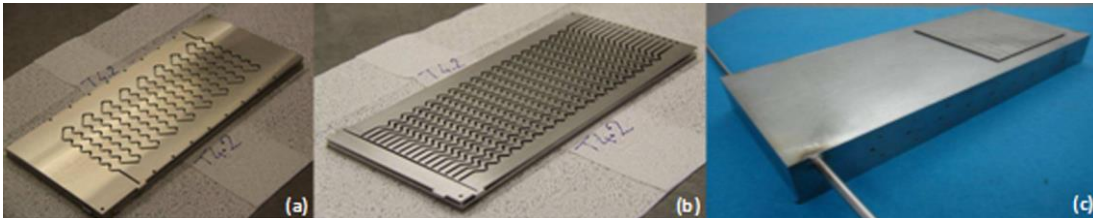


Figure 77 : (a) Plaque procédé ; (b) Plaque utilité ; (c) l'échangeur /réacteur après assemblage [32].

Dans l'optique de comparer les résultats simulés en 1D/3D à ceux en CFD 3D puis aux résultats expérimentaux, les profils thermiques simulés en 1D/3D sont tout d'abord comparés aux résultats CFD 3D obtenus à l'aide du code CFD à volumes finis ANSYS Fluent 2020 R1 lors du post-doctorat de Damien GLORIOD (rapport interne au CEA) dans le cadre du projet Carnot FAMERGIE.

### Géométrie

Pour la comparaison avec les résultats CFD 3D, seule une partie du canal en zigzag de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  (de la première plaque « procédé ») est modélisée car la modélisation 3D complète du canal en zigzag est très coûteuse en ressources. La longueur développée,  $L$ , du canal procédé est réduite à environ 0,1 m, ce qui représente approximativement la première rangée du canal original.

Le domaine de calcul est constitué des éléments suivants :

- Le canal en zigzag qui commence et se termine par une demi longueur droite (cf. Figure 78) :
  - Contenant le fluide dans le cas des simulations CFD 3D ;
  - Contenant la matrice solide fictive S2 et un canal en zigzag unidimensionnel pour représenter le fluide (qui suit l'axe du canal en zigzag tridimensionnel) dans le cas des simulations 1D/3D ;
- La matrice solide en zigzag ( $t=w=6$  mm et  $l=0,1$  m), entourant le canal tridimensionnel, représentant le matériau solide des plaques « procédé » et de fermeture (les plaques utilité ne sont pas modélisées).

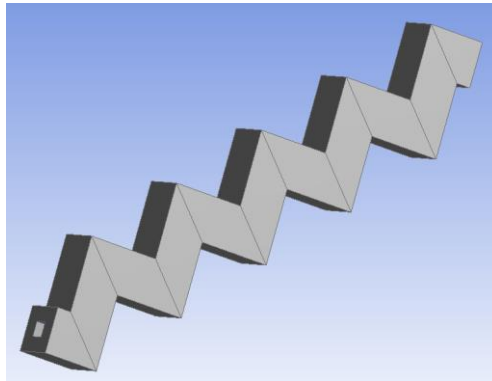


Figure 78 : Canal modélisé dans les simulations CFD 3D et 1D/3D.

### Maillage

Pour les simulations CFD 3D, afin de fournir une résolution de l'écoulement efficace et précise, un maillage raffiné est construit pour le canal, comme le montre la Figure 79a. Dans la section transversale du canal où le fluide circule, la taille des mailles est de  $10^{-4}$  m au centre et de  $2 \times 10^{-5}$  m près de la paroi, avec cinq couches limites. La matrice solide est maillée cinq fois plus grossièrement que le centre du fluide. Le maillage est constitué d'environ six millions de mailles.

Pour les simulations 1D/3D, des études de sensibilité au maillage ont été menées pour s'assurer que la solution, en termes de profil thermique, n'est pas influencée par la taille des mailles. Le profil thermique qui correspond au plus grand débit de fluide procédé du Tableau 22 est simulé avec l'approche 1D/3D pour différentes densités de maillage (77 240, 205 636 et 1 212 326 mailles). Aucune influence sur le profil thermique n'est observée. Par conséquent, le maillage constitué de 77 240 mailles est retenu pour la simulation 1D/3D dans le domaine de calcul (cf. Figure 79b).

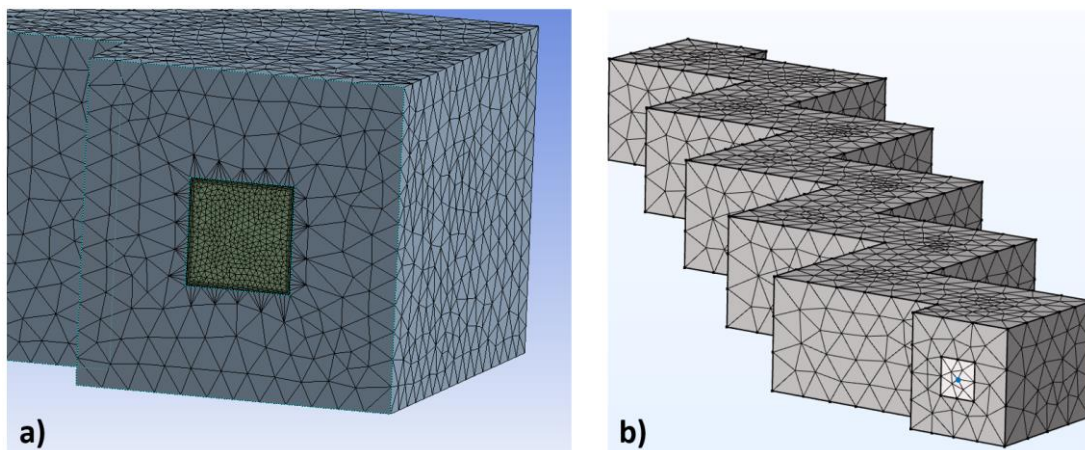


Figure 79 : Illustration du maillage utilisé dans les simulations a) CFD 3D et b) 1D/3D.

### Conditions aux limites

Les conditions expérimentales de [32] sont appliquées dans les deux simulations telles que présentées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions opératoires appliquées dans les simulations.

Côté "utilité"		Côté "procédé"	
$Q_u$ (kg·h <sup>-1</sup> )	$T_u$ (°C)	$Q_p$ (kg·h <sup>-1</sup> )	$T_{p,in}$ (°C)
152	15,6	2,4	76
		4	
		5,5	
		6,9	

$Q_p$  et  $Q_u$  (kg·h<sup>-1</sup>) sont les débits massiques des fluides « procédé » et « utilité », respectivement. À l'entrée du canal, une température constante  $T_{p,in}$  (°C) est fixée. À la sortie, une condition de pression atmosphérique est appliquée. Comme les canaux « utilité » ne sont pas modélisés, une condition limite de flux " $q_s$ " (75) est imposée sur les parois externes supérieure et inférieure de "S" pour représenter le côté « utilité » (plaques utilité U1 et U2 dans la Figure 76). Des conditions limites adiabatiques sont supposées sur les autres côtés du solide S ( $q_s=0$ ). La Figure 80b illustre cette représentation dans le modèle 1D/3D.

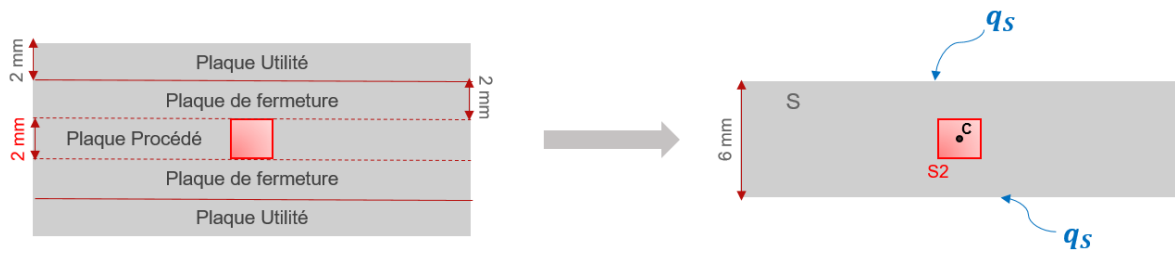


Figure 80 : Schéma de : (a) la configuration des plaques dans le réacteur avec un zoom avant sur l'entrée du canal et (b) sa représentation dans le modèle 1D/3D.

La condition limite de flux " $q_s$ " est exprimée comme suit :

$$q_s = h_u \cdot (T_s - T_u) \cdot \frac{A_u}{A_s} \quad (75)$$

Où l'indice u désigne le côté utilité.  $T_u$  est la température du fluide utilité (K). Elle est supposée uniforme et constante le long des canaux du fait que le débit du fluide utilité dans les expériences est très élevé (22 à 63 fois plus élevé que le débit du fluide procédé). De plus, d'après le Tableau 24, il est remarquable que la différence entre les températures d'entrée et de sortie du fluide « utilité » dans les expériences est faible, ce qui valide l'hypothèse d'une température constante du côté « utilité » dans les simulations. Les propriétés physico-chimiques du fluide utilité (eau) sont estimées à  $T_u$  (K).

Le coefficient de transfert de chaleur par convection  $h_u$  ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) dans les canaux utilité en zigzag de  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup>, illustrés dans la Figure 77b, est estimé à partir de la corrélation de Nusselt [42] de l'équation (71).

Il faut noter que la surface réelle d'échange de chaleur des canaux utilité égale à  $A_u$  (m<sup>2</sup>) est représentée par une condition limite de flux de chaleur sur la paroi de "S" de surface égale à  $A_s$  (m<sup>2</sup>). Il convient alors d'appliquer un facteur de correction égal à  $A_u/A_s$ , afin de prendre en compte la différence de surfaces d'échange.  $A_s$  est égale à la longueur  $l$  de "S" multipliée par sa largeur  $w$ .

Dans la condition limite de flux «  $q_s$  » appliquée sur la paroi supérieure de « S » (représentant les canaux utilité de la plaque U1 dans la Figure 76),  $A_u$  est calculée à l'aide de l'équation (76):

$$A_u = \chi_u \cdot L_u \cdot N_u \quad (76)$$

Où  $\chi_u$  et  $L_u$  sont respectivement le périmètre (m) et la longueur totale développée (m) du canal « utilité ».  $N_u$  est le nombre de canaux « utilité » gravés sur la plaque utilité. La plaque utilité U1 dans la Figure 76 n'échange de la chaleur qu'avec la première plaque procédé (P1 dans la Figure 76). Cependant, la plaque utilité U2

(cf. Figure 76) échange de la chaleur avec deux plaques « procédé » P1 et P2. Par conséquent, dans la condition limite de flux «  $q_s$  » appliquée sur la paroi inférieure de « S » (représentant les canaux utilité de la plaque U2),  $\frac{1}{2}\chi_u$  est utilisé dans l'expression de  $A_u$  (cf. eq (76)).

### Résultats

Pour les simulations CFD 3D, la température moyenne dans la section transversale du canal est calculée d'après l'équation (74). Les profils de température moyenne pour les deux calculs sont présentés dans la Figure 81 en fonction de la longueur du canal.

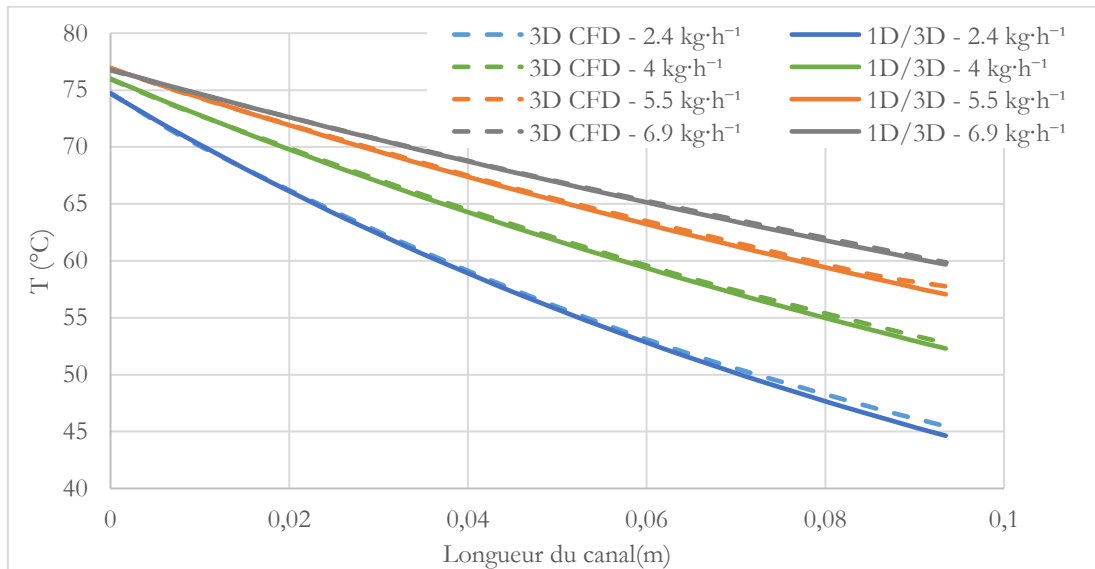


Figure 81 : Évolution de la température du fluide procédé, obtenue par les simulations CFD 3D et 1D/3D, le long du canal pour différents débits procédé.

Une erreur relative maximale en température de moins de 2% souligne un très bon accord entre les simulations 1D/3D et CFD 3D.

En termes de perte de charge, les résultats obtenus dans les deux simulations sont représentés dans le Tableau 23, en termes de  $\Delta P/L$  ( $\text{bar}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Tableau 23 : Pertes de charge obtenues dans les simulations 1D/3D et CFD 3D pour différents débits "procédé".

Qp (L·h <sup>-1</sup> )	$\Delta P/L$ ( $\text{bar}\cdot\text{m}^{-1}$ )	
	Simulation 1D/3D	Simulation CFD 3D
2,4	0,024	0,027
4	0,052	0,058

5,5	0,086	0,102
6,9	0,121	0,148

Ces résultats montrent une différence relative par rapport à la CFD 3D allant de 10 à 18%. Cela peut venir du fait que la vitesse imposée en entrée du canal dans les simulations CFD 3D est constante. Le régime n'est donc pas établi, ce qui induit des vitesses en paroi plus importantes que celles dans un cas établi, d'où des pertes de charge plus élevées. La longueur d'établissement (entre 0,08 et 0,27 m selon le nombre de Reynolds [136]) est quasi équivalente voire supérieure à la longueur du canal simulé (0,1 m). Cependant, ce n'est pas le cas dans les expériences de Théron et al.[32] où la loi de frottement (67) intégrée dans le modèle 1D a été obtenue sur une longueur de canal égale à 6,6 m qui est importante devant la longueur d'établissement du régime. De plus, dans les simulations CFD 3D, la turbulence est prise en compte avec un modèle SST  $k-\omega$ , avec un raffinement du maillage au niveau des parois vers une valeur de  $y^+$  inférieure à 1. Pour ce type de modélisation de la turbulence (RANS), la gamme actuelle des nombres de Reynolds est relativement faible, avec une grande influence des parois. Il peut en résulter des écarts dans le calcul de la viscosité turbulente dans le canal ondulé, ce qui peut également expliquer la différence observée dans les pertes de charge avec les simulations 1D/3D.

Une fois la cohérence des résultats entre 1D/3D et CFD 3D démontrée, il est intéressant de souligner l'observation suivante qui met en évidence l'intérêt du modèle 1D/3D en termes de CPU. Un canal de 0,1 m de longueur nécessite 6 millions de mailles pour être modélisé en utilisant l'approche CFD 3D conduisant à des simulations d'une durée de 4 heures, alors que seulement 77 240 mailles sont utilisées dans les simulations 1D/3D qui convergent en moins de 5 minutes. En supposant que les corrélations de transfert de chaleur et de loi de frottement sont connues, le modèle proposé dans ce travail permet une réduction significative des ressources de calcul par rapport aux simulations 3D classiques, ce qui est intéressant lorsqu'il s'agit de modéliser l'échangeur/réacteur complet, avec une longueur développée totale de canal de 6,6 mètres.

*Par conséquent, en se basant sur la comparaison entre les simulations CFD 3D et 1D/3D pour les canaux droit et en zigzag, la performance du modèle 1D/3D proposé dans ce travail s'avère satisfaisante. Dans ce qui suit, les résultats expérimentaux de Théron et al. [32] sont utilisés comme une validation supplémentaire de l'approche proposée.*

#### IV.1.2.4. Validation à partir de l'expérience de Théron et al. [32]

Dans le travail de Théron et al. [32], les expériences ont été réalisées en deux parties:

- La caractérisation des performances thermiques de l'échangeur/réacteur sans réaction chimique ;
- La mise en œuvre d'une réaction d'oxydation fortement exothermique.

Par conséquent, les simulations 1D/3D sont également réalisées en deux étapes afin d'effectuer des comparaisons avec les résultats expérimentaux et de valider le modèle de transfert de chaleur proposé.

##### i. Géométrie

Pour la première partie, puisqu'il ne s'agit pas de simuler la réaction chimique mais uniquement le transfert thermique, le temps de séjour dans le réacteur n'est pas important. Seule la première plaque « procédé » est donc modélisée (Figure 82a).

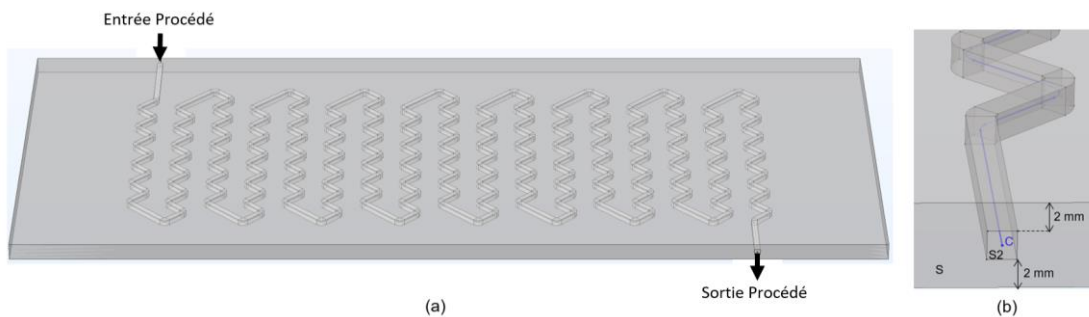


Figure 82 : Illustrations du modèle 1D/3D de : (a) la première plaque « procédé » du pilote de Théron et al. [32] avec l'entrée et la sortie du fluide procédé et (b) un zoom sur l'entrée procédé où la chaîne « C-S2-S » est illustrée.

Le canal en zigzag fait ainsi 2,2 m de longueur. Pour la validation avec réaction, le canal de l'ensemble du réacteur (6,6 m de longueur totale développée) est considéré dans les simulations afin d'obtenir le même temps de séjour des réactifs dans le réacteur que dans les expériences. Par conséquent, trois géométries comme celle illustrée dans la Figure 82a sont placées en série afin d'avoir le canal de 6,6 m de longueur pour la réaction. Dans les deux cas, la configuration "C-S2-S" est établie (cf. Figure 82b).



## ii. Maillage

Un maillage tétraédrique libre est adapté pour les domaines solides et est composé de 888 477 mailles pour le premier cas (sans réaction) et de 1 068 720 mailles pour le second (avec réaction).

## iii. Conditions aux limites

Pour les simulations de transfert de chaleur avec et sans réaction, les conditions expérimentales énumérées dans le Tableau 24 et le Tableau 22, respectivement, sont employées.

Tableau 24: Conditions expérimentales pour la simulation du transfert de chaleur avec réaction chimique (monophasique).

Côté utilité				Côté procédé			
$Q_u$ ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$T_{u,\text{in}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{u,\text{out}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$Q_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$Re_p$	$T_{p,\text{in}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,\text{in}}$ ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{in}}$ ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
113	39,7	39,9	14	2481	17,6	378	889
113,5	39,7	40,4	5	879	19,3	375	900
113	39,7	41,1	7	1266	20,0		
112	49,6	50,7	7	1378	20,7	382	870
112,5	59,4	60,1	7	1498	21,1		

$T_{p,\text{in}}$  est appliquée à l'entrée de "C" et une pression atmosphérique à sa sortie. Comme expliqué dans IV.1.2.3.iii (conditions aux limites), le côté « utilité » (refroidissement) est représenté par une condition limite de flux thermique  $q_s$  (cf. eq (75)) sur les parois externes supérieure et inférieure de « S ». " $q_s$ " est égal à zéro sur les autres côtés de "S".  $T_u$  dans les simulations de transfert de chaleur avec réaction est égale à la moyenne des températures d'entrée et de sortie du fluide « utilité » obtenues lors de chaque expérience (cf. Tableau 24).

## iv. Cinétique de la réaction

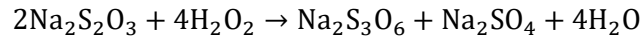
Dans le cas de la mise en œuvre d'une réaction chimique qui se déroule dans une phase homogène :

- Le terme source  $Q_r$ , qui correspond à la chaleur libérée ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ) par la réaction, est ajouté à l'équation du bilan énergétique (64);
- Une équation de transfert de matière est ajoutée aux équations résolues par le modèle 1D :

$$u_p \cdot \nabla c = R \quad (77)$$

Où  $c$  et  $R$  sont, respectivement, la concentration ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et la vitesse de consommation ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) du réactif limitant.

La réaction considérée dans la deuxième partie est la réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) par le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) qui s'écrit :



Pour cette réaction de premier ordre par rapport aux deux réactifs, la vitesse de réaction " $r$ " est exprimée en fonction des concentrations des réactifs, comme suit :

$$r = K \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (78)$$

Où la constante cinétique  $K$  est supposée être régie par la loi d'Arrhenius, comme suit :

$$K = k_0 \cdot e^{-E_a/\mathcal{R}\cdot T_p} \quad (79)$$

Les paramètres cinétiques de l'équation (79), obtenus par Grau et al. [137] ( $k_0=8.13\times 10^8 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_a/\mathcal{R}=9156 \text{ K}$ ) sont utilisés dans les simulations, puisqu'ils correspondent le mieux aux résultats expérimentaux de Théron et al. [32]. La réaction a lieu dans une phase liquide homogène et donc les propriétés fluides du mélange et les débits totaux côté procédé sont considérés dans le modèle 1D. La vitesse de consommation du réactif limitant  $R$  dans l'équation (77) est  $R_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = -2r$ .

Le modèle 1D résout l'équation de transfert de matière (77) pour  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . Ainsi,  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  est remplacée par l'expression suivante qui est déduite du bilan massique dans le réacteur, en prenant en compte les coefficients stœchiométriques de la réaction :

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{in}} - 2 \cdot (c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,\text{in}} - c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \quad (80)$$

Où  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,\text{in}}$  et  $c_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{in}}$  sont les concentrations en thiosulfate de sodium et en peroxyde d'hydrogène ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) à l'entrée du réacteur.

Cette réaction irréversible et rapide est fortement exothermique ( $\Delta H_r = -586,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). La chaleur générée ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ) lors de la réaction, intégrée dans le modèle 1D, est donc égale à :

$$Q_r = R_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \Delta H_r \cdot S_p \quad (81)$$

Où  $S_p$  ( $\text{m}^2$ ) est la section transversale du canal.

## v. Résultats

### Echange de chaleur sans réaction chimique

La Figure 83 représente l'évolution de la température en fonction de la longueur du canal procédé, pour différents débits de fluide procédé, obtenue lors des expériences de caractérisation de transfert thermique. Cinq thermocouples de type K ont été placés le long du canal de la première plaque « procédé » dans les expériences, ainsi une partie du profil thermique est observée.

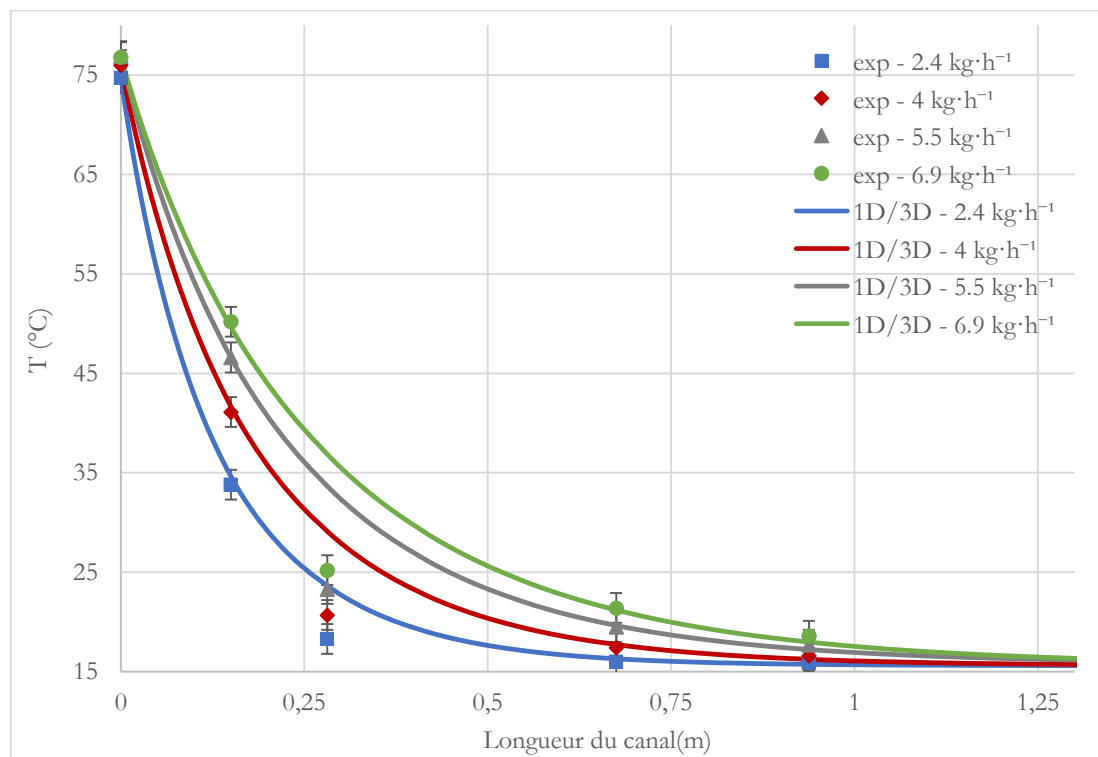


Figure 83 : Comparaison entre la température du fluide procédé expérimentale [32] et simulée en 1D/3D pour différents débits de fluide procédé.

Comme le montre la Figure 83, les profils de température du fluide procédé simulés sont en bon accord avec les points expérimentaux. Un point aberrant est observé et correspond à la température mesurée par le second thermocouple situé à 0,28 m de l'entrée. Ce décalage, observé pour toutes les courbes, peut être expliqué par un

mauvais positionnement du thermocouple lors des expériences. Toutes les valeurs de température simulées à ce point sont plus élevées que celles mesurées expérimentalement. En particulier dans le cas des milli-canaux, cela peut être justifié par le contact de la sonde avec le matériau, plus froid, de la plaque au lieu d'être insérée dans le fluide chaud en écoulement. Ce point aberrant a également été observé dans les travaux de He et al. [114]. Ce dernier a observé des erreurs "relativement importantes" entre les résultats expérimentaux et simulés pour ce thermocouple spécifique. En ôtant ce point, l'erreur relative maximale en température dans ce travail par rapport aux expériences ( $\frac{T_{\text{simu}} - T_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}}$ ) est inférieure à 4 %, ce qui est acceptable.

### Transfert de chaleur avec réaction chimique

Les résultats simulés et expérimentaux sont comparés en termes de température de sortie du fluide procédé et de taux de conversion, comme le montre le Tableau 25.

La différence relative maximale en température de sortie du fluide procédé ( $\frac{T_{p,\text{out},\text{simu}} - T_{p,\text{out},\text{exp}}}{T_{p,\text{out},\text{exp}}}$ ) est inférieure à 8 %, ce qui est acceptable.

Le peroxyde d'hydrogène étant en excès lors de la réaction, le taux de conversion obtenu dans les simulations est calculé en fonction de la concentration en thiosulfate de sodium. Théron et al. [32] ont calculé le taux de conversion en utilisant deux méthodes différentes :

- Réacteur : basée sur un bilan thermique entre les entrées et sorties des fluides « procédé » et « utilité » à l'état stationnaire ;
- Dewar : basée sur la mesure de l'élévation adiabatique de la température dans le Dewar entre le moment du prélèvement et l'équilibre thermique.

Tableau 25 : Comparaison entre les résultats simulés et expérimentaux pour la réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène.

N° Exp.	Théron et al. [32]			Simulation (ce travail)		Temps de séjour (s)
	T <sub>p,out,exp</sub> (°C)	Conversion		T <sub>p,out,simu</sub> (°C)	Conversion	
		Reacteur	Dewar			
1	43,9	60	59	40,6	73	6,9
2	41,4	82	94	40,2	92	19,3
3	43,4	88	91	40,7	86	13,8
4	51,0	93	100	50,3	96	13,8
5	59,2	95	100	59,8	99	13,8

Les deux méthodes de calcul expérimentales induisent certaines erreurs dans le calcul du taux de conversion du thiosulfate de sodium. Les différences de température, utilisées dans le bilan thermique, entre l'entrée et la sortie du fluide « utilité » (cf. Tableau 24) sont parfois comprises dans l'erreur expérimentale des mesures de température et donc le taux de conversion calculé grâce à la première méthode peut être inexact. Ceci peut justifier les différences de taux de conversion obtenues dans les simulations par rapport aux conversions expérimentales "réacteur", notamment dans l'expérience n°1 où  $T_{u,out} - T_{u,in} = 0,2^{\circ}\text{C}$ . En ôtant cette expérience, la différence relative en conversion  $\left(\frac{\text{Conversion}_{\text{simu}} - \text{Conversion}_{\text{réacteur}}}{\text{Conversion}_{\text{réacteur}}}\right)$  est inférieure à 12%. De plus, le temps d'échantillonnage dans la méthode Dewar peut être non négligeable par rapport au temps de séjour des réactifs dans le réacteur, ce qui conduira à une surestimation du taux de conversion à la sortie du réacteur, comme le montre le Tableau 25 en comparant les conversions simulées aux conversions expérimentales "Dewar". Néanmoins, la différence relative en conversion  $\left(\frac{|\text{Conversion}_{\text{simu}} - \text{Conversion}_{\text{Dewar}}|}{\text{Conversion}_{\text{Dewar}}}\right)$  est inférieure à 5%.

Ainsi donc, dans l'ensemble, en termes de température de sortie du fluide procédé et de taux de conversion, les simulations semblent réussir à reproduire les résultats expérimentaux.

*Dans un premier temps, le transfert de chaleur sans réaction chimique a été simulé dans le DeanHex avec le modèle 1D/3D proposé dans ce chapitre. Les profils thermiques simulés qui en résultent ont été comparés aux résultats expérimentaux de Théron et al.[32] et ont montré un bon accord (écart inférieur à 4%). Ensuite, une réaction monophasique, rapide et très exothermique a été implémentée et les résultats simulés ont été comparés aux résultats expérimentaux en termes de température de sortie (écart inférieur à 8%) et de taux de conversion (écart inférieur à 12%). Le modèle proposé a permis de calculer précisément le taux de conversion, qui est un paramètre crucial pour le réacteur, à partir des concentrations des réactifs. En considérant ces données expérimentales, l'approche 1D/3D avec la conductivité thermique radialement infinie imposée pour "S2" s'avère prometteuse et est validée pour le réacteur DeanHex.*

#### **IV.1.2.5. Cas d'un échange de chaleur sur une portion restreinte du périmètre mouillé : comparaison à l'expérience de Shi [42]**

Comme mentionné dans la partie IV.1.1, le modèle 1D considère que le canal échange de la chaleur avec le solide environnant à travers ses quatre parois. Le champ de température dans « S2 » est homogène à cause de la conductivité

thermique radiale infinie imposée. Par conséquent, l'application à un cas comprenant un échange de chaleur asymétrique demande réflexion, compte tenu des hypothèses de base du modèle 1D/3D.

Ce point est instruit par comparaison des simulations 1D/3D avec le travail expérimental de Shi [42]. Dans ces essais, le canal de section carrée est conçu pour échanger de la chaleur à travers une seule de ses parois.

### i. Description du prototype expérimental

Le prototype expérimental [42] est constitué d'une plaque « procédé » d'épaisseur 10 mm et d'une plaque « utilité » en PolyMéthylMéthAcrylate (PMMA) d'épaisseur 10 mm, séparées par une plaque en aluminium de 1 mm d'épaisseur (cf. Figure 84). Un canal en zigzag de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  est gravé sur la plaque « procédé » ayant une longueur totale développée d'environ 0,6 m (cf. Figure 85). Le canal procédé fait face au canal utilité droit qui a une section transversale de  $12 \times 6 \text{ mm}^2$  gravé sur la plaque utilité.

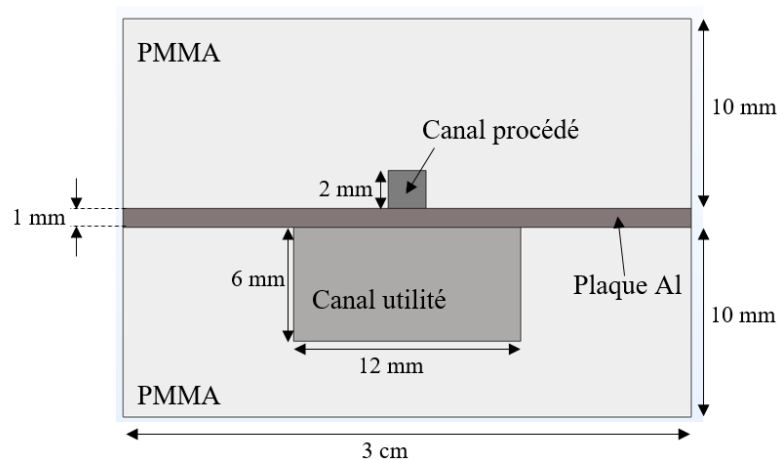


Figure 84 : Illustration d'une vue en coupe du prototype expérimental de Shi.

Le canal « procédé » (cf. Figure 85) échange ainsi de la chaleur d'un seul côté avec le canal utilité, à travers la plaque d'aluminium Al.



Figure 85 : Canal « procédé » de section carrée de l'étude de Shi [138].

### ii. Géométrie

Dans le modèle 1D/3D, un canal en zigzag unidimensionnel « C » d'une longueur droite totale d'environ 0,6 m suit l'axe du canal en zigzag tridimensionnel « S2 »,

représentant le canal procédé. Dans ce cas, la matrice solide entourant le canal procédé est constituée:

- D'une plaque d'aluminium de 1 mm d'épaisseur et de conductivité thermique  $\lambda_{Al}=237 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  sur le côté inférieur du canal « S2 » ;
- D'un bloc de PMMA de 10 mm d'épaisseur et de conductivité thermique  $\lambda_{PMMA}=0,19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  sur les autres côtés représentant le matériau solide de la plaque procédé.

La géométrie simulée est illustrée dans la Figure 86. La plaque utilité n'est pas représenté géométriquement dans le modèle. De plus, la largeur du bloc « S » est réduite par rapport à la taille de la plaque d'aluminium et considérée égale à celle du canal utilité (12 mm).

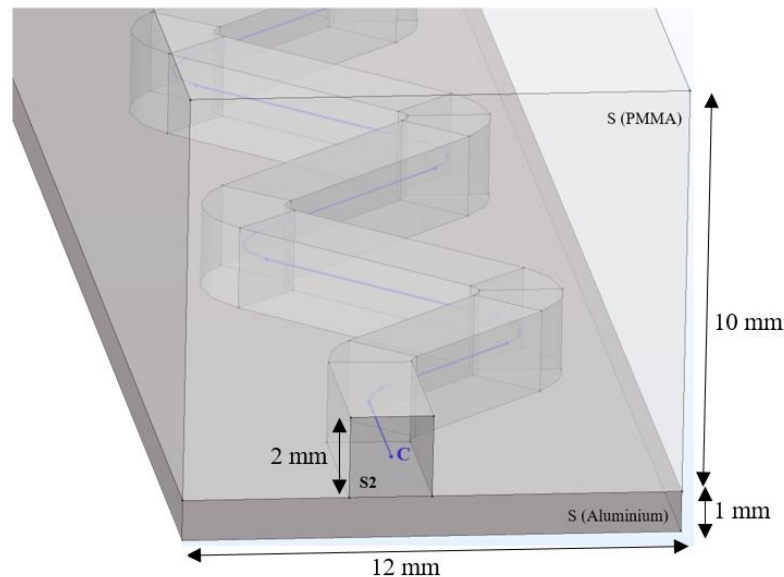


Figure 86 : Illustration du domaine simulé pour le cas expérimental de Shi.

### iii. Maillage

Un maillage tétraédrique libre (cf. Figure 87) est appliqué aux domaines 3D solides où seule la conduction thermique a lieu (un maillage raffiné et fin n'est donc pas nécessaire). Le maillage est composé de 235 051 mailles au total.

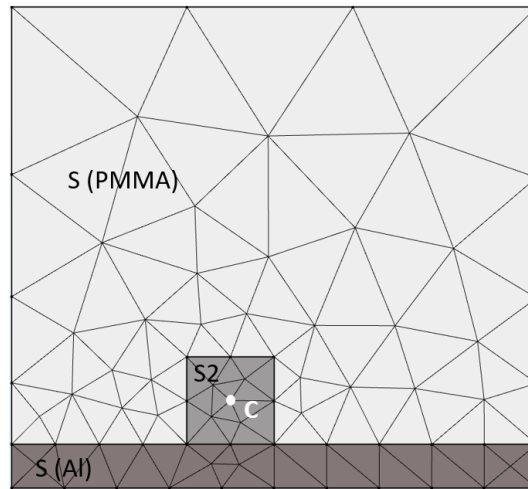


Figure 87 : Maillage dans une section transversale de la géométrie simulée.

#### iv. Conditions aux limites

Le canal utilité n'est pas présent géométriquement mais est représenté par une condition limite de flux thermique «  $q_s$  » (cf. eq (75)) sur la paroi inférieure de la plaque d'aluminium. La largeur et la longueur des plaques sont considérées égales à celles du canal utilité et, par conséquent,  $\frac{A_u}{A_S} = 1$ . Le coefficient de transfert de chaleur  $h_u$  du fluide utilité ( $Re_u > 10^4$  et  $Pr_u > 1.5$  pendant les expériences) peut être déduit de la corrélation de Nusselt (82) proposée par Gnielinski [139] :

$$Nu_u = \frac{h_u \cdot d_{h,u}}{\lambda_u} = 0,012 \cdot (Re_u^{0,87} - 280) \cdot Pr_u^{0,4} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{d_{h,u}}{L_u} \right)^{2/3} \right] \quad (82)$$

Les conditions opératoires considérées dans la mise en œuvre des expériences et représentées dans le Tableau 26 sont appliquées dans le modèle 1D/3D.  $T_{p,in}$  est imposée à l'entrée de "C" ainsi qu'une pression atmosphérique à sa sortie. Le débit du fluide procédé varie entre 1,3 et 7,5 L·h<sup>-1</sup> avec un débit du fluide utilité de 300 ou 500 L·h<sup>-1</sup> selon le cas expérimental. Ce fort débit du fluide utilité rend la température du fluide utilité quasi-constante (cf. Tableau 26) entre l'entrée et la sortie ( $\frac{T_{u,out} - T_{u,in}}{T_{u,in}} \leq 2\%$ ). Dans les simulations de ce cas,  $T_u$  (dans l'équation (75)) est égale à la moyenne des températures d'entrée et de sortie du fluide utilité obtenues lors de chaque expérience et listées dans le Tableau 26.



Tableau 26: Conditions opératoires mises en oeuvre dans les expériences de Shi [42].

Côté Utilité			Côté Procédé			
$Q_u$ (kg·h <sup>-1</sup> )	$T_{u,in}$ (°C)	$T_{u,out}$ (°C)	$Q_p$ (kg·h <sup>-1</sup> )	$Re_p$	$T_{p,in}$ (°C)	$T_{p,out}$ (°C)
300	24,8	24,9	1,3	285	55,2	26,3
300	29,1	29,6	7,5	1879	58,7	37,8
500	25,5	25,6	1,4	312	56	27
500	26,6	26,8	2,4	553	57,5	29,3
500	27,9	28,2	4,9	1169	58,5	33,3

### v. Résultats

La température de sortie du fluide procédé  $T_{p,exp}$  (°C) mesurée dans les expériences de Shi [42] est comparée à la température de sortie  $T_{p,simu}$  (°C) simulée avec le modèle 1D/3D sur la Figure 88.

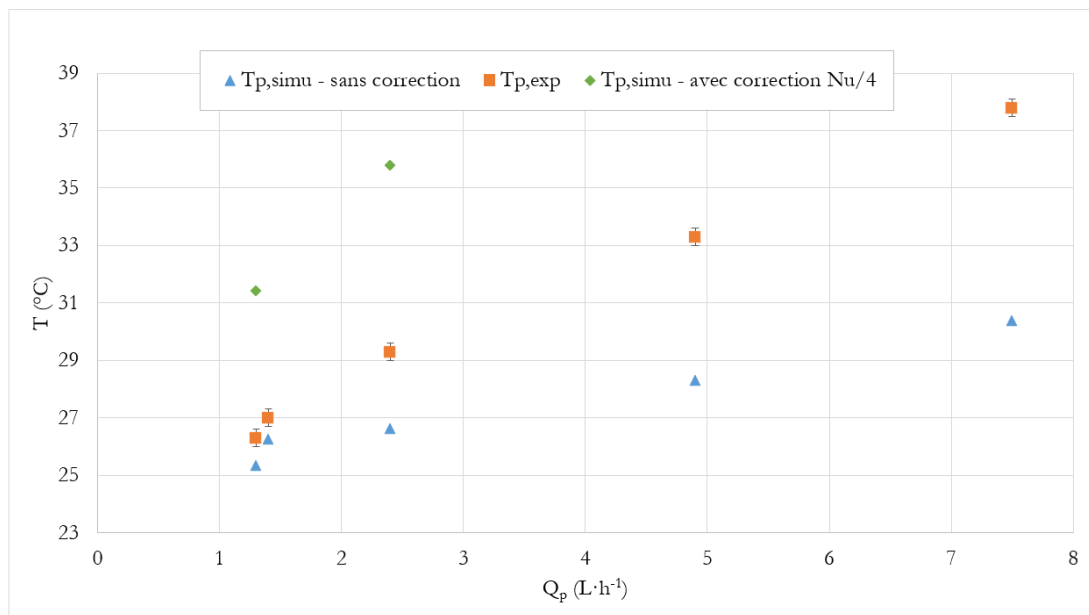


Figure 88 : Comparaison entre la température de sortie du fluide procédé expérimentale [42] et simulée en 1D/3D, à différents débits procédé.

Nous observons que le fluide procédé, à la sortie du canal, est plus froid dans les simulations 1D/3D que dans les expériences ( $T_{p,simu-sans\ correction} < T_{p,exp}$ ), ce qui signifie qu'il échange plus de chaleur avec le solide entourant, et cela d'autant plus que le débit augmente. Expérimentalement, le canal procédé échange de la chaleur à travers l'une de ses parois (côté aluminium) et cela est le cas numériquement du fait que les flux thermiques du côté du PMMA sont faibles (d'environ 58 kW·m<sup>-2</sup> dans la simulation où  $Q_p=2,4$  kg·h<sup>-1</sup>) par rapport au flux thermique côté aluminium

(autour de  $258 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ). En revanche, la différence en température de sortie semble liée à l'hypothèse d'homogénéité radiale du champ de température (avec la conductivité radiale infinie dans « S2 »), illustrant ainsi la limitation principale du modèle 1D/3D. En d'autres termes, l'asymétrie de la maquette de Shi [42] induit un champ de température inhomogène dans le canal, ce qui contredit la philosophie de la modélisation 1D.

Nous avons alors essayé de reproduire le cas réel dans le modèle 1D/3D en appliquant un facteur de correction en termes de surface d'échange.

L'échange de chaleur aux parois du canal est exprimé dans le modèle 1D/3D avec l'équation (65), en particulier avec le terme «  $h_p \cdot \chi_p$  ». La différence entre le terme «  $h_p \cdot \chi_p$  » dans le cas réel et dans le modèle 1D/3D provient de  $\chi_p$  qui est le périmètre mouillé du canal, qui participe à l'échange de chaleur.

Dans le cas réel,  $\chi_p = d_h$  où  $d_h$  (m) est le diamètre hydraulique du canal de section carrée. Cependant,  $\chi_p = 4 \cdot d_h$  dans le modèle 1D/3D. La seule façon de corriger ce périmètre mouillé dans l'équation (65) du modèle est d'appliquer la correction à  $h_p$  et donc à  $Nu_p$ . Par conséquent, nous avons testé l'effet de diviser  $Nu_p$  par 4 sur le profil thermique simulé. Cependant, cela n'a pas amélioré les résultats simulés ( $T_{p,\text{simu}}$ -avec correction  $Nu/4$ ) par rapport aux résultats expérimentaux ( $T_{p,\text{exp}}$ ) (cf. Figure 88). La correction en terme de surface d'échange n'est donc pas suffisante devant l'effet de l'homogénéité du champ de température dans le modèle qui semble être à l'origine de la différence avec le cas réel.

*Le cas d'un échange de chaleur sur une portion restreinte du périmètre mouillé du canal (cas asymétrique) met en évidence les limites de l'approche 1D/3D proposée. Cela pourra être un axe de développement du modèle qui prendrait en compte les gradients de température aux bornes du canal « S2 ».*

#### IV.1.3. CAS D'UN ECOULEMENT DIPHASIQUE

Une des différences entre un écoulement monophasique et un écoulement diphasique est que, dans le dernier cas, les fluides n'ont pas les mêmes vitesses superficielles et peuvent ne pas avoir la même vitesse dans l'écoulement au sein du canal. En effet, comme décrit dans le chapitre précédent, dans un écoulement diphasique liquide-liquide, la notion de glissement entre les phases doit être prise en compte du fait que ce phénomène physique pourra avoir un effet sur le temps de séjour de chaque phase et donc sur la conversion finale dans le cas de synthèses

chimiques. L'objectif de cette partie est de proposer une modélisation du transfert thermique en écoulement diphasique prenant en compte les différents régimes d'écoulements observés, avec la possibilité de considérer les vitesses de glissement si besoin, notamment dans le cas d'implémentation de réactions chimiques (perspectives).

#### IV.1.3.1. Domaines simulés

Comme dans le modèle de transfert de chaleur pour un écoulement monophasique, le canal procédé de section carrée  $S_p$  est représenté par une courbe « C » unidimensionnelle qui suit la direction axiale de l'écoulement. Cependant, pour avoir les bonnes vitesses de chaque phase dans le modèle dédié à un écoulement diphasique, il a fallu appliquer à « C » deux physiques 1D dont chacune représente une des deux phases liquides. Le canal procédé « C » de section  $S_p$  est ainsi représenté par deux modèles 1D : « C<sub>1</sub> » pour la phase aqueuse de section  $S_{aq} = \alpha_{aq} \cdot S_p$ , et « C<sub>2</sub> » pour la phase organique de section  $S_{org} = \alpha_{org} \cdot S_p$ ; où  $\alpha_{aq}$  et  $\alpha_{org}$  sont les fractions volumiques réelles de la phase aqueuse et organique (cf. eq (89)).

Comme dans le cas monophasique, un solide fictif « S2 », ayant une conductivité thermique radiale infinie et représentant le canal zigzag tridimensionnel, ainsi qu'une matrice solide « S » représentant le solide environnant, sont ajoutés autour de « C » pour établir la chaîne thermique « C-S2-S ».

#### IV.1.3.2. Equations du modèle

Deux équations de quantité de mouvement (83) et de continuité (84) sont alors résolues (pour  $i=aq$  et  $i=org$ ) :

$$\rho_i u_i \cdot \nabla u_i = -\nabla P_i - \Lambda_i \frac{\rho_i}{2 \cdot d_{h,i}} u_i |u_i| \quad (83)$$

$$\nabla \cdot (S_i \rho_i u_i) = 0 \quad (84)$$

Où  $P_i$  est la pression de chaque phase (Pa). Nous supposons que  $P_i = P$  (modèle à une pression).  $d_{h,i}$  représente le diamètre hydraulique du canal de la phase  $i$ . De plus,  $\Lambda_i$  est le coefficient de frottement de Darcy (sans dimension). Ce dernier a été corrélé par Théron et al. [32] dans le cas monophasique au nombre de Reynolds  $Re$  pour le milli-canal en zigzag DeanHex comme indiqué dans les équations (66) et (67). Cependant, dans un écoulement diphasique, le calcul de  $Re$  de chaque phase

nécessite une longueur caractéristique qui dépendra du régime d'écoulement diphasique. Cela est discuté dans le paragraphe suivant.

$u_i$  sont les vitesses réelles moyennes des phases aqueuse et organique dans la section transversale du canal ( $m \cdot s^{-1}$ ). Notons que le glissement des phases peut être décrit par le rapport des vitesses réelles  $u_{aq}/u_{org}$ , calculées en divisant le débit volumique d'une phase  $Q_i$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) par sa section de passage. Les vitesses superficielles  $u_{i,in}$  ( $i=aq$  et  $i=org$ ) sont calculées en divisant les débits volumiques par la section totale du canal  $S_p$  :

$$u_i = \frac{Q_i}{S_i} \quad (85)$$

$$u_{i,in} = \frac{Q_i}{S_p} \quad (86)$$

$S_i$  est la surface de la section transversale du canal ( $m^2$ ) occupée par chaque phase et calculée comme suit :

$$S_i = \alpha_i \cdot S_p \quad (87)$$

Où  $\alpha_i$  est la fraction volumique réelle de la phase  $i$  ( $i=aq$  et  $i=org$ ), différente de la fraction volumique apparente  $\Phi_i$  (88) dans le cas d'un glissement.  $\alpha_i$  est calculée en fonction du glissement  $u_{aq}/u_{org}$ , selon l'équation (89).

$$\Phi_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \quad (88)$$

$$\alpha_{org} = 1 - \alpha_{aq} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_{aq}}{\Phi_{org}} \cdot \frac{u_{org}}{u_{aq}}} \quad (89)$$

D'après l'équation (89),  $\alpha_i = \Phi_i$  si et seulement si il n'y a pas de différence entre les vitesses réelles des liquides ; c'est-à-dire quand le glissement est nul ( $u_{org}=u_{aq}$ ).

En supposant que les deux phases circulent à la même température ( $T_i=T$ ) dans la section transversale du canal (pas de transfert de chaleur entre les phases), le modèle résout deux équations de conservation de l'énergie (pour  $i=aq$  et  $i=org$ ) ayant la même variable  $T$  :

$$\rho_i S_i C_{p,i} u_i \cdot \nabla T = \nabla \cdot S_i \lambda_i \nabla T + \Lambda_i \frac{\rho_i S_i}{2d_i} |u_i|^3 + Q_{wall,i} \quad (90)$$

$$Q_{\text{wall},i} = h_i \cdot \chi_i \cdot (T_s - T) \quad (91)$$

Les propriétés physico-chimiques des fluides ( $\rho_i$  la densité ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $C_{p,i}$  la capacité thermique à pression constante ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $\lambda_i$  la conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )) dépendent de  $T$ .

$Q_{\text{wall},i}$  est la chaleur échangée ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ) à travers les parois de «  $C_1$  » ou «  $C_2$  » (65),  $h_i$  le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) à l'intérieur de «  $C_1$  » ou «  $C_2$  »,  $\chi_i$  le périmètre mouillé (m) de «  $C_1$  » ou «  $C_2$  » en contact avec l'extérieur et  $T_s$  la température (K) du solide 3D environnant.

$h_i$  est déduit du nombre de Nusselt (94) multiplié par un facteur de correction qui dépend du régime d'écoulement. Cela est discuté dans le paragraphe suivant. A noter que  $Q_{\text{wall},i}=0$  quand la phase «  $i$  » n'est pas en contact avec la paroi ( $\chi_i=0$ ) et cela dépend également du régime d'écoulement.

En outre, comme dans le cas monophasique, l'équation de bilan thermique résolue pour le solide environnant 3D est donnée par l'équation (73).

#### IV.1.3.3. Détermination des longueurs caractéristiques

La longueur caractéristique de l'écoulement monophasique pour les calculs classiques des nombres de Reynolds et Nusselt par exemple est égale au diamètre hydraulique du canal ; cependant, en écoulement diphasique, deux longueurs caractéristiques correspondant à chaque liquide sont à définir et diffèrent d'un régime à un autre. Les régimes d'écoulement diphasique généralement observés dans les micro-canaux sont les suivants : stratifié (parallèle), annulaire, bouchons (poches) et dispersé (gouttes). Le nombre de Reynolds  $Re_i$  (pour  $i=aq$  et  $i=org$ ) de chaque phase est alors calculé d'après la longueur caractéristique  $L_{c,i}$  déterminée selon le régime d'écoulement (cf. Tableau 27).

$$Re_i = \frac{\rho_i \cdot u_i \cdot L_{c,i}}{\mu_i} \quad (92)$$

$Re_i$  intervient dans le calcul du coefficient de Darcy  $\Lambda_i$  dans chaque phase et du nombre de Nusselt  $Nu_i$  dans la (les) phase(s) en contact avec la paroi du canal. Selon le régime, l'une ou les deux phases sont en contact avec la paroi du canal et échangent avec le solide environnant. Cependant, le modèle 1D/3D considère que les deux phases échangent dans toutes les directions normales à l'écoulement avec le solide environnant quel que soit le régime d'écoulement. C'est pour cela qu'un

facteur de correction,  $\xi_i$ , est introduit. Il permet de reproduire l'échange de chaleur du cas réel dans le modèle développé sous COMSOL.

L'échange de chaleur aux parois est exprimé dans le modèle 1D/3D avec l'équation (91), en particulier avec le terme «  $h_i \cdot \chi_i$  ». Nous cherchons alors à trouver la différence entre le terme «  $h_i \cdot \chi_i$  » dans le cas réel et dans le modèle 1D/3D afin de déterminer le facteur de correction  $\xi_i$  qui sera appliqué dans le modèle pour chaque phase :

$$\xi_i = \frac{(h_i \cdot \chi_i)_{\text{réel}}}{(h_i \cdot \chi_i)_{\text{modèle}}} \quad (93)$$

Le Tableau 27 récapitule les représentations schématiques de l'écoulement réel pour différents régimes et leur représentation dans le modèle, avec les longueurs caractéristiques et périmètres mouillés correspondants. Dans le cas où la phase aqueuse est dispersée sous formes de gouttes dans la phase organique, la longueur caractéristique de la phase aqueuse est égale au diamètre des gouttes  $d_g$  (m) qui est une donnée d'entrée.

En considérant une forme générale de la corrélation de Nusselt en fonction du Reynolds et du Prandtl (où  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  sont des constantes) dans les canaux réactionnels :

$$Nu_i = \frac{h_i \cdot L_{c,i}}{\lambda_i} = b_1 \cdot Re_i^{b_2} \cdot Pr_i^{b_3} \quad (94)$$

Et avec l'équation (92), nous obtenons :

$$h_i = \frac{\lambda_i}{L_{c,i}} \cdot b_1 \cdot \left( \frac{\rho_i \cdot u_i \cdot L_{c,i}}{\mu_i} \right)^{b_2} \cdot Pr_i^{b_3} \quad (95)$$

Avec cette équation, le facteur de correction  $\xi_i$  peut être exprimé par :

$$\xi_i = \frac{\left( \frac{\lambda_i}{L_{c,i}} \cdot b_1 \cdot \left( \frac{\rho_i \cdot u_i \cdot L_{c,i}}{\mu_i} \right)^{b_2} \cdot Pr_i^{b_3} \cdot \chi_i \right)_{\text{réel}}}{\left( \frac{\lambda_i}{L_{c,i}} \cdot b_1 \cdot \left( \frac{\rho_i \cdot u_i \cdot L_{c,i}}{\mu_i} \right)^{b_2} \cdot Pr_i^{b_3} \cdot \chi_i \right)_{\text{modèle}}} = \frac{\left( L_{c,i}^{b_2-1} \cdot \chi_i \right)_{\text{réel}}}{\left( L_{c,i}^{b_2-1} \cdot \chi_i \right)_{\text{modèle}}} \quad (96)$$

Les valeurs de  $L_{c,i}^{b_2-1} \cdot \chi_i$  réelles, pour un canal de section carrée, en fonction du régime d'écoulement et dans le modèle 1D/3D sont calculées et représentées dans le Tableau 27. Enfin, d'après les données du Tableau 27, les valeurs du facteur de correction  $\xi_i$  que nous cherchons sont listées dans le Tableau 28. Ces valeurs seront appliquées au nombre de Nusselt dans le modèle. De la même manière, un facteur de correction pourra être appliqué au coefficient de frottement Darcy pour prendre en compte les différences entre les cas réels et le modèle 1D/3D (perspectives).





Tableau 27 : Vue schématique de l'écoulement réel dans différents régimes vs. la représentation dans le modèle 1D/3D, avec les longueurs caractéristiques de chaque phase et les périmètres mouillés correspondants.

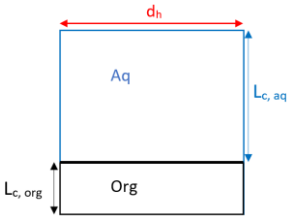
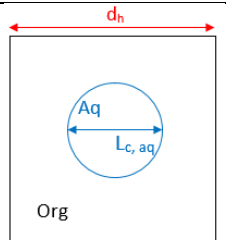
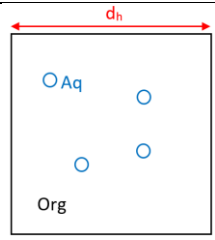
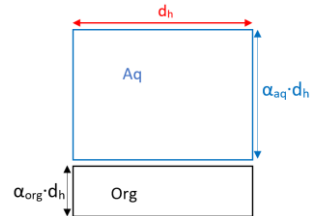
	REALITE			MODELE
	Stratifié	Annulaire ou Bouchons	Dispersé	
Schéma				
Phase(s) en contact avec la paroi	Aqueuse et organique	Organique	Organique	Aqueuse et organique
Longueur caractéristique (m)	$L_{c,aq} = \alpha_{aq} \cdot d_h$	$L_{c,aq} = \left( \frac{4 \cdot \alpha_{aq} \cdot d_h^2}{\pi} \right)^{0,5}$	$L_{c,aq} = d_g$	$L_{c,aq} = \frac{2 \cdot \alpha_{aq} \cdot d_h}{1 + \alpha_{aq}}$
	$L_{c,org} = \alpha_{org} \cdot d_h$	$L_{c,org} = d_h - L_{c,aq}$	$L_{c,org} = d_h$	$L_{c,org} = \frac{2 \cdot \alpha_{org} \cdot d_h}{1 + \alpha_{org}}$
Périmètre mouillé (échange avec la paroi) (m)	$\chi_{aq} = (2 \cdot \alpha_{aq} + 1) \cdot d_h$	$\chi_{aq} = 0$	$\chi_{aq} = 0$	$\chi_{aq} = 2 \cdot (1 + \alpha_{aq}) \cdot d_h$
	$\chi_{org} = (2 \cdot \alpha_{org} + 1) \cdot d_h$	$\chi_{org} = 4 \cdot d_h$	$\chi_{org} = 4 \cdot d_h$	$\chi_{org} = 2 \cdot (1 + \alpha_{org}) \cdot d_h$
$L_{c,i}^{b_2-1} \cdot \chi_i$	$\alpha_{aq}^{b_2-1} \cdot (2 \cdot \alpha_{aq} + 1) \cdot d_h^{b_2}$	0	0	$2^{b_2} \cdot \alpha_{aq}^{b_2-1} \cdot (1 + \alpha_{aq})^{2-b_2} \cdot d_h^{b_2}$
	$\alpha_{org}^{b_2-1} \cdot (2 \cdot \alpha_{org} + 1) \cdot d_h^{b_2}$	$4 \cdot \left( 1 - 2 \cdot \sqrt{\alpha_{aq}/\pi} \right)^{b_2-1} \cdot d_h^{b_2}$	$4 \cdot d_h^{b_2}$	$2^{b_2} \cdot \alpha_{org}^{b_2-1} \cdot (1 + \alpha_{org})^{2-b_2} \cdot d_h^{b_2}$

Tableau 28 : Facteurs de corrections de l'échange aux parois pour chaque phase selon les régimes d'écoulement.

Régime d'écoulement	Stratifié	Annulaire ou Bouchons	Dispersé
$\xi_i$	$\frac{2 \cdot \alpha_{aq} + 1}{2^{b_2} \cdot (1 + \alpha_{aq})^{2-b_2}}$	0	0
	$\frac{2 \cdot \alpha_{org} + 1}{2^{b_2} \cdot (1 + \alpha_{org})^{2-b_2}}$	$\frac{2^{2-b_2} \cdot (1 - 2 \cdot \sqrt{\alpha_{aq}/\pi})^{b_2-1}}{\alpha_{org}^{b_2-1} \cdot (1 + \alpha_{org})^{2-b_2}}$	$\frac{2^{2-b_2}}{\alpha_{org}^{b_2-1} \cdot (1 + \alpha_{org})^{2-b_2}}$

#### IV.1.3.4. Validation du modèle thermique diphasique

Le modèle 1D/3D de transfert de chaleur en écoulement diphasique est validé tout d'abord en considérant un cas simplifié où des simulations sont réalisées et comparées à un test de référence puis ensuite à partir de résultats expérimentaux.

##### i. Cas simplifié – comparaison à un test de référence

Il s'agit, dans ce cas de validation, de considérer un écoulement monophasique (fluide=eau) dans le canal de section  $S_p$  qui échange de la chaleur avec le solide environnant, comme cas de référence. Ensuite, les mêmes conditions sont appliquées à un écoulement supposé diphasique (les deux liquides sont de l'eau). Les profils thermiques simulés dans ce cas en considérant différentes configurations d'écoulement sont comparés au profil de température du cas de référence.

Pour le test de référence, le nombre de Nusselt est calculé d'après l'équation (70). Cependant, dans les simulations en diphasique, le nombre de Nusselt de chaque phase est calculé d'après cette équation (70) multiplié par le facteur de correction  $\xi_i$  correspondant à un régime d'écoulement donné (cf. Tableau 28). Les trois configurations d'écoulement du Tableau 27 sont considérées.

##### Domaines simulés

Le domaine de calcul ressemble à celui illustré dans la Figure 72 mais de dimensions différentes. En effet, il consiste en un canal droit de section carrée ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) et de 0,3 mètre de long (« S2 »), entouré par une matrice solide « S » de dimensions  $w=8 \text{ mm}$ ,  $t=6 \text{ mm}$  et  $l=0,3 \text{ m}$ .

Pour le test de référence, le canal droit unidimensionnel « C » qui suit l'axe de « S2 » est rajouté, représentant le canal 3D de section  $S_p$  (cas d'un écoulement monophasique). Cependant, pour les simulations en écoulement diphasique, deux physiques 1D « C<sub>1</sub> » et « C<sub>2</sub> » sont appliquées à « C » dont chacune représente une des deux phases liquides comme expliqué dans IV.1.3.1. Les fractions volumiques réelles de la phase aqueuse et organique sont supposées égales à celles apparentes (glissement nul,  $\alpha_i = \Phi_i$ , cf. eq (88)). La chaîne thermique « C-S2-S » est ainsi établie pour toutes les simulations.

### Maillage

Un maillage tétraédrique libre est appliqué et est composé de 4 483 mailles au total. Un maillage raffiné n'est pas nécessaire dans les domaines 3D où seule la conduction thermique a lieu.

### Conditions aux limites

L'eau est le fluide utilisé dans toutes les simulations (même en diphasique pour chacune des deux phases). A l'entrée des modèles 1D, une température constante égale à 20°C est appliquée et à la sortie, une pression atmosphérique est fixée. Le débit d'eau à l'entrée de « C » dans le test de référence est égal à 1 L·h<sup>-1</sup> et est divisé entre « C1 » et « C2 » dans les simulations en diphasique de façon à avoir un débit de 0,5 L·h<sup>-1</sup> (cas n°1 dans les figures des résultats) puis de 0,9 L·h<sup>-1</sup> (cas n°2 dans les figures des résultats) pour la phase continue. Le débit de la phase dispersée sera alors fixé à 0,5 L·h<sup>-1</sup> puis à 0,1 L·h<sup>-1</sup>.

Dans toutes les simulations, une condition limite de flux "q<sub>s</sub>" (75) est imposée sur les parois externes supérieure et inférieure de "S" en supposant T<sub>u</sub> = 40°C, h<sub>u</sub>=3000 W·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup> et A<sub>u</sub>/A<sub>s</sub>=1.

### Résultats

Dans ce qui suit, la comparaison des résultats obtenus en termes de profils de température entre le cas de référence et les simulations en diphasique est faite pour chacun des régimes d'écoulement figurant dans le Tableau 28.

- Ecoulement stratifié :

La Figure 89 illustre les profils thermiques simulés pour le cas de référence (monophasique) et pour les écoulements diphasiques « stratifiés ».

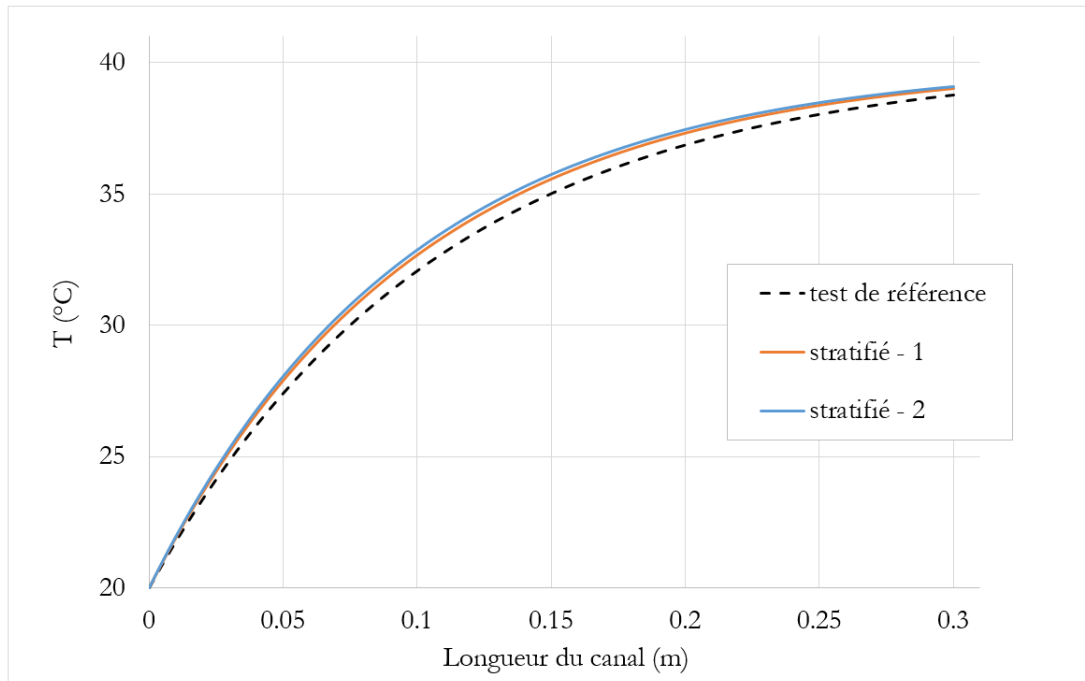


Figure 89 : Comparaison des profils thermiques issus des simulations du test de référence et des écoulements diphasiques stratifiés.

Nous remarquons, qu'avec les facteurs de correction de surface d'échange appliqués aux deux phases ayant les mêmes propriétés physico-chimiques, les profils de température en écoulement stratifié sont proches de celui en écoulement monophasique. La différence relative en terme de température ( $\frac{T_{\text{stratifié}} - T_{\text{réf}}}{T_{\text{réf}}}$ ) est inférieure à 3%, ce qui est acceptable. De plus, quel que soit la fraction volumique de la phase continue, les profils thermiques simulés « stratifié – 1 » et « stratifié – 2 » sont quasi-identiques, ce qui est logique pour un écoulement stratifié de deux liquides ayant les mêmes propriétés (eau/eau). En effet, dans le cas d'un écoulement stratifié, les deux phases sont en contact avec les parois du canal et échangent de la chaleur avec le solide environnant. Comme les deux phases sont de l'eau, la variation des fractions volumiques va faire varier le flux échangé de chaque phase mais en conservant la totalité du flux échangé avec le solide.

- Ecoulement annulaire ou bouchons :

Dans les cas d'écoulements diphasiques annulaires ou en bouchons, la comparaison des profils thermiques simulés à celui du test de référence est montrée dans la Figure 90.

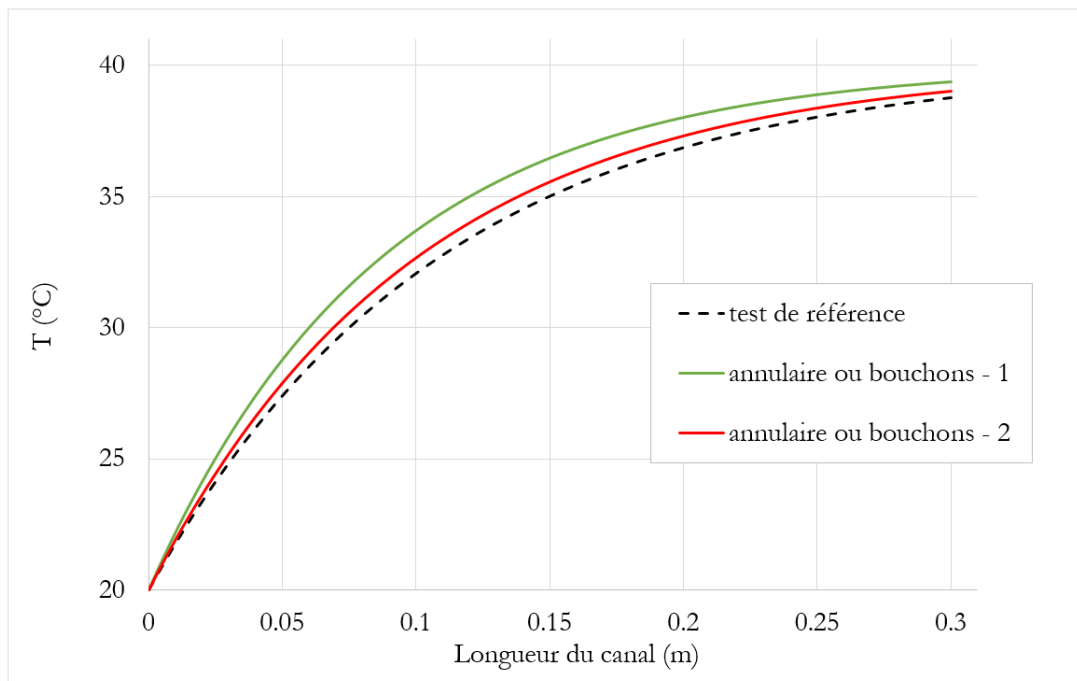


Figure 90 : Comparaison des profils thermiques issus des simulations du test de référence et des écoulements diphasiques annulaires ou bouchons.

En augmentant la fraction volumique de la phase continue de 0,5 (annulaire ou bouchons - 1) à 0,9 (annulaire ou bouchons - 2), le profil de température se rapproche de celui du test de référence. La différence relative maximale en température par rapport au cas de référence passe de 5 à 2% en augmentant la fraction volumique de la phase continue. Dans ce type d'écoulement, il n'y a que la phase continue en contact avec les parois du canal et qui échange donc de la chaleur avec le solide environnant. Par conséquent, en augmentant sa fraction volumique (vers 1), la configuration d'écoulement se rapproche de plus en plus d'un cas monophasique, ce qui fait que le profil de température « annulaire ou bouchons - 2 » est plus proche de celui du test de référence.

- Ecoulement dispersé :

Les profils de température tout le long du canal pour les écoulements diphasiques dispersés ainsi que pour le cas de référence sont présentés dans la Figure 91.

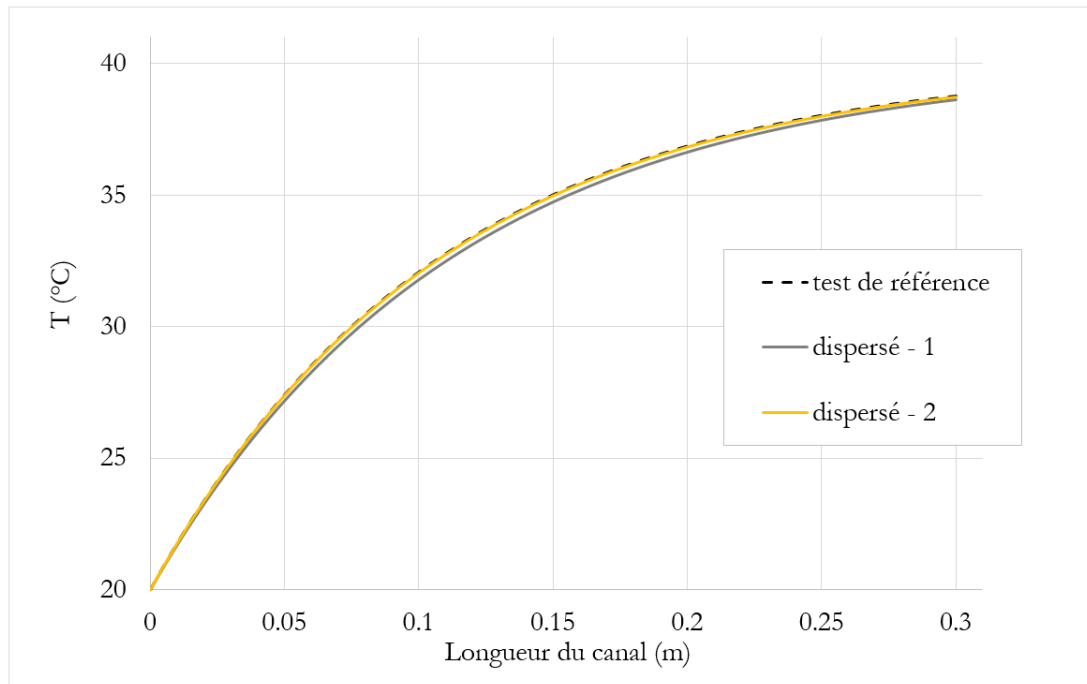


Figure 91 : Comparaison des profils thermiques issus des simulations du test de référence et des écoulements diphasiques dispersés.

Nous observons que ces profils de température se superposent (avec une différence relative en température du cas « dispersé – 1 » par rapport au cas de référence  $\leq 1\%$ ). La représentation de l'échange de chaleur dans le cas d'un écoulement diphasique « dispersé » avec les expressions des longueurs caractéristiques définies dans le Tableau 28, rend cette configuration d'écoulement la plus proche de celle d'un écoulement monophasique, notamment en considérant le même fluide pour les deux phases. Cela est confirmé par les résultats simulés de la Figure 91. Ces derniers consolident notre conclusion qui souligne la validité du modèle proposé avec les facteurs de corrections de surface d'échange selon le régime d'écoulement.

Pour aller plus loin, un cas expérimental est utilisé pour la validation du modèle thermique diphasique.

## ii. Validation à partir du travail expérimental réalisé dans le cadre du projet ANR POLYSAFE

### Description de la maquette expérimentale du réacteur

Dans le projet ANR POLYSAFE, la même géométrie de canaux réactionnels que celle présentée dans la Figure 77a a été caractérisée en conditions diphasiques liquide-liquide. Le canal ondulé est de section carrée  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  et est gravé sur la plaque « procédé » mise en sandwich entre deux plaques de fermeture d'épaisseur

2 mm. Les fluides modèles utilisés pour les tests sont de l'eau pour la phase aqueuse (phase continue) et une huile silicone pour la phase organique (phase dispersée). La nature exacte de cette huile n'est pas donnée en raison de la confidentialité du projet. Le refroidissement de la maquette est assuré par l'utilisation de boîtes à eau (cf. Figure 92) qui permettent au fluide « utilité » de circuler à très fort débit ( $1,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ).

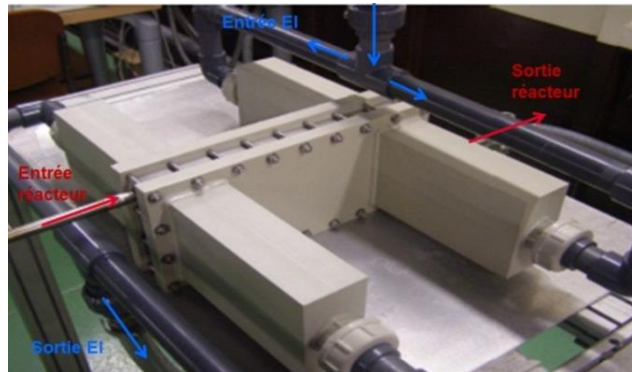


Figure 92 : Boîte à eau du système de refroidissement (EI=Eau Industrielle).

La caractérisation des performances thermiques de l'échangeur/réacteur a été réalisée à partir du relevé de température côté « procédé » à l'entrée du canal ( $T_{p,in}$ ) et à la sortie ( $T_{p,out}$ ) des trois premières passes.

Il est à noter que lors de ce travail expérimental, un écoulement dispersé a été observé dans la gamme de débits étudiés [140]. Cela est cohérent avec la cartographie proposée (cf. Figure 47) dans le chapitre précédent en fonction de nombres adimensionnels.

Cependant, nous allons effectuer les simulations en considérant les trois configurations d'écoulements (stratifié, annulaire ou bouchons et dispersé) citées dans le Tableau 27. De cette façon, l'effet des différents types d'écoulements sur le profil de température sera également observé. Le nombre de Nusselt, décrivant l'échange de chaleur aux parois du canal et calculé à partir de l'équation (70), est multiplié par le facteur de correction  $\xi_i$  ( $i=aq$  et  $i=org$ ) correspondant au régime supposé (cf. Tableau 28).

### Domaines simulés

Les trois premières passes du canal sont modélisées comme le montre la Figure 93.



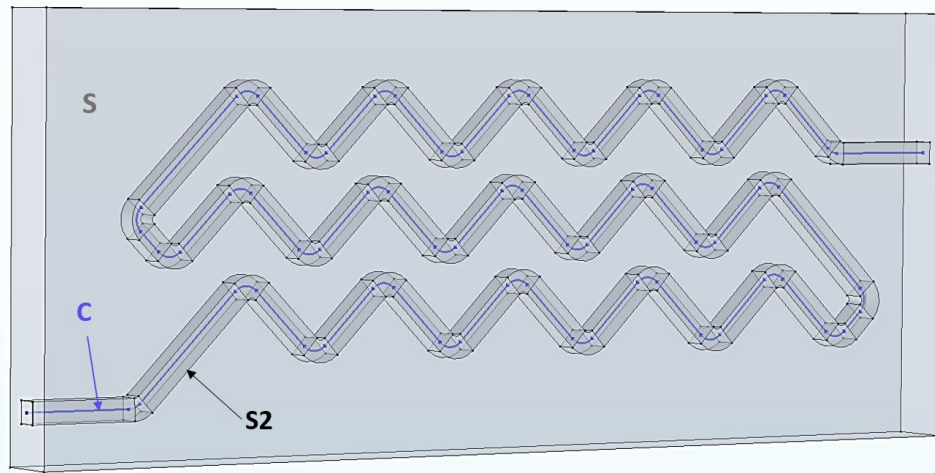


Figure 93 : Illustration de la géométrie simulée en 1D/3D pour la validation à partir du cas expérimental du projet POLYSAFE.

La configuration "C-S2-S" est établie. La longueur du canal en zigzag est d'environ 0,26 m. La matrice solide en zigzag ( $t=6$  mm,  $w=0,04$  m et  $l=0,095$  m), entourant le canal tridimensionnel, représente le matériau solide de la maquette (plaques « procédé » et de fermeture). Deux physiques 1D sont appliqués à « C » comme expliqué dans IV.1.3.1.

### Maillage

Un maillage raffiné et fin n'est pas nécessaire dans les domaines 3D où seule la conduction thermique a lieu. Un maillage tétraédrique libre est alors construit et est composé de 43 222 mailles au total.

### Conditions aux limites

Les conditions expérimentales des tests réalisés dans le cadre du projet ANR POLYSAFE (rapport interne au CEA) sont appliquées dans les simulations telles que présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Conditions opératoires appliquées dans les simulations en écoulement diphasique.

Essai n°	1	2	3	4	5	6
$Q_{aq}$ (kg·h <sup>-1</sup> )	0,91	1,63	1,92	2,66	3,63	4,44
$Q_{org}$ (kg·h <sup>-1</sup> )	0,47	0,81	0,95	1,36	1,84	2,23
$T_{aq,in}$ (°C)	59,1	75,4	76,2	74,0	82,8	73,5
$T_{org,in}$ (°C)	34,6	52,5	51,8	59,9	61,1	64,1
$T_{u,in}$ (°C)	12,9	14,6	14,1	14,8	15,1	13,4

$T_{u,out}$ (°C)	13,2	15,0	14,5	15,4	15,6	14,0
------------------	------	------	------	------	------	------

$Q_{aq}$ ,  $Q_{org}$ ,  $T_{aq,in}$  et  $T_{org,in}$  sont les débits massiques et les températures d'entrée des phases « aqueuse » et « organique » appliqués à l'entrée de « C1 » et « C2 ». A la sortie, une pression atmosphérique est fixée.

Les boîtes à eau sont remplacées par une condition limite de flux "qs" (75) imposée sur les parois externes supérieure et inférieure de "S". Aucune correction des surfaces d'échange n'est nécessaire ( $A_u/A_s=1$ ) puisque les boîtes à eau couvrent complètement la plaque « procédé ».  $h_u$  le coefficient de transfert de chaleur par convection côté « utilité » est calculé à l'aide de la corrélation de Nusselt proposée par Gnielinski (cf. eq (82)). La température du fluide utilité est quasi-constante (cf. Tableau 29) entre l'entrée et la sortie ( $\frac{T_{u,out}-T_{u,in}}{T_{u,in}} \leq 4\%$ ). Par conséquent, dans les simulations,  $T_u$  (dans l'équation (75)) est égale à la moyenne des températures d'entrée et de sortie du fluide utilité obtenues lors de chaque expérience et listées dans le Tableau 29.

### Résultats

La Figure 94 illustre les températures à la sortie du réacteur ( $T_{p,out}$ ) mesurées expérimentalement ( $T_{p,out} - exp$ ) et celles simulées ( $T_{p,out} - simu$ ) en 1D/3D, pour chaque débit total ( $Q_{tot}$ ) testé et pour chaque type d'écoulement supposé.

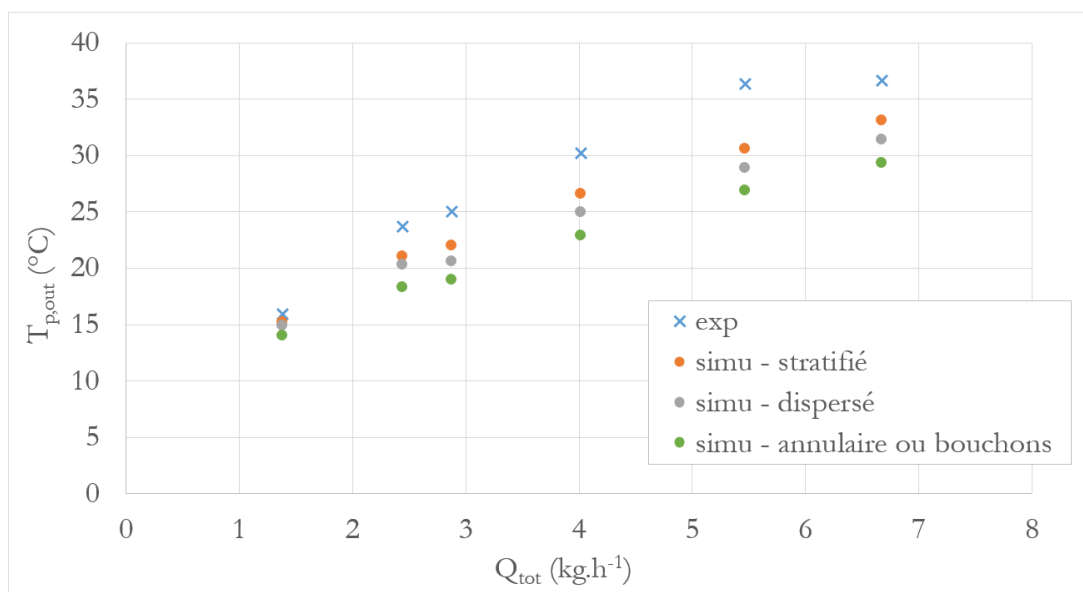


Figure 94 : Comparaison de la température à la sortie du réacteur expérimentale (POLYSAFE) et simulée en 1D/3D.

Les valeurs simulées en 1D/3D, en considérant un écoulement dispersé, sont comprises dans un intervalle de 7 à 20% par rapport aux valeurs expérimentales  $\left(\frac{|T_{p,out,simu}-T_{p,out,exp}|}{T_{p,out,exp}}\right)$  pour l'ensemble des débits totaux testés. Ce résultat nous semble acceptable étant donné que la température en entrée des physiques 1D est supposée égale à la moyenne arithmétique des températures d'entrée des phases. Cependant, il fallait considérer la température moyenne pondérée par les capacités calorifiques de chaque phase. Il en résultera une température à l'entrée plus élevée que celle considérée dans les simulations, ce qui va réduire davantage l'écart de température obtenu à la sortie du réacteur.

Par ailleurs, d'après la Figure 94, l'effet des différents régimes d'écoulements sur la température à la sortie du réacteur est observé. La différence absolue en température d'un régime à un autre atteint les 4°C. Cependant, il est intéressant de voir cet effet sur le profil complet de température, tout le long du réacteur. Les profils thermiques simulés pour l'essai n°2 en supposant différents régimes d'écoulements sont illustrés dans la Figure 95.

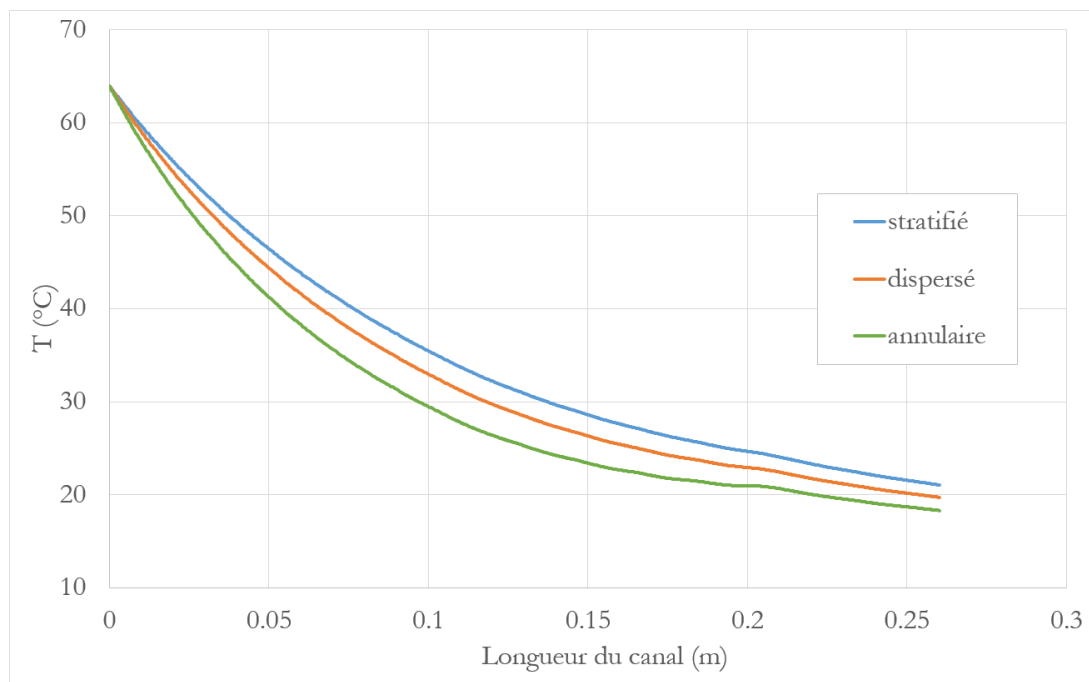


Figure 95 : Profils thermiques simulés pour l'essai n°2 en supposant différents régimes d'écoulements.

D'après la Figure 95, nous remarquons que la différence absolue en température, d'un régime à un autre, pourra atteindre 6°C, d'où la nécessité de prendre en compte dans le modèle l'effet du régime d'écoulement. Cela pourra avoir une

influence significative sur les résultats en termes de conversions dans le cas d'implémentation de réaction chimique.

*Ainsi donc, en se basant sur la comparaison des simulations 1D/3D avec le test de référence monophasique et avec les résultats expérimentaux du projet ANR POLYSAFE, la performance du modèle 1D/3D proposé dans ce travail s'avère satisfaisante. De plus, la nécessité de prendre en compte dans le modèle l'effet du régime d'écoulement et de corriger les surfaces d'échange dans le modèle pour reproduire le cas réel a été soulignée.*

## IV.2. MODELE DE TRANSFERT DE MATIERE

Comme son nom l'indique, l'échangeur/réacteur combine deux opérations : échange thermique et réaction. L'échange thermique étant modélisé et validé, nous nous intéressons maintenant à la modélisation du transfert de matière au sein de ce réacteur pour pouvoir prédire ses performances en termes de conversion et de sélectivité lors de la mise en œuvre de réactions chimiques. Nous présenterons le modèle de transfert de matière dans le cas d'écoulement diphasique. Comme déjà mentionné dans le chapitre II, des expériences de caractérisation de transfert de matière liquide-liquide ont été réalisées au cours de ce travail de thèse à 25°C (isothermes, pas de transfert thermique) avec un système ternaire non réactionnel constitué de deux phases liquides et un soluté qui transfère d'une phase à l'autre. Les résultats de ces expériences, présentés dans le chapitre III, ainsi que ceux issus d'un autre travail expérimental, serviront pour la validation du modèle de transfert de matière liquide-liquide développé.

### IV.2.1. DOMAINES SIMULES

Comme déjà discuté dans le modèle de transfert de chaleur pour le cas d'un écoulement diphasique, les phases aqueuse et organique peuvent circuler à différentes vitesses  $u_{aq}$  et  $u_{org}$  (85) si un glissement entre les phases a lieu. Le canal « C » est donc représenté par un modèle 1D pour chaque phase comme expliqué dans la partie IV.1.3.1.

### IV.2.2. EQUATIONS DU MODELE

Des lois de fermeture sont appliquées aux deux modèles 1D pour lier les deux phases entre elles. Elles représentent les équations de transfert de matière du

soluté d'une phase à l'autre (dans notre cas le soluté transfère de la phase aqueuse à la phase organique).

L'équation de transfert de matière est dans ce cas résolue pour les deux phases comme suit :

$$u_{\text{aq}} \cdot \nabla c_{\text{aq}} = -F \quad (97)$$

$$u_{\text{org}} \cdot \nabla c_{\text{org}} = F \quad (98)$$

Où  $F$  est le flux transféré de soluté ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

En remplaçant  $u_{\text{aq}}$  et  $u_{\text{org}}$  selon l'équation (85) (pour  $i=\text{aq}$  et  $i=\text{org}$ ) et en notant  $z$  l'abscisse curviligne, nous obtenons :

$$\frac{Q_{\text{aq}}}{S_{\text{aq}}} \cdot \frac{dc_{\text{aq}}}{dz} = -F \quad (99)$$

$$\frac{Q_{\text{org}}}{S_{\text{org}}} \cdot \frac{dc_{\text{org}}}{dz} = F \quad (100)$$

Où  $S_{\text{aq}}$  et  $S_{\text{org}}$  sont les sections du canal occupées ( $\text{m}^2$ ) par chaque phase. Ces sections sont égales à la fraction volumique réelle de la phase multipliée par la section  $S_p$  du canal, comme le montre l'équation (87) (pour  $i=\text{aq}$  et  $i=\text{org}$ ). Ainsi, nous obtenons :

$$\frac{Q_{\text{aq}}}{S_p} \cdot \frac{dc_{\text{aq}}}{dz} = -F \cdot \alpha_{\text{aq}} \quad (101)$$

$$\frac{Q_{\text{org}}}{S_p} \cdot \frac{dc_{\text{org}}}{dz} = F \cdot \alpha_{\text{org}} \quad (102)$$

Pour déterminer l'expression de  $F$ , nous revenons au chapitre II dans lequel nous avons présenté le modèle de calcul du coefficient de transfert  $k_L a$ . Ce dernier résout l'équation suivante :

$$\frac{Q_{\text{org}}}{S_p} \cdot \frac{dc_{\text{org}}}{dz} = k_L a \cdot (m \cdot c_{\text{aq}} - c_{\text{org}}) \quad (103)$$

Où «  $m$  » est le coefficient de partage du soluté entre les phases à l'équilibre obtenu expérimentalement,  $c_{\text{aq}}$  est la concentration du soluté ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) dans la phase

aqueuse et  $k_{La}$  ( $s^{-1}$ ) est le coefficient de transfert de matière global obtenu expérimentalement.

En comparant l'équation (102) à celle du modèle de transfert de matière (103), nous obtenons l'expression du flux transféré  $F$  du modèle numérique :

$$F = \frac{k_{La}}{\alpha_{org}} \cdot (m \cdot c_{aq} - c_{org}) \quad (104)$$

$c_{aq}$  est remplacée par l'expression suivante qui est déduite du bilan matière en soluté dans le réacteur :

$$c_{aq} = c_{aq,in} + \frac{Q_{org}}{Q_{aq}} \cdot (c_{org,in} - c_{org}) \quad (105)$$

Où  $c_{aq,in}$  et  $c_{org,in}$  sont les concentrations initiales du soluté dans les phases aqueuse et organique respectivement.

Par conséquent, l'expression du flux transféré  $F$  appliquée dans le modèle numérique est la suivante :

$$F = \frac{k_{La}}{\alpha_{org}} \cdot \left[ m \cdot \left( c_{aq,in} + \frac{Q_{org}}{Q_{aq}} \cdot c_{org,in} \right) - c_{org} \left( 1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}} \right) \right] \quad (106)$$

Ainsi donc, le coefficient de transfert de matière dans l'équation (106) est issu des corrélations expérimentales qui sont intégrées dans le modèle. Les fractions volumiques des phases, quant à elles, sont des paramètres d'entrée du modèle et leur calcul dépend de la présence ou non du glissement entre les phases. Dans le cas d'un écoulement sans glissement, c'est-à-dire où les phases circulent à la même vitesse, la fraction volumique réelle de la phase organique,  $\alpha_{org}$ , est égale au rapport du débit de la phase organique sur le débit total ( $\alpha_{org} = \Phi_{org}$ ). Cependant, dans le cas d'un écoulement avec glissement, ces fractions volumiques peuvent être calculées d'après le modèle de glissement (cf. eq (61)) proposé à la fin du chapitre III avant de les insérer dans le modèle.

#### IV.2.3. CONDITIONS AUX LIMITES

Les débits  $Q_{org}$  et  $Q_{aq}$  de chaque phase ainsi que les concentrations initiales en soluté dans chaque phase  $c_{aq,in}$  et  $c_{org,in}$  sont imposées à l'entrée des canaux

unidimensionnels «  $C_1$  » et «  $C_2$  » respectivement. A la sortie de «  $C_1$  » et «  $C_2$  », une condition de pression atmosphérique est appliquée.

La validation du modèle de transfert de matière est réalisée en comparant les résultats simulés en 1D/3D (en termes de profils de concentration) :

- Aux résultats expérimentaux issus du travail de Saïd et al. [67] sur un canal en zigzag de section  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  ;
- Aux résultats expérimentaux de ce travail de thèse afin de rajouter une complexité au modèle qui vient du fait d'y intégrer les corrélations du  $k_{La}$  établies pour les trois canaux en zigzag de dimensions croissantes ( $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$  et  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ).

#### IV.2.4. VALIDATION A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE SAÏD ET AL.[67]

Saïd et al. [67] ont caractérisé expérimentalement le transfert de l'acétone de la phase organique (toluène) à la phase aqueuse (eau) dans un canal en zigzag de section carrée de diamètre 2 mm.

##### IV.2.4.1. Domaines simulés

La géométrie du canal en zigzag [67] est décrite et illustrée dans le chapitre précédent (cf. Figure 55). Ce canal procédé « C » de section  $S_p$  est représenté par deux modèles 1D, comme expliqué dans IV.1.3.1. En supposant qu'il n'y a pas de glissement entre les phases, les fractions volumiques des phases ( $\alpha_i = \phi_i$ ) sont calculées d'après l'équation (88). Les valeurs de  $\alpha_{aq}$  et  $\alpha_{org}$  sont données dans le Tableau 30.

##### IV.2.4.2. Conditions aux limites et paramètres d'entrée du modèle

La concentration en acétone dans la phase organique a été mesurée expérimentalement à une distance de 13 cm, 23 cm, 46 cm, 58 cm et 70 cm de l'entrée du canal. Un profil de concentration de l'acétone dans la phase organique a été ainsi obtenu tout le long du réacteur. Par conséquent, pour chaque expérience, la valeur du coefficient de transfert de matière «  $k_{La}$  » listée dans le Tableau 30, a été choisie d'une façon à correspondre le mieux à toutes les concentrations mesurées le long du canal.

Les débits des phases aqueuse et organique, ainsi que les valeurs du coefficient de transfert de matière  $k_{La}$  ( $s^{-1}$ ) obtenues expérimentalement, sont récapitulés dans le Tableau 30 et sont utilisés dans les simulations.

Tableau 30 : Les valeurs de  $k_{La}$  obtenues par Saïd et al. [67] pour chaque expérience réalisée.

N° Exp.	$Q_{aq}$ ( $kg \cdot h^{-1}$ )	$Q_{org}$ ( $kg \cdot h^{-1}$ )	$\alpha_{aq}$	$\alpha_{org}$	$k_{La}$ ( $s^{-1}$ )
1	1	2	0,30	0,70	0,068
2	1,5	3	0,30	0,70	0,109
3	2	4	0,30	0,70	0,191
4	1,5	1,5	0,46	0,54	0,095
5	3	3	0,46	0,54	0,211
6	5	5	0,46	0,54	0,643
7	2	1	0,63	0,37	0,092
8	3	1,5	0,63	0,37	0,151
9	4	2	0,63	0,37	0,241
10	7,5	2,5	0,72	0,28	0,58
11	4,5	1,5	0,72	0,28	0,244
12	6	2	0,72	0,28	0,348

Dans toutes les expériences, l'acétone est initialement présente dans la phase organique avec une concentration  $c_{org,in}=89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $c_{aq,in}=0$ ). Le coefficient de partage « m » pour le système eau/acétone/toluène obtenu est égal à 0,792.

#### IV.2.4.3. Résultats

La comparaison des concentrations expérimentales à celles simulées (pour les expériences n°2, 5, 7 et 12 du Tableau 30) est montrée dans la Figure 96. Les résultats correspondant aux autres expériences se trouvent dans l'Annexe 2.



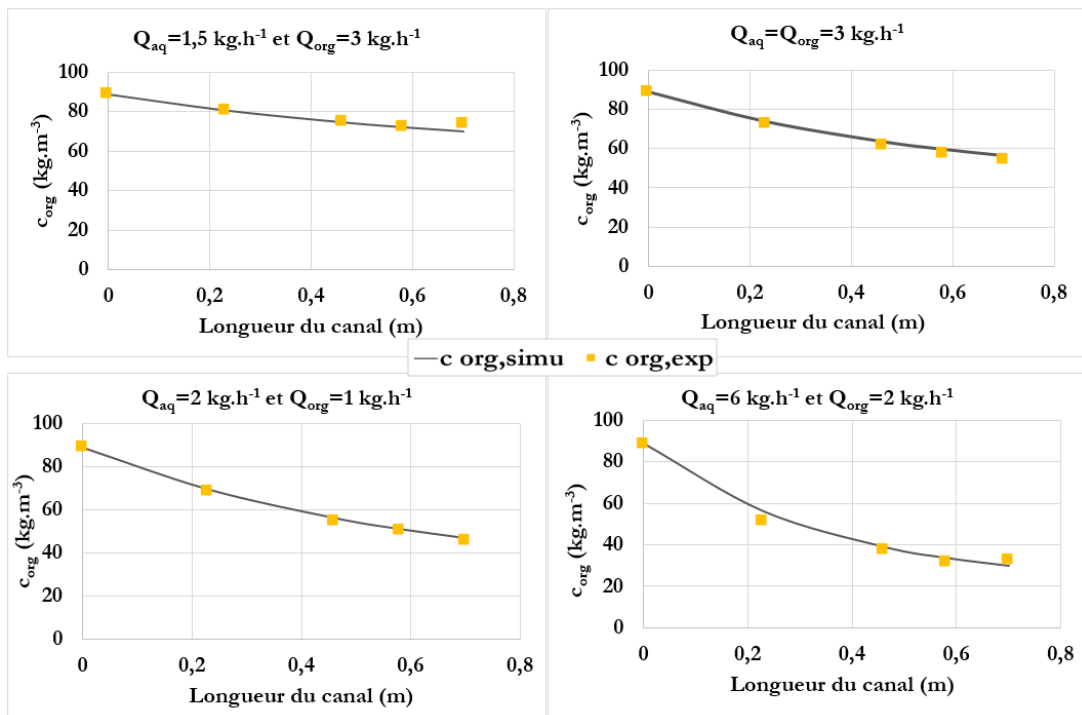


Figure 96 : Comparaison des concentrations expérimentales à celles simulées pour le système eau/acétone/toluène.

Nous remarquons, d'après la Figure 96, que les profils de concentration simulés reproduisent fidèlement les résultats expérimentaux. Pour tous les cas simulés, l'erreur relative maximale en concentration ( $\frac{c_{org,simu} - c_{org,exp}}{c_{org,exp}}$ ) est égale à 13%, tandis qu'en moyenne, cette erreur ne dépasse pas les 4%.

#### IV.2.5. VALIDATION A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DU CHAPITRE III

Dans le chapitre III, les résultats expérimentaux des caractérisations du transfert de matière liquide-liquide dans trois milli-canaux en zigzag ont été présentés. Le système de fluides utilisé est l'eau/rhodamine B/octan-1-ol. Ces résultats sont utilisés dans ce qui suit pour valider le modèle de transfert de matière.

##### IV.2.5.1. Domaines simulés

La géométrie des canaux étudiés dans ce travail de thèse est décrite dans le chapitre II. Dans les simulations, chaque phase liquide est représentée par un modèle 1D, comme expliqué dans IV.1.3.1.

La géométrie simulée dans le modèle est construite en fonction des paramètres géométriques du canal, ce qui permet de passer d'une dimension de canal à une autre très facilement.

##### IV.2.5.2. Conditions aux limites et paramètres d'entrée du modèle

La concentration du soluté (la rhodamine B), qui est initialement présent dans la phase aqueuse, est fixée à  $c_{aq,in}=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , alors qu'en phase organique,  $c_{org,in}=0$ . Les débits des phases listés dans le Tableau 18 sont utilisés dans les simulations afin d'essayer de prédire numériquement les concentrations en sortie du réacteur obtenues expérimentalement (cf. Tableau 18).

Pour chaque couple de débits, la corrélation du nombre de Sherwood, qui permet d'estimer le coefficient de transfert de matière «  $k_{L,a}$  » dans le milli-canal en zigzag, a été choisie selon le régime d'écoulement identifié d'après les cartographies d'écoulement. Les lois d'évolution du Sherwood, incluant plusieurs nombres adimensionnels ayant un effet sur l'écoulement dans les canaux en zigzag, ont été proposées dans le chapitre III pour chaque régime d'écoulement observé. La corrélation de Sherwood correspondante au cas étudié est intégrée dans le modèle.

Dans le cas d'un écoulement annulaire/dispersé, les fractions volumiques des phases  $\alpha_{aq}$  et  $\alpha_{org}$  sont supposées égales au rapport du débit de la phase sur le débit total (pas de glissement) (cf. eq (88)). Cependant, dans le cas d'un écoulement

annulaire ou annulaire/bouchons, où un glissement a été perçu dans les visualisations d'écoulement, les fractions volumiques sont calculées d'après le modèle de glissement établi dans le chapitre III.

#### **IV.2.5.3. Résultats**

Les résultats des différentes simulations réalisées sont récapitulés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Résultats simulés en termes de concentrations en phase organique à la sortie du réacteur, pour chaque couple de débits testés.

Diamètre du canal $d_h$ (mm)	$Q_{aq}$ ( $kg \cdot h^{-1}$ )	$Q_{org}$ ( $kg \cdot h^{-1}$ )	$C_{org, exp}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$C_{org, simu}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$\frac{C_{org, simu} - C_{org, exp}}{C_{org, exp}}$ (%)
2	1	2	$2,67 \pm 0,27$	2,91	9
	1,5	3	$3,78 \pm 0,37$	3,81	1
	2	4	$5,23 \pm 0,16$	4,7	10
	1	1	$4,36 \pm 0,14$	4,72	8
	2	2	$5,82 \pm 0,18$	6,69	15
	3	3	$8,06 \pm 0,24$	8,75	9
	1	0,5	$5,80 \pm 0,18$	5,37	7
	2	1	$8,73 \pm 0,26$	8,48	3
	3	1,5	$11,79 \pm 0,34$	11,75	0
3	1	2	$2,63 \pm 0,26$	2,64	0
	1,5	3	$2,34 \pm 0,24$	2,42	3
	2	4	$2,09 \pm 0,21$	1,81	13
	1	1	$4,45 \pm 0,14$	4,23	5
	3	3	$2,77 \pm 0,28$	3,23	17
	2	1	$2,11 \pm 0,21$	2,43	15
	3	1,5	$3,96 \pm 0,13$	4,09	3

---

	4	2	5,96±0,18	5,36	10
	1,25	2,5	1,40±0,15	1,58	13
	1,5	3	2,25±0,23	2,05	9
	2	4	3,34±0,33	3,67	10
4	1,6	1,6	2,24±0,23	1,99	11
	2	2	3,98±0,13	4,36	9
	3	3	5,46±0,17	4,73	13
	3	1,5	4,33±0,14	4,57	5

---

Les concentrations obtenues en sortie du réacteur ( $c_{org,simu}$ ) sont comparés à celles issues du travail expérimental ( $c_{org,exp}$ ) et semblent être cohérentes. En effet, la différence relative ( $\frac{c_{org,simu} - c_{org,exp}}{c_{org,exp}}$ ) entre les valeurs simulées et expérimentales atteint au maximum 17%, et vaut en moyenne 8%, ce qui est acceptable. Ces différences observées peuvent provenir des erreurs qui résultent de l'utilisation des corrélations de  $k_{La}$  établies expérimentalement.

Néanmoins, ces résultats sont prometteurs d'autant plus que les corrélations de  $k_{La}$  proposées et implémentées dans le modèle résultent d'un ensemble de données issues de différents régimes d'écoulement et de diverses tailles de canaux.

*En conclusion, sur la base des comparaisons des résultats en termes de concentration au sein du réacteur, entre les simulations 1D et les expériences du présent travail de thèse et du travail de Saïd et al.[67], le modèle de transfert de matière proposé pour la modélisation 1D/3D du réacteur « DeanHex » est validé. Sa performance est globalement satisfaisante, notamment avec l'implémentation des corrélations de  $k_{La}$  proposées dans le chapitre précédent et ce, quelle que soit la taille des milli-canaux et le régime d'écoulement.*

### IV.3. SYNTHÈSE

Dans ce chapitre, une nouvelle approche numérique 1D/3D est proposée afin de modéliser l'échangeur/réacteur milli-structuré à un coût CPU raisonnable malgré la complexité de la géométrie du canal et son rapport  $L/d_h$  élevé. Le modèle est basé sur le couplage d'une représentation 1D du canal d'écoulement avec un solide environnant 3D. De cette façon, le rapport volumique solide/fluide dans le réacteur est conservé et le processus de transfert de chaleur est bien simulé, en particulier lors de la mise en œuvre de réactions chimiques très exothermiques et rapides.

Tout d'abord, un modèle thermo-hydraulique dans le cas d'un écoulement monophasique est décrit. Ce modèle a été appliqué au réacteur DeanHex et des simulations 1D/3D ont été menées. Les lois de frottement et de transfert de chaleur (corrélation du coefficient de Darcy et du nombre de Nusselt) établies pour le DeanHex au cours de travaux expérimentaux précédents sont intégrés dans le modèle. Les profils thermiques simulés qui en résultent ont été comparés aux simulations CFD 3D (moins de 2% de différence relative et une réduction significative du temps de calcul, 5min vs 4h) et ensuite aux résultats expérimentaux d'études précédentes (différence relative de 4% avec un débit de fluide allant de 2,4 à 6,9 L.h<sup>-1</sup>). Une réaction monophasique rapide et très exothermique a été ensuite

implémentée dans le modèle et les résultats simulés en termes de température de sortie et de taux de conversion ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux (moins de 8% de différence relative en température et moins de 12% de différence relative en conversion). Sur la base de ces comparaisons, l'approche 1D/3D s'est avérée prometteuse et validée pour le réacteur DeanHex.

L'étape suivante consiste à étendre l'utilisation de ce modèle aux écoulements diphasiques. Une complexité est donc ajoutée du fait qu'il faut tenir compte des vitesses réelles de chaque phase. La représentation des deux phases dans le modèle COMSOL en termes de transfert de chaleur à travers la paroi du canal demande le calcul de facteurs de correction de surfaces d'échange pour corriger le nombre de Nusselt appliqué pour chaque phase afin de reproduire, dans le modèle, les conditions réelles d'écoulement. Cela dépend du régime d'écoulement identifié d'après la cartographie établie dans le chapitre précédent. Les expériences de caractérisation du transfert de chaleur en diphasique dans le milli-canal en zigzag lors du projet ANR POLYSAFE ont permis la validation de ce modèle (différence relative de 7 à 20% avec un débit total de fluides allant de 1,4 à 6,7 kg.h<sup>-1</sup>).

De plus, l'objectif du travail étant de construire un modèle complet de mise à l'échelle de l'échangeur/réacteur, le transfert de matière est également modélisé dans le cas d'un écoulement diphasique. Le modèle réussit à prédire les profils de concentration, tout le long du réacteur, issus du travail expérimental de Saïd et al. [67] (différence relative inférieure à 13% avec un débit total de fluides allant de 3 à 10 kg.h<sup>-1</sup>). De plus, le modèle a été validé en intégrant les corrélations de coefficient de transfert de matière  $k_{La}$  obtenues à partir des expériences dans le chapitre précédent (différence relative en concentration inférieure à 17% quels que soient le régime d'écoulements et la taille de canaux).

Ainsi donc, un modèle complet de l'échangeur/réacteur est développé et permet d'effectuer des simulations rapides de cas d'études et de prédire les performances du réacteur. En outre, en supposant que les lois de transfert de chaleur, de transfert de matière et de frottement soient disponibles, soit à partir d'expériences, soit à partir de calculs CFD 3D validés sur un nombre restreint d'unités périodiques, le modèle 1D/3D pourrait être utilisé pour d'autres canaux ondulés, généralement avec des rapports  $L/d_h$  et volume solide/volume fluide élevés, échangeant de la chaleur dans toutes les directions avec le milieu environnant.





---

# SYNTHESE GENERALE

---

Plusieurs technologies d'échangeurs/réacteurs milli-structurés existent et ont été testées. Elles ont montré de meilleures performances à l'échelle du laboratoire voire à l'échelle industrielle par rapport aux réacteurs conventionnels. Des études de caractérisation de performances thermo-hydrauliques ont été faites et des lois de frottement et de performances thermiques ont été établies. En revanche, peu de données concernant le transfert de matière liquide-liquide sont disponibles, bien que ce sujet soit important pour comprendre le comportement du système réactionnel multiphasique lors de la mise en œuvre de réactions chimiques.

L'objectif de cette thèse est alors de fournir des résultats quantitatifs de transfert de matière liquide-liquide en milli-canal, y compris lors de l'extrapolation en taille des canaux. Un écoulement diphasique (liquide-liquide) est considéré afin de cibler une large plage d'applications en industrie et d'envisager ainsi l'utilisation industrielle de ce type de technologies. Dans ce travail, la géométrie du canal de l'échangeur/réacteur milli-structuré « DeanHex » est étudiée.

Pour remplir cet objectif, plusieurs maquettes de réacteurs ont été construites avec différents canaux millimétriques en zigzag de dimensions croissantes ( $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$  et  $4 \times 4$  mm<sup>2</sup>). Du fait que la typologie d'écoulement dans le canal influe sur les phénomènes de transfert de matière en systèmes diphasiques liquide-liquide, nous avons jugé nécessaire d'établir une cartographie d'écoulement. Le travail expérimental est alors divisé en deux parties : la visualisation de l'écoulement et la caractérisation du transfert de matière. Pour la première partie, des vidéos et photos sont enregistrées, à l'aide d'une caméra rapide, pour différents couples de débits des phases liquides et dans les trois maquettes transparentes. Cela a permis d'observer quatre types d'écoulement (annulaire/bouchons, annulaire, annulaire/dispersé et agité) et d'établir une cartographie en fonction du nombre de Weber côté phase dispersée et du nombre de Dean interne côté phase continue qui a été globalement satisfaisante et ce, quelle que soit la taille des milli-canaux.

Cette cartographie a aidé à l'analyse des résultats de l'étude du transfert de matière (deuxième partie du travail expérimental). Cette dernière consiste à évaluer le coefficient global de transfert de matière dans le canal d'après des mesures expérimentales de la concentration du produit qui transfère d'une phase à l'autre, le soluté, dans au moins une des phases liquides à l'entrée et la sortie du réacteur. Le flux de matière transféré est ainsi obtenu par bilan matière. Les valeurs du coefficient de transfert de matière  $k_{1,2}$ , obtenues dans les trois milli-canaux ondulés, varient entre 0,003 et 0,130 s<sup>-1</sup> pour des débits totaux allant de 1,5 à 6 kg·h<sup>-1</sup> avec des ratios de débits aqueux sur organique de 0,5 à 2.

L'analyse des résultats obtenus dans chaque maquette (effet du débit total et du ratio de débits sur le  $k_{L,a}$ ) a permis d'observer que le coefficient de transfert de matière  $k_{L,a}$  augmente avec l'augmentation du débit total des phases dans le réacteur et du ratio de débits, sauf lorsque le régime d'écoulement passe d'un régime où l'aire interfaciale est importante vers un régime où elle est réduite, induisant alors la diminution du transfert de matière. De plus, l'efficacité d'extraction  $E$  augmente avec le  $k_{L,a}$  à l'exception de certains cas où le gain en aire interfaciale ne compense pas les pertes en temps de séjour du fait que le débit total augmente.

Le résultat intéressant et marquant réside dans la comparaison des valeurs de  $k_{L,a}$  pour toutes les maquettes (aspect extrapolation) à iso-ratio de débits des phases. En effet, à iso-temps de séjour et donc à iso-vitesse, les valeurs de  $k_{L,a}$  des trois canaux suivent la même tendance. Les points ayant des valeurs de  $k_{L,a}$  similaires semblent avoir le même régime d'écoulement malgré la différence de diamètre du canal. Par conséquent, nous avons conclu que le facteur qui semble affecter les résultats s'avère être la vitesse de l'écoulement et donc le régime d'écoulement. Cela est intéressant pour envisager une procédure d'extrapolation mais n'est pas suffisant. En effet, des lois d'extrapolation permettant de prédire les performances du réacteur lors de la mise à l'échelle jusqu'à l'échelle industrielle s'avèrent nécessaires.

Pour ce faire, à partir des données expérimentales issues des trois maquettes, des lois d'évolution du coefficient de transfert de matière sont établies, en fonction de nombres adimensionnels. Une corrélation du nombre de Sherwood modifié (fonction du  $k_{L,a}$ ) est proposée par régime d'écoulement (annulaire/bouchons, annulaire et annulaire/dispersé), qui s'est avéré un facteur déterminant pour les performances de transfert de matière entre les phases. En effet, le nombre de Sherwood modifié est corrélé aux paramètres suivants : le nombre de Weber côté phase dispersée, le nombre de Dean interne côté phase continue, le ratio des débits massiques et le ratio entre le rayon de courbure interne du canal et la longueur droite entre les coudes.

La notion de glissement a été introduite à la fin du chapitre III, du fait que ce phénomène physique pourrait influencer le temps de séjour dans le réacteur. Il aura alors un effet sur les résultats, notamment en termes de taux de conversion dans le cas d'implémentation de réactions chimiques. Dans nos expériences, afin de pouvoir estimer s'il y a un glissement entre les phases liquides ou pas, nous avons eu recours aux visualisations des écoulements. D'après les visualisations des

écoulements annulaires et annulaires/bouchons, où l'interface entre les phases est facile à suivre (contrairement au cas où l'écoulement est dispersé ou agité), nous avons pu détecter la présence du glissement. En effet, le glissement a été quantifié empiriquement en estimant les fractions volumiques des phases sur les photos, pour différents débits totaux, ratios de débits et diamètres de canaux et cela en supposant une forme cylindrique du filet et/ou des bouchons de phase aqueuse. Les données rassemblées ont permis d'établir une corrélation avec laquelle la vitesse de la phase continue (organique) pourra être estimée à partir de la vitesse totale des phases. Les fractions volumiques réelles des phases ainsi que la vitesse réelle de la phase aqueuse seront ensuite déduites.

Dans le chapitre IV, un travail de modélisation associé à l'étude expérimentale est présenté. Dans l'objectif de développer un modèle d'échangeurs/réacteurs à plaques, en particulier de type DeanHex, pour la simulation rapide de cas d'étude et l'extrapolation de ces réacteurs jusqu'à l'échelle industrielle, une nouvelle approche numérique 1D/3D a été proposée. Elle consiste à représenter le canal en zigzag, ayant un ratio entre la longueur développée et le diamètre hydraulique élevé, par un modèle 1D couplé à un modèle 3D pour le solide environnant. Dans le modèle 1D, les variables calculées sont moyennées sur les sections transversales du canal et discrétisées le long du canal et des lois de performances établies expérimentalement ou numériquement peuvent être intégrées. De plus, la chaleur est échangée dans toutes les directions normales aux parois du canal avec le solide environnant. Cette approche évite non seulement de mailler la section transversale du canal avec un maillage 3D complexe, mais fournit également une méthode de simulation capable de prédire les performances de l'échangeur/réacteur (taux de conversion, sélectivité, etc.).

Le modèle thermo-hydraulique 1D/3D ainsi développé sous COMSOL Multiphysics V5.5 prend en compte tous les effets de conduction thermique dans le matériau solide du réacteur qui induisent notamment des flux de chaleur entre les canaux adjacents. Il offre également un outil de simulation moins coûteux que les simulations 3D CFD en termes de ressources (temps de calcul, CPU...) pour les canaux micro- et milli-structurés.

Ce modèle a été réalisé dans le cas d'écoulements monophasiques et diphasiques. D'une part, dans le cas monophasique, le transfert de chaleur avec et sans réaction chimique (monophasique, rapide et très exothermique) a été simulé dans des milli-canaux en zigzag. Les profils thermiques et les taux de conversion ont été bien prédits par le modèle, en comparaison avec des simulations CFD 3D et des résultats expérimentaux. Cependant, nous avons pu observer une limitation du

modèle proposé suite à la simulation d'un échange de chaleur sur une portion restreinte du périmètre mouillé du canal (cas asymétrique). En effet, le champ de température en cas réel n'est pas homogène dans le canal du fait que ce dernier échange de la chaleur à travers l'une de ses parois. Cela contredit les hypothèses de base du modèle 1D/3D. En effet, même en appliquant des corrections permettant de modifier les surfaces d'échange, l'effet de l'homogénéité du champ de température dans le modèle semble être à l'origine de la différence avec le cas réel. Cela pourra être un axe de développement du modèle qui prendrait en compte les gradients de température aux bornes du canal.

D'autre part, la différence principale entre un écoulement monophasique et un écoulement diphasique est que dans le dernier cas, les fluides n'ont pas les mêmes vitesses superficielles et peuvent ne pas avoir la même vitesse au sein du canal si un glissement entre les phases a lieu. Dans le modèle, deux physiques 1D (chacune pour une phase fluide) sont imposées au canal en zigzag représenté par un fil qui suit l'axe de l'écoulement. Par conséquent, les longueurs caractéristiques correspondant à chaque phase sont à définir selon le régime d'écoulement et rentrent dans le calcul des nombres de Reynolds et de Nusselt de chaque phase. Selon le régime, l'une ou les deux phases échangent avec le solide environnant. Cependant, le modèle 1D/3D considère toujours que les deux phases échangent dans toutes les directions normales à l'écoulement avec le solide environnant. Pour cela, nous avons proposé des facteurs de correction afin de reproduire l'échange de chaleur du cas réel (selon chaque configuration d'écoulement) dans le modèle développé. D'après des résultats simulés, nous avons pu montrer la nécessité de prendre en compte dans le modèle l'effet du régime d'écoulement du fait que des différences en température, d'un régime à un autre, ont été observées. Cela pourra avoir une influence significative sur les résultats en termes de conversions dans le cas d'implémentation de réaction chimique.

L'échange thermique étant ainsi modélisé et validé, nous nous sommes intéressés à la modélisation du transfert de matière au sein du réacteur pour pouvoir prédire ses performances en termes de conversion et de sélectivité lors de la mise en œuvre de réactions chimiques. La validation du modèle de transfert de matière a été réalisée en comparant les résultats simulés en 1D/3D (en termes de profils de concentration) à des résultats expérimentaux, notamment ceux issus de ce travail de thèse. La performance du modèle a été globalement satisfaisante, surtout avec l'implémentation des corrélations de  $k_L a$  proposées et ce, quelle que soit la taille des milli-canaux et le régime d'écoulement.

Ce travail qui aboutit à une meilleure compréhension des écoulements liquides-liquides et des performances en termes de transfert de matière dans les canaux milli-structurés, ouvre également de nombreuses perspectives.

Il nous semble intéressant d'élargir la caractérisation des performances à plusieurs systèmes de fluides ayant différentes propriétés physico-chimiques. En effet, même si les corrélations du coefficient de transfert de matière ont été établies en fonction de nombres adimensionnels, elles sont basées sur les données d'un seul système de fluides où la phase organique est beaucoup plus visqueuse que la phase aqueuse (>7 fois) et où la tension interfaciale est relativement faible. Il serait intéressant d'utiliser d'autres systèmes de fluides dans les expériences de caractérisation du transfert de matière pour obtenir des corrélations ayant de larges gammes de validité. Il en est de même pour la cartographie d'écoulement. Des visualisations d'écoulements pour d'autres systèmes de liquides avec différents propriétés physico-chimiques permettront d'établir une cartographie plus générale, en fonction de nombres adimensionnels, satisfaisante pour tous les systèmes étudiés.

Par ailleurs, comme il s'avère que l'écoulement est parfois de type agité à des débits industriels dans les trois maquettes, il est nécessaire de caractériser le transfert de matière à des débits plus élevés que ceux testés dans ce travail. Nous n'avons pas pu le faire à cause des problèmes d'étanchéité des maquettes. Seulement trois valeurs de  $k_L a$  ont été obtenues expérimentalement dans ce type d'écoulement et c'est pour cette raison qu'il n'a pas été proposé de corrélation du coefficient de transfert de matière dans le régime agité (émulsion). Ce serait intéressant de pouvoir compléter cela afin de poursuivre la démarche d'extrapolation vers les débits industriels.

Par ailleurs, en ce qui concerne le glissement, nous avons pu réaliser une première estimation expérimentale à partir des images obtenues par caméra rapide. Nous avons développé un modèle sur le logiciel EES qui est basé sur la physique de ce phénomène. Deux types de forces agissantes sur l'écoulement jouent un rôle dans l'apparition du glissement : les forces de cisaillement des phases avec la paroi solide du canal et les forces de frottement interfacial entre les phases. Par conséquent, le modèle sous EES résout une équation de conservation de masse et une équation de quantité de mouvement pour chaque phase. Des lois de fermeture des équations de quantité de mouvement sont rajoutées, renfermant des modèles de calculs du frottement aux parois du canal et du frottement interfacial. Ces calculs dépendent de la configuration d'écoulement, notamment des surfaces d'échange des phases avec la paroi du canal et de l'aire interfaciale. En complétant ce modèle, le glissement sera plus précisément estimé.

En outre, lors des simulations, le côté refroidissement/chauffage de l'échangeur/réacteur a été remplacé par une condition de flux. Cependant, les canaux « utilité » pourront être présents géométriquement et représentés par des modèles 1D comme cela a été réalisé pour le canal « procédé ». Cela permettra au modèle de fonctionner en mode dynamique, où différents scénarios pourront être simulés. Cela permettra d'évaluer les effets des déviations des conditions de fonctionnement sur le contrôle de la réaction en ce qui concerne la capacité thermique des matériaux.

Enfin, il serait également intéressant de simuler une réaction diphasique, rapide et exothermique avec le modèle 1D/3D afin de valider le modèle complet (transferts thermique et massique) et étudier ainsi l'effet du régime d'écoulement sur les taux de conversion.





---

## RÉFÉRENCES

---

- [1] Q. Shen, C. Zhang, M. F. Tahir, S. Jiang, C. Zhu, Y. Ma, and T. Fu, 'Numbering-up strategies of micro-chemical process: Uniformity of distribution of multiphase flow in parallel microchannels', *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 132, pp. 148–159, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.09.002.
- [2] A. Potdar, L. C. J. Thomassen, and S. Kuhn, 'Structured Porous Millireactors for Liquid-Liquid Chemical Reactions', *Chem. Ing. Tech.*, vol. 91, no. 5, pp. 592–601, May 2019, doi: 10.1002/cite.201800128.
- [3] A. Yusuf, C. Garlisi, and G. Palmisano, 'Overview on microfluidic reactors in photocatalysis: Applications of graphene derivatives', *Catal. Today*, vol. 315, pp. 79–92, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.041.
- [4] E. El Zanati and G. Elnahas, 'DESIGN AND SCALE-UP OF CONTINUOUS FLOW MICRO-REACTOR', *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 8, pp. 2481–2494, 2018.
- [5] Y. Su, K. Kuijpers, V. Hessel, and T. Noël, 'A convenient numbering-up strategy for the scale-up of gas-liquid photoredox catalysis in flow', *React. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 73–81, 2016, doi: 10.1039/C5RE00021A.
- [6] E. Garcadiago Ortega, D. Tsaoulidis, and P. Angeli, 'Predictive model for the scale-out of small channel two-phase flow contactors', *Chem. Eng. J.*, vol. 351, pp. 589–602, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.020.
- [7] P. Plouffe, M. Bittel, J. Sieber, D. M. Roberge, and A. Macchi, 'On the scale-up of micro-reactors for liquid-liquid reactions', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 143, pp. 216–225, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2015.12.009.
- [8] R. E. Billo, C. R. Oliver, R. Charoenwat, B. H. Dennis, P. A. Wilson, J. W. Priest, and H. Beardsley, 'A cellular manufacturing process for a full-scale biodiesel microreactor', *J. Manuf. Syst.*, vol. 37, pp. 409–416, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jmsy.2014.07.004.
- [9] Y. Su, N. J. W. Straathof, V. Hessel, and T. Noël, 'Photochemical Transformations Accelerated in Continuous-Flow Reactors: Basic Concepts and Applications', *Chem. - Eur. J.*, vol. 20, no. 34, pp. 10562–10589, Aug. 2014, doi: 10.1002/chem.201400283.
- [10] Z. Dong, Z. Wen, F. Zhao, S. Kuhn, and T. Noël, 'Scale-up of micro- and milli-reactors: An overview of strategies, design principles and applications', *Chem. Eng. Sci. X*, vol. 10, p. 100097, May 2021, doi: 10.1016/j.cesx.2021.100097.
- [11] A. Tonkovich, D. Kuhlmann, A. Rogers, J. McDaniel, S. Fitzgerald, R. Arora, and T. Yuschak, 'Microchannel Technology Scale-up to Commercial Capacity', *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, no. 6, pp. 634–639, Jun. 2005, doi: 10.1205/cherd.04354.
- [12] M. Al-Rawashdeh, F. Yu, T. A. Nijhuis, E. V. Rebrov, V. Hessel, and J. C. Schouten, 'Numbered-up gas-liquid micro/milli channels reactor with modular flow distributor', *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp. 645–655, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.028.
- [13] C. Cao, D. Dang, Y. Li, J. Xu, and Y. Cheng, 'Strategy for multiscale numbering-up of microstructured catalytic reactors: A numerical study

- based on the resistance network model', *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 98, pp. 70–77, May 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.05.014.
- [14] R. K. Thakur, C. Vial, K. D. P. Nigam, E. B. Nauman, and G. Djelveh, 'Static mixers in the process industries - A review', vol. 81, p. 40, 2003.
- [15] Y. Zhang, S. C. Born, and K. F. Jensen, 'Scale-Up Investigation of the Continuous Phase-Transfer-Catalyzed Hypochlorite Oxidation of Alcohols and Aldehydes', *Org. Process Res. Dev.*, vol. 18, no. 11, pp. 1476–1481, Nov. 2014, doi: 10.1021/op500158h.
- [16] K. Wang, Y. Lu, and G. Luo, 'Strategy for Scaling-up of a Microsieve Dispersion Reactor', *Chem. Eng. Technol.*, vol. 37, no. 12, pp. 2116–2122, Dec. 2014, doi: 10.1002/ceat.201400296.
- [17] D. M. Roberge, M. Gottsponer, M. Eycholzer, and N. Kockmann, 'Industrial design, scale-up, and use of microreactors', *Chim. Oggi Chem. Today*, vol. 27, no. 4, Aug. 2009.
- [18] N. Kockmann, M. Gottsponer, and D. M. Roberge, 'Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production', *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 718–726, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.089.
- [19] N. Kockmann and D. M. Roberge, 'Scale-up concept for modular microstructured reactors based on mixing, heat transfer, and reactor safety', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 10, pp. 1017–1026, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.cep.2011.05.021.
- [20] S. Schwolow, B. Heikenwälder, L. Abahmane, N. Kockmann, and T. Röder, 'Kinetic and Scale-up Investigations of a Michael Addition in Microreactors', *Org. Process Res. Dev.*, vol. 18, no. 11, pp. 1535–1544, Nov. 2014, doi: 10.1021/op5002758.
- [21] S. Schwolow, A. Neumüller, L. Abahmane, N. Kockmann, and T. Röder, 'Design and application of a millistructured heat exchanger reactor for an energy-efficient process', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 108, pp. 109–116, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.cep.2016.07.017.
- [22] A. Rave, R. Kuwertz, G. Fieg, and J. Heck, 'Modeling and experimental investigation of the spatial heat transfer in a plate reactor with meandering millichannels', *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 150, p. 107860, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.107860.
- [23] S. Schwolow, B. Mutsch, N. Kockmann, and T. Röder, 'Model-based scale-up and reactor design for solvent-free synthesis of an ionic liquid in a millistructured flow reactor', *React. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 523–536, 2019, doi: 10.1039/C8RE00148K.
- [24] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon, 'Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, no. 12, pp. 2029–2050, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.cep.2008.06.012.
- [25] W. Dean, 'Fluid motion in curved channel', *Phil Mag*, vol. 5, pp. 402–420, 1928.

- [26] H. Fellouah, C. Castelain, A. Ould El Moctar, and H. Peerhossaini, ‘A criterion for detection of the onset of Dean instability in Newtonian fluids’, *Eur. J. Mech. - BFluids*, vol. 25, no. 4, pp. 505–531, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.euromechflu.2005.11.002.
- [27] M. Moreau, N. Di Miceli Raimondi, N. Le Sauze, M. Cabassud, and C. Gourdon, ‘Pressure drop and axial dispersion in industrial millistructured heat exchange reactors’, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 95, pp. 54–62, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.cep.2015.05.009.
- [28] M. S. Chivilikhin, L. Kuandykov, C. Cerato-Noyerie, P. Woehl, and E. D. Lavric, ‘Residence time distribution in Corning® Advanced-Flow™ reactors. Experiment and modelling’, *Chem Eng Trans*, vol. 25, pp. 791–796, 2011.
- [29] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon, ‘Transposition of an Exothermic Reaction From a Batch Reactor to an Intensified Continuous One’, *Heat Transf. Eng.*, vol. 31, no. 9, pp. 788–797, Aug. 2010, doi: 10.1080/01457630903501153.
- [30] Z. Anxionnaz-Minvielle, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon, ‘Influence of the meandering channel geometry on the thermo-hydraulic performances of an intensified heat exchanger/reactor’, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, pp. 67–80, Nov. 2013.
- [31] F. Theron, Z. Anxionnaz-Minvielle, N. Le Sauze, and M. Cabassud, ‘Transposition from a batch to a continuous process for microencapsulation by interfacial polycondensation’, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 54, pp. 42–54, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.cep.2012.01.001.
- [32] F. Theron, Z. Anxionnaz-Minvielle, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon, ‘Characterization of the performances of an innovative heat-exchanger/reactor’, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 82, pp. 30–41, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.cep.2014.04.005.
- [33] P. Tochon, R. Couturier, Z. Anxionnaz, S. Lomel, H. Runser, F. Picard, A. Colin, C. Gourdon, M. Cabassud, H. Peerhossaini, D. Della Valle, and T. Lemenand, ‘Toward a Competitive Process Intensification: A New Generation of Heat Exchanger-Reactors’, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D’IFP Energ. Nouv.*, vol. 65, no. 5, pp. 785–792, Sep. 2010, doi: 10.2516/ogst/2010020.
- [34] M. Moreau, ‘Méthodologies pour la caractérisation hydrodynamique et l’extrapolation de réacteurs intensifiés millistructurés’, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2014.
- [35] L. Prat, A. Devatine, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue, and F. Chopard, ‘Performance Evaluation of a Novel Concept “Open Plate Reactor” Applied to Highly Exothermic Reactions’, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 9, 2005, doi: 10.1002/ceat.200500120.
- [36] F. Chopard, ‘Flow directing insert for a reactor chamber and a reactor’, WO2004/045761, 2004.

- [37] C. Fustier, 'Développement d'un réacteur intensifié en Carbone de Silicium pour la transposition en continu de réactions d'hydrosilylation', Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2012.
- [38] C. Magallon, F. Chiarucci, and Z. Minvielle, 'Caractérisation d'un prototype d'échangeur/réacteur en milieu liquide-liquide', *Technique DTBH/RT/2014/253*.
- [39] E. Mielke, P. Plouffe, N. Koushik, M. Eyholzer, M. Gottsponer, N. Kockmann, A. Macchi, and D. M. Roberge, 'Local and overall heat transfer of exothermic reactions in microreactor systems', *React. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 5, pp. 763–775, 2017, doi: 10.1039/C7RE00085E.
- [40] A. Rave, R. Kuwertz, G. Fieg, and J. Heck, 'Characterization of a Modular, Scalable Millistructured Plate Reactor', *Chem. Ing. Tech.*, vol. 91, no. 5, pp. 602–606, May 2019, doi: 10.1002/cite.201800203.
- [41] Z. Anxionnaz, F. Theron, P. Tochon, R. Couturier, P. Bucci, F. Vidotto, C. Gourdon, M. Cabassud, S. Lomel, G. Bergin, S. Bouti, H. Peerhossaini, T. Lemenand, and C. Habchi, 'RAPIC project: Toward competitive heat-exchanger/reactors', *The 3rd European Process Intensification Conference (EPIC)*, Manchester, UK, Jun. 20, 2011.
- [42] H. Shi, 'Etude du transfert de chaleur en canaux millimétriques de type zigzag pour le développement et l'extrapolation de réacteurs-échangeurs compacts', Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2019.
- [43] W. M. Abed, R. D. Whalley, D. J. C. Dennis, and R. J. Poole, 'Numerical and experimental investigation of heat transfer and fluid flow characteristics in a micro-scale serpentine channel', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 88, pp. 790–802, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.04.062.
- [44] L. Despènes, S. Elgue, C. Gourdon, and M. Cabassud, 'Impact of the material on the thermal behaviour of heat exchangers-reactors', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 52, pp. 102–111, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.cep.2011.11.005.
- [45] Z. Anxionnaz, 'Etude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances d'un réacteur/échangeur', PhD Thesis, Institut National polytechnique de Toulouse, 2009.
- [46] N. Di Miceli Raimondi, N. Olivier-Maget, N. Gabas, M. Cabassud, and C. Gourdon, 'Safety enhancement by transposition of the nitration of toluene from semi-batch reactor to continuous intensified heat exchanger reactor', *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 94, pp. 182–193, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.07.029.
- [47] J. Qian, 'A comprehensive review on liquid–liquid two-phase flow in microchannel: flow pattern and mass transfer', *Microfluid. Nanofluidics*, p. 30, 2019.
- [48] M. N. Kashid, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, 'Gas–liquid and liquid–liquid mass transfer in microstructured reactors', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 17, pp. 3876–3897, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.05.015.
- [49] R. Antony, M. S. Giri Nandagopal, N. Sreekumar, S. Rangabhashiyam, and N. Selvaraju, 'Liquid-liquid Slug Flow in a Microchannel Reactor and its

- mass transfer properties a review.pdf, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 9, no. 3, pp. 207–223, 2014, doi: 10.9767/bcrec.9.3.6977.207-223.
- [50] E. Lobry, T. Lasuye, C. Gourdon, and C. Xuereb, ‘Liquid–liquid dispersion in a continuous oscillatory baffled reactor – Application to suspension polymerization’, *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 505–518, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.08.014.
- [51] C. S. Inagaki, M. M. Oliveira, and A. J. G. Zarbin, ‘Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization’, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 516, pp. 498–510, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.01.076.
- [52] J. G. Kralj, H. R. Sahoo, and K. F. Jensen, ‘Integrated continuous microfluidic liquid–liquid extraction’, *Lab Chip*, vol. 7, no. 2, pp. 256–263, 2007, doi: 10.1039/B610888A.
- [53] F. Visscher, W. A. Gaakeer, P. Granados Mendoza, M. H. J. M. de Croon, J. van der Schaaf, and J. C. Schouten, ‘Liquid–Liquid Extraction Systems of Benzoic Acid in Water and Heptane, Methylbenzene, or Trichloroethylene as Cosolvent’, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 9, pp. 3630–3636, Sep. 2011, doi: 10.1021/jc200478p.
- [54] M. E. Leblebici, S. Kuhn, G. D. Stefanidis, and T. Van Gerven, ‘Milli-channel mixer and phase separator for solvent extraction of rare earth elements’, *Chem. Eng. J.*, vol. 293, pp. 273–280, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.083.
- [55] O. Jafari, M. Rahimi, and F. H. Kakavandi, ‘Liquid–liquid extraction in twisted micromixers’, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 101, pp. 33–40, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.cep.2015.12.013.
- [56] M. Darekar, N. Sen, K. K. Singh, S. Mukhopadhyay, K. T. Shenoy, and S. K. Ghosh, ‘Liquid–liquid extraction in microchannels with Zinc–D2EHPA system’, *Hydrometallurgy*, vol. 144–145, pp. 54–62, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.01.010.
- [57] J. Tang, X. Zhang, W. Cai, and F. Wang, ‘Liquid–liquid extraction based on droplet flow in a vertical microchannel’, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 49, pp. 185–192, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2013.04.017.
- [58] I. Vural Gürsel, S. K. Kurt, J. Aalders, Q. Wang, T. Noël, K. D. P. Nigam, N. Kockmann, and V. Hessel, ‘Utilization of milli-scale coiled flow inverter in combination with phase separator for continuous flow liquid–liquid extraction processes’, *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 855–868, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.08.028.
- [59] S. Zhao, Z. Dong, C. Yao, Z. Wen, G. Chen, and Q. Yuan, ‘Liquid-liquid two-phase flow in ultrasonic microreactors: Cavitation, emulsification, and mass transfer enhancement’, *AIChE J.*, vol. 64, no. 4, pp. 1412–1423, Apr. 2018, doi: 10.1002/aic.16010.
- [60] C. Malafosse, J.-F. Blanco, N. le Sauze, K. Loubière, J.-N. Ollagnier, H. Rolland, A. Pierre, and L. Prat, ‘Effects of Process Parameters on an Inverse Concentrated Miniemulsion Flowing in a Microchannel’, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 41, no. 10, pp. 1965–1974, Oct. 2018, doi: 10.1002/ceat.201800063.

- [61] N. Kockmann, M. Gottsponer, B. Zimmermann, and D. M. Roberge, 'Enabling Continuous-Flow Chemistry in Microstructured Devices for Pharmaceutical and Fine-Chemical Production', *Chem. - Eur. J.*, vol. 14, no. 25, pp. 7470–7477, Aug. 2008, doi: 10.1002/chem.200800707.
- [62] P. J. Nieuwland, R. Segers, K. Koch, J. C. M. van Hest, and F. P. J. T. Rutjes, 'Fast Scale-Up Using Microreactors: Pyrrole Synthesis from Micro to Production Scale', *Org. Process Res. Dev.*, vol. 15, no. 4, pp. 783–787, Jul. 2011, doi: 10.1021/op100338z.
- [63] P. Watts and S. J. Haswell, 'The application of micro reactors for organic synthesis', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 3, p. 235, 2005, doi: 10.1039/b313866f.
- [64] A. Ghaini, M. N. Kashid, and D. W. Agar, 'Effective interfacial area for mass transfer in the liquid–liquid slug flow capillary microreactors', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 4, pp. 358–366, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.cep.2010.03.009.
- [65] M. N. Kashid, Y. M. Harshe, and D. W. Agar, 'Liquid–Liquid Slug Flow in a Capillary: An Alternative to Suspended Drop or Film Contactors', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 25, pp. 8420–8430, Dec. 2007, doi: 10.1021/ie070077x.
- [66] A. Woitalka, S. Kuhn, and K. F. Jensen, 'Scalability of mass transfer in liquid–liquid flow', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 116, pp. 1–8, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.ces.2014.04.036.
- [67] M. Saïd, N. Di Miceli Raimondi, M. Cabassud, C. Gourdon, and L. Nicholson, 'Liquid-liquid mass transfer in continuous compact reactors', IPIC2, Leuven, Belgium, May 27, 2019.
- [68] K. G. Biswas, G. Das, S. Ray, and J. K. Basu, 'The use of bends for enhanced mass transfer during liquid–liquid flow through milli channels', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 84, pp. 876–892, May 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.085.
- [69] W. K. Lewis and W. G. Whitman, 'Principles of Gas Absorption', *Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 1215–1220, Dec. 1924, doi: 10.1021/ie50180a002.
- [70] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*, 2ème édition revue et augmentée. TEC&DOC.
- [71] M. Al-Azzawi, F. S. Mjalli, A. Husain, and M. Al-Dahhan, 'A Review on the Hydrodynamics of the Liquid–Liquid Two-Phase Flow in the Microchannels', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 14, pp. 5049–5075, Apr. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c05858.
- [72] U. Kumar, D. Panda, and K. G. Biswas, 'Augmented mass transfer in liquid-liquid flow through microchannels of different geometries', *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 137, pp. 72–79, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.cep.2019.02.005.
- [73] G. Li, M. Shang, Y. Song, and Y. Su, 'Characterization of liquid-liquid mass transfer performance in a capillary microreactor system', *AIChE J.*, vol. 64, no. 3, pp. 1106–1116, Mar. 2018, doi: 10.1002/aic.15973.

- [74] K. G. Biswas, G. Das, S. Ray, and J. K. Basu, 'Mass transfer characteristics of liquid–liquid flow in small diameter conduits', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 122, pp. 652–661, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ces.2014.07.029.
- [75] K. G. Biswas, S. Ray, G. Das, and J. K. Basu, 'A simple flow device for enhanced mass transfer in reduced dimensions', *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 973–982, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.05.099.
- [76] K. G. Biswas, G. Das, S. Ray, and J. K. Basu, 'The use of bends for enhanced mass transfer during liquid–liquid flow through milli channels', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 84, pp. 876–892, May 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.085.
- [77] P. Mondal, S. Ghosh, G. Das, and S. Ray, 'Phase inversion and mass transfer during liquid–liquid dispersed flow through mini-channel', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 10, pp. 1051–1057, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.cep.2010.08.006.
- [78] Y. Zhao, G. Chen, and Q. Yuan, 'Liquid–liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels', *AIChE J.*, vol. 53, no. 12, pp. 3042–3053, Dec. 2007, doi: 10.1002/aic.11333.
- [79] K. G. Biswas, G. Das, S. Ray, and J. K. Basu, 'Mass transfer characteristics of liquid–liquid flow in small diameter conduits', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 122, pp. 652–661, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ces.2014.07.029.
- [80] S. Zhao, Z. Dong, C. Yao, Z. Wen, G. Chen, and Q. Yuan, 'Liquid-liquid two-phase flow in ultrasonic microreactors: Cavitation, emulsification, and mass transfer enhancement', *AIChE J.*, vol. 64, no. 4, pp. 1412–1423, Apr. 2018, doi: 10.1002/aic.16010.
- [81] F. Hosseini Kakavandi, M. Rahimi, O. Jafari, and N. Azimi, 'Liquid–liquid two-phase mass transfer in T-type micromixers with different junctions and cylindrical pits', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 107, pp. 58–67, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.cep.2016.06.011.
- [82] F. Visscher, J. van der Schaaf, M. H. J. M. de Croon, and J. C. Schouten, 'Liquid–liquid mass transfer in a rotor–stator spinning disc reactor', *Chem. Eng. J.*, vol. 185–186, pp. 267–273, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.002.
- [83] A. Matsuoka, K. Noishiki, and K. Mae, 'Experimental study of the contribution of liquid film for liquid-liquid Taylor flow mass transfer in a microchannel', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 155, pp. 306–313, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.08.021.
- [84] A. Potdar, L. C. J. Thomassen, and S. Kuhn, 'Scalability of 3D printed structured porous milli-scale reactors', *Chem. Eng. J.*, vol. 363, pp. 337–348, May 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.082.
- [85] A. Potdar, L. N. Protasova, L. Thomassen, and S. Kuhn, 'Designed porous milli-scale reactors with enhanced interfacial mass transfer in two-phase flows', *React. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 137–148, 2017, doi: 10.1039/C6RE00185H.
- [86] L. Li, J. Zhang, C. Du, and G. Luo, 'Determination of the Liquid/Liquid Mass Transfer Coefficient for Each Phase in Microchannels', *Ind. Eng. Chem.*



- Res.*, vol. 57, no. 27, pp. 9028–9036, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01976.
- [87] Q. Zhang, H. Liu, S. Zhao, C. Yao, and G. Chen, ‘Hydrodynamics and mass transfer characteristics of liquid–liquid slug flow in microchannels: The effects of temperature, fluid properties and channel size’, *Chem. Eng. J.*, vol. 358, pp. 794–805, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.056.
- [88] D. Liu, K. Wang, Y. Wang, Y. Wang, and G. Luo, ‘A simple online phase separator for the microfluidic mass transfer studies’, *Chem. Eng. J.*, vol. 325, pp. 342–349, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.056.
- [89] M. Sattari-Najafabadi, M. Nasr Esfahany, Z. Wu, and B. Sunden, ‘Mass transfer between phases in microchannels: A review’, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 127, pp. 213–237, May 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.03.012.
- [90] L. Bai, S. Zhao, Y. Fu, and Y. Cheng, ‘Experimental study of mass transfer in water/ionic liquid microdroplet systems using micro-LIF technique’, *Chem. Eng. J.*, vol. 298, pp. 281–290, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.04.034.
- [91] P. S. Dittrich, M. Jahnz, and P. Schwille, ‘A New Embedded Process for Compartmentalized Cell-Free Protein Expression and On-line Detection in Microfluidic Devices’, *ChemBioChem*, vol. 6, no. 5, pp. 811–814, May 2005, doi: 10.1002/cbic.200400321.
- [92] N. Di Miceli Raimondi, L. Prat, C. Gourdon, and J. Tasselli, ‘Experiments of mass transfer with liquid–liquid slug flow in square microchannels’, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 105, pp. 169–178, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.ces.2013.11.009.
- [93] M. N. Kashid, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, ‘Influence of Flow Regime on Mass Transfer in Different Types of Microchannels’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 11, pp. 6906–6914, Jun. 2011, doi: 10.1021/ie102200j.
- [94] M. N. Kashid, A. Gupta, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, ‘Numbering-up and mass transfer studies of liquid–liquid two-phase microstructured reactors’, *Chem. Eng. J.*, vol. 158, no. 2, pp. 233–240, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.01.020.
- [95] N. D. M. Raimondi, L. Prat, C. Gourdon, and P. Cognet, ‘Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid–liquid slug flow’, *Chem. Eng. Sci.*, p. 9, 2008.
- [96] B. Xu, W. Cai, X. Liu, and X. Zhang, ‘Mass transfer behavior of liquid–liquid slug flow in circular cross-section microchannel’, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 7, pp. 1203–1211, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.cherd.2013.01.014.
- [97] D. Tsaoulidis and P. Angeli, ‘Effect of channel size on mass transfer during liquid–liquid plug flow in small scale extractors’, *Chem. Eng. J.*, vol. 262, pp. 785–793, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.10.012.
- [98] Q. Li and P. Angeli, ‘Intensified Eu(III) extraction using ionic liquids in small channels’, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 143, pp. 276–286, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.01.004.

- [99] M. N. Kashid, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, 'Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 17, pp. 3876–3897, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.05.015.
- [100] O. Der and V. Bertola, 'An experimental investigation of oil-water flow in a serpentine channel', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 129, p. 103327, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103327.
- [101] M. Kashid and L. Kiwi-Minsker, 'Quantitative prediction of flow patterns in liquid-liquid flow in micro-capillaries', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 10, pp. 972–978, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.07.003.
- [102] R. Prakash, R. Kumar Verma, and S. Ghosh, 'Liquid-liquid mass transfer in a serpentine miniature geometry- effect on pressure drop', *Chem. Eng. J.*, vol. 369, pp. 489–497, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ces.2019.03.064.
- [103] A. A. Ganguli and A. B. Pandit, 'Hydrodynamics of Liquid-Liquid Flows in Micro Channels and Its Influence on Transport Properties: A Review', *Energies*, vol. 14, no. 19, p. 6066, Sep. 2021, doi: 10.3390/en14196066.
- [104] A. A. Yagodnitsyna, A. V. Kovalev, and A. V. Bilsky, 'Flow patterns of immiscible liquid-liquid flow in a rectangular microchannel with T-junction', *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 547–554, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.06.023.
- [105] P. Desir, T.-Y. Chen, M. Bracconi, B. Saha, M. Maestri, and D. G. Vlachos, 'Experiments and computations of microfluidic liquid-liquid flow patterns', *React. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 39–50, 2020, doi: 10.1039/C9RE00332K.
- [106] H. Asadi-Saghandi, J. Karimi-Sabet, S. Ghorbanian, and S. M. A. Moosavian, 'Dimensionless analysis on liquid-liquid two-phase flow patterns in a numbered-up microfluidic device', *Chem. Eng. J.*, vol. 429, p. 132428, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ces.2021.132428.
- [107] C. Yao, H. Ma, Q. Zhao, Y. Liu, Y. Zhao, and G. Chen, 'Mass transfer in liquid-liquid Taylor flow in a microchannel: Local concentration distribution, mass transfer regime and the effect of fluid viscosity', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 223, p. 115734, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115734.
- [108] A.-L. Dessimoz, P. Raspail, C. Berguerand, and L. Kiwi-Minsker, 'Quantitative criteria to define flow patterns in micro-capillaries', *Chem. Eng. J.*, vol. 160, no. 3, pp. 882–890, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.ces.2010.01.011.
- [109] Z. Cao, Z. Wu, and B. Sundén, 'Dimensionless analysis on liquid-liquid flow patterns and scaling law on slug hydrodynamics in cross-junction microchannels', *Chem. Eng. J.*, vol. 344, pp. 604–615, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.03.119.
- [110] Z. Wu and B. Sundén, 'Liquid-liquid two-phase flow patterns in ultra-shallow straight and serpentine microchannels', *Heat Mass Transf.*, vol. 55, no. 4, pp. 1095–1108, Apr. 2019, doi: 10.1007/s00231-018-2494-0.
- [111] Y. Zhao, G. Chen, and Q. Yuan, 'Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel', *AIChE J.*, vol. 52, no. 12, pp. 4052–4060, Dec. 2006, doi: 10.1002/aic.11029.

- [112] M. Darekar, K. K. Singh, S. Mukhopadhyay, and K. T. Shenoy, 'Liquid–Liquid Two-Phase Flow Patterns in Y-Junction Microchannels', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 42, pp. 12215–12226, Oct. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b03164.
- [113] E. B. Nauman, *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. doi: 10.1002/9780470282076.
- [114] M. He, Z. Li, X. Han, M. Cabassud, and B. Dahhou, 'Development of a Numerical Model for a Compact Intensified Heat-Exchanger/Reactor', *Processes*, vol. 7, no. 7, p. 454, Jul. 2019, doi: 10.3390/pr7070454.
- [115] Z. Dai, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, 'Impact of tortuous geometry on laminar flow heat transfer in microchannels', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 83, pp. 382–398, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.12.019.
- [116] S. Premkumar D, P. Swaminadhan, and B. Sreedhara Rao, 'Optimization of corrugation angle for the heat transfer performance of corrugated plate heat exchangers', *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 3, no. 7, pp. 924–929, Jul. 2016.
- [117] N. R. Rosaguti, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, 'Low-Reynolds number heat transfer enhancement in sinusoidal channels', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 3, pp. 694–702, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.ces.2006.09.045.
- [118] Z. Zheng, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, 'Laminar heat transfer simulations for periodic zigzag semicircular channels: Chaotic advection and geometric effects', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 62, pp. 391–401, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.02.073.
- [119] Z. Zheng, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, 'Chaotic advection in steady laminar heat transfer simulations: Periodic zigzag channels with square cross-sections', *Int. J. Heat Mass Transf.*, no. 57, pp. 274–284, 2013.
- [120] J. Facão and A. C. Oliveira, 'Modeling Laminar Heat Transfer in a Curved Rectangular Duct with a Computational Fluid Dynamics Code', *Numer. Heat Transf. Part Appl.*, vol. 48, no. 2, pp. 165–177, Jul. 2005, doi: 10.1080/10407780590948918.
- [121] Y. Sui, C. J. Teo, and P. S. Lee, 'Direct numerical simulation of fluid flow and heat transfer in periodic wavy channels with rectangular cross-sections', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 55, no. 1–3, pp. 73–88, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.08.041.
- [122] C. M. Karale, S. S. Bhagwat, and V. V. Ranade, 'Flow and heat transfer in serpentine channels', *AIChE J.*, vol. 59, no. 5, pp. 1814–1827, May 2013, doi: 10.1002/aic.13954.
- [123] H. Shi, N. Di Miceli Raimondi, D. F. Fletcher, M. Cabassud, and C. Gourdon, 'Numerical study of heat transfer in square millimetric zigzag channels in the laminar flow regime', *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 144, p. 107624, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.cep.2019.107624.
- [124] F. Tingaud, N. Olivier-Maget, N. Gabas, M. Cabassud, and C. Gourdon, 'Heat-Exchanger Reactor Design for Liquid/Liquid Operation', GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering- Sevilla (Spain), Apr. 07, 2014.

- [125] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press., vol. Internet Version 2005. Boca Raton, FL, 2005. [Online]. Available: <http://www.hbcpnetbase.com>
- [126] A. H. Demond and A. S. Lindner, 'Estimation of interfacial tension between organic liquids and water', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 12, pp. 2318–2331, Nov. 1993, doi: 10.1021/es00048a004.
- [127] M. Roudet, K. Loubiere, C. Gourdon, and M. Cabassud, 'Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 13, pp. 2974–2990, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.03.045.
- [128] P. S. Sarkar, K. K. Singh, K. T. Shenoy, A. Sinha, H. Rao, and S. K. Ghosh, 'Liquid–Liquid Two-Phase Flow Patterns in a Serpentine Microchannel', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 13, pp. 5056–5066, Apr. 2012, doi: 10.1021/ie201590f.
- [129] W. K. Lewis and W. G. Whitman, *Industrial & Engineering Chemistry*, p. 1215, 1924.
- [130] F. Hosseini Kakavandi, M. Rahimi, O. Jafari, and N. Azimi, 'Liquid–liquid two-phase mass transfer in T-type micromixers with different junctions and cylindrical pits', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 107, pp. 58–67, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.cep.2016.06.011.
- [131] C. R. Wilke and P. Chang, 'Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions', *AIChE J.*, vol. 1, no. 2, pp. 264–270, Jun. 1955, doi: 10.1002/aic.690010222.
- [132] J. Hapanowicz, 'Slip between the phases in two-phase water–oil flow in a horizontal pipe', *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 34, no. 6, pp. 559–566, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2007.12.002.
- [133] G. Nellis and S. A. Klein, *Heat transfer*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2009.
- [134] R. K. Shah and A. L. London, 'Rectangular Ducts', in *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*, Elsevier, 1978, pp. 196–222. doi: 10.1016/B978-0-12-020051-1.50012-7.
- [135] Z. Zheng, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, 'Transient laminar heat transfer simulations in periodic zigzag channels', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 71, pp. 758–768, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.056.
- [136] P. Tongpun, E. Bumrungrthaichaichan, and S. Wattananusorn, 'Investigation of entrance length in circular and noncircular conduits by computational fluid dynamics simulation', *Songklanakarin J Sci Technol*, vol. 36, no. 4, p. 5, 2014.
- [137] M. D. Grau, J. M. Nougues, and L. Puigjaner, 'Batch and semibatch reactor performance for an exothermic reaction', *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 39, no. 2, pp. 141–148, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0255-2701(99)00015-X.
- [138] H. Shi, N. Di Miceli Raimondi, E. Cid, M. Cabassud, and C. Gourdon, 'Temperature field acquisition by planar laser induced fluorescence using the two-color/two-dye technique for liquid flows in a millimetric zigzag

- channel', *Chem. Eng. J.*, vol. 426, p. 131460, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.131460.
- [139] V. Gnielinski, 'New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel flow', *International Journal of Chemical Engineering*, pp. 359–368, 1976.
- [140] Z. Anxionnaz-Minvielle, B. Dormoy, N. Durand, J. L. Roca, S. Chomette, N. Olivier-Maget, C. Gourdon, M. Cabassud, and N. Gabas, 'Multiphase Liquid/Liquid reaction in a Heat Exchanger/Reactor', *Phys. Chem. Phenom. Eurotherm Semin.*, vol. 106, Oct. 2016.

---

## **NOMENCLATURE**

---

## **NOMBRES ADIMENSIONNELS LATINS**

De	Nombre de Dean
Re	Nombre de Reynolds
Pr	Nombre de Prandtl
Nu	Nombre de Nusselt
We	Nombre de Weber
Ca	Nombre Capillaire
Oh	Nombre d'Ohnesorge
Dei	Nombre de Dean interne
Sh	Nombre de Sherwood
Ce	Nombre de force centrifuge
E	Efficacité d'extraction
m	Coefficient de partage
q	Ratio des débits massiques aqueux/organique

## **NOMBRES ADIMENSIONNELS GRECS**

$\Lambda$	Coefficient de Darcy
$\zeta$	Coefficient de pertes de charges

## **LETTRES ROMAINES**

$d_h$	m	Diamètre hydraulique
L	m	Longueur développée totale
S	m <sup>2</sup>	Surface de la section transversale
R <sub>c</sub>	m	Rayon de courbure central
R <sub>ci</sub>	m	Rayon de courbure interne
L <sub>c</sub>	m	Longueur caractéristique
L <sub>d</sub>	m	Longueur droite entre deux coudes
z	m	Coordonnée axiale
x, y	m	Coordonnées radiales
A	m <sup>2</sup>	Surface d'échange de chaleur

V	$m^3$	Volume
a	$m^2 \cdot m^{-3}$	Aire interfaciale
$k_L$	$m \cdot s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière global
k	$m \cdot s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière local
U	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient de transfert de chaleur global
h	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient de transfert de chaleur convectif
J	$mol \cdot s^{-1} \cdot m^2$	Densité de flux molaire
F	$mol \cdot s^{-1}$	Flux molaire transféré
$S_{éch}$	$m^2$	Surface d'échange de transfert de matière
Q	$m^3 \cdot s^{-1}$ ou $kg \cdot h^{-1}$	Débit du fluide
$C_p$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Capacité thermique spécifique du fluide à pression constante
u	$m \cdot s^{-1}$	Vitesse
u		Incertitude (dans l'annexe 1)
D	$m^2 \cdot s^{-1}$	Coefficient de diffusion
c	$mol \cdot m^{-3}$	Concentration
P	Pa	Pression
$a_1 \rightarrow a_8,$ $b_1 \rightarrow b_3$	-	constantes
$A_{max}$	Abs	Absorbance maximale
$r^2$	-	Coefficient de linéarité
cal	-	Fait référence à une grandeur calculée
exp	-	Fait référence à une grandeur expérimentale
$Q_{wall}$	$W \cdot m^{-1}$	Chaleur échangée à travers les parois
$Q_r$	$W \cdot m^{-1}$	Chaleur libérée par la réaction
R	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	Vitesse de consommation du réactif
w	m	Largeur de la matrice solide
l	m	Longueur de la matrice solide
t	m	Epaisseur de la matrice solide
T	K ou °C	Température
$q_s$	$W \cdot m^{-2}$	Flux de chaleur convectif
N	-	Nombre de canaux



$r$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Vitesse de réaction
$K$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Constante cinétique
$k_0$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Facteur pré-exponentiel
$E_a$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Energie d'activation
$m_{\text{RhB}}$	mg	Masse de Rhodamine B (annexe 1)
$X$		Variable (annexe 1)

### **LETTRES GRECQUES**

$\rho$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Masse volumique
$\mu$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Viscosité dynamique
$\lambda$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
$\delta$	m	Epaisseur de la couche limite
$\tau$	s	Temps de séjour
$\gamma$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Tension interfaciale
$\Phi$	-	Fraction volumique apparente
$\alpha$	-	Fraction volumique réelle
$\theta$	$^\circ$	Angle de coudes
$\chi$	m	Périmètre mouillé de la section transversale
$\xi$	-	Facteur de correction
$\mathcal{R}$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Constante universelle des gaz parfaits
$\Delta H_r$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Enthalpie de réaction

### **INDICES**

1	Relatif au fluide 1
2	Relatif au fluide 2
int	Interface entre les fluides
R	Réactionnel
M	Mélange
c	Relatif à la phase continue
d	Relatif à la phase dispersée
in	Relatif à l'entrée du canal

out	Relatif à la sortie du canal
UC	Relatif à la période de l'écoulement, i.e. « unit cell » en anglais
aq	Relatif à la phase aqueuse
org	Relatif à la phase organique
p	Relatif au côté procédé
u	Relatif au côté utilité
tot	totale
exp	Fait référence à une grandeur expérimentale
simu	Fait référence à une grandeur simulée
réf	référence
S	solide
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Relatif au thiosulfate de sodium
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Relatif au peroxyde d'hydrogène
constructeur	Fait référence à une grandeur donnée par le constructeur (annexe 1)

## **EXPOSANTS**

eq	Equilibre
----	-----------

## **SIGLES**

1D, 2D, 3D	Une dimension, deux dimensions , trois dimensions
CFD	Computational fluid dynamics
SiC	Carbure de silicium
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PC	Polycarbonate
Al	Aluminium
DTS	Distribution de temps de séjour
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
NaOH	Hydroxyde de sodium
UV-Vis	Ultra-violet-Visible
RhB	Rhodamine B
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Phosphate de potassium monobasique
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	Hydrogénophosphate de potassium
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Thiosulfate de sodium
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peroxyde d'hydrogène
$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$	Sulfate de sodium
$\text{H}_2\text{O}$	Eau
LIF/PLIF	Fluorescence Induite par Laser (P pour Planaire)
GC	Chromatographie en phase gazeuse
IR	Indice de réfraction
EtAc	Acétate d'éthyle
MIBK	Méthylisobutylcétone
OPR	Open Plate reactor
RT	Residence Time
HP	Heart Pattern
LFR	Low Flow Reactor
AFR	Advanced Flow Reactor
NI	National Instruments
LED	Diode électroluminescente, i.e. « light-emitting diode » en anglais
PFV	Photron Fast Viewer
EES	Engineering Equation Solver
CPU	Central Processing Unit
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives



---

## **ANNEXES**

---

## ANNEXE 1

### CALCULS D'INCERTITUDES SUR LES MESURES EXPERIMENTALES

Le coefficient de transfert de matière obtenu expérimentalement est calculé d'après le modèle suivant :

$$k_{La} = - \frac{Q_{org}}{\left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot S_p \cdot L} \cdot \ln\left(1 - \frac{1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}}{m \cdot c_{aq,z=0}} \cdot c_{org,z=L}\right) \quad (107)$$

En considérant comme variables expérimentales  $X_i$  toutes les grandeurs figurant dans l'équation ci-dessus sauf  $S_p$  et  $L$  (la section et la longueur du canal) ( $X_1 = c_{org,z=L}$ ,  $X_2 = c_{aq,z=0}$ ,  $X_3 = m$ ,  $X_4 = Q_{org}$  et  $X_5 = Q_{aq}$ ), nous effectuons la dérivation du  $k_{La}$  par rapport à chacune de ces variables expérimentales. Nous obtenons ce qui suit:

$$dk_{La} = dc_{org,z=L} \cdot A_1 + dc_{aq,z=0} \cdot A_2 + dm \cdot A_3 + dQ_{org} \cdot A_4 + dQ_{aq} \cdot A_5 \quad (108)$$

Où  $A_i$  ( $i=1$  à  $5$ ) est la dérivée partielle du  $k_{La}$  par rapport à la variable  $X_i$ :

$$A_1 = \frac{Q_{org}}{S_p \cdot L \cdot \left[ m \cdot c_{aq,z=0} - \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]} \quad (109)$$

$$A_2 = \frac{-Q_{org} \cdot c_{org,z=L}}{S_p \cdot L \cdot c_{aq,z=0} \cdot \left[ m \cdot c_{aq,z=0} - \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]} \quad (110)$$

$$A_3 = \frac{-Q_{org} \cdot c_{org,z=L}}{S_p \cdot L \cdot m^2 \cdot \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \left[ c_{aq,z=0} - \left(\frac{1}{m} + \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]} - \frac{Q_{aq} \cdot \ln \left[ 1 - \left(\frac{\frac{1}{m} + \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}}{c_{aq,z=0}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]}{S_p \cdot L \cdot \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right)^2} \quad (111)$$

$$A_4 = \frac{m \cdot Q_{org} \cdot c_{org,z=L}}{S_p \cdot L \cdot Q_{aq} \cdot \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \left[ m \cdot c_{aq,z=0} - \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]} - \frac{\ln \left[ 1 - \left(\frac{1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}}{m \cdot c_{aq,z=0}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]}{Q_{org}^2 \cdot S_p \cdot L \cdot \left(\frac{1}{Q_{org}} + \frac{m}{Q_{aq}}\right)^2} \quad (112)$$

$$A_5 = \frac{m^2 \cdot Q_{org}^2 \cdot c_{org,z=L} \cdot c_{aq,z=0}}{S_p \cdot L \cdot Q_{aq}^2 \cdot \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \left[ m \cdot c_{aq,z=0} - \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]} - \frac{m \cdot Q_{org}^2 \cdot \ln \left[ 1 - \left(\frac{1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}}{m \cdot c_{aq,z=0}}\right) \cdot c_{org,z=L} \right]}{Q_{aq}^2 \cdot S_p \cdot L \cdot \left(1 + m \cdot \frac{Q_{org}}{Q_{aq}}\right)^2} \quad (113)$$

L'incertitude  $u$  sur le  $k_L a$  sera alors égale à :

$$u(k_L a) = \sqrt{\sum_{i=1}^5 A_i^2 \cdot u^2(X_i)} \quad (114)$$

Où  $u(X_i)$  est l'incertitude sur la variable  $X_i$ .

### Détermination de l'incertitude sur les débits $Q_{org}$ et $Q_{aq}$

L'incertitude sur la mesure du débit des phases organique et aqueuse provient de l'incertitude du débitmètre donnée par le constructeur  $u_{constructeur}(Q)$  et de l'écart-type  $\sigma$  des mesures expérimentales.

$$u(Q) = \sqrt{\sigma^2 + \left(\frac{u_{constructeur}(Q)}{2}\right)^2} \quad (115)$$

### Détermination de l'incertitude sur la concentration initiale $c_{aq,z=0}$

La solution aqueuse de rhodamine B (RhB) est préparée à une concentration  $c_{aq,z=0}$ , en pesant une masse  $m_{RhB}$  de RhB à l'aide d'une balance de précision dissoute dans un volume  $V_{aq,in}$  mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée. Nous dérivons  $c_{aq,z=0}$  par rapport à  $m_{RhB}$  et à  $V_{aq,in}$ .

$$c_{aq,z=0} = \frac{m_{RhB}}{V_{aq,in}} \quad (116)$$

$$dc_{aq,z=0} = \frac{V_{aq,in} \cdot dm_{RhB} - m_{RhB} \cdot dV_{aq,in}}{V_{aq,in}^2} \quad (117)$$

$$dc_{aq,z=0} = \frac{dm_{RhB}}{V_{aq,0}} - \frac{m_{RhB} \cdot dV_{aq,0}}{V_{aq,0}^2} \quad (118)$$

$$u(c_{aq,z=0}) = \sqrt{\left(\frac{u(m_{RhB})}{V_{aq,in}}\right)^2 + \left(\frac{m_{RhB} \cdot u(V_{aq,in})}{V_{aq,in}^2}\right)^2} \quad (119)$$

L'incertitude  $u(m_{RhB})$  sur la masse  $m_{RhB}$  pesée est égale à l'incertitude de la balance donnée par le constructeur (0,2 mg) divisée par 2. Dans notre cas,  $u(m_{RhB}) = \pm 0,1$  mg (selon Metler).

Le volume  $V_{aq,in}$  est mesuré à l'aide d'une éprouvette de 0,5 L ( $V_{aq,in} > 0,5$  L). Donc :

$$V_{aq,in} = \sum_{i=1}^n V_{aq,in,i} \quad (120)$$

Alors  $dV_{aq,in}$  s'écrit :



$$dV_{\text{aq,in}} = \sum_{i=1}^n dV_{\text{aq,in},i} \quad (121)$$

L'incertitude  $u(V_{\text{aq,in},i})$  sur le volume  $V_{\text{aq,in},i}$  est égale à l'incertitude de l'éprouvette graduée donnée par le constructeur (volume total de l'éprouvette=0,5 L, incertitude 0,005 L), d'où :

$$u(V_{\text{aq,in}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u(V_{\text{aq,in},i})}{2}\right)^2} \quad (122)$$

### Détermination de l'incertitude sur la concentration mesurée à la sortie

#### $c_{\text{org,z=L}}$

L'échantillon pris à la sortie du réacteur est analysé par spectrométrie UV-Vis. Une absorbance  $A$  correspondante à l'échantillon est ainsi mesurée. Ensuite, grâce à une loi linéaire préétablie expérimentalement liant l'absorbance à la concentration, la concentration en RhB  $c_{\text{org,z=L}}$  est déduite de l'absorbance  $A$  mesurée. Par conséquent, l'incertitude sur  $c_{\text{org,z=L}}$  provient de l'incertitude  $u(A)$  sur l'absorbance  $A$  mesurée à l'aide du spectrophotomètre ainsi que de l'erreur de la loi  $u(\text{cte})$  (123).

$$c_{\text{org,z=L}} = \frac{A}{\text{cte}} \quad (123)$$

$$dc_{\text{org,z=L}} = \frac{\text{cte} \cdot dA - A \cdot d\text{cte}}{\text{cte}^2} \quad (124)$$

$$dc_{\text{org,z=L}} = \frac{dA}{\text{cte}} - \frac{A \cdot d\text{cte}}{\text{cte}^2} \quad (125)$$

$$u(c_{\text{org,z=L}}) = \sqrt{\left(\frac{u(A)}{\text{cte}}\right)^2 + \left(\frac{A \cdot u(\text{cte})}{\text{cte}^2}\right)^2} \quad (126)$$

L'incertitude  $u(A)$  sur l'absorbance  $A$  mesurée provient de l'incertitude du spectrophotomètre donnée par le constructeur  $u_{\text{constructeur}}(A)$  et de l'écart-type  $\sigma_A$  d'au moins cinq mesures d'absorbance du même échantillon.

$$u(A) = \sqrt{\sigma_A^2 + \left(\frac{u_{\text{constructeur}}(A)}{2}\right)^2} \quad (127)$$

La loi établie (123) est linéaire avec une erreur sur la valeur de la constante (cte) qui peut être quantifié par intervalle de mesures. Nous cherchons la valeur de la constante de la loi « cte1 » (resp. « cte2 ») qui arrive à faire passer la droite par le point ayant le plus grand écart dans l'intervalle  $[0 ; 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}]$  (resp.  $[4 ; 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}]$ ). Comme cela correspond à une loi de probabilité rectangle, l'écart peut être divisée par racine de 3, d'où :

$$u(\text{cte}) = \frac{\text{abs}(\text{cte}-\text{cte1})}{\sqrt{3}} = 0,019 \text{ pour } c_{\text{org},z=L} < 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \quad (128)$$

$$u(\text{cte}) = \frac{\text{abs}(\text{cte}-\text{cte2})}{\sqrt{3}} = 0,006 \text{ pour } 4 \leq c_{\text{org},z=L} \leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \quad (129)$$

### Détermination de l'incertitude sur le coefficient de partage m

Le coefficient de partage m est défini selon l'équation (130). Pour obtenir l'incertitude  $u(m)$ , nous dérivons tout d'abord m par rapport à  $c_{\text{org}}^{\text{eq}}$  et  $c_{\text{aq}}^{\text{eq}}$ .

$$m = \frac{c_{\text{org}}^{\text{eq}}}{c_{\text{aq}}^{\text{eq}}} \quad (130)$$

$$dm = \frac{c_{\text{aq}}^{\text{eq}} \cdot dc_{\text{org}}^{\text{eq}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot dc_{\text{aq}}^{\text{eq}}}{c_{\text{aq}}^{\text{eq}2}} \quad (131)$$

$$dm = \frac{dc_{\text{org}}^{\text{eq}}}{c_{\text{aq}}^{\text{eq}}} - \frac{c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot dc_{\text{aq}}^{\text{eq}}}{c_{\text{aq}}^{\text{eq}2}} \quad (132)$$

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{u(c_{\text{org}}^{\text{eq}})}{c_{\text{aq}}^{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot u(c_{\text{aq}}^{\text{eq}})}{c_{\text{aq}}^{\text{eq}2}}\right)^2} \quad (133)$$

Pour obtenir  $c_{\text{org}}^{\text{eq}}$ , une dilution de l'échantillon a été nécessaire. Un volume  $V_1$  de l'échantillon dilué a été analysé par spectrométrie UV-Vis. Son absorbance  $A_1$  est mesurée et d'après la loi d'étalonnage du spectrophotomètre préétablie, sa concentration  $c_1$  est obtenue.

$$c_{\text{org}}^{\text{eq}} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_{\text{org}}} \quad (134)$$

$$dc_{\text{org}}^{\text{eq}} = \frac{V_{\text{org}} \cdot d(c_1 \cdot V_1) - (c_1 \cdot V_1) \cdot dV_{\text{org}}}{V_{\text{org}}^2} \quad (135)$$

$$dc_{\text{org}}^{\text{eq}} = \frac{d(c_1 \cdot V_1)}{V_{\text{org}}} - \frac{(c_1 \cdot V_1) \cdot dV_{\text{org}}}{V_{\text{org}}^2} \quad (136)$$

$$d(c_1 \cdot V_1) = V_1 \cdot dc_1 + c_1 \cdot dV_1 \quad (137)$$

$$dc_{\text{org}}^{\text{eq}} = \frac{V_1 \cdot dc_1}{V_{\text{org}}} + \frac{c_1 \cdot dV_1}{V_{\text{org}}} - \frac{(c_1 \cdot V_1) \cdot dV_{\text{org}}}{V_{\text{org}}^2} \quad (138)$$

$$u(c_{\text{org}}^{\text{eq}}) = \sqrt{\left(\frac{V_1 \cdot u(c_1)}{V_{\text{org}}}\right)^2 + \left(\frac{c_1 \cdot u(V_1)}{V_{\text{org}}}\right)^2 + \left(\frac{c_1 \cdot V_1 \cdot u(V_{\text{org}})}{V_{\text{org}}^2}\right)^2} \quad (139)$$

Où  $u(c_1)$  est calculé d'après le paragraphe 0.

$$u(V_1) = 0,01 \cdot V_1 \quad (140)$$

$$u(V_{\text{org}}) = 0,01 \cdot V_{\text{org}} \quad (141)$$

$c_{\text{aq}}^{\text{eq}}$  est déduite d'après le bilan de matière :

$$c_{\text{aq}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{aq}} + c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}} = m_{\text{RhB}} \quad (142)$$

$$c_{\text{aq}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{aq}} = m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}} \quad (143)$$

$$c_{\text{aq}}^{\text{eq}} = \frac{m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} \quad (144)$$

$$dc_{\text{aq}}^{\text{eq}} = \frac{V_{\text{aq}} \cdot d(m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) - (m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) \cdot dV_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}}^2} \quad (145)$$

$$\begin{aligned} d(m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) &= dm_{\text{RhB}} - d(c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) \\ &= dm_{\text{RhB}} - V_{\text{org}} \cdot dc_{\text{org}}^{\text{eq}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot dV_{\text{org}} \end{aligned} \quad (146)$$

$$dc_{\text{aq}}^{\text{eq}} = \frac{dm_{\text{RhB}} - V_{\text{org}} \cdot dc_{\text{org}}^{\text{eq}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot dV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} - \frac{(m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) \cdot dV_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}}^2} \quad (147)$$

$$dc_{\text{aq}}^{\text{eq}} = \frac{dm_{\text{RhB}}}{V_{\text{aq}}} - \frac{V_{\text{org}} \cdot dc_{\text{org}}^{\text{eq}}}{V_{\text{aq}}} - \frac{c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot dV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} - \frac{(m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) \cdot dV_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}}^2} \quad (148)$$

$$u(c_{\text{aq}}^{\text{eq}}) = \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{RhB}})}{V_{\text{aq}}}\right)^2 + \left(\frac{V_{\text{org}} \cdot u(c_{\text{org}}^{\text{eq}})}{V_{\text{aq}}}\right)^2 + \left(\frac{c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot u(V_{\text{org}})}{V_{\text{aq}}}\right)^2 + \left[\frac{(m_{\text{RhB}} - c_{\text{org}}^{\text{eq}} \cdot V_{\text{org}}) \cdot u(V_{\text{aq}})}{V_{\text{aq}}^2}\right]^2} \quad (149)$$

$$u(V_{\text{aq}}) = 0,01 \cdot V_{\text{aq}} \quad (150)$$

**Résultats**

$d_h$ (mm)	$Q_{aq}$ ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )	$Q_{org}$ ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )	$C_{org,z=L}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$k_{La}$ ( $s^{-1}$ )
2	2,9E-07±2,4E-09	2,0E-07±1,9E-09	5,80±0,18	0,0158±0,0018
	6,0E-07±8,9E-09	6,9E-07±5,1E-09	5,82±0,18	0,0545±0,0067
	2,9E-07±1,1E-08	6,7E-07±7,7E-09	2,67±0,27	0,0235±0,0039
	4,3E-07±5,7E-09	10,2 E-07±1,3E-08	3,78±0,37	0,0563±0,0103
	5,7E-07±3,4E-09	13,6 E-07±5,6E-09	5,23±0,16	0,1252±0,0166
	5,6E-07±4,0E-09	3,6E-07±3,8E-09	8,73±0,26	0,0426±0,0053
	8,4E-07±5,8E-09	5,1E-07±4,2E-09	11,79±0,34	0,0876±0,0114
	2,8E-07±9,2E-09	3,5E-07±6,2E-09	4,36±0,14	0,0195±0,0024
	8,5E-07±3,5E-09	10,3 E-07±3,7E-09	8,06±0,24	0,1302±0,0169
3	2,8E-07±2,1E-09	6,7E-07±2,6E-09	2,63±0,26	0,0089±0,0015
	4,2E-07±2,1E-09	10,2 E-07±3,1E-09	2,34±0,24	0,0116±0,0019
	2,8E-07±2,0E-09	3,5E-07±2,1E-09	4,45±0,14	0,0077±0,0009
	5,7E-07±2,6E-09	13,6 E-07±3,3E-09	2,09±0,21	0,0135±0,0022
	8,4E-07±2,5E-09	10,3 E-07±3,7E-09	2,77±0,28	0,0129±0,0021
	8,4E-07±2,5E-09	5,1E-07±2,4E-09	3,96±0,13	0,0090±0,0011
	11,2 E-07±3,1E-09	6,8E-07±3,3E-09	5,96±0,18	0,0192±0,0023
	5,6E-07±2,4E-09	3,4E-07±2,1E-09	2,11±0,21	0,0031±0,0005
4	4,5E-07±6,4E-09	5,4E-07±2,5E-09	2,24±0,23	0,0028±0,0004
	8,4E-07±1,3E-08	10,2 E-07±5,7E-09	5,46±0,17	0,0151±0,0018
	3,4E-07±1,6E-09	8,4E-07±2,6E-09	1,40±0,15	0,0028±0,0004
	7,0E-07±2,8E-09	4,2E-07±2,3E-09	3,32±0,33	0,0032±0,0005
	4,2E-07±6,3E-09	10,3 E-07±3,5E-09	2,25±0,28	0,0059±0,0010

5,6E-07±2,6E-09	6,9E-07±2,7E-09	3,98±0,13	0,0070±0,0008
5,6E-07±2,4E-09	13,7 E-07±3,3E-09	3,34±0,33	0,0129±0,0023
8,5E-07±3,5E-09	5,1E-07±3,1E-09	4,33±0,14	0,0052±0,0006

Variable	Incertitude
Coefficient de partage « m »	± 11%
Concentration initiale $c_{aq,z=0}$	± 0,5%

## ANNEXE 2

### VALIDATION DU MODELE DE TRANSFERT DE MATIERE A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE SAÏD ET AL.

Comparaison des concentrations expérimentales ( $c_{org,exp}$ ) à celles simulées dans ce travail de thèse ( $c_{org,simu}$ ) pour le système eau/acétone/toluène

