



**HAL**  
open science

# Conception, développement et caractérisation de microréacteurs pour la dégradation des composés organiques volatils par oxydation catalytique sur platine : application à l'acétone, à la méthyléthylcétone et au toluène

Fahima Rachedi

► **To cite this version:**

Fahima Rachedi. Conception, développement et caractérisation de microréacteurs pour la dégradation des composés organiques volatils par oxydation catalytique sur platine : application à l'acétone, à la méthyléthylcétone et au toluène. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2014. Français. NNT : 2014INPT0016 . tel-04254360

**HAL Id: tel-04254360**

**<https://theses.hal.science/tel-04254360v1>**

Submitted on 23 Oct 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 (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Mme FAHIMA RACHEDI

le lundi 24 mars 2014

**Titre :**

Conception, développement et caractérisation de microréacteurs pour la dégradation des composés organiques volatils par oxydation catalytique sur platine : application à l'acétone, à la méthyléthylcétone et au toluène

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

**Directeur de Thèse :**

M. PATRICK COGNET

**Rapporteurs :**

M. ERIC DUMONT, UNIVERSITE DE NANTES

Mme ISABELLE POLAERT, INSA ROUEN

**Membre(s) du jury :**

M. PIERRE CEZAC, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR, Président

M. PATRICK COGNET, INP TOULOUSE, Membre

M. RICHARD GUILLET, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre



# THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par

Institut Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Présentée et soutenue par RACHEDI Fahima Zoubida

Le lundi 24 Mars 2014

Titre :

*Conception, développement et caractérisation de microréacteurs pour la dégradation  
des Composés Organiques Volatils par oxydation catalytique sur platine :  
Application à l'acétone, à la méthyléthylcétone et au toluène*

**École doctorale et discipline:**

ED MEGeP: Génie des procédés et de l'environnement

**Unité de recherche:**

Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (UMR 5503, Toulouse)

**Directeurs de Thèse:**

M. GUILLET Richard, Professeur des universités (LGC-Toulouse)

M. COGNET Patrick, Professeur des universités (LGC-Toulouse)

**Jury:**

M. CEZAC Pierre, Professeur (ENSGTI), Président du jury

Mme POLAERT Isabelle, Maitre de Conférences-HDR (INSA de Rouen), Rapporteur

M. DUMONT Eric, Maitre de Conférences-HDR (Université de Nantes), Rapporteur







*A ma Terre, à mes parents et à tous ceux qui sont à jamais gravés dans mon cœur.*



## *Remerciements*

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse dont je remercie tout le personnel sans exception pour leur disponibilité et leur gentillesse sans oublier leur efficacité. Malgré le nombre de doctorants toujours important au laboratoire, de plus avec de multiples nationalités, ils ont su répondre aux attentes de chacun d'entre nous à tout moment de la journée et pour certains de la nuit. Je tiens également à remercier, avec la même reconnaissance, tout le personnel de l'INP qui a toujours montré des qualités professionnelles et humaines exceptionnelles. Vraiment MERCI!

Sans oublier le consulat de France en Algérie qui m'ont accordé le visa pour repartir en France pour quelques jours et soutenir. Un immense merci à tous ceux qui ont rendu cela possible.

Je tiens à remercier tous les membres de mon jury pour l'intérêt porté à mes travaux, M. CEZAC Pierre qui a présidé mon jury, Mme POLAERT et M. DUMONT qui ont rapporté le manuscrit avec objectivité et très grand intérêt. Je les remercie également pour les rapports et les commentaires pertinents et très encourageants notamment sur la qualité et la consistance du travail réalisé. Ce qui m'a fait oublier toutes les années de galère qui ne sont finalement pas vaines. Je vous en serai infiniment reconnaissante.

Je remercie également mes directeurs de thèse Richard GUILLET et Patrick COGNET de m'avoir encouragée et de m'avoir permis de présenter ce travail dont la finalisation fût très laborieuse et émotionnellement éprouvante. Je les remercie également pour la liberté d'initiative qu'ils m'ont accordée tout au long de ces travaux qui est une marque de confiance que j'ai su apprécier.

Cette thèse est née d'une collaboration du LGC avec le Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes (LAAS) où ont été conçues les plaques des microréacteurs développés dans ces travaux. Je remercie donc Josiane TASSELLI et Antoine MARTY pour leur collaboration et participation effectives dans le bon déroulement de ces travaux. Un merci particulier à Joëlle AUBIN qui m'a initiée à ANSYS-CFX et aidée à réaliser les simulations hydrodynamiques et qui de plus m'a cédé son bureau à chaque fois que nécessaire. Je tiens également à remercier tous les membres de l'ancienne équipe Procédés pour la Chimie Fine et qui font à présent partie du département Science et

Technologie des Procédés Intensifiés et plus particulièrement : Sébastien ELGUE (que je sollicitais très souvent et qui devait se demander ce que je faisais avec toutes ces bouteilles de gaz achetées. J'espère en avoir justifié l'usage à présent), Michel CABASSUD et Nadine GABAS (qui m'ont encadrée lors du stage du master), Philippe DESTRAC, Marie Morere, David RIBOUL, Séverine Camille et tous les autres. J'ai une pensée toute particulière pour Laurent PRAT et Christophe GOURDON qui m'ont toujours encouragée alors qu'ils n'étaient pas directement concernés par mes travaux, votre bienveillance m'a toujours profondément touchée. Christophe, tu m'as toujours proposé ton aide alors que rien ne t'obligeait à le faire, je ne te remercierai jamais assez pour ça. Tu m'as toujours encouragée à intégrer l'équipe en stage de master, en thèse et je t'en remercie infiniment car te côtoyer dans cette équipe a été un honneur pour moi.

Les travaux réalisés ici ont nécessité un support technique, informatique et analytique très importants et je remercie le personnel technique du LGC sans lequel ces travaux n'auraient certainement pas eu la même consistance en particulier : Alain PONTIER, Ignace COGHE, Jackie LABADIE, David RIBOUL encore une fois et Marie line de SOLAN, Denis PLOTTON, sans oublier Jean Pierre VERDIER qui a été là au premier montage de l'installation expérimentale. Je vous remercie sincèrement pour votre gentillesse, disponibilité et votre savoir faire constamment sollicité dans un dispositif expérimental aussi compliqué que celui là (micro réacteurs, micro fuites mais macro tracas). Deux stagiaires ont également participé dans ces travaux Anne Christine du QUEBECQ et Danislava de BULGARIE, je les remercie pour leur sympathie, leur sérieux et le travail qu'elles ont réalisé mais également pour l'échange culturel.

Une forte pensée va à tous mes anciens collègues, doctorants à l'époque pour la pluparts, en commençant par mes collègues de bureau : Rachel, Zoé, Carole, Flavie, Mouna (j'espère qu'elle m'aura pardonnée de ne pas avoir assisté à son mariage et je lui souhaite plein de bonheur), Wassila (le stage de master que j'ai effectué avec toi sur le mini réacteur-échangeur OPR m'a permis de côtoyer de plus près le monde des fuites et des tracas des installations expérimentales compliquées, ce qui m'avais permis de me lancer les yeux fermés, à tort ou à raison, dans le monde inconnu à l'époque du microréacteur. Merci pour ta bienveillance et ton sourire qui m'ont encouragée à rester dans le même laboratoire et la même équipe), et enfin Nathalie ma voisine de bureau et celle qui n'oublie jamais l'anniversaire de qui que ce soit au bureau (tu as été une oreille attentive même lorsque que je délirais parfois, je te remercie tout simplement d'avoir été là sans toi ça n'aurait pas été pareil. Je te précise juste que mon accent pied noir c'était spécialement pour toi et que je ne parle évidemment pas comme madame Sarfati tous les jours). Je ne peux évidemment pas oublier tout les autres doctorants dont certains sont des amis auxquels je pense souvent malgré l'éloignement: Maha, Krimo, Lynda, Hicham, Sofiane, Hakima, Amit, Norbert, Dominique, Nancy, Alain le cubain, Huberson, Wat, Ilyes, Caroline, Cathy, Adrien, Petko, Alain, Nicolas, Mohamed, Malorie, Mathieu Roudet, Nelson,

Stéphane... Malgré nos différentes origines, nous avons rapidement su nous apprécier et travailler dans le même environnement avec beaucoup de plaisir et de partage. Je vous remercie tous infiniment de m'avoir permis de connaître, à travers vous, vos différentes cultures et croyances, j'en suis extrêmement fière et à jamais enrichie.

Le poste de moniteur que j'ai occupé durant mes années de thèse m'a permis de rencontrer, lors des formations suivies, plein d'enseignants d'expérience et de moniteurs de différents horizons apportant chacun quelque chose de différent et d'enrichissant. Je tiens à remercier particulièrement Marie-Claude BETBEDER ma tutrice d'enseignement à l'ENSIACET qui est d'une grande gentillesse et avec qui j'ai beaucoup apprécié travailler et beaucoup appris, sans oublier Hugues VERGNES et Jean-Luc TROMPETTE qui sont des personnages à connaître avec qui j'ai également apprécié travailler.

Je remercie également tous mes anciens collègues de fac et compagnons de parcours ainsi que mes anciens profs de fac qui m'ont encouragée et cru en moi avec une pensée particulière à M. OUFER.

Je ne peux évidemment pas oublier tous mes amis qui ont été là dans les moments les plus difficiles et qui n'ont jamais douté de mes compétences ni de ma capacité à relever le défi : Nacéra, Ferroudja, Fatiha, Karima, Yasmina, Fazili, lila, Nouceiba (merci pour tout copine), sans oublier Amel qui nous a quitté et qui malgré la maladie m'a encouragée jusqu'aux derniers jours de sa vie (paix à ton âme, on pense souvent à toi). Je remercie également les autres (le reste de mon monde et pas le moindre) qui ont été là durant toutes ces années malgré la distance, leur présence factuelle, virtuelle ou spectrale a fait que je ne me m'étais jamais sentie seule.

Je remercie ma famille et tous ceux qui ont été heureux pour moi, ma mère (qui a accepté de renoncer à une partie de moi en me laissant partir en France), mon père (qui m'a donné sa confiance sans laquelle je n'aurai jamais rien pu faire), mes frères (Chafik, Nadir et Sidali à qui je souhaite la santé et le bonheur), mon beau frère et ma sœur dont le soutien a été sans failles. Un big merci au plus beau, au plus intelligent et au plus doux des grands petits garçons DJEBRIL mon neveu (bien sûr que suis objective) pour tout le bonheur et la joie que tu m'apportes qui sont proportionnels à tout l'amour que je te porte, merci Bilous !!!

J'ai eu énormément de mal à entamer la rédaction de ces remerciements mais je me suis finalement rendue compte que j'éprouvais le besoin de remercier plein de personnes qui ont, directement ou indirectement, fait que la réalisation et la valorisation de ce travail soient possibles. J'espère n'avoir oublié personne et encore une fois MERCI à tous !!!

***Merci à CELUI que rien ne peut contenir et qu'aucun mot ne peut décrire.***





DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE  
Délivré par l'Institut Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)  
École doctorale MEGeP  
Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement  
Date de soutenance : lundi 24 Mars 2014  
RACHEDI Fahima Zoubida

***Titre en français : Conception, développement et caractérisation de microréacteurs pour la dégradation des Composés Organiques Volatils par oxydation catalytique sur platine : Application à l'acétone, à la méthyléthylcétone et au toluène***

### ***Résumé***

Durant ces dernières années les contraintes environnementales, au niveau national et international, obligent les industriels à maîtriser leurs rejets d'effluents liquides et gazeux notamment leurs émissions de Composés Organiques Volatils (COV). Les COV sont des composés dangereux pour la santé de l'homme et pour son environnement à cause de leur persistance dans l'air et de leur capacité à se transformer en d'autres molécules encore plus dangereuses. Ils sont également classés comme gaz à effet de serre directs et indirects (précurseurs d'ozone). L'oxydation catalytique est un procédé destructif très intéressant et largement employé pour l'élimination des COV, il présente plusieurs avantages telles qu'une conversion élevée et une grande sélectivité par rapport au CO<sub>2</sub>. De plus, les températures de fonctionnement sont très modérées par rapport à la combustion thermique. Cependant, cette réaction fortement exothermique, extrêmement rapide, est généralement mise en œuvre dans des réacteurs à lits fixes conventionnels, et se déroule en présence de fortes limitations par le transfert de matière. Ce procédé est donc très demandeur en termes de conception de nouveaux réacteurs qui peuvent permettre d'intensifier les transferts pour atteindre l'efficacité requise au moindre coût.

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent ainsi la conception et le développement de microréacteurs pour la dégradation des COV, trois molécules ont été étudiées : l'acétone, la méthyléthylcétone et le toluène. Les microréacteurs développés dans cette étude sont des réacteurs microstructurés à multiples canaux parallèles, basés sur le principe d'empilement de plaques en silicium recouvertes du catalyseur (platine). Les microréacteurs possèdent de part leurs dimensions micrométriques, des ratios S/V très élevés par rapport aux réacteurs conventionnels. Les ratios S/V des quatre microréacteurs, conçus dans ces travaux, varient de 14000 à 60000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> alors qu'à titre d'exemple, la cuve agitée possède des ratios de 100-1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Les microréacteurs étudiés se

distinguent par leur conception. Les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération, dont le chauffage se fait par conduction avec des cartouches résistives insérées dans une enceinte métallique (acier INOX), se différencient par les dimensions de leurs microcanaux (200x500, 200x100 et 100x50  $\mu\text{m}^2$ ). L'originalité du microréacteur de 2<sup>e</sup> génération (200x100  $\mu\text{m}^2$ ) est liée à son système d'alimentation mais surtout à son mode de chauffage intégré constitué d'une plaque en silicium, comportant résistance et capteurs de température, insérée au milieu des plaques catalytiques. Les résultats obtenus en termes de performance catalytique sont très prometteurs (65-100 % de conversion) sur une large gamme de concentrations des COV (250-11700 ppmV) et des GHSV très élevées (18700-314000  $\text{h}^{-1}$ ). Il a également été constaté que, outre la température, les conditions opératoires (GHSV et concentration) avaient une influence importante sur les performances catalytiques. Le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération a conduit à de meilleures conversions que les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération, en particulier aux températures élevées. Un ordre de réactivité entre les molécules qui dépend de leurs concentrations a également été établi. Concernant l'hydrodynamique des écoulements dans les microréacteurs, les écoulements observés sont laminaires dans les microcanaux et les écoulements dans les microréacteurs correspondent probablement à un modèle piston à dispersion axiale malgré des valeurs du nombre de Bodenstein très élevées. La continuité du milieu fluide a été étudiée dans les microréacteurs et un éventuel effet de raréfaction a été relevé dans le plus petit réacteur (100x50  $\mu\text{m}^2$ ). Finalement, une étude des limitations par le transfert de matière a permis d'écarter d'éventuelles limitations dues au transfert de matière interne et de mettre en évidence la difficulté d'évaluer les limitations par le transfert de matière externe.

**Mots clés** : microréacteur, silicium, dépollution de l'air, oxydation catalytique, composés organiques volatils, écoulement gazeux.

Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503, Toulouse)

Campus INP-ENSIACET

4, allée Emile Monso

BP 84234

31030 Toulouse cedex 4 - FRANCE



DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE  
Délivré par l'Institut Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)  
École doctorale MEGeP  
Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement  
Date de soutenance : lundi 24 Mars 2014  
RACHEDI Fahima Zoubida

*Titre en anglais : Design, development and characterization of microreactors for Volatile Organic Compounds abatement by catalytic oxidation over platinum: Application to acetone, methyl-ethyl-ketone and toluene*

### **Abstract**

During last years the environmental constraints applied at national and international level, have led the manufacturers to control their pollutants released into atmosphere especially the Volatiles Organic Compounds (VOCs). The VOCs are harmful to human health and environment because of their persistence in air and their ability to be transformed to more dangerous molecules. They are also recognized as direct and indirect greenhouse gases as ozone precursors. Catalytic oxidation is a very interesting destructive process for VOCs removal. It presents a lot of advantages like high combustion efficiency (high conversion and CO<sub>2</sub> selectivity). Furthermore, this process occurs at lower temperatures than the combustion. However, this very exothermic and very fast reaction, generally implemented in conventional fixed bed reactors exhibits strong mass transfer limitations. This process is consequently very demanding in terms of design of reactors with transfer intensification ability in order to achieve the required efficiency as well as lower the costs of the process.

The present research works concern the design and the development of microreactors for VOCs removal and three molecules were tested: acetone, methyl-ethyl-ketone and toluene. The microreactors developed in this study, are parallel multichannel structured reactors, based on stacking of silicon platelets coated by the catalyst (platinum). The micrometric dimensions confer to microreactors much higher S/V ratios than conventional reactors with an important potential of transfer intensification as a consequence. The four microreactors exhibit S/V ratios with a range of 14000 to 60000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, in comparison the S/V ratios of the stirred tank do not exceed 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. These microreactors are distinguished in terms of design as 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> generation reactors. The 1<sup>st</sup> generation ones present the same stainless steel housing equipped with four resistive cartridge heaters but the microchannels dimensions are different (200x500, 200x100 and 100x50 μm<sup>2</sup>). The 2<sup>nd</sup> generation microreactor (200x100 μm<sup>2</sup>) has the particularity to integrate platinum electrical heating resistance and sensors between the catalytic platelets.

The results of the study in terms of catalytic performances are very promising (65 to 100 % of conversion) in a large scale of VOCs concentration (250-11700 Vppm) and very high space velocities (18700-314000 h<sup>-1</sup>). It was observed that not only temperature but also experimental parameters (GHSV and concentration) have an important effect on catalytic performances. However, it was shown that the 2<sup>nd</sup> generation microreactor is more efficient than the 1<sup>st</sup> generation ones in particular at high temperatures. An order of molecules reactivity was also established according to their concentrations. Regarding the gas flow in the microreactors, the flow laminarity in microchannels has been confirmed and the flow through the microreactors follows probably a plug-flow axial-dispersion model in spite of high Bodenstein numbers. The continuity of the gas flow was also investigated and an eventual rarefaction effect was noticed on the smallest microreactor (100x50 μm<sup>2</sup>). Finally, a transfer limitation study allowed dismissing the control of the reaction by internal diffusion and highlighted difficulties to evaluate the external mass transfer limitations.

**Keywords:** microreactor, silicon, air treatment, catalytic oxidation, volatile organic compounds, gas flow.

Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503, Toulouse)

Campus INP-ENSIACET

4, allée Emile Monso

BP 84234

31030 Toulouse cedex 4 - FRANCE





# ***Table des Matières***

<b><i>Nomenclature</i></b> .....	23
<b><i>Introduction Générale</i></b> .....	31
<b><i>Chapitre I : Composés Organiques Volatils</i></b>	
<b>I.1</b> Introduction aux COV (problématique et définition) .....	37
<b>I.2</b> Taux et sources d'émissions des COV .....	39
<b>I.3</b> Impacts des COV (directs et indirects) .....	41
<b>I.3.1</b> Impacts directs .....	41
<b>I.3.2</b> Impacts indirects .....	42
<b>I.4</b> Législation et Engagements .....	43
<b>I.5</b> Procédés de traitement des COV .....	46
<b>I.5.1</b> Procédés classiques .....	46
<b>I.5.2</b> Procédés émergents .....	48
<b>I.5.3</b> Choix du procédé .....	48
<b>I.6</b> Oxydation catalytique des COV .....	51
<b>I.6.1</b> Généralités .....	51
<b>I.6.2</b> Catalyseurs .....	55
<b>I.6.2.1</b> Catalyseurs utilisés .....	55
<b>I.6.2.2</b> Choix du catalyseur (platine) .....	55
<b>I.6.2.3</b> Supports des catalyseurs .....	57
<b>I.6.2.4</b> Activité des catalyseurs .....	59
<b>I.6.3</b> Mécanismes réactionnels de l'oxydation catalytique des COV .....	60
<b>I.6.4</b> Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation des COV .....	63
<b>I.6.5</b> Réacteurs utilisés pour l'oxydation catalytique des COV .....	64
<b>I.7</b> Conclusion .....	66
<b><i>Chapitre II : Microréacteurs (Généralités, caractéristiques et applications)</i></b>	
<b>II.1</b> Introduction en intensification et sécurité des procédés .....	69
<b>II.2</b> Intensification des procédés par miniaturisation .....	70
<b>II.3</b> Microréacteurs .....	71

II.3.1 Généralités .....	71
II.3.2 Avantages des microréacteurs.....	73
II.3.3 Conception des microréacteurs .....	77
II.3.3.1 Matériaux de conception .....	77
II.3.3.2 Choix de la méthode de fabrication.....	77
II.3.3.3 Techniques de fabrication.....	78
II.3.3.4 Techniques de dépôt catalytique.....	80
II.4 Microréacteurs en phase gazeuse .....	81
II.4.1 Réacteurs microstructurés (MSR : MicroStructred Reactors) .....	82
II.4.2 Intensification des procédés catalytiques dans les réacteurs microstructurés à canaux parallèles .....	83
II.4.3 Ecoulement des fluides et distribution des temps de séjour en microcanaux .....	84
II.4.4 Comparaison des microréacteurs avec les réacteurs à lit fixe conventionnels dans les procédés catalytiques en phase gazeuse .....	85
II.5 Etat de l'art en microréacteurs (application dans les procédés catalytiques en phase gazeuse).....	86
II.6 Microréacteurs appliqués au traitement des COV.....	93
II.6.1 Couplage oxydation catalytique/Adsorption.....	93
II.6.2 Couplage d'absorption Gaz/Liquide avec Distillation.....	94
II.6.3 Photocatalyse de COV en phase liquide .....	96
II.6.4 Oxydation catalytique des COV en microréacteurs.....	96
II.7 Conclusion.....	103

***Chapitre III : Description et validation du dispositif expérimental***

III.1 Introduction .....	107
III.2 Microréacteurs catalytiques de 1 <sup>re</sup> génération (R500, R200 et R100) .....	109
III.2.1 Conception des réacteurs microstructurés.....	109
III.2.2 Conception du système d'alimentation par l'effluent gazeux .....	110
III.2.3 Conception des plaques catalytiques .....	112
III.2.3.1 Gravure des plaques.....	114
III.2.3.2 Dépôt du catalyseur.....	115
III.2.3.3 Rugosité des plaques.....	117

III.2.4 Instrumentation et acquisition des données .....	118
III.2.5 Caractéristiques physiques des microréacteurs de 1 <sup>re</sup> génération.....	119
III.3 Microréacteur catalytique de 2 <sup>e</sup> génération (R4) .....	121
III.3.1 Conception du réacteur microstructuré R4.....	121
III.3.2 Conception du système de chauffage (résistance chauffante et capteurs).....	123
III.3.3 Caractéristiques physiques du microréacteur de 2 <sup>e</sup> génération .....	125
III.4 Exploitation des résultats expérimentaux .....	126
III.4.1 Analyse des résultats (CPG).....	126
III.4.2 Système de vaporisation des COV .....	129
III.4.3 Activation des surfaces catalytiques.....	131
III.4.4 Vérification de la stabilité des résultats en fonction du temps sur une manipulation expérimentale.....	132
III.4.5 Etablissement des courbes d'ignition .....	133
III.5 Conclusion .....	137

#### *Chapitre IV : Performances catalytiques des microréacteurs pour l'oxydation des COV*

IV.1 Introduction.....	143
IV.2 Oxydation de l'acétone .....	144
VI.2.1 Performances du microréacteur R500 .....	145
IV.2.1.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R500 .....	145
IV.2.1.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	148
IV.2.1.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R500 .....	152
IV.2.2 Performances du microréacteur R200 .....	153
IV.2.2.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R200 .....	153
IV.2.2.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	155
IV.2.2.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R200 .....	156
IV.2.3 Performances du microréacteur R100 .....	157
IV.2.3.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R100 .....	157
IV.2.3.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	159
IV.2.3.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R100 .....	161

IV.2.4 Comparaison des résultats d'oxydation de l'acétone entre les microréacteurs de 1 <sup>re</sup> génération R500, R200 et R100.....	161
IV.2.5 Performances du microréacteur de 2 <sup>e</sup> génération R4.....	164
IV.2.6 Comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation de l'acétone avec quelques résultats issus de la littérature.....	165
IV.2.7 Synthèse des résultats de l'oxydation de l'acétone.....	166
IV.3 Oxydation du toluène.....	167
IV.3.1 Performances du microréacteur R500 .....	168
IV.3.1.1 Influence de la GHSV sur la conversion du toluène dans le R500.....	168
IV.3.1.2 Influence de la concentration du toluène à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	171
IV.3.1.3 Synthèse des résultats du toluène dans le R500 .....	173
IV.3.2 Performances du microréacteur R100 .....	174
IV.3.2.1 Influence de la GHSV sur la conversion du toluène dans le R100.....	174
IV.3.2.2 Influence de la concentration du toluène à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	175
IV.3.2.3 Synthèse des résultats du toluène dans le R100 .....	176
IV.3.3 Comparaison des résultats d'oxydation du toluène entre les microréacteurs de 1 <sup>re</sup> génération R500 et R100 .....	176
IV.3.4 Performances du microréacteur R4 .....	178
IV.3.5 Comparaison des résultats de l'oxydation du toluène avec quelques résultats issus de la littérature .....	179
IV.3.6 Synthèse des résultats d'oxydation du toluène .....	181
IV.4 Oxydation de la méthyléthylcétone .....	186
IV.4.1 Performances du microréacteur R100 .....	186
IV.4.1.1 Influence de la concentration de la méthyléthylcétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion.....	187
IV.4.2 Performances du microréacteur R4 .....	187
IV.4.3 Comparaison des résultats de l'oxydation de la méthyléthylcétone avec quelques résultats issus de la littérature.....	188
IV.4.4 Synthèse des résultats d'oxydation de la méthyléthylcétone.....	189
IV.5 Comparaisons des résultats des microréacteurs en termes de réactivité des trois COV étudiés .	190

IV.5.1	Comparaison entre le toluène et l'acétone dans le R500 .....	190
IV.5.2	Comparaison entre l'acétone, le toluène et la méthyléthylcétone dans le R100 et R4 .....	192
IV.5.2.1	Dans le R100 .....	192
IV.5.2.2	Dans le R4 .....	193
IV.5.3	Comparaison des résultats avec la littérature en termes de réactivité des molécules et discussion.....	194
IV.6	Conclusion .....	198
 <i>Chapitre V : Caractérisation des écoulements et transfert de matière dans les microréacteurs</i>		
V.1	Introduction .....	205
V.2	Hydrodynamique .....	206
V.2.1	Régime d'écoulement dans les systèmes microstructurés.....	206
V.2.1.1	Régime d'écoulement dans le distributeur .....	209
V.2.1.2	Régime d'écoulement dans les microcanaux .....	210
V.2.1.3	Longueur d'établissement du régime d'écoulement dans les microcanaux .....	212
V.2.2	Continuité du milieu fluide et effet de raréfaction .....	213
V.2.2.1	Classification des écoulements par rapport au critère de raréfaction .....	213
V.2.2.2	Effet de raréfaction et son impact sur la modélisation des écoulements (vitesse et température).....	215
V.2.2.3	Effet de raréfaction sur la concentration.....	216
V.2.3	Pertes de charge dans les microcanaux .....	217
V.3	Distribution de temps de séjour (DTS).....	220
V.3.1	Modélisation des DTS dans les réacteurs tubulaires (cas général) .....	221
V.3.2	Dispersion axiale dans les microréacteurs (microcanal) .....	222
V.3.2.1	Détermination du coefficient de dispersion axiale .....	223
V.3.2.2	Détermination du nombre de Bodenstein (Bo).....	225
V.3.3	DTS dans les réacteurs microstructurés à canaux multiples .....	229
V.4	Simulations hydrodynamiques dans le R500.....	230
V.4.1	Maillage.....	231
V.4.2	Conditions opératoires et conditions aux limites .....	232
V.4.3	Résultats des simulations hydrodynamiques.....	233

<b>V.5</b> Transfert de matière dans les microréacteurs .....	238
<b>V.5.1</b> Introduction .....	238
<b>V.5.2</b> Limitation par le transfert de matière interne .....	239
<b>V.5.3</b> Limitation par le transfert de matière externe .....	239
<b>V.5.3.1</b> Méthodes expérimentales pour tester les limitations par le transfert de matière externe en microréacteurs .....	240
<b>V.5.3.2</b> Evaluation du transfert de matière externe .....	246
<b>V.5.3.3</b> Limitation par le transfert de matière externe et discussion .....	250
<b>V.6</b> Conclusion .....	252
<i>Conclusion générale</i> .....	257
<i>Références bibliographiques</i> .....	264
<i>Annexes</i> .....	282
<i>Communications</i> .....	331

# *Nomenclature*

## *Liste des symboles*

$a$	Vitesse du son ( $m/s$ )
$C_{in}$	Concentration molaire réelle du COV à l'entrée du microréacteur ( $ppmV, mol/m^3$ )
$C_{out}$	Concentration molaire du COV à la sortie du microréacteur ( $ppmV, mol/m^3$ )
$C_{CO_2}$	Concentration molaire du $CO_2$ produit à la sortie du microréacteur ( $ppmV, mol/m^3$ )
$C_{av}$	Concentration molaire moyenne du COV à l'entrée du microréacteur ( $ppmV, mol/m^3$ )
$C_{COV}$	Concentration molaire du COV ( $ppmV, mol/m^3$ )
$C_s$	Concentration de surface ( $ppmV, mol/m^3$ )
$D_1$	Diamètre de la section droite $S_1$ ( $mm$ )
$D_2$	Diamètre de la section droite $S_2$ ( $mm$ )
$D_3$	Diamètre de la section droite $S_3$ ( $mm$ )
$D_4$	Diamètre de la section droite $S_4$ ( $mm$ )
$D_H$	Diamètre hydraulique ( $m$ )
$D_{ax}$	Coefficient de dispersion axiale ( $m^2/s$ )
$D_{mol}$	Coefficient de diffusion moléculaire ( $m^2/s$ )
$d$	Coté du carré d'un microcanal ( $m$ )
$e_{plaque}$	Épaisseur de la plaque de silicium ( $mm$ )
$e_{cata}$	Épaisseur couche catalytique du platine ( $\mu m$ )
$F_{in}$	Débit molaire de l'acétone à l'entrée du microréacteur ( $mol/s$ )
$F_{out}$	Débit molaire de l'acétone à la sortie du microréacteur ( $mol/s$ )
$F_{CO_2}$	Débit molaire du $CO_2$ produit à la sortie du microréacteur ( $mol/s$ )
GHSV	Vitesse spatiale horaire (Gas Hourly Space Velocity) ( $h^{-1}$ )
$H_5$	Hauteur de la chambre rectangulaire ( $mm$ )
$h$	Hauteur du microcanal ( $\mu m$ )
$k_{eff}$	Coefficient de vitesse cinétique effective
$k_R$	Constante cinétique d'une réaction chimique
$k_{tr}$	Coefficient de transfert de matière externe ( $m/s$ )
$L$	Longueur des microcanaux ( $m$ )
$L_c$	Longueur caractéristique de l'écoulement ( $m$ )
$L_e$	Longueur d'établissement du profil parabolique de la vitesse dans les microcanaux ( $mm$ )
$L_5$	Longueur de la chambre rectangulaire ( $mm$ )
$l$	Largeur du microcanal ( $\mu m$ )

$\ell$	Libre parcours moyen d'une molécule ( $m$ )
$M$	Masse molaire du gaz ( $kg/mol$ )
$M_{Air}$	Masse molaire de l'air ( $g/mol$ )
$M_{Acétone}$	Masse molaire de l'acétone ( $g/mol$ )
$M_{mél}$	Masse molaire du mélange (Air+COV) ( $g/mol$ )
$m_{cata}$	masse totale de platine dans les microcanaux ( $mg$ )
$\dot{m}$	Débit d'air massique total ( $m$ )
$N_{canaux}$	Nombre de canaux
$P$	Pression totale dans le microréacteur ( $N/m^2$ )
$P$	Périmètre de la section de passage ( $m$ )
$Q$	Débit volumique à l'entrée du réacteur ( $m^3/s$ )
$Q_{mass}$	Débit massique de l'air des différentes conditions opératoires ( $kg/s$ )
$R$	Rayon entrée ( $mm$ )
$R$	Constante molaire des gaz ( $J/(mol \cdot K)$ )
$r$	Rayon ( $m$ )
$S$	Facteur de Sutherland
$S_{\perp}$	Section de passage ( $m^2$ )
$S_1$	Section droite du cylindre 1 ( $m^2$ )
$S_2$	Section droite du cylindre 2 ( $m^2$ )
$S_3$	Section droite du cylindre 3 ( $m^2$ )
$S_4$	Section droite du cylindre 4 ( $m^2$ )
$S_5$	Section droite de la chambre rectangulaire ( $m^2$ )
$S_{canal}$	Surface d'un microcanal ( $mm^2$ )
$S_{canaux}$	Surface totale des microcanaux ( $mm^2$ )
$S/V$	Ratio surface/Volume ( $m^2/m^3$ )
$T$	Température ( $^{\circ}C$ )
$T_{10}$	Température requise pour obtenir respectivement 10 % de conversion du COV ( $^{\circ}C$ )
$T_{20}$	Température requise pour obtenir respectivement 20 % de conversion du COV ( $^{\circ}C$ )
$T_{50}$	Température requise pour obtenir respectivement 50 % de conversion du COV ( $^{\circ}C$ )
$T_{95}$	Température requise pour obtenir respectivement 95 % de conversion du COV ( $^{\circ}C$ )
$T_{99}$	Température requise pour obtenir respectivement 99 % de conversion du COV ( $^{\circ}C$ )
$T_{100}$	Température requise pour obtenir respectivement 100 % de conversion du COV ( $^{\circ}C$ )
$T_{palier}$	Température à laquelle les conversions chimiques du COV atteignent le palier ( $^{\circ}C$ )
$T_{ref}$	Température de référence ( $^{\circ}C$ )
$t_R$	Temps caractéristique de la réaction ( $s$ )

$U_{\text{moy}}$	Vitesse moyenne à l'entrée du réacteur ( $m/s$ )
$U_{\text{max}}$	Vitesse maximale ( $m/s$ )
$V_{\text{tr}}$	Vitesse de transfert de matière externe ( $mol/s$ )
$V_{\text{R}}$	Vitesse globale de la réaction d'oxydation du COV ( $mol/s$ )
$X$	Conversion chimique du COV (%)
$X_{\text{CO}_2}$	Conversion de l'acétone calculée sur la base de la quantité de $\text{CO}_2$ produite (%)
$X_{\text{Acétone}}$	Conversion de l'acétone calculée sur la base de la quantité d'acétone consommée (%)
$X_{\text{MEC}}$	Conversion de la MEC calculée sur la base de la quantité de MEC consommée (%)
$x_i$	Fraction molaire
$u$	Vitesse moyenne d'écoulement ( $m/s$ )
$V_{\text{canal}}$	Volume d'un microcanal ( $mm^3$ )
$V_{\text{canaux}}$	Volume total des microcanaux ( $mm^3$ )
$V_i$	Volume atomique de diffusion ( $cm^3/mol$ )
$V_{\text{tot}}$	Volume total du microréacteur ( $mm^3$ )
$x,y,z$	Coordonnées cartésiennes ( $m$ )

### ***Symboles des équations des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal***

$K_A$	constante d'équilibre de l'adsorption de A
$K_B$	constante d'équilibre de l'adsorption de B
$k_2$	constante de vitesse de la réaction de formation du produit AB
$P_A$	pression partielle de A
$P_B$	pression partielle de B

### ***Symboles équation Mars Van Krevelen***

$\nu$	Coefficient stœchiométrique (Dans le cas du toluène $\nu = 9$ )
$C_0$	Concentration de l'oxygène
$k_0$	Constante de la réaction (1)
$k_{RH}$	Constante de la réaction (2)
$r_H$	Vitesse de la réaction d'oxydation du COV

### ***Lettres grecques***

$\Delta H$	Enthalpie de la réaction de combustion ( $kJ/mol$ )
$\Omega$	Ohm
$\alpha_R$	Facteur géométrique du réacteur

$\delta_{cata}$	Epaisseur du catalyseur ( $A^\circ$ )
$\varepsilon$	Rugosité ( $nm$ )
$\varepsilon_r$	Rugosité relative
$\nu$	Viscosité cinématique de l'air ( $m^2/s$ )
$\bar{v}$	Vitesse moyenne d'agitation thermique des molécules
$\mu$	Viscosité dynamique de l'air ( $kg/(m \cdot s)$ )
$\mu_{ref}$	Viscosité dynamique de l'air à la température de référence $T_{ref}$ ( $kg/(m \cdot s)$ )
$\pi$	Nombre Pi
$\rho$	Masse volumique de l'air ( $kg/m^3$ )
$\rho_{cata}$	Masse volumique du catalyseur (platine) ( $kg/m^3$ )
$\rho_n$	Densité molaire ( $mol/m^3$ )
$\sigma_{DH}$	Ecart type du diamètre hydraulique ( $m$ )
$\tau$	Temps de séjour hydrodynamique ( $s$ )
$\tau_{mod}$	Temps de séjour modifié ( $kg/(mol \cdot s)$ )

### ***Nombres adimensionnels***

$Bo$	Nombre de Bodenstein
$Da$	Nombre de Damköhler
$Gz_m$	Nombre de Graetz de transfert de matière
$Kn$	Nombre de Knudsen
$Ma$	Nombre de Mach
$Pe$	Nombre de Peclet
$Re$	Nombre de Reynolds
$Sc$	Nombre de Schmidt
$Sh$	Nombre de Sherwood

### ***Indice et exposant***

ax	Axiale
c	Caractéristique
cata	Catalyseur
eff	Effective
Fin	Fin
H	Hydraulique

<i>i</i>	Indice désignant une espèce chimique
<i>in</i>	Entrée
<i>mass</i>	Massique
<i>max</i>	Maximale
<i>Min</i>	Minimum
<i>mol</i>	Moléculaire
<i>moy</i>	Moyenne
<i>out</i>	Sortie
<i>r</i>	Relative
<i>ref</i>	Référence

### ***Abréviations***

A	Ampère
Å	Ångström
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
CFD	Computational fluid dynamics
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique
COV	Composé organique volatil
<i>Cpsi</i>	Cells per square inch
CVD	Chemical Vapor Deposition
DTS	Distribution de temps de séjour
DRIE	Deep Ion Reactive Eching
EDM	ElectroDischarge Machining
EPFL	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
FID	Détecteur à ionisation de flamme
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INPT	Institut National Polytechnique de Toulouse
Kt	Kilo tonne
LAAS	Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes
LGC	Laboratoire Génie chimique de Toulouse
MEMS	MicroElectroMécaniques
MEC	Méthyléthylcétone
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PVD	Physical vapor deposition
ppmV	Partie par million volumique
R500	Microréacteur de 1 <sup>re</sup> génération dont les dimensions sont (500x200 µm <sup>2</sup> )

R200	Microréacteur de 1 <sup>re</sup> génération dont les dimensions sont (200x100 $\mu\text{m}^2$ )
R100	Microréacteur de 1 <sup>re</sup> génération dont les dimensions sont (100x50 $\mu\text{m}^2$ )
R4	Microréacteur de 2 <sup>e</sup> génération dont les dimensions sont (200x100 $\mu\text{m}^2$ ) (Brevet Tasseli et coll. (2009))
TCD	Détecteur à conductivité thermique ou catharomètre
V	Volt
W	Watt





## ***Introduction Générale***

En accord avec l'une des définitions les plus employées, les composés organiques volatils (COV) sont tous les composés organiques de nature anthropogénique différents du méthane, qui peuvent produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote en présence de rayonnement lumineux. Ceci inclut une large gamme de composés organiques tels que les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les aldéhydes, les esters, les acides organiques et alcools... Dans l'industrie, plusieurs substances contiennent des COV ou sont formées à partir de COV : les dérivés du pétrole, les peintures, les solvants, les colles... En 2010, les trois secteurs d'activité les plus producteurs de COV en France étaient le secteur résidentiel (39 % des émissions totales), l'industrie manufacturière (35 %) et le transport routier (13 %) alors qu'en 1990, ce dernier secteur prédominait avec un pourcentage des émissions de 42 %. (CITEPA 2012).

Les COV présentent un danger pour l'environnement à cause de leur haute volatilité et persistance dans l'air, de leur capacité à se déplacer sur de longues distances à partir de leur point d'émission et de se transformer dans l'atmosphère en d'autres produits encore plus dangereux pour l'être humain, la faune et la flore. Ils participent également de façon directe et indirecte à l'augmentation de l'effet de serre et plusieurs COV participent à la formation de nuages polluants (smog). En ce qui concerne la santé humaine, le facteur risque cancer des COV est assez important (OMS), et des problèmes neurologiques ont aussi été constatés sur des enfants en zones urbaines. L'augmentation des émissions des COV et une meilleure connaissance de leur nature dangereuse ont conduit à une réglementation de plus en plus restrictive dans les pays industrialisés. Par conséquent, des efforts considérables sont fournis dans ce sens, soit par la réduction des émissions à la source en utilisant moins de solvant par exemple, ou par leur élimination en développant plusieurs procédés.

Ces procédés sont classés en deux catégories :

1. Les procédés de récupération (non destructifs) qui sont basés sur la rétention sans transformation chimique tels que l'adsorption, l'absorption ou la condensation.
2. Les procédés destructifs qui transforment les COV en d'autres produits moins ou non nocifs (CO<sub>2</sub>). La combustion thermique et l'oxydation catalytique sont les principaux procédés de ce

groupe, mais la combustion thermique est considérée comme le procédé avec le coût de traitement le plus élevé (Le Cloirec 2004).

Le choix du procédé de traitement des COV dépend de la nature, de la concentration et du débit du polluant, de la concentration désirée en sortie du procédé ainsi que d'autres considérations comme la présence de solide ou de poison pour le catalyseur dans le cas de l'oxydation catalytique par exemple. L'oxydation catalytique est un procédé dans lequel le polluant gazeux est généralement totalement oxydé en CO<sub>2</sub> à des températures modérées (200 - 500 °C) par rapport à la combustion thermique (~ 1200 °C), ce qui est très intéressant du point de vue énergétique, de la sécurité et du coût des procédés. Elle possède également l'avantage d'approcher l'élimination totale du polluant et permet par conséquent d'atteindre rapidement les valeurs limites d'émissions VLE, sans la formation de sous produits organiques qui pourraient être encore plus dangereux que les COV. L'oxydation catalytique des COV est un procédé bien connu de nos jours. Cependant, son application reste limitée aux grandes unités de traitement et la difficulté principale est liée à la multiplicité des sources de pollutions et nécessite par conséquent la collecte des effluents pollués dans l'unité de traitement. En effet, une grande partie de la pollution industrielle de l'air provient de sources confinées et le procédé qui pourrait facilement s'adapter et convenir aux différentes sources de pollution localisées, quel que soit le polluant, le débit à traiter et l'application, constituerait un grand progrès technologique dans le domaine de la dépollution de l'air (O'Malley et Hodnett 1999).

Du point de vue de la catalyse, le développement de catalyseurs améliorés pour la dégradation des composés organique volatils, est important pour satisfaire aux spécificités des émissions des COV pour les sources confinées (Papaefthimiou et coll. 1999), et beaucoup d'efforts de recherche sont basés sur la comparaison de structures de catalyseur ou d'adsorbant de nature poreuse et complexe avec des échelles de pores allant du micro au macro (Serrano et coll. 2007). Cependant, ce procédé catalytique fort intéressant pour l'élimination des COV, généralement mis en œuvre dans des systèmes conventionnels, est encore peu exploité et très demandeur en termes de conception d'équipements ou de réacteurs. L'oxydation catalytique des COV est une réaction fortement exothermique, extrêmement rapide et généralement connue pour se dérouler en présence de fortes limitations par le transfert de matière (Sinha et Shankar 1993, Lojewska et coll. 2005b). Par conséquent, ces procédés catalytiques oxydatifs possèdent un potentiel très intéressant en termes d'intensification des procédés. Cette intensification des procédés peut être réalisée par miniaturisation ou plus précisément par microstructuration. La simple réduction des dimensions caractéristiques présente un fort potentiel d'intensification globale des procédés (Commenge et coll. 2004) et les microréacteurs en constituent un très bon exemple (Carvalho et coll. 2009).

L'intérêt grandissant dont font l'objet les microréacteurs ces dernières années provient non seulement des avantages cités mais également du développement des technologies MicroElectroMécaniques (MEMS), telle que la technologie silicium, qui permettent d'obtenir des structures géométriques très complexes avec des capacités dépassant celles des systèmes macroscopiques conventionnels, notamment grâce à la possibilité d'intégrer des composants tels que résistances chauffantes et/ou capteurs au sein même du système réactionnel. C'est dans cette optique qu'est née la collaboration entre le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) et le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), où ces travaux de recherches ont été réalisés. Initiée par le projet MICRODEPOL, Action Concertée Incitative (ACI) « Non pollution, dépollution : nouveaux procédés/nouvelles méthodes » sous la coordination de l'Institut de Recherche en Catalyse (IRC), aujourd'hui IRCELYon, cette collaboration avait pour objectif de concevoir des microréacteurs catalytiques intensifiés pour la dépollution de l'air à la source. Adaptables à différents débits d'effluents, les réacteurs microstructurés à canaux parallèles, offrent en effet une bonne adaptabilité par duplication de petites unités (Ge et coll. 2005).

Les travaux de recherche effectués durant cette thèse portent donc sur la conception, le développement et la caractérisation de microréacteurs en silicium à multiples canaux parallèles recouverts de platine pour la dégradation des COV par oxydation catalytique. Trois molécules ont été testées (acétone, méthyléthylcétone et toluène) dans quatre microréacteurs différents de 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> générations. Les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération (R500, R200 et R100), dont le chauffage est effectué par conduction externe, se différencient principalement par les dimensions et le nombre des microcanaux. Alors que le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération (R4), qui a donné lieu à un brevet, possède des microcanaux de mêmes dimensions que le R200 mais se distingue essentiellement par l'intégration d'une plaque de chauffage en silicium avec capteurs de températures au sein même des plaques catalytiques. Le mode d'alimentation par l'effluent gazeux y est également différent des microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération.

Suivant la conception des microréacteurs et la mise au point de l'installation expérimentale, une grande partie de ces travaux a été consacrée à la détermination des performances catalytiques des microréacteurs développés vis-à-vis de l'oxydation des molécules étudiées tout en prenant en considération l'influence des conditions opératoires telles que la concentration du COV et la vitesse spatiale horaire (GHSV). Une comparaison des performances catalytiques est également effectuée, lorsque cela est possible, entre les différents microréacteurs mais également avec des résultats issus de la littérature. Les résultats de dégradation des molécules sont comparés et l'ordre de réactivité établi est commenté par rapport aux résultats de la littérature.

La sensibilité des écoulements gazeux aux conditions opératoires, notamment la température, a nécessité une attention particulière d'où une caractérisation des écoulements dans les microcanaux relativement détaillée dans le manuscrit. Enfin, la problématique liée à la détermination des limitations

par le transfert de matière lors d'écoulements gazeux en microcanaux, en particulier pour les réactions rapides comme l'oxydation catalytique des COV, est également abordée et discutée dans ces travaux.

Le travail réalisé et illustré dans ce manuscrit est présenté en 5 chapitres. Le premier et le second chapitres présentent une étude bibliographique sur les deux principales thématiques abordées dans ces travaux : les composés organiques volatils et les microréacteurs catalytiques. Le premier chapitre porte sur une présentation générale de la problématique des composés organiques volatils mais également sur les procédés de réduction ou d'élimination notamment par oxydation catalytique. Le second chapitre aborde dans un premier temps les microréacteurs de façon générale : potentiel d'intensification, avantages et conception, avant d'aborder, plus en détails, le cas particulier des réacteurs catalytiques microstructurés en phase gazeuse et leurs applications. Pour finir ce chapitre, des applications existantes de traitement des COV en microréacteurs sont présentées.

Dans le chapitre III, une présentation générale de la conception des microréacteurs ou réacteurs microstructurés de 1<sup>re</sup> et de 2<sup>e</sup> génération développés dans ces travaux a été effectuée. Les différentes étapes de mise au point et de validation du dispositif expérimental que ces travaux de recherche ont nécessitées sont également résumées et présentées dans ce chapitre.

Les résultats expérimentaux de ces travaux de recherche sont présentés dans le chapitre IV qui s'intitule « *Performances catalytiques des microréacteurs pour l'oxydation des COV* ». Ces performances sont illustrées par les courbes dites d'ignition qui traduisent les conversions chimiques des COV en fonction de la température pour chaque expérience effectuée. Dans ce chapitre, tous les résultats ont été exploités et comparés afin de tenter d'identifier le microréacteur le plus performant pour l'oxydation des COV étudiés. Les résultats obtenus y sont également comparés en termes de réactivité des molécules et un ordre de réactivité entre l'acétone, la méthyléthylcétone et le toluène est établi.

Une caractérisation des écoulements gazeux, lors des expériences mises en œuvre, dans ces microréacteurs en général et dans les microcanaux en particulier, a été réalisée dans le chapitre V portant sur l'hydrodynamique pour laquelle des simulations numériques d'écoulement par ANSYS-CFX ont également été effectuées et exploitées. Pour finir ce chapitre une étude du transfert de matière a été effectuée afin de déterminer les phénomènes limitants qui régissent les réactions d'oxydation catalytique des molécules étudiées à savoir réaction chimique ou transfert de matière externe et/ou interne. Cette étude a également pour but d'évaluer la différence de comportement des différents microréacteurs développés dans ces travaux vis-à-vis du phénomène de transfert de matière.



**Chapitre I : Composés Organiques Volatils**

<b>I.1</b>	Introduction aux COV (problématique et définition) .....	37
<b>I.2</b>	Taux et sources d'émissions des COV .....	39
<b>I.3</b>	Impacts des COV (directs et indirects).....	41
<b>I.3.1</b>	Impacts directs.....	41
<b>I.3.2</b>	Impacts indirects.....	42
<b>I.4</b>	Législation et Engagements .....	43
<b>I.5</b>	Procédés de traitement des COV .....	46
<b>I.5.1</b>	Procédés classiques .....	46
<b>I.5.2</b>	Procédés émergents .....	48
<b>I.5.3</b>	Choix du procédé.....	48
<b>I.6</b>	Oxydation catalytique des COV .....	51
<b>I.6.1</b>	Généralités.....	51
<b>I.6.2</b>	Catalyseurs .....	55
<b>I.6.2.1</b>	Catalyseurs utilisés.....	55
<b>I.6.2.2</b>	Choix du catalyseur (platine) .....	55
<b>I.6.2.3</b>	Supports des catalyseurs.....	57
<b>I.6.2.4</b>	Activité des catalyseurs.....	59
<b>I.6.3</b>	Mécanismes réactionnels de l'oxydation catalytique des COV .....	60
<b>I.6.4</b>	Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation des COV.....	63
<b>I.6.5</b>	Réacteurs utilisés pour l'oxydation catalytique des COV .....	64
<b>I.7</b>	Conclusion.....	66

# *Chapitre I*

## *Composés Organiques Volatils*

### *I.1 Introduction aux COV (problématique et définition)*

La réduction ou l'élimination des polluants de l'air, tels que les COV (Composés Organiques Volatils) est une préoccupation environnementale et de santé majeure. Les directives européennes et internationales tendent régulièrement à réduire les taux autorisés d'émissions de ces polluants. Ces dernières années, plusieurs pays ont introduit dans leur législation des limites d'émissions très faibles en COV pour les procédés émettant des gaz (Sungkono et coll. 1997, Hung et Bai 2008), car ils supposaient déjà que les émissions des COV contribuaient activement à l'acidification des pluies, à la génération des précurseurs d'oxydants photochimiques et la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique (Atkinson 2000). Les COV font également partie des quatre gaz à effet de serre indirects concernés par le protocole de Göteborg 1999.

Les COV incluent une large variété de composés chimiques tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les alcools, les glycols, les éthers, les époxydes, les phénols... Ils sont également classés en composés non-halogénés et composés halogénés (Tibirna 1997).

Les composés organiques non halogénés sont les :

- Alcanes (Méthane, éthane, ...hydrocarbures en C20 ...),
- Alcènes (Ethylène, propylène...),
- Composés aromatiques (Benzène, toluène, styrène...),
- Alcools (Méthanol, éthanol, alcool isopropylique, alcool butylique...),

- Aldéhydes (Acétaldéhyde, formaldéhyde...),
- Cétones (Acétone, méthyléthylcétone, méthyl-isobutyl cétone...),
- Esters (Acétate d'éthyle, acétate de butyle...).

Les composés organiques halogénés sont les :

- Hydrocarbures halogénés (Chlorométhane, chloroéthane, chlorure de vinyle, bi-phényles polychlorés, fréons...)

Le composé organique volatil peut être défini sur la base de la directive européenne du Conseil du 11 Mars 1999 et d'après un arrêté français du 29 Mai 2000 (Turpin 2004) « Comme tout composé organique à l'exclusion du méthane, ayant une tension de vapeur de 10 Pa ou plus à 293.15 K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières »

Le Cloirec (2004) le définit comme tout composé qui contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou les halogènes en particulier le chlore et le fluor. Cependant le méthane, les oxydes de carbone et les carbonates sont exclus de la famille des COV. Le critère le plus caractéristique de ces composés est leur très haute volatilité au point de se trouver à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Leur pression de vapeur saturante est supérieure à 10 Pa (0.075 mm Hg) à 20°C (1 atm) (Le Cloirec 2004). L'Agence de Protection de l'Environnement Américaine définit les COV comme des composés ayant une grande activité photochimique à l'exception des CO, CO<sub>2</sub>, des carbonates et des carbures métalliques (Xi et coll. 2005).

**Remarque:** Les COV sont souvent appelés dans les ouvrages COVNM (non méthaniques) pour les dissocier clairement du méthane. Le tableau **I.1**, compare d'ailleurs la réactivité de deux composés que nous avons étudiés, par rapport au méthane, et on constate que la méthyléthylcétone est près de 400 fois plus réactive que le méthane et que le toluène est encore plus réactif (+ de 1000 fois).

<i>Molécules</i>	<i>Réactivité / Méthane</i>
Méthane	1
Méthyléthylcétone	440
Toluène	1346

Tableau **I.1**: Réactivité des COV par rapport au méthane

Les COV peuvent se déplacer dans l'atmosphère sur de longues distances et possèdent des durées de vie plus ou moins longues. Le tableau **I.2** illustre la durée de vie de quelques COV et on constate que l'acétone possède une durée de vie importante par rapport aux autres composés.

<i>Composé</i>	<i>Durée de vie</i>	<i>Composé</i>	<i>Durée de vie</i>
Ethane	29.4 J	Benzène	6 J
Propène	13.2 h	Phénol	6.9 h
Propyne	2.5 J	Acétone	65.4 J
Isoprène	1.7 h	Acide acétique	9.04 J

Tableau I.2: Durées de vie de quelques composés organiques volatils  
(Wayne 2000 cité par Turpin 2004)

## ***1.2 Taux et sources d'émissions des COV***

En France, le CITEPA (Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique) effectue une surveillance annuelle des émissions de polluants dans l'atmosphère. En 2007 par exemple, les émissions de COVNM (Composés organiques volatils non méthaniques) de la France métropolitaine ont atteint 1199 kt selon le rapport du CITEPA paru en 2009 (CITEPA 2009 a).

Dans le rapport du CITEPA paru en Mars 2011, les émissions des différents polluants atmosphériques ont été réévaluées à la baisse par rapport aux émissions données dans les versions précédentes du rapport. En effet, les méthodes et les facteurs d'émissions y ont été corrigés, et pour les COVNM et les NO<sub>x</sub>, les émissions agricoles ont été transférées hors du total national pour des raisons de cohérence avec les périmètres de la directive européenne (NEC) et des protocoles relatifs aux COVNM.

A titre d'exemple pour l'année 2008, l'écart mesuré entre les émissions des COV calculées dans la version 2010 avec celui de la version 2011 du rapport des inventaires est assez important, il passe de 1179 kt à 963 kt soit un écart de -18.4 %, ce qui est d'une importance capitale notamment pour l'atteinte des objectifs. Le classement par secteur émetteur de COV est également légèrement différent pour cette même année entre le rapport des inventaires version 2011 et celui paru en 2009 (CITEPA 2011).

Sur le rapport des inventaires du CITEPA paru en avril 2012, on retrouve le classement des secteurs émetteurs des COV qui est illustré sur la figure I.1, où on peut clairement observer la forte baisse des émissions des COVNM de 2637 à 852 kt, soit une diminution de 68 % entre 1988 et 2010. La répartition des émissions par secteur d'activité a également fortement évolué entre 1988 et 2010.

En 1990, le secteur prédominant dans les émissions totales des COV en France était le secteur routier avec 42 % des émissions. Cependant les efforts effectués dans le transport routier, principalement en équipant les véhicules essence en pots catalytiques de plus en plus performants, ont amené à une baisse en 2010 de -1031 kt soit une réduction de -90 %, ce qui a fait passer leur contribution dans les émissions totales des COV à 13 % pour occuper la 3<sup>e</sup> place du classement.

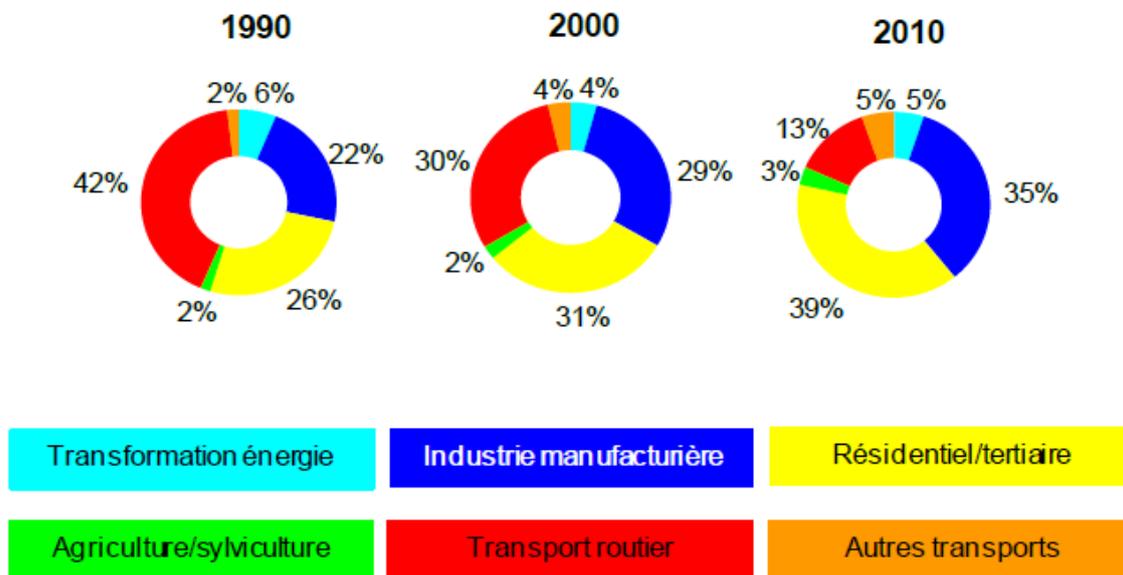
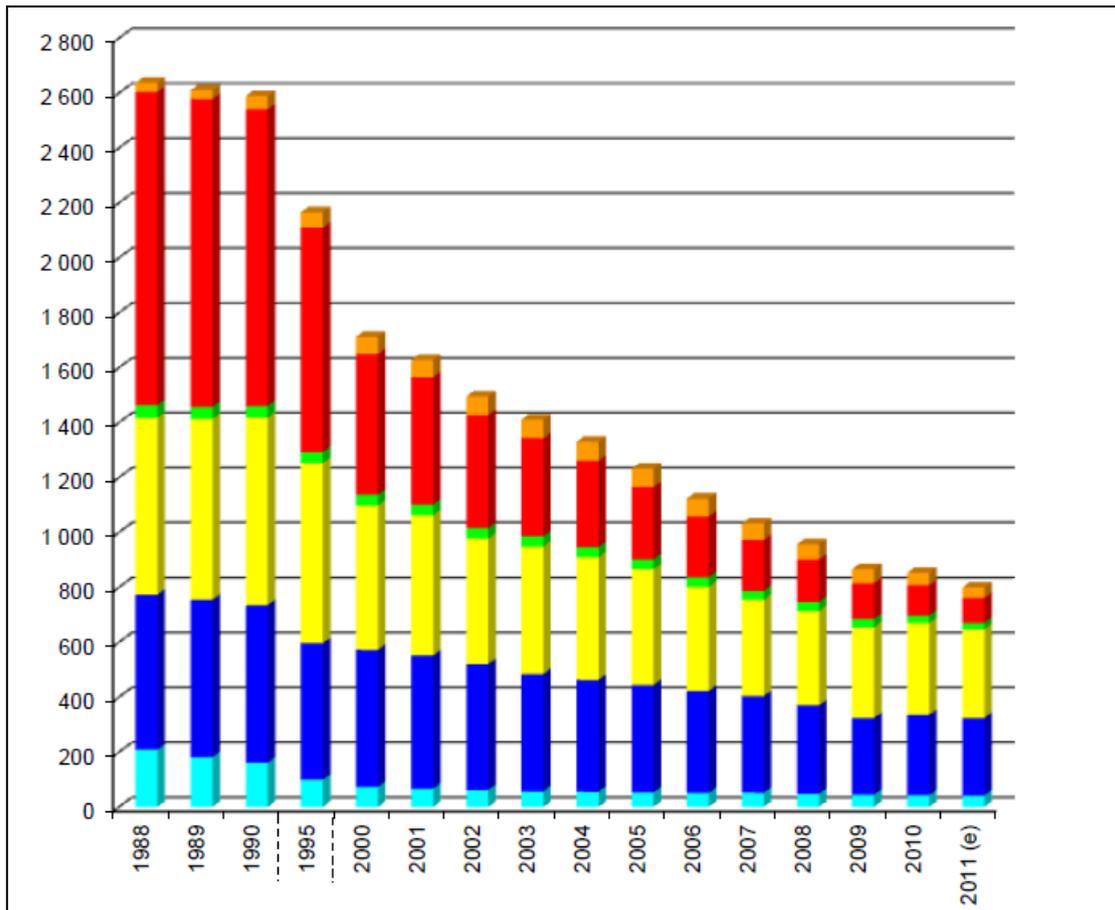


Figure I.1: Emissions atmosphériques des COVNM en France métropolitaine par secteur de 1988 à 2011 (e : estimation). (Source : CITEPA format SECTEN - mise à jour Avril 2012)

En 2010, le secteur résidentiel/tertiaire arrive en haut du classement avec une contribution de 39 % des émissions totales et l'utilisation des solvants à usages domestiques ou dans le bâtiment (Peintures, colles...) est la principale source d'émissions. Le second secteur émetteur est celui de l'industrie manufacturière avec 35 %, dont les principales émissions proviennent des solvants contenus dans les produits mis en œuvre et ce malgré les efforts consentis en diminuant l'utilisation des solvants organiques volatils. Le secteur de la transformation d'énergie et celui des autres transports participent à hauteur de 5 % chacun dans les émissions totales pour l'année 2010. Enfin, le secteur de l'agriculture/sylviculture totalise 3 % des émissions. Les émissions des sources biotiques du secteur de l'agriculture, des forêts et prairies naturelles, qui constituent 1237 à 1734 kt/an sur la période 1990-2010, sont hors du total national conformément aux règles de comptabilisation européennes en vigueur. Ces émissions contribuent néanmoins à la formation de l'ozone troposphérique (CITEPA 2012).

### ***1.3 Impacts des COV (directs et indirects)***

Les COV sont communément trouvés dans l'atmosphère à des concentrations très élevées dans les zones urbaines et industrielles avec des impacts importants sur l'environnement et sur la santé humaine. Ils sont particulièrement dangereux pour l'environnement à cause de leur haute volatilité et persistance dans l'air et de leur capacité à se déplacer sur de longues distances à partir de leur point d'émission, leurs émissions constituent d'ailleurs un danger même à faibles concentrations (Atkinson 2000).

Les COV prennent activement part à l'augmentation de l'effet de serre de façon directe et indirecte, d'autant plus qu'ils augmentent significativement la concentration de l'ozone dans l'atmosphère, ce qui représente un grave danger pour la santé humaine. Leurs impacts peuvent être directs ou indirects.

#### ***1.3.1 Impacts directs***

Les émissions des COV ont un impact direct sur la santé humaine et un effet cancérigène serait attribué à certains d'entre eux (Belpomme et coll. 2007, Schupp et coll. 2005). En effet, des études menées sur certains composés tels que le benzène, le 1,3-butadiène, l'acrylonitrile et le chlorure de vinyle ont révélé un effet cancérigène de l'exposition de ces derniers (Le Cloirec 2004). Des études ont également établi qu'il y avait une relation entre l'exposition aux vapeurs des composés organiques et l'augmentation des symptômes des maladies des voies respiratoires, des maux de tête, des irritations sensorielles et des irruptions cutanées. Les COV qui proviennent de l'industrie pétrolière tels que le

benzène, le toluène, le xylène et le n-pentanal présentent en plus des risques d'irritation des muqueuses respiratoires (Le Cloirec 2004).

Le toluène qui est un des composés que nous avons étudiés, a été placé par le bureau de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans la liste des substances présentant des risques d'irritations des muqueuses respiratoires avec des seuils ambiants à ne pas dépasser pour préserver la santé des populations. Cette valeur critique est de  $8 \text{ mg/m}^3$  pour une durée d'exposition de 24h (ADEME, Soltys 1998).

### 1.3.2 Impacts indirects

Les COV font partie des plus importants groupes de polluants de l'air dans l'atmosphère urbaine. Ils jouent un rôle important dans la formation d'ozone troposphérique, d'oxydants photochimiques, et de nuages polluants (Smog). Ils sont très néfastes pour l'écosystème, et cela est d'autant plus vrai pour les composés aromatiques tels que le toluène et le xylène qui prennent part dans les réactions photochimiques et qui constituent la source la plus importante de radicaux pouvant oxyder le NO en  $\text{NO}_2$  (Bruno et coll. 2008).

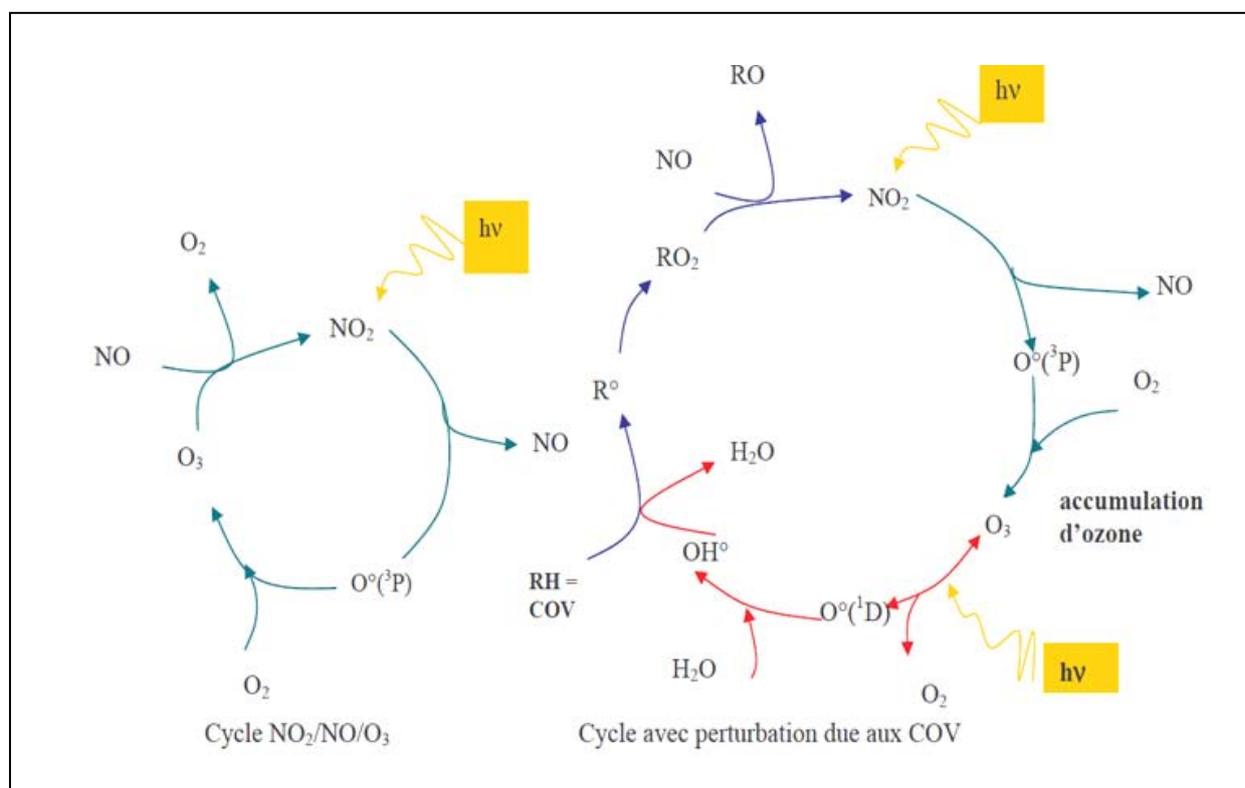


Figure I.2: Perturbation du cycle  $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_3$  due aux COV (Turpin 2004)

En effet, une des réactions les plus importantes auxquelles participent les COV, est le dérèglement du cycle de Chapman (figure I.2), avec l'augmentation de la concentration de l'ozone dans la basse atmosphère (troposphère) comme conséquence. Alors que l'ozone stratosphérique constitue la couche protectrice de la planète contre les rayons ultraviolets, dans la basse atmosphère, l'ozone est considéré comme le principal polluant photochimique car en plus de son effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement, sa présence s'accompagne de celle d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes telles que les aldéhydes, les nitrates organiques, le peroxyde d'hydrogène (Soltys 1998, Le Cloirec 2004).

Les effets indésirables de l'ozone troposphérique, dont la concentration a doublé lors des cent dernières années (Le Cloirec 2004), se manifestent sur la santé humaine, à cause de ses propriétés oxydantes, en pénétrant dans l'appareil pulmonaire et affectant les voies respiratoires (Soltys 1998), et sur la flore en perturbant l'activité photosynthétique des végétaux et en diminuant la croissance de certaines espèces (Soltys 1998, Le Cloirec 2004). L'ozone est également considéré comme un important gaz à effet de serre. Il participerait à hauteur de 18 % à l'effet de serre global de toute la planète et ce, malgré sa relative faible concentration dans l'atmosphère, car la molécule d'ozone ( $O_3$ ) absorbe 2000 fois plus de rayons infra rouges des sols que la molécule du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).

Les COV participent également, de façon directe, à l'augmentation de l'effet de serre en absorbant les rayons infra rouges des sols de la planète comme les molécules des CFC, les halons, le trichloréthane, le méthyl-chloroforme et le tétrachlorure de carbone, ou indirectement en augmentant la production de l'ozone, comme nous l'avons mentionné précédemment, par la modification du cycle de Chapman. En effet, l'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère mais les radicaux libres qui proviennent des COV, déclenchent une chaîne de réactions complexes conduisant à la production de plusieurs molécules d'ozone à partir d'une seule molécule carbonée (Figure I.2).

Le doublement de la concentration de l'ozone dans la troposphère pourrait également accroître la température moyenne de l'atmosphère d'environ 1°C (Soltys 1998).

## ***1.4 Législation et Engagements***

Lors de ces dernières années, la législation dans le domaine environnemental est devenue de plus en plus sévère par rapport aux rejets et émissions en général et aux produits chimiques en particulier. Parmi ces produits chimiques, figurent les COV qui proviennent principalement des solvants.

Le 11 Mars 1999, est parue la directive 1999/13/CE, elle concerne les émissions des COV engendrées par l'utilisation des solvants dans certaines installations de 20 secteurs d'activités tel que l'imprimerie, le revêtement de surface, l'imprégnation du bois, le nettoyage de surface... Cette directive a fixé des seuils d'émissions canalisées et diffuses et avait pour but de permettre une réduction de 57 % des émissions de sources fixes en France entre 1997 et 2010 (Source: ADEME).

La même année, en 1999, la France s'est engagée par le protocole de Göteborg à réduire ses émissions de COV non méthaniques d'un niveau de 2 300 kt en 1998 à un niveau de 1 100 kt en 2010 (CITEPA 2009 a). Le protocole de Göteborg vise quatre gaz polluants qui sont : le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM). Ces gaz à effet de serre non directs, sont responsables de l'acidification et de l'eutrophisation pour les trois premiers, les COVNM et les NO<sub>x</sub> sont de plus des précurseurs de l'ozone troposphérique (ADEME 2000). Le protocole prévoyait également la possibilité d'une révision des plafonds nationaux deux ans à partir de la date de son entrée en vigueur (le 17 Mai 2005), soit en 2007.

La directive européenne NEC (National Emission Ceilings) 2001/81/CE concerne les plafonds nationaux d'émissions des quatre gaz concernés par le protocole de Göteborg, ayant la même échéance 2010 mais avec un plafond plus strict de 1050 kt de COVNM.

Le tableau **1.3** nous permet d'avoir une idée des émissions de COVNM enregistrées par exemple en 2007 avec les objectifs de l'échéance de 2010 selon le rapport du CITEPA paru en 2009.

<i>Année</i>	<i>2007</i>	<i>Objectif (Göteborg)</i>	<i>Ecart (Objectif/Emission)</i>	<i>Objectif (NEC)</i>	<i>Ecart (Objectif/Emission)</i>
Emission COVNM (kt)	1199	1100	+8.3 %	1050	+12.4 %

Tableau **I.3**: Comparaison des émissions de COVNM enregistrées en 2007 avec les objectifs du protocole de Göteborg ainsi que la directive NEC (CITEPA 2009 a)

La réévaluation des émissions des COV effectuée en 2011 s'est avérée très importante du point de vue des objectifs. En effet, le tableau **I.4**, qui illustre l'évolution des émissions des COV (réévaluées en 2012) entre 1990 et 2010, permet de constater que les objectifs du protocole de Göteborg et de la directive NEC ont été largement atteints pour les COV bien avant l'échéance de 2010, et que les écarts relatifs avec les émissions pour l'année 2010 est de -23 et -19 % respectivement. Selon le CITEPA, de nouveaux plafonds sont à prévoir pour l'horizon 2020 (CITEPA 2012).

<i>Année</i>	<i>1990</i>	<i>2008</i>	<i>2010</i>	<i>Ecart (Göteborg /Emission 2010)</i>	<i>Ecart (NEC /Emission 2010)</i>
Emission COVNM (kt)	2589	957	852	-23 %	-19 %

Tableau I.4: Comparaison des émissions des COVNM enregistrées entre 1990 et 2010 paru dans le rapport des inventaires du CITEPA, version Avril 2012

La réglementation française prévoit également des restrictions sur les rejets concernant les installations industrielles classées pour la protection de l'environnement (ICPE) (arrêté du 02 Février 1998). Le Code de l'Environnement définit ces installations comme suit : "Sont soumis aux dispositions du présent titre les usines, ateliers, dépôts, chantiers et, d'une manière générale, les installations exploitées ou détenues par toute personne physique ou morale, publique ou privée, qui peuvent présenter des dangers ou des inconvénients soit pour la commodité du voisinage, soit pour la santé, la sécurité et la salubrité publique, soit pour l'agriculture, soit pour la protection de la nature et de l'environnement, soit pour la conservation des sites et des monuments".

Cette réglementation est basée sur l'arrêté du 1<sup>er</sup> Mars 1993, qui, bien qu'annulé, est resté une bonne référence. Cet arrêté fixait une valeur limite globale d'émission canalisée (VLE) des COV à 150 mg/Nm<sup>3</sup> si le débit total (hors méthane) dépassait 2 kg/h. Actuellement, toutes les installations doivent respecter des VLE canalisées et diffusées en fonction des secteurs et des seuils d'émission des solvants. Certains COV, cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, classés dans l'annexe III de l'arrêté, sont soumis à une réglementation plus stricte, leur VLE est fixée à 20 mg/Nm<sup>3</sup> si leur débit dépasse 0.1 kg/h. Une surveillance continue des émissions des COV est également prévue au-delà d'une certaine valeur de débit : 20 kg/h pour les COV non visés par l'annexe III et 2 kg/h pour les COV visés par cette annexe. Dans le cas du traitement des COV par oxydation catalytique, la surveillance des émissions des NO<sub>x</sub> et du CH<sub>4</sub> est également obligatoire (Source : ADEME).

La date principale d'entrée en vigueur retenue par le gouvernement français est le 30 octobre 2005 pour les installations existantes (autorisées avant le 01/01/2001) et immédiatement pour les installations nouvelles (autorisées après le 01/01/2001) ADEME.

*Remarque* : ne sont soumises à cette réglementation que les installations dont l'une ou plusieurs de ses activités font l'objet d'une inscription sur une liste appelée « Nomenclature ».

Afin de respecter les restrictions liées aux émissions des COV, les industriels disposent d'une alternative sous forme de Schéma de Maitrise des Emissions (SME), qui garantit que le flux annuel émis n'excède pas ce qui serait obtenu par un strict respect des VLE (Source : ADEME).

Concernant les industries qui émettent plus de 150 tonnes de COV/an, il existait de 1985 à 1999 une taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique (TPPA : 27 €/tonne), qui a été remplacée depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 1999 par la TGAP (Taxe Générale sur les Activités Polluantes) sur les substances émises dans l’atmosphère (38.11€/tonne), mais ces taxes restent trop faibles et insuffisantes (Source : ADEME). A titre de comparaison, la Confédération de Suisse a mis en place depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2000 une taxe d’incitation à la réduction des émissions des COV de 2000 €/tonne (Source : INERIS).

## I.5 Procédés de traitement des COV

### I.5.1 Procédés classiques

La grande variété ou la large gamme de composés organiques volatils avec des propriétés physiques et chimiques très différentes, a conduit au développement d’une multitude de procédés de réduction ou d’élimination des COV dans l’air (Engleman 2000, Le Cloirec 2004) tels que ; Les bioprocédés (biofiltres), les procédés chimiques (combustion ou oxydation thermique, oxydation catalytique, ozonation et photocatalyse), et les procédés physiques (adsorption, absorption, condensation et séparation membranaire). La figure I.3 résume les procédés les plus utilisés et plus connus, où ils sont classés suivant qu’ils soient destructifs ou récupératifs.

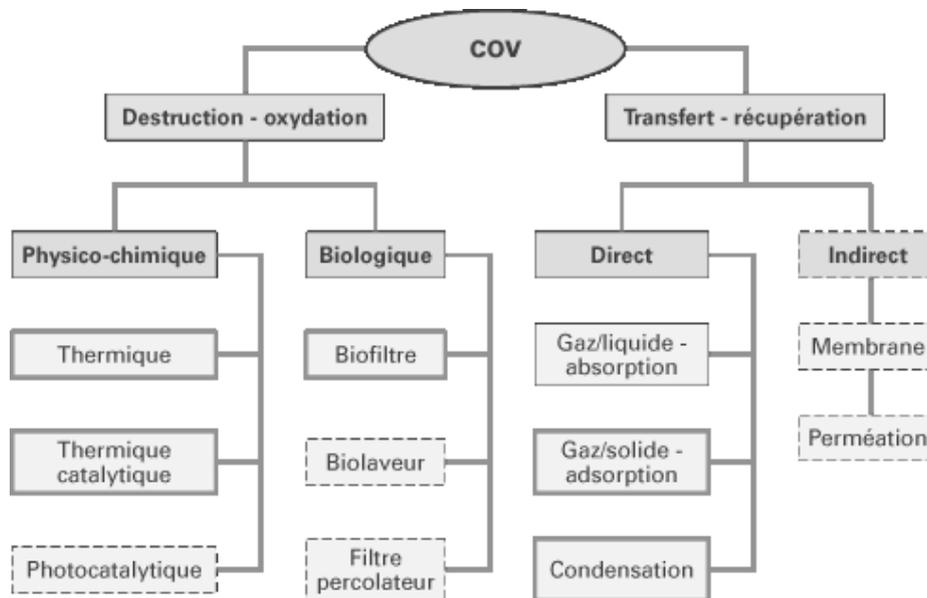


Figure I.3: Différents procédés de traitement des COV (Le Cloirec 2004)

Les procédés les plus utilisés dans les systèmes installés sont l’adsorption et/ou la combustion catalytique ou thermique (Le Cloirec 2004). L’adsorption est très utilisée dans l’industrie à cause de la facilité de la mise en œuvre de l’opération et de la récupération des COV (Hung et Bai 2008). Cette technologie est souvent employée avec des charbons actifs en forme de grains ou de bâtonnets

extrudés ou des zéolithes comme adsorbants. Ces adsorbants sont généralement régénérés par de la vapeur d'eau ou un autre gaz chaud (Subrenat et Le Cloirec 2004), ce qui engendre un autre effluent gazeux ou liquide pollué qui nécessite une autre étape de traitement. Concernant l'absorption, elle est principalement implantée dans l'industrie pétrochimique et pharmaceutique. Cette technique possède une efficacité de 90 % et peut traiter une large gamme de concentration 200 mg/m<sup>3</sup> à 30 g/m<sup>3</sup> mais les coûts générés par la consommation et le stockage du liquide de lavage sont conséquents, en plus du coût de sa régénération par une méthode de séparation tel que la distillation, le strippage ou l'extraction (Mhiri 2009).

La condensation serait généralement utilisée pour des débits de moins de 1000 m<sup>3</sup>/h et pour des concentrations > 10 g/m<sup>3</sup> et induirait un coût énergétique important car le COV récupéré doit être traité ou détruit. Quant à la séparation membranaire, elle est peu utilisée en France (Source : ADEME).

L'adsorption, l'absorption et la condensation sont des procédés récupératifs des COV (Figure I.3) mais dans la majorité des cas, les concentrations des émissions des COV restent relativement faibles et leur récupération pour un recyclage est jugée inutile (Mhiri 2009). De plus, les procédés récupératifs sont peu appropriés pour les mélanges des COV, car ils nécessitent une technique supplémentaire de séparation qui peut s'avérer complexe et coûteuse si le mélange contient plus de trois composés (Soltys 1998).

La combustion est un procédé destructif mais qui est mis en œuvre à des températures très élevées aux environs de 1200 °C afin d'éviter la présence de produits secondaires (ou de dégradation) dangereux comme les dioxines. Ce procédé produit néanmoins des taux d'oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>) très élevés et nécessite aussi une autre étape de traitement (Khan et Ghoshal 2000), il est également considéré comme le procédé avec le coût de fonctionnement le plus élevé (Le Cloirec 2004).

Depuis plusieurs années l'oxydation catalytique est devenue un procédé destructif de traitement des COV alternatif offrant plusieurs avantages, tels qu'une grande efficacité de combustion, des émissions de NO<sub>x</sub> et d'hydrocarbures imbrûlés très faibles comparativement à la combustion classique. De plus, l'oxydation catalytique est mise en œuvre à des températures plus basses entre 200 et 500 °C, ce qui est très intéressant du point de vue énergétique, de la sécurité et du coût des procédés.

L'utilisation des bioprocédés pour la dégradation des COV, qui semblent être plus appropriés pour les molécules solubles et biodégradables que pour les hydrocarbures par exemple (Le Cloirec 2004), serait généralement limitée à des concentrations de COV assez faibles < 1.5 g/m<sup>3</sup> (< 400 ppmV en toluène par exemple) pour un rendement ne dépassant pas 90 % et comporterait certaines limites de débit à traiter liées à des contraintes d'encombrement. A titre indicatif, il faut un biofiltre de 1 m<sup>3</sup> pour traiter

100 m<sup>3</sup>/h (Soltys 1998). Les temps de réactions biologiques sont également assez longs, variant de 20 secondes à 2 minutes, ce qui nécessiterait pour un fonctionnement en continu, des réacteurs aux dimensions assez importantes (Le Cloirec 2004) ou le développement de systèmes très complexes qui permettraient d'obtenir des temps de séjour suffisamment grands.

Il est important de mentionner pour conclure, qu'aucun des systèmes présentés n'est universel et chaque système possède des applications optimales en fonction des contraintes appliquées (Subrenat et Le Cloirec 2004). Il est cependant intéressant de relever que le coût d'investissement des techniques de récupération est 2 à 3 fois plus élevé que celui des techniques de destruction (Soltys 1998).

### ***1.5.2 Procédés émergents***

Ces dernières années, certains procédés comme le plasma froid et la photocatalyse émergent. L'utilisation du plasma froid semble être une technique intéressante, moins polluante que les procédés par voie humide, énergétiquement économique, souple et adaptable à des débits d'air variables (Mhiri 2009) et plusieurs études ont démontré qu'elle était efficace pour la dégradation d'une large gamme de composés (Lee et Chang 1998). Mais cette technique reste limitée à des concentrations très faibles car son efficacité diminue fortement lorsque la concentration des COV augmente (Lee et Chang 1998).

La photocatalyse, qui est classée parmi les procédés propres à cause de l'utilisation des rayons UV artificiels ou solaires (Mhiri 2009), suscite énormément d'attention ces dernières années et plusieurs travaux de recherche sont consacrés à cette thématique : Deveau et coll. 2007, Van Gerven et coll. 2007, Wang et coll. 2007, Vincent et coll. 2009... Néanmoins, l'application de cette méthode dans l'industrie reste limitée à cause des difficultés liées à la conception des photoréacteurs (Mhiri 2009). Un exemple de dégradation de COV par photocatalyse en microréacteur (Matsushita et coll. 2008) est illustré par la suite.

La combinaison de la photocatalyse hétérogène et du plasma froid peut permettre une élimination de COV assez efficace mais comme pour l'utilisation du plasma froid seul, les concentrations en COV étudiées restent très faibles (~ 250 ppmV) (Subrahmanyam et coll. 2007).

### ***1.5.3 Choix du procédé***

Le choix du procédé de traitement des COV n'est pas aisé car il dépend de beaucoup de paramètres tels que la nature de la molécule et ses propriétés physiques et chimiques, le débit d'air à traiter, la concentration des COV, le fait que l'effluent gazeux contienne une seule molécule ou un mélange de COV... Le nombre de ces COV ainsi que le comportement différent que peuvent avoir ces molécules

les unes en présence des autres peuvent être des facteurs importants. La présence de solide ou de poison pour les catalyseurs doit également être prise en compte. De plus, chaque industriel doit prendre en considération d'autres critères de choix en fonction de ses propres conditions et de ses contraintes économiques et environnementales telles que :

- les sources d'énergie disponibles,
- les contraintes de sécurité et de maintenance,
- la production des déchets et l'existence de moyens de traitement des eaux résiduaires,
- la place disponible et les possibilités d'extension,
- le bilan économique... (Source : ADEME).

Il existe cependant, à titre indicatif, différentes approches simplifiées pour déterminer le choix du procédé le plus approprié en fonction du débit de l'effluent à traiter et de la concentration du ou des COV, un logigramme limitant des domaines d'application (Soltys 1998) est présenté en *Annexe B*. Le graphique suivant présente les zones de faisabilité économique des principaux procédés utilisés (Figure I.4).

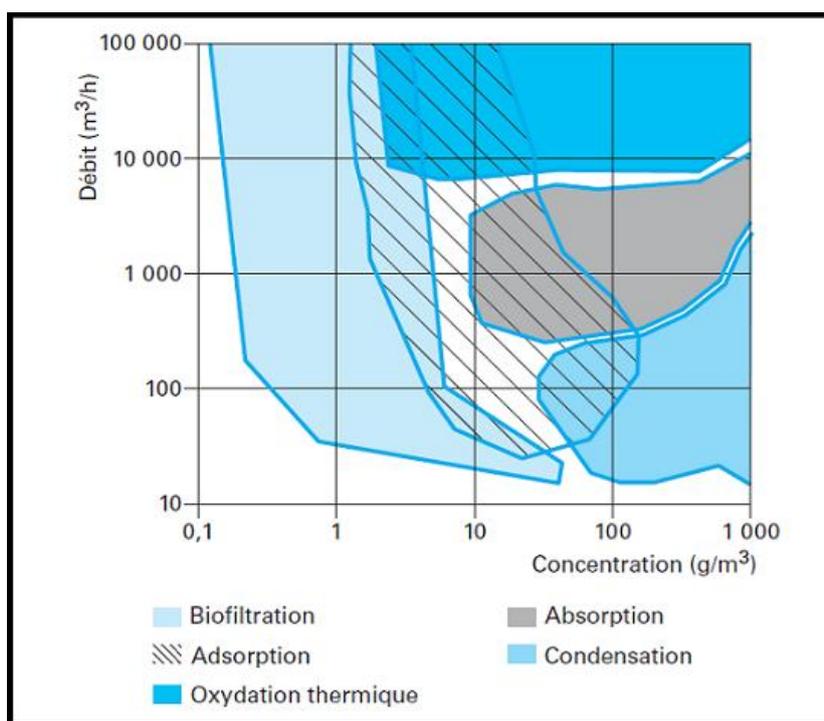


Figure I.4: Zone de faisabilité des principaux procédés de traitement d'air chargé en COV  
(Le Cloirec 2004)

Le tableau I.5 donne un ordre d'idée sur les domaines de faisabilité des principaux procédés où les concentrations des COV sont exprimées en ppmV.

<i>Type de technologie</i>	<i>Concentration limite de COV (ppmV)</i>	<i>Débit volumique du gaz (Nm<sup>3</sup>/h)</i>
Oxydation catalytique	50 à 10000	100 à 20000
Oxydation thermique	20 à 1000	< 34000 (Sans récupération de chaleur)
Incinération thermique	> 100	≥ 34000 (Avec récupération de chaleur)
Biodégradation	500 à 2000	Non limité
Adsorption	20 à 20000	> 510
Condensation	5000 à 12000	< 34000 (Avec récupération de chaleur)
Absorption	1000 à 20000	> 17000
séparation par membrane	non disponible	0 à 1000

Tableau I.5: Limites d'utilisation des technologies de destruction des COV  
(selon Dueso 1994 cité par Tibirna 1997)

Les concentrations des COV sont généralement données soit en g/m<sup>3</sup> (mg/L) ou en ppmV, et chaque COV possède une concentration en ppmV différente pour une même concentration massique en g/m<sup>3</sup>. Cette concentration peut varier du simple au double et même plus car elle dépend de la masse molaire de chaque composé. A titre d'exemples nous allons présenter la valeur de concentration en g/m<sup>3</sup> équivalente à 10000 ppmV, pour les trois COV étudiés :

- Acétone (10000 ppmV → ~26 g/m<sup>3</sup>)
- Méthyléthylcétone (10000 ppmV → ~29 g/m<sup>3</sup>)
- Toluène (10000 ppmV → ~41 g/m<sup>3</sup>)

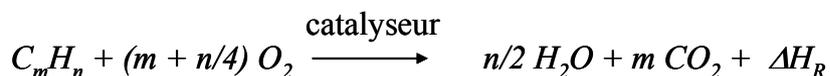
Dans notre cas d'étude, il est difficile de se repérer sur ces supports car la gamme de débits d'air que nous allons étudier dans ces travaux ne figure pas dessus, les gammes de concentration sont également trop larges [1 - 45 g/m<sup>3</sup>] et ces travaux ont comme perspective future l'étude de la dégradation de mélanges de COV. Il nous semble cependant, en fonction de tout ce qui a été mentionné précédemment, que l'oxydation catalytique est le procédé le plus intéressant pour notre application.

## I.6 Oxydation catalytique des COV

### I.6.1 Généralités

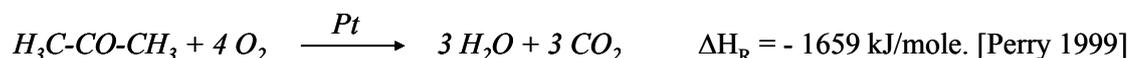
L'oxydation catalytique est un procédé destructif grâce auquel on peut espérer convertir totalement les COV en présence d'un catalyseur grâce à l'oxygène de l'air, en d'autres produits moins ou pas dangereux pour la santé humaine et l'environnement à savoir l'eau (H<sub>2</sub>O) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Le catalyseur a pour rôle d'abaisser les énergies d'activation des réactions pour qu'elles aient lieu à des températures beaucoup plus faibles que celles de la combustion thermique.

La réaction d'oxydation catalytique est une réaction fortement exothermique et extrêmement rapide (Sinha et Shankar 1993) et l'équation générale de l'oxydation catalytique d'un composé organique qui contient du carbone et de l'hydrogène s'écrit sous la forme suivante :



A titre d'exemple, les équations des réactions d'oxydation totale ainsi que les enthalpies de combustion des trois composés étudiés dans ces travaux ; l'acétone, le toluène et la méthyléthylcétone sont présentées ici :

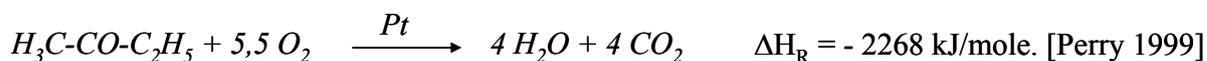
- Acétone



- Toluène



- Méthyléthylcétone



L'oxydation catalytique est un des procédés les plus prometteurs et intéressants pour la dégradation des COV. Grâce aux avantages que nous avons mentionnés dans le paragraphe précédent, ce procédé semble être une solution économique par rapport aux autres procédés. Les installations d'oxydation catalytique peuvent coûter jusqu'à 60 % de moins que les installations utilisées pour l'oxydation thermique (Tibirna 1997). De plus, il est possible, comme pour l'oxydation thermique, de récupérer de la chaleur dégagée lors des réactions chimiques (Santa Cruz Bustamante 2005, Tibirna 1997) et de faire fonctionner le procédé de façon autotherme (Nikolajsen 2007). Ce procédé possède également

l'avantage d'approcher l'élimination totale des polluants, sans la formation de sous-produits organiques qui pourraient être encore plus dangereux que les COV et appliqué dans de bonnes conditions, il permettrait d'obtenir de très bons résultats de rejet de COV inférieurs à 20 mg/Nm<sup>3</sup> (Soltys 1998).

L'oxydation catalytique est une méthode particulièrement intéressante en l'absence de poisons du catalyseur (métaux lourds, phosphore, SO<sub>2</sub>...), et en particulier pour des débits compris entre 1000 et 20000 Nm<sup>3</sup>/h (Soltys 1998).

Pour récapituler, l'oxydation catalytique possède les avantages suivants:

- Grande efficacité de combustion (Conversion élevée et totale, grande sélectivité par rapport au CO<sub>2</sub>)
- Températures de fonctionnement relativement faibles, ce qui induit une plus faible consommation d'énergie pour mettre en œuvre les réactions de combustion
- Très faibles émissions de NO<sub>x</sub> et d'hydrocarbures imbrûlés
- Efficacité reconnue même pour les faibles concentrations en COV
- Possibilité de récupérer jusqu'à 70 % de la chaleur dégagée par les COV, leur potentiel calorifique serait de 100 °C par 1000 ppmV de COV (Vigneron et coll. 1994 cité par Tibirna 1997).

**Remarque :** Pour que l'oxydation fonctionne de façon autotherme, les concentrations des COV doivent être en général aux alentours de 1000 ppmV (McInnes 1995 cité par Nikolajsen 2007), et dans ce cas l'oxydation catalytique serait le procédé de choix. Les concentrations élevées permettraient, quant à elles, un fonctionnement adiabatique du procédé. Pour les plus faibles concentrations, une étape d'adsorption des COV peut être utilisée (Nikolajsen 2007). Mais cet aspect du procédé n'a pas été abordé dans ces travaux.

Les tableaux **I.6** et **I.7** résument quelques exemples d'application de réaction d'oxydation catalytique sur platine des molécules étudiées : toluène, acétone et méthyléthylcétone, les résultats de ces travaux sont présentés dans le chapitre **IV** et comparés avec les résultats que nous avons obtenus.

<i>Auteur</i>	<i>Réacteur</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Molécules</i>	<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration du COV (ppmV)</i>
Ordenez et coll. (2002)	Réacteur tubulaire à lit fixe (L=40cm, Ø <sub>in</sub> =9mm)	Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toluène	Non mentionnée	300-5000
Wu et coll. (2000)	Réacteur tubulaire à lit fixe (Ø <sub>in</sub> =16mm)	Pt/Charbon actif	Toluène	21500	640-2000
Sungkono et coll. (1997)	Réacteur monolithique en quinconce	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Toluène	30000-90000	200
O'Malley et Hodnett (1999)	Réacteur tubulaire à lit fixe.	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/SiO <sub>2</sub> Pt/β-zéolithe Pt/mordernite	Toluène, Acétone	Non mentionnée	1000
Zhi min et coll. (2007)	Réacteur monolithique (400cell/in <sup>2</sup> )	Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ce-Zr- O	Toluène	12000-24000	500
Wang et coll. (2007)	Réacteur tubulaire à lit fixe (Ø <sub>in</sub> =10mm)	Pt/Alumine	Toluène	Non mentionnée	1000
Dominguez et coll. (2008)	Réacteur continu en forme de U à lit fixe.	Pt /γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Toluène	Non mentionnée	1000
Wu et Chang (1998)	Réacteur tubulaire à lit fixe (Ø <sub>in</sub> =16mm)	Pt/AC <sup>a</sup> , Pt/SDB <sup>b</sup>	Toluène	12200-23000	90-442

Tableau I.6 : Exemples de résultats trouvés dans la littérature de la réaction d'oxydation du toluène, de l'acétone ou de la MEC sur platine

<sup>a</sup> (AC : Charbon Actif), <sup>b</sup> (SDB: Styène Divinylbenzène Copolymère (support très hydrophobe)).

<i>Auteur</i>	<i>Réacteur</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Molécules</i>	<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration du COV (ppmV)</i>
Pina et coll. (1997)	Réacteur tubulaire à membranes catalytiques	Pt / $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toluène, Méthyléthylcétone	1569-6900	600-3250
Sharma et coll. (1995)	Réacteurs à lit fixe	Pt /Céramiques	Acétone	3000-15000	550-2350
Gil et coll. (2001)	Réacteur tubulaire à lit fixe ( $\varnothing_{in}$ =8mm)	Pt /Argiles	Acétone, Méthyléthylcétone	34000	600
Cruz Bustamanté (2005)	Réacteur tubulaire concentrique enduit	Pt / $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toluène	Non mentionnée	4900-13800
Burgos et coll. (2002)	Réacteur monolithique	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Acétone, Méthyléthylcétone	3680	225

Tableau I.7 : Exemples de résultats trouvés dans la littérature de la réaction d'oxydation du toluène, de l'acétone ou de la MEC sur platine (suite)

## ***1.6.2 Catalyseurs***

Du point de vue performance catalytique, plusieurs matériaux catalytiques ont prouvé qu'ils pouvaient être efficaces pour l'oxydation catalytique des COV tels que les métaux nobles (l'or, le platine et/ou palladium) et les oxydes de métaux (Ce, Zr, V, Mn, Cu, Co, Cr) supportés ou pas sur des oxydes poreux tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Spivey 1987, Minico et coll. 2000, Centeno et coll. 2002 et 2005, Santa Cruz Bustamante 2005, Diaz et coll. 2005, Zhi Min et coll. 2007, Lu et Wey 2007, Das et Parida 2007).

### ***1.6.2.1 Catalyseurs utilisés***

Les catalyseurs utilisés pour l'oxydation catalytique des COV se distinguent comme suit. On trouve des catalyseurs à base de métaux nobles ou non nobles comme le Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Ce, Zr, V, Mn, Cu, Co, Cr, Ni ... On trouve également des catalyseurs à base d'oxydes de métaux simples ou mixtes comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ZnO, CuO, Mo-SnO, les pérovskites (Tibirna 1997, Santa Cruz Bustamante 2005).

En général, les métaux nobles permettent l'oxydation des COV à des températures variant entre 300 et 450 °C pour des vitesses spatiales (GHSV) allant de 30000 à 40000  $\text{h}^{-1}$ , alors que pour les oxydes de métaux, ces températures varient de 200 à 300 °C. En effet, la température d'utilisation ne doit pas dépasser leur température de détérioration, ceci pour des vitesses spatiales entre 10000 à 15000  $\text{h}^{-1}$  (Vigneron et coll. 1994, cité par Tibirna 1997). Ces températures relativement faibles, dans le cas des oxydes métalliques, sont expliquées par les vitesses spatiales utilisées qui sont plus faibles que dans le cas des métaux nobles.

### ***1.6.2.2 Choix du catalyseur (platine)***

Le catalyseur idéal doit en premier lieu posséder la qualité d'initier l'oxydation totale à des températures relativement faibles. Il doit aussi être capable de maintenir son activité sur de longues périodes dans un environnement hostile sur le plan chimique, surtout thermique et parfois mécanique, comme dans le cas des pots catalytiques des véhicules par exemple (Sinha et Shankar 1993, Twigg 2006).

Il doit tolérer la présence de poison et ne pas être affecté par les pulsations induites par les flux d'air (Twigg 2006). Il doit également posséder une densité de particules uniforme, même à des températures élevées pour que toute la surface reste disponible pour la réaction d'oxydation (Tibirna 1997).

Les métaux nobles, en particulier le Pt et le Pd, sont généralement recommandés pour ce type de réactions catalytiques à cause de leur résistance thermique ainsi que leur tolérance aux poisons, leur activité élevée et leur haute sélectivité par rapport au  $\text{CO}_2$  (Sinha et Shankar 1993). Le platine et le palladium possèdent également, tout comme le ruthénium (Ru), la propriété de rester sous forme

métallique sous différentes conditions opératoires et les oxydes formés à partir de ces catalyseurs ne sont pas volatils et ne conduisent donc pas à une perte de masse de la matière active (Twigg 2006). De plus, en cas de désactivation du Pt et/ou du Pd, leur régénération permettrait dans certains cas le retour à l'état initial de surface et d'activité catalytique (Tibirna 1997).

Le tableau I.8, illustre les sélectivités en produits d'oxydation catalytique d'un composé aromatique à 500 °C pour quelques métaux non nobles supportés sur de l'alumine. On constate sur ce tableau que seuls le manganèse (Mn) et le cérium (Ce) conduisent à des sélectivités par rapport au CO<sub>2</sub> de 100 % et que les autres catalyseurs peuvent produire jusqu'à 21 % de monoxyde de carbone (CO), ce qui est très élevé. Cependant la sélectivité des catalyseurs par rapport au CO<sub>2</sub>, n'est pas le seul critère à considérer dans le choix du catalyseur pour l'oxydation des COV : il faut aussi s'intéresser à l'activité générale donc au taux de dégradation du COV. Malgré une haute sélectivité, le cérium possède une activité faible pour les réactions d'oxydation des composés aromatiques et l'activité du manganèse est plus faible que celle du Pt ou du Pd (Santa Cruz Bustamante 2005).

Les métaux nobles possèdent des activités catalytiques plus importantes que les autres catalyseurs pour les COV (Papaefthimiou et coll. 1999, Das et Parida 2007), mais leur rareté et leur coût élevé ainsi que le faible coût des catalyseurs à base de métaux non nobles, ont conduit à des efforts considérables dans la recherche du catalyseur adéquat pour l'oxydation catalytique des COV à base de métaux, tels que les pérovskites ou d'autres oxydes mixtes pouvant associer les sélectivités d'oxydes simples (Sinha et Shankar 1993, Tibirna 1997, Santa Cruz Bustamante 2005, Das et Parida 2007).

Les métaux nobles sont de préférence utilisés pour l'oxydation des composés non halogénés (Das et Parida 2007).

<i>Catalyseur</i>	<i>Sélectivité des produits (%)</i>		
	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>CO</i>	<i>H<sub>2</sub>CO</i>
V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77	21	2
Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	-	-
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	5	-
Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	14	-
Zn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	17	-
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	18	2
Zr/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	7	-
Ce/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	-	-

Tableau I.8: Sélectivité de produits d'une réaction d'oxydation catalytique d'un composé aromatique à 500 °C (Santa Cruz Bustamante 2005)

Il est évident que les sélectivités ainsi que les activités des catalyseurs peuvent dépendre de chaque molécule organique ainsi que d'autres paramètres qui ne sont pas mentionnés dans le tableau **I.8** tels que : la surface spécifique, la densité, la dispersion... Ce tableau donne néanmoins une bonne indication sur le choix du catalyseur pour l'oxydation des COV dont les aromatiques forment une famille importante.

Le platine supporté est considéré comme un des catalyseurs les plus actifs pour l'oxydation totale des COV (Corella et coll. 2000, Gil et coll. 2001, Ordóñez et coll. 2002, Linz et Wittstock 1996) et plusieurs travaux ont montré que le platine possédait une meilleure activité catalytique que le palladium pour l'oxydation des COV (Das et Parida 2007, Tsou et coll. 2004, Papaefthimiou et coll. 1999). Il serait plus actif pour l'oxydation des paraffines alors que le palladium, lui, serait plus actif pour l'oxydation des hydrocarbures insaturés et du monoxyde de carbone (CO) (Santa Cruz Bustamante 2005), d'où leur utilisation combinée dans les pots catalytiques des véhicules.

Le platine serait résistant aux hautes températures selon Cullis et Willatt (1983) cité par Tibirna (1997), qui ont observé que l'exposition prolongée du platine à 450 °C n'affectait pas son activité et qu'aucun changement de structure n'avait eu lieu. Mais d'autres auteurs ont pu rapporter que le platine pouvait être sensible au frittage à cause des fortes températures, des chocs thermiques et/ou de présence d'eau (Cordonna et coll. 1989 cité par Tibirna 1997, Santa Cruz Bustamante 2005).

### ***1.6.2.3 Supports des catalyseurs***

Un des principes connus en catalyse, est que le catalyseur doit posséder une très grande surface spécifique. Pour cela, les catalyseurs sont habituellement supportés par des supports de nature poreuse, comme l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'argile, le kaolin, le charbon actif, la céramique, ou des fils métalliques... (Tibirna 1997).

Les métaux nobles sont plus habituellement utilisés supportés que non supportés car ils combineraient une grande dispersion avec un degré de thermostabilité du composé actif (Farrauto et Bartholomew 1997) et les supports les plus fréquemment utilisés sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , le charbon actif et  $\text{TiO}_2$  (Nikolajsen 2007). L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) reste de loin le support le plus utilisé commercialement en oxydation catalytique (Papaefthimiou et coll. 1999). Cependant, certains matériaux, comme les zéolithes, ont démontré qu'ils pouvaient être de bons supports pour l'oxydation catalytique des composés organiques aromatiques et chlorés (Tsou et coll. 2004 et 2005, Diaz et coll. 2005, Das et Parida 2007, Nikolajsen 2007).

Les structures des supports sont généralement utilisées sous forme de : rubans, disques, pastilles, billes, anneaux, extrudés, particules, grains ou monolithes (Structure en nid d'abeilles) (Tibirna 1997, Nikolajsen 2007) comme le montre la figure **I.5**.

D'autres types de support structurés innovants de type filtres de fibres métalliques frittées SMF (Sintered Metal Fibers) (Figure I.6 et I.7) peuvent également être utilisés pour l'oxydation catalytique des COV (Yuranov 2002 et 2005, Nikoljsen 2007, Luther 2008).

Les figures I.5, I.6, I.7 et I.8 montrent quelques exemples de structures de support de catalyseur en forme de grains et de monolithes... On peut citer le Katapak® conçu par Sulzer, qui est appliqué dans quelques réactions exothermiques d'oxydation catalytique traditionnellement mises en œuvre dans des réacteurs catalytiques à lit fixes (Stankiewicz et Drinkenburg 2004).



Figure I.5: Différentes structures de support de catalyseurs (grains et monolithes)

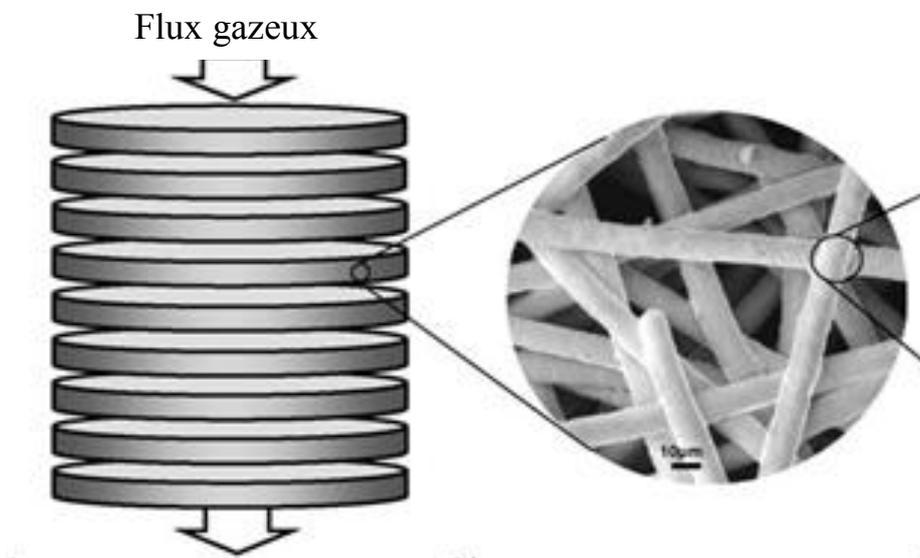


Figure I.6: Filtres à fibres métalliques frittées SMF (Sintered Metal Fibers)  
(Yuranov 2002 et 2005, Nikoljsen 2007)

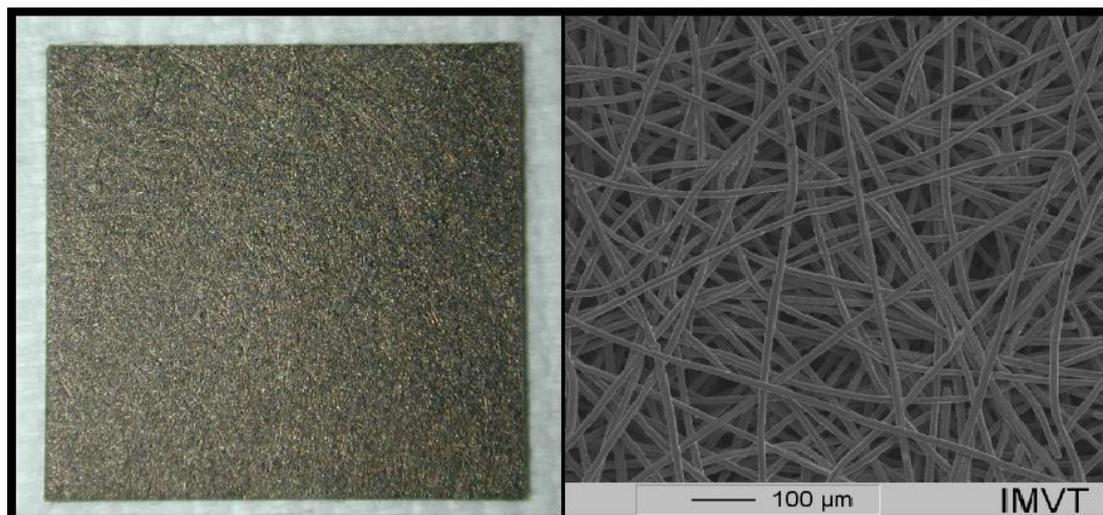


Figure I.7: Photographies de fibres métalliques frittées SMF (Luther 2008)

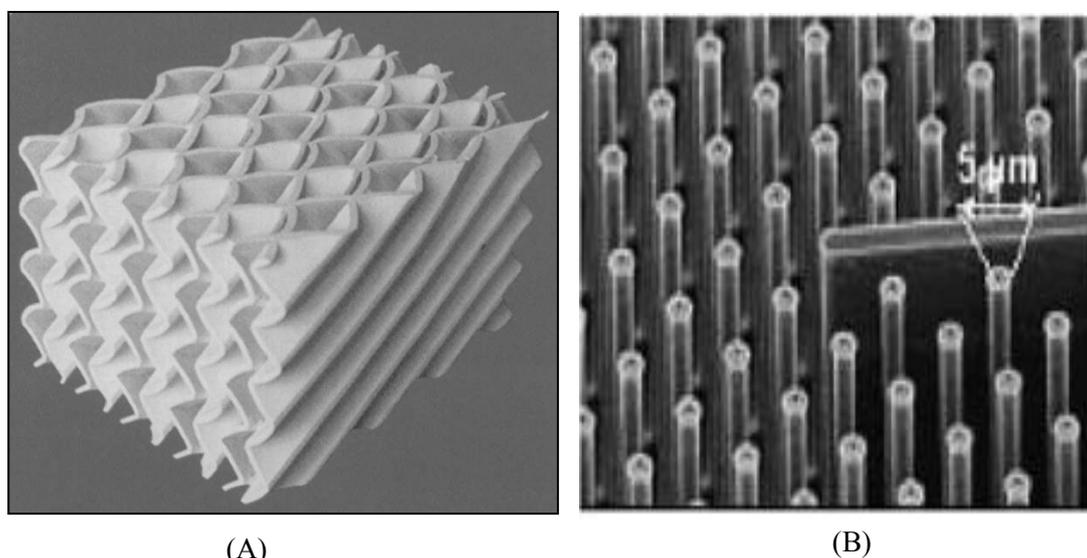


Figure I.8: (A) Support Katapak® de Sulzer (Stankiewicz et Drinkenburg 2004), (B) Catalyseur en formes de piliers (Roumanie et coll. 2005)

#### ***1.6.2.4 Activité des catalyseurs***

Il est bien connu que mis à part la composition chimique, l'activité du catalyseur dépend de la méthode de préparation. Ainsi, la distribution et la dispersion de la matière active peuvent être contrôlées en adoptant une technique de préparation adéquate. Comme la réaction d'oxydation est extrêmement rapide, la résistance de diffusion dans les pores est très probable. Donc, en comparaison de la dispersion, la distribution de la matière active affecterait fortement l'activité et la technique de dépôt qui conduirait à une forte concentration de la matière active près de la surface, induirait une activité élevée du catalyseur (Sinha et Shankar 1993). La nature du support du catalyseur semble également jouer un rôle important dans l'oxydation catalytique des COV (Santa Cruz Bustamante 2005) et plusieurs travaux ont étudié cette influence sur le platine supporté (Zhang et coll. 1997,

Papaefthimiou et coll. 1999, Wu et coll. 2000, Dominguez et Coll. 2008, O'Malley et Hodnett 1999, Zhi min et coll. 2007, Wu et Chang 1998).

En faisant une synthèse de tous ces travaux, le critère qui semble le plus intéressant dans ces études, est le critère d'hydrophobicité du support. En effet, certains auteurs ont comparé les performances catalytiques des supports hydrophobes tels que le charbon actif traité ou le SDB, copolymère styrène/divinylbenzène (support très hydrophobe), avec l'alumine (fortement hydrophile). Ils ont obtenu une meilleure activité catalytique des supports hydrophobes et cette activité augmente clairement avec l'hydrophobicité du support (Chuang et coll. 1992 cité par Tibirna 1997, Sharma et coll. 1995, Zhang et coll., Wu et Chang 1998, Wu et coll. 2000, Wang et coll. 2007).

### ***1.6.3 Mécanismes réactionnels de l'oxydation catalytique des COV***

Les réactions de catalyse hétérogène en phase gazeuse suivent généralement les étapes suivantes :

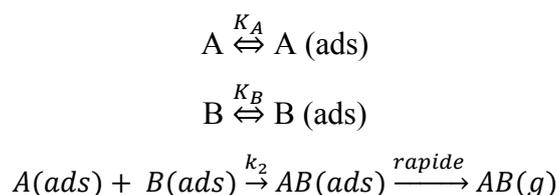
1. Diffusion des réactifs dans la phase gazeuse
2. Adsorption des réactifs
3. Diffusion en surface
4. Réaction
5. Désorption
6. Diffusion des produits dans la phase gazeuse

Les principaux mécanismes pour expliquer les réactions de catalyse hétérogène bimoléculaires sont celui de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal :

- ***Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH)***

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood stipule que la réaction se produit entre les deux réactifs qui sont adsorbés sur la surface catalytique (Figure I.9), et la réaction chimique en surface serait l'étape limitante. L'adsorption des réactifs pourrait se faire sur le même site actif ou sur des sites différents mais adjacents.

Les étapes du mécanisme LH sont :



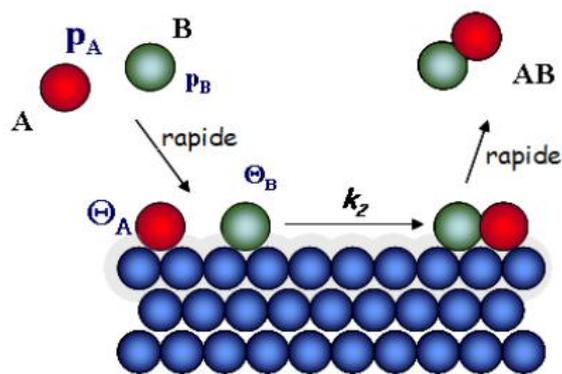


Figure I.9: Mécanisme réactionnel de Langmuir-Hinshelwood

L'expression de la vitesse de la réaction selon le mécanisme LH s'écrit généralement sous la forme :

$$v = \frac{k_2 K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad \text{Eq I.1}$$

Avec

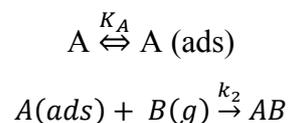
- v vitesse de réaction
- $K_A$  constante d'équilibre de l'adsorption de A
- $K_B$  constante d'équilibre de l'adsorption de B
- $P_A$  pression partielle de A
- $P_B$  pression partielle de B
- $k_2$  constante de vitesse de la réaction de formation du produit AB

Les pressions partielles peuvent être remplacées dans l'expression de la vitesse par les concentrations des réactifs  $C_A$  et  $C_B$ .

- **Mécanisme d'Eley-Rideal (ER)**

Le mécanisme d'Eley-Rideal stipule que la réaction se produit au contact d'une molécule réactive adsorbée ou chimisorbée et une molécule réactive non adsorbée qui se trouve dans la phase gazeuse, suivant le schéma décrit par la figure I.10 où A représente la molécule adsorbée et B la molécule non adsorbée. La réaction de formation du produit AB serait l'étape limitante du mécanisme.

Les étapes du mécanisme ER sont :



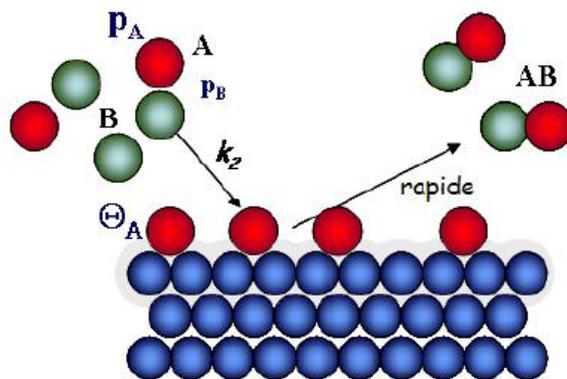


Figure I.10: Mécanisme réactionnel d'Eley-Rideal

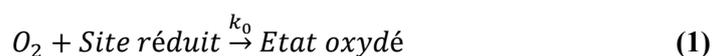
L'expression de la vitesse de réaction s'écrit sous la forme :

$$v = \frac{k_2 K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} \quad \text{Eq I.2}$$

Dans le cas de la réaction d'oxydation catalytique des COV, les réactifs sont l'oxygène et le COV, représentant respectivement les réactifs A et B avec l'oxygène qui se trouve en relatif excès dans la majorité des cas et dont le coefficient de diffusion est plus élevé que ceux des COV.

Les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal peuvent décrire l'oxydation catalytique des composés organiques volatils mais beaucoup de travaux sur les oxydations catalytiques des hydrocarbures rapportent que le modèle cinétique du mécanisme de Mars Van Krevelen (MVK) décrit généralement assez bien ces réactions (Wu et Chang 1998, Ordonez et coll. 2002, Bustamanté Cruz 2005, Nikoljzen 2007). Ce mécanisme stipule que les sites actifs du catalyseur sont dans un premier temps oxydés par l'oxygène, suivis par l'oxydation des hydrocarbures.

Les étapes du mécanisme MVK sont :



$$v_H = \frac{k_0 k_{RH} C_0 C_{RH}}{k_0 C_0 + v k_{RH} C_{RH}} \quad \text{Eq I.3}$$

Avec :

- $C_0$  concentration de l'oxygène
- $\nu$  coefficient stœchiométrique
- $k_0$  constante de la réaction (1)
- $k_{RH}$  constante de la réaction (2)
- $v_H$  vitesse de la réaction d'oxydation du COV

#### ***1.6.4 Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation des COV***

Les supports les plus utilisés pour l'oxydation catalytique des COV sont des oxydes de métaux comme l'alumine  $Al_2O_3$ , car ils sont très disponibles et thermiquement stables, mais leur activité est affectée à cause de leur surface hydrophile (Wu et Chang 1998). En effet, la vapeur d'eau générée lors de la réaction d'oxydation des COV pourrait gêner l'adsorption des COV sur les sites du platine, par conséquent il serait plus intéressant d'utiliser un support hydrophobe pour ce type de réaction (Wu et Chang 1998, Wu et coll. 2000 et Wang et coll. 2008).

Wu et coll. (2000) ont étudié l'effet de la présence de 6 % d'eau dans l'effluent gazeux à traiter sur l'oxydation du benzène, du toluène et du xylène sur trois catalyseurs. Ils ont observé que les  $T_{50}$  augmentaient légèrement dans tous les cas en présence de la vapeur d'eau, sauf dans le cas du toluène sur un des catalyseurs, où la  $T_{50}$  est légèrement plus faible en présence d'eau mais les auteurs ont considéré que les performances sont les mêmes avec ou sans  $H_2O$  car cette différence n'était pas significative. L'effet de l'eau est double, incluant l'effet masquant des sites du platine et l'adsorption ou la condensation de l'eau sur le support, ce qui peut être évité en utilisant un support hydrophobe. Les résultats de Wu et coll. (2000) ont démontré une légère influence sur l'activité du platine/Charbon actif car l'adsorption ou la condensation de la vapeur d'eau est négligeable sur charbon actif.

Wu et Chang (1998) ont comparé l'activité du platine vis-à-vis de l'oxydation du toluène entre un support très hydrophobe SDB (Styrène Divinylbenzène copolymère) et du charbon actif. La surface totale, la masse ainsi que la dispersion du platine sont similaires entre les deux catalyseurs et le catalyseur le plus hydrophobe a démontré une meilleure activité. Wu et Chang (1998) ont conclu que l'hydrophobicité de la surface du support doit être un des facteurs les plus importants influençant l'activité du platine supporté pour l'oxydation du toluène.

En utilisant le mécanisme Mars Van Krevelen, Wu et Chang (1998) ont démontré que le rapport  $k_{RH}/k_0$  est plus élevé pour le support le plus hydrophobe en particulier à 130 °C et qu'il est du même ordre quel que soit le support à 150 °C. Ce qui veut dire que la réaction d'oxydation du COV est améliorée par le support hydrophobe et que l'effet de l'adsorption de la vapeur d'eau est plus important à 130 °C,

mais qu'il le devient beaucoup moins à 150 °C. Le mécanisme de Mars Van Krevelen suggère que l'oxydation des COV serait améliorée en repoussant la vapeur d'eau de la surface.

L'effet de la vapeur d'eau sur les réactions d'oxydations des COV serait moins important aux températures les plus élevées. Dans notre cas, toutes les expériences sont effectuées au-delà de 150 °C, ce qui nous permet de penser que la vapeur d'eau générée par la réaction d'oxydation des composés étudiés n'influerait pas sur les résultats.

### ***1.6.5 Réacteurs utilisés pour l'oxydation catalytique des COV***

Les réacteurs catalytiques à lit fixes sont les réacteurs les plus utilisés en catalyse, notamment en oxydation catalytique car ils sont simples à fabriquer (Guisnet et Naccache 2004, Houzelot 2005, Lojewska et coll. 2005b, Kolodziej et Lojewska 2007). Leur forme la plus simple est constituée d'un tube rempli de grains de catalyseurs de diamètre moyen variant de 2 à 10 mm. Le diamètre de ces réacteurs doit, en théorie, être assez grand pour éviter des pertes de charges trop importantes et assez petit pour éviter les limitations par les transferts de matière et de chaleur. Pour les réactions très exothermiques ou très endothermiques, l'utilisation d'échangeurs introduits directement dans le lit serait indispensable (Guisnet et Naccache 2004).

Mais dans la réalité, ces réacteurs à lit fixe, comportent beaucoup de limitations (Stankiewicz 2001, Moulijn et coll. 2004, Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Lojewska et coll. 2005b, Cybulski et Moulijn 2006, Mills et coll. 2007, Nikoljzen 2007, Kolodziej et Lojewska 2007, Madhvanand et Kiwi-Minsker 2009) :

- pertes de charges très élevées,
- transferts thermiques et de matière limités,
- mauvaise distribution du fluide dans le lit catalytique,
- formation de points chauds,
- possibilité d'emballement thermique des réactions catalytiques,
- faible surface spécifique de catalyseur,
- ne permettent pas de réduire la taille des particules catalytiques pour augmenter la surface spécifique (à cause des pertes de charge) (Lojewska et coll. 2005b),
- ne conviennent qu'aux procédés qui produisent peu ou pas de poussières (Moulijn et coll. 2004).

Les réacteurs de type monolithiques en particulier en céramique sont également largement utilisés pour l'oxydation des COV, notamment en raison de leur grande résistance à la corrosion

(Papaefthimiou et coll. 1999, Williams 2001, Moulijn et coll. 2004, Lojewska et coll. 2005b, Kolodziej et Lojewska 2007). Ils ont offert au domaine de la catalyse hétérogène, une vraie alternative aux problèmes rencontrés dans les réacteurs catalytiques à lit fixe conventionnels car ils ne possèdent pas leurs inconvénients (Stankiewicz 2001, Moulijn et coll. 2004, Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Lojewska et coll. 2005b, Kolodziej et Lojewska 2007, Nikoljsen 2007).

En effet, les procédés en catalyse hétérogène, peuvent être intensifiés par l'utilisation d'un réacteur monolithique en céramique ou en métal et plusieurs études ont montré que les limitations des réacteurs à lits fixes pouvaient être évitées en utilisant des réacteurs monolithiques (Stankiewicz 2001, Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Moulijn et coll. 2004).

Ces réacteurs structurés sont constitués de petits canaux parallèles où le catalyseur est déposé sur les parois et sont considérés par Moulijn et coll. 2004 comme le succès majeur de ces dernières décennies en génie de la réaction catalytique, en particulier dans le domaine du traitement des gaz d'échappement des automobiles.

Les principaux avantages des réacteurs monolithiques peuvent être résumés comme suit :

- faibles pertes de charges engendrées dans les canaux, pouvant être deux fois plus faibles que celles engendrées dans les réacteurs à lit fixe,
- surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) 1.5 à 4 fois plus élevée que dans un réacteur avec des particules catalytiques, pouvant atteindre  $4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Williams 2001),
- excellente résistance thermique et mécanique (Kolodziej et Lojewska 2005),
- efficacité catalytique très élevée, pratiquement 100 %, grâce aux courtes distances de diffusion dans la fine couche catalytique enduite (Stankiewicz 2001, Stankiewicz et Drinkenburg 2004),
- résistance aux poussières (Moulijn et coll. 2004),
- diminution potentielle des temps des réactions chimiques (c'est le cas de tous les réacteurs structurés) (Stankiewicz et Drinkenburg 2004).

Malgré tous les avantages énumérés, les réacteurs monolithiques possèdent leurs propres limitations telles qu'une inertie thermique importante car ils sont souvent conçus en céramique et possèdent des transferts de matière et de chaleur faibles entre la surface et le fluide (Moulijn et coll. 2004, Lojewska et coll. 2005b). Ceci peut conduire à des dysfonctionnements importants en particulier pour l'oxydation des COV, qui est une réaction extrêmement rapide, fortement exothermique et connue pour procéder en régime diffusionnel (en présence de fortes limitations par le transfert de matière) (Sinha et Shankar 1993, Lojewska et coll. 2005b). L'utilisation de réacteurs monolithiques en métal, à base d'aluminium par exemple, présente plusieurs avantages tels qu'une conductivité thermique élevée, un prix de fabrication faible ainsi qu'une facilité d'usinage en différentes formes et structures

(Sungkono et coll. 1997), mais elle ne résout pas les problèmes du transfert de matière qui semble être un facteur très limitant dans l'oxydation catalytiques des COV.

Il y a donc un intérêt certain à développer un système pouvant à la fois intensifier les transferts de chaleur et de matière tout en évitant la corrosion par exemple, comme des réacteurs microstructurés à base de silicium. Les microréacteurs en silicium seraient des réacteurs très bien adaptés aux études des réactions catalytiques en phase gazeuse. Tiggelaar (2004) a démontré au cours de ses travaux de thèse la faisabilité de microréacteurs en silicium pour une réaction rapide et fortement exothermique comme l'oxydation partielle du méthane.

## ***1.7 Conclusion***

Lorsque les industriels ont dépassé l'étape du choix du procédé de traitement ou de dégradation des COV, les contraintes environnementales mises en place par les autorités concernées, les obligent à respecter les restrictions liées aux émissions des COV. Les industriels disposent de la solution du Schéma de Maitrise des Emissions (SME), mais ils ont également comme possibilité ou obligation de mettre en œuvre des équipements et/ou procédés qui permettent de réduire les émissions des COV à la source (Mhiri 2009). Une étude de faisabilité d'élimination ou de réduction des COV à la source est obligatoire pour les COV comportant les risques R45, R46, R49, R60, R61 (R45: peut provoquer le cancer, R46: peut provoquer des altérations génétiques héréditaires, R49: peut provoquer le cancer par inhalation, R60: peut altérer la fertilité, R61: risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant (Source: ADEME)). Cette approche est possible soit par changement de technologie, soit par changement de procédé et/ou de solvant.

Ces équipements peuvent consister en des systèmes embarqués de taille modeste comme les microréacteurs, pour traiter in situ l'air pollué avec une captation optimale des effluents à traiter (à partir des machines d'ateliers par exemple). Cette solution est particulièrement intéressante pour les milieux confinés où on est obligé de ventiler et de canaliser l'effluent afin de limiter les concentrations des COV dans l'air ambiant pour protéger la santé des opérateurs et par conséquent d'augmenter les débits d'air à traiter, ce qui conduit à des coûts de fonctionnement énergétiques plus importants et à de plus forts investissements à cause du dimensionnement du système de collecte et de traitement des effluents (Le Cloirec 2004). A titre indicatif, investir pour optimiser 1 m<sup>3</sup>/h d'air dans le procédé coûte moitié moins cher que d'investir dans le traitement de ce même débit d'air (Soltys 1998). Il est important de noter qu'aucun système n'est universel et que chacun d'eux présente des applications optimales en fonction des contraintes appliquées, aussi, il convient de proposer des technologies spécifiques innovantes plus en adéquation avec les problèmes à régler (Subrenat et Le Cloirec 2004).



**Chapitre II : Microréacteurs (Généralités, caractéristiques et applications)**

<b>II.1</b>	Introduction en intensification et sécurité des procédés.....	69
<b>II.2</b>	Intensification des procédés par miniaturisation .....	70
<b>II.3</b>	Microréacteurs.....	71
<b>II.3.1</b>	Généralités .....	71
<b>II.3.2</b>	Avantages des microréacteurs.....	73
<b>II.3.3</b>	Conception des microréacteurs .....	77
<b>II.3.3.1</b>	Matériaux de conception .....	77
<b>II.3.3.2</b>	Choix de la méthode de fabrication.....	77
<b>II.3.3.3</b>	Techniques de fabrication.....	78
<b>II.3.3.4</b>	Techniques de dépôt catalytique.....	80
<b>II.4</b>	Microréacteurs en phase gazeuse .....	81
<b>II.4.1</b>	Réacteurs microstructurés (MSR : MicroStructred Reactors) .....	82
<b>II.4.2</b>	Intensification des procédés catalytiques dans les réacteurs microstructurés à canaux parallèles .....	83
<b>II.4.3</b>	Ecoulement des fluides et distribution des temps de séjour en microcanaux .....	84
<b>II.4.4</b>	Comparaison des microréacteurs avec les réacteurs à lit fixe conventionnels dans les procédés catalytiques en phase gazeuse .....	85
<b>II.5</b>	Etat de l'art en microréacteurs (application dans les procédés catalytiques en phase gazeuse).....	86
<b>II.6</b>	Microréacteurs appliqués au traitement des COV.....	93
<b>II.6.1</b>	Couplage oxydation catalytique/Adsorption.....	93
<b>II.6.2</b>	Couplage d'absorption Gaz/Liquide avec Distillation.....	94
<b>II.6.3</b>	Photocatalyse de COV en phase liquide .....	96
<b>II.6.4</b>	Oxydation catalytique des COV en microréacteurs .....	96
<b>II.7</b>	Conclusion.....	103

## ***Chapitre II***

# ***Microréacteurs : Généralités, caractéristiques et applications***

### ***II.1 Introduction en intensification et sécurité des procédés***

L'intensification et la sécurité des procédés sont des volets importants dans tous les secteurs d'applications industrielles, de la production pharmaceutique à la raffinerie du pétrole en passant par l'environnement (Moulijn et coll. 2008). Leur intérêt grandit depuis plusieurs années notamment en raison des nouvelles contraintes environnementales et de productivité, dans un contexte économique de plus en plus difficile. L'intensification des procédés (Process Intensification), actuellement en plein développement, est définie comme une stratégie consistant à développer des techniques et des appareils nouveaux qui, comparativement à ceux communément utilisés, apportent une amélioration considérable dans les procédés chimiques ou biologiques. (Stankiewicz 2001, Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Moulijn et coll. 2008). Elle est généralement considérée comme l'art de réduire la taille des installations chimiques en optimisant la sécurité, le coût énergétique et la productivité du procédé (Abbana Bennani 2008).

Le volet de la sécurité des procédés est une part inséparable dans le fonctionnement d'une installation de production et dans le développement des procédés chimiques et l'intensification des procédés constitue une stratégie importante dans le développement et la conception de procédés chimiques et d'unités de productions plus sûrs. L'intensification tend à améliorer spécifiquement la sécurité intrinsèque de ces procédés (Benaïssa 2006), en réduisant la taille des installations, le nombre de matériels dangereux et/ou la quantité d'énergie mise en jeu. La conséquence potentielle d'une défaillance dans le contrôle de ces matériels dangereux ou de l'énergie serait donc réduite. En effet, au lieu d'opter pour le rajout de dispositifs de sécurité, la sécurité d'une installation chimique serait basée

sur la réduction de l'ampleur d'un éventuel dégât. D'autant plus, que pour une installation qui comporterait un grand nombre de matériels dangereux ou une grande quantité d'énergie, les conséquences de la défaillance des dispositifs de sécurité rajoutés peuvent être très importantes (Stankiewicz et Moulijn 2003).

Une installation de taille réduite est donc plus sûre parce qu'on aurait réduit son propre potentiel à provoquer des dommages et un éventuel accident ne causerait pas de dangers significatifs pour la population et l'environnement (Mills et coll. 2007, Kralisch et Kreisel 2007, Becht et coll. 2009). Ceci découle des faibles quantités de produits toxiques ou dangereux pouvant être libérés en cas de fuite ou de rupture de fonctionnement des dispositifs de sécurité et de la faible énergie potentielle contenue dans l'installation.

L'intensification des procédés s'effectue suivant deux stratégies :

- Par la méthodologie, en combinant par exemple plusieurs opérations unitaires dans une seule installation multifonctionnelle comme les séparations réactives, ou en utilisant de nouvelles sources d'énergies telles que les ultrasons, l'énergie solaire, le plasma... L'utilisation des fluides supercritiques fait également partie de l'intensification des procédés.
- Par la création d'équipements nouveaux avec des dispositifs intensifiant les mélanges dans le but d'améliorer les transferts de chaleur, de matière et de quantité de mouvement. Ces équipements peuvent être des systèmes non réactifs comme les mélangeurs statiques ou des systèmes réactifs tels que les réacteurs échangeurs comme l'Open Plate Reactor d'Alpha Laval (Prat et coll. 2005), les réacteurs monolithiques ou les microréacteurs (Stankiewicz et Drinkenburg 2004).

## ***II.2 Intensification des procédés par miniaturisation***

La miniaturisation des systèmes est une des voies importantes dans l'intensification des procédés (Kralisch et Kreisel 2007, Di miceli Raimondi 2008, Becht 2009), principalement grâce aux ratios surface/volume (S/V) des systèmes miniaturisés beaucoup plus élevés que ceux des systèmes conventionnels (Tableau II.1), permettant ainsi d'intensifier considérablement les transferts de chaleur, de matière et/ou de quantité de mouvement (Ehrfeld 2004, Moulijn et coll. 2008).

Cette miniaturisation des procédés peut être effectuée à petite ou à micro-échelle, avec des longueurs caractéristiques allant du millimètre au centimètre pour la petite échelle, et de 10 à quelques centaines de microns ( $\mu\text{m}$ ) pour la micro échelle. La miniaturisation par microstructuration possède, par la

simple réduction des dimensions caractéristiques, un fort potentiel d'intensification globale des procédés sans la modification des lois de transferts (Commenge et coll. 2004) et les appareils utilisés sont appelés microsystèmes, microprocédés ou microtechnologies, dont les microréacteurs constituent un bon exemple (Carvalho et coll. 2009).

Ces microprocédés possèdent le potentiel de présenter plusieurs avantages pour les synthèses chimiques, les études cinétiques et le développement des procédés chimiques. Ces avantages dus à l'amélioration des transferts thermiques et de matière ont été démontrés dans toutes les phases : gazeuse, liquide ainsi que dans les systèmes multiphasiques (Jensen 2001). La réduction de la taille des équipements et l'intégration de multiples fonctions conduisent à des structures avec des capacités qui dépassent celles des systèmes macroscopiques conventionnels (Ehrfeld et coll. 2000, Jensen 2001). Commenge et coll. (2004) et Becht et coll. (2009) ont montré comment l'utilisation des procédés microstructurés pouvait aboutir à une intensification des procédés en améliorant les performances des systèmes réactionnels. Ceci serait particulièrement intéressant et vrai pour les réactions limitées par la diffusion et fortement exothermiques tels que les oxydations. Becht et coll. (2009) ont fait une évaluation économique du procédé d'oxydation partielle de l'o-xylène en anhydride phtalique en comparant un réacteur microstructuré à paroi catalytique avec un réacteur conventionnel multitubulaire et ils ont obtenu une amélioration des taux de conversion avec une diminution des coûts de production pour le réacteur microstructuré.

Concernant la sécurité des procédés potentiellement dangereux, elle a constitué un facteur essentiel dans l'initiation et le développement de prototype de microsystèmes dans des applications industrielles récentes, permettant de produire des composés instables et dangereux à la demande, en éliminant ou en réduisant la nécessité de stockage et de transport (Quiram et coll. 2007).

Kralisch et Kreisel (2007), soulignent le potentiel considérable des microprocédés dans la réduction de l'impact des procédés chimiques sur l'environnement. En effet, les ratios S/V très élevés des microsystèmes diminuent nécessairement l'apport d'énergie pour le chauffage ou le refroidissement des fluides, ce qui contribue favorablement au bénéfice écologique par réduction de la consommation d'énergie.

## ***II.3 Microréacteurs***

### ***II.3.1 Généralités***

Le terme "microréacteur" signifiait traditionnellement un petit réacteur tubulaire pour tester les performances des catalyseurs, mais avec l'avènement des microtechnologies (ou des technologies de

microfabrication), le préfixe " micro" désigne souvent des systèmes chimiques fabriqués avec des techniques développées pour les circuits électroniques (Jensen 2001). Grâce au développement de cette microélectronique ou des systèmes MEMS (MicroElectroMécaniques), la microstructuration est devenue un outil incontournable dans plusieurs domaines et la mise en œuvre des microréacteurs en est un bon exemple (Carvalho et coll. 2009).

Les microréacteurs, comme leur nom l'indique, désignent des systèmes dont les dimensions sont typiquement dans la gamme du micromètre avec des capacités volumiques de quelques microlitres. Cette notion de petits volumes existe depuis au moins quelques dizaines d'années et a soulevé un intérêt considérable depuis. La possibilité de réduire les dimensions des systèmes avec de petits volumes réactionnels devait permettre leur application dans des procédés de hautes températures et de fortes concentrations avec plus de facilité de contrôle des conditions opératoires (chimiques et thermiques) que dans les systèmes macroscopiques conventionnels. Ce qui devait également permettre d'étudier et d'atteindre des régimes de fonctionnement infaisables dans les systèmes conventionnels avec des performances améliorées (Gokhale et coll. 2005) et par conséquent apporter plusieurs progrès dans le domaine de la production chimique (Ehrfeld et coll. 2000, Jensen 2001).

Depuis plusieurs années les microsystèmes non réactifs ont vu un intérêt grandissant dans les procédés non chimiques tels que les échangeurs de chaleur, les mélangeurs... Le potentiel des microsystèmes comme microréacteurs semble également se confirmer et leur intérêt s'est étendu dans plusieurs applications industrielles allant des réactions de catalyse hétérogène, de l'environnement, des réactions à hautes températures en phase gazeuse jusqu'aux réactions fortement exothermiques même en phase liquide (Löwe et Ehrfeld 1999, Tonkovich et coll. 2004, Krischneck et Tekautz 2007, Krischneck 2009, Becht 2009). Cependant ces microréacteurs n'ont toujours pas offert tout leur potentiel industriel (Gokhale et coll. 2005, Hessel et Löwe, 2003a, 2003b).

Les microréacteurs sont généralement des dispositifs structurés de canaux de dimensions caractéristiques de l'ordre du micromètre, ils peuvent être composés de plaques microstructurées permettant la distribution du fluide ou du mélange réactionnel dans les microcanaux. Ces plaques peuvent intégrer plusieurs fonctions allant du mélange et la réaction catalytique, à l'échange de chaleur et/ou à la séparation, et l'intégration de toutes ces fonctions dans un seul appareil est un des principaux avantages de ces microréacteurs (Stankiewicz et Drinkenburg 2004). Chaque plaque peut être constituée de microcanaux parallèles avec une largeur de l'ordre de 50 à 500  $\mu\text{m}$  et un rapport largeur/longueur allant de 1 à 100 (Löwe et Ehrfeld 1999, Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Walter et coll. 2005, Moulijn et coll. 2008).

Kiwi-Minsker et Renken (2005) ont souligné dans leur Review que les ratios surface/volume des microréacteurs sont très élevés, variant de 10000 à 50000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, alors que la surface spécifique d'une cuve classique de production est généralement aux alentours de 100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> et n'excède que rarement 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Le tableau II.1 résume et compare les ratios surface/volume de plusieurs dispositifs intensifiés par rapport à la cuve agitée traditionnelle. Nous y observons également le potentiel des coefficients d'échange de chaleur des microéchangeurs qui sont incomparables avec ceux des autres dispositifs. (Schubert et coll. 2001, Brandner et coll. 2006, Ferrouillat et coll. 2006)

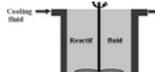
Technologies	Microéchangeur	Echangeur compact multifonctionnel	Réacteur tubulaire	Réacteur batch avec chauffage externe	Réacteur batch à double enveloppe	
						
	Schubert et coll. (2001)	Brandner et coll. (2006)	Ferrouillat et coll. (2006)			
Aire spécifique S/V (m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	10000	30000	400	400	10	2,5
Coefficient d'échange (W·m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	25000	56000	3500	500	1000	400
Coefficient d'échange x S/V (kW·m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	250000	1210000	1400	200	10	1

Tableau II.1: Aires spécifiques et coefficients d'échange de chaleurs de certains dispositifs intensifiés (Schubert et coll. 2001, Brandner et coll. 2006, Ferrouillat et coll. 2006)

### II.3.2 Avantages des microréacteurs

Les dimensions micrométriques ainsi que les ratios S/V très élevés des microréacteurs procurent à ces dispositifs, différentes caractéristiques très intéressantes en atteignant des temps de séjour inaccessibles auparavant, et offrent de nouvelles possibilités et perspectives dans le domaine des procédés chimiques. Selon Watts et Haswell (2005), les microréacteurs possèdent le potentiel de

révolutionner un domaine tel que les synthèses chimiques. Ces dimensions micrométriques leur confèrent de très bonnes propriétés de transfert de matière et de chaleur ainsi qu'un mélange des fluides très efficace (Ehrfeld 2004, Commenge et coll. 2005, Sarrazin et coll. 2007, Mills et coll. 2007, Di Miceli Raimondi 2008, Kiwi-Minsker et Renken 2009). La figure II.1 illustre les performances de transfert de chaleur et de matière de différents dispositifs intensifiés, et on visualise clairement la bonne position des microréacteurs ainsi que leur excellent rapport transfert de chaleur/ transfert de matière par rapport aux autres dispositifs.

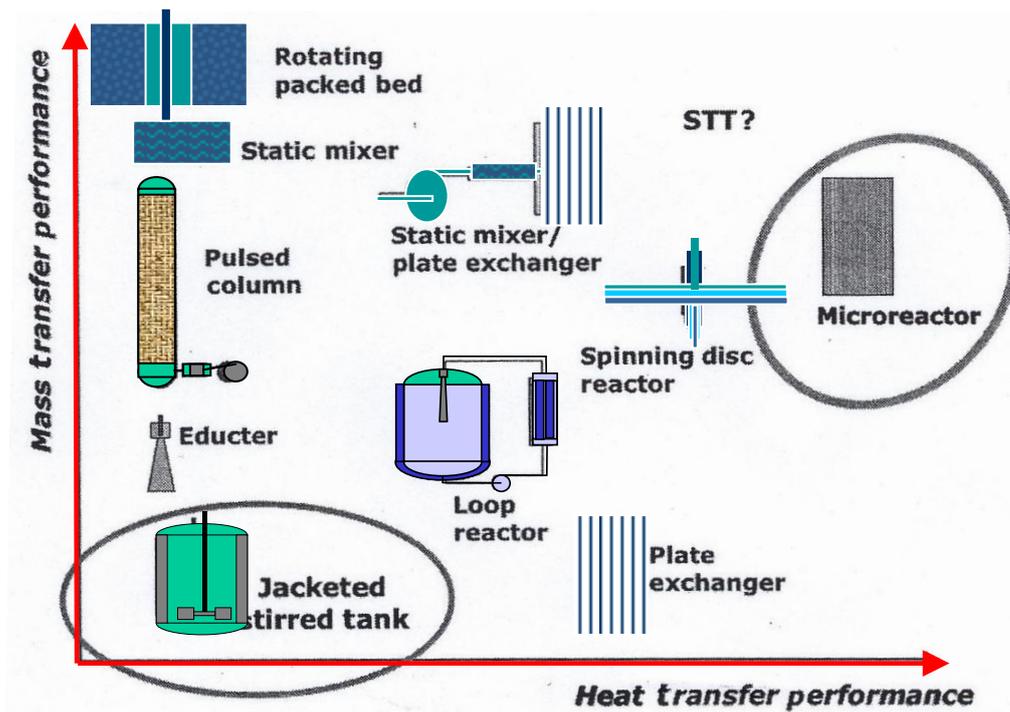


Figure II.1: Performances thermiques et de matière de différents types de réacteurs  
Fleet (2005) BRITEST (Jenck 2009)

Les grandes capacités en transfert de chaleur des microréacteurs permettent un contrôle rapide et efficace de l'apport ou de l'évacuation de la chaleur mise en jeu dans les procédés ainsi qu'un contrôle précis de la température facilitant les procédés isothermes (Rebrov et coll. 2001, Wolfrath 2001, Commenge 2004, Halder 2007). Ceci permet d'augmenter la sélectivité et de prévenir ou de limiter la formation des points chauds évitant ainsi un éventuel emballement thermique, en particulier pour les réactions fortement exothermiques (Nikoljsen 2007). La conductivité thermique du matériau de fabrication du microréacteur ainsi que sa géométrie, sont cependant des paramètres cruciaux pour permettre d'approcher ces conditions isothermes (Rebrov et coll. 2001, Stankiewicz et Drinkenburg 2004).

En termes de procédés chimiques, les microréacteurs permettent la réduction du temps nécessaire à atteindre une conversion chimique totale (Stankiewicz et Drinkenburg 2004), en augmentant les

vitesses de réactions (Halder et coll. 2007) et en réduisant ou en éliminant les limitations par le transfert de matière (Rebrov et coll. 2001, Ge et coll. 2005). Les temps de séjour courts et les bons contrôles thermiques des microréacteurs, réduisent la quantité de produits de dégradation et améliorent la sélectivité et les taux de conversions permettant d'avoir des produits de très grande pureté et de haute valeur ajoutée (Wolfrath 2001, Hessel and Löwe 2003b, Commenge et coll. 2004, Watts et Haswell 2005, Ge et coll. 2005, Halder et coll. 2007, Kralisch et Kreisel 2007, Becht et coll. 2009, Krischneck 2009).

Un tableau comparant les temps de réaction et les taux de conversion de quelques réactions mises en œuvre dans un microréacteur par rapport à ceux d'un réacteur batch est présenté ci-dessous. On peut constater que les taux de conversions sont meilleurs dans les microréacteurs avec des temps de réaction extrêmement courts par rapport à ceux du réacteur batch (Krischneck 2009).

<i>Réaction</i>	<i>Microréacteur</i>		<i>Réacteur Batch</i>	
	<i>Temps de réaction</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Temps de réaction</i>	<i>Conversion (%)</i>
Suzuki coupling	6 s	68	8 h	60
Kumada-Corriu	10 min	60	25 h	70
Michael addition	20 min	100	24 h	89

Tableau **II.2**: Comparaison de différents temps de réaction et de conversion chimique (selon Penneman et coll. 2004 cité par Krischneck 2009)

Tout ceci offre indéniablement aux microréacteurs des avantages certains dans le domaine des procédés catalytiques. De plus, les dimensions caractéristiques des microcanaux permettent une diminution sensible de la distance entre la zone catalytique et la phase fluide, favorisant une proximité entre le réactif et la surface catalytique (Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Carvalho et coll. 2009). Ceci peut justifier que les échanges massiques et thermiques soient beaucoup plus efficaces que dans les réacteurs conventionnels.

Concernant la sécurité des procédés, les faibles volumes ou quantités de mélange réactionnel mis en jeu dans les microréacteurs et le niveau de contrôle des flux et des conditions opératoires (température et pression), permettent une manipulation plus sûre de produits dangereux, inflammables ou éventuellement explosifs, chose très difficile et même impossible dans les réacteurs conventionnels (Ehrfeld 2004, Stankiewicz et Drinkenburg 2004, Mills et coll. 2007). De plus, les grandes capacités de transfert de chaleur et de matière permettent la mise en œuvre de réactions chimiques dans des conditions de température et de pression beaucoup plus intensives que dans les systèmes conventionnels avec des taux de conversions plus importants. Des réactions chimiques impossibles à

mettre en œuvre dans les réacteurs conventionnels telles que la fluoration directe des composés aromatiques peuvent même être mises en œuvre de manière sûre en microréacteurs (Chambers et Spink 1999, Obein 2006). L'utilisation des microréacteurs permet également l'application de nouveaux régimes de fonctionnement non applicables à l'échelle macroscopique, proches ou dans les limites d'explosivité des réactifs, avec des vitesses spatiales et des concentrations en réactifs élevées (Löwe et Ehrfeld 1999, Ge et coll. 2005). Par conséquent, les microréacteurs possèdent la caractéristique de sécurité intrinsèque, car même en cas de problème avec le microréacteur (accident ou fuite), les faibles quantités des produits chimiques libérées peuvent être facilement contenues (Jensen 2001, Mills et coll. 2007).

En termes de conception de procédés, les microréacteurs offrent une bonne adaptabilité par duplication de petites unités (Numbering-up) tant que, les conditions opératoires peuvent être bien contrôlées et maintenues stables dans une large gamme (Ge et coll. 2005). Les microréacteurs pourraient, par conséquent, permettre la conception d'un procédé catalytique approprié quels que soient l'échelle et l'effluent considérés.

Les avantages des microréacteurs qui découlent de leurs microdimensions, sont encore nombreux, certains de ces avantages rencontrés dans la littérature sont cités ci-après :

- Les microréacteurs contribuent favorablement à l'écologie par réduction de la consommation d'énergie, grâce à la diminution de l'apport ou l'évacuation de chaleur nécessaire pour les fluides ou les mélanges réactionnels (Kralisch et Kreisel 2007)
- La minimisation du risque de transport et de stockage de produits toxiques et/ou explosifs en faisant de la production sur site et selon la demande
- La duplication (Numbering up) des microréacteurs permet une amélioration effective du rapport de la production chimique/coût (Löwe et Ehrfeld 1999)
- Les microréacteurs possèdent le potentiel de réduire le temps de développement des procédés industriels (temps d'extrapolation, time to Scale-up) (Löwe et Ehrfeld 1999)
- La caractérisation des phénomènes à l'échelle micrométrique permet la compréhension des mécanismes physico-chimiques (Di Miceli Raimondi 2008)
- Les microréacteurs rendent possible la détermination des lois de cinétique intrinsèque grâce à la conduite isotherme des réactions et à l'élimination de la limitation par le transfert de matière (Rebrov et coll. 2001 et Stankiewicz et Drinkenburg 2004)

- Les microtechnologies offrent la possibilité d'être utilisées comme "laboratoire sur puce" en permettant l'acquisition rapide de données chimiques ou physico-chimiques (Pennemann et coll. 2004, Sarrazin 2006, Di Miceli Raimondi 2008).
- Les temps de séjour courts et la faible inertie thermique des microréacteurs permettent une variation rapide des conditions expérimentales permettant la mise en œuvre de réactions en fonctionnement oscillant (variation cyclique rapide des conditions opératoires) (Rouge 2001, Luther 2008).

### ***II.3.3 Conception des microréacteurs***

#### ***II.3.3.1 Matériaux de conception***

La large gamme des conditions de fonctionnement des microréacteurs (température, pression et concentration (corrosion)), ont nécessité l'utilisation de matériaux de hautes performances tels que les aciers inoxydables austénitiques, le cuivre, l'aluminium, le titane, le silicium ainsi que des alliages métalliques spéciaux et des polymères. Ces matériaux permettent d'atteindre des conditions extrêmes de température allant des températures cryogéniques aux températures  $> 1000$  °C et des pressions très élevées de 500 bar (Gokhale et coll. 2005). D'autres matériaux peuvent également être utilisés pour la fabrication des microréacteurs tels que les zéolithes, les nanotubes de carbone, le quartz et les capillaires en silice principalement recouverts de métaux ou d'oxydes (Carvalho et coll. 2009).

#### ***II.3.3.2 Choix de la méthode de fabrication***

Dans le domaine du développement des procédés chimiques, les efforts qui sont à fournir résident principalement dans la perspective de mettre au point ou de concevoir le type de réacteur chimique qui correspond aux échelles de longueur et de temps des phénomènes requis lors de la réaction chimique (Gokhale et coll. 2005). Dans le domaine des microprocédés, les efforts qui sont effectués concernent non seulement la conception des microréacteurs (design) mais ils concernent également les matériaux de conception et leurs méthodes de fabrication (Carvalho et coll. 2009). Le choix des méthodes de fabrication des microréacteurs en général, et des méthodes de gravures et de dépôts catalytiques dans les microcanaux en particulier, est d'une importance capitale.

En effet, dans les réacteurs catalytiques microstructurés à multiples canaux, le débit total de l'effluent ainsi que la quantité totale du catalyseur (la matière active), doivent se partager en théorie de façon parfaitement équitable entre les microcanaux, afin d'assurer un temps de séjour et une masse de catalyseur par rapport au volume réactif identiques. Ceci veut simplement dire que le volume du réactif dans chaque microcanal doit être en contact avec la même quantité de catalyseur pendant le

même temps. Pour que cette condition soit vérifiée, il faut que tous les microcanaux possèdent les mêmes dimensions caractéristiques et la même épaisseur de la couche catalytique pour que la perte de charge  $\gamma$  soit identique en évitant ainsi les passages préférentiels des fluides (courts-circuits). Mais en réalité, il existe dans les microréacteurs à canaux multiples des maldistributions des fluides (Delsman et coll. 2005, Kiwi-Minsker et Renken 2009), qui peuvent non seulement être causées par un problème dans le système de distribution des fluides mais également par une légère variation des dimensions caractéristiques des microcanaux (largeur, profondeur, ou diamètre).

Cette variation peut se produire lors de la gravure des microcanaux et/ou du dépôt catalytique sur les parois. Ce qui induit que les pertes de charges engendrées dans chaque microcanal à paroi catalytique sont différentes et que l'effluent gazeux passera préférentiellement par les canaux avec les plus faibles pertes de charge. L'analogie des microcanaux parallèles à un circuit électrique avec des résistances en parallèle où le courant électrique passerait évidemment dans les branches avec les plus faibles résistances, permet une meilleure compréhension du phénomène (Reuse 2003). Cette faible perte de charge qui induit le passage préférentiel du fluide peut être due à une quantité de catalyseur plus faible (Reuse 2003) et/ou à des dimensions caractéristiques plus grandes (volume du réactif plus grand) par rapports aux autres microcanaux, ce qui peut être doublement gênant. Pour éviter que les pertes de charge, dues à l'épaisseur et à la porosité de la couche catalytique, varient et soient importantes, l'idéal serait l'obtention d'une couche catalytique fine et homogène sur la totalité des parois, mais ceci est difficile à réaliser techniquement (Reuse 2003).

Ces maldistributions des fluides peuvent affecter les performances des réacteurs microstructurés à canaux multiples (Delsman et coll. 2005), qui semblent être les réacteurs catalytiques les plus adaptés pour les objectifs de production. Par conséquent, les méthodes de fabrication des microcanaux et de dépôt catalytique qui possèderaient le potentiel de reproduire des structures, des dimensions et des couches catalytiques très précises, comporteraient un avantage certain pour les réacteurs catalytiques microstructurés à canaux parallèles et constitueraient le choix le plus judicieux pour ce type d'applications.

### ***II.3.3.3 Techniques de fabrication***

Les techniques de microfabrication sont de plus en plus utilisées dans différents domaines de la chimie afin de réaliser des structures qui possèderaient des capacités qui dépasseraient celles des systèmes macroscopiques. Plusieurs technologies permettent la conception de nouveaux designs (modèles) de microréacteurs et de composants de microsystème pouvant être assemblés dans un système qui fonctionne. Les progrès effectués dans les techniques MEMS et nanotechnologies NEMS ont permis le

développement des géométries 3D plus complexes et sophistiquées et des composants à des échelles de longueur plus faibles avec une résolution spatiale améliorée (Mills et coll. 2007).

Les principales techniques de microfabrication (ou fabrication des microstructures) qui sont utilisées sont présentées ci-après :

- *Techniques LIGA*

Ce procédé dont l'acronyme vient de « Lithographie, Galvanoformung und Abformung », se déroule principalement selon les étapes suivantes (Aubert 1999, Herfeld et coll. 2000, Reuse 2003) :

1. Création d'une structure micrométrique par lithographie sur un film photorésistant
2. Elimination des parties exposées (révélation de la structure tridimensionnelle (moule))
3. Formation d'une image par déposition électrochimique
4. Production éventuelle de plusieurs unités identiques par injection ou estampillage

Ce procédé permet de microstructurer différents matériaux tels que les métaux et alliages, les céramiques et les polymères, un exemple d'une structure obtenue par cette technique est illustré sur la figure suivante.

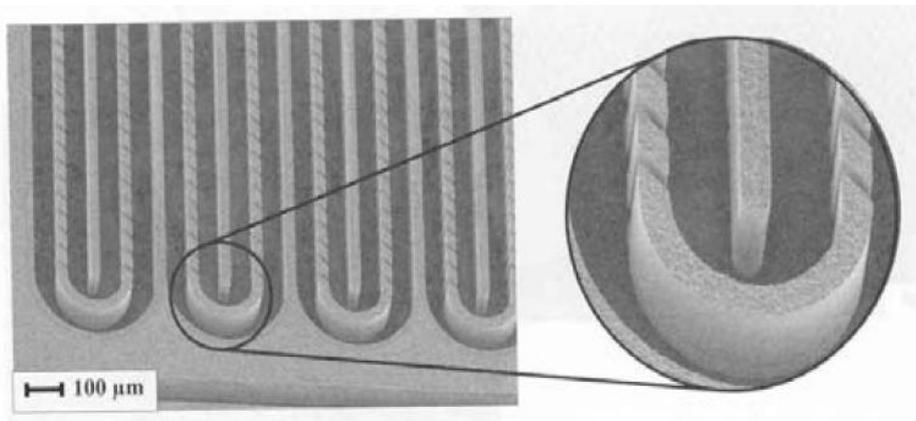


Figure II.2: Exemple de structure obtenue par une technique LIGA

- *Procédés de gravure sèche et humide (dry et wet etching process)*

Cette méthode basée sur le principe de gravure du silicium, contrairement à la méthode LIGA où la structure est construite sur le substrat, se fait par une étape de photolithographie commune suivie par une étape de gravure par voie humide qui se fait via une gravure chimique où alors par voie sèche qui se fait via une gravure ionique (Aubert 1999). La figure II.3 illustre un exemple de structure obtenue par une méthode de gravure profonde du silicium.

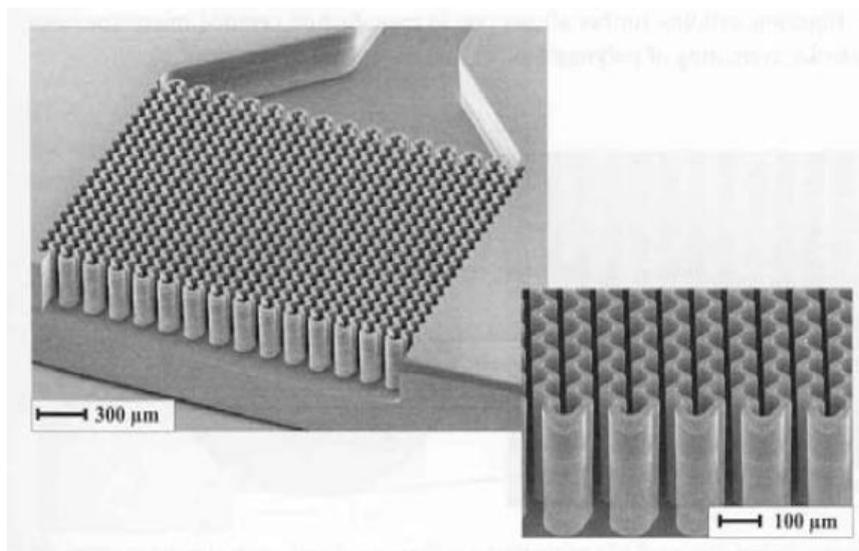


Figure II.3: Exemple de structure obtenue par gravure profonde du silicium

La méthode utilisée dans la fabrication des plaques microstructurées étudiées dans ces travaux est une gravure réactive sèche (ionique) pas plasma DRIE (Deep Ion Reactive Etching), cette méthode est détaillée dans la partie « Description et validation du dispositif expérimental ». Cette technique est fine et permet de créer des structures très complexes, avec de forts rapports de forme, avec une grande précision (Aubert 1999, Reuse 2003, Luther 2008). Ce qui pourrait représenter un intérêt non négligeable dans l'application étudiée.

- *Micro usinage mécanique (Micromachining)*

Cette technique était utilisée pour des microstructures simples comme des canaux rectilignes de 100 et 200 µm de profondeur et de largeur respectivement pour une épaisseur de plaque d'environ 200 µm (Reuse 2003), mais les progrès qui ont été réalisés dans cette technique permettent de concevoir des structures plus complexes sans restriction concernant les matériaux. Les structures 3D restent cependant difficiles à concevoir avec cette technique (Luther 2008).

#### ***II.3.3.4 Techniques de dépôt catalytique***

Malgré les avantages certains qu'offrent l'utilisation des microréacteurs (réacteurs microstructurés) dans les procédés catalytiques, l'introduction du catalyseur solide dans les microréacteurs demeure néanmoins une grande difficulté (Wolfrath 2001, Reuse 2003, Kiwi-Minsker et Renken 2005). Cette introduction de la matière active (catalyseur) peut être effectuée soit avant l'assemblage du microréacteur, soit une fois le microréacteur assemblé, ce qui est plus difficile à réaliser. Le matériau du corps du microréacteur peut également dans certains cas constituer la matière active pour la réaction mise en œuvre (Reuse 2003).

Quelle que soit la manière de procéder, il a toujours été nécessaire de précéder l'étape du dépôt du catalyseur qui peut s'effectuer par imprégnation par exemple, par une étape de formation d'une couche poreuse d'oxyde qui constituera le support du catalyseur. Cette couche support a pour objectif principal d'augmenter la surface spécifique de la phase active, et elle pourrait également améliorer l'adhérence du catalyseur dans le réacteur. Les principaux procédés utilisés dans la formation de cette couche poreuse sont l'oxydation anodique dans le cas des réacteurs en aluminium, les procédés Sol-Gel et la CVD (Chemical Vapor Deposition) (Reuse 2003, Luther 2008). Les épaisseurs des couches catalytiques varient généralement de 1 à 50 $\mu\text{m}$  (Krischneck 2009).

Dans les microréacteurs étudiés dans ces travaux, la méthode employée pour la formation de la phase active est très différente de ce qui a été cité. En effet, le platine n'est pas supporté sur une couche d'oxyde poreuse mais déposé sur une surface lisse non poreuse (chapitre III).

#### ***II.4 Microréacteurs en phase gazeuse***

Les microréacteurs en phase gazeuse sont généralement des réacteurs à parois catalytiques, avec des temps de séjour particulièrement courts de quelques millisecondes à quelques centaines de millisecondes, qui fonctionnent en régime laminaire et dont la distribution de temps de séjour influence énormément les taux de conversions et la sélectivité (Krischneck 2009). Ces microréacteurs utilisés en réactions catalytiques en phase gazeuse peuvent être classés en deux : les microréacteurs à lit fixe et les réacteurs microstructurés à canaux parallèles enduits de catalyseur. Les microréacteurs à lit fixe sont beaucoup moins utilisés que ces derniers, qui constituent les appareils les plus connus et plus utilisés de la famille des réacteurs microstructurés (Walter et coll. 2005, Krischneck 2009).

Kiwi-Minsker et Renken (2005) ont conclu, d'après leur état de l'art publié sur les applications des microréacteurs pour des réactions catalytiques notamment en phase gazeuse, que les microréacteurs à paroi catalytique semblent être les plus appropriés dans ce type d'application. En effet, les microréacteurs seraient particulièrement adaptés aux réactions rapides avec des effets thermiques importants car ils permettent des conditions très proches de l'isothermes même avec des concentrations de réactifs très élevées (Delsman et coll. 2005) et des réactions fortement endo ou exothermiques (Kolb et Hessel 2004, Moulijn et coll. 2008, Becht et coll. 2009), ce qui n'est pas possible dans les systèmes macroscopiques (Delsman et coll. 2005). Le transfert de chaleur élevé conduit également à une bonne utilisation du catalyseur durant les réactions fortement endo ou exothermiques, à la non formation de points chauds et il permet le chauffage et/ou le refroidissement rapide des mélanges réactifs (Nikoljsen 2007). De plus, l'usage des réacteurs microstructurés serait particulièrement adapté à la mise en œuvre des procédés physiques ou chimiques limités par les transferts dans les appareils conventionnels (Commenge et coll. 2004, Di Miceli Raimondi 2008).

Tout ceci met en évidence l'intérêt de l'application des réacteurs microstructurés à paroi catalytique dans un procédé fortement exothermique et opérant en régime diffusionnel comme l'oxydation catalytique des COV.

### ***II.4.1 Réacteurs microstructurés (MSR: MicroStructured Reactors)***

Les réacteurs catalytiques microstructurés peuvent être constitués soit de canaux parallèles, ou de structures particulières comme les fibres métalliques frittées (Yuranov et coll. 2005, Nikoljsen 2007) ou de catalyseur en forme de piliers enduits (Posted catalyst) (Roumanie et coll. 2005).

Les réacteurs microstructurés à canaux parallèles en céramique ou en métal, présentent comme les réacteurs monolithiques, l'avantage d'engendrer moins de pertes de charges que les lits catalytiques fixes et les mousses (Kolb et coll. 2008). Les réacteurs monolithiques sont, comme nous l'avons mentionné précédemment, très intéressants pour l'oxydation catalytique, mais les réacteurs microstructurés présentent, en plus des avantages des réacteurs monolithiques conventionnels, des ratios ou rapports S/V beaucoup plus élevés (Fichtner et coll. 2001), avec les avantages qui en découlent, cités précédemment.

<i>Cpsi</i>	<i>Diamètre équivalent des canaux (m)</i>	<i>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</i>	<i>Capacité Thermique (kJ/(km<sup>3</sup>))</i>
25	0.004191	651	640
50	0.002957	917	640
100	0.002159	1339	560
200	0.001529	1898	540
400	0.001168	2709	300
900	0.000796	4311	340

Tableau **II.3**: Paramètres typiques de réacteurs monolithiques en céramique (Williams 2001)

Le tableau **II.3** illustre des paramètres typiques de réacteurs monolithiques en céramique, notamment les surfaces spécifiques qui sont de loin beaucoup plus élevées pour les réacteurs microstructurés et dépassent aisément 50000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Par exemple, les réacteurs microstructurés étudiés dans ces travaux possèdent des rapports S/V qui varient de 14000 à 60000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Les réacteurs microstructurés à canaux parallèles, peuvent être des installations de tailles conséquentes tout en gardant leurs propriétés micrométriques, ce qui les rend plus adaptés à un objectif de production que les autres microsystèmes (Pennemann et coll. 2004).

## II.4.2 Intensification des procédés catalytiques dans les réacteurs microstructurés à canaux parallèles

Les temps caractéristiques des réactions chimiques ( $t_R$ ) sont définis par la cinétique intrinsèque, ce temps peut valoir des heures pour les réactions les plus lentes comme les réactions biologiques, ou quelques millisecondes pour les réactions d'oxydations en général. Dans les réacteurs chimiques, la cinétique chimique est influencée par les transferts de matière interne et externe ainsi que par le transfert de chaleur. Les temps caractéristiques des phénomènes physiques des transferts de chaleur et de matière dans les réacteurs conventionnels peuvent varier de 10 s à  $10^{-3}$  s (Figure II.4), ce qui permettrait à des réactions chimiques relativement lentes ( $t_R \gg 10$  s) d'être mises en œuvre dans ce type de réacteurs en régime chimique. Les taux de conversion qu'on peut atteindre en régime chimique dépendent du rapport du temps de séjour moyen  $\tau$  sur le temps caractéristique de la réaction  $t_R$ , ce

nombre s'appelle le nombre de Damköhler I  $Da_I : Da_I = \frac{\tau}{t_R}$ .

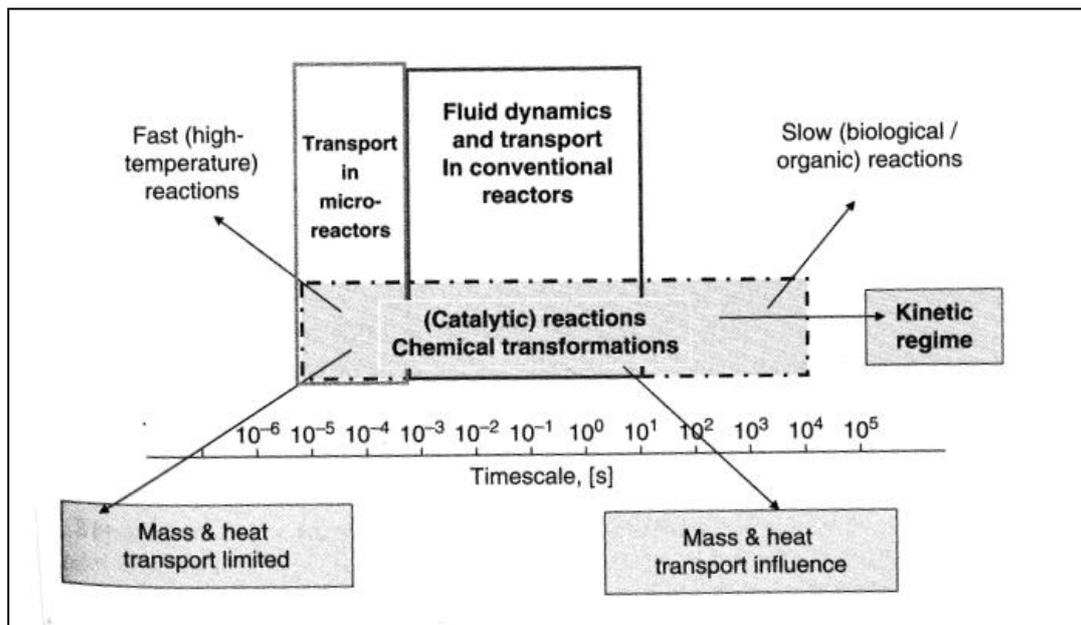


Figure II.4: Echelle de temps des processus physiques et chimiques dans les systèmes réactifs

Les réacteurs chimiques sont conçus et dimensionnés pour obtenir les produits et les taux de conversion souhaités et pour avoir des conversions chimiques de l'ordre de 90 %, le temps de séjour moyen  $\tau$  doit être très grand devant le temps caractéristique de la réaction  $t_R$  (Levenspiel 1999). Dans le cas des réactions chimiques rapides, le temps caractéristique de la réaction est du même ordre que les temps caractéristiques des phénomènes physiques de transfert. Ces phénomènes de transfert de chaleur et de matière contrôlent totalement les performances de ces réacteurs dans le cas des réactions chimiques extrêmement rapides et les taux de conversions obtenus sont plus faibles que ceux qu'on

pourrait atteindre en régime chimique. Par conséquent, les performances catalytiques sont souvent réduites dans les réacteurs macroscopiques conventionnels.

Afin d'éliminer les résistances au transfert de matière, le temps caractéristique du transfert doit être plus faible que le temps caractéristique de la réaction. Dans les réacteurs microstructurés (MSR), les temps caractéristiques du transfert de matière et de chaleur sont largement plus faibles que dans les réacteurs conventionnels (Figure II.4). De plus, les réactions consécutives se produisant en surface catalytique peuvent être éliminées en réacteurs microstructurés (RMS), ce qui leur confère une grande sélectivité et un fort taux de conversion. Par conséquent, les performances du procédé catalytique d'une réaction rapide, peuvent être considérablement augmentées conduisant à l'intensification désirée (Kiwi-Minsker et Renken 2009).

En fonction des procédés mis en œuvre (chimiques, thermiques ou autre), un temps caractéristique de l'opération  $\tau_{op}$ , peut être défini (Commenge et coll. 2004). Ce temps  $\tau_{op}$  peut être soit un temps de transfert d'échange de chaleur, de transfert par diffusion ou un temps caractéristique de la réaction  $t_R$ , dont la diminution induit une intensification importante des transferts et une augmentation des performances du procédé, pour un débit total constant et donc un temps de séjour constant. Pour les réactions hétérogènes limitées par la diffusion comme l'oxydation catalytique des COV, le temps caractéristique de l'opération  $\tau_{op}$  varie en fonction du carré du rayon des canaux ( $\sim R^2$ ) (Commenge et coll. 2004). Ce qui permet une intensification importante du procédé sans nécessiter des dimensions caractéristiques trop faibles des microcanaux.

D'autre part, la multiplicité des microcanaux parallèles permet d'éviter une augmentation des pertes de charges qui résulterait d'une microstructuration ou miniaturisation trop importante ( $R$  trop faible) (Commenge et coll. 2004). Ceci représente un argument de plus pour justifier et expliquer le grand intérêt des réacteurs catalytiques microstructurés à canaux parallèles dans l'intensification des procédés catalytiques.

### ***II.4.3 Ecoulement des fluides et distribution des temps de séjour en microcanaux***

Les écoulements des fluides dans les microcanaux sont laminaires dans la majorité des conditions, à cause des dimensions micrométriques combinées aux caractéristiques des fluides (Mills et coll. 2007). En principe, le profil de vitesse en régime laminaire est associé à des vitesses de transfert de matière et de chaleur faibles ainsi qu'une distribution de temps de séjour (DTS) étalée (Moulijn et coll. 2004). Dans les systèmes G/L et L/L, l'augmentation des effets de surface au profit des effets volumiques suffirait à compenser la diminution des transferts induits par la laminarité des écoulements (Di Miceli

Raimondi 2008). En phase gazeuse, grâce aux faibles dimensions des canaux et aux coefficients de diffusion moléculaire élevés ( $\sim D_{\text{mol}} = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), le transport radial dans le microcanal est suffisamment rapide. En effet, les temps de diffusion varient de 50 ms à 50 ns ( $50 \times 10^{-3}$  à  $50 \times 10^{-9}$  s) pour des longueurs caractéristiques de 1 mm à 1  $\mu\text{m}$  (avec  $t_{\text{diff}} = L_{\text{diff}}^2 / 2D_{\text{mol}}$ ) (Moulijn et coll. 2004). Les écoulements laminaires possèdent en plus l'avantage d'une description théorique et d'une modélisation plus faciles, grâce à l'absence de turbulence, induisant des simulations et prédictions plus fiables (Hsing et coll. 2000, Mhiri 2009).

Concernant les distributions de temps de séjour en phase gazeuse dans des réacteurs microstructurés à canaux parallèles, elles seraient proches de celles d'un réacteur piston idéal (Reuse 2003, Ni et coll. 2005) ou d'un réacteur piston à dispersion axiale (Delsman et coll. 2005, Kiwi-Minsker et Renken 2009).

#### ***II.4.4 Comparaison des microréacteurs avec les réacteurs à lit fixe conventionnels dans les procédés catalytiques en phase gazeuse***

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les procédés d'oxydation catalytiques sont généralement mis en œuvre dans des réacteurs à lit fixe sous formes de grains. Cette technologie induit des pertes de charge importantes, des risques de courts circuits du fluide par les parois (by-pass) à cause des mauvaises distributions des particules et des risques d'inflammation du lit catalytique à cause de la formation de points chauds. Au contraire, les microréacteurs permettent de transférer ou de dégager la chaleur plus facilement et plus efficacement que dans les lits fixes conventionnels, les pertes de charges y sont plus faibles dans le cas de canaux vides et le comportement des microréacteurs est souvent proche du réacteur piston (Cybulski et Moulijn 2006, Mills et coll. 2007, Nikoljzen 2007, Kolb et coll. 2008). De plus, les comparaisons effectuées entre les réacteurs à lit fixe et les microréacteurs, pour les réactions catalytiques fortement exothermiques en phase gazeuse et mises en œuvre à hautes températures, montrent de meilleures performances de ces derniers. Les transferts de chaleur et de matière améliorés permettent un meilleur contrôle des réactions, une plus haute sélectivité et une plus grande pureté (Ge et coll. 2005 (lit fixe dans les microcanaux)). Au sein même de la famille des microréacteurs, les réacteurs microstructurés à canaux parallèles, présentent un meilleur rapport sélectivité/taux de conversion chimique que les autres microréacteurs à lits fixes ou avec catalyseur structuré (cas de l'hydrogénation du cyclododecatriène, Hessel et Löwe 2003b).

Du point de vue de l'intensification des procédés, il serait intéressant selon Moulijn et coll. (2008) de remplacer les réacteurs à lits fixes conventionnels par des réacteurs à parois catalytiques.

## ***II.5 Etat de l'art en microréacteurs (application dans les procédés catalytiques en phase gazeuse)***

Durant cette dernière décennie, plusieurs revues ont été consacrées à l'application des microréacteurs dans différents domaines tels que les synthèses chimiques, l'industrie pharmaceutique, la chimie fine, la catalyse hétérogène (l'analyse et la sélection des catalyseurs, la production d'énergie et l'environnement... (Jensen 2001, Hessel et Löwe 2003a, 2003b, Keil 2004, Kiwi-Minsker et Renken 2005, Gokhale et coll. 2005, Watts et Haswell 2005, Mills et coll. 2007, Madhvanand et Kiwi-Minsker 2009).

Parmi les revues disponibles, celle de Kiwi-Minsker et Renken (2005), a été consacrée en grande partie aux applications des microréacteurs dans le domaine de la recherche pour des réactions catalytiques en phase gazeuse. Kolb et Hessel (2004), Keil (2004) et Mills et coll. (2007), constituent également de bonnes reviews dans le domaine de la catalyse hétérogène. Plusieurs exemples utilisant différentes technologies y ont été reportés, parmi elles, des oxydations, des photocatalyses, des hydrogénations, des déshydrogénations et des procédés de reformage (Reforming) (Reuse 2003, Ge et coll. 2005, Kolb et coll. 2008). L'oxydation catalytique totale ou partielle est d'un grand intérêt pour beaucoup d'applications y compris pour le traitement ou la dépollution de l'air. Certains exemples de microréacteurs catalytiques utilisés en phase gazeuse cités dans ces reviews ainsi que quelques exemples plus récents trouvés dans la littérature sont illustrés dans ce qui suit.

- ***Oxydation catalytique partielle de l'ammoniac***

Rebrov et coll. 2001, ont étudié l'oxydation catalytique partielle de l'ammoniac sur platine dans plusieurs microréacteurs de différentes structures (Matériau, géométrie et quantité de catalyseur). Ces microréacteurs ont été testés et étudiés dans un dispositif expérimental constitué de trois parties : le microréacteur constitué de plaques structurées avec des microcanaux parallèles, d'un four et d'une section de refroidissement (Figure II.5.A). Ces travaux leur ont permis d'aboutir à la conception d'un réacteur-échangeur microstructuré optimisé (Figure II.5.B), fabriqué en aluminium et constitué de plaques empilées de section carrée. Ce microsystème possède la capacité, tout en améliorant la sélectivité de la réaction d'oxydation en  $N_2O$ , de fonctionner en mode isotherme même avec un mélange de réactifs dont l'élévation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  atteint  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les longueurs caractéristiques des microcanaux réactifs de ce microsystème ( $145\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre et  $6.5\text{ mm}$  de longueur) ont été respectivement choisies, sous certaines conditions opératoires de réactions ( $250\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$ ), pour éviter les limitations par le transfert de matière et pour assurer un temps

de séjour optimal. Le diamètre des canaux de refroidissement ainsi que toutes les distances de séparation ont également été optimisés par rapport aux conditions de fonctionnement (Figure II.5.B).

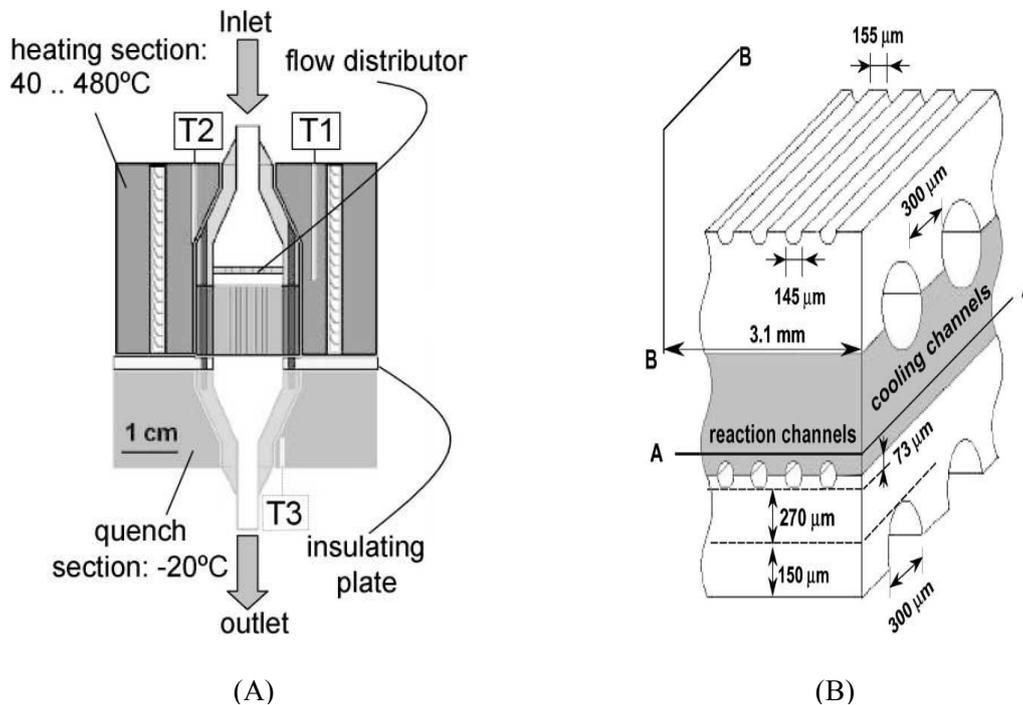


Figure II.5 : (A) Dispositif expérimental pour tester les microréacteurs pour l'oxydation catalytique partielle de l'ammoniac, (B) le réacteur-échangeur microstructuré (Rebrov et coll. 2001)

- ***Vapo-Reformage catalytique du méthanol***

L'idée de la conception d'un microréacteur autotherme couplant par échange thermique deux réactions chimiques a également été abordée. Reuse (2003), dans ces travaux de thèse, a étudié la faisabilité d'un réacteur microstructuré autotherme dans l'objectif de production d'hydrogène pour les piles à combustibles, permettant de réaliser simultanément deux réactions couplées par échange thermique ; le vapo-reformage catalytique du méthanol (Steam Reforming) qui est une réaction endothermique couplée à une réaction exothermique d'oxydation totale du même composé. Les catalyseurs utilisés sont à base d'oxydes de cuivre, de zinc et d'aluminium pour le reformage et à base cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) pour l'oxydation totale. Le réacteur microstructuré, conçu par le Centre de Recherche de Karlsruhe, est constitué de 40 plaques empilées (78 mm x 23mm x 0.2 mm) et disposées en alternance de manière régulière (Reformage/Oxydation/Reformage/Oxydation...). Au milieu de la pile, une plaque est spécialement placée pour insérer un thermocouple. Ces plaques peuvent être utilisées soit en mode co-courant soit en mode contre-courant. Les microcanaux sont en forme de S (Figure II.6.A), et chaque plaque comporte 17 parties courbées qui se partagent pour donner 34 canaux rectilignes, seule cette partie rectiligne des microcanaux a été utilisée pour les réactions chimiques. La largeur et la

profondeur des microcanaux sont respectivement de 320  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  pour une longueur de 30 mm (Figure II.6.A, II.6.B et II.6.C).

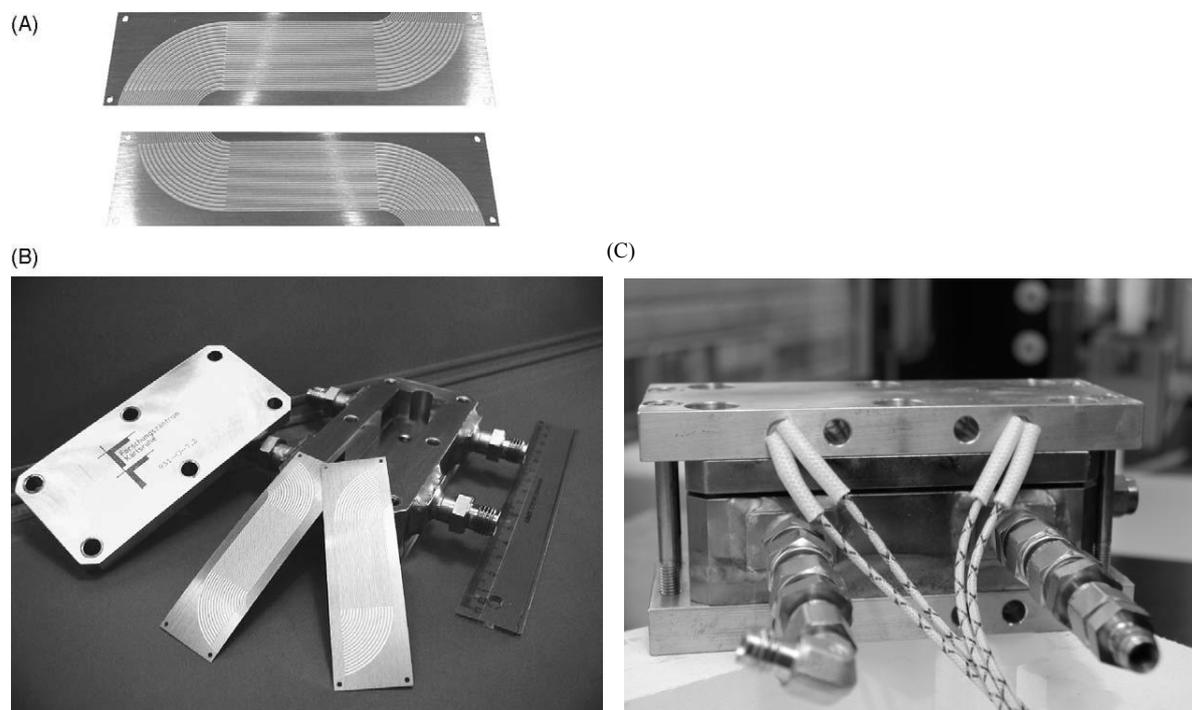


Figure II.6: (A) Plaques microstructurées (co et contre courant), (B) Réacteur microstructuré, (C) Corps du réacteur microstructuré, plaques chauffantes et deux des huit résistances chauffantes du système (Reuse 2003, 2004)

Malgré de bons résultats de dynamique thermique, le réacteur microstructuré a nécessité un apport de chauffage externe. L'auteur a expliqué cela par des pertes thermiques qui seraient dues aux difficultés d'isolation à cause des nombreuses connexions et câbles que nécessite le dispositif expérimental. Certaines difficultés liées aux spécificités des deux réactions (Température de fonctionnement du catalyseur, enthalpie de réaction, énergie d'activation, taux de conversion...) ont également été rapportées.

Dans la même perspective de production autotherme d'hydrogène pour les piles à combustibles à partir d'un procédé de reformage et d'oxydation du méthanol OSRM (Oxidative Steam-Reforming of Methanol) dans un microsystème, un réacteur catalytique microstructuré en filament (String-Reactor) a été conçu par Horny et coll. (2004). Ce type de microréacteur est constitué de filaments métalliques parallèles placés dans un tube et les espaces interstitiels constituent les microcanaux où se déroulent les réactions dont le diamètre vaut à peu près 100  $\mu\text{m}$  (Figure II.7). Le matériau utilisé pour la conception du microréacteur est sous forme de filaments métalliques en laiton (alliage à base de cuivre et de zinc avec une conductivité thermique de 120 W/m·K), et la chaleur générée durant l'oxydation du méthanol à l'entrée du réacteur serait transférée axialement à la zone du reformage endothermique

du méthanol. Le catalyseur est également fabriqué à base de cuivre et de zinc en plus de l'alumine (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui confère à la structure métallique une surface catalytique très poreuse.

Les faibles dimensions des microcanaux, ont induit une distribution de temps de séjour étroite, des temps de diffusion radial courts et de faibles pertes de charge. Le catalyseur utilisé a été optimisé pour obtenir une bonne conversion en méthanol avec des sélectivités respectives de 99 et 60 % pour le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et l'hydrogène H<sub>2</sub>.

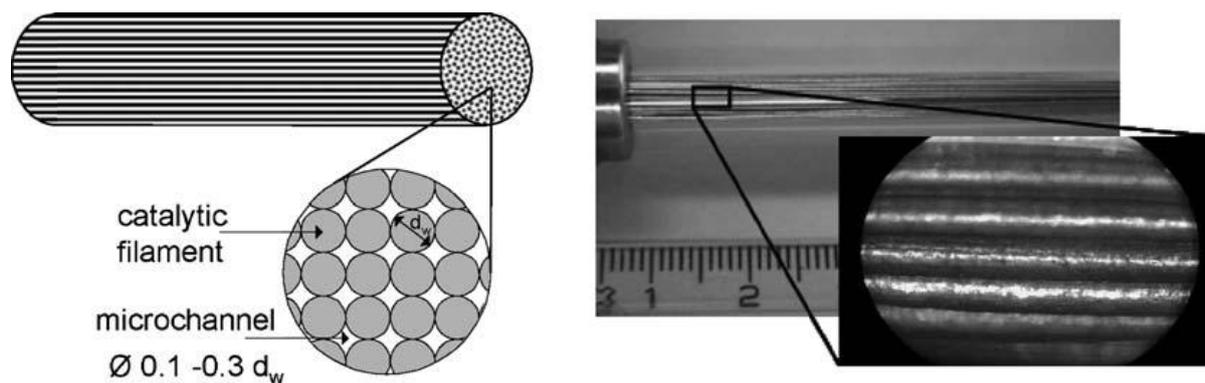


Figure II.7: Présentation schématique et photographie du réacteur microstructuré à base de filaments métalliques de Horny et coll. 2004

- ***Oxydation partielle du méthane***

Tiggelaar (2004) a effectué des travaux de thèse sur la faisabilité des microréacteurs à base de silicium pour les réactions catalytiques en phase gazeuse qui se déroulent à très hautes températures en prenant comme exemple d'étude la réaction d'oxydation partielle du méthane. Ces travaux se sont concentrés sur la conception et la réalisation de microréacteur en silicium intégré pour la recherche sur les réactions hétérogènes (Silicon-technology based). Le microréacteur est un réacteur catalytique (3.0 x 4.5 x 0.1 cm<sup>3</sup>) à membrane fine (1µm) avec des filaments chauffants en platine. Il est constitué de cinq sections de chauffage intégré suspendues dans lesquelles, des capteurs de températures sont insérés. Le microsystème (Figure II.8) est composé d'un microcanal de section carrée 500 x 525 µm<sup>2</sup> et de 30 mm de longueur où le chauffage s'effectue sur 20 mm ; les 5 premiers et derniers millimètres servant respectivement à éviter les effets d'entrée et à refroidir l'effluent gazeux en sortie. La réaction est mise en œuvre dans les deux dernières sections de chauffage dans l'objectif que le régime d'écoulement soit bien établi et que les températures souhaitées soient atteintes (550–600 °C). Le catalyseur (Rhodium) est déposé dans la partie la plus chaude au milieu de la membrane pour prévenir la formation des produits d'oxydation totale (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O), les autres sections servent à préchauffer l'effluent gazeux.

Les travaux de recherche ont comporté une analyse mécanique et thermique des microréacteurs en silicium avec des capteurs en platine à des températures supérieures à 500 °C. Cette étude a permis de démontrer le grand potentiel de ces microréacteurs en silicium pour des réactions catalytiques rapides d'oxydation, grâce à la possibilité d'intégrer des capteurs de température et des filaments chauffants à base de platine, permettant ainsi simultanément le chauffage de l'effluent gazeux et du catalyseur ainsi que l'acquisition des températures. Ceci permet un meilleur contrôle thermique et mécanique des réactions exothermiques opérant à très hautes températures (Tiggelaar et coll. 2004).

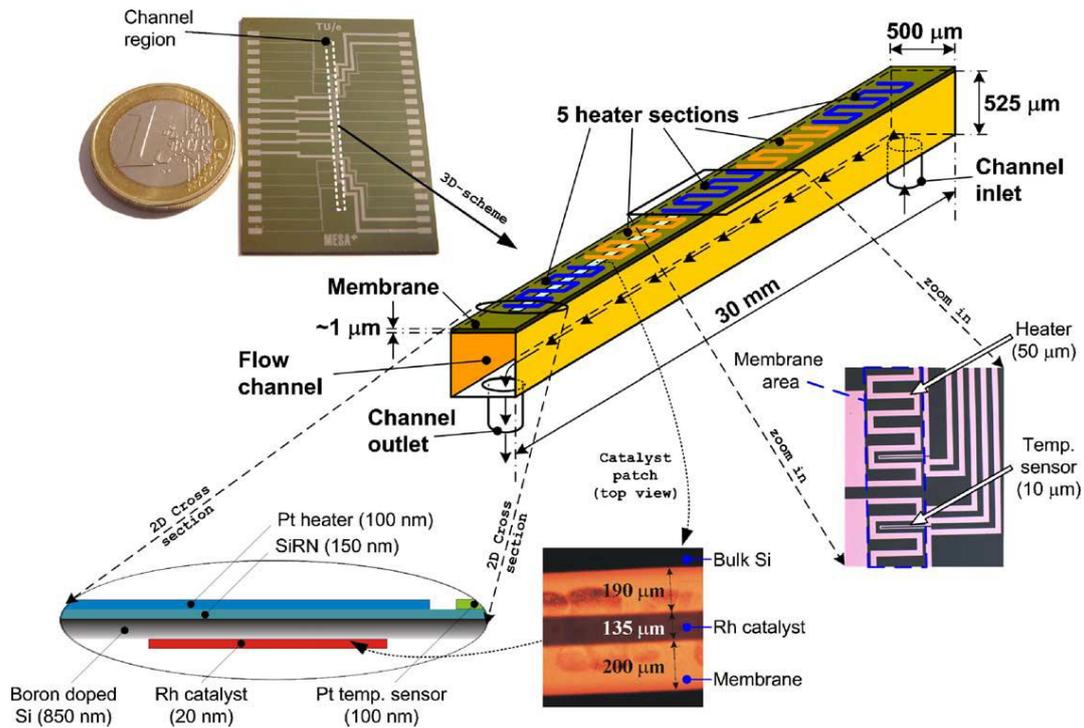


Figure II.8: Schéma descriptif détaillé du microréacteur en silicium à membrane catalytique (Tiggelaar 2004)

- **Déshydrogénation du méthylcyclohexane en toluène**

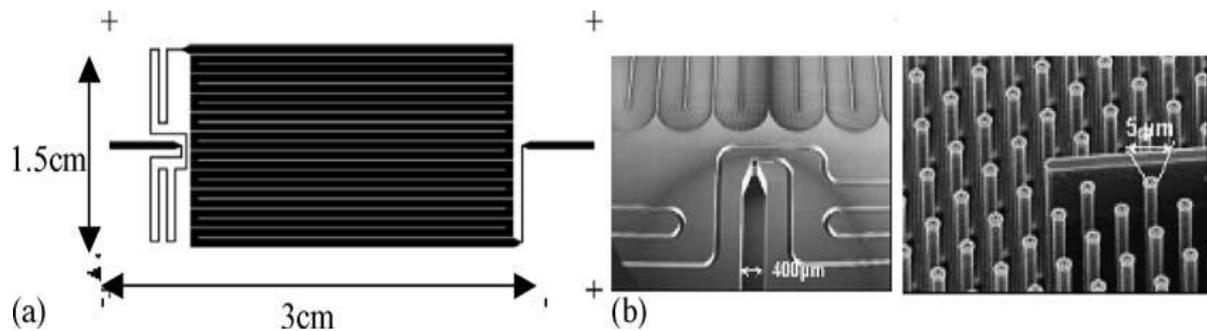
Roumanie et coll. (2005) ont mis en œuvre dans un microréacteur à base de silicium également (Figure II.9.a), la réaction catalytique de déshydrogénation du méthylcyclohexane en toluène sur platine, qui est une réaction fortement endothermique et qui nécessite des températures supérieures à 350 °C.

Le microréacteur consiste en un microcanal enroulé de 1500 µm de largeur, 100 µm de profondeur et 14 cm de longueur gravé par méthode de gravure sèche réactive (DRIE). Le canal est rempli avec des piliers circulaires de 5µm de diamètre, 100 µm de hauteur avec une distance de 5µm entre les piliers (Figure II.9.b), induisant une surface spécifique des parois catalytiques de 12700 m<sup>-1</sup>. Les auteurs ont

mentionné des travaux cités par Jenson 2001, mettant en œuvre le même type de structure mais dont les dimensions des piliers diffèrent (50 µm x 400 µm x 50 µm).

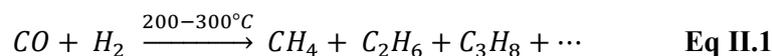
Le microsysteme est également composé d'une cellule de vaporisation constituée d'un microcanal de 100 µm de largeur sur 3.5 cm de longueur (Figure II.9.b). Un microsysteme de chauffage en platine a été intégré à la fin du substrat en silicium afin de pallier la contrainte de la forte endothermicité de la réaction. Les résistances en platine intégrées ont permis de maintenir une température constante et uniforme de 400 °C dans toute la zone de réaction.

Ces travaux ont comparé deux méthodes de dépôt du platine dans le microréacteur en silicium : la méthode d'enduction (Washcoat) d'une couche d'alumine suivie par l'imprégnation du platine et la méthode de déposition physique cathodique d'un film de platine (PVD (Cathodic Pt film Sputtering)). Les résultats obtenus dans cette étude ont montré une meilleure activité du catalyseur à base d'alumine Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour cette réaction.



### • Synthèse Fischer-Tropsch

Nagineni et coll. 2005 ont étudié la réaction de synthèse Fischer-Tropsch (Eq II.1) produisant principalement du propane, dans un microréacteur en silicium à canaux parallèles non rectilignes de faibles dimensions (5-25 µm de largeur et 100 µm de profondeur).



Les auteurs ont obtenu de meilleurs résultats de conversion du monoxyde de carbone dans les canaux à 25 µm par rapport à ceux de 5 µm de profondeur. Le catalyseur utilisé à base de fer et de cobalt sur

alumine Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aurait mieux infiltré les canaux de 25 µm de profondeur. La sélectivité du propane n'a pas été affectée par la profondeur des canaux.

Les travaux cités ci-dessus confirment la faisabilité de microréacteurs en silicium pour les réactions catalytiques endothermiques en phase gazeuse comme les déshydrogénations, ou exothermiques, telles que les oxydations. Justifiant l'intérêt grandissant dont font l'objet ces microréacteurs, notamment grâce à la possibilité d'intégrer des composants tels que résistances chauffantes ou capteurs pour l'acquisition des données au sein même du microsysteme.

- **Reformage de l'essence automobile (Gasoline)**

Kolb et coll. (2008) ont développé un réacteur microstructuré autotherme pour le reformage de l'essence automobile (Gasoline, isooctane) dans le but de produire de l'hydrogène dans des systèmes compacts pour les piles à combustibles et batteries d'automobiles.

Le microréacteur (Figure II.10.B) a été conçu par l'IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz). Il est constitué de 200 plaques en acier inoxydable de 400 µm d'épaisseur, totalisant 25000 microcanaux de 400 µm de largeur et 250 µm de profondeur. Le microréacteur est conçu comme un monolithe avec une densité de 390 canaux/cm<sup>2</sup>, une surface totale de 2.6 m<sup>2</sup> et une hauteur et longueur respective de 80 et 250 mm. Il est préchauffé électriquement par des résistances chauffantes incorporées dans deux plaques au dessus et en dessous du réacteur. La conception du microsysteme a été optimisée à partir de simulations numériques afin d'assurer une répartition équitable des flux gazeux et les résultats expérimentaux ont illustré une conversion de 97 % de l'isooctane pour un débit de 124 Ndm<sup>3</sup>/min de reformat.

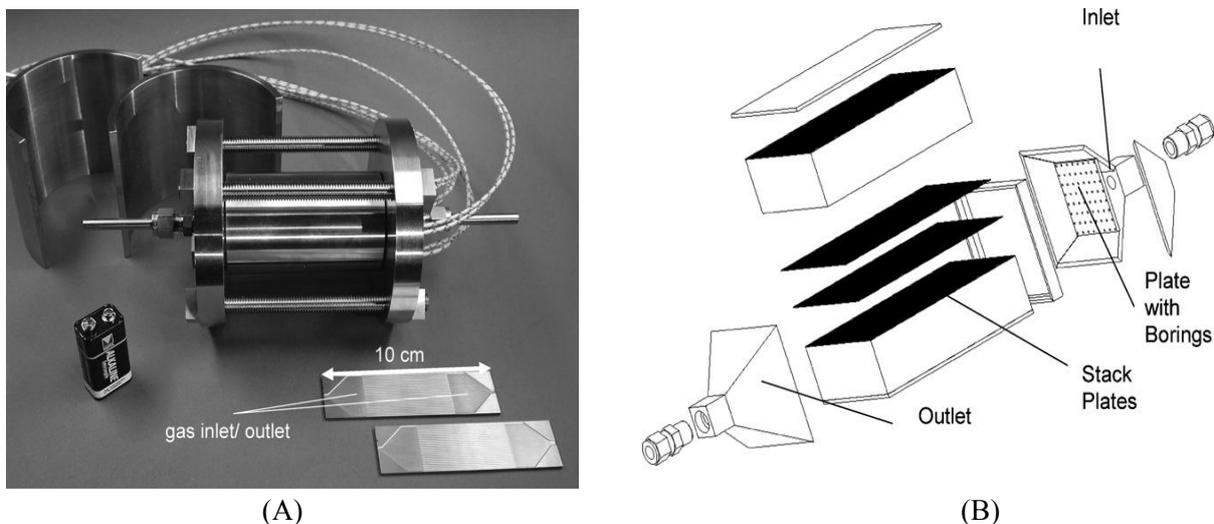


Figure II.10: (A) Microréacteur des tests catalytiques, (B) Représentation éclatée du microréacteur de reformage autotherme (Kolb et coll. 2008)

Ces travaux ont couvert le domaine de la conception et du développement des réacteurs catalytiques ainsi que le domaine du développement des catalyseurs. En effet, le catalyseur à base de rhodium (Rh) utilisé dans cette application a été choisi après une étude et des tests catalytiques approfondis. Dans un premier temps, les expériences de sélection des catalyseurs, effectuées en lit fixe, ont montré que le nickel et le rhodium sont les meilleurs candidats pour le reformage autotherme d'essence automobile (isooctane) mais le catalyseur à base de rhodium sur alumine a montré une meilleure stabilité pour les débits élevés.

Ce microréacteur conçu pour les tests catalytiques (Figure II.10.A), est composé de deux plaques microstructurées insérées dans une enceinte métallique à base de nickel chauffée électriquement. Les plaques catalytiques sont fabriquées dans un alliage à base d'acier inoxydable et de nickel, elles sont constituées chacune de 40 microcanaux de 300  $\mu\text{m}$  de hauteur et 400  $\mu\text{m}$  de largeur sur 50 mm de longueur gravés par une méthode de gravure réactive humide.

## ***II.6 Microréacteurs appliqués au traitement des COV***

### ***II.6.1 Couplage oxydation catalytique/adsorption***

La faisabilité d'un procédé adiabatique (autotherme) pour l'élimination des COV en faibles concentrations a été étudiée dans les travaux de thèse de Nikolajsen (2007) qui s'est déroulée à l'EPFL. L'objectif de ces travaux de recherche était de concevoir un procédé autotherme dans un réacteur microstructuré pour l'oxydation catalytique du propane à faible concentration (< 3000 ppmV), grâce au couplage avec l'adsorption. Un dispositif composé d'un adsorbant, constitué des mêmes supports microstructurés que le microréacteur (Figure II.11), devait permettre de concentrer l'effluent gazeux en propane afin d'augmenter son potentiel calorifique pour que le microprocédé puisse fonctionner de façon adiabatique ou autotherme.

Les supports microstructurés sont des fibres métalliques frittées SMF (Sintered Metal Fibers) de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre semblables à celles utilisées par Yuranov (2002) et (2005) pour l'étude de l'oxydation du propane (Figure II.11). Sur ces fibres SMF, qui peuvent atteindre une surface spécifique de 200000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , sont déposées, une très fine couche de zéolithe pour l'adsorption, et une couche catalytique à base d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) pour l'oxydation du propane. Le microréacteur utilisé pour la réaction d'oxydation est constitué de six disques empilés des fibres métalliques frittées SMF.

Les fibres SMF peuvent présenter des faibles pertes de charges grâce à leur grande porosité (80-90 %) ainsi qu'une conductivité thermique élevée due à la nature métallique de ces supports (Kiwi-Minsker et Renken 2005, Yuranov et coll. 2002 et 2005, Niklojsen 2007). Les fibres utilisées par Yuranov et coll. (2005) et Niklojsen (2007) ont été fabriquées à partir d'alliages comme l'acier inoxydable, l'Inconel, et le FeCralloy qui ont montré une conductivité thermique et une résistance mécanique

élevées. Ces alliages à base de Fe, Cr, Ni, Al, Mo, Mn, Cu, Si..., ont conféré à la matrice des fibres SMF un transfert de chaleur radial efficace.

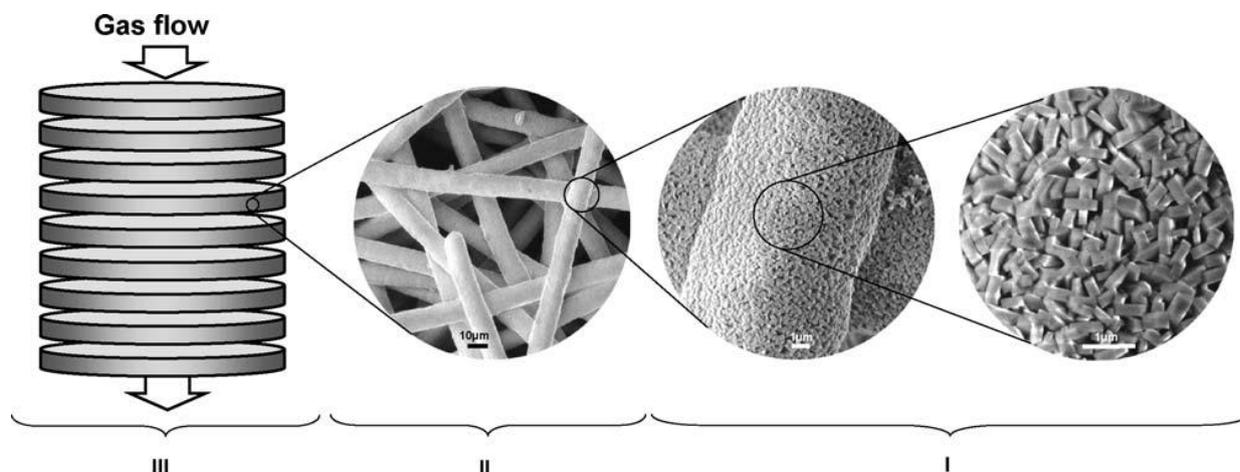


Figure II.11: Présentation schématique du microréacteur et photographies SEM des fibres métalliques frittées SMF (Yuranov et coll. 2005)

Les travaux de Nikoljzen ont principalement concerné des études de sélection et d'optimisation des matériaux utilisés dans le procédé (catalyseurs et supports : différentes compositions des couches déposées et des alliages), des évaluations des méthodes de dépôt et des déterminations des cinétiques pour l'adsorption et l'oxydation catalytique du propane. Les performances du dispositif d'oxydation du propane (taux de conversion) ainsi que les conditions opératoires (vitesses spatiales et concentration du propane) n'ont pas été mises en avant. Les résultats obtenus montrent néanmoins que la cinétique d'oxydation du propane est bien décrite par le mécanisme de Mars-Van Krevelen et que les limitations par le transfert de matière sont absentes dans les conditions opératoires étudiées, soit en dessous de 350 °C.

Le procédé de couplage étudié par modélisation, illustre certaines difficultés liées à la désorption du propane qui pourrait être palliées par l'utilisation de la vapeur d'eau par exemple mais cette solution comporte le désavantage de nécessiter le séchage et/ou la séparation du COV et de l'eau. Une autre solution possible serait d'effectuer un chauffage préalable de l'adsorbant pour purger le lit d'adsorbant, cette méthode nécessite une concentration minimale de 350 ppmV pour maintenir une température d'oxydation à 250 °C. Les taux de conversion du propane atteints dans ces conditions opératoires de température et débit n'ont pas été mentionnés.

### II.6.2 Couplage d'absorption Gaz/Liquide avec distillation

Mhiri (2009) a effectué des travaux de thèse au sein du LSGC de Nancy (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique) sur la conception d'un microprocédé destiné aux PME/PMI pour le traitement, à la source, d'air chargé en COV. Ce procédé met en œuvre le couplage d'un procédé microstructuré

d'absorption gaz/liquide du perchloroéthylène PCE avec un procédé de distillation. Ces travaux ont consisté dans un premier temps, en une étude expérimentale en laboratoire d'un microabsorbeur à film tombant (Figure II.12) inspiré du microréacteur à film tombant (Hessel et coll. 1999) conçu à l'IMM (Figure II.13), puis en une étude de conception d'une unité industrielle couplant un procédé d'absorption microstructuré, en extrapolant l'appareil conçu en laboratoire, avec un dispositif de distillation.

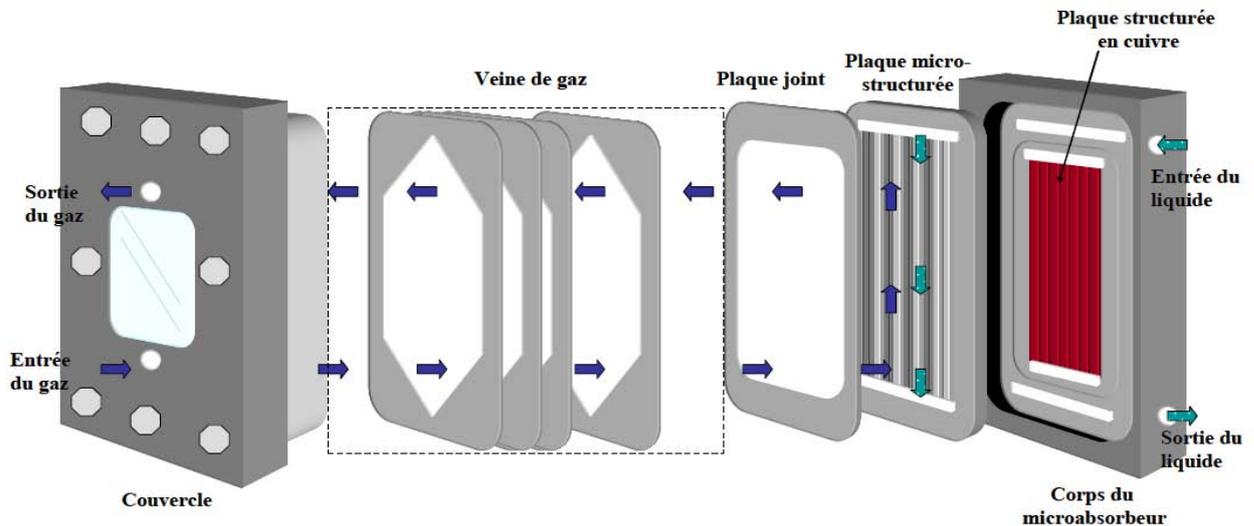


Figure II.12: Vue éclatée du microabsorbeur à film tombant (Mhiri 2009)

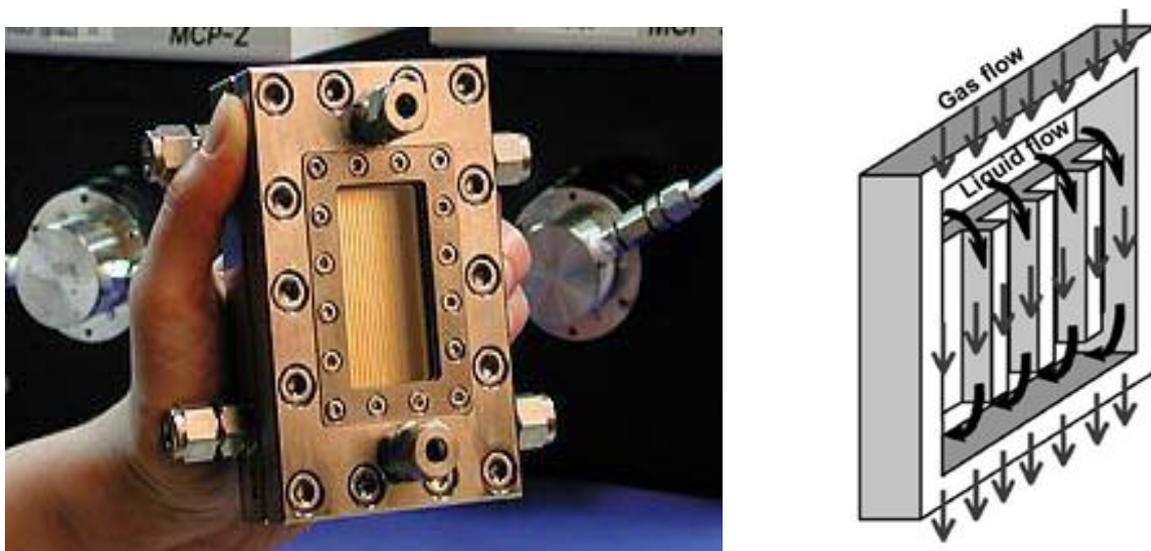


Figure II.13: Principe du réacteur microstructuré à film tombant (source : IMM)

La faisabilité du microprocédé d'absorption a été montrée, avec des efficacités comparables aux procédés classiques et l'avantage de fonctionner avec de plus faibles rapports d'absorption donc de plus faibles quantités de solvant qu'une colonne à garnissage. Les résultats obtenus en laboratoire montrent que les performances du microabsorbeur sont meilleures lorsque les rapports largeur/profondeur des microcanaux sont faibles (largeur nettement supérieure à la profondeur), le

rapport optimal étant d'environ  $\sim 3$  et la surface spécifique  $a$  ( $a = \frac{S_{\text{Contacteur}}}{V_{\text{Gaz}}}$ ) varie de 140 à 402  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Une efficacité de 97 % a été obtenue en laboratoire mais pour un faible débit d'effluent gazeux de 97  $\text{Nm}^3/\text{min}$ , des simulations ont permis d'identifier un problème d'homogénéité de la concentration du PCE dans la phase gazeuse, avec des limitations diffusionnelles qui abaissent fortement les efficacités pour les débits de gaz élevés. La gamme de concentration considérée est de 176 à 41172 ppm.

Le dimensionnement d'une unité industrielle pouvant traiter 1000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  avec une efficacité de 95 % a été réalisé, et les dimensions de l'unité finale sont de 85 cm de longueur, 80 cm de largeur et 65 cm d'épaisseur conduisant à une unité compacte de volume total de 0.442  $\text{m}^3$ . Le procédé d'absorption possède néanmoins le désavantage des procédés récupératifs qui nécessitent la mise au point d'un autre procédé de séparation comme la distillation dans ce cas. Pour le débit objectif de 1000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ , il faut mettre au point un procédé de distillation avec une capacité de 4000  $\text{m}^3/\text{h}$  du solvant DEHA (di (2-éthylhexyl) adipate).

### ***II.6.3 Photocatalyse de COV en phase liquide***

La photocatalyse a été mise en œuvre dans un microréacteur en quartz avec un microcanal droit de (500  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  x 50 mm) enduit de  $\text{TiO}_2$ . Des molécules telles que le chlorophénol, le bisphenol A et diméthylformamide (DMF) ont été étudiées afin de tester la faisabilité du réacteur pour la dégradation photocatalytique des COV (Matsushita et coll. 2008).

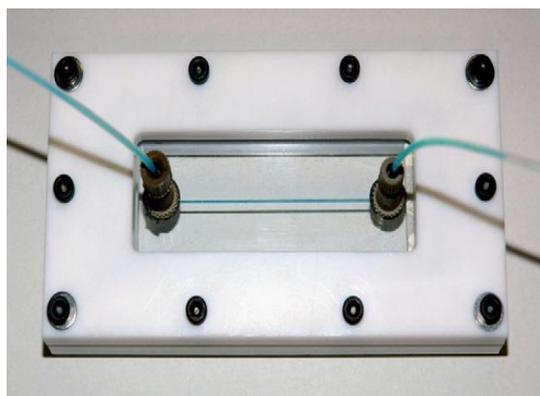


Figure II.14: Photographie du microréacteur photocatalytique (Matsushita et coll. 2008)

### ***II.6.4 Oxydation catalytique des COV en microréacteurs***

Les restrictions sévères en matière de normes d'émissions des COV imposent aux procédés de traitement des conversions et sélectivités très élevées qui peuvent être satisfaites par un procédé tel

que l'oxydation catalytique. Malgré cet avantage certain qu'offre l'utilisation de ce procédé, les concentrations des COV relativement faibles imposent généralement un fonctionnement du procédé en régime diffusionnel induisant une limitation par le transfert de matière entre la surface catalytique et la phase gazeuse. La désactivation et le frittage du catalyseur sont également des contraintes du procédé (Lojewska et coll. 2005b, Kolodziej et Lojewska 2007). Néanmoins, l'oxydation catalytique reste le procédé le plus prometteur pour atteindre des taux d'émissions aussi faibles (Lojewska et coll. 2005b, Kolodziej et Lojewska 2007) et beaucoup d'efforts sont fournis par les spécialistes de la catalyse dans la préparation et l'optimisation des catalyseurs. Toutefois, le procédé d'oxydation catalytique est également demandeur en termes de conception de réacteurs chimiques autres que les monolithes conventionnels.

Ces dernières années avec l'intérêt grandissant des microréacteurs, certains travaux ont été consacrés à l'application de réacteurs microstructurés, principalement à canaux parallèles, pour l'oxydation catalytique des COV (Lojewska et coll. 2005a et b, Kolodziej et Lojewska 2005a et b, Kolodziej et Lojewska Patent 2005, Kolodziej et Lojewska 2007, Ismagilov et coll. 2006 et 2008, Carvalho et coll. 2009).

- ***Oxydation de l'hexane***

Une équipe polonaise de l'Institute of Chemical Engineering of the Polish Academy of Sciences et de la Faculté de Chimie (Jagiellonian University) s'est fortement intéressée à l'utilisation des réacteurs microstructurés pour l'oxydation catalytique des COV (Lojewska et coll. 2005a et b, Kolodziej et Lojewska 2005a et b, Kolodziej et Lojewska Patent 2005, Kolodziej et Lojewska 2007).

Leurs travaux de recherche ont concerné les deux aspects de préparation et d'optimisation du catalyseur à base d'oxyde de Cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ainsi que la conception et l'optimisation de microréacteurs dans le cas de l'oxydation catalytique de l'hexane. L'objectif de ces travaux est la conception de microréacteurs métallique en acier (Cr-Al ou Cr-Ni) à canaux courts ou avec une structure en grille pouvant éviter les limitations par le transfert de matière induit par la laminarité des écoulements de l'effluent gazeux ainsi que l'encrassement des canaux par formation de coke pouvant se produire dans les réacteurs monolithiques conventionnels (Figure II.15). La conception des microréacteurs est basée sur le principe de créer une turbulence de l'effluent gazeux dans des microcanaux courts ou dans des structures en forme de grilles en opposition aux écoulements laminaires dans les réacteurs monolithiques (Figure II.15). Les différentes géométries testées sont illustrées sur la figure II.16.

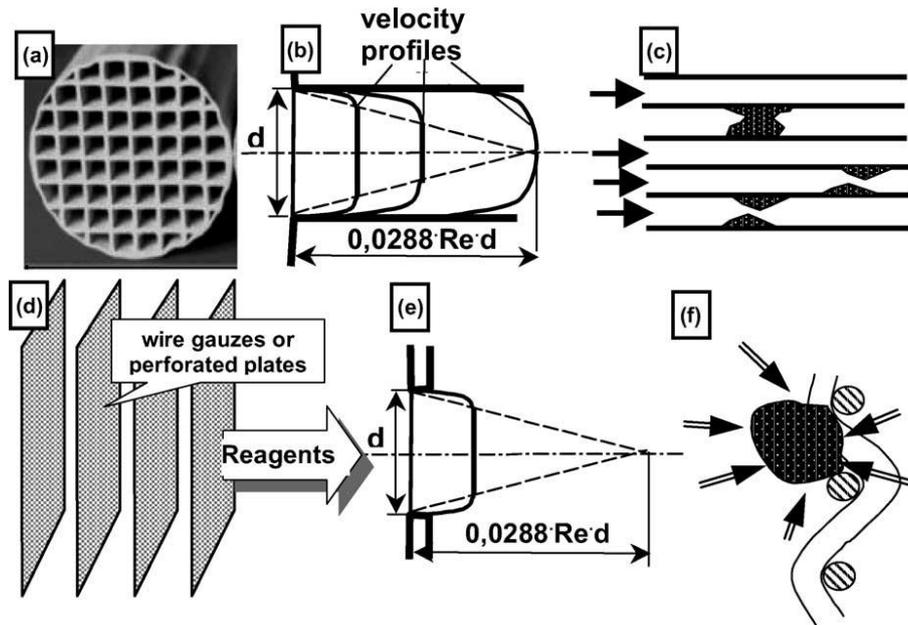


Figure II.15: Comparaison entre un réacteur monolithique typique avec la structure en grille: profil de vitesse, formation et combustion du coke: (a) Structure d'un réacteur monolithique en céramique, (b) profil de vitesse développée dans un réacteur monolithique, (c) encrassement du réacteur monolithique par formation d'agglomérat de coke, (d) Modèle d'une structure en grille (e) profil de vitesse partiellement développée dans la grille et (f) combustion du coke aggloméré dans la grille (Lojewska et coll. 2005b)

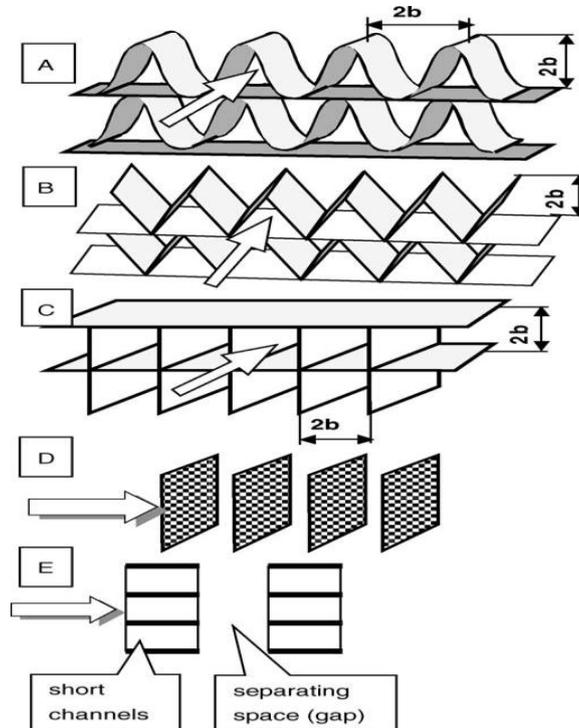


Figure II.16: Différentes formes des structures métalliques étudiées (Kolodziej et Lojewska 2005a)

Une grande partie de ces travaux a été consacrée à l'évaluation de la méthode de dépôt du catalyseur LB (Langmuir-Blodgett) ainsi qu'à la caractérisation chimique des surfaces catalytiques. Les résultats

des travaux ont permis de démontrer la faisabilité de l'utilisation du matériau de fabrication du microréacteur comme support catalytique et que le catalyseur obtenu ( $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) initie l'oxydation de l'hexane dilué à des températures d'environ  $\sim 370$  °C, supérieures à celles d'un catalyseur commercial en platine supporté ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mais avec une énergie d'activation à peu près deux fois faibles. Les conversions maximales de l'hexane sont de 40 % (Lojewska et coll. 2005b, Kolodziej et Lojewska 2007).

- **Oxydation du *n*-butane, éthanol, isopropanol et diméthylhydrazine**

Un réacteur catalytique microstructuré pour l'oxydation catalytique des composés organiques volatils a été fabriqué dans un alliage à base d'aluminium (6082 Series, Al51st) à l'Université d'Eindhoven et étudié par Ismagilov et coll. (2008). Ce microréacteur à multicanaux parallèles est composé de 63 plaques de  $416 \mu\text{m}$  d'épaisseur recouvertes d'une couche catalytique imprégnée de dichromate de cuivre sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure II.17). Chaque plaque est constituée de 45 microcanaux semi cylindriques de  $208 \mu\text{m}$  de rayon et une distance de  $150 \mu\text{m}$  entre deux canaux. Le microsysteme de ( $27 \text{ mm} \times 34 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ ) totalise 2835 microcanaux gravés par électroérosion (EDM : Electro Discharge Machining) et enduits par une couche d'alumine créée par oxydation anodique (Figure II.19). Les plaques catalytiques peuvent également être empilées de sorte à avoir des microcanaux cylindriques (Figure II.18.B).

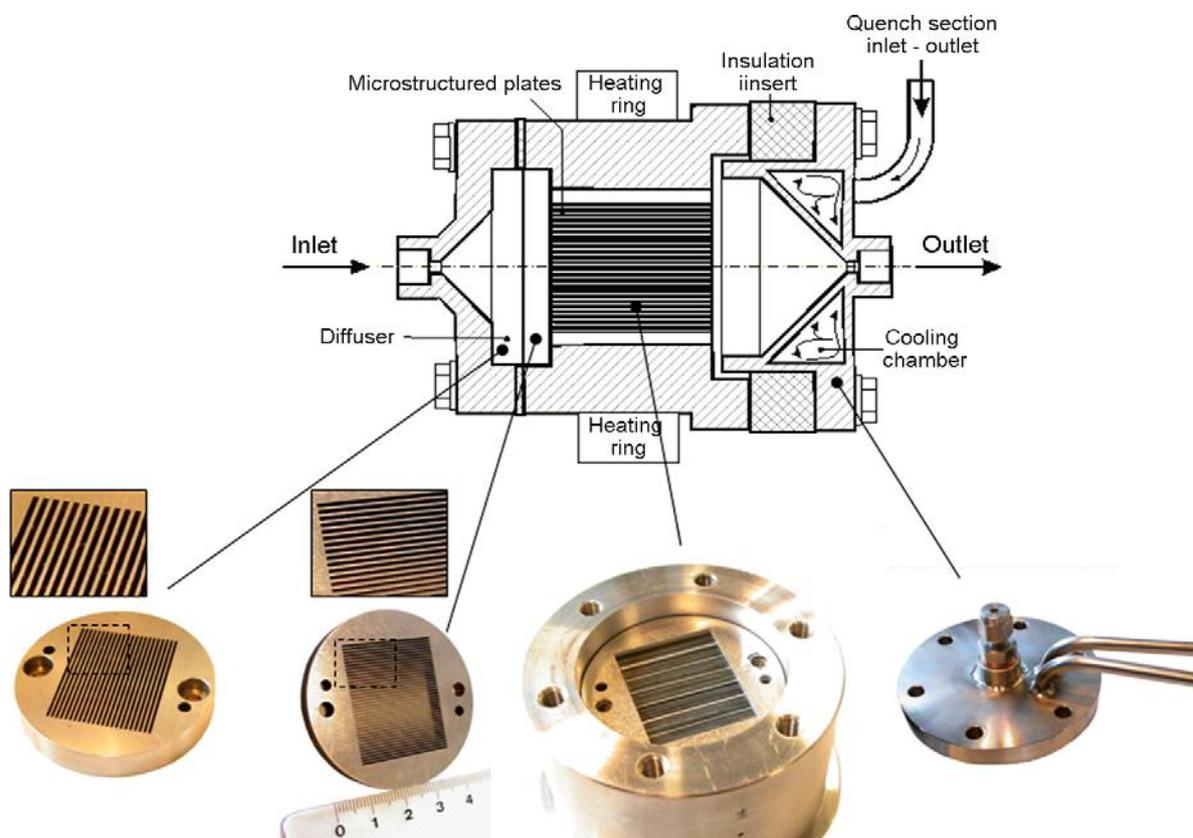


Figure II.17: Plaques de diffusion et représentation schématique du microsysteme

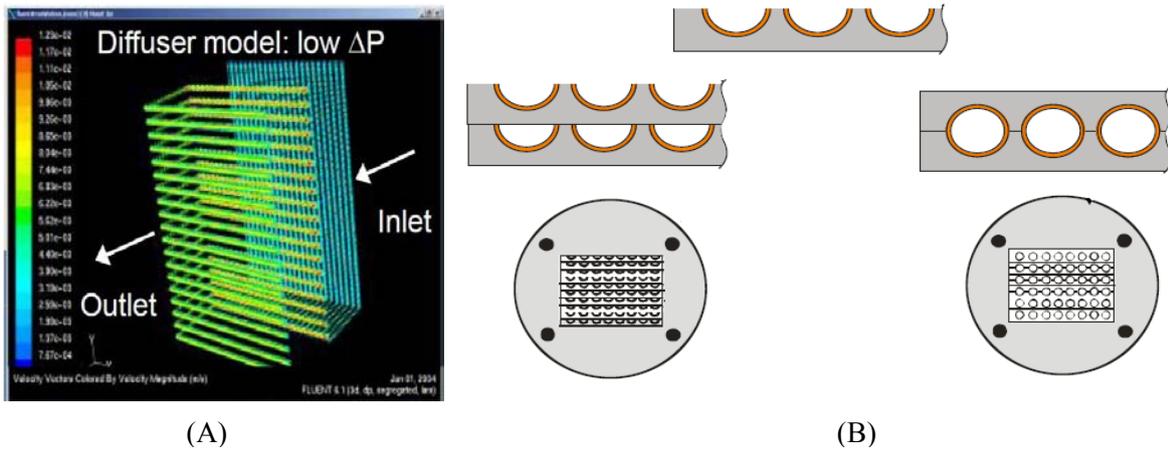


Figure II.18: (A) Simulation d'écoulement dans le système de diffusion avec Fluent 6.1, (B) Représentations schématiques des microcanaux ; Structure semi-cylindrique (A gauche) et structure cylindrique (A droite)

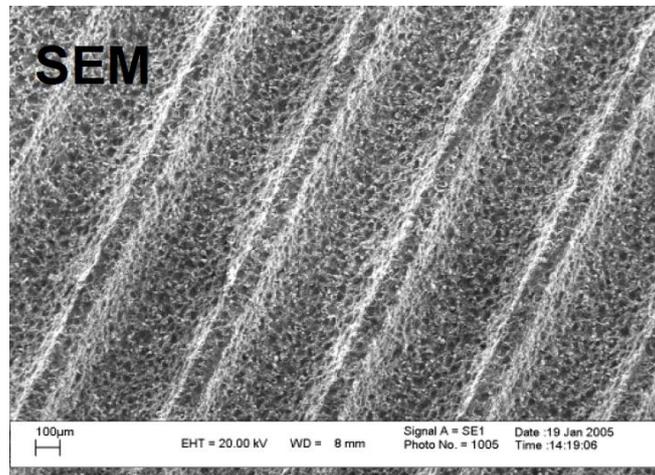


Figure II.19: Etat de surface des microcanaux par SEM (Scanning Electron Microscopy) après l'oxydation anodique

L'objectif de ces travaux est de démontrer le potentiel de ce réacteur microstructuré pour l'abattement des COV par oxydation catalytique ainsi que la possibilité d'y réaliser des études cinétiques. Dans un premier temps, la conception du microréacteur a été optimisée par la mise au point d'un système de diffusion pour avoir une meilleure distribution des vitesses du gaz à l'entrée de chaque microcanal (Figure II.18.A). Cette optimisation a été réalisée avec des simulations numériques par CFD en utilisant les logiciels commerciaux Gambit 2.0 et Fluent 6.1. Les résultats expérimentaux ont illustré un effet positif de ce système de diffusion sur les conversions chimiques (Ismagilov et coll. 2008). Le microréacteur dispose également d'une section de refroidissement à la sortie du gaz afin d'éviter les réactions de catalyse homogène dans la phase gazeuse (Figure II.17).

Les molécules étudiées sont le *n*-butane, l'éthanol, l'isopropanol et la 1,1-diméthylhydrazine (UDMH). Les cinétiques d'oxydation totale des trois premières molécules ont été étudiées dans le réacteur microstructuré entre 150–360 °C, et l'UDMH entre 200–375 °C. Plusieurs produits secondaires de dégradation ont été identifiés dans les réactions d'oxydation des alcools et de l'UDMH : méthane, diméthylamine, formaldéhyde 1,1-diméthylhydrazone et 1,2-diméthyl diazène. Dans ces travaux, les auteurs ont fait varier les concentrations initiales des COV (~1 % Vol) ainsi que les concentrations de l'oxygène (10, 20, 50 et 70 %), les GHSV (1600-10700 h<sup>-1</sup>) et la température du catalyseur. Les résultats expérimentaux obtenus démontrent des conversions chimiques assez élevées (pouvant atteindre 100 % dans certains cas) mais les vitesses spatiales étudiées sont très faibles. Un effet positif de la concentration de l'O<sub>2</sub> a également été constaté, en particulier pour les T<sub>10</sub>, les T<sub>50</sub> et pour les températures intermédiaires, par exemple à 250 °C et 5360 h<sup>-1</sup>, les conversions chimiques de l'éthanol varient d'environ 40 à 70 % (10-70 % O<sub>2</sub>).

Les auteurs soulignent pour finir que leurs travaux illustrent une application avec succès de réacteurs microstructurés pour l'oxydation catalytique des COV dans un objectif d'étude cinétique, de production d'énergie et/ou d'abattement efficace des COV (Ismagilov et coll. 2008).

- ***Oxydation de l'hexane et du propanol***

Carvalho et coll. (2009) ont conçu un microréacteur dans l'objectif de produire un appareil simple et compact pour le prétraitement d'échantillon en microanalyses (Micro Total Analysis System  $\mu$ TAS), capable d'éliminer des COV dans les effluents gazeux par oxydation catalytique sur du cuivre.

Ce microsystème est composé d'un réacteur de 192 microcanaux tridimensionnels de 40  $\mu$ m de largeur et 8 mm de longueur, d'un système de chauffage et d'un système de détection des COV (Figure II.20.A). Le microréacteur est composé de deux cylindres en acier inoxydable. Sur le premier cylindre ( $\varphi_{\text{ext}} = 10$  mm,  $\varphi_{\text{int}} = 6$  mm), les microcanaux sont usinés par filetage en rainures hélicoïdales effectué avec un micro filet. Les dimensions du second tube sont de 19 mm pour  $\varphi_{\text{ext}}$  et 10 mm pour  $\varphi_{\text{int}}$  (Figure II.20.B). L'ensemble des microcanaux possède un volume de 0.9  $\mu$ L et un ratio S/V de 1000. Le système de chauffage est composé d'une résistance électrique introduite dans le premier cylindre (Figure II.20.A), et le système de détection est composé d'un capteur de détection en oxyde d'étain (SnO) (TGS 2620, Figaro, Japan) (Figure II.20.A et II.20.B).

Les principaux objectifs de ces travaux sont la détermination et l'optimisation des performances thermiques du microsystème qui peut atteindre une température de 300 °C en quelques secondes, ainsi que l'optimisation du design du système. Pour cela, des simulations des écoulements des fluides et des propriétés thermiques ont été effectuées en utilisant des logiciels commerciaux FEMLAB 3.2b et

COSMOS 5.0 respectivement. Les figures II.21.A et II.21.B représentent des simulations des profils de pression et de température dans un microcanal et permettent une meilleure visualisation de la géométrie des microcanaux. Les résultats des simulations montrent que l'écoulement est laminaire et que la tridimensionnalité ne comporte pas de contraintes sur l'écoulement.

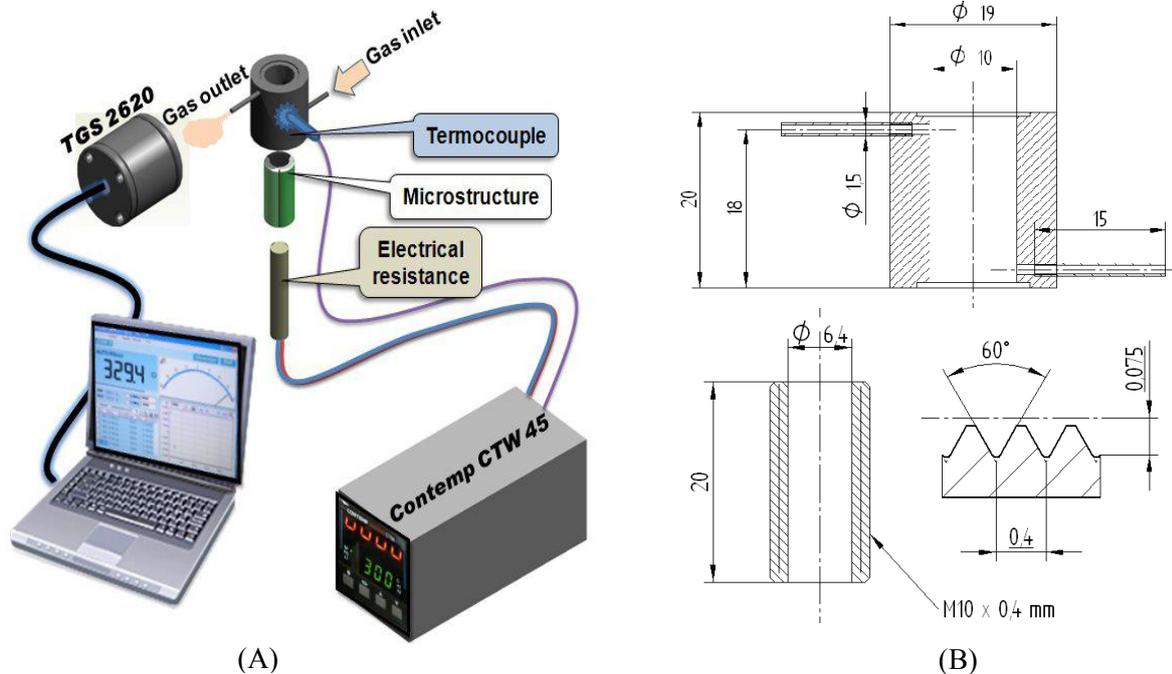


Figure II.20: (A) Schémas du dispositif expérimental, (B) Schémas détaillés du microréacteur (tubes et microcanaux)

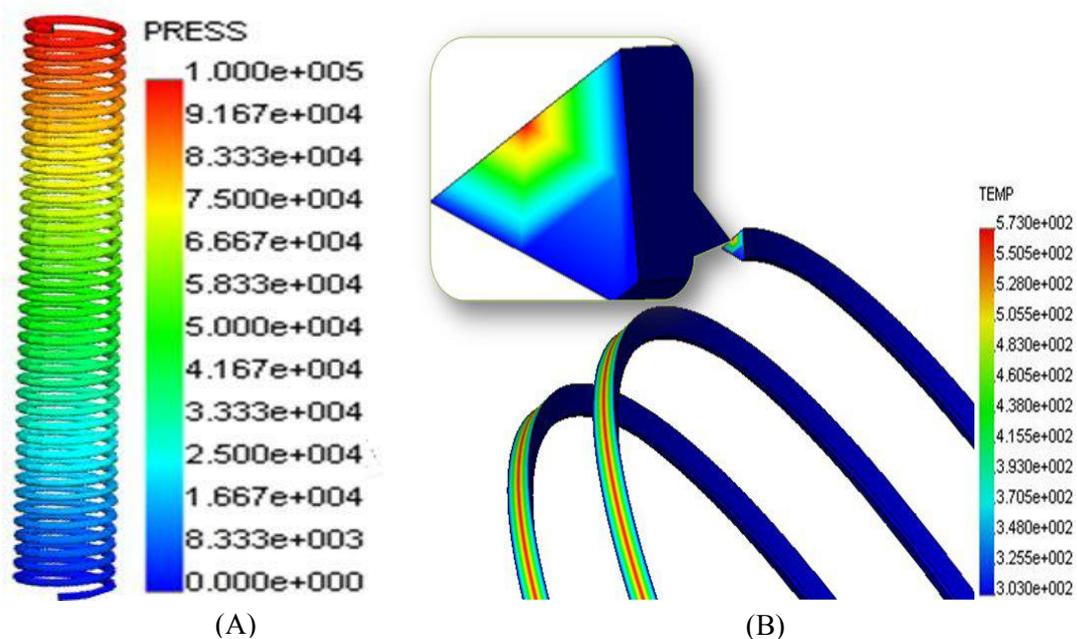


Figure II.21: (A) Simulation du profil de pression dans un microcanal, (B) Simulation du profil de température dans un microcanal avec COSMOS 5.0

## **II.7 Conclusion**

Dès 1999, Löwe et Ehrfeld considéraient déjà que les microréacteurs n'étaient plus une idée philosophique mais qu'ils étaient devenus un outil scientifique avec le potentiel de résoudre certains défis de développement durable.

Durant cette dernière décennie, la technologie des microréacteurs a évolué en une discipline établie (Quiram et coll. 2007), qui possède des applications allant des microanalyses approfondies et sélections rapides des catalyseurs (Accelerated Catalyst Screening et  $\mu$ TAS Micro Total Analysis System) à la synthèse des produits de la chimie, du pétrole, de la chimie fine, de la pharmaceutique, de la génération d'énergie, au domaine de la chimie verte et de l'environnement (Jensen 2001, Hessel et Löwe 2003a, 2003b, Keil 2004, Kiwi-Minsker et Renken 2005, Gokhale et Coll. 2005, Watts et Haswell 2005, Quiram et coll. 2007, Madhvanand et Kiwi-Minsker 2009, Carvalho et coll. 2009...)

Il existe dans la littérature, certaines limitations attribuées aux microréacteurs relatives à leur fabrication, qui serait mécaniquement et énergétiquement plus demandeuse que les équipements conventionnels, et à leur durée de vie qui serait plus courte que celle des réacteurs à cuves agitées notamment à cause du phénomène d'encrassement (Kralisch et Kreisel 2007, Luther 2008). Cependant, grâce aux capacités d'intensification des microréacteurs, ces derniers présentent une sérieuse alternative aux systèmes macroscopiques conventionnels et plusieurs systèmes peuvent être remplacés par des unités industrielles de taille réduite, plus flexibles et plus sûres, avec des temps de réponses rapides tout en réduisant les coûts d'investissement et de fonctionnement ainsi que l'impact environnemental des installations industrielles (Kolb et Hessel 2004, Jenck 2004, Penneman et coll. 2004, Mills et coll. 2007, Kralisch et Kreisel 2007, Becht et coll. 2009).

Les réacteurs microstructurés à canaux parallèles, qui représentent une famille importante des microréacteurs et qui semblent être les microréacteurs les plus appropriés pour un objectif de production, sont des dispositifs intensifiés qui possèdent un potentiel très intéressant pour des réactions exothermiques en phase gazeuse. C'est le cas en particulier pour les réactions qui sont généralement mises en œuvre en présence de fortes limitations par le transfert de matière (régime diffusionnel), telles que l'oxydation catalytique des COV. Ce procédé est généralement étudié dans les systèmes conventionnels sous l'angle de l'optimisation des catalyseurs et est très demandeur en termes de conception de nouveaux designs de réacteurs pour apporter l'intensification désirée.

Pour finir, les travaux cités dans ce chapitre confirment la faisabilité de microréacteurs en silicium pour les réactions catalytiques en phase gazeuse endothermiques comme les déshydrogénations, ou exothermiques, telles que les oxydations (Tiggelaar 2004, Nagineni et coll. 2005 et Roumanie et coll. 2005). Justifiant l'intérêt grandissant dont font l'objet ces microréacteurs, notamment grâce à la

possibilité d'intégrer des composants tels que des résistances chauffantes ou des capteurs pour l'acquisition des données au sein même du microsysteme.

Les microréacteurs développés dans ces travaux et présentés dans le chapitre suivant, sont des réacteurs microstructurés à canaux multiples à base de silicium, dont le réacteur microstructuré de 2<sup>e</sup> génération (R4) est justement conçu sur ce principe d'intégrer des composants tels que résistance chauffante et capteurs de température au sein même du réacteur catalytique.



**Chapitre III : Description et validation du dispositif expérimental**

<b>III.1</b>	Introduction .....	107
<b>III.2</b>	Microréacteurs catalytiques de 1 <sup>re</sup> génération (R500, R200 et R100) .....	109
<b>III.2.1</b>	Conception des réacteurs microstructurés .....	109
<b>III.2.2</b>	Conception du système d'alimentation par l'effluent gazeux .....	110
<b>III.2.3</b>	Conception des plaques catalytiques .....	112
<b>III.2.3.1</b>	Gravure des plaques .....	114
<b>III.2.3.2</b>	Dépôt du catalyseur .....	115
<b>III.2.3.3</b>	Rugosité des plaques .....	117
<b>III.2.4</b>	Instrumentation et acquisition des données .....	118
<b>III.2.5</b>	Caractéristiques physiques des microréacteurs de 1 <sup>re</sup> génération .....	119
<b>III.3</b>	Microréacteur catalytique de 2 <sup>e</sup> génération (R4) .....	121
<b>III.3.1</b>	Conception du réacteur microstructuré R4 .....	121
<b>III.3.2</b>	Conception du système de chauffage (résistance chauffante et capteurs) .....	123
<b>III.3.3</b>	Caractéristiques physiques du microréacteur de 2 <sup>e</sup> génération .....	125
<b>III.4</b>	Exploitation des résultats expérimentaux .....	126
<b>III.4.1</b>	Analyse des résultats (CPG) .....	126
<b>III.4.2</b>	Système de vaporisation des COV .....	129
<b>III.4.3</b>	Activation des surfaces catalytiques .....	131
<b>III.4.4</b>	Vérification de la stabilité des résultats en fonction du temps sur une manipulation expérimentale .....	132
<b>III.4.5</b>	Etablissement des courbes d'ignition .....	133
<b>III.5</b>	Conclusion .....	137

## ***Chapitre III***

# ***Description et validation du dispositif expérimental***

### ***III.1 Introduction***

Les expériences mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse ont pour objectif principal la détermination de l'efficacité des réacteurs microstructurés de 1<sup>re</sup> et de 2<sup>e</sup> génération (R500, R200, R100 et R4), qui sont présentés dans ce chapitre, pour la dégradation des COV par oxydation catalytique sur platine. Ces manipulations expérimentales vont permettre d'étudier la dégradation de trois composés organiques volatils ; l'acétone, le toluène et la méthyléthylcétone, via l'obtention de leurs courbes d'ignition d'oxydation totale.

Les composés étudiés sont utilisés dans les domaines de l'impression textile et emballage, dans la fabrication des peintures, encres et colles pour les aromatiques ainsi que dans le domaine de la chimie, de la pharmacie et de la pétrochimie pour les cétones (Soltys 1998, Le Cloirec 2004). L'acétone est un des COV les plus connus émis par les industries des semiconducteurs et opto-électroniques (Hung et Bai 2008), et est connue comme une des molécules les plus répandues et des plus difficiles à oxyder (O'Malley and Hodnett 1999). Chaque année de grandes quantités d'acétone et de méthyléthylcétone sont rejetées dans l'atmosphère et ces molécules sont considérées comme hautement toxiques chimiquement (Chan et Peng 2008). Le toluène est une molécule aromatique toxique (OMS) qui constitue une des sources les plus importantes de radicaux libres dans l'atmosphère pouvant oxyder le NO en NO<sub>2</sub> (Bruno et coll. 2008). On pourra se référer aux fiches toxicologiques correspondantes en Annexes A.

Cette étude a nécessité la mise au point d'une installation expérimentale (Figure III.1), qui se compose d'une partie procédé (microréacteurs catalytiques), une partie analyse (chromatographie gazeuse) et une partie instrumentation et acquisition. Toutes ces parties sont présentées dans ce qui suit et le schéma expérimental de l'installation est illustré sur la figure III.2.



Figure III.1: Installation expérimentale

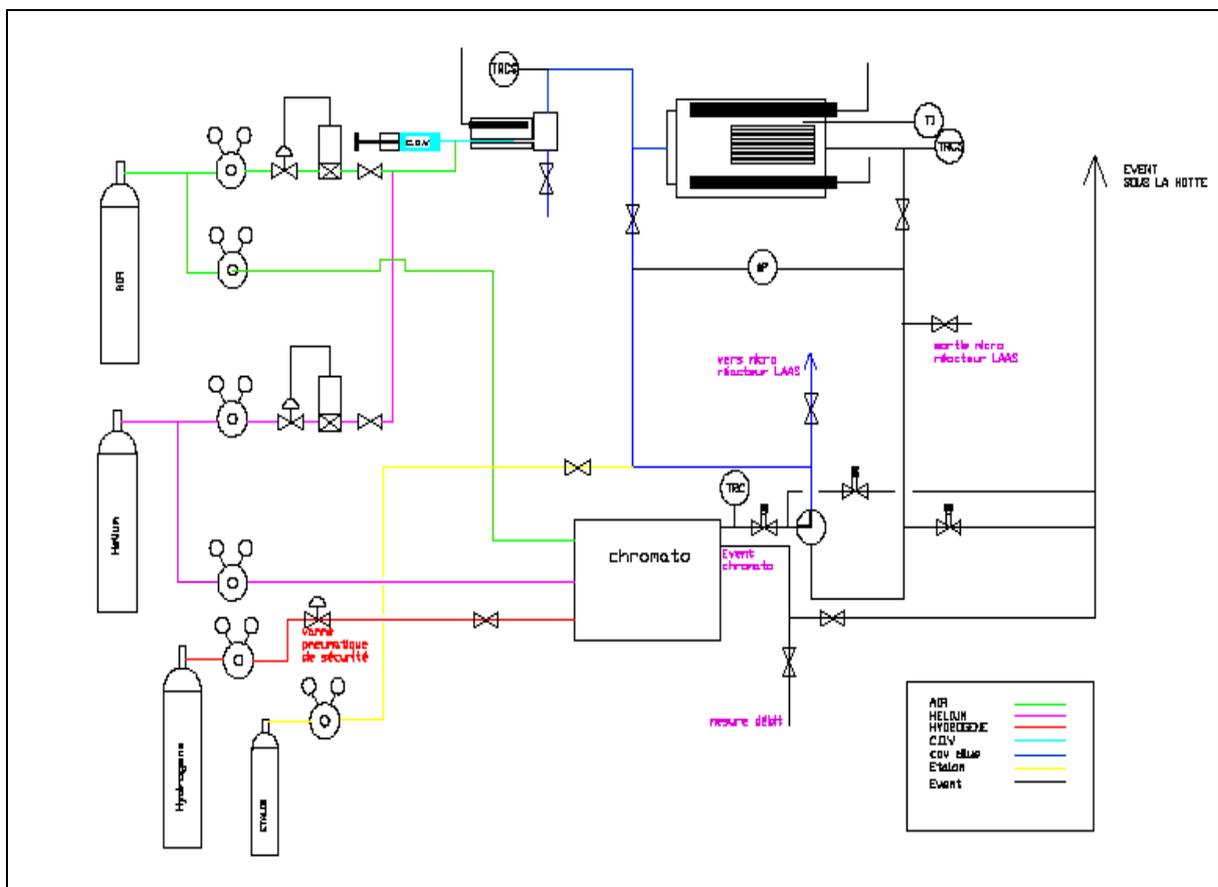


Figure III.2: Schéma de l'installation expérimentale

### III.2 Microréacteurs catalytiques de 1<sup>re</sup> génération (R500, R200 et R100)

Les réacteurs catalytiques microstructurés de 1<sup>re</sup> génération R500, R200 et R200, disposent d'un logement commun (Figure III.3 (1)) et sont associés comme, le microréacteur R4, à un évaporateur (Figure III.3 (2)) afin de vaporiser le COV et de s'assurer que le mélange (Air+COV) soit introduit dans le microréacteur sous forme gazeuse et que la concentration du COV soit constante au cours des manipulations expérimentales.



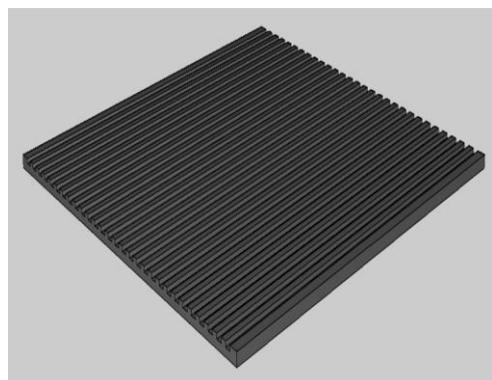
Figure III.3: (1) Logement des microréacteurs R500, R200 et R100, (2) Evaporateur des COV

#### III.2.1 Conception des réacteurs microstructurés

Les microréacteurs catalytiques étudiés sont basés sur le principe d'empilement de plaques catalytiques microstructurées avec des canaux de section carrée (Figure III.4.A), ces plaques sont composées de silicium et recouvertes de platine. Les microréacteurs sont principalement caractérisés par la section de leurs microcanaux :  $500 \times 200 \mu\text{m}^2$  (R500),  $200 \times 100 \mu\text{m}^2$  (R200), et  $100 \times 50 \mu\text{m}^2$  (R100), sauf le quatrième microréacteur R4, qui diffère des autres par son système d'alimentation et de chauffage, mais qui dispose des mêmes dimensions que le R200 ( $200 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). Les plaques catalytiques sont fournies par le Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes (LAAS-CNRS Toulouse) et leur réalisation est développée plus loin dans le chapitre. La conception du logement, de l'évaporateur ainsi que le montage des microréacteurs, ont été réalisés au sein du laboratoire (LGC).

Les plaques catalytiques empilées dans les microréacteurs R500, R200 et R100 sont collées par un ciment qui résiste aux hautes températures (Figure III.4.B), puis introduites dans une structure en acier inoxydable (Figure III.4.C). Le chauffage est externe et se fait par conduction dans l'acier, il est assuré

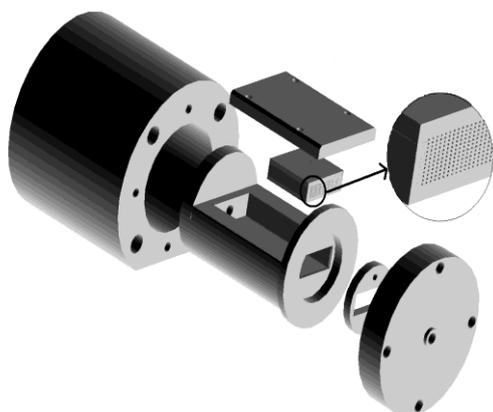
par quatre résistances chauffantes (Figure III.4.D). Pour le R4, le chauffage se fait par conduction interne tel que nous allons voir par la suite.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figure III.4: (A) Représentation d'une plaque microstructurée, (B) Plaques catalytiques du R100 empilées ( $3 \times 3 \times 1 \text{ cm}^3$ ) après collage, (C) Représentation des microréacteurs en 3D, (D) Logement des microréacteurs avec les plaques et les résistances chauffantes

### III.2.2 Conception du système d'alimentation par l'effluent gazeux

L'alimentation par l'effluent gazeux des trois microréacteurs (microcanaux) se fait à travers un distributeur commun constitué de tubes, d'un cône, d'une plaque perforée (grille) et d'une chambre rectangulaire de mélange (Figures III.5.A, III.5.B et III.6). Les différentes sections de passage et les coordonnées axiales le long des microréacteurs ( $z$ ) sont résumées respectivement dans les tableaux III.1 et III.2.

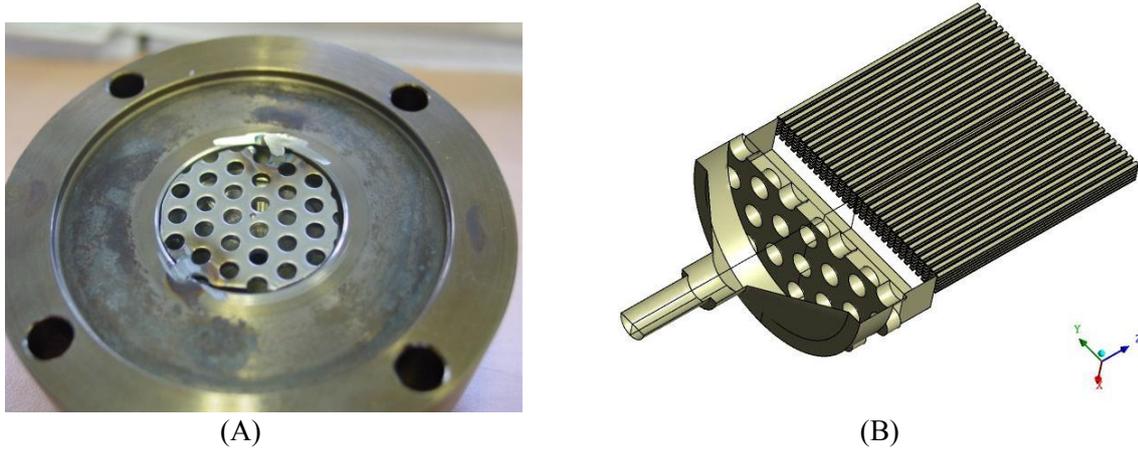


Figure III.5: (A) Photographie de la grille du diffuseur, (B) Représentation du diffuseur et des microcanaux dans le R500 ( $500 \times 200 \mu\text{m}^2$ ) en 3D

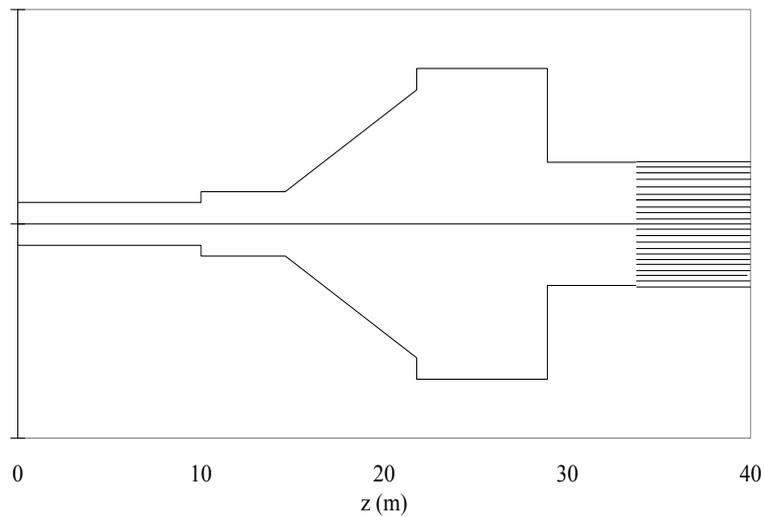


Figure III.6: Coupe latérale du diffuseur + une partie des microcanaux

<i>Expression de la section</i>	<i>Dimension caractéristique</i>	<i><math>S \times 10^5 \text{ (m}^2\text{)}</math></i>
$S_1$ Cylindre ( $S = \pi D^2/4$ )	$D = 4 \text{ mm}$	1.26
$S_2$ Cylindre ( $S = \pi D^2/4$ )	$D = 6 \text{ mm}$	2.83
$S_3$ Cylindre ( $S = \pi D^2/4$ )	$D = 25 \text{ mm}$	49.1
$S_4$ Cylindre ( $S = \pi D^2/4$ )	$D = 29 \text{ mm}$	66.0
$S_5$ Rectangle ( $S = H \times L$ )	$H_5 = 11.5 \text{ mm}$ . $L_5 = 28 \text{ mm}$	32.2

Tableau III.1: Les différentes sections de passage du gaz dans le distributeur

Section de passage	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_{canaux}$
$z$ (mm)	0	10	14.6	21.77	28.9	33.75 - 63.75

Tableau III.2: Position axiale ( $z$ ) des différentes sections de passage dans les microréacteurs R500, R200 et R100

Ce système d'alimentation a été adopté après la réalisation de plusieurs tests et la détection de certains problèmes de mauvaise distribution dans le système de distribution précédent, une illustration du système précédent est présentée dans le chapitre V (simulation hydrodynamique).

### III.2.3 Conception des plaques catalytiques

Les plaques catalytiques rainurées sont principalement composées de silicium, qui est un matériau semi conducteur très intéressant pour ses propriétés mécaniques et thermiques, sa conductivité thermique vaut  $146 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  quand celle de l'acier inoxydable vaut  $26 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le silicium offre également certains avantages tels que la facilité de le structurer par des technologies bien connues et maîtrisées, il résiste à des températures très élevées de l'ordre de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  ainsi qu'à différentes solutions telles que les alcools, les cétones, les acides, les halogènes, les hydrocarbures aromatiques (Schwesinger et Freitag 2009).

Chaque plaque est constituée de microcanaux rectangulaires et recouverte entièrement d'une couche de silicium oxydée, d'une couche d'adhérence de titane (Ti) et enfin de la couche du catalyseur qui est le platine (Pt) dans notre cas (Figure III.7).

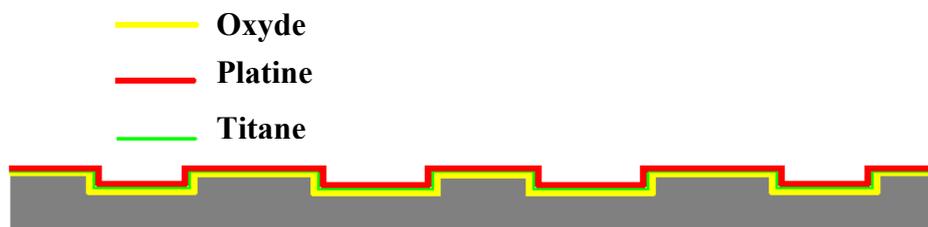


Figure III.7: Vue en coupe schématique d'une plaque de silicium microstructurée

La fabrication des plaques débute d'abord par la conception des masques de photogravure à l'aide du logiciel Clewin, suivie par les étapes de photolithographie du silicium qui correspondent aux étapes A et B sur la figure III.8, où toutes les étapes du procédé de fabrication des plaques microstructurées sont illustrées.

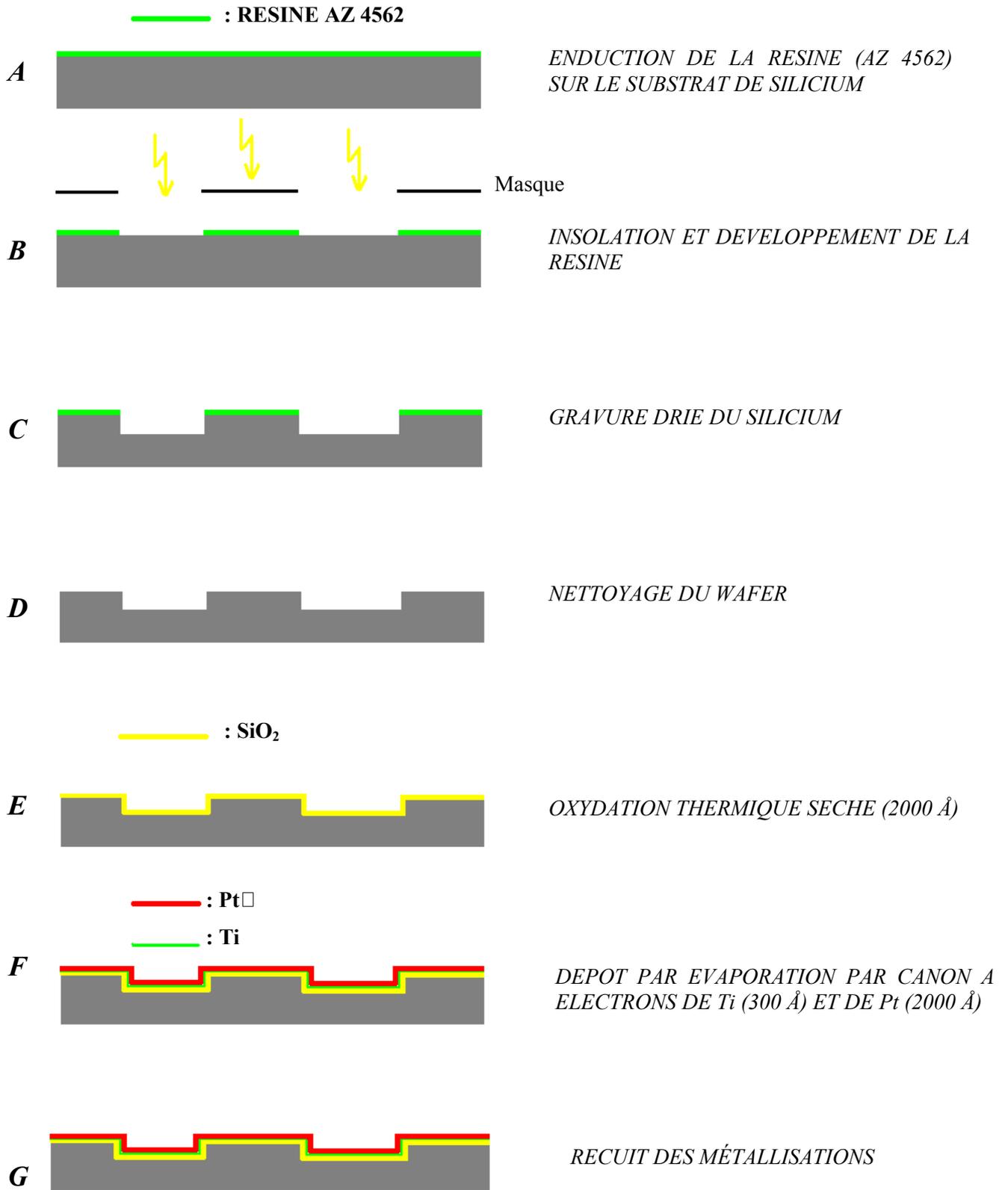


Figure III.8: Schéma du procédé technologique de fabrication d'une plaque microstructurée

### III.2.3.1 Gravure des plaques

La gravure des plaques est réalisée par gravure profonde sèche du silicium par plasma ou DRIE (Deep Reactive Ion Etching) dont le principe est illustré sur la figure III.9 et les écarts maximaux de gravure en fonction des différentes profondeurs des canaux obtenus sont présentés dans le tableau III.3.

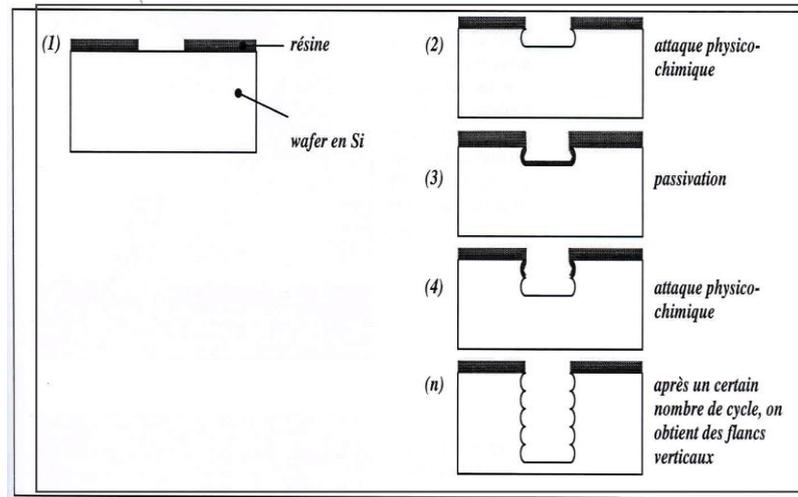


Figure III.9: Principe de gravure DRIE du Silicium

Réacteurs [profondeurs ( $\mu\text{m}$ )]	Ecart maximal entre les profondeurs des canaux ( $\mu\text{m}$ )	Ecart relatif (%)
R500 [200 ( $\mu\text{m}$ )]	26	13 %
R200 [100 ( $\mu\text{m}$ )]	15	15 %
R100 [50 ( $\mu\text{m}$ )]	9	18 %

Tableau III.3: Ecart maximaux de gravure pour les différentes profondeurs de microcanaux

La figure III.9 résume les différentes étapes de la DRIE qui se déroule comme suit : une fois le plasma de gravure créé, l'échantillon de silicium va subir des impacts d'ions, attaquant la surface de manière anisotropique dite physique. Par la suite l'échantillon va être attaqué chimiquement de manière isotropique par des espèces devenues chimiquement réactives. Un plasma de passivation va être ensuite créé dans la même chambre. Ce plasma va créer sur la surface de l'échantillon un dépôt de polymère, permettant ainsi une autre étape d'attaque physicochimique et ainsi de suite. Cette alternance de plasmas permet la réalisation de la gravure des motifs de flancs verticaux.

Un exemple de gravure d'un microcanal du R200 est illustré sur la figure III.10, et on observe que les profils sont assez nets, il existe cependant un petit écart entre le haut et le bas du microcanal. Le tableau III.4 récapitule les écarts et les compare par rapport à la largeur des canaux désirée.

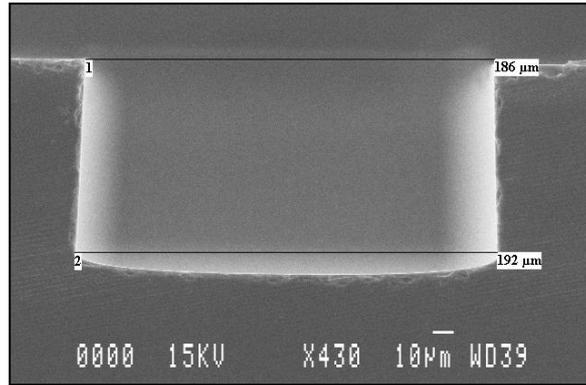


Figure III.10: Gravure d'un microcanal du R200

<i>Réacteurs</i>	<i>Ecart (μm)</i>	<i>Ecart/Largeur désirée (%)</i>
R500	12	2.4
R200	6	3
R100	4	4

Tableau III.4: Ecart de gravure entre le haut et le bas des microcanaux pour les différents microréacteurs

### III.2.3.2 Dépôt du catalyseur

Après la réalisation de la gravure, les dépôts du platine (Pt) et du titane (Ti) sont réalisés par évaporation par canon à électrons, le principe étant de faire chauffer le métal grâce à un faisceau à électrons et d'engendrer alors une évaporation sur le substrat (Figure III.11). Dans notre cas, le substrat est la plaque du silicium préalablement oxydée et sur laquelle a été déposée une couche de titane.

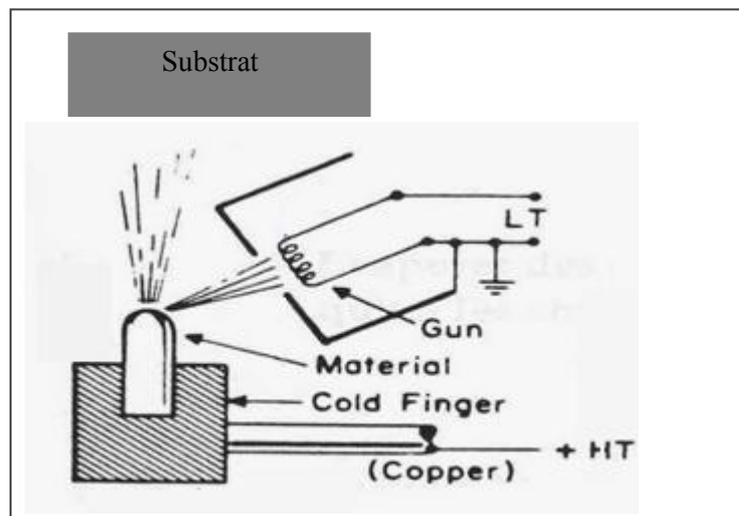


Figure III.11: Principe du dépôt de métaux par chauffage de faisceau d'électrons

Pour la réalisation des dépôts, les wafers ont été mis en rotation sur un hémisphère dans le bâti de dépôt métallique. L'intérêt de cette technique est d'obtenir une meilleure uniformité du dépôt et d'atteindre un bon recouvrement des flancs de gravure des microcanaux.

Une étude réalisée par le LAAS sur une plaque pleine, a mis en évidence l'importance de la couche intermédiaire du titane pour l'accrochage du platine sur la surface de l'échantillon de silicium oxydée ( $\text{SiO}_2$ ), elle a aussi permis d'aboutir aux conditions optimales de température ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) et d'épaisseurs des couches. Il a donc été décidé de réaliser une couche d'oxyde de  $2000\text{ \AA}$  par oxydation sèche, les épaisseurs de titane et de platine visées sont respectivement de  $300$  et  $2000\text{ \AA}$ . Mais une mesure au profilmètre mécanique (Tencor) a donné  $1600\text{ \AA}$  d'épaisseur de Ti et Pt. La figure III.12 représente une vue de microcanaux gravés recouvert de  $1500\text{ \AA}$  de platine.

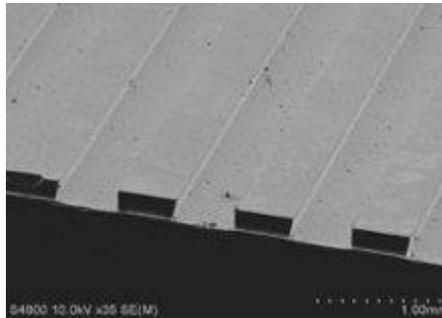


Figure III.12: Vue au MEB de microcanaux recouverts de platine

Les surfaces ont été analysées, après les dépôts, au microscope électronique à balayage (MEB), et les figures III.13.A et III.13.B représentent respectivement des vues de fond et de flanc de microcanaux, et nous observons que les dépôts sur les surfaces sont bien réalisés et qu'ils épousent les formes préexistantes.

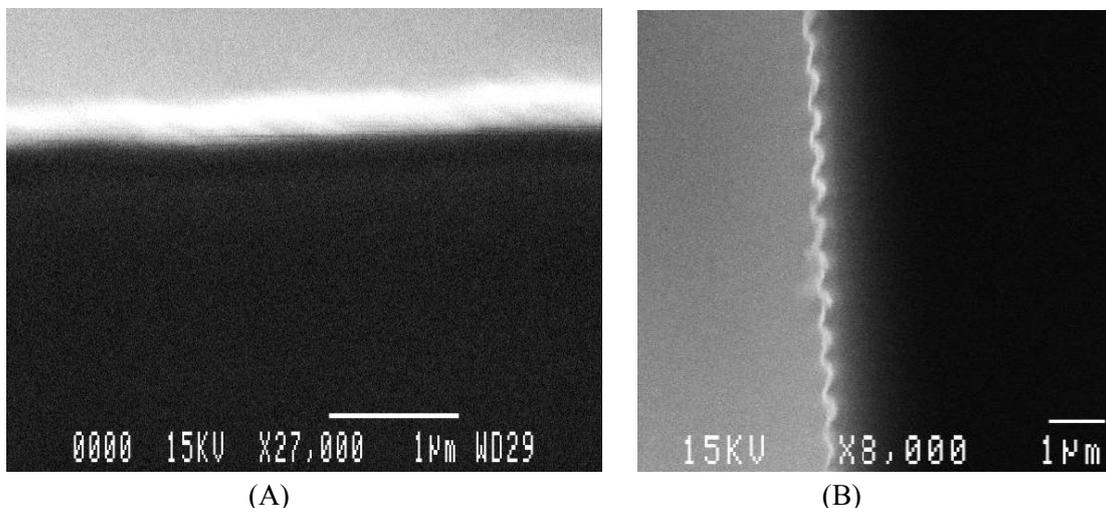


Figure III.13: (A) Surface du fond d'un microcanal dans le R500, (B) Flanc d'un microcanal métallisé dans le R100

### III.2.3.3 Rugosité des plaques

Des mesures de rugosité en plaque pleine ont été effectuées par le LAAS en utilisant un microscope à force atomique (AFM) sur un carré de 5  $\mu\text{m}$  de côté. Un exemple type d'image en 3D de la rugosité est illustré sur la figure III.14 où la rugosité vaut dans ce cas 1.8 nm.

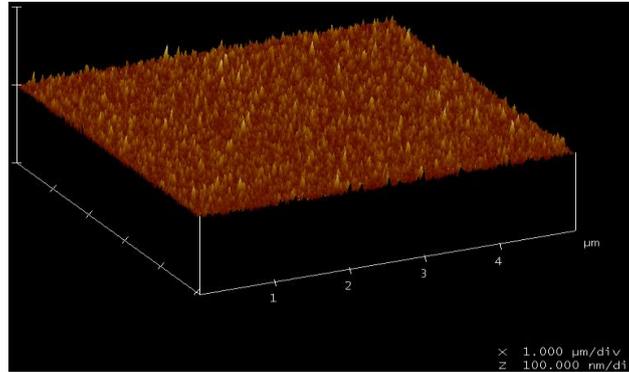


Figure III.14: Rugosité d'un Dépôt de SiO<sub>2</sub>//Ti/Pt à 20 °C

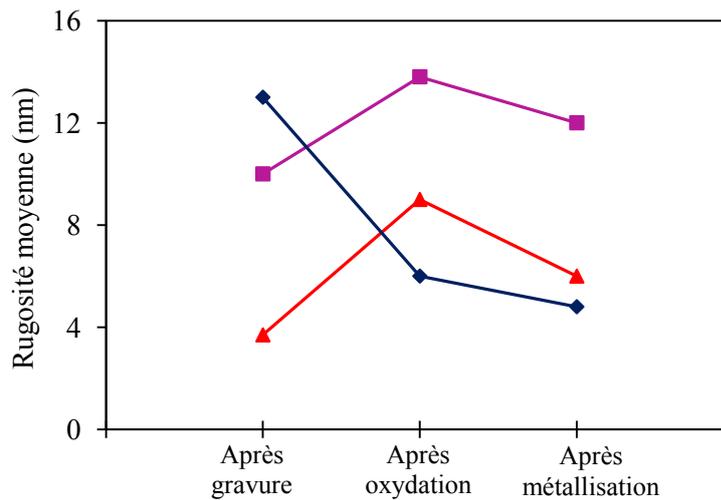


Figure III.15: Rugosité des surfaces dans les trois microréacteurs au cours du procédé (Gravure, oxydation et dépôt catalytique): (♦) R500, (■) R200, (▲) R100

La rugosité des surfaces a varié tout au long du procédé de réalisation des plaques comme le montre la figure III.15, où nous pouvons clairement observer que la rugosité des microréacteurs R200 et R100 suivent la même tendance : elle augmente après l'oxydation du silicium pour rebaisser à nouveau après le dépôt du titane et du platine (métallisation). Alors que la rugosité des plaques dans le R500 diminue tout au long du procédé de fabrication. Nous pouvons également constater que les rugosités, après métallisation, dans les microréacteurs R500 et R100 sont du même ordre alors que celle du R200 est plus élevée.

### III.2.4 Instrumentation et acquisition des données

L'instrumentation de l'installation expérimentale a nécessité l'utilisation de thermocouples très fins, de débitmètres massiques (5850 TR Series Brooks®) et d'un capteur de pertes de charge différentiel. Le système d'acquisition utilisé est le logiciel Dasylab 9.0.

Les principales températures qui ont nécessité une régulation par un régulateur PID sont : la température de l'évaporateur, fixée à 200 °C tout au long des expériences, et les températures des microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération où nous avons introduit deux thermocouples : l'un dans l'enceinte métallique et l'autre placé juste à la sortie de l'effluent gazeux (Figure III.16.A). Nous avons effectivement décidé de nous baser, pour la régulation, sur la température de l'effluent gazeux afin d'être sûr, indépendamment de l'efficacité thermique du réacteur, que l'effluent gazeux soit à la température désirée. Il est cependant important de mentionner que la différence mesurée entre ces deux températures, dans les conditions extrêmes de température et débit de gaz, est de quelques degrés au plus. La température de l'évaporateur est mesurée à la sortie de celui-ci ((Figure III.16.B) et par conséquent à l'entrée du microréacteur. Cette façon de procéder permet d'assurer un préchauffage de l'effluent gazeux pour faire en sorte que le mélange (Air + COV) atteigne, dans le microréacteur, la température de réaction le plus rapidement possible.



Figure III.16: (A) Thermocouples sortie réacteur (sortie gaz et dans l'enceinte métallique), (B) Thermocouple sortie évaporateur

Afin d'éviter toute condensation dans le chromatographe, nous avons placé à son entrée un thermocouple ainsi qu'un cordon chauffant sur les tuyaux entre la sortie microréacteur et l'entrée du chromatographe (Figure III.17) mais les concentrations des COV étant assez faibles, il s'est avéré inutile de chauffer les tuyaux.



Figure III.17: Thermocouple et cordon chauffant à l'entrée du chromatographe

### III.2.5 Caractéristiques physiques des microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération

Les principales caractéristiques physiques telles que les volumes, surfaces, ratios surface/volume, nombres de microcanaux ainsi que les quantités de catalyseur des microréacteurs R500, R200 et R100 sont respectivement résumées dans les tableaux III.5, III.6 et III.7. Ne disposant pas de l'épaisseur de la couche de platine dans toutes les plaques qui constituent les microréacteurs, les quantités de catalyseur sont théoriquement calculées en se basant sur l'épaisseur désirée de la couche catalytique (2000 Å). Notre objectif n'est pas de déterminer la quantité exacte de platine dans chaque microréacteur mais de la comparer entre les différents microréacteurs, d'autant plus que la quantité de catalyseur dans chaque microréacteur dépend principalement de la surface des parois catalytiques et par conséquent des dimensions et du nombre de microcanaux. Le tableau III.8 récapitule et compare les principales caractéristiques des trois microréacteurs.

<i>Caractéristiques du microréacteur R500</i>			
Nombre de plaques	12	$V_{\text{canaux}} \text{ (mm}^3\text{)}$	900
Épaisseur plaque (mm)	0.525	$V_{\text{cata}} \text{ (mm}^3\text{)}$	2.52
Nombre canaux/plaque	25	$V_{\text{cata}}/V_{\text{canaux}} \text{ (\%)} $	0.28
Diamètre hydraulique ( $\mu\text{m}$ )	286	$V_{\text{cata}}/V_{\text{tot}} \text{ (\%)} $	0.044
$S_{\text{canal}} \text{ (mm}^2\text{)}$	42	$m_{\text{cata}} \text{ (mg)}$	53.9
$V_{\text{canal}} \text{ (mm}^3\text{)}$	3	$m_{\text{cata}} / S_{\text{canaux}} \text{ (g/m}^2\text{)}$	4.28
Épaisseur catalyseur ( $\mu\text{m}$ )	0.2	$V_{\text{canaux}}/ V_{\text{tot}} \text{ (\%)} $	15.9
Nombre de microcanaux	300	$S_{\text{canaux}} \text{ (mm}^2\text{)}$	12600
$V_{\text{tot}} \text{ (mm}^3\text{)}$	5670	$S/V \text{ (m}^2/\text{m}^3\text{)}$	14000

Tableau III.5: Caractéristiques physiques du microréacteur R500 (500x200  $\mu\text{m}^2$ )

<i>Caractéristiques du microréacteur R200</i>			
Nombre de plaques	12	$V_{\text{canaux}}$ (mm <sup>3</sup> )	460.8
Épaisseur plaque (mm)	0.525	$V_{\text{cata}}$ (mm <sup>3</sup> )	2.76
Nombre canaux/plaque	64	$V_{\text{cata}}/V_{\text{canaux}}$ (%)	0.6
Diamètre hydraulique (µm)	133.3	$V_{\text{cata}}/V_{\text{tot}}$ (%)	0.049
$S_{\text{canal}}$ (mm <sup>2</sup> )	18	$m_{\text{cata}}$ (mg)	59
$V_{\text{canal}}$ (mm <sup>3</sup> )	0.6	$m_{\text{cata}} / S_{\text{canaux}}$ (g/m <sup>2</sup> )	4.27
Épaisseur catalyseur (µm)	0.2	$V_{\text{canaux}} / V_{\text{tot}}$ (%)	8.13
Nombre de microcanaux	768	$S_{\text{canaux}}$ (mm <sup>2</sup> )	13824
$V_{\text{tot}}$ (mm <sup>3</sup> )	5670	$S/V$ (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	30000

Tableau III.6: Caractéristiques physiques du microréacteur R200 (200x100 µm<sup>2</sup>)

<i>Caractéristiques du microréacteur R100</i>			
Nombre de plaques	10	$V_{\text{canaux}}$ (mm <sup>3</sup> )	195
Épaisseur plaque (mm)	0.525	$V_{\text{cata}}$ (mm <sup>3</sup> )	2.34
Nombre canaux/plaque	130	$V_{\text{cata}}/V_{\text{canaux}}$ (%)	1.2
Diamètre hydraulique (µm)	66.7	$V_{\text{cata}}/V_{\text{tot}}$ (%)	0.0495
$S_{\text{canal}}$ (mm <sup>2</sup> )	9	$m_{\text{cata}}$ (mg)	50.05
$V_{\text{canal}}$ (mm <sup>3</sup> )	0.15	$m_{\text{cata}} / S_{\text{canaux}}$ (g/m <sup>2</sup> )	4.28
Épaisseur catalyseur (µm)	0.2	$V_{\text{canaux}} / V_{\text{tot}}$ (%)	4.13
Nombre de microcanaux	1300	$S_{\text{canaux}}$ (mm <sup>2</sup> )	11700
$V_{\text{tot}}$ (mm <sup>3</sup> )	4725	$S/V$ (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	60000

Tableau III.7: Caractéristiques physiques du microréacteur R100 (100x50 µm<sup>2</sup>)

	<i>R500</i>	<i>R200</i>	<i>R100</i>
Nombre de canaux	<b>300</b>	<b>768</b>	<b>1300</b>
Largeur (µm)	500	200	100
Hauteur (µm)	200	100	50
Diamètre hydraulique (µm)	<b>286</b>	<b>133.3</b>	<b>66.7</b>
$S/V$ (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	<b>14000</b>	<b>30000</b>	<b>60000</b>
$V_{\text{canaux}}$ (mm <sup>3</sup> )	900	460.8	195
$V_{\text{cata}} / V_{\text{canaux}}$ (%)	0.28	0.6	1.2
$m_{\text{cata}}$ (mg)	53.9	59	50.05
$m_{\text{cata}} / V_{\text{canaux}}$ (mg/mm <sup>3</sup> )	<b>59.9 x10<sup>-3</sup></b>	<b>122.7 x10<sup>-3</sup></b>	<b>258.9 x10<sup>-3</sup></b>
$m_{\text{cata}} / S_{\text{canaux}}$ (g/m <sup>2</sup> )	4.28	4.27	4.28

Tableau III.8: Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des trois microréacteurs

**Remarque** : Si on prend une épaisseur en platine de 1200 Å au lieu de 2000 Å, le rapport  $m_{\text{cata}}/S_{\text{canaux}}$  dans les microréacteurs sera de 2.57 au lieu de 4.28 g/m<sup>2</sup>.

### III.3 Microréacteur catalytique de 2<sup>e</sup> génération (R4)

Le microréacteur catalytique de deuxième génération R4 est basé sur le même principe d'empilement de plaques microstructurées que les microréacteurs de première génération (R500, R200 et R100). Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, ce microréacteur diffère par son système d'alimentation, par l'effluent gazeux, mais surtout par son système de chauffage intégré. En effet, l'utilisation de la technologie « Silicium » permet justement la conception et l'intégration de composants chauffants et de capteurs de température à l'intérieur du microsystème. L'assemblage des plaques microstructurées dans le microréacteur R4 est effectué par pression, permettant ainsi un montage et un démontage beaucoup plus aisé, rendant ce microréacteur très flexible et modulable.

Ce microréacteur (R4) conçu par le LAAS a été breveté par Tasseli et coll. (2009) sous la référence CNRS Patent FR 2918584 (A1) January 2009 et le schéma du réacteur présenté dans le brevet est illustré ci-dessous :

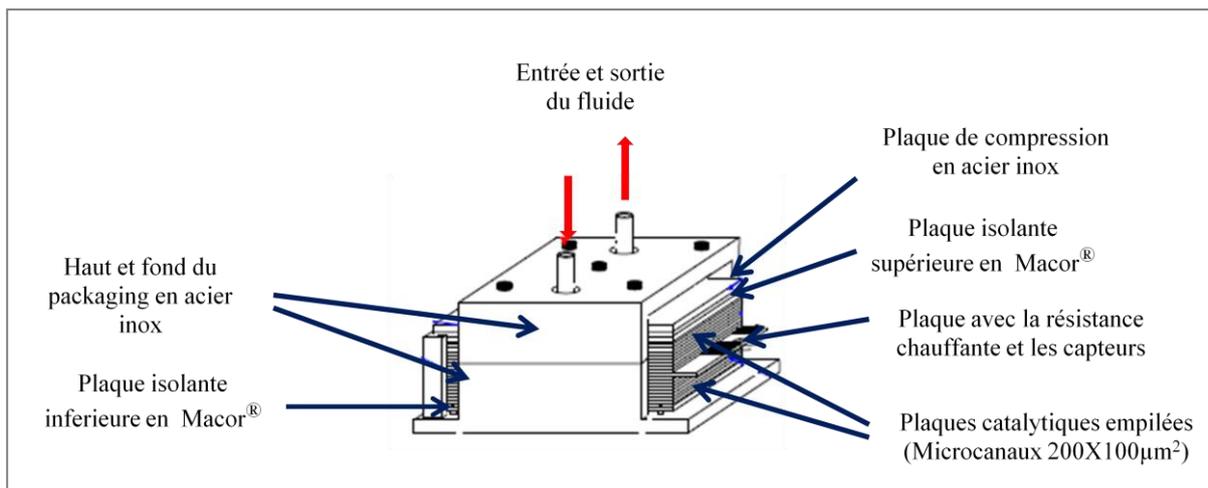


Figure III.18: Schéma représentant le microréacteur breveté R4  
(CNRS Patent FR 2918584 (A1) January 2009)

#### III.3.1 Conception du réacteur microstructuré R4

Comme nous pouvons observer sur la figure III.18, les plaques catalytiques empilées dans le microréacteur R4 ne sont plus intégrées dans une enceinte métallique pour assurer le chauffage et l'alimentation par l'effluent gazeux, contrairement aux autres microréacteurs. En effet, dans ce microréacteur l'alimentation par l'effluent gazeux ne se fait pas via la chambre de distribution commune aux microréacteurs R500, R200 et R100, mais elle se fait de façon directe, comme on peut l'observer sur les figures III.18 et III.19. La figure III.19 représente une vue schématique de ce

microréacteur, où nous visualisons également la présence d'une microplaque chauffante insérée au milieu des plaques catalytiques microstructurées pour assurer un chauffage intégré.

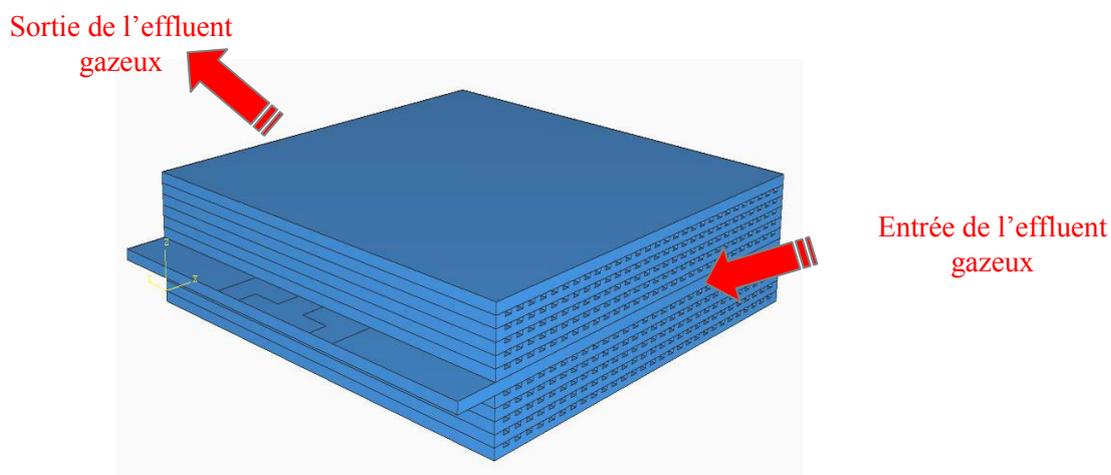


Figure III.19: Représentation schématique du R4 avec la résistance chauffante au milieu

Le système d'alimentation du microréacteur par l'effluent gazeux a nécessité l'utilisation d'un usinage spécifique des plaques microstructurées (Figure III.20.A), dans le but d'homogénéiser l'écoulement de l'effluent gazeux à l'entrée des plaques catalytiques. Il est cependant important de rappeler que ce microréacteur est connecté, comme les autres microréacteurs, à la même chambre de vaporisation des COV et au même chromatographe en ligne pour l'établissement de ses performances catalytiques pour l'oxydation des molécules étudiées. Ces plaques catalytiques qui possèdent les mêmes dimensions de microcanaux que le R200,  $200 \times 100 \mu\text{m}^2$ , sont légèrement plus longues que celles des autres microréacteurs ( $3.4 \times 3 \text{ cm}^2$ ). Les longueurs des microcanaux sont par conséquent un peu différentes mais cela ne devrait pas avoir de conséquences importantes sur les performances catalytiques. Les techniques des gravures et de dépôt du catalyseur sont identiques à celles utilisées dans la conception des plaques des autres microréacteurs. La figure III.20.B illustre une photo de la version brevetée du microréacteur R4.



Figure III.20: (A) Plaque microstructurée dans le R4, (B) Microréacteur R4

### III.3.2 Conception du système de chauffage (résistance chauffante et capteurs)

Le système de chauffage dans le microréacteur R4 est constitué d'une microplaque de platine intégrée qui joue le rôle de résistance chauffante, au sein même du microsystème, munie de capteurs de température. Le choix du platine pour la conception de la résistance chauffante et des capteurs de température a été effectué à cause des propriétés thermiques et mécaniques de ce métal. En effet, le platine est un métal qui est souvent utilisé dans ce genre d'application, notamment à cause de la linéarité de sa résistance en fonction de la température.

Après avoir évalué les puissances qui peuvent être dissipées dans ce microréacteur, il a été décidé de concevoir une résistance de  $100 \Omega$  avec un couple intensité et tension électriques (1 A, 100 V). Plusieurs géométries ont été testées avant d'aboutir à la géométrie qui assure une surface de recouvrement importante avec l'espace nécessaire pour placer les capteurs. Une vue schématique de cette résistance chauffante avec les capteurs est présentée sur la figure III.21.A. Concernant les capteurs de température, un facteur 10 entre la valeur du capteur et celle de la résistance a été imposé dans un premier temps, ce qui conduit à la conception d'un capteur à  $1000 \Omega$ . Il a finalement été décidé qu'un capteur en forme de serpent à 11 périodes de  $50 \mu\text{m}$  de largeur et de  $100 \mu\text{m}$  de pas avec une résistance de  $930 \Omega$  est largement satisfaisant pour cette application. La géométrie des capteurs de température est illustrée sur la figure III.21.B et la photographie d'une résistance chauffante avec les capteurs conçue d'après les considérations mentionnées ci-dessus est présentée sur la figure III.22.

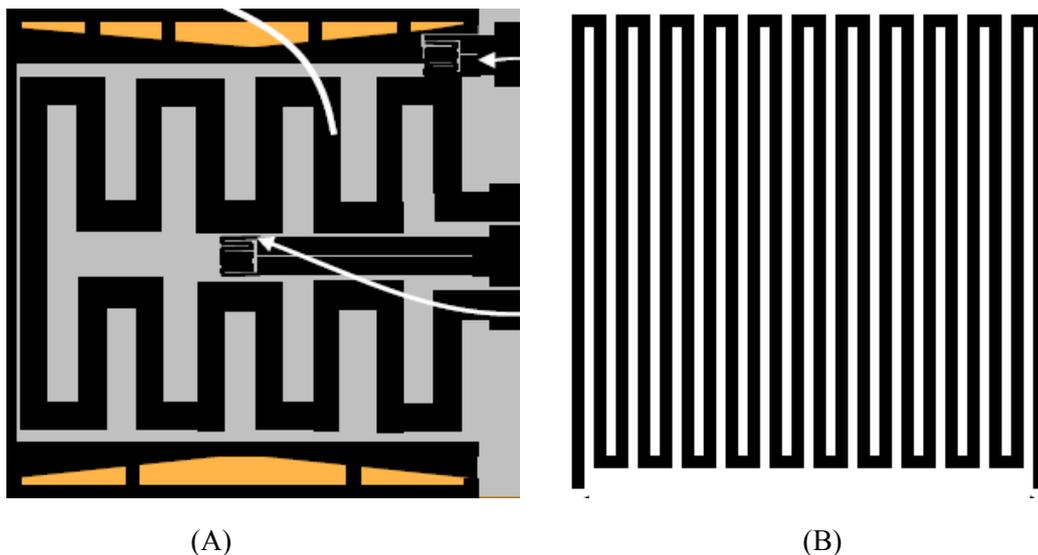


Figure III.21: (A) Représentation schématique de la résistance chauffante avec les capteurs de température, (B) Géométrie du capteur de température (serpentin)

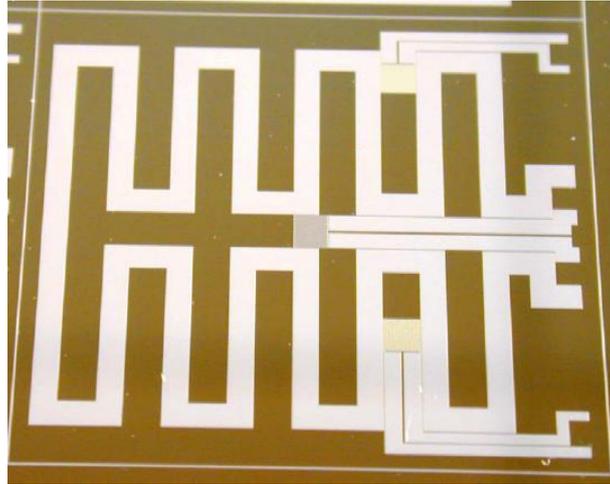


Figure III.22: Resistance chauffante avec capteurs de température

Le procédé de fabrication de ces résistances est appelé « Lift-Off » et ses différentes étapes sont résumées sur la figure III.24. La gravure et le dépôt du platine et du titane ont été effectués par les mêmes procédés que les plaques catalytiques : gravure DRIE et dépôt par évaporation par bombardement à électrons.

Une caractérisation thermique du microsystème (plaques silicium + résistance chauffante) a été effectuée par simulation numérique sous un logiciel de simulation thermomécanique basé sur la méthode des éléments finis « ABAQUS ». Cette simulation a permis de démontrer que, pour une puissance consommée de 15 W, une température quasi uniforme de 240 °C est atteinte dans le microsystème, avec une dispersion de 3 °C sur la totalité des plaques empilées (Figure III.23).

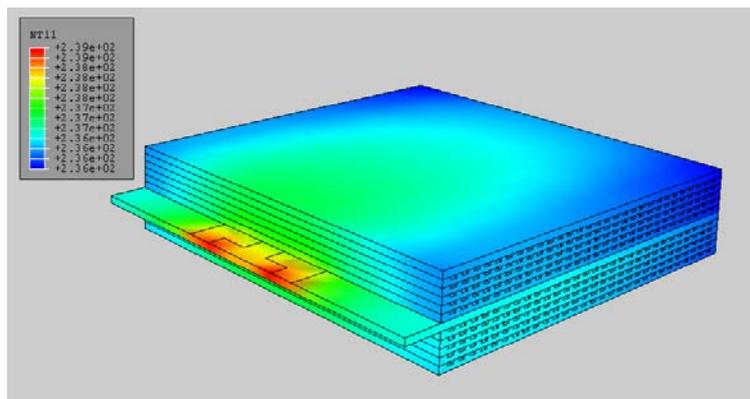


Figure III.23 : Simulation thermique du microsystème (plaques silicium + résistance chauffante) sous ABAQUS

Cette simulation ne prend pas en considération l'évolution des températures et des vitesses du fluide. Des simulations plus poussées pourraient être effectuées afin d'étudier les écoulements du fluide dans les plaques microstructurées et d'effectuer une caractérisation thermique prenant en considération

toutes les caractéristiques des écoulements du fluide ainsi que les propriétés thermomécaniques du microréacteur.

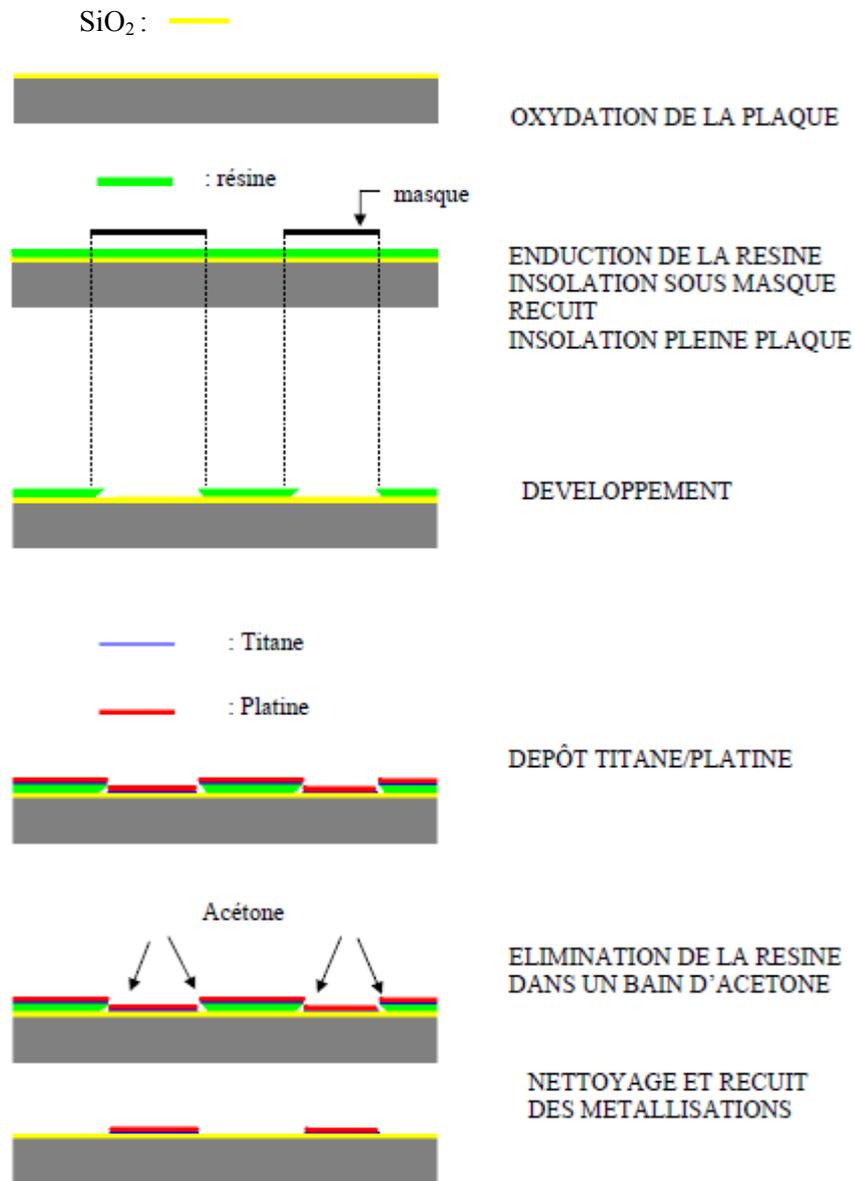


Figure III.24: Procédé de réalisation des résistances métalliques (Lift-Off)

### III.3.3 Caractéristiques physiques du microréacteur de 2<sup>e</sup> génération

Les caractéristiques du microréacteur R4 ont été calculées en considérant que les longueurs des microcanaux sont toutes identiques à celles des autres microréacteurs (3 cm). Cette supposition permet de déterminer les caractéristiques de ce microréacteur en les surestimant légèrement dans certains cas. Les GHSV sont par exemple un peu surestimés et les temps de séjours hydrodynamiques légèrement sous-estimés.

<b>Caractéristiques du microréacteur R4</b>			
Nombre de plaques	10	$V_{\text{canaux}} \text{ (mm}^3\text{)}$	444
Epaisseur plaque (mm)	0.525	$V_{\text{cata}} \text{ (mm}^3\text{)}$	2.66
Nombre canaux/plaque	74	$V_{\text{cata}}/V_{\text{canaux}} \text{ (\%)}\text{)}$	0.6
Diamètre hydraulique ( $\mu\text{m}$ )	133.3	$V_{\text{cata}}/V_{\text{tot}} \text{ (\%)}\text{)}$	0.05
$S_{\text{canal}} \text{ (mm}^2\text{)}$	18	$m_{\text{cata}} \text{ (mg)}$	56.9
$V_{\text{canal}} \text{ (mm}^3\text{)}$	0.6	$m_{\text{cata}} / S_{\text{canaux}} \text{ (g/m}^2\text{)}$	4.27
Epaisseur catalyseur ( $\mu\text{m}$ )	0.2	$V_{\text{canaux}} / V_{\text{tot}} \text{ (\%)}\text{)}$	8.29
Nombre de microcanaux	740	$S_{\text{canaux}} \text{ (mm}^2\text{)}$	13320
$V_{\text{tot}} \text{ (mm}^3\text{)}$	5355	$S/V \text{ (m}^2/\text{m}^3\text{)}$	30000

Tableau III.9: Caractéristiques physiques du microréacteur R4 (200x100  $\mu\text{m}^2$ )

### **III.4 Exploitation des résultats expérimentaux**

L'exploitation des résultats expérimentaux ne peut être effectuée avant la mise au point et la validation de tout le dispositif expérimental, qui inclut le système analytique, le système de vaporisation des COV et le microsystème catalytique. La vérification de la stabilité et de la répétabilité des résultats doit également être effectuée avant de développer la méthode d'établissement des courbes d'ignitions qui permettent l'exploitation de ces résultats.

#### **III.4.1 Analyse des résultats (CPG)**

La technique analytique utilisée dans notre étude est la chromatographie en phase gazeuse, cette méthode d'analyse classique s'est révélée satisfaisante et suffisante pour toutes les expériences mises en œuvre.

Un chromatographe en ligne VARIAN (CP3800) a été spécialement conçu et installé dans le banc expérimental. Ce chromatographe a la particularité de posséder deux lignes d'analyse parallèles, une première ligne avec une colonne capillaire de 30 m (CP sil 8 CB (30 m x 0.32 x 1 $\mu\text{m}$ ) 5% phényl, 95% diméthylpolysiloxane) et un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour analyser les composés organiques de masses molaires élevées (tels que l'acétone, le toluène, la méthyléthylcétone ou d'autres éventuels produits de dégradation), et une autre ligne avec un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour analyser les composés organiques, ou non, légers comme l'oxygène, l'azote, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> etc. Cette ligne est plus complexe que la première car elle possède deux colonnes remplies en série de 1m (Porapak Q polymère poreux divinylbenzène), en plus d'une colonne tamis moléculaire

(molsieve 5Å polymère inorganique cristallins (zéolite  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium, prélevé dans une bouteille LINDE GAS de pureté connue (5.6).

Le prélèvement des échantillons à analyser, à l'entrée ou à la sortie du réacteur, se fait par séquence sous forme gazeuse via deux boucles de remplissage de 250  $\mu\text{l}$ , permettant l'injection simultanée dans les deux lignes de deux échantillons identiques. Les analyses ont toujours été réalisées après l'établissement du régime permanent.

Pour les besoins des expériences, nous avons développé et mis au point une méthode principale d'analyse et cette mise au point a nécessité l'utilisation de bouteilles d'étalon gaz contenant des composés susceptibles d'être des produits d'oxydation des composés organiques volatils testés. La bouteille étalon a dans un premier temps permis de déterminer les temps de rétention des principaux composés  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et les coefficients de réponses en utilisant l'azote comme étalon interne.

Afin d'éviter que la colonne tamis moléculaire ne se sature, il a fallu empêcher le  $\text{CO}_2$ , l'eau et tous les composés organiques de pénétrer dans la colonne. Pour cela, le chromatographe dispose d'un système back flush entre les deux colonnes remplies et d'une colonne by-pass en parallèle de la colonne tamis moléculaire. La bouteille étalon nous a précisément permis de déterminer les temps de retentions des différents composés et donc les temps exacts pour actionner tous les composants du système. Le schéma des lignes d'analyse est illustré sur la figure **III.25**.

Dans le but de diminuer le temps d'analyse, il est nécessaire d'optimiser la température du four du chromatographe. Ainsi, dans un premier temps, la température dans le four reste constante pendant 4 minutes à 50 °C, puis un gradient de température est appliqué jusqu'à la fin de l'analyse permettant d'atteindre 120 °C et de desorber le plus rapidement possible les composés adsorbés dans les différentes colonnes. La sortie des produits est ainsi progressive et permet de distinguer chaque élément de l'effluent à mesurer.

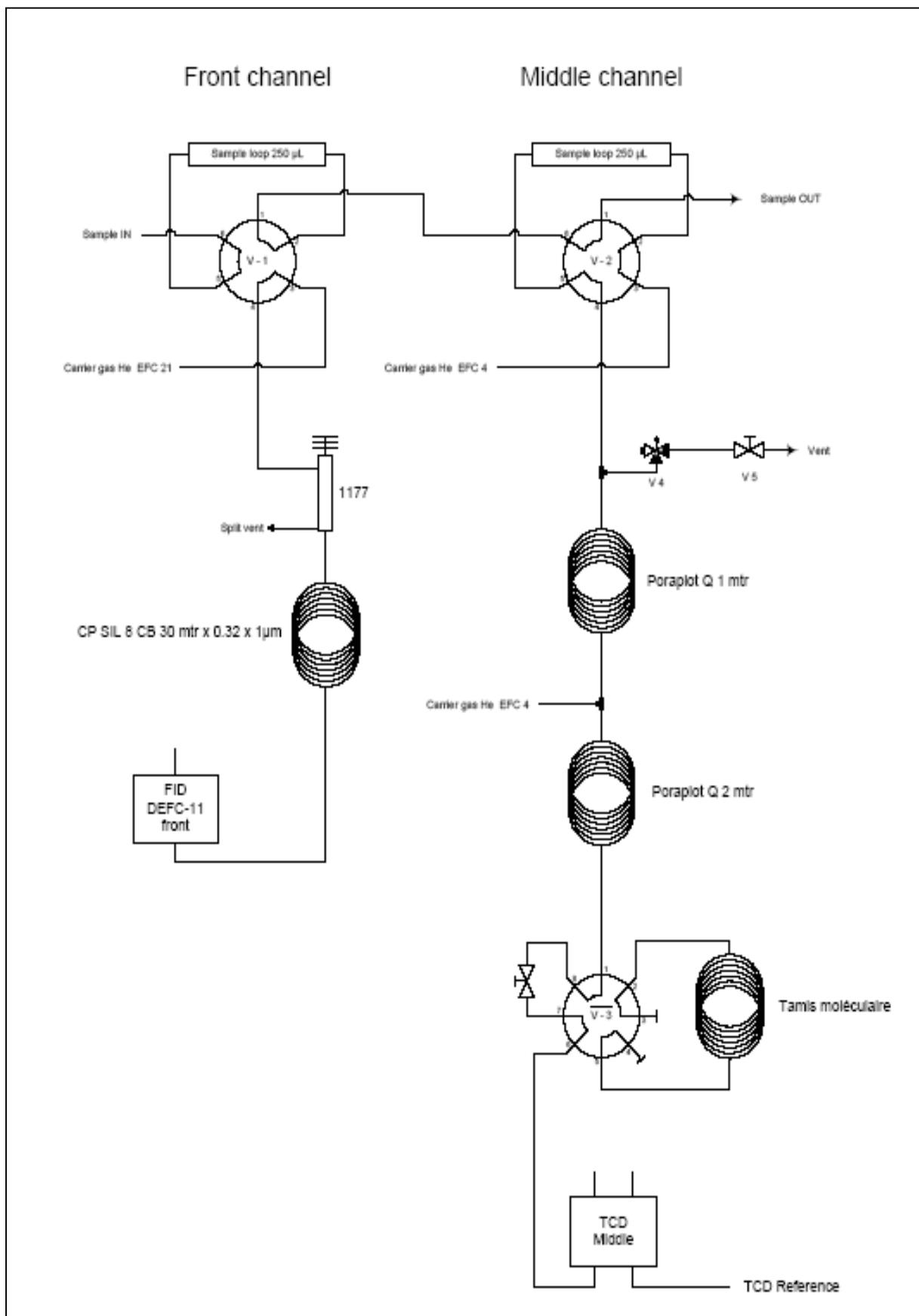
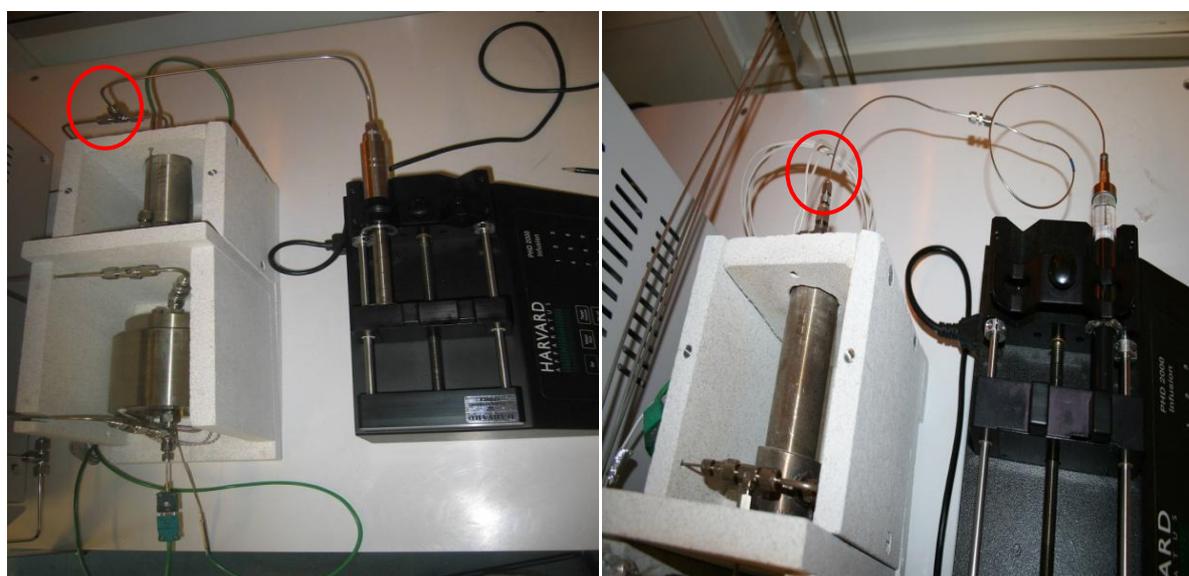


Figure III.25: Schéma des lignes analytiques du chromatographe (CP3800) VARIAN

### III.4.2 Système de vaporisation des COV

Les composés organiques volatils sont introduits dans le système expérimental sous forme liquide, ce qui a nécessité la mise au point d'un système de vaporisation muni d'une chambre de vaporisation chauffée avec une résistance électrique, où le COV est introduit par un pousse seringue à poussée simple HARVARD (PHD 2000 Infusion) et une seringue.

Dans un premier temps, nous avons utilisé une seringue en acier (Harvard apparatus) avec des joints en polymère, changés régulièrement en raison des fuites engendrées par l'acétone. Le COV était introduit dans l'évaporateur perpendiculairement à l'arrivée de l'air via un tuyau de diamètre externe de 3.18 mm (Figure III.26.A).



(A) (B)  
Figure III.26: (A) Premier système de vaporisation, (B) Second système de vaporisation

Les premières expériences, consistant à tester et à mettre au point le système expérimental, ont permis de montrer que le système de vaporisation mis au point ne permettait pas d'avoir une concentration en COV uniforme à l'entrée du microréacteur. En effet, la première molécule testée est l'acétone, et nous avons constaté que le régime permanent n'était jamais établi et que la concentration de l'acétone variait au cours du temps, rendant l'exploitation des expériences impossible.

Un exemple de cette variation de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur est illustré sur la figure III.27, où nous pouvons visualiser que la concentration en acétone ne se stabilise pas, même après 100 minutes de fonctionnement et qu'elle peut varier du simple au double entre deux analyses successives en seulement quelques minutes.

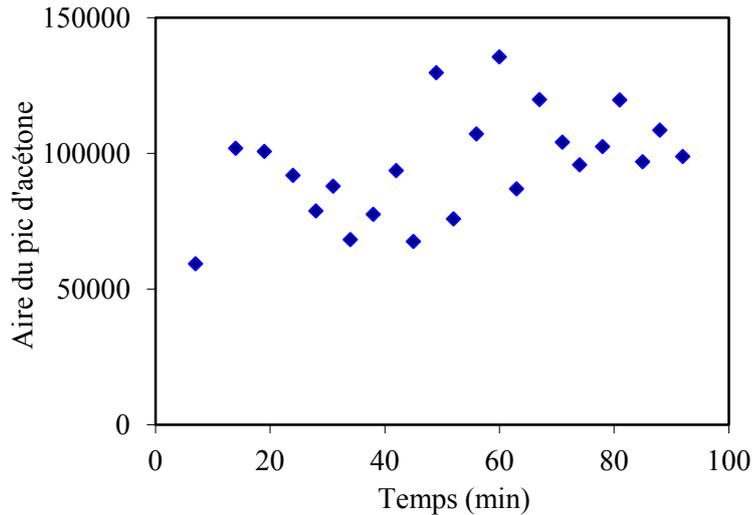


Figure III.27: Evolution de la concentration de l'acétone (5000 ppmV) dans le temps à l'entrée du réacteur avec le premier système de vaporisation

Nous avons donc conçu par la suite un nouveau système, en remplaçant le tuyau qui alimentait l'évaporateur par un capillaire de 1.6 mm de diamètre externe et d'environ 250 µm de diamètre interne. Ce capillaire a été introduit cette fois-ci à l'intérieur de l'évaporateur en parallèle avec l'arrivée de l'air (Figure III.26.B), et nous y avons également introduit une grille métallique qui entoure le capillaire (Figure III.28). La seringue en acier des COV a également été remplacée par un seringue pour gaz en verre avec un piston en téflon (Hamilton Gastight® 10 ml) afin d'assurer une étanchéité parfaite.

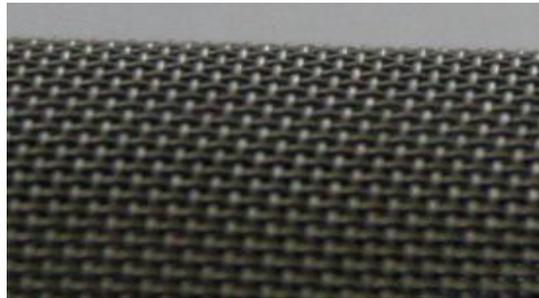


Figure III.28: Grille métallique entourant le capillaire dans l'évaporateur

La figure III.29 illustre l'efficacité de ce système, où nous avons représenté l'évolution de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur, dans les mêmes conditions opératoires que celles de la figure III.27, et avons observé que le régime permanent s'établit très rapidement au bout de quelques minutes. La variation de la concentration est estimée à environ 5 %.

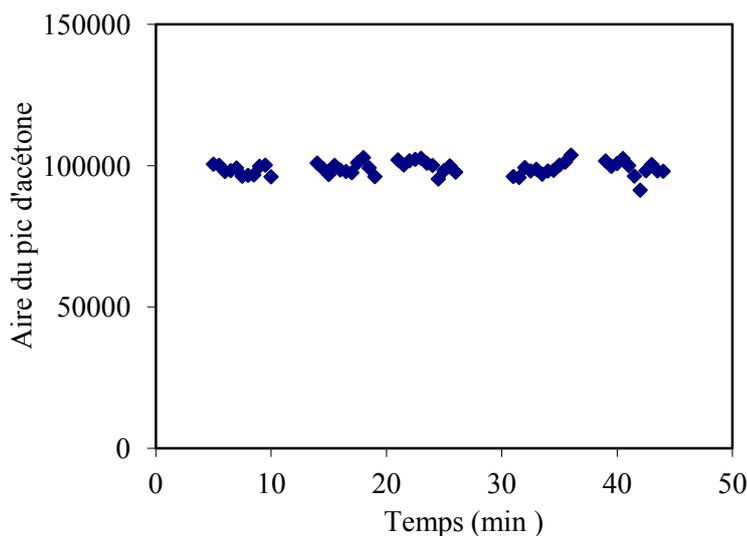


Figure III.29: Evolution de la concentration de l'acétone (5000 ppmV) dans le temps à l'entrée du réacteur avec le second système de vaporisation

### III.4.3 Activation des surfaces catalytiques

Avant d'étudier les performances catalytiques des microréacteurs pour l'oxydation des COV, il est indispensable d'activer la surface catalytique. Cette activation ou prétraitement du catalyseur permet non seulement de modifier l'état d'oxydation de la surface catalytique mais également de nettoyer cette surface de poussières ou autres impuretés, afin de libérer et/ou rendre disponibles les sites actifs où se dérouleraient éventuellement, dans le cas des surfaces poreuses, les transformations chimiques.

L'activation des catalyseurs, le platine en particulier, est généralement effectuée par une oxydation sous air ou sous oxygène pur pendant quelques heures entre 300 et 500 °C, poursuivie ou pas par une réduction sous hydrogène à la même température (Papaefthimiou et coll. 1999, Xi et coll. 2005). Une réduction sous hydrogène (ou Hélium) ou uniquement un prétraitement sous O<sub>2</sub>/ hélium peuvent également suffire dans certains cas (Burgos et coll. 2002, Gil et coll. 2001, O'Malley et Hodnett 1999). Ordóñez et coll. 2002 ont prétraité du Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous air pendant 48 heures.

Une activation du platine est donc nécessaire dans les quatre microréacteurs étudiés (R500, R200, R100 et R4). Le premier microréacteur étudié est le R500 où nous avons tenté d'activer le catalyseur sous air à 300 °C puis en augmentant les températures d'activation progressivement mais les conversions de l'acétone atteintes n'étaient pas satisfaisantes. Nous avons donc fini par opter pour une activation du catalyseur à 450 °C sous air pendant 4 heures. Durant cette activation, la conversion de 5000 ppmV d'acétone à 68000 h<sup>-1</sup> a été suivie et représentée sur la figure III.30, où on observe que la conversion débute à 41% pour atteindre 62 % au bout des 4 heures. Les conversions de l'acétone dans ce microréacteur continuent à évoluer, sans raison apparente, avant de se stabiliser pour que les

résultats deviennent répétables au bout de plus d'une centaine d'heures de fonctionnement (Annexe B.1).

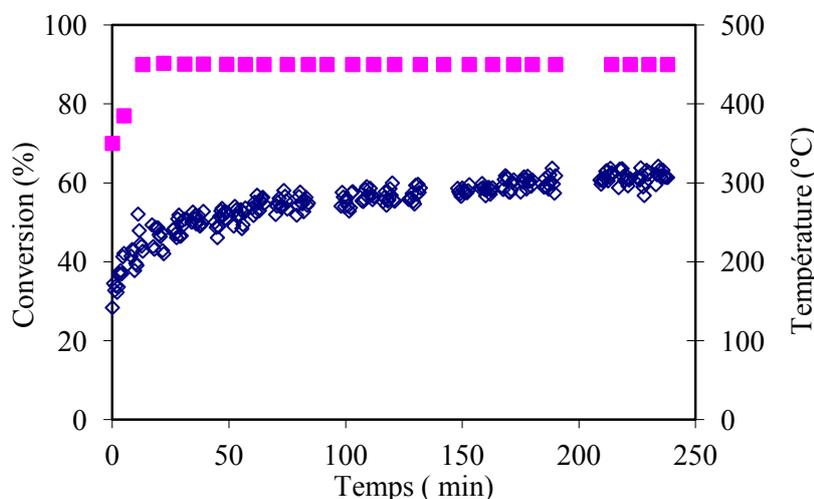


Figure III.30: Evolution de la conversion de l'acétone (5000ppmV) dans le R500 durant l'activation du catalyseur sous air à 450°C : (◇) Conversion de l'acétone, (■) Température

Concernant le R200 et R100, l'activation du catalyseur a été directement effectuée sous air à 450 °C pendant 4 heures, et pour le R4, les plaques catalytiques ont été activées séparément du réacteur dans un four sous oxygène à 500°C pendant 2 heures. Toutes les activations que nous avons effectuées ont été débutées et terminées par un balayage sous hélium.

Les résultats expérimentaux dans ces microréacteurs sont répétables juste après l'opération d'activation contrairement au microréacteur R500 et les courbes de répétabilité des résultats sont présentées en annexe B.2.

#### III.4.4 Vérification de la stabilité des résultats en fonction du temps sur une manipulation expérimentale

Afin de vérifier la stabilité du système expérimental au cours d'une expérience, nous avons décidé de suivre sur une journée (4 heures), les conversions de l'acétone sous conditions opératoires constantes. Les analyses des échantillons se faisant toujours à partir de 50 °C, nous avons décidé de faire varier, par la même occasion, la température du four du chromatographe pour effectuer les analyses à 40 et 50 °C en alternance afin d'évaluer un éventuel effet de cette température sur les résultats.

La figure III.31 représente l'évolution de la conversion de l'acétone et du rapport des concentrations O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en fonction du temps à (2082 ppmV, 350 °C et 133000 h<sup>-1</sup>) aux deux températures d'analyse 40 et 50 °C. Le suivi du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nous renseigne sur l'évolution de la consommation de l'oxygène

par la réaction d'oxydation catalytique de l'acétone. Malgré une tendance à la baisse des conversions qu'on peut observer sur cette figure, cette diminution est très faible et non significative. En effet, les conversions passent au bout de 4 heures de fonctionnement de 67.3 à 66.5 % et de 67.3 à 66.7 % à 50 °C et 40 °C respectivement et les écarts type sont respectivement de 0.53 et 0.6. A cause de la faible variation des conversions, la consommation de l'oxygène par la réaction est trop faible pour pouvoir tirer des conclusions sur l'évolution du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en fonction du temps. Ceci confirme la stabilité du système et par conséquent la stabilité des résultats sur une manipulation expérimentale. On peut également constater que les conversions de l'acétone ne varient pas entre les deux températures d'analyse 40 et 50 °C.

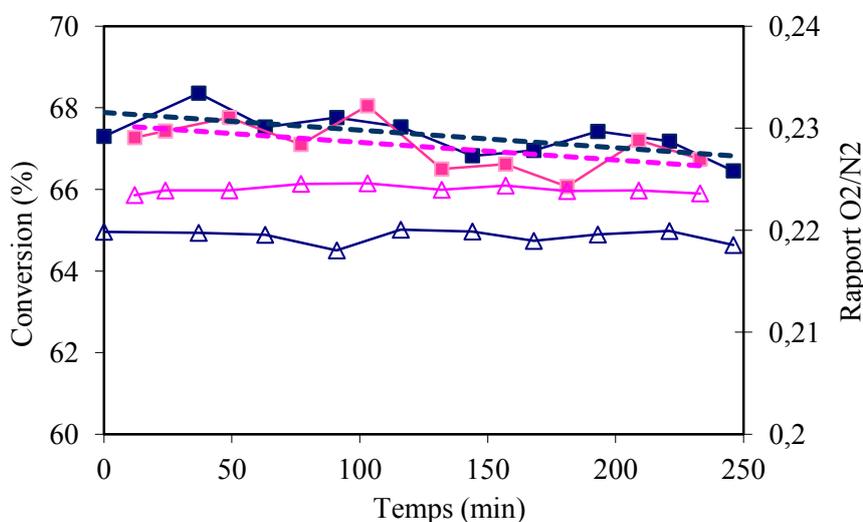


Figure III.31: Evolutions de la conversion de l'acétone et du rapport des concentrations O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en fonction du temps à 2082 ppmV, 350°C et 133000 h<sup>-1</sup> à deux températures d'analyses : (■) conversions de l'acétone analysé à 50°C, (■) conversions de l'acétone analysé à 40°C, (Δ) rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mesuré à 50°C, (Δ) rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mesuré à 40°C

### III.4.5 Etablissement des courbes d'ignition

Les expériences effectuées au cours de ces travaux permettent la construction de courbes dites d'ignition qui représentent le taux de conversion chimique X (%) du composé organique volatil en fonction de la température T. Ces courbes déterminent l'efficacité du dispositif catalytique vis-à-vis du paramètre température, qui est un des paramètres déterminants dans les procédés catalytiques, la température fixant les coûts en matière d'énergie dépensée pour traiter un certain volume d'effluents gazeux. Ces courbes permettent également de déterminer les conditions opératoires nécessaires pour atteindre des objectifs tels que 50 et 95 % de dégradation.

En général, la température prise en compte pour le tracé de ces courbes est la température du catalyseur. Dans le cas des trois microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération (R500, R200 et R100), nous avons

fait le choix de prendre en compte la température du gaz juste à la sortie des plaques catalytiques, après avoir vérifié que cette température ne variait presque pas par rapport à la température de l'enceinte métallique du réacteur. Ceci nous a permis de conclure que tout le système réactionnel (enceinte métallique + surface catalytique + air chargé en COV) se trouvait à peu près à la même température. Concernant le microréacteur R4, le système de chauffage se faisant par plaque de platine intégrée, la température prise en compte est celle de la plaque de platine.

Les courbes d'ignition ont été construites en augmentant la température par palier de 25 °C ou 50 °C (Selon le COV), et en calculant par la suite les taux de conversion à partir des mesures effectuées en ligne par CPG.

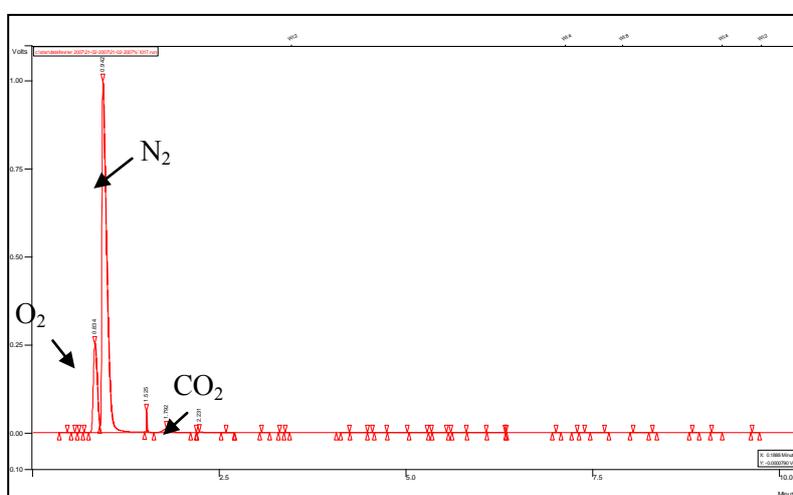


Figure III.32: Chromatogramme représentant les produits de la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R500

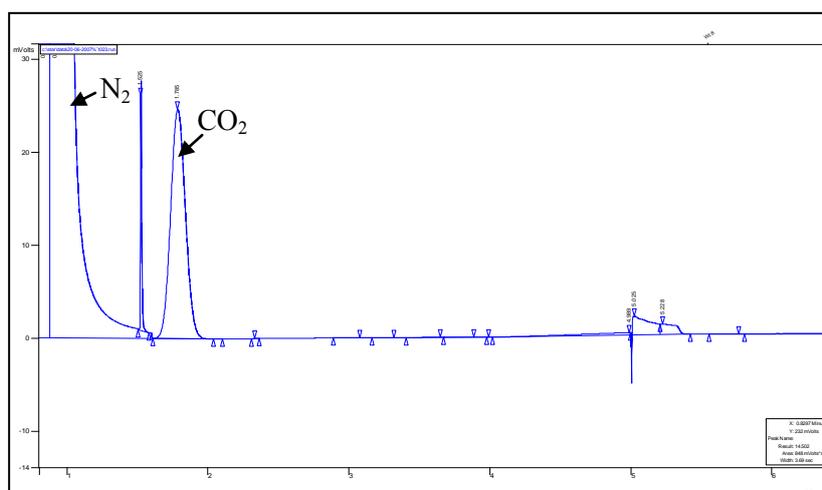
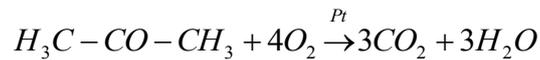


Figure III.33: Zoom sur les produits de la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R500

Toutes les expériences effectuées dans ces travaux ont permis de constater que le dioxyde carbone CO<sub>2</sub> est le produit majoritaire des réactions d'oxydation des trois COV étudiés (Figure III.32, III.33). Seules quelques traces de CO ont parfois été détectées mais les quantités non significatives nous permettent de les négliger. (L'eau n'étant pas dosée dans notre dispositif analytique.) Les pics non nommés sur les chromatogrammes illustrés sur la Figure III.32 et III.33, représentent des basculements de vannes dans le circuit d'analyse du chromatographe. Ces basculements sont liés à la programmation de la méthode d'analyse utilisée.

Ceci nous permet donc de calculer le taux de conversion X (%) sur la base du bilan de matière des réactions catalytiques d'oxydation totale des COV. Nous allons d'ailleurs expliciter, à titre d'exemple, le calcul du taux de conversion X pour la réaction d'oxydation catalytique de l'acétone.

La réaction d'oxydation totale de l'acétone s'écrit sous la forme :



Le bilan de matière pour l'oxydation totale de l'acétone en termes de débits molaires donne:

$$F_{in} = F_{out} + F_{CO_2} / 3 \quad \text{Eq III.1}$$

Avec :

- F<sub>in</sub> Débit molaire de l'acétone à l'entrée du microréacteur
- F<sub>out</sub> Débit molaire de l'acétone à la sortie du microréacteur
- F<sub>CO<sub>2</sub></sub> Débit molaire du CO<sub>2</sub> produit à la sortie du microréacteur

Comme le microréacteur est considéré isotherme et que la concentration molaire du COV est très faible dans l'air (effluent), le débit volumique est considéré comme constant. Par conséquent l'Eq III.1 peut s'écrire en termes de concentration pour donner:

$$C_{in} = C_{out} + C_{CO_2} / 3 \quad \text{Eq III.2}$$

Avec :

- C<sub>in</sub> Concentration molaire réelle de l'acétone à l'entrée du microréacteur
- C<sub>out</sub> Concentration molaire de l'acétone à la sortie du microréacteur
- C<sub>CO<sub>2</sub></sub> Concentration molaire du CO<sub>2</sub> produit à la sortie du microréacteur

Les concentrations molaires de l'acétone à la sortie du réacteur ( $C_{out}$ ) ainsi que la concentration du  $CO_2$  produit ( $C_{CO_2}$ ) sont simultanément mesurées à la sortie du microréacteur par chromatographie en phase gazeuse grâce à la présence des deux lignes d'analyse qui permettent le dosage simultané du COV et du  $CO_2$ . Le prélèvement des échantillons à analyser se fait **via** les deux boucles de remplissage de 250  $\mu$ l, qui permettent l'injection simultanée de deux échantillons dans les lignes d'analyse, dont la composition est supposée identique car le temps de remplissage des deux boucles est extrêmement court.

Une fois  $C_{out}$  et  $C_{CO_2}$  déterminées, on peut calculer les taux de conversion de l'acétone  $X_{/CO_2}$  et  $X_{/Acétone}$  basés respectivement sur l'apparition du  $CO_2$  et la disparition de l'acétone suivant l'**Eq III.3** et **Eq III.4** où  $C_{av}$  représente la concentration molaire moyenne de l'acétone mesurée à l'entrée du microréacteur après l'établissement du régime permanent. Pour ce calcul, il a auparavant été vérifié l'absence de produits de dégradation intermédiaires. Dans le but de s'assurer que le régime permanent est bien établi à l'entrée du réacteur, cette concentration moyenne n'est déterminée qu'au bout d'une heure d'analyse alors que le régime permanent s'établit généralement au bout de quelques minutes.

$$X_{/Acétone} = 1 - \left( \frac{C_{out}}{C_{av}} \right) \quad \text{Eq III.3}$$

$$X_{/CO_2} = \left( \frac{C_{CO_2} / 3}{C_{av}} \right) \quad \text{Eq III.4}$$

Avec :

$C_{av}$	Concentration molaire moyenne de l'acétone mesurée à l'entrée du microréacteur
$X_{/CO_2}$	Conversion de l'acétone calculée sur la base de la quantité de $CO_2$ produite
$X_{/Acétone}$	Conversion de l'acétone calculée sur la base de la quantité d'acétone consommée

Dans la littérature, les courbes d'ignition sont souvent construites uniquement à partir du taux de conversion basé sur la consommation du COV. Il existe néanmoins quelques travaux où les courbes sont construites en suivant la consommation du COV et la production du  $CO_2$ . Ces conversions  $X_{/CO_2}$  et  $X_{/Acétone}$  devraient être égales selon le bilan de matière, nous constatons cependant un léger écart entre les valeurs calculées (Figure **III.34**), qui peut être expliqué par l'incertitude relative à l'appareil d'analyse mais surtout par l'écart de la concentration « vraie » de l'échantillon d'acétone  $C_{in}$  par rapport à la concentration moyenne  $C_{av}$  liée à l'efficacité du système de vaporisation. En effet, comme on peut observer sur la figure **III.34**, ces conversions  $X_{/CO_2}$  et  $X_{/Acétone}$  déterminées à partir de la concentration moyenne sont sous-estimées ou surestimées selon que la concentration réelle de l'échantillon est plus faible ou plus élevée que la concentration moyenne.

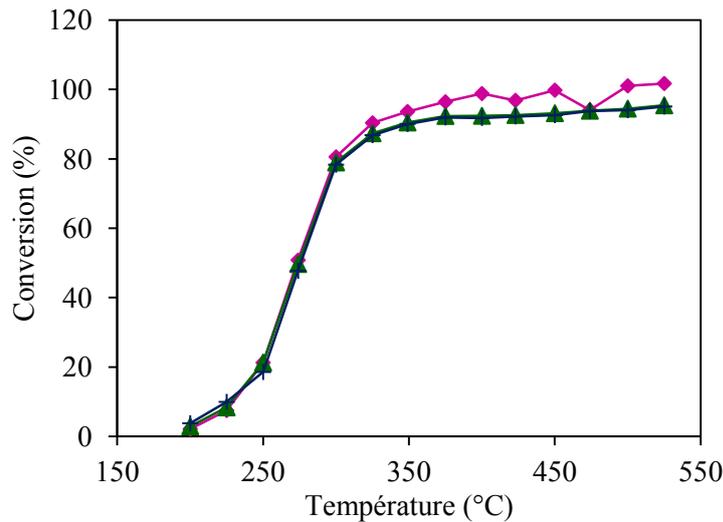


Figure III.34: Les conversions de l'acétone  $X_{/CO_2}$ ,  $X_{/Acétone}$  et  $X$  à 8290 ppmV et 68000 h<sup>-1</sup> dans le R500 : (+)  $X_{/Acétone}$ , (◆)  $X_{/CO_2}$ , (▲)  $X$

La détermination de la concentration molaire réelle de l'échantillon  $C_{in}$  à partir du bilan de matière (Eq III.2), nous permettrait de calculer la conversion de l'acétone  $X$  pour chaque point expérimental en s'affranchissant des variations de la concentration à l'entrée du microréacteur (Eq III.5).

$$X = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad \text{Eq III.5}$$

La concentration  $C_{in}$  peut également être calculée à partir des conversions  $X_{/CO_2}$  et  $X_{/Acétone}$  selon la relation suivante :

$$C_{in} = C_{av} (100 - X_{/Acétone} + X_{/CO_2}) / 100 \quad \text{Eq III.6}$$

Les courbes d'ignition des réactions d'oxydation des molécules étudiées (acétone et toluène), présentées dans ces travaux, sont toujours construites telles que nous l'avons explicité ci-dessus. Dans le cas de la méthyléthylcétone les courbes d'ignition sont construites à partir de la conversion basée sur la disparition de la molécule ( $X_{/MEC}$ ).

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les microréacteurs étudiés au cours de ces travaux, les microréacteurs de première génération (R500, R200 et R100) et le microréacteur de deuxième génération (R4). Ces microréacteurs sont conçus sur le principe d'empilement de plaques catalytiques microstructurées en microcanaux parallèles de différentes dimensions 500 x 200, 200 x 100 et 100 x 50  $\mu\text{m}^2$ . Les microréacteurs de première génération se distinguent principalement par les dimensions et les nombres des microcanaux mais ils sont insérés au sein de la même enceinte métallique (Housing) qui

assure le chauffage par conduction et l'alimentation par l'effluent gazeux. Le microréacteur de seconde génération R4 possède les mêmes dimensions de canaux que le R200 mais il se distingue par son système d'alimentation par l'effluent gazeux et surtout par son système de chauffage intégré par plaque chauffante insérée au milieu des plaques catalytiques.

Les principales caractéristiques des microréacteurs étudiés sont résumées dans le tableau III.10, où nous pouvons visualiser que les microréacteurs R200 et R4 possèdent des caractéristiques physiques très proches. Nous pouvons également constater que les ratios S/V augmentent de 14000 à 60000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> du R500 au R100, tout comme la quantité de catalyseur par rapport au volume des microcanaux, qui est plus élevée dans le R100 par rapport au R200 et R4, qui sont à leur tour plus élevées que celle qu'offre le microréacteur R500.

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>	<b>R4</b>
Nombre de canaux	<b>300</b>	<b>768</b>	<b>1300</b>	<b>740</b>
Largeur (μm)	500	200	100	200
Hauteur (μm)	200	100	50	100
Diamètre Hydraulique (μm)	<b>286</b>	<b>133.3</b>	<b>66.7</b>	<b>133.3</b>
S/V (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	<b>14000</b>	<b>30000</b>	<b>60000</b>	<b>30000</b>
V <sub>canaux</sub> (mm <sup>3</sup> )	900	460.8	195	444
V <sub>cata</sub> / V <sub>canaux</sub> (%)	0.28	0.6	1.2	0.6
m <sub>cata</sub> (mg)	53.9	59	50.05	56.9
m <sub>cata</sub> / V <sub>canaux</sub> (mg/mm <sup>3</sup> )	<b>59.9x10<sup>-3</sup></b>	<b>122.7x10<sup>-3</sup></b>	<b>258.9 x10<sup>-3</sup></b>	<b>128.2x10<sup>-3</sup></b>
m <sub>cata</sub> / S <sub>canaux</sub> (g/m <sup>2</sup> )	4.28	4.27	4.28	4.27

Tableau III.10: Récapitulatif des principales caractéristiques physiques des microréacteurs

Nous avons également abordé dans ce chapitre la mise au point et la validation du dispositif expérimental qui nous permet d'exploiter, dans le chapitre suivant, les résultats expérimentaux via l'obtention des courbes d'ignitions des réactions d'oxydation des COV étudiés. Le protocole expérimental de démarrage de l'installation expérimental et le programme des expériences effectuées dans ces travaux sont présentés en annexes E.

Une expérience effectuée avec une concentration en oxygène de 10 % dans un mélange Air/Helium nous a permis de constater un léger effet négatif de la concentration de l'oxygène sur les conversions de l'acétone dans le R500 (Annexe F), en accord avec la tendance généralement reportée dans la littérature (Papaefthimiou et coll. 1997, Tsou et coll. 2005). Cette légère amélioration des conversions à 10 % en oxygène, pourrait provenir du coefficient de diffusion moléculaire de l'acétone qui est plus élevé dans un effluent gazeux constitué d'air et d'hélium par rapport à de l'air pur. Malgré cela nous avons fait le choix de réaliser toutes les expériences, présentées dans le chapitre suivant, avec une concentration en oxygène de 20 % car il est préférable du point de vue procédé d'étudier la dégradation des COV avec de l'air.



**Chapitre IV : Performances catalytiques des microréacteurs pour l'oxydation des COV**

IV.1 Introduction.....	143
IV.2 Oxydation de l'acétone .....	144
VI.2.1 Performances du microréacteur R500 .....	145
IV.2.1.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R500 .....	145
IV.2.1.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	148
IV.2.1.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R500.....	152
IV.2.2 Performances du microréacteur R200 .....	153
IV.2.2.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R200 .....	153
IV.2.2.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	155
IV.2.2.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R200.....	156
IV.2.3 Performances du microréacteur R100 .....	157
IV.2.3.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R100 .....	157
IV.2.3.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	159
IV.2.3.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R100.....	161
IV.2.4 Comparaison des résultats d'oxydation de l'acétone entre les microréacteurs de 1 <sup>re</sup> génération R500, R200 et R100.....	161
IV.2.5 Performances du microréacteur de 2 <sup>e</sup> génération R4.....	164
IV.2.6 Comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation de l'acétone avec quelques résultats issus de la littérature.....	165
IV.2.7 Synthèse des résultats de l'oxydation de l'acétone.....	166
IV.3 Oxydation du toluène.....	167
IV.3.1 Performances du microréacteur R500 .....	168
IV.3.1.1 Influence de la GHSV sur la conversion du toluène dans le R500.....	168
IV.3.1.2 Influence de la concentration du toluène à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	171
IV.3.1.3 Synthèse des résultats du toluène dans le R500 .....	173
IV.3.2 Performances du microréacteur R100 .....	174
IV.3.2.1 Influence de la GHSV sur la conversion du toluène dans le R100.....	174
IV.3.2.2 Influence de la concentration du toluène à l'entrée du microréacteur sur sa conversion	175
IV.3.2.3 Synthèse des résultats du toluène dans le R100 .....	176

<b>IV.3.3</b> Comparaison des résultats d'oxydation du toluène entre les microréacteurs de 1 <sup>re</sup> génération R500 et R100 .....	176
<b>IV.3.4</b> Performances du microréacteur R4 .....	178
<b>IV.3.5</b> Comparaison des résultats de l'oxydation du toluène avec quelques résultats issus de la littérature .....	179
<b>IV.3.6</b> Synthèse des résultats d'oxydation du toluène .....	181
<b>IV.4</b> Oxydation de la méthyléthylcétone .....	186
<b>IV.4.1</b> Performances du microréacteur R100 .....	186
<b>IV.4.1.1</b> Influence de la concentration de la méthyléthylcétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion .....	187
<b>IV.4.2</b> Performances du microréacteur R4 .....	187
<b>IV.4.3</b> Comparaison des résultats de l'oxydation de la méthyléthylcétone avec quelques résultats issus de la littérature.....	188
<b>IV.4.4</b> Synthèse des résultats d'oxydation de la méthyléthylcétone.....	189
<b>IV.5</b> Comparaisons des résultats des microréacteurs en termes de réactivité des trois COV étudiés .	190
<b>IV.5.1</b> Comparaison entre le toluène et l'acétone dans le R500.....	190
<b>IV.5.2</b> Comparaison entre l'acétone, le toluène et la méthyléthylcétone dans le R100 et R4 .....	192
<b>IV.5.2.1</b> Dans le R100 .....	192
<b>IV.5.2.2</b> Dans le R4 .....	193
<b>IV.5.3</b> Comparaison des résultats avec la littérature en termes de réactivité des molécules et discussion.....	194
<b>IV.6</b> Conclusion .....	198



## *Chapitre IV*

# *Performances catalytiques des microréacteurs pour l'oxydation des COV*

### *IV.1 Introduction*

La détermination de l'efficacité des réacteurs microstructurés ou microréacteurs de 1<sup>re</sup> et de 2<sup>e</sup> génération (R500, R200, R100 et R4), pour l'oxydation des COV étudiés (acétone, toluène et méthyléthylcétone) a été effectuée par l'exploitation des courbes d'ignitions des ces trois molécules.

Ces courbes représentent les taux de conversion chimique à la sortie du réacteur de chaque molécule en fonction de la température à différentes conditions opératoires, telles que les différents débits d'air (NL.min<sup>-1</sup>) ou la concentration en COV (ppmV). La condition du débit d'air peut être également exprimée par la vitesse spatiale GHSV (Gas Hourly Space Velocity) (h<sup>-1</sup>). Cette vitesse spatiale est considérée dans notre cas comme étant le rapport du débit d'air total sur le volume total du microréacteur (Microcanaux) et qui est aussi égale à l'inverse du temps de séjour hydrodynamique moyen calculé.

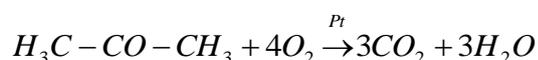
Les résultats expérimentaux des différents microréacteurs sont présentés par molécule : acétone, toluène, méthyléthylcétone, où les influences des conditions opératoires sur les conversions sont évaluées. La comparaison des résultats expérimentaux entre les microréacteurs, qui possèdent le même housing (1<sup>re</sup> génération) R500, R200 et R100, est dans un premier temps effectuée avant de faire une comparaison de tous les résultats obtenus avec quelques résultats issus de la littérature.

## IV.2 Oxydation de l'acétone

La réaction d'oxydation de l'acétone a été mise en œuvre dans tous les microréacteurs étudiés : R500, R200, R100 et R4. Elle est la première molécule testée dans tous les microréacteurs.

Les expériences ont été menées à des concentrations variant de 500 à 8000 ppmV et à différents débits d'air qui varient de 0.22 à 3.02 NL·min<sup>-1</sup>. Les vitesses spatiales GHSV (h<sup>-1</sup>) qui correspondent aux différents débits dépendent du volume des microcanaux de chaque microréacteur. Le tableau **IV.1** résume les différentes valeurs des GHSV (h<sup>-1</sup>) étudiées pour l'acétone.

La réaction d'oxydation totale de l'acétone s'écrit sous la forme:



L'enthalpie de la réaction de combustion de l'acétone est de :

$$\Delta H = -1659 \text{ kJ/mole (Perry 1999)}$$

Débit d'air (NL·min <sup>-1</sup> )	R500	R200	R100	R4
0.22	-	-	67700	-
0.28	18700	36500	-	-
0.45	-	58800	-	-
0.52	35000	67700	160000	69000
0.65	-	-	200000	-
1.02	68000	133000	314900	136000
1.52	-	197900	-	-
2.02	-	263000	-	-
3.02	201000	-	-	-

Tableau **IV.1**: GHSV (h<sup>-1</sup>) des microréacteurs en fonction des débits de l'air étudiées pour l'acétone

Il est à rappeler que le dioxyde de carbone et l'eau sont les seuls produits détectés lors de l'oxydation de l'acétone pour toutes les conditions opératoires étudiées, le monoxyde de carbone n'a été détecté dans aucune des expériences mises en œuvre. Les courbes d'ignitions de l'acétone ont été construites à partir des conversions calculées sur la base du bilan de matière, et ce en suivant la disparition de l'acétone ainsi que l'apparition du dioxyde de carbone (chapitre **III**).

## VI.2.1 Performances du microréacteur R500

Les résultats des courbes d'ignitions de l'acétone dans le microréacteur R500 sont présentés en mettant en évidence l'influence des vitesses spatiales ainsi que celle de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur sur les conversions.

### IV.2.1.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R500

Les figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4, qui illustrent les courbes d'ignitions en fonctions des GHSV sont présentées par concentration de l'acétone étudiée : 8000 ppmV, 4000 ppmV, 2000 ppmV et 500 ppmV. Les vitesses spatiales variant de 18700 à 201000 h<sup>-1</sup>.

La concentration mentionnée dans la légende est la concentration de consigne mais les valeurs données entre parenthèses sont les concentrations moyennes comme expliqué précédemment (chapitre III). Ces concentrations sont obtenues après l'établissement du régime permanent.

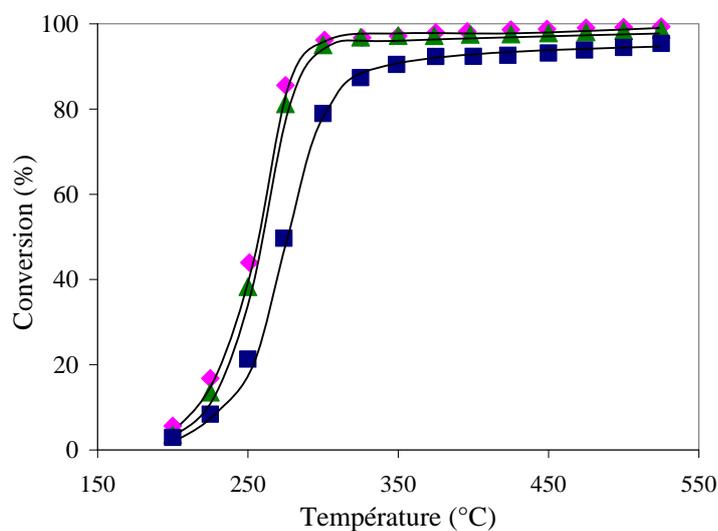


Figure IV.1: Conversions de l'acétone en fonction des GHSV à 8000 ppmV dans le R500

◆ 18700h<sup>-1</sup> (7790ppmV), ▲ 35000h<sup>-1</sup> (8550 ppmV), ■ 68000h<sup>-1</sup> (8290ppmV)

Considérant la figure IV.1, qui représente la concentration étudiée la plus élevée à savoir 8000ppmV, on constate que l'oxydation de l'acétone commence à 200°C quelle que soit la vitesse spatiale, et que la conversion atteint 97 % à 350°C lorsque la GHSV vaut 18700 h<sup>-1</sup>. Nous observons une légère diminution des conversions lorsque la vitesse spatiale augmente pour atteindre 68000 h<sup>-1</sup>. Néanmoins

même à  $68000\text{ h}^{-1}$ , qui est une vitesse spatiale assez élevée par rapport à celles trouvées dans la littérature ( $3000\text{-}34000\text{ h}^{-1}$ ), la conversion a atteint plus de 90 % à  $350^\circ\text{C}$  et 95 % à  $525^\circ\text{C}$ .

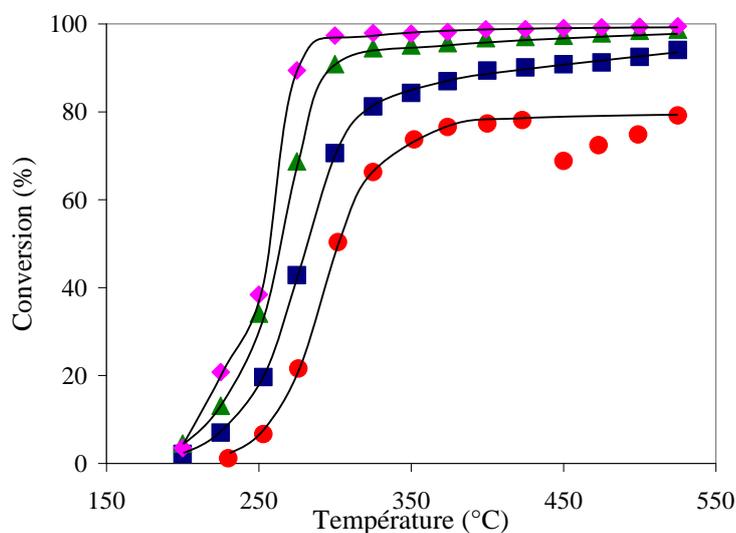


Figure IV.2: Conversions de l'acétone en fonction des GHSV à 4000 ppmV dans le R500

◆  $18700\text{ h}^{-1}$  (3870ppmV), ▲  $35000\text{ h}^{-1}$  (4290ppmV), ■  $68000\text{ h}^{-1}$  (3950ppmV),  
●  $201000\text{ h}^{-1}$  (5540ppmV)

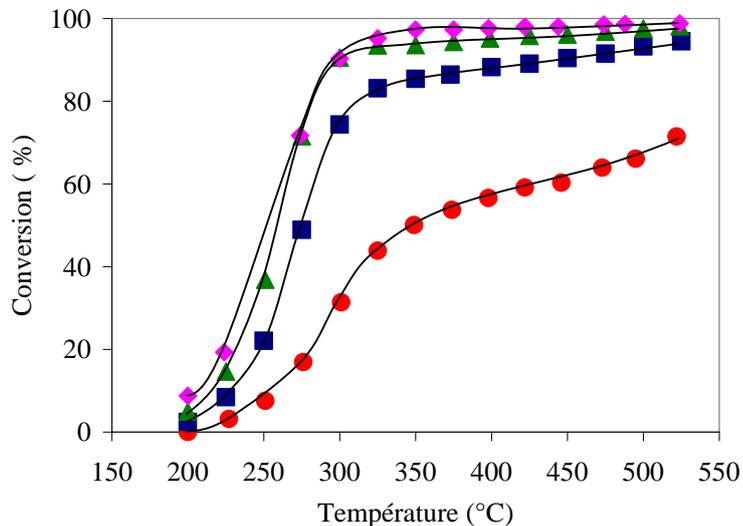


Figure IV.3: Conversions de l'acétone en fonction des GHSV à 2000 ppmV dans le R500

◆  $18700\text{ h}^{-1}$  (3025ppmV), ▲  $35000\text{ h}^{-1}$  (2210ppmV), ■  $68000\text{ h}^{-1}$  (2200ppmV),  
●  $201000\text{ h}^{-1}$  (2225ppmV)

Le même comportement a été observé pour des concentrations à 4000 et 2000 ppmV (figures IV.2 et IV.3). En effet, on observe sur les deux figures que les conversions sont très proches entre 18700 et  $35000\text{ h}^{-1}$  et que l'influence de la vitesse spatiale devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'elle augmente jusqu'à atteindre  $201000\text{ h}^{-1}$ . Sur la figure IV.3 à savoir 2000 ppmV, on peut

constater que la conversion à 350°C n'excède pas 85 et 50 % pour les vitesses spatiales respectives de 68000 et 201000 h<sup>-1</sup>, et qu'elle atteint respectivement 94.5 et 71.5 % à 525°C.

**Remarque:** Sur la figure IV.2, pour une GHSV 201000 h<sup>-1</sup> et une concentration 5540 ppmV, on observe que les conversions chutent brusquement de 78 à 69 % entre 423 et 450 °C, pour remonter progressivement jusqu'à atteindre 79 % à 525°C. Cette chute des conversions est due à un problème d'interruption involontaire dans le système d'injection de l'acétone survenu pendant la manipulation expérimentale.

Cette interruption n'a duré que quelques minutes mais elle s'est avérée suffisante pour perturber tout le système. Ceci nous a confirmé la nécessité de vérifier que le régime permanent soit bien établi avant chaque expérience.

Pour la plus faible concentration étudiée (500 ppmV), la figure IV.4 conduit aux mêmes conclusions, les conversions augmentent évidemment avec la température et diminuent avec l'augmentation de la vitesse spatiale. On observe également que les conversions restent assez faibles à 201000 h<sup>-1</sup> en comparaison avec les autres vitesses spatiales (68000 et 35000 h<sup>-1</sup>), où la conversion de l'acétone atteint à 450°C respectivement 88 et 95.5 %, alors qu'elle vaut à cette même température 76 % à 201000 h<sup>-1</sup>.

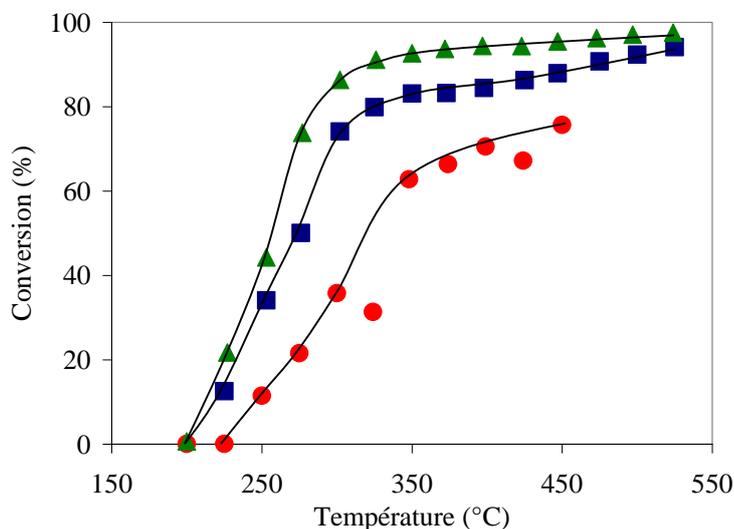


Figure IV.4: Conversions de l'Acétone en fonction des GHSV à 500 ppmV dans le R500

▲ 35000h<sup>-1</sup> (615ppmV), ■ 68000h<sup>-1</sup> (480ppmV), ● 201000h<sup>-1</sup> (490ppmV)

La figure IV.5 représente les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub>, températures requises pour obtenir respectivement 10, 50 et 95 % de conversion. La T<sub>10</sub> et la T<sub>95</sub> sont des températures importantes à déterminer, la T<sub>10</sub> représente la température opératoire minimale qui permette d'atteindre une conversion significative. Alors que la T<sub>95</sub>, est la température à la quelle on considère que l'oxydation est totale, 95% étant un

taux de dégradation très satisfaisant pour les procédés d'oxydation des COV et quasi impossible à atteindre dans les autres procédés de dégradation. Cette figure (IV.5) met en évidence l'influence de la vitesse spatiale (GHSV) sur les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  qui augmentent avec la GHSV.

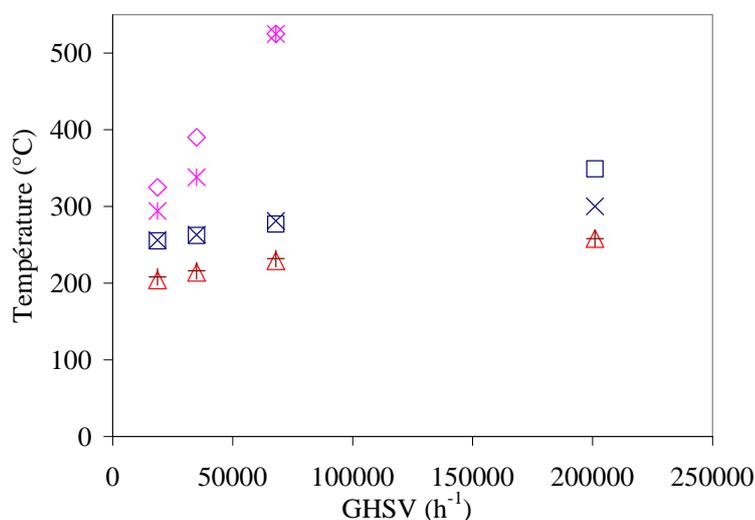


Figure IV.5:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des GHSV ( $\text{h}^{-1}$ ) dans le R500 à 4000 ppmV - (+)  $T_{10}$ , ( $\times$ )  $T_{50}$ , ( $*$ )  $T_{95}$  - et à 2000 ppmV - ( $\Delta$ )  $T_{10}$ , ( $\square$ )  $T_{50}$ , ( $\diamond$ )  $T_{95}$

#### IV.2.1.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion

Afin d'étudier l'influence de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur sur les conversions dans le microréacteur R500, les courbes d'ignitions sont présentées par GHSV :  $18700 \text{ h}^{-1}$ ,  $35000 \text{ h}^{-1}$ ,  $68000 \text{ h}^{-1}$  et  $201000 \text{ h}^{-1}$  (Figures IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9). Les résultats sont également présentés en termes de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  (Figures IV.10).

Sur les figures IV.6 et IV.7, qui représentent les GHSV les plus faibles, on peut constater que les courbes d'ignition présentent un palier aux alentours de  $350 \text{ °C}$  et ce quelle que soit la concentration. On peut y observer également que l'influence de la concentration de l'acétone à l'entrée du microréacteur sur les conversions est beaucoup moins marquée que l'effet de la GHSV. En effet, les conversions de l'acétone ont une très légère tendance à augmenter avec la concentration pour atteindre à  $525 \text{ °C}$  des valeurs de conversions très semblables à savoir 98 et 99 % pour  $18700$  et  $35000 \text{ h}^{-1}$ . Cependant, pour les faibles conversions ( $<50\%$ ) et faibles températures ( $<250 \text{ °C}$ ), cette tendance est inversée et les plus faibles concentrations illustrent de meilleurs résultats.

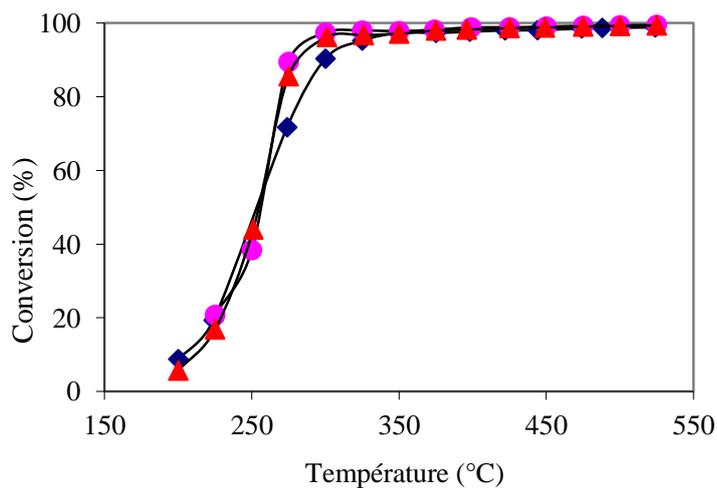


Figure IV.6: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur R500 à  $18700\text{h}^{-1}$ : (◆) 3025ppmV, (●) 3865ppmV, (▲) 7787ppmV

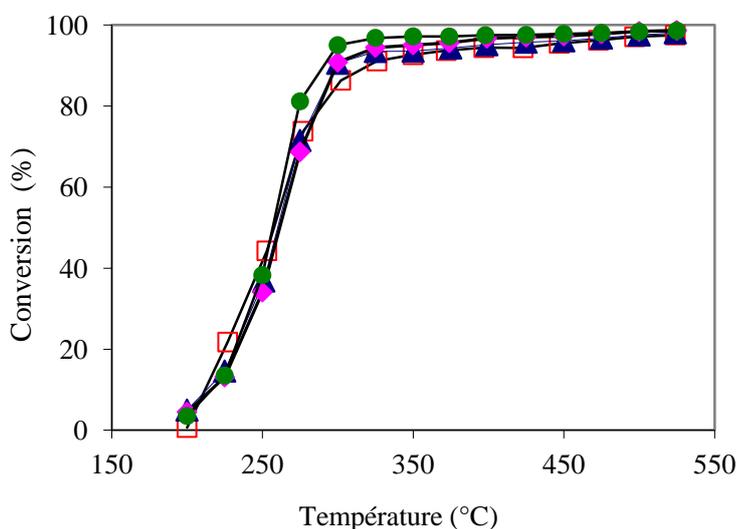


Figure IV.7: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur R500 à  $35000\text{h}^{-1}$ : (□) 615ppmV, (▲) 2213ppmV, (◆) 4287ppmV, (●) 8547ppmV

Sur la figure IV.8 ( $68000\text{h}^{-1}$ ), l'influence de la concentration sur les conversions de l'acétone devient plus visible mais reste sensiblement la même que sur les figures précédentes. La conversion de l'acétone augmente légèrement entre 350 et 525 °C pour atteindre ~94-95 % et ce quelle que soit la concentration.

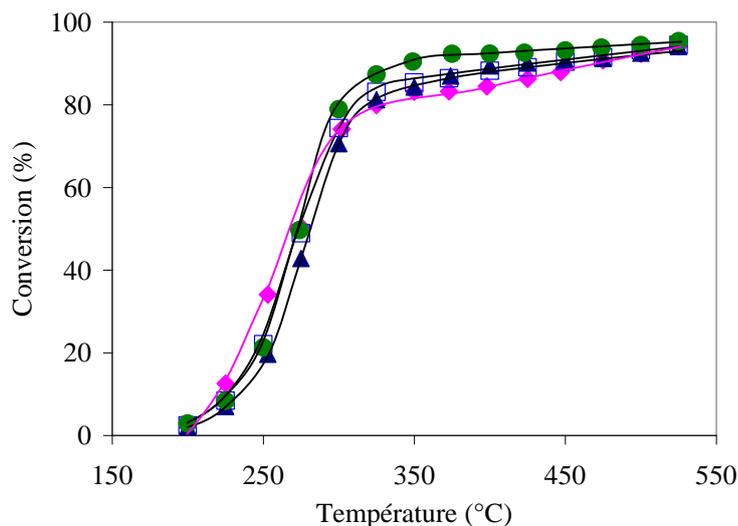


Figure IV.8: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur R500 à  $68000\text{h}^{-1}$  : (◆) 483ppmV, (▲) 2198ppmV, (□) 3947ppmV, (●) 8290ppmV

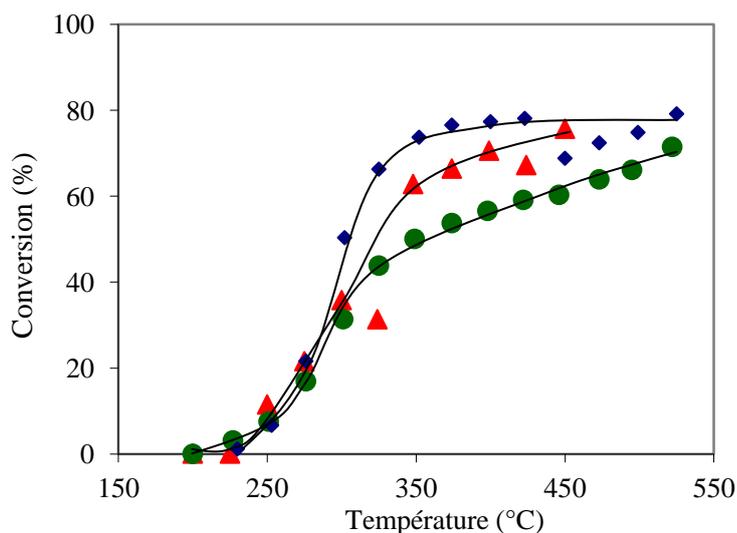


Figure IV.9: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur R500 à  $201000\text{h}^{-1}$  : (▲) 490ppmV, (●) 2225ppmV, (◆) 5737ppmV

Concernant la GHSV la plus élevée  $201000\text{ h}^{-1}$  (Figure IV.9), les allures des courbes d'ignitions différent d'une concentration à une autre et le comportement des conversions de l'acétone en fonction de sa concentration à l'entrée du réacteur est plus complexe. Comme on peut le constater sur cette figure, les résultats sont meilleurs pour la concentration la plus élevée (5737 ppmV) mais les conversions à 490 ppmV sont plus élevées que celles à 2225 ppmV.

Pour les températures  $< 275^\circ\text{C}$ , les conversions sont faibles et ne permettent pas de tirer de conclusions.

Afin de mieux comprendre l'effet de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur sur les conversions, nous avons tracé les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des concentrations à deux vitesses spatiales différentes 68000 et 35000  $\text{h}^{-1}$  (Figure IV.10). Cette figure nous permet d'observer que la  $T_{10}$  et la  $T_{50}$  ne dépendent presque pas de la concentration de l'acétone pour les deux vitesses spatiales (GHSV) et ce quelle que soit la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur.

Quelles que soient les conditions opératoires étudiées de concentration en acétone et vitesse spatiale, la  $T_{10}$  varie de 214 à 230  $^{\circ}\text{C}$  et la  $T_{50}$  est proche de 270 $^{\circ}\text{C}$ , malgré une légère augmentation observée; la  $T_{50}$  augmente de 260 à 300  $^{\circ}\text{C}$  entre 18700 et 201000  $\text{h}^{-1}$  (Figure IV.10).

En ce qui concerne la  $T_{95}$ , la figure IV.10, illustre un comportement différent en fonction des vitesses spatiales. A 68000  $\text{h}^{-1}$  la  $T_{95}$  est non seulement élevée (525  $^{\circ}\text{C}$ ) mais elle ne dépend pas non plus de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur. Cependant à 35000 $\text{h}^{-1}$ , la  $T_{95}$  diminue manifestement lorsque la concentration augmente dans le domaine de concentration étudié. Ce qui pourrait provenir des limitations dues au transfert de matière.

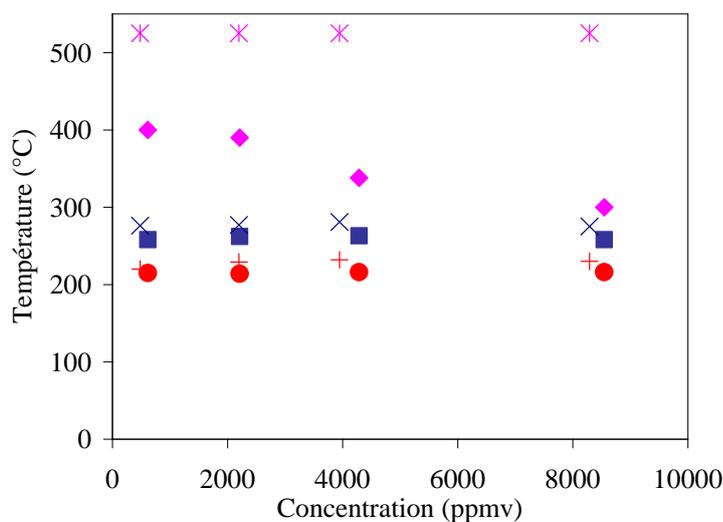


Figure IV.10:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des concentrations d'entrée en acétone dans le R500

à 35000 $\text{h}^{-1}$  : (●)  $T_{10}$ , (■)  $T_{50}$ , (◆)  $T_{95}$

à 68000 $\text{h}^{-1}$  : (+)  $T_{10}$ , (×)  $T_{50}$ , (\*)  $T_{95}$

Il est cependant intéressant de relever que le comportement de la  $T_{90}$  est le même pour les deux GHSV. En effet, la  $T_{90}$  augmente sensiblement lorsque la concentration de l'acétone diminue indifféremment de la GHSV. Mais la  $T_{95}$  reste un critère important à prendre en considération du point de vue procédé. C'est un des critères les plus rencontrés dans la littérature, les résultats y sont souvent présentés en mettant en évidence ce critère.

### IV.2.1.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R500

Pour résumer les résultats de l'acétone dans le R500 on peut dire que, dans la gamme des conditions opératoires étudiées de température, de concentration et de GHSV (500 – 8000 ppmV, 18700 – 201000 h<sup>-1</sup> et 200 - 525°C), les conversions de l'acétone démarrent à une température d'environ 200°C et qu'elles atteignent 95 à 100 % dans la quasi-totalité des expériences, sauf dans le cas de la GHSV la plus élevée (201000 h<sup>-1</sup>) où les conversions maximales sont de ~70-80 %.

On peut également rappeler que la GHSV a illustré une forte influence sur les conversions de l'acétone qui baissent sensiblement lorsque celle-ci augmente, alors que l'influence de la concentration à l'entrée du réacteur est moins forte mais plus complexe car elle dépend des conditions opératoires. En effet, les conversions ont une légère tendance à augmenter avec la concentration mais pas aux faibles températures ni à la GHSV la plus élevée où la situation est plus complexe.

Tous les résultats en termes de T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> sont résumés dans le tableau **IV.2**.

<i>GHSV</i> (h <sup>-1</sup> )	<i>Concentration</i> (ppmV)	<i>T</i> <sub>10</sub> (°C)	<i>T</i> <sub>50</sub> (°C)	<i>T</i> <sub>95</sub> (°C)
18700	3025	204	255	325
18700	3865	208	256	294
18700	7787	209	256	298
35000	615	215	258	400
35000	2213	214	262	390
35000	4287	216	263	338
35000	8547	216	258	300
68000	482	220	276	525
68000	2198	229	277	525
68000	3947	232	281	525
68000	8290	230	275	525
201000	490	245	325	-
201000	2225	258	349	-
201000	5735	258	300	-

Tableau **IV.2**: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> de la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R500

## IV.2.2 Performances du microréacteur R200

Les résultats obtenus dans le microréacteur R200, sont présentés comme pour le R500, en fonction de la GHSV et de la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur. Nous avons cependant fait le choix de démarrer les expériences à une plus faible température (150 °C) et de faire varier plus les vitesses spatiales (GHSV) que les concentrations à l'entrée du réacteur.

### IV.2.2.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R200

Les résultats sont illustrés sur les figures IV.11 et IV.12. La figure IV.11 représente les conversions de l'acétone à 2000ppmV et à des vitesses spatiales variant de 36500 à 263000 h<sup>-1</sup> et la figure IV.12 représente les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> en fonction des GHSV à cette même concentration. Comme précédemment, on constate sur la figure IV.11 que les courbes présentent la même allure avec un quasi plateau et que les conversions diminuent lorsque les GHSV augmentent. Cependant, malgré une gamme plus étendue des GSHV étudiées dans le R200, l'influence de la vitesse spatiale sur l'évolution des conversions est moins importante en comparaison avec celle observée dans le R500 à la même concentration (Figure IV.3).

Les taux de conversions de l'acétone atteints dans le R200 sont de plus de 80 % pour la GHSV la plus élevée pour atteindre 99 % à 36500 h<sup>-1</sup> et ce déjà à 350 °C (Tableau IV.3).

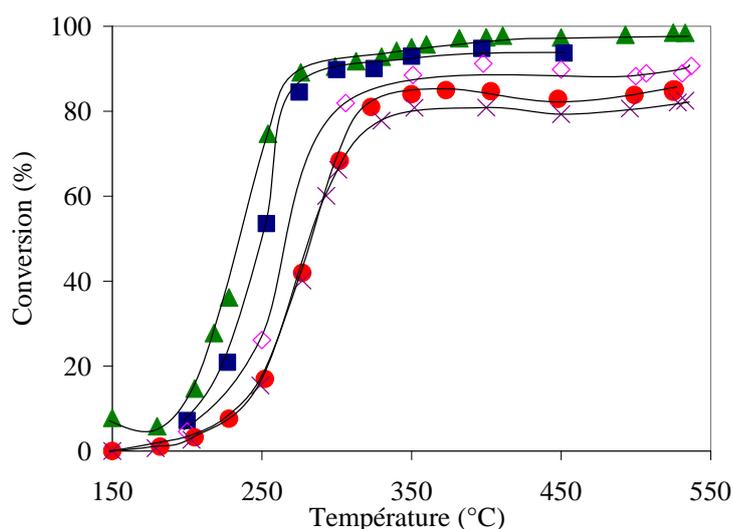


Figure IV.11: Conversions de l'acétone en fonction des GHSV à 2000 ppmV dans le R200 :

- ▲ 36500h<sup>-1</sup> (1834ppmV), ■ 67700h<sup>-1</sup> (2000ppmV), ◇ 133000h<sup>-1</sup> (2013ppmV),
- 197900h<sup>-1</sup> (2092ppmV), × 263000h<sup>-1</sup> (2024ppmV)

<b>GHSV (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>36500</b>	<b>67700</b>	<b>133000</b>	<b>197900</b>	<b>263000</b>
Conversion (%) 350°C	<b>95</b>	92.9	88.5	84	80.8
Conversion (%) 525°C	<b>98.5</b>	-	88.9	85.1	82.1

Tableau **IV.3**: Conversions de l'acétone à 350 et 525 °C en fonction des GHSV à 2000 ppmV dans le R200

Afin de mieux évaluer la différence observée entre le comportement des conversions en fonction des GHSV dans le R500 et dans le R200, nous définissons le critère  $T_{50}-T_{10}$  qui nous renseigne sur la pente des courbes d'ignitions entre 10 et 50 % de conversion. En effet, on peut observer sur la figure **IV.12**, que les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  augmentent avec la GHSV mais que l'écart  $T_{50}-T_{10}$  varie très peu avec la GHSV (Tableau **IV.4**). Alors que dans le tableau **IV.5**, qui résume en fonction des GHSV étudiées, les valeurs des  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  ainsi que les écarts  $T_{50}-T_{10}$  dans le R500 et à 2000ppmV, on constate que dès qu'on atteint 201000  $h^{-1}$  l'écart  $T_{50}-T_{10}$  augmente jusqu'à 91°C alors que dans le R200 les valeurs tournent aux alentours de 50°C même à des GHSV plus élevées.

Concernant les  $T_{95}$ , on observe dans la figure **IV.12** qu'elles augmentent très fortement avec la GHSV et qu'au delà de 67700  $h^{-1}$ , les  $T_{95}$  ne sont plus atteintes dans notre gamme de température 150-525 °C.

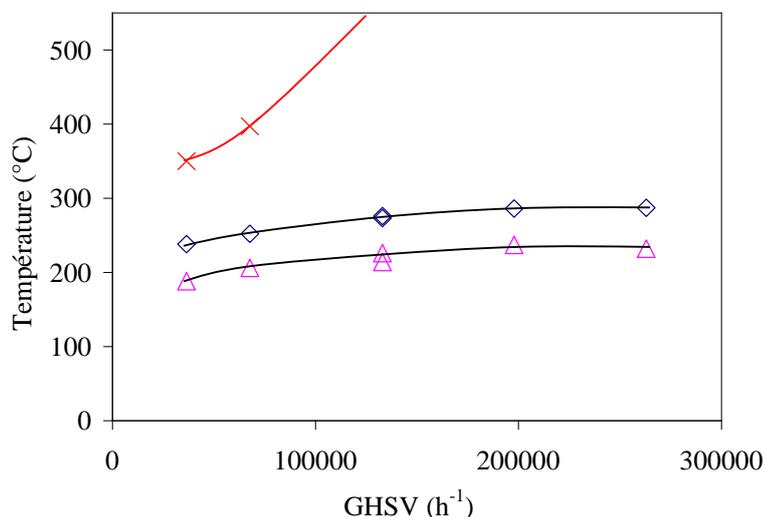


Figure **IV.12**:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des GHSV ( $h^{-1}$ ) dans le R200 à 2000 ppmV:

( $\Delta$ )  $T_{10}$ , ( $\diamond$ )  $T_{50}$ , ( $\times$ )  $T_{95}$

<i>GHSV</i> ( $h^{-1}$ )	36500	67700	133000	197900	263000
T <sub>10</sub> (°C)	188	206	214	237	232
T <sub>50</sub> (°C)	238	252	276	286	287
T <sub>50</sub> -T <sub>10</sub> (°C)	<b>50</b>	<b>46</b>	<b>62</b>	<b>49</b>	<b>55</b>

Tableau IV.4: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>50</sub>-T<sub>10</sub> à différentes GHSV ( $h^{-1}$ ) à 2000 ppmV en acétone dans le R200

<i>GHSV</i> ( $h^{-1}$ )	18700	35000	68000	201000
T <sub>10</sub> (°C)	204	214	229	258
T <sub>50</sub> (°C)	255	262	277	349
T <sub>50</sub> -T <sub>10</sub> (°C)	<b>51</b>	<b>48</b>	<b>48</b>	<b>91</b>

Tableau IV.5: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>50</sub>-T<sub>10</sub> à différentes GHSV ( $h^{-1}$ ) à 2000 ppmV en acétone dans le R500

#### IV.2.2.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion

La figure IV.13 représente les conversions de l'acétone en fonction des concentrations dans le R200 à une GHSV donnée (58800  $h^{-1}$ ). On y observe que les conversions de l'acétone varient plus en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur que les conversions dans le R500 à une GHSV très proche à savoir 68000  $h^{-1}$  (Figure IV.8) et que les conversions de l'acétone diminuent légèrement lorsque la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur augmente contrairement à la tendance observée dans le R500.

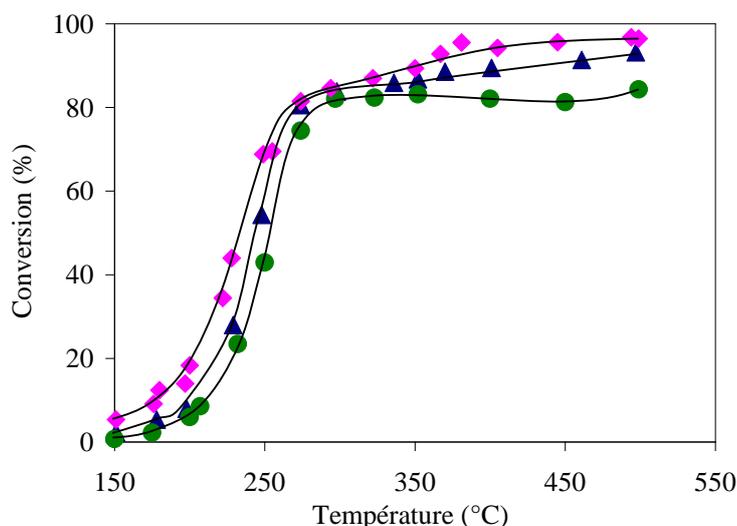


Figure IV.13: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur R200 à 58800  $h^{-1}$ : (♦) 705ppmV, (▲) 2261ppmV, (●) 7866ppmV

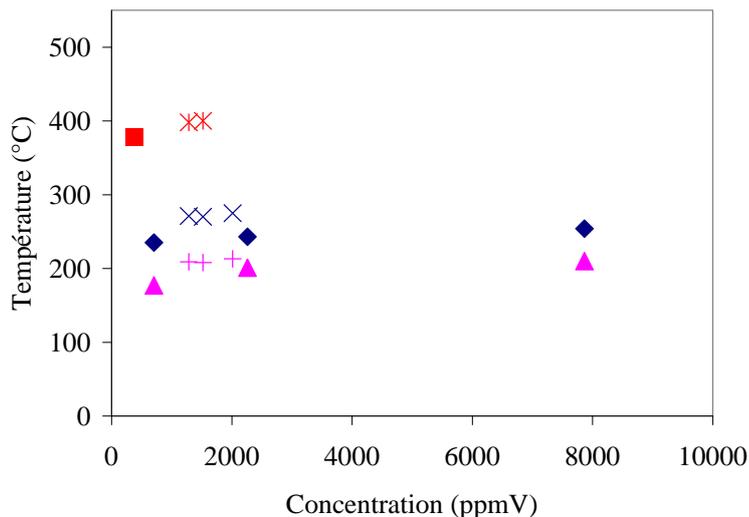


Figure IV.14:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des concentrations d'entrée en acétone dans le R200

à  $58800\text{h}^{-1}$  : (▲)  $T_{10}$ , (◆)  $T_{50}$ , (■)  $T_{95}$

à  $133000\text{h}^{-1}$  : (+)  $T_{10}$ , (×)  $T_{50}$ , (\*)  $T_{95}$

La figure IV.14 représente les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  à  $58800$  et  $133000\text{ h}^{-1}$  et on y observe que les  $T_{10}$  et  $T_{50}$  augmentent légèrement avec la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur aux deux GHSV, alors que les  $T_{95}$  augmentent tellement vite avec la concentration de l'acétone qu'on n'arrive plus à les atteindre au delà de  $1500\text{ ppmV}$  dans notre gamme de températures ( $150$  à  $500\text{ °C}$ ).

**Remarque** : Les trois expériences de la figure IV.13 ont été effectuées après qu'une très légère baisse des performances du R200 ait été constatée à cause d'un probable début de désactivation du catalyseur, elles sont cependant comparables entre elles car elles ont été effectuées à un et deux jours d'intervalles, et nous avons vérifié que même après ce début de désactivation du catalyseur, les performances du R200 ne baissaient pas sur deux jours d'expérimentation successifs (Annexe D.2.3).

### IV.2.2.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R200

Dans la gamme des conditions opératoires étudiées;  $150 - 525\text{ °C}$ ,  $700 - 8000\text{ ppmV}$  et  $36500 - 263000\text{ h}^{-1}$ , les résultats de l'oxydation de l'acétone dans le R200 ont atteint  $80-99\%$  de conversion.

Les résultats y ont démontré une moindre influence de la GHSV sur les conversions, par rapport à celle de la GHSV dans le R500, mais la tendance est toujours la même les conversions diminuent lorsque la GHSV augmente. Alors que la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur présente un comportement différent. En effet, les conversions ont tendance à augmenter lorsque la concentration diminue contrairement à ce qui se produit dans le R500.

Cette différence dans le comportement des deux microréacteurs R500 et R200 est inexplicable à ce stade. Cependant, on peut rappeler que les deux microréacteurs se distinguent par les dimensions caractéristiques des microcanaux (500x200 et 200x100  $\mu\text{m}^2$ ) et donc par la distance à parcourir par les molécules vers la paroi catalytique, ainsi que par la quantité du catalyseur offerte par mole d'acétone.

Tous les résultats en termes de  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  sont résumés dans le tableau **IV.6**.

<i>GHSV</i> ( $\text{h}^{-1}$ )	<i>Concentration</i> ( <i>ppmV</i> )	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{95}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
36500	1834	188	238	350
67700	2000	206	252	397
133000	2013	213	273	-
197900	2092	237	286	-
263000	2024	232	287	-
133000	2103	226	273	-
133000	1285	209	271	398
133000	1520	208	270	400
58800	705	177	235	378
58800	2261	201	243	530
58800	7866	210	245	-

Tableau **IV.6**:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R200

### ***IV.2.3 Performances du microréacteur R100***

Comme précédemment, nous allons étudier l'influence des GHSV et de la concentration de l'acétone dans le microréacteur R100, nous rappelons que les dimensions caractéristiques (100x50  $\mu\text{m}^2$ ) du R100 sont les plus petites des trois microréacteurs. Dans ce microréacteur, les GHSV étudiées sont encore plus élevées par rapport à celles étudiées dans le R500 et R200 (67700-314000  $\text{h}^{-1}$ ).

#### ***IV.2.3.1 Influence de la GHSV sur la conversion de l'acétone dans le R100***

La figure **IV.15** représente les conversions de l'acétone en fonction des GHSV de 67700 à 314000  $\text{h}^{-1}$  à 2000ppmV dans le R100 et on observe de la même façon que dans les microréacteurs R500 et R200 une diminution des conversions lorsque les GHSV augmentent. On peut cependant observer que l'allure des courbes est sensiblement différente de celles obtenues précédemment. En effet, les

conversions de l'acétone sur cette figure augmentent avec la température sans atteindre le palier que l'on a pu observer dans le R500 et R200. Ceci nous permet, dans un premier temps, de penser que la réaction d'oxydation de l'acétone dans ce microréacteur n'est peut être pas limitée ou moins limitée par le transfert de matière par rapport au R200 et R500. Cet aspect des résultats est abordé et discuté dans le chapitre V.

On constate également sur la figure IV.15 que malgré des valeurs de GHSV très élevées, les conversions atteignent à 500 °C, 90 et 99 % à 314000 et 67700 h<sup>-1</sup> respectivement, alors qu'elles sont plus faibles dans le R200 ainsi que dans le R500.

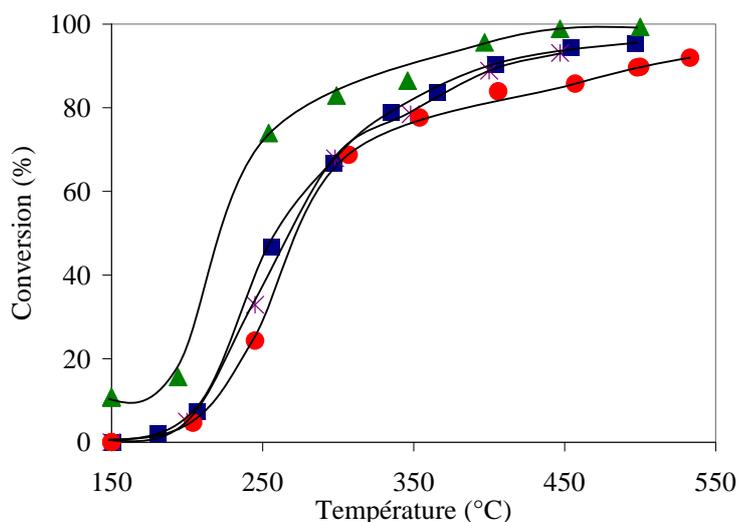


Figure IV.15: Conversions de l'acétone en fonction des GHSV à 2000 ppmV dans le R100: ▲ 67700 h<sup>-1</sup> (1874ppmV), ■ 160000h<sup>-1</sup> (2195ppmV), \* 200000h<sup>-1</sup> (1970ppmV), ● 314900h<sup>-1</sup> (2267ppmV)

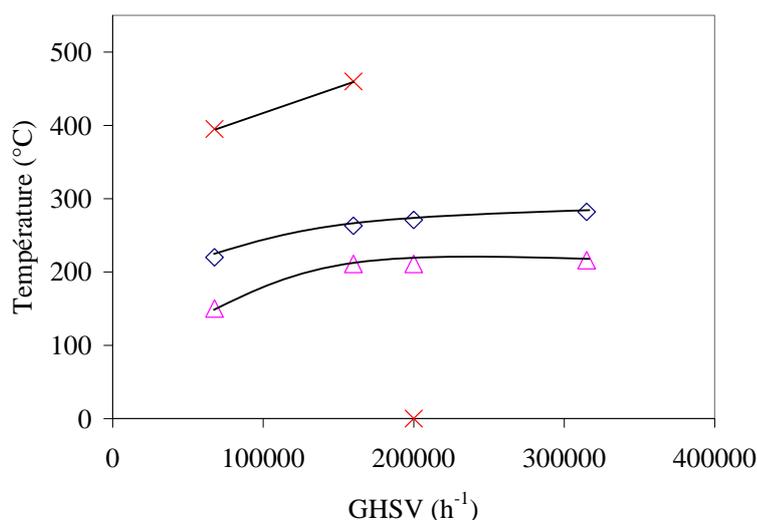


Figure IV.16: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> en fonction des GHSV (h<sup>-1</sup>) dans le R100 à 2000 ppmV

(△) T<sub>10</sub>, (◇) T<sub>50</sub>, (×) T<sub>95</sub>

La figure IV.16 illustre les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des GHSV ( $h^{-1}$ ) dans le R100 à 2000 ppmV, on y observe comme prévu que ces trois températures augmentent avec la GHSV et qu'au-delà de 160000  $h^{-1}$  la  $T_{95}$  n'est plus atteinte dans notre gamme de température (150 à 500 °C).

### IV.2.3.2 Influence de la concentration d'acétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion

Afin d'étudier l'influence de la concentration d'acétone à l'entrée du réacteur, nous allons présenter les courbes d'ignitions de l'acétone à deux GHSV (vitesses spatiales) 200000 et 314000  $h^{-1}$  en fonction de deux concentrations en acétone à l'entrée du réacteur.

Sur la figure IV.17, on observe que les conversions de l'acétone à 1967 ppmV sont plus élevées que les conversions à 7470 ppmV. En effet on peut relever à titre d'exemple que les conversions à 450°C diminuent de 93 à 77 % lorsque la concentration augmente.

**Remarque:** Sur la figure IV.17 les courbes se rejoignent sans raison apparente à 300°C. Ce même comportement est observé dans la figure IV.15, où on constate qu'à partir de 160000  $h^{-1}$ , les conversions se rejoignent à ce même point et se séparent au-delà.

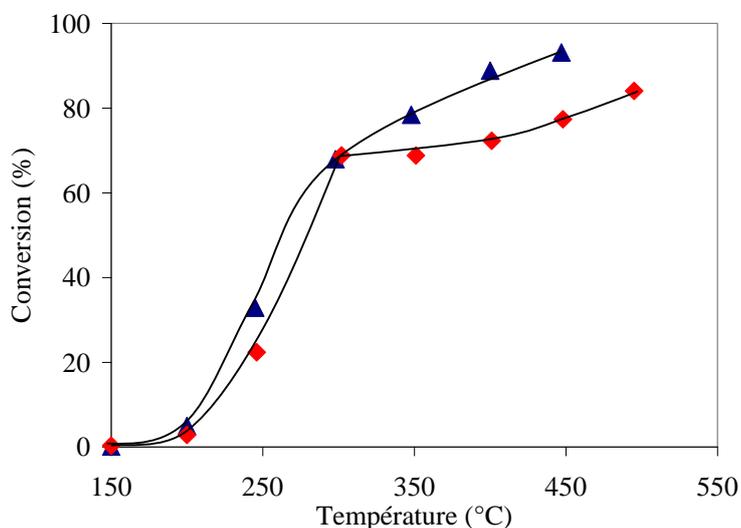


Figure IV.17: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur dans le R100 à 200000  $h^{-1}$ : (▲) 1967ppmV, (◆) 7470ppmV

La figure IV.18 illustre les conversions de l'acétone à 415 et 2267 ppmV à une GSHV de 314000  $h^{-1}$ . Cette figure nous permet de constater que la conversion de l'acétone est plus élevée avec la concentration la plus faible en cohérence avec les résultats de la figure IV.17. Elle atteint 95.4 % à 517°C lorsque la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur vaut 415ppmV.

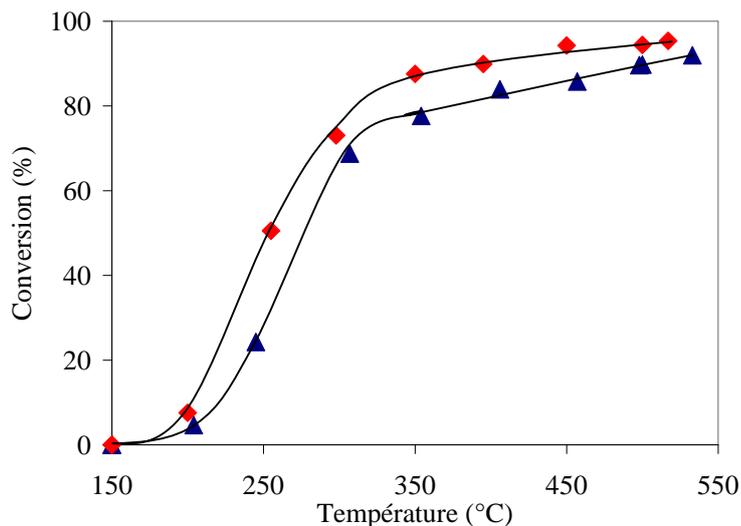


Figure IV.18: Conversions de l'acétone en fonction des concentrations de l'acétone à l'entrée du réacteur dans le R100 à  $314000 \text{ h}^{-1}$  : (◆) 415ppmV, (▲) 2267ppmV

La variation des  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction de la concentration est illustrée sur la figure IV.19 et on y observe que les  $T_{10}$  et  $T_{50}$  augmentent avec la concentration quelle que soit la GHSV et que la  $T_{95}$  n'est atteinte qu'à 415ppmV et pas au delà.

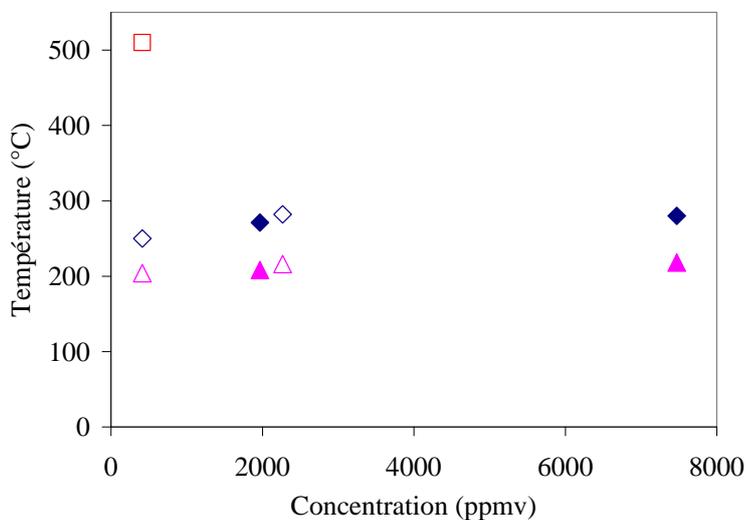


Figure IV.19:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des concentrations d'entrée en acétone dans le R100 à  $200000 \text{ h}^{-1}$  : (▲)  $T_{10}$ , (◆)  $T_{50}$ , (■)  $T_{95}$   
à  $314000 \text{ h}^{-1}$  : (△)  $T_{10}$ , (◇)  $T_{50}$ , (□)  $T_{95}$

### IV.2.3.3 Synthèse des résultats de l'acétone dans le R100

Malgré les GHSV plus élevées dans le R100 (67700-314000 h<sup>-1</sup>), les conversions de l'acétone obtenues dans ce microréacteur sont élevées 90-99 % à 500 °C. Les tendances des influences de la GHSV et de la concentration sont les mêmes que dans le R200, la conversion diminue lorsque les GHSV et la concentration d'acétone à l'entrée du réacteur augmentent.

Les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> sont résumées dans le tableau IV.7.

<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration (ppmV)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
67700	1874	150	220	395
160000	2195	211	263	460
200000	1967	211	271	-
314000	2267	216	282	-
200000	7471	218	280	-
314000	415	204	250	510

Tableau IV.7: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> de la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R100

### IV.2.4 Comparaison des résultats d'oxydation de l'acétone entre les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération R500, R200 et R100

Une comparaison des conversions de l'acétone entre ces trois microréacteurs est à prendre avec beaucoup de précautions car même si l'on compare ces conversions à une même GHSV et donc un temps de séjour hydrodynamique identique, la quantité de catalyseur offerte par mole d'acétone n'est pas forcément la même d'un réacteur à un autre. Ceci est d'autant plus important pour l'étude des limitations par le transfert de matière, cet aspect des résultats est développé dans le chapitre V.

Il est important de rappeler également que les vitesses spatiales ou GHSV sont calculées aux conditions normales de pression et de température, alors que les temps de séjour hydrodynamiques diminuent avec la température à cause de l'augmentation du débit volumique de l'air, ce qui augmente le risque de limitation par le transfert de matière. Ceci rend également difficile la comparaison des résultats en termes de T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> car les GHSV augmentent avec ces dernières.

A titre d'exemple; Si on prend une GHSV de 68000 h<sup>-1</sup> (CNTP), on voit clairement dans le tableau IV.8 que les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> sont différentes d'un réacteur à un autre. Ce qui influe directement sur la GHSV dont la valeur doit être recalculée à chaque température pour avoir le temps de séjour

hydrodynamique qui y est correspond. Une GHSV de 68000 h<sup>-1</sup> aux conditions normales (CNTP), passe aux T<sub>95</sub> à environs 182000 h<sup>-1</sup> dans le R500 et 153000 h<sup>-1</sup> dans le R200 et R100. Dans le cas cité ici la T<sub>95</sub> du R200 et R100 sont particulièrement proches, d'où la même valeur de GHSV recalculée.

<i>Réacteur</i>	<i>Concentration</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>(ppmV)</i>			
R500 (68000)	2200 (2198)	229	277	525
R200 (67700)	2000 (2000)	206	252	397
R100 (67700)	1900 (1874)	150	220	395

Tableau **IV.8**: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> de la réaction d'oxydation de l'acétone dans les trois microréacteurs à 68000h<sup>-1</sup>

Cependant, l'effet de la GHSV sur les conversions de l'acétone est peu différent entre les trois microréacteurs et la tendance reste la même, les conversions diminuent plus ou moins fortement lorsque les GHSV augmentent. Cette diminution des conversions est plus forte dans le R500 et l'effet de la GHSV sur les conversions est le moins conséquent dans le R100.

Contrairement à l'influence de la GHSV, l'influence de la concentration d'acétone à l'entrée du réacteur varie entre les trois microréacteurs. En effet, les conversions de l'acétone dans le R100 varient comme dans le R200 où elles augmentent lorsque la concentration diminue quelle que soit la vitesse spatiale (GHSV). Alors que dans le R500, la tendance est beaucoup plus difficile à identifier car l'influence de la concentration d'acétone sur les conversions chimiques dépend énormément des conditions opératoires. Il est cependant important de rappeler que l'étendue des gammes des vitesses spatiales étudiées n'est pas la même entre les trois microréacteurs. Malgré l'existence de GHSV communes, les expériences mises en œuvre dans le R500 se déroulent généralement à des GHSV plus faibles que dans le R100 et R200.

Il est cependant intéressant de relever les performances générales de ces microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération pour l'oxydation de l'acétone et de constater les différences dans les comportements des microréacteurs pour des conditions identiques à l'entrée du réacteur (débit d'air à traiter et concentration en acétone). Pour cela, les tableaux **IV.9** et **IV.10** résument les conversions de l'acétone à 450 °C dans les trois microréacteurs à 2000 ppmV et à deux GHSV 68000 et 200000 h<sup>-1</sup>, où on constate que les conversions de l'acétone augmentent lorsque les dimensions des microcanaux diminuent (du R100 au R500) et cette amélioration est d'autant plus importante lorsque la GHSV est élevée.

450°C	GHSV (h <sup>-1</sup> )	Concentration (ppmV)	Conversions (%)
R500	68000	2200 (2198)	<b>90.4</b>
R200	67700	2000 (2000)	<b>93.7</b>
R100	67700	1900 (1874)	<b>98.9</b>

Tableau IV.9: conversions de l'acétone à 450°C dans les trois microréacteurs (R500, R200 et R100) à 68000 h<sup>-1</sup> et 2000 ppmV

450°C	GHSV (h <sup>-1</sup> )	Concentration (ppmV)	Conversions (%)
R500	201000	2200 (2225)	<b>60.3</b>
R200	197900	2100 (2092)	<b>82.9</b>
R100	200000	2000 (1970)	<b>93.1</b>

Tableau IV.10: conversions de l'acétone à 450°C dans les trois microréacteurs (R500, R200 et R100) à 200000 h<sup>-1</sup> et 2000 ppmV

Dans la littérature, les résultats expérimentaux sont souvent présentés et parfois comparés en termes de T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub>. La comparaison de ces températures entre ces trois microréacteurs est illustrée sur la figure IV.20. Cette figure permet de visualiser l'augmentation des T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> en fonction du diamètre hydraulique des microréacteurs à 68000 et 200000 h<sup>-1</sup>, sachant que la valeur du diamètre hydraulique des trois microréacteurs R100, R200 et R500 vaut 67, 133 et 287 μm respectivement.

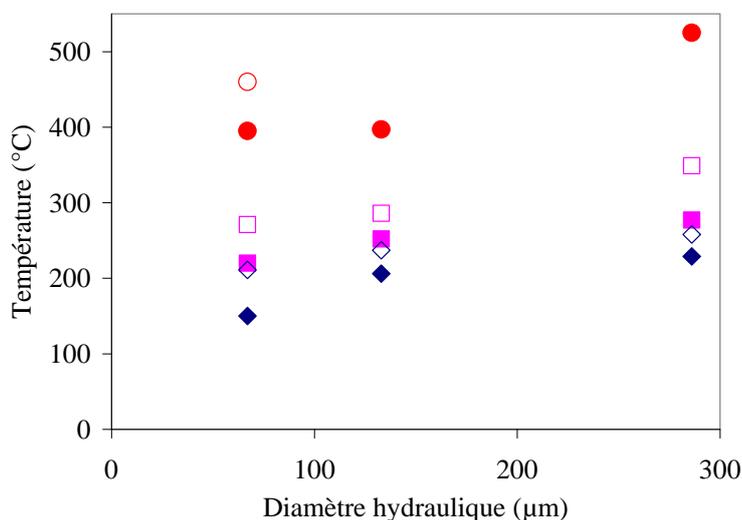


Figure IV.20: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> en fonction du diamètre hydraulique des trois microréacteurs (μm) à 2000ppmV à : 68000h<sup>-1</sup> (◆) T<sub>10</sub>, (■) T<sub>50</sub>, (●) T<sub>95</sub> et à 200000h<sup>-1</sup> : (◇) T<sub>10</sub>, (□) T<sub>50</sub>, (○) T<sub>95</sub>

Tout ceci nous permet de constater que le R100 est plus performant pour l'oxydation de l'acétone que les deux autres microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération particulièrement aux GHSV élevées. Sans oublier de

rappeler que, mis à part les dimensions des microcanaux qui sont plus petites dans le R100, la quantité de catalyseur dans les microréacteurs est différente. En effet, le rapport de la masse du catalyseur sur le volume des canaux va du R500 < R200 < R100, même si la masse réelle de platine (en mg) est en théorie plus élevée dans le R200 que dans les deux autres réacteurs; R500 < R100 < R200.

#### IV.2.5 Performances du microréacteur de 2<sup>e</sup> génération R4

La réaction d'oxydation de l'acétone a également été mise en œuvre dans un quatrième microréacteur R4. Pour rappel, ce réacteur possède des microcanaux aux dimensions similaires à celles du R200 (200x100  $\mu\text{m}^2$ ) mais le système d'alimentation du réacteur par l'effluent gazeux ainsi que le mode de chauffage, qui se fait par plaque résistive intégrée, sont différents de ceux des trois autres microréacteurs (Chapitre III).

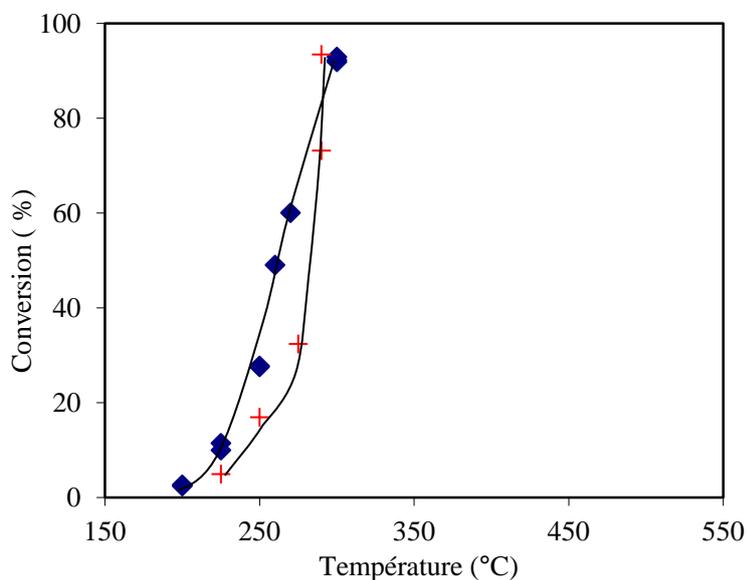


Figure IV.21: Conversions de l'acétone dans le R4 :  $\blacklozenge$  ( $69000 \text{ h}^{-1}$ ,  $4320 \text{ ppmV}$ )  
et  $+$  ( $136000 \text{ h}^{-1}$ ,  $500 \text{ ppmV}$ )

Les résultats des expériences effectuées dans ce microréacteur à  $69000 \text{ h}^{-1}$  et  $136000 \text{ h}^{-1}$  sont illustrés sur la figure IV.21. Sur cette figure nous pouvons constater que la réaction d'oxydation de l'acétone démarre vers  $200^\circ\text{C}$  et que la conversion atteint environs 93 % dans les deux expériences à des températures extrêmement proches ( $290$  et  $300^\circ\text{C}$ ) malgré des GHSV et des concentrations très différentes. Sachant, qu'à  $136000 \text{ h}^{-1}$ , cette conversion de 93.4 % a été atteinte alors que le microréacteur se trouvait depuis un moment à  $290^\circ\text{C}$ .

Les  $T_{10}$  et  $T_{50}$  obtenues dans ce microréacteur sont plus faibles (Tableau IV.11) que celles obtenues dans des conditions similaires dans le R500, et elles sont comparables même à des GHSV deux fois plus faibles. Dans le R200 et R100, les conditions opératoires sont proches mais pas identiques.

<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration (ppmV)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
69000	4320	225	260	300 (92.9%)
136000	500	235	280	290 (93.4%)

Tableau **IV.11**: T<sub>10</sub> et T<sub>50</sub> de la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R4

Lorsqu'on compare les performances du R4 par rapport à celles des autres microréacteurs notamment le R200, nous constatons qu'à 300 °C les conversions de l'acétone sont plus élevées dans le R4 quelles que soient les conditions opératoires. Alors qu'à une température légèrement plus faible, 250 °C par exemple, nous constatons que les performances sont très comparables et parfois meilleures dans le R200 et R100 même si les conditions opératoires ne sont pas strictement identiques.

#### ***IV.2.6 Comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation de l'acétone avec quelques résultats issus de la littérature***

Gil et coll. (2001) ont mis en œuvre l'oxydation de l'acétone dans un réacteur tubulaire (8mm de diamètre interne) à une concentration de 600 ppmV et une GHSV d'environ 34000 h<sup>-1</sup> et ils ont obtenu la conversion totale de l'acétone à des températures variant de 352 à 425 °C selon le support du catalyseur utilisé, différentes smectites (argiles). Les résultats de Gil et coll. (2001) peuvent être comparés avec quelques résultats obtenus dans ces travaux. Dans le R500 à des conditions de GHSV et de concentration quasiment identiques (35000h<sup>-1</sup> et 615 ppmV) avec une T<sub>95</sub> de 400 °C. Vu la faible influence de la concentration d'acétone sur sa conversion, nous pouvons effectuer les comparaisons suivantes. Dans le R200, à 36500 h<sup>-1</sup> à environ 2000 ppmV d'acétone, la T<sub>95</sub> vaut 350 °C. Nous pouvons également mentionner les résultats dans le R200 et R100 à une GHSV deux fois plus élevées (67700 h<sup>-1</sup>) et à 2000 ppmV, où les T<sub>95</sub> valent respectivement 395 et 397 °C. Dans le R4, nous pouvons comparer avec les résultats à 500 ppmV, nous avons obtenu 93.4 % de conversion à 290 °C avec une GHSV quatre fois plus élevées dans notre cas (136000 h<sup>-1</sup>).

Pour des concentrations encore plus faibles, Burgos et coll. (2002) ont mis en œuvre l'oxydation catalytique de 225 ppmV d'acétone (21% O<sub>2</sub> dans l'hélium) dans un monolithe Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al à une vitesse spatiale de 3680 h<sup>-1</sup>. En se référant aux courbes d'ignitions, la T<sub>50</sub> était de 210 °C et l'oxydation totale a été obtenue à 340 °C. Ces températures sont légèrement plus faibles que celles que nous avons obtenues mais il est important de relever que, dans nos conditions, les vitesses spatiales sont aux moins 10 fois plus élevées que celles mentionnées dans les travaux de Burgos et coll. (2002) et que les concentrations mentionnées sont relativement faibles.

Pour des concentrations plus élevées, Sharma et coll. (1995) ont étudié l'oxydation de l'acétone à des concentrations variant de 550 à 2350 ppmV et des GHSV variant de 3000 à 15000 h<sup>-1</sup>, en utilisant un support de platine hydrophobe, les résultats obtenus n'ont pas excédé 80 %.

La comparaison des résultats expérimentaux mentionnés ci-dessus est à prendre avec précaution, elle doit être considérée en tenant compte du support du catalyseur même pour un catalyseur identique. Le platine déposé par des techniques d'évaporation thermique peut révéler une activité différente de celui qui est supporté sur des argiles ou de l'alumine par exemple. Cependant ce paragraphe permet de comparer d'une manière générale les performances des réacteurs microstructurés étudiés pour l'oxydation de l'acétone sur platine avec les performances d'autres systèmes.

### ***IV.2.7 Synthèse des résultats de l'oxydation de l'acétone***

Malgré les GHSV très élevées (18700-314000 h<sup>-1</sup>) étudiées au cours de ces travaux pour l'oxydation catalytique de l'acétone sur platine, les résultats obtenus semblent très prometteurs. En effet, les microréacteurs étudiés de 1<sup>re</sup> génération (R500, R200 et R100) ont permis d'obtenir des conversions assez élevées qui sont respectivement de **70-100 %**, **80-99 %** et **90-99 %**. Et ce, aussi bien pour des concentrations faibles en acétone (~500ppmV) que pour des concentrations beaucoup plus fortes (~8000 ppmV). Les expériences mises en œuvre dans le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération R4 (69000-136000 h<sup>-1</sup>) ont illustré une conversion de **93 %** à environs 300 °C, qui est une température intermédiaire dans les séries d'expériences effectuées dans les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération.

Les résultats obtenus démontrent une forte influence des GHSV sur les conversions de l'acétone qui diminuent lorsque la GHSV augmente dans tous les microréacteurs. Cependant, cet effet des GHSV sur les conversions devient de moins en moins important lorsque les dimensions des microcanaux diminuent (du R500 au R100). Alors que, l'effet de la concentration est moins important au sein du même réacteur mais différent entre les microréacteurs (R500, R200 et R100). En effet, alors que les conversions de l'acétone diminuent clairement lorsque la concentration à l'entrée du réacteur augmente dans le R100 et R200, ces dernières ont un comportement plus complexe dans le R500.

Les résultats ont également permis de constater que le microréacteur de 1<sup>re</sup> génération R100 est plus performant pour la réaction d'oxydation de l'acétone que les autres microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération R200 et R500, en particulier aux GHSV les plus élevées. Pour rappel, ces microréacteurs disposent du même housing (chambre de distribution du fluide et système de chauffage). Alors que, le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération R4 illustre de meilleurs résultats que tous les microréacteurs, lorsque les conditions opératoires sont similaires, particulièrement aux environs de ~300°C. Ce qui peut être justifié par l'efficacité du mode de chauffage intégré dans ce microréacteur qui serait un peu plus

performant aux plus fortes températures que le système de chauffage des microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération.

Malgré les différences constatées entre les microréacteurs étudiés et les gammes très étendues des conditions opératoires, ces microréacteurs ont illustré des performances très intéressantes pour l'oxydation de l'acétone en comparaison avec les données de la littérature dont les GHSV sont, de plus, souvent extrêmement faibles.

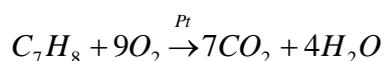
### ***IV.3 Oxydation du toluène***

La réaction d'oxydation du toluène a été mise en œuvre dans les microréacteurs; R500, R100 et R4. Les expériences ont été menées à des concentrations variant de 300 à 11700 ppmV et à différents débits d'air qui varient de 0.28 à 3.02 NL·min<sup>-1</sup>, le tableau **IV.12** résume les GHSV étudiées pour le toluène dans les microréacteurs en fonction des débits de l'air étudiés.

<i>Débit d'air (NL·min<sup>-1</sup>)</i>	<b><i>R500</i></b>	<b><i>R100</i></b>	<b><i>R4</i></b>
0.28	18700	-	-
0.52	35000	160000	69000
1.02	68000	314900	136000
2.02	134700	-	-
3.02	201000	-	-

Tableau **IV.12**: GHSV (h<sup>-1</sup>) des microréacteurs en fonction des débits de l'air étudiés pour le toluène

La réaction d'oxydation du toluène s'écrit comme suit:



L'enthalpie de la réaction de combustion du toluène est:

$$\Delta H = -3734 \text{ kJ/mole (Perry 1999)}$$

Les courbes d'ignitions du toluène ont été également tracées à partir des conversions calculées par le bilan de matière, car comme pour l'acétone, le CO<sub>2</sub> étant le principal produit observé. Quelques traces de CO ont été cependant détectées dans quelques expériences effectuées dans le R500 sans que cela n'influe sur les valeurs des conversions calculées.

### IV.3.1 Performances du microréacteur R500

Comme dans ce qui a précédé, nous allons étudier l'influence des GHSV ainsi que l'influence de la concentration du toluène à l'entrée du réacteur sur les conversions chimiques du toluène.

#### IV.3.1.1 Influence de la GHSV sur la conversion du toluène dans le R500

Les figures qui illustrent les courbes d'ignitions en fonctions des GHSV sont présentées par concentration du toluène étudiée; 300 ppmV, 650 ppmV, 3200 ppmV et 6200 ppmV.

La figure IV.22 représente la concentration la plus faible étudiée (300 ppmV), et on peut clairement observer que le toluène est en partie oxydé dès 150 °C quelle que soit la vitesse spatiale. On y observe également que 100 % du toluène est converti quelle que soit la vitesse spatiale entre 250 et 375 °C pour 18700 et 201000 h<sup>-1</sup> respectivement et que les conversions du toluène diminuent lorsque la vitesse spatiale augmente.

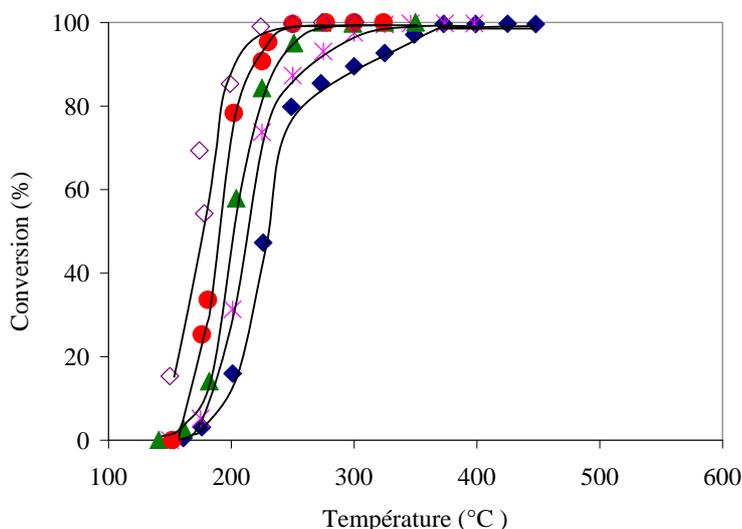


Figure IV.22: Conversions du toluène en fonction des GHSV à 300 ppmv :  $\diamond$  18700 h<sup>-1</sup> (268 ppmV),  
 $\bullet$  35000 h<sup>-1</sup> (319 ppmV),  $\blacktriangle$  68000 h<sup>-1</sup> (342 ppmV),  $*$  134700 h<sup>-1</sup> (317 ppmV),  
 $\blacklozenge$  201000 h<sup>-1</sup> (306 ppmV)

Les figures IV.23 et IV.24 illustrent les courbes d'ignitions du toluène en fonction des GHSV à 650 et 3200 ppmV respectivement et on observe le même comportement des conversions du toluène que précédemment vis-à-vis des GHSV. Cependant, nous remarquons qu'à 3200 ppmV les courbes sont légèrement plus éloignées en fonction des GHSV et que les conversions du toluène augmentent plus lentement avec la température en particulier à partir de 300 °C. En effet, sur la figure IV.23 (650

ppmV), on constate que 99.8 % de conversion du toluène est obtenue à 300 et 350 °C à 35000 et 68000 h<sup>-1</sup> respectivement, alors qu'à 3200 ppmV, les conversions atteignent 99.7 et 99.2 % à 475 et 525 °C respectivement à ces mêmes vitesses spatiales.

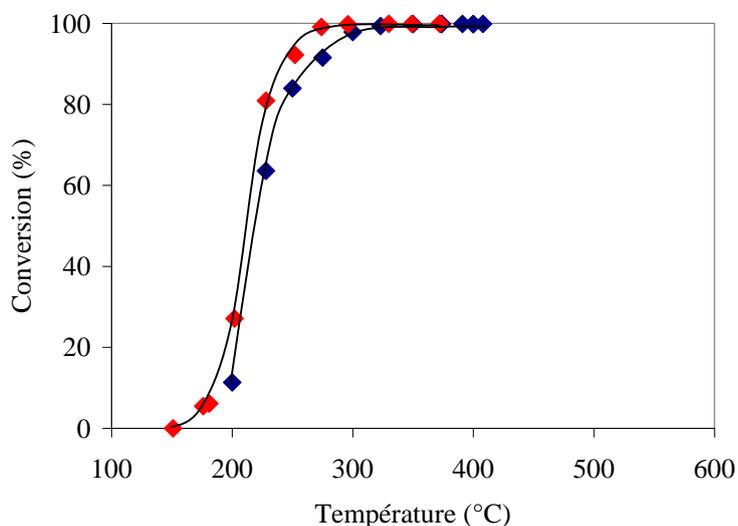


Figure IV.23: Conversions du toluène en fonction des GHSV à 650 ppmV :

◆ 35000h<sup>-1</sup> (706 ppmV), ◆ 68000 h<sup>-1</sup> (640 ppmV)

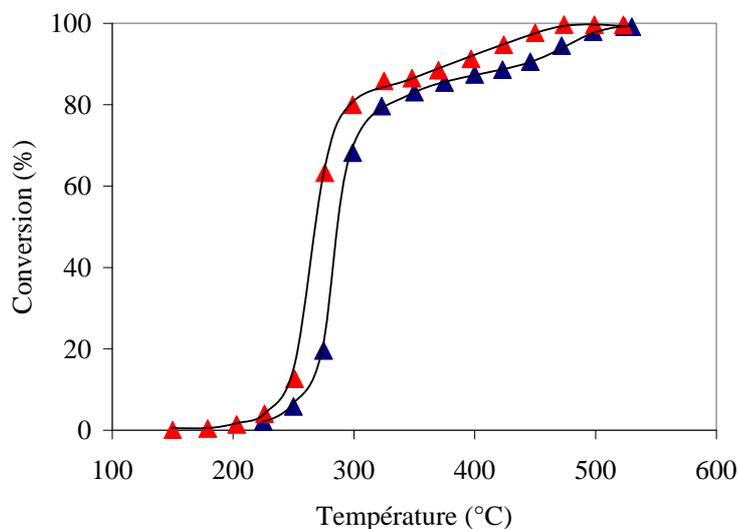


Figure IV.24: Conversion du toluène en fonction des GHSV à 3200 ppmV:

▲ 35000 h<sup>-1</sup> (3108 ppmV), ▲ 68000 h<sup>-1</sup> (3400 ppmV)

Concernant la figure IV.25, qui représente les courbes d'ignitions du toluène à des concentrations encore plus élevées (6000ppmV et 7800ppmV), l'allure des courbes ressemble à celle de la figure IV.24 mais avec des conversions plus faibles aux mêmes GHSV. En effet, on peut constater sur la figure IV.25, que la conversion la plus élevée (95 %) est obtenue à 535 °C et 35000 h<sup>-1</sup>, alors qu'à 68000 et 134700 h<sup>-1</sup>, la conversion vaut respectivement 93.5 et 86.3 % à cette même température.

Il est intéressant de relever qu'à 350 °C les conversions du toluène valent 81, 73 et 31 % à 35000, 68000 et 134700 h<sup>-1</sup> respectivement, montrant que la GHSV possède un effet plus important par rapport aux autres températures.

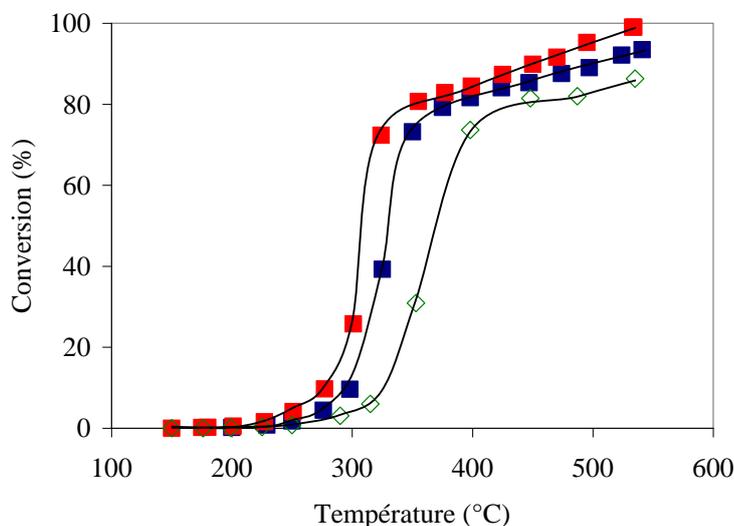


Figure IV.25: Conversion du toluène en fonction des GHSV à des concentrations élevées en toluène:

■ 35000 h<sup>-1</sup> (5921 ppmV), ■ 68000 h<sup>-1</sup> (6181 ppmV), ◇ 134700 h<sup>-1</sup> (7801 ppmV)

Afin de mieux visualiser l'effet des GHSV sur les résultats de l'oxydation du toluène dans le R500, la figure IV.26 représente les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> en fonction des GHSV à trois concentrations en toluène. On observe que les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> augmentent avec la GHSV quelle que soit la concentration et que leurs valeurs sont plus élevées à plus forte concentration.

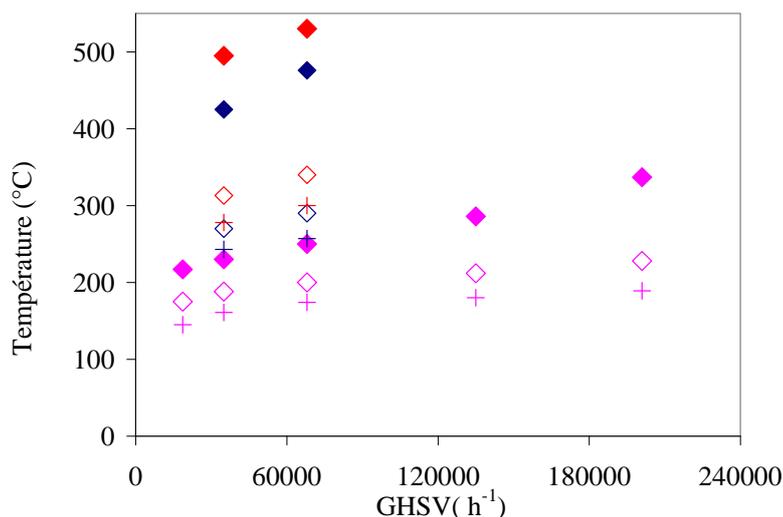


Figure IV.26: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> en fonction des GHSV (h<sup>-1</sup>) dans le R500

à 300 ppmV : (+) T<sub>10</sub>, (◇) T<sub>50</sub>, (◆) T<sub>95</sub>

à 3200 ppmV: (+) T<sub>10</sub>, (◇) T<sub>50</sub>, (◆) T<sub>95</sub>

à 6100 ppmV: (+) T<sub>10</sub>, (◇) T<sub>50</sub>, (◆) T<sub>95</sub>

On peut également constater sur la figure IV.26 que l'écart  $T_{50}-T_{10}$  augmente légèrement avec la GHSV alors que le  $T_{95}-T_{50}$  augmente beaucoup plus fortement avec la GHSV. Ceci pourrait s'expliquer en partie par l'augmentation ou l'apparition de limitations par le transfert de matière lorsque les temps de séjour deviennent de plus en plus courts. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment (pour l'acétone), lorsque la GHSV est déjà élevée aux conditions normales, les temps de séjours hydrodynamiques deviennent de plus en plus courts aux températures élevées, ce qui influe directement sur les conversions et donc sur les  $T_{95}$ .

### IV.3.1.2 Influence de la concentration du toluène à l'entrée du microréacteur sur sa conversion

Comme on a pu remarquer dans le paragraphe précédent, la concentration du toluène à l'entrée du réacteur influe sur l'allure des courbes d'ignition dans le R500 selon la GHSV. Ainsi, les figures IV.27 et IV.28 illustrent respectivement les conversions du toluène en fonction de la concentration en toluène à 35000 et 68000  $h^{-1}$ . On observe de façon très nette une diminution des conversions lorsque la concentration du toluène à l'entrée du réacteur augmente, quelle que soit la GHSV. Sur la figure IV.27, on peut constater qu'à 250 °C la conversion atteint 99.7 % à 320 ppmV alors qu'elle ne vaut que 1.5 % à 11737 ppmV. La figure IV.29 met en évidence les conversions obtenues en fonction des concentrations du toluène à 300 °C et à 35000  $h^{-1}$ . On constate encore une fois l'effet important de la concentration du toluène sur les conversions.

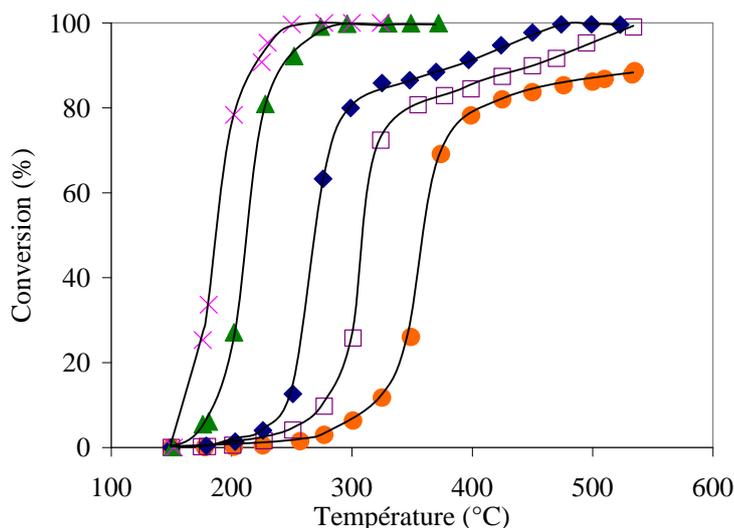


Figure IV.27: Conversions du toluène en fonction des concentrations du toluène à l'entrée du réacteur dans le R500 à 35000  $h^{-1}$  : (x) 319 ppmV, (▲) 706 ppmV, (◆) 3108 ppmV, (□) 5921 ppmV, (●) 11737 ppmV

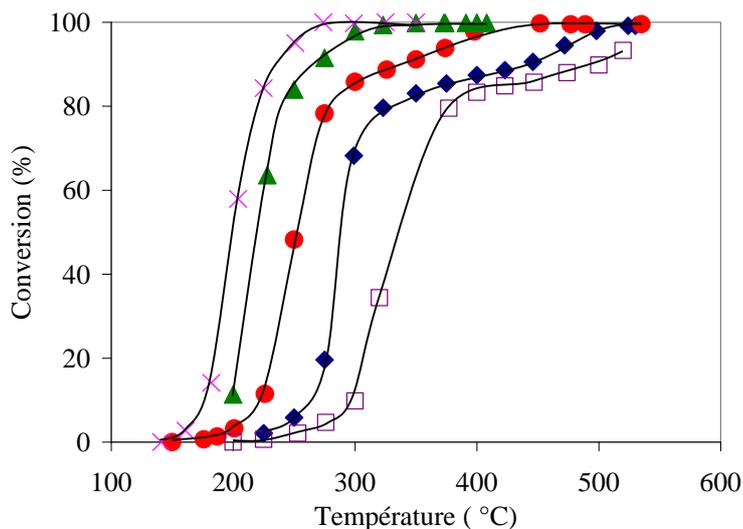


Figure IV.28: Conversions du toluène en fonction des concentrations du toluène à l'entrée du réacteur dans le R500 à  $68000 \text{ h}^{-1}$  : (×) 342 ppmV, (▲) 640 ppmV, (●) 1304 ppmV, (◆) 3400 ppmV, (□) 6529 ppmV

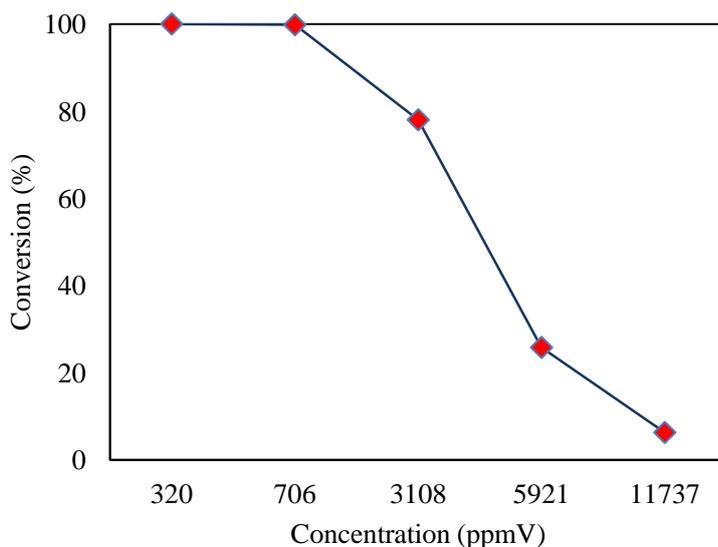


Figure IV.29: Conversions du toluène à  $300 \text{ °C}$  en fonction des concentrations du toluène à l'entrée du réacteur à  $35000 \text{ h}^{-1}$  dans le R500

Les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de l'oxydation du toluène dans le R500 sont présentées dans la figure IV.30 en fonction des concentrations du toluène à l'entrée du réacteur à  $35000$  et  $68000 \text{ h}^{-1}$ . Cette figure nous permet de visualiser que les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  augmentent fortement avec la concentration du toluène quelle que soit la GHSV et que la  $T_{95}$  n'est plus atteinte au delà de  $6180 \text{ ppmV}$  dans notre gamme de température  $[150-535] \text{ °C}$ .

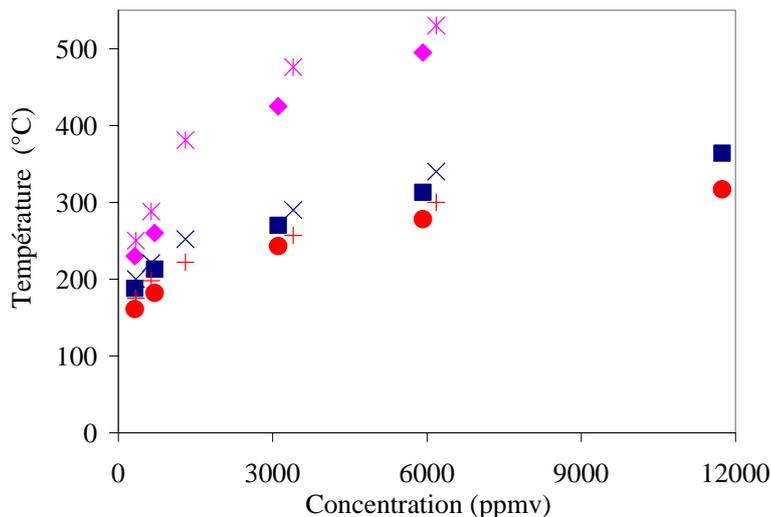


Figure IV.30:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  en fonction des concentrations d'entrée en toluène dans le R500

à  $35000 \text{ h}^{-1}$ : (●)  $T_{10}$ , (■)  $T_{50}$ , (◆)  $T_{95}$

à  $68000 \text{ h}^{-1}$ : (+)  $T_{10}$ , (×)  $T_{50}$ , (\*)  $T_{95}$

Les écarts  $T_{50}-T_{10}$  et  $T_{95}-T_{50}$  à  $35000$  et  $68000 \text{ h}^{-1}$ , comme on peut l'observer sur cette même figure, augmentent avec la concentration du toluène, cela veut dire que l'influence de la concentration en toluène est de plus en plus grande au fur et à mesure que la concentration augmente. Ceci peut également s'expliquer en partie, comme on l'a vu précédemment, par l'apparition ou l'augmentation des limitations par le transfert de matière car les températures nécessaires pour atteindre 10, 50 et 95 % de conversion deviennent de plus en plus élevées avec la concentration, ce qui conduit à des temps de séjour hydrodynamiques réels de plus en plus courts. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la réaction d'oxydation du toluène, qui seraient différents et plus complexes que ceux de la réaction d'oxydation de l'acétone, auraient également une grande influence sur l'effet de la concentration du toluène sur sa conversion.

### IV.3.1.3 Synthèse des résultats du toluène dans le R500

Dans la gamme des conditions opératoires étudiées;  $150-535^{\circ}\text{C}$ ,  $300-11700\text{ppmV}$  et  $18700-201000\text{h}^{-1}$ , les résultats de l'oxydation du toluène obtenus dans le R500 ont atteint 89-100 % de conversion.

Ces résultats ont néanmoins illustré une plus grande influence de la concentration à l'entrée du réacteur par rapport à l'influence de la GHSV. En effet, les conversions du toluène diminuaient lorsque la GHSV augmente mais encore plus fortement lorsque la concentration à l'entrée du réacteur augmente.

Les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  des expériences réalisées sont résumées dans le tableau IV.13 et on peut constater que la variation de ces températures est très importante selon la concentration.

<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration (ppmV)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
18700	268	145	175	217
35000	319	161	188	230
35000	706	182	213	260
35000	3108	243	270	425
35000	5921	278	313	495
35000	11737	317	364	-
68000	342	174	200	250
68000	640	198	221	288
68000	1304	222	252	381
68000	3400	257	290	476
68000	6181	300	340	530
68000	6529	300	340	530
134700	317	180	212	286
134700	7801	327	372	-
201000	306	189	228	337

Tableau IV.13: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> de la réaction d'oxydation du toluène dans le R500

### IV.3.2 Performances du microréacteur R100

Concernant l'oxydation catalytique du toluène dans le R100, les expériences ont été limitées à quelques conditions opératoires afin de comparer les performances du R100 par rapport aux résultats du R500 à un même débit d'air (0.52 et 1.02 NL·min<sup>-1</sup>). L'influence de la GHSV ainsi que celle de la concentration sur les conversions sont illustrées sur les figures IV.31 et IV.32 respectivement.

#### IV.3.2.1 Influence de la GHSV sur la conversion du toluène dans le R100

Sur la figure IV.31, on peut observer que les allures des courbes d'ignitions sont différentes de ce que nous avons obtenus jusque là. En effet, les conversions du toluène à environs 1250 ppmV augmentent avec la température pour atteindre un palier aux alentours de 63-66 % pour les deux GHSV étudiées. On peut cependant relever que la température où le palier est atteint T<sub>palier</sub> augmente de 300 à 325 °C pour 160000 et 314900 h<sup>-1</sup> respectivement, et que les conversions sont tout de même meilleures avant ce palier à 160000 h<sup>-1</sup> par rapport à 314900 h<sup>-1</sup>. Les T<sub>10</sub> et T<sub>50</sub> augmentent par conséquent avec la GHSV.

Afin de vérifier l'activité du catalyseur, une réaction d'oxydation d'acétone a été mise en œuvre juste après les constatations de blocage des conversions du toluène et la molécule d'acétone était presque totalement convertie, éliminant ainsi tout soupçon de désactivation du catalyseur.

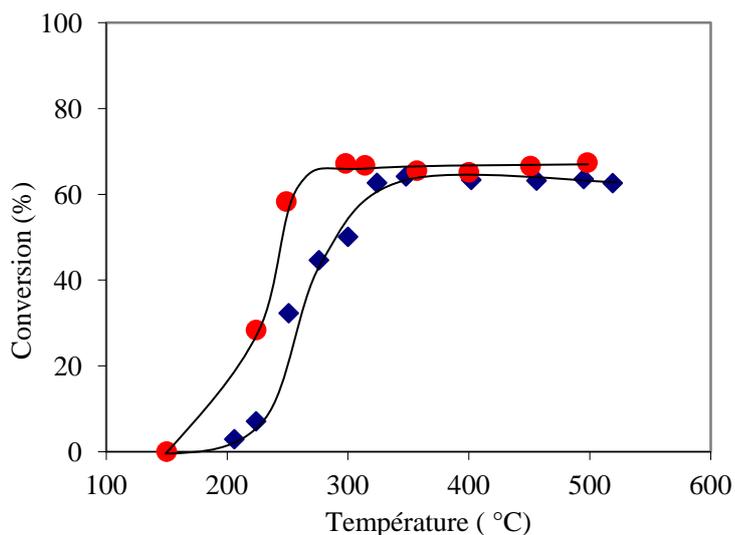


Figure IV.31: Conversions du toluène en fonction des GHSV à 1250 ppmV : ● 160000 h<sup>-1</sup> (1273 ppmV) et ◆ 314900 h<sup>-1</sup> (1254 ppmV)

#### IV.3.2.2 Influence de la concentration du toluène à l'entrée du microréacteur sur sa conversion

La figure IV.32, permet d'observer à 314900 h<sup>-1</sup> que les conversions diminuent lorsque la concentration du toluène augmente avant de stagner, comme sur la figure IV.31, à une certaine valeur de 68 et 63 % à 225 et 325 °C respectivement (263 et 1273 ppmV). Les T<sub>10</sub> et T<sub>50</sub> augmentent évidemment avec la concentration.

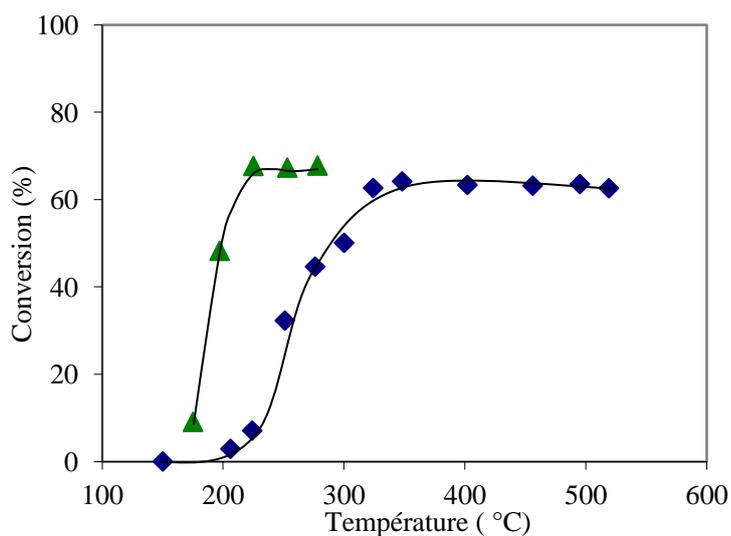


Figure IV.32: Conversions du toluène en fonction des concentrations du toluène à l'entrée du réacteur dans le R100 à 314900h<sup>-1</sup>: (◆) 1254 ppmV et (▲) 263 ppmV

### IV.3.2.3 Synthèse des résultats du toluène dans le R100

Dans le R100, les courbes d'ignition ont présenté la même allure quelles que soient les conditions opératoires étudiées; 150-520 °C, 260-1270 ppmV et 160000-314000 h<sup>-1</sup>, les performances ont stagné sans raison apparente à des conversions très proches (63-68 %) mais à des températures différentes. Une désactivation du catalyseur a été étudiée puis exclue. Néanmoins, avant ce palier, les conversions du toluène diminuaient, comme dans le R500, lorsque la GHSV et la concentration à l'entrée du réacteur augmentaient. L'effet de la concentration est également plus important par rapport à celui de la GHSV.

Les T<sub>10</sub> et T<sub>50</sub> des expériences réalisées sont résumées dans le tableau IV.14.

<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration (ppmv)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
160000	1273	178	240	-
314900	263	175	199	-
314900	1254	227	300	-

Tableau IV.14: T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> de la réaction d'oxydation du toluène dans le R100

### IV.3.3 Comparaison des résultats d'oxydation du toluène entre les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération R500 et R100

Comme nous l'avons précisé précédemment, la comparaison des résultats d'oxydation doit être effectuée avec précaution en rapport avec la quantité de catalyseur ainsi que les conditions opératoires. On peut cependant constater que l'influence de la GHSV et de la concentration à l'entrée du réacteur est la même dans les deux microréacteurs, les conversions diminuent lorsque ces dernières augmentent. Nous avons également constaté que la concentration possède un effet plus important que la GHSV sur les conversions du toluène dans le R500 et R100.

Pour ce qui est des performances catalytiques, le R100 illustre un comportement différent du R500. En effet, dans le R500, les conversions augmentent de façon assez normale avec la température pour atteindre 89 à 100 % alors que dans le R100, les conversions stagnent sans raison apparente entre 63 et 68 %. Malgré cela, en comparant les T<sub>10</sub> et T<sub>50</sub> dans les deux microréacteurs aux faibles concentrations en toluène (263 et 342 ppmV respectivement), on constate que ces températures sont identiques lorsque la GHSV est 5 fois plus élevée dans le R100 (68000 et 314900 h<sup>-1</sup>) et qu'elles sont légèrement plus élevées dans le R500 à 201000 h<sup>-1</sup> et 306 ppmV.

Pour rappel, la quantité de catalyseur ainsi que le rapport de la masse du catalyseur sur le volume réactionnel sont plus élevés dans le R100 par rapport au R500. Ceci explique les  $T_{10}$  et  $T_{50}$  plus faibles dans le R100, alors que c'est en incohérence totale avec le blocage des conversions du toluène observé dans ce microréacteur.

Santa Cruz Bustamante (2005) a étudié au cours de ses travaux de thèse l'oxydation catalytique du toluène sur platine supporté ( $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans un réacteur tubulaire concentrique à paroi catalytique. Elle a observé un phénomène d'extinction de la réaction d'oxydation du toluène lorsque la concentration du toluène à l'entrée du réacteur devient très élevée ( $\sim 7000 - 12000$  ppmV). L'auteur a expliqué ce comportement par l'adsorption du toluène qui est très importante sur le support (alumine) et qui recouvrirait tous les sites actifs lorsque sa concentration est élevée. Ces valeurs de concentration sont plus élevées que celles que nous avons étudiées dans le R100 (260 et 1200 ppmV) mais pas plus que celles étudiées dans le R500. En effet dans le R500, nous avons étudiés des concentrations en toluène très élevées (11737 ppmV,  $35000 \text{ h}^{-1}$ ) et les conversions augmentaient avec la température sans atteindre de palier mais la GHSV était au moins 5 fois plus faible que dans le R100. Santa Cruz Bustamante (2005) n'a pas mentionné la GHSV à la quelle s'est déroulée son expérience et nos GHSV dans les conditions normales restent tout de même très élevées.

Les GHSV étudiées dans le R100 restent assez élevées par rapport à celles étudiées dans le R500, mais les temps de séjour très courts ne peuvent expliquer à eux seuls ce blocage de la réaction d'oxydation du toluène dans le R100. D'autant plus, que pour la réaction d'oxydation de l'acétone, ce microréacteur a illustré de meilleurs résultats que le R500 avec des GHSV tout aussi élevées.

Klissurski et coll. (1993) qui ont étudié l'oxydation du toluène dans un microréacteur à lit fixe avec un catalyseur autre que le platine (Z-Cobaltite), ont également observé la baisse de la réactivité du toluène avec sa concentration et ils ont supposé que le blocage de la réaction du toluène à forte concentration pourrait provenir d'une polymérisation partielle du toluène, recouvrant la surface catalytique. Ceci pourrait constituer une piste à explorer pour expliquer le blocage que nous avons observé dans le R100 et pas dans le R500 où les temps de séjour seraient peut être suffisants pour éviter ce phénomène. Il est tout de même important de rappeler le fait que mis à part le dioxyde de carbone et le toluène résiduel, aucun autre produit de dégradation n'a été détecté dans le R100, contrairement au cas du R500 où quelques traces de monoxyde de carbone ont été parfois détectées pour les concentrations et températures élevées ( $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ceci nous permet d'écarter cette piste de polymérisation partiel du toluène qui aurait été responsable du blocage de la réaction du toluène n'ayant rien détecté d'inhabituel en sortie du réacteur.

Tout ce que nous avons observé nous incite à penser que ce phénomène de blocage de la réaction d'oxydation, qui ne s'est produit que dans le R100 et pour la molécule du toluène uniquement, serait

indépendant de la nature du catalyseur (platine). Il serait éventuellement lié à la complexité des mécanismes réactionnels d'oxydation de cette molécule ainsi qu'aux caractéristiques propres à l'écoulement dans le microréacteur R100 qui sont abordées et discutées par la suite.

### IV.3.4 Performances du microréacteur R4

L'influence de la concentration sur les conversions du toluène n'a pas été évaluée car l'objectif principal des expériences mises en œuvre dans le R4 est de tester ses performances pour des concentrations faibles en toluène pour des débits d'air semblables à ceux étudiés dans les autres microréacteurs (0.52 et 1.02 NL.min<sup>-1</sup>).

Les expériences ont été effectuées à une concentration d'environ 600ppmV et à deux GHSV (69000 et 136000 h<sup>-1</sup>). Les résultats sont présentés sur la figure IV.33.

La figure IV.33 permet de constater que le toluène est converti totalement quelle que soit la GHSV à des températures relativement faibles (225 et 250 °C). Malgré une GHSV qui a doublé, les T<sub>50</sub> et T<sub>100</sub> augmentent avec la GHSV mais à peine de 25 °C. Cependant, si on considère les conversions du toluène à une même température 200 et 225 °C par exemple, on peut observer que les conversions augmentent de 50 % lorsque la GHSV est plus faible.

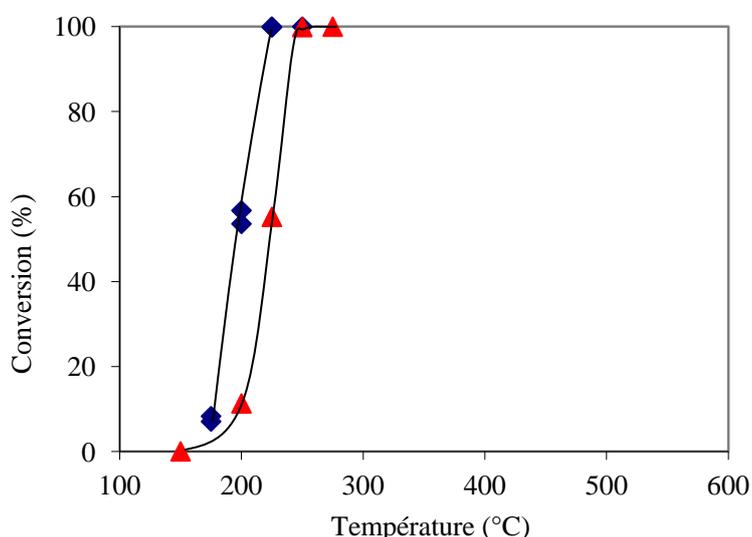


Figure IV.33: Conversions du toluène dans le R4 en fonction des GHSV à 580 ppmV : ◆ 69000 h<sup>-1</sup> (585 ppmV) et ▲ 136000 h<sup>-1</sup> (587 ppmV)

<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration (ppmV)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>100</sub> (°C)</i>
69000	585	-	<200	225
136000	587	<200	<225	250

Tableau **IV.15**: T<sub>50</sub> et T<sub>100</sub> de la réaction d'oxydation du toluène dans le R4

Les résultats d'oxydation du toluène dans le R4 peuvent être comparés à ceux obtenus dans le R500 aux mêmes débits d'air (0.52 et 1.02 NL·min<sup>-1</sup>) et à des concentrations en toluène assez proches (706 et 640 ppmV) respectivement. Les résultats sont meilleurs dans le R4 malgré les GHSV beaucoup plus élevées, les T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>100</sub> y sont toujours plus faibles. Lorsqu'on compare le R500 et le R4 à des conditions opératoires assez proches (68000 h<sup>-1</sup> et ~ 600 ppmV) l'oxydation totale est atteinte à 350 °C dans le R500 alors que dans le R4 elle l'est à 225 °C.

### ***IV.3.5 Comparaison des résultats de l'oxydation du toluène avec quelques résultats issus de la littérature***

La complexité de la réaction d'oxydation du toluène a nécessité la citation de plus de travaux de recherche que pour l'acétone ou la méthyléthylcétone, notamment grâce à la multitude de ces travaux.

En effet, il existe dans la littérature beaucoup d'études sur l'oxydation catalytique du toluène sur platine supporté, mais rares sont celles qui relatent l'influence des conditions opératoires telles que la concentration du toluène à l'entrée du réacteur et /ou la vitesse spatiale de l'effluent gazeux à traiter. Les GHSV ne sont même pas mentionnées dans certains cas. Il est donc difficile de comparer quantitativement les résultats que nous avons obtenus dans notre étude avec ceux de la littérature. Nous pouvons cependant faire quelques comparaisons qualitatives de résultats obtenus dans le R500 et dans le R4 (Tableau **IV.13** et **IV.15**) et dont les conditions opératoires sont sensiblement identiques. Les tableaux **IV.16**, **IV.17** et **IV.18** résument les conditions opératoires ainsi que les résultats en termes de T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> (parfois T<sub>100</sub>) de certaines de ces études.

Pina et coll. 1997 (Tableau **IV.16**) ont mis en œuvre la réaction d'oxydation du toluène dans un réacteur tubulaire à membranes catalytiques. Les concentrations en toluène étudiées ont varié de 600 à 3250 ppmV, les T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> qu'ils ont obtenus sont plus faibles que les nôtres mais les GHSV étudiées par Pina et coll. 1997 sont extrêmement faibles (1569-6900 h<sup>-1</sup>). Leurs températures ne sont cependant pas beaucoup plus faibles que celles que nous avons obtenues dans le R4 alors que les GHSV sont au moins 10 à 100 fois plus faibles.

Wu et Chang 1998 (Tableau **IV.16**) ont étudié l'oxydation à 90 et 442 ppmV du toluène (à 22000 et 13000 h<sup>-1</sup> respectivement) avec du platine supporté sur différents supports hydrophobes. Les températures obtenues varient en fonction du support. Ces températures sont légèrement plus basses que toutes celles de nos résultats aux faibles concentrations mais les GHSV étudiées dans nos travaux sont au moins 3 à 15 fois plus élevées que celles de Wu et Chang (1998).

Wu et coll. (2000) ont fait une autre étude complémentaire de l'oxydation du toluène à des concentrations plus élevées en utilisant des charbons actifs ayant subi des traitements différents comme supports du platine (Tableau **IV.17**). À 640 ppmV en toluène, Wu et coll. 2000 ont obtenu une T<sub>50</sub> qui varie en fonction du support de 148 à 183 °C. Comme attendu, les T<sub>50</sub> que nous avons obtenues à des concentrations semblables sont plus élevées, ce qui est certainement lié à une GHSV 3 à 6 fois plus forte que celle de Wu et coll. (2000).

Zhi min et coll. (2007), ont étudié l'oxydation du toluène dans un réacteur monolithique avec du platine supporté sur alumine avec différentes compositions en cérium, zirconium et oxygène, dopés par du manganèse et/ou de l'Yttrium (Tableau **IV.18**). Dans un premiers temps, ils ont testé une concentration de 500 ppmV en toluène avec les différents supports à 12000 h<sup>-1</sup>, La T<sub>50</sub> variait de 196 à 243 °C. Par la suite ils ont fait varier la GHSV de 12000 à 24000 h<sup>-1</sup> avec le catalyseur le plus performant, et la T<sub>50</sub> variait de 196 à 238 °C respectivement. Dans les conditions opératoires étudiées ici, celles qui se rapprochent le plus sont 706ppmV à 35000 h<sup>-1</sup>, la T<sub>50</sub> est de 213 °C et elle est plus faible que celle qu'ils ont obtenu alors même que la GHSV est plus faible (24000 h<sup>-1</sup>). Pour ce qui est de la T<sub>95</sub>, dans notre cas (706 ppmV, 35000 h<sup>-1</sup>) elle est de 260 °C alors que Zhi min et coll. (2007), n'obtiennent que 68 % de conversion à 250 °C. Nous précisons également que la concentration dans notre cas est plus élevée que dans le leur.

Toutes les GHSV mentionnées dans les études citées dans les tableaux ci-après sont beaucoup plus faibles que celles que nous avons étudiées, sauf celle de Sungkono et coll. (1997) qui ont étudié l'oxydation de 200 ppmV en toluène sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al dans un réacteur monolithique, à 30000, 60000 et 90000 h<sup>-1</sup> (Tableau **IV.17**). Nous pouvons comparer leurs résultats avec ceux que nous avons obtenu à une concentration approximative de 300 ppmV et à des GHSV plus élevées de 35000, 68000 et 134700 h<sup>-1</sup> respectivement. Nous constatons que les T<sub>10</sub> obtenues dans l'étude de Sungkono et coll. (1997) sont plus faibles que les nôtres, que les T<sub>50</sub> sont comparables mais que les T<sub>95</sub> que nous avons obtenues sont beaucoup plus faibles, même à 201000 h<sup>-1</sup> la T<sub>95</sub> vaut 337 °C alors qu'ils ont obtenu une T<sub>95</sub> semblable à une GHSV beaucoup plus faible (60000 h<sup>-1</sup>).

Pour ce qui est de l'influence de la concentration du toluène, rares sont les études qui mettent en œuvre des concentrations élevées. Santa Cruz Bustamante (2005), citée précédemment, s'est intéressée à l'oxydation du toluène à des concentrations relativement élevées et comparables à celles étudiées ici

(5000-14000 ppmV). Les  $T_{20}$  obtenues, par Santa Cruz Bustamante sont comparables et parfois plus élevées que nos  $T_{50}$  à des concentrations en toluène semblables mais malheureusement l'auteur n'a pas mentionné la GHSV. Tout comme Ordonez et coll. 2002 (Tableau **IV.16**) qui ont en effet étudié une large gamme de concentration en toluène (300 à 5000 ppmV) mais sans mentionner la GHSV. Les températures qu'Ordonez et coll. 2002 ont obtenues sont plus faibles que les nôtres mêmes à des concentrations comparables mais il est possible que la GHSV soit plus faible que dans notre étude. Les autres études citées dans les tableaux illustrent globalement des températures plus faibles que les nôtres, mais encore une fois la GHSV est inconnue.

Pour conclure, il est important de rappeler que les conversions de l'oxydation du toluène diminuent plus fortement lorsque les GHSV sont élevées et que cet effet est d'autant plus visible pour les  $T_{95}$  où les temps de séjours deviennent de plus en plus courts. Ce fait est confirmé par les résultats obtenus par Sungkono et coll. (1997) et Zhi min et coll. (2007), qui ont observé une baisse conséquente des performances aux GHSV relativement élevées. Ce qui peut expliquer nos températures parfois plus élevées que celles rencontrées dans la littérature. L'effet de la concentration du toluène à l'entrée du réacteur sur les conversions du toluène obtenu dans notre étude est similaire dans toutes les études citées, les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  augmentent de manière conséquente avec la concentration à l'entrée du réacteur. A l'exception d'Ordonez et coll. 2002 qui ont observé que les  $T_{10}$  et  $T_{50}$  diminuaient aux faibles concentrations avant d'augmenter à nouveau.

### ***IV.3.6 Synthèse des résultats d'oxydation du toluène***

Les conversions de la réaction d'oxydation du toluène obtenues dans le R500 pour les conditions opératoires étudiées (150-535 °C, 300-11700 ppmV et 18700-201000 h<sup>-1</sup>) varient de **89-100** %, celles du R100 (150-520 °C, 260-1270 ppmV et 160000-314900 h<sup>-1</sup>) varient de **63-68** % et celles du R4 (150-290 °C, 600 ppmV, 69000-136000 h<sup>-1</sup>) atteignent **100** %.

Les résultats obtenus dans cette étude démontrent une très grande influence des conditions opératoires (GHSV et concentration à l'entrée du réacteur) sur les conversions du toluène, en particulier lorsque celles-ci deviennent très élevées. La concentration à l'entrée du réacteur illustre une plus grande influence sur les conversions du toluène que les GHSV. Ceci peut indiquer que les mécanismes réactionnels de la réaction d'oxydation du toluène sont assez complexes.

Les résultats ont également permis de constater que le microréacteur R100 a montré une certaine limitation pour la réaction d'oxydation du toluène, contrairement à celle de l'acétone. Ce microréacteur a présenté un blocage des conversions du toluène dans toutes les expériences mises en œuvre, contrairement aux deux autres microréacteurs (R500 et R4) qui n'ont illustré aucun blocage malgré des concentrations en toluène et des GHSV élevées. Pour les faibles concentrations étudiées, le

R4 s'avère plus performant que le R500 en cohérence avec ce que nous avons observé précédemment (dimensions des microcanaux et quantité du catalyseur).

Malgré la gamme très étendue des conditions opératoires étudiées (GHSV et concentration) et leurs fortes influences sur les résultats. Les microréacteurs R500 et R4 ont permis d'obtenir l'oxydation totale du toluène dans la quasi-totalité des expériences mises en œuvre dans ces travaux et leurs résultats sont dans certains cas meilleurs que ceux de la littérature malgré les GHSV beaucoup plus élevées.

<i>Auteur et Réacteur</i>	<i>Effluent</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration du toluène (ppmv)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
Dominguez et coll. (2008) Réacteur continu en forme de U à lit fixe.	Air synthétique+ Hélium	Pt / $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> :			155	175	192
		Cial Pt <sup>a</sup>			165	183	253
		RL Pt <sup>b</sup>	Non mentionnée.	1000	160	188	253
		CL Pt <sup>b</sup>			185	217	267
		CSL Pt <sup>b</sup>			192	225	320
RSL Pt <sup>b</sup>							
		(80mg en grains 300-500 $\mu$ m)					
Wu et Chang (1998) Réacteur tubulaire à lit fixe ( $\varnothing_{in}$ =16mm)	Air synthétique		22200		-	164	186
		Pt/AC01 <sup>c</sup>	23000	90	-	-	200
		Pt/AC03 <sup>c</sup>	21000		-	129	145
		Pt/SDB <sup>d</sup> (0.25-0.5 g)	13500 (Pt/AC01 <sup>c</sup> )	442	135	165	177
			12200 (Pt/SDB <sup>d</sup> )		130	145	-
Pina et coll. (1997) Réacteur tubulaire à membranes catalytiques	Air synthétique		1620-3349 (AA3 <sup>f</sup> )	600	-	147	174 (T <sub>99</sub> )
			1569-4835 (AB1 <sup>f</sup> )	600	-	180	207
		Pt / $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1972-3287 (AB1 <sup>f</sup> )	1600	-	198	237
		( $\neq$ méthodes de dépôt catalytiques :	1620-3349 (AA3 <sup>f</sup> )	1700	-	174	185
		imprégnation et CVD <sup>e</sup> )	6900 (CVD3 <sup>g</sup> )	1000	-	160	178
			6900 (AB3 <sup>f</sup> )	1250	-	150	175
			6900 (AB3 <sup>f</sup> )	2250	-	160	200
	6900 (CVD3 <sup>g</sup> )	3250	-	192	218		

<sup>a</sup> (Cial : Commercial), <sup>b</sup> (RL, CL, CSL, RSL: relatifs au traitement du catalyseur, la composition du SiO<sub>2</sub> et du  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y est différente), <sup>c</sup> (AC : Charbon actif, 01 et 03 : relatifs au traitement du catalyseur et à la présence ou non de faibles quantités de SiO<sub>2</sub> et de  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.), <sup>d</sup> (SDB: Styrene divinylbenzene copolymère (Support très hydrophobe)), <sup>e</sup> (CVD : Chemical vapor deposition), <sup>f</sup> (Imprégnation), <sup>g</sup> (CVD).

Tableau IV.16: Exemples de résultats trouvés dans la littérature de la réaction d'oxydation du toluène sur platine

<i>Auteur et Réacteur</i>	<i>Effluent</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration du toluène (ppmv)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
Ordonez et coll. (2002) Réacteur tubulaire à lit fixe (L=40cm, Ø <sub>in</sub> =9mm)	Air synthétique	Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Industriel 7005(ESCAT26) (Engelhard Industries) 0.3 g en fines particules.	Non mentionnée.	300	167	165	
				650	164	162	
				1250	150	170	160 à 190
				2500	153	173	
				3500	155	175	
				5000	164	180	
Wu et coll. (2000) Réacteur tubulaire à lit fixe (Ø <sub>in</sub> =16mm)	Air synthétique.	Pt/Charbon actif (Darco®) (Aldrich) Pt/AC400 <sup>a</sup> Pt/AC800 <sup>a</sup> Pt/AC800HF <sup>a</sup> (0.25-0.5 g)	21500		-	183	-
				640	-	157	-
					-	148	-
					-	-	-
				2000	155	165	170
					-	-	-
Sungkono et coll. (1997) Réacteur monolithique (1.225L)	Air synthétique.	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al (1.15 g /m <sup>2</sup> )	30000		135	160	300
			60000	200	145	180	335
			90000		160	217	<b>+400</b>

<sup>a</sup> 400, 800 et HF sont relatifs à la température et à la nature du prétraitement du catalyseur.

Tableau IV.17: Exemples de résultats trouvés dans la littérature de la réaction d'oxydation du toluène sur platine

<i>Auteur et Réacteur</i>	<i>Effluent</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration du toluène (ppmv)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
O'Malley et Hodnett. (1999) Réacteur tubulaire à lit fixe.	12 % O <sub>2</sub> dans l'Hélium.	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non mentionnée.	1000	-	228	240 (T <sub>100</sub> )
		Pt/SiO <sub>2</sub>			-	170	200 (T <sub>100</sub> )
		Pt/β-zéolithe			-	142	175 (T <sub>100</sub> )
		Pt/mordernite. (0.1g en poudre fine)			-	174	197 (T <sub>100</sub> )
Zhi min et coll. (2007) Réacteur monolithique (400cell/in <sup>2</sup> )	Air synthétique.	Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ce-Zr-O :	12000	500	191	243	282 (T <sub>100</sub> )
		C1: Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CZ <sup>a</sup>			180	213	246 (T <sub>100</sub> )
		C2: Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CZY <sup>b</sup> .			176	215	251 (T <sub>100</sub> )
		C3: Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CZM <sup>c</sup> .	12000 (C4)		170	196	251 (T <sub>100</sub> )
		C4: Pt/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CZMY. (140mg/ml)	16000 (C4)	500	170	196	230
			20000 (C4)		175	198	234
	24000 (C4)		179	202	250		
				213	238	<b>(68% à 250°C)</b>	
Wang et coll. (2007) Réacteur tubulaire à lit fixe (Ø <sub>in</sub> =10mm)	Air synthétique.	Pt/ <b>Alumite</b>	Non mentionnée. (Débit air : 120ml/min CNTP)	1000	198	225	260
		Cata 1 (0.83 g /m <sup>2</sup> ) Cata 2 (0.52 g /m <sup>2</sup> ) (Pièces de 2-4mm <sup>2</sup> )			198	223	240

<sup>a</sup> (C : Cérium, Z : Zirconium), <sup>b</sup> (Y: Yttrium), <sup>c</sup> (M: Manganèse).

Tableau IV.18: Exemples de résultats trouvés dans la littérature de la réaction d'oxydation du toluène sur platine

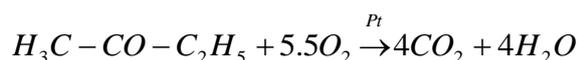
## IV.4 Oxydation de la méthyléthylcétone

La réaction d'oxydation de la méthyléthylcétone (MEC) a été mise en œuvre dans les microréacteurs; R100 et R4. Les expériences ont été menées à des concentrations variant de 500 à 5000 ppmV et les GHSV qui correspondent aux conditions opératoires étudiées sont résumées dans le tableau **IV.19**.

<i>Débit d'air (NL.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>R100</i>	<i>R4</i>
0.52	160000	69000
1.02	-	136000

Tableau **IV.19**: GHSV (h<sup>-1</sup>) des microréacteurs en fonction des débits de l'air étudiés pour la méthyléthylcétone

La réaction d'oxydation totale de la méthyléthylcétone s'écrit sous la forme :



L'enthalpie de la réaction de combustion de la Méthyléthylcétone est de :

$$\Delta H = -2268 \text{ kJ/mole (Perry 1999)}$$

Contrairement à l'acétone et au toluène, dont les conversions ont été calculées sur la base du bilan de matière, dans le cas de la MEC, les conversions chimiques ont été calculées seulement en fonction de la disparition (consommation) de la molécule. En effet, dans le cas de la MEC, nous ne disposons pas du coefficient de réponse de la MEC dans le chromatographe. Ce qui n'a pas permis de vérifier la valeur de la concentration à l'entrée du réacteur et par conséquent de calculer la conversion de la MEC en se basant sur le bilan de matière. Cependant, il est tout à fait correct de calculer la conversion en utilisant les aires des pics de la MEC (aire moyenne à l'entrée et aire du pic à la sortie du réacteur) qui correspondent respectivement à  $C_{av}$  et  $C_{out}$  dans l'équation suivante:

$$X_{/MEC} = 1 - \left( \frac{C_{out}}{C_{av}} \right) \quad \text{Eq IV.1}$$

### IV.4.1 Performances du microréacteur R100

Dans le R100, seule l'influence de la concentration à l'entrée du réacteur a été évaluée. Deux conditions de concentration en MEC (2500 et 5000 ppmV) ont été étudiées à une GHSV de 160000 h<sup>-1</sup>.

### IV.4.1.1 Influence de la concentration de la méthyléthylcétone à l'entrée du microréacteur sur sa conversion

Les résultats des expériences effectuées sont représentés sur la figure IV.34. On observe sur cette figure que les courbes d'ignition sont assez proches, il est donc difficile de tirer des conclusions sur l'effet de la concentration à l'entrée du réacteur sur l'oxydation de la MEC, car ces variations peuvent provenir de la variation de la concentration de la MEC à l'entrée du réacteur par rapport à la concentration moyenne calculée. Cependant, il apparaît que l'oxydation de la MEC peut se faire en partie à moins de 150 °C et qu'on obtient plus de 97 % de conversion à 520 °C. Le tableau IV.20, résume les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de l'oxydation de la MEC dans le R100 aux conditions opératoires étudiées.

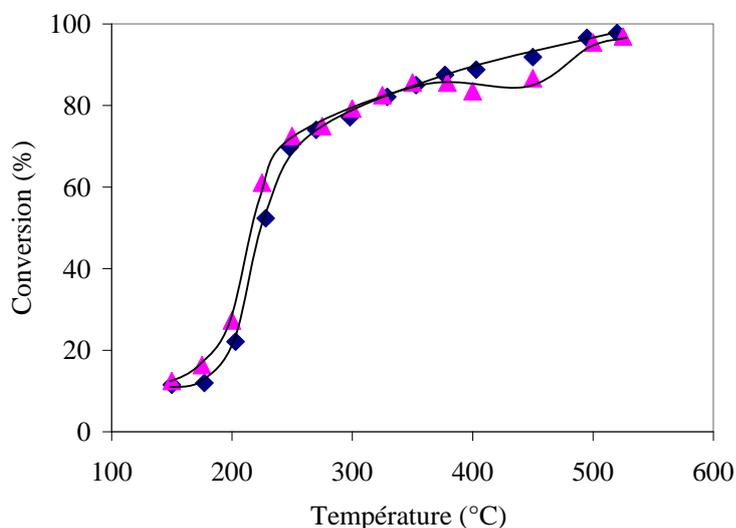


Figure IV.34: Conversions de la méthyléthylcétone en fonction des concentrations à l'entrée du réacteur dans le R100 à  $160000 \text{ h}^{-1}$  : (◆) 2500 ppmV, (▲) 5000 ppmV

$GHSV \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Concentration (ppmv)	$T_{10} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{50} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{95} \text{ (}^\circ\text{C)}$
160000	2500	<150	227	480
160000	5000	<150	217	497

Tableau IV.20:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de l'oxydation de la MEC à  $160000 \text{ h}^{-1}$  dans le R100

### IV.4.2 Performances du microréacteur R4

Dans le R4, les expériences d'oxydation de la MEC ont été effectuées aux mêmes conditions opératoires que dans le cas du toluène (une concentration de 500 ppmV à  $69000$  et  $136000 \text{ h}^{-1}$ ).

Les résultats sont présentés sur la figure IV.35, et on observe que les conversions augmentent légèrement avec la GHSV alors que cette dernière double. On constate également que tout comme dans le R100 la MEC est en partie oxydée à 150 °C et que les conversions atteignent 92 et 95 % à seulement 290 °C. Le tableau IV.21, résume les  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de l'oxydation de la MEC dans le R4 aux conditions opératoires étudiées.

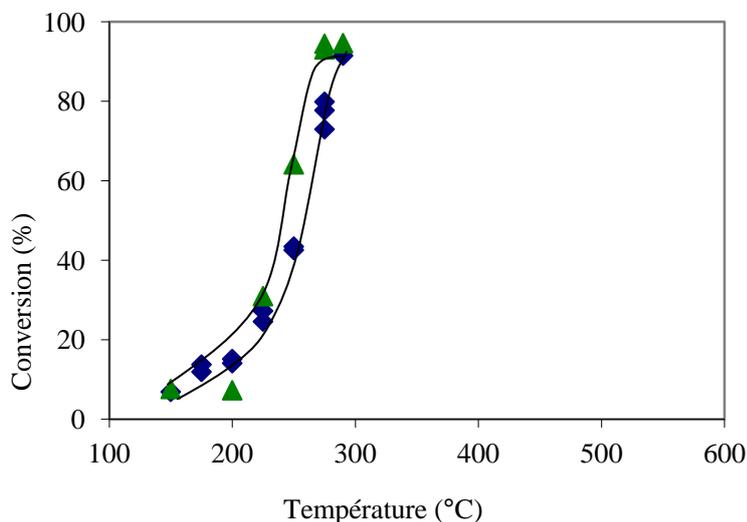


Figure IV.35: Conversions de la méthyléthylcétone dans le R4 en fonction des GHSV à 500ppmV :

▲ 69000 h<sup>-1</sup> et ◆ 136000 h<sup>-1</sup>

<i>GHSV (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentration (ppmV)</i>	<i>T<sub>10</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>
69000	500	<175	~240	290
136000	500	<175	255	290 (92%)

Tableau IV.21:  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de la réaction d'oxydation de la méthyléthylcétone dans le R4

#### IV.4.3 Comparaison des résultats de l'oxydation de la méthyléthylcétone avec quelques résultats issus de la littérature

Pina et coll. (1997) cité précédemment, ont étudié l'oxydation de la MEC sur platine supporté à 1700 et 3100 ppmV dans un réacteur tubulaire à membranes catalytiques, les  $T_{50}$  et  $T_{99}$  sont plus faibles que celles obtenues dans le microréacteur étudié ici (R100) mais la GHSV est extrêmement faible (6900 h<sup>-1</sup>) comparée à 160000 h<sup>-1</sup>. Les  $T_{50}$  et  $T_{99}$  obtenues par Pina et coll. (1997) démontrent un très légère influence négative de la concentration sur les conversions, ils ont également observé que la GHSV avait un effet plus important sur les conversions que la concentration de la MEC à l'entrée du réacteur. .

Burgos et coll. (2002) ont obtenu des  $T_{50}$  et  $T_{100}$  de 190 et 270 °C respectivement mais les conditions opératoires étudiées sont un peu différentes des nôtres, la concentration en MEC est de 225 ppmV et la GHSV est extrêmement faible (3680 h<sup>-1</sup>). Dans le R4, la concentration étudiée est de 500 ppmV et on y obtient une conversion de 95 % à une température assez proche (290 °C) alors que la GHSV est près de vingt fois plus élevée.

Par ailleurs, Gil et coll. (2001) ont étudié l'oxydation de la MEC à une GHSV plus élevée (34000 h<sup>-1</sup>) mais à une seule concentration (600 ppmV). Les supports du platine utilisés sont des smectites et les résultats qu'ils ont obtenus en termes de  $T_{50}$  et  $T_{100}$  diffèrent évidemment d'un support à un autre. Les  $T_{50}$  varient de 212 à 292 °C et l'oxydation totale a été obtenue entre 317 et 447 °C. Ces températures peuvent être comparées à celles obtenues dans le R4 où les  $T_{50}$  et  $T_{95}$  sont plus faibles malgré une GHSV 2 à 4 fois plus élevée.

#### ***IV.4.4 Synthèse des résultats d'oxydation de la méthyléthylcétone***

Les conversions de la réaction d'oxydation de la MEC obtenues dans le R100 pour les conditions opératoires étudiées (150-525 °C, 2500 – 5000 ppmV et 160000 h<sup>-1</sup>) sont supérieurs à **97 %** et celles du R4 (150-290 °C, 500 ppmV, 69000-136000 h<sup>-1</sup>) varient de **92 à 95 %**.

Les résultats obtenus dans les deux microréacteurs démontrent, dans les conditions opératoires étudiées, une légère influence de la GHSV et de la concentration à l'entrée du réacteur sur les conversions de la MEC. Ce qui nous permet de dire que le comportement de la MEC dans ces conditions opératoires est assez proche de celui de l'acétone.

Il est difficile de comparer strictement nos résultats avec ceux de la littérature à cause des GHSV parfois très faibles. Nous pouvons cependant constater que malgré les GHSV très élevées dans notre cas, les résultats obtenus pour la réaction d'oxydation de la méthyléthylcétone dans les microréacteurs étudiés (R100 et R4) sont comparables et parfois meilleurs que ceux de la littérature dès que les GHSV de ces études augmentent. Ce qui a déjà été constaté pour les résultats d'oxydation de l'acétone et du toluène.

## IV.5 Comparaisons des résultats des microréacteurs en termes de réactivité des trois COV étudiés

### IV.5.1 Comparaison entre le toluène et l'acétone dans le R500

Dans la présente étude, les  $T_{50}$  et  $T_{95}$  de l'acétone et du toluène peuvent être comparées dans le R500 à deux GHSV ( $68000 \text{ h}^{-1}$  et  $35000 \text{ h}^{-1}$ ) et les résultats sont illustrés par les figures IV.36 et IV.37.

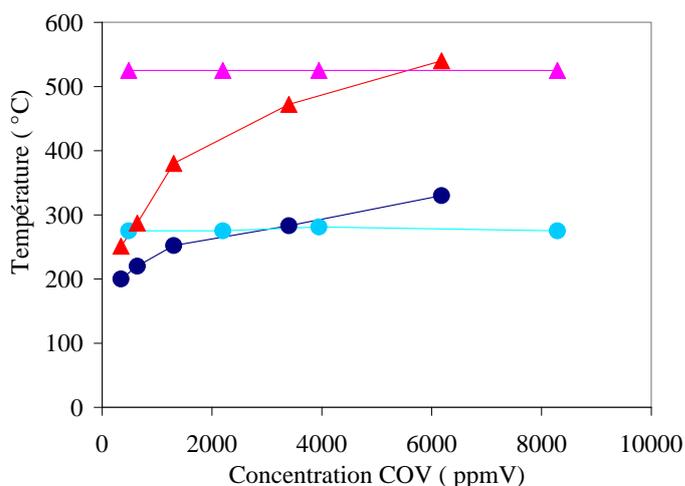


Figure IV.36: Comparaison des influences de la concentration à l'entrée du réacteur entre l'acétone et le toluène sur les  $T_{50}$  et  $T_{95}$  dans le R500 à  $68000 \text{ h}^{-1}$  : (●)  $T_{50}$  de l'acétone, (▲)  $T_{95}$  de l'acétone, (●)  $T_{50}$  du toluène, (▲)  $T_{95}$  du toluène

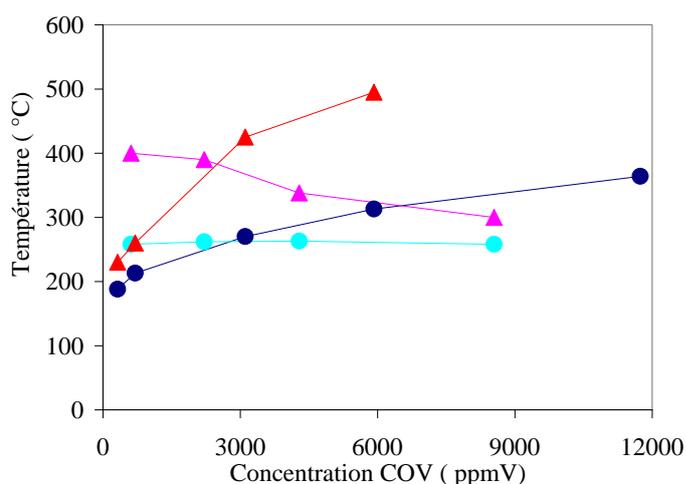


Figure IV.37: Comparaison des influences de la concentration à l'entrée du réacteur entre l'acétone et le toluène sur les  $T_{50}$  et  $T_{95}$  dans le R500 à  $35000 \text{ h}^{-1}$  : (●)  $T_{50}$  de l'acétone, (▲)  $T_{95}$  de l'acétone, (●)  $T_{50}$  du toluène, (▲)  $T_{95}$  du toluène

La figure **IV.36** montre que les  $T_{50}$  et  $T_{95}$  du toluène varient fortement en fonction de la concentration à l'entrée du réacteur alors que celles de l'acétone restent sensiblement constantes. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour le toluène sont plus faibles que celles pour l'acétone jusqu'à un certain niveau de concentration. Cette valeur de concentration où le toluène devient moins réactif que l'acétone est de 3100 ppmV pour la  $T_{50}$  et de 6000 ppmV pour la  $T_{95}$ . Sur la figure **IV.37** on peut constater, comme précédemment et pour une GHSV plus faible, que les  $T_{50}$  et les  $T_{95}$  du toluène augmentent fortement avec la concentration à l'entrée du réacteur, alors que celles de l'acétone illustrent un comportement différent. En effet, la  $T_{50}$  ne varie presque pas alors que la  $T_{95}$  diminue lorsque la concentration de l'acétone à l'entrée du réacteur augmente. On observe également que la molécule de toluène est plus réactive en termes de  $T_{50}$  et  $T_{95}$  que la molécule d'acétone jusqu'aux environs de 3000 ppmV où elle devient moins réactive.

Les figures **IV.36** et **IV.37** démontrent un comportement très différent entre le toluène et l'acétone et la réactivité dépend fortement de la concentration du COV à l'entrée du réacteur et de la GHSV. Ceci rend très difficile la détermination d'un ordre de réactivité dans le R500 entre le toluène et l'acétone car la réactivité des deux molécules dépend énormément des conditions opératoires et le critère de comparaison ( $T_{50}$  ou  $T_{95}$ ) possède également une grande importance dans la détermination de cet ordre de réactivité.

Dans la littérature, l'étude de O'malley et Hodnett (1999) est largement citée en termes de réactivité des COV. Ces derniers ont étudié l'oxydation sur platine supporté des COV dans le but de déterminer un ordre de réactivité en fonction des différents groupements des molécules et de déterminer une corrélation entre la réactivité des différentes familles de molécules avec l'énergie de dissociation de la liaison C-H; les supports catalytiques utilisés sont  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $\beta$ -zéolithe et mordenite. Cette étude a concerné une large gamme de composés (alcools, aromatiques, cétones, acides carboxyliques, alcanes) et l'ordre de réactivité établi est le même quel que soit le support catalytique à savoir ;

Alcools > Aromatiques > Cétones > Alcanes. Cet ordre de réactivité est en accord avec des études précédentes (Tichenor et Palazzolo (1987), Hermia et Vigneron (1993)) citées par les auteurs.

L'acétone et le toluène faisaient partie des COV étudiées par O'malley et Hodnett (1999), et tous les résultats obtenus démontraient une meilleure réactivité du toluène. Il est à noter que cette étude a été effectuée à une seule concentration en COV (1000 ppmV) et la GHSV n'a malheureusement pas été mentionnée par les auteurs.

## IV.5.2 Comparaison entre l'acétone, le toluène et la méthyléthylcétone dans le R100 et R4

Dans ce qui suit, les comparaisons des résultats en termes de réactivité se font sur la totalité de la courbe d'ignition.

### IV.5.2.1 Dans le R100

Sur la figure IV.38, nous avons comparé les courbes d'ignition de l'acétone, du toluène et de la MEC dans le R100 à  $160000 \text{ h}^{-1}$ . Cette figure nous permet de visualiser clairement à cette condition opératoire, que la MEC s'oxyde mieux que l'acétone jusqu'à  $400 \text{ °C}$  où les conversions deviennent très proches. Concernant le toluène,  $1273 \text{ ppmV}$  est la concentration la plus proche de  $2200 \text{ ppmV}$  dont nous disposons des résultats à cette GHSV, et nous observons que les conversions du toluène sont plus élevées que celles de l'acétone jusqu'à  $300 \text{ °C}$  où les conversions du toluène ont stagné sans raison apparente. Les conversions du toluène seraient surement plus faibles à  $2200 \text{ ppmV}$ , ce qui pourrait les rendre du même ordre ou plus faibles que celles de l'acétone, alors qu'elles sont toujours plus faibles que celles de la MEC.

Ceci nous permet de constater que la MEC est plus réactive dans le R100 à environ  $2000 \text{ ppmV}$  et à une GHSV très élevée que le toluène (Méthyléthylcétone > Toluène) et qu'elle est plus réactive que l'acétone jusqu'à  $350 \text{ °C}$  où les conversions des deux molécules se rejoignent. On ne peut cependant tirer aucune conclusion sur la comparaison des réactivités entre acétone et toluène. Ce qui confirme encore une fois la difficulté à établir un ordre de réactivité entre les COV étudiés.

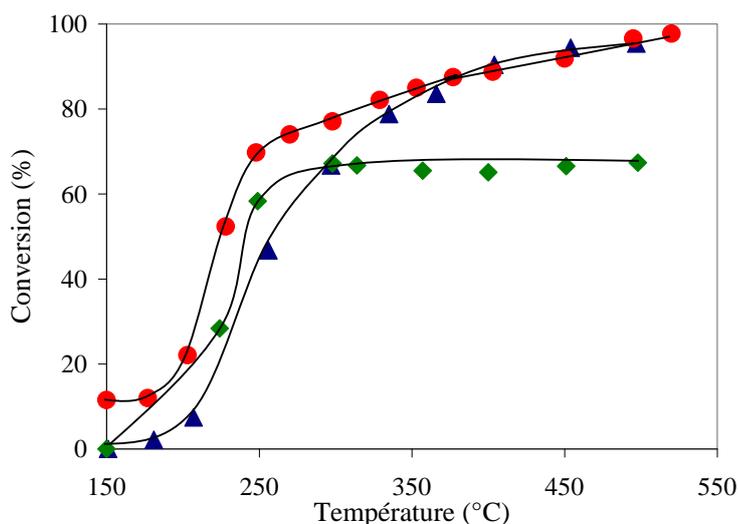


Figure IV.38: Comparaison des conversions entre l'acétone, la MEC et le toluène dans le R100 à  $160000 \text{ h}^{-1}$  : (●)  $2500 \text{ ppmV}$  en MEC, (▲)  $2195 \text{ ppmV}$  en acétone, (◆)  $1273 \text{ ppmV}$  en toluène

### IV.5.2.2 Dans le R4

Les trois molécules étudiées (acétone, toluène et méthyléthylcétone) ont été également oxydées dans le R4. Dans le microréacteur R4, nous nous sommes particulièrement intéressés à des concentrations faibles en COV (500-600 ppmV) à deux GHSV 69000 et 136000 h<sup>-1</sup> pour le toluène et la MEC et à 136000 h<sup>-1</sup> pour l'acétone.

Les résultats d'oxydation des trois molécules sont regroupés sur la figure IV.39, où on peut clairement observer qu'à environs 500 ppmV, le toluène s'oxyde plus facilement que la MEC et que l'acétone. En effet, on obtient 100 % de conversion du toluène à 225 et 250 °C à 69000 et 136000 h<sup>-1</sup> respectivement, alors que les cétones se dégradent à environs 93 % entre 275 et 300 °C. Concernant les résultats de l'acétone à 69000 h<sup>-1</sup>, la concentration étudiée n'est pas de 500 mais de 4300 ppmV, nous pouvons cependant penser, d'après ce que nous avons constaté précédemment, que la courbe d'ignition de l'acétone à 500 ppmV ne serait pas très éloignée de celle à 4300 ppmV, par conséquent, l'ordre de réactivité observé à 69000 h<sup>-1</sup> serait identique à celui obtenu à 136000 h<sup>-1</sup>. Le tableau IV.22 révèle que les T<sub>50</sub> et T<sub>100</sub> du toluène sont plus faibles que celles de la MEC et celles de l'acétone.

Ceci nous permet d'établir un ordre de réactivité, pour les faibles concentrations, entre les molécules étudiées dans ce microréacteur à savoir ; Toluène > Méthyléthylcétone > Acétone.

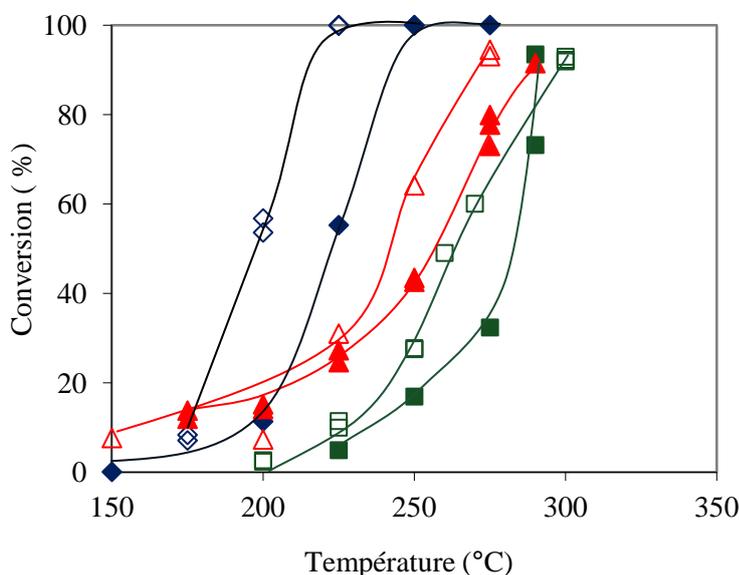


Figure IV.39: Comparaison des conversions entre l'acétone, la MEC et le toluène dans le R4: (◇) 500 ppmV en toluène (69000 h<sup>-1</sup>), (◆) 500ppmV en toluène (136000 h<sup>-1</sup>), (△) 500ppmV en MEC (69000 h<sup>-1</sup>), (▲) 500 ppmV en MEC (136000h<sup>-1</sup>), (□) 4300ppmV en acétone (69000h<sup>-1</sup>). (■) 500ppmV en acétone (136000h<sup>-1</sup>)

<i>Molécules</i>	<i>Conditions Opératoires</i>	<i>T<sub>50</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>95</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>100</sub> (°C)</i>
Toluène	(585 ppmV, 69000 h <sup>-1</sup> )	<200	-	225
Toluène	(587 ppmV, 136000h <sup>-1</sup> )	<225	-	250
MEC	(500 ppmV, 69000 h <sup>-1</sup> )	~240	290	-
MEC	(500 ppmV, 136000 h <sup>-1</sup> )	~255	> 290 (92 %)	-
Acétone	(4300 ppmV, 69000 h <sup>-1</sup> )	260	300 (93 %)	-
Acétone	(500 ppmV, 136000 h <sup>-1</sup> )	280	290 (93.4 %)	-

Tableau IV.22: T<sub>50</sub> et T<sub>95</sub> de l'oxydation des trois molécules dans le R4 à ≠ conditions opératoires

### ***IV.5.3 Comparaison des résultats avec la littérature en termes de réactivité des molécules et discussion***

D'après toutes les comparaisons, que nous avons effectuées entre les réactivités des molécules étudiées, à différentes conditions opératoires et dans les différents microréacteurs. Nous avons constaté qu'à faible concentration (<1000 ppmV), le toluène s'oxyde mieux que la MEC puis l'acétone, mais que pour des concentrations supérieures, il est difficile de tirer des conclusions car le comportement du toluène est complexe, et qu'il est plus ou moins réactif que les cétones (MEC et acétone dans notre cas) en fonction des conditions opératoires (concentration à l'entrée du réacteur et GHSV). Quant à la comparaison entre les deux cétones, la MEC s'oxyde légèrement mieux que l'acétone, mais les comportements des deux molécules sont très proches.

Nous avons également constaté que lorsqu'on considère la T<sub>50</sub> ou la T<sub>95</sub> comme critère de comparaison des résultats du toluène et de l'acétone par exemple, l'ordre de réactivité observé entre les molécules est parfois différent aux mêmes conditions opératoires. Ceci nous a conduit à comparer les résultats sur la totalité de la courbe d'ignition afin de tirer les conclusions.

Les résultats que nous avons obtenus en termes d'ordre de réactivité sont en accord avec ceux que nous avons trouvés dans la littérature, si on compile les résultats de quelques travaux de recherche sans forcément tenir compte de toutes leurs conclusions en termes d'ordre de réactivité entre les COV étudiés.

En effet, Gil et coll. (2001) qui ont comparé la réactivité de l'acétone et de la MEC à 600 ppmV et 34000 h<sup>-1</sup>, ont obtenu une meilleure réactivité de la MEC mais la différence des températures est très légère, pour les T<sub>50</sub> par exemple, elle varie de 33 à 10 °C du catalyseur le plus actif vers le moins actifs. Burgos et coll. (2002) ont étudié le comportement des trois molécules ; acétone, toluène et MEC seules et en mélange

(binaires et ternaires) à 225 ppmV et une GHSV très faible (3680 h<sup>-1</sup>). Ils ont obtenu une meilleure réactivité du toluène suivie par la MEC et pour finir l'acétone s'est avérée être la molécule la plus difficile à oxyder.

Les concentrations des COV mentionnées dans les études citées sont relativement faibles par rapport aux concentrations que nous avons étudiées, sauf Pina et coll. (1997) qui ont comparé l'oxydation du toluène et de la MEC à des concentrations variant de 1000 à 3000 ppmV, mais la GHSV est encore très faible (6900 h<sup>-1</sup>). Pour Pina et coll. (1997), les courbes d'ignitions ainsi que les T<sub>99</sub> de la MEC, à une concentration donnée, sont légèrement plus faibles que celles du toluène, ce qui leur a permis de conclure que la molécule de la MEC est plus réactive que la molécule du toluène. Les auteurs ont cité les travaux de Tichenor et Palazzolo (1987), qui ont obtenu une meilleure réactivité de la MEC par rapport à une autre molécule aromatique, le benzène, alors qu'une meilleure réactivité de la famille des aromatiques par rapport à la famille des cétones était généralement observée.

Gil et coll. (2001), se sont appuyés pour consolider les résultats de leurs travaux sur l'étude de O'malley et Hodnett (1999) que nous avons cité précédemment, où l'ordre de réactivité était : aromatiques > cétones. Ceux-ci expliquent l'ordre de réactivité entre les COV par le critère de la force de la plus faible liaison C-H dans la structure de la molécule. En effet d'après O'malley et Hodnett (1999), la plus faible liaison C-H dans la structure du COV, constituerait un élément clé dans le mécanisme de la réaction d'oxydation catalytique des COV, car **dés** que cette liaison se rompt, toutes les réactions successives conduisant à la formation des produits d'oxydation totale se produiraient relativement facilement.

<i>Molécule</i>	<i>Toluène</i>	<i>MEC</i>	<i>Acétone</i>
Enthalpie de dissociation de la plus faible liaison C-H (kj/mole) [Lide (Ed), 1994]	368	386	411
Enthalpie de combustion (ΔH) (kj/mole) [Perry 1999]	-3734	-2268	-1659

Tableau IV.23: Enthalpies de dissociation et enthalpies de combustion du toluène, de la MEC et de l'acétone

Le tableau **IV.23**, nous permet de comparer les enthalpies de dissociation de la plus faible liaison C-H des trois molécules, et on constate que cette enthalpie est plus faible pour le toluène, puis la MEC et enfin l'acétone. Ceci pourrait expliquer l'ordre de réactivité établi entre les trois molécules pour les faibles concentrations et entre la MEC et l'acétone mais cette relation entre l'enthalpie de dissociation de la plus faible liaison C-H et la réactivité ne concorde pas avec le comportement du toluène à plus forte concentration.

O'malley et Hodnett (1999), ont également mentionné le critère de l'adsorption qui devient selon eux important en particulier lorsque les réactions d'oxydation se déroulent à des températures relativement faibles, comme c'est le cas pour les alcools par exemple ( $\sim 130$  °C). Mais ce n'est pas notre cas de figure car les températures que nous avons étudiées sont relativement élevées (150-530 °C).

Burgos et coll. (2002), ont justement étudié l'adsorption du toluène et de la MEC sur platine supporté sur de l'alumine, et ils ont obtenu une meilleure adsorption de la MEC qui est plus polaire que le toluène tout en obtenant une meilleure oxydation du toluène (225 ppmV). Leurs travaux, leur ont permis de déduire que l'oxydation totale du toluène et de la MEC ne proviendrait pas d'espèces adsorbées et que ces deux molécules réagissent principalement dans la phase gazeuse avec de l'O<sub>2</sub> chimisorbé sur la surface Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. Selon eux, le toluène et la MEC suivraient le même mécanisme réactionnel.

L'étape éventuelle d'adsorption des molécules dans le mécanisme catalytique n'explique donc pas l'ordre de réactivité entre le toluène et la MEC à faible concentration mais pourrait intervenir à plus forte concentration.

L'adsorption de la vapeur d'eau générée en plus grandes quantités lors de la réaction d'oxydation de fortes concentrations en toluène, n'expliquerait pas non plus l'inhibition de la réaction d'oxydation du toluène aux fortes concentrations et par conséquent l'ordre de réactivité. En effet, Wu et Chang (1998), cité précédemment, ont comparé l'activité du platine supporté pour l'oxydation du toluène entre un support très hydrophobe SDB (Styrène Divinylbenzène Copolymère) et du charbon actif. Ils ont démontré, en se basant sur le mécanisme de Mars Van Krevelen, que la réaction d'oxydation du toluène est améliorée par le support hydrophobe et que l'effet de l'adsorption de la vapeur d'eau est plus important à 130 °C, mais qu'il le devient beaucoup moins à 150 °C (chapitre I). Ce qui nous a permis de supposer que la vapeur d'eau générée par la réaction d'oxydation du toluène ne possède pas de fortes influences sur les résultats.

Pina et coll. (1997), n'ont proposé aucune explication sur l'ordre de réactivité mais ils ont observé une différence dans le comportement entre le toluène et la MEC. L'effet des GHSV est beaucoup moins important pour le toluène que pour la MEC, contrairement à l'effet de la concentration à l'entrée du

réacteur qui semble être plus important pour le toluène. Ce comportement est en accord avec ce que nous avons observé entre le comportement du toluène et celui de l'acétone.

Concernant l'exothermicité des réactions d'oxydation des molécules, qui pourrait suggérer d'éventuelles augmentations locales de températures améliorant la conversion, ne peut expliquer ni l'ordre de réactivité des molécules, ni le comportement du toluène, à fortes concentrations. En effet, d'après le tableau **IV.23**, on constate que l'oxydation du toluène est la réaction la plus exothermique suivie par celle de la MEC puis celle de l'acétone alors que le toluène est le moins réactif lorsque les concentrations à l'entrée du réacteur augmentent. De plus, Ordonez et coll. (2002), qui ont observé le même comportement du toluène (entre 300 et 5000 ppmV), l'ont comparé au comportement différent de l'hexane et dont la réactivité augmente avec la concentration, alors que leurs enthalpies de combustion sont très similaires. Ce qui leur a permis de déduire que les effets thermiques (exothermicité) n'expliquent pas le comportement du toluène et donc l'ordre de réactivité des molécules à fortes concentrations. Ces derniers ont étudié le benzène, en plus du toluène et de l'hexane, sur une large gamme de concentration (300-5000 ppmV) sans mentionner la GHSV. Ils ont constaté le même comportement pour le toluène et le benzène, à savoir que les  $T_{50}$  diminuent puis augmentent à une certaine concentration alors que les  $T_{50}$  de l'hexane diminuent clairement lorsque sa concentration augmente. Ils ont proposé une explication à ce comportement en se basant sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Ce mécanisme considère que la réaction entre l'hydrocarbure HC et l'oxygène  $O_2$  chimisorbés se produit sur le même site actif. Dans le cas de l'hexane, la concentration de surface de l'hexane pourrait être le facteur limitant, donc des concentrations fortes en hexane, augmentent la chimisorption de l'HC et par conséquent le taux de conversion. Pour les aromatiques, les auteurs suggèrent que les interactions avec la surface catalytique sont plus fortes pour ces molécules, donc à forte concentration l'HC peut être en compétition avec l' $O_2$  rendant la concentration en  $O_2$  le facteur limitant de la réaction. Ces explications peuvent également expliquer, selon les auteurs, l'ordre de réactivité entre le toluène et le benzène qu'ils ont obtenu. Le groupement méthyle dans la structure du toluène augmente la densité électrique du noyau aromatique (effet inductif), rendant les interactions entre la molécule et la surface du catalyseur plus fortes. Donc à faibles concentrations lorsque le facteur limitant est la concentration de surface de l'HC, le toluène est plus actif. Alors qu'à fortes concentrations lorsque la concentration de surface en  $O_2$  devient le facteur limitant, l'inhibition par le toluène est plus forte et par conséquent la vitesse de réaction du toluène est plus faible.

D'après tout ce que nous avons mentionné, les explications apportées par Ordonez et coll. (2002) semblent selon nous être les plus intéressantes pour justifier l'ordre de réactivité des molécules. D'après ces explications le coefficient stœchiométrique de l'oxygène qui est plus fort pour le toluène, 9 alors qu'il vaut 5.5 et 4 pour la MEC et l'acétone respectivement, pourrait augmenter l'inhibition de la réaction d'oxydation du toluène par rapport aux deux cétones lorsque la concentration du toluène devient très élevée, ce qui est en accord avec ce que nous avons observé.

Cependant, Ordonez et coll. (2002), qui ont opté pour l'utilisation du critère de la  $T_{50}$  considérant que les effets thermiques seraient très importants pour les  $T_{95}$ , ont mentionné le fait que le mécanisme de Mars-Van Krevelen, où les sites actifs du catalyseur sont dans un premier temps oxydés par l'oxygène, suivis par l'oxydation des hydrocarbures, n'explique pas le comportement des molécules qu'ils ont obtenus, alors que c'est le modèle cinétique qui correspondait le mieux à leurs résultats expérimentaux en comparaison à celui de Langmuir-Hinshelwood. En accord avec plusieurs études qui ont déduit que le modèle du mécanisme de Mars-Van Krevelen est le modèle qui correspondait le mieux à l'oxydation des COV (chapitre I).

Tout ceci confirme une fois de plus la complexité des réactions d'oxydations des COV et qu'il n'est pas aisé d'apporter des explications ou de déterminer un ordre de réactivité entre les différentes familles des COV. D'autant plus que, rares sont les études qui englobent une large gamme de concentrations mais surtout de GHSV, qui sont très faibles et parfois même pas mentionnées.

## ***IV.6 Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de l'acétone, de la méthyléthylcétone et du toluène en exploitant leurs courbes d'ignitions. Ces courbes d'ignitions nous ont permis de comparer les résultats obtenus en termes de conversions à des conditions opératoires très proches ou identiques, notamment en déterminant leurs  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$ .

Dans la littérature certains auteurs exploitent les  $T_{10}$  et/ou  $T_{50}$  en supposant éviter les limitations par le transfert de matière ou certains effets thermiques, d'autres vont exploiter les  $T_{95}$  pour parler d'efficacité effective. Dans cette étude tous ces critères ont été comparés lorsque cela était possible, et nous avons conclu que pour faire une comparaison rigoureuse entre les performances catalytiques des différents microréacteurs ou des réactivités des COV, leurs résultats devaient être comparés à une température identique et non pas en fonction des  $T_{50}$  ou  $T_{95}$ . Cependant du point de vue procédé, il est tout à fait correct et intéressant de les comparer car l'objectif final est d'obtenir les conversions totales aux plus faibles températures possibles ( $T_{95}$ ) et aux GHSV les plus élevées possibles, dans les conditions normales, afin de traiter de plus gros débits d'effluents.

Les résultats que nous avons obtenus nous ont également permis d'évaluer les influences des conditions opératoires sur les conversions des COV (GHSV et concentration à l'entrée du réacteur). Ce qui nous a

fait constater l'effet différent et plus ou moins important de ces dernières sur les conversions selon le microréacteur et surtout le COV.

Concernant l'acétone, cette molécule a été testée dans les quatre microréacteurs et l'effet de la GHSV observé est toujours le même, les conversions diminuent plus ou moins fortement lorsque la GHSV augmente. Cependant, l'impact de l'augmentation des GHSV sur les conversions diminue avec le diamètre hydraulique. Alors que, la concentration à l'entrée du réacteur a illustré une moindre influence sur les conversions dans le même microréacteur que les GHSV mais son comportement diffère d'un microréacteur à un autre. En effet, ces conversions ont tendance à diminuer lorsque la concentration augmente dans le R200 et le R100 alors que dans le R500, l'effet de la concentration sur les conversions de l'acétone est plus complexe.

Pour le toluène, les conversions diminuent lorsque les GHSV augmentent dans tous les microréacteurs étudiés R500, R100 et R4 mais l'influence de la GHSV est cette fois-ci moins importante que celle de la concentration. En effet, les conversions du toluène baissent fortement lorsque la concentration augmente et les fortes concentrations ont tendance à inhiber la réaction d'oxydation. Cependant aux faibles concentrations le toluène a tendance à s'oxyder à des températures relativement faibles en comparaison à celles de l'acétone et de la méthyléthylcétone, ce qui nous a permis de constater que les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'oxydation de la molécule du toluène sont assez complexes en comparaison avec les mécanismes réactionnels de l'oxydation des cétones.

Pour la méthyléthylcétone, les résultats obtenus ont illustré un comportement assez proche de celui de l'acétone avec une plus légère influence des conditions opératoires sur les conversions.

Les taux de conversion que nous avons obtenus dans cette étude sont résumés dans le tableau suivant :

	<i>Toluène</i>	<i>MEC</i>	<i>Acétone</i>
R500	<b>89-100</b>	-	<b>70-100</b>
R200	-	-	<b>80-99</b>
R100	<b>63-68</b>	<b>97</b>	<b>90-99</b>
R4	<b>100</b>	<b>92-95</b>	<b>93</b>

Tableau **IV.24**: Conversions des COV (%) dans tous les microréacteurs

Les gammes de conditions opératoires étudiées dans nos travaux sont assez larges, en particulier les GHSV qui sont beaucoup plus élevées que celles rencontrées dans la littérature. Malgré cela, les résultats que nous avons obtenus sont assez proches et parfois meilleurs que ceux de la littérature en particulier pour les GHSV les plus élevées.

Les résultats expérimentaux ont également été comparés en termes de réactivité des molécules, et l'ordre de réactivité établi est différent selon la concentration. En effet, à faible concentration (<1000 ppmV), le toluène s'oxyde mieux que la MEC puis l'acétone et qu'au-delà il est plus au moins réactif que les deux cétones en fonction des conditions opératoires. Alors qu'à très forte concentration le toluène devient clairement moins réactif que les cétones. La MEC est légèrement plus réactive que l'acétone mais aux températures et/ou aux conversions élevées, leur réactivité est assez semblable.

Pour ce qui est de la comparaison des performances catalytiques entre les microréacteurs, le R100 a montré une certaine limitation pour la réaction d'oxydation du toluène qui pourrait être expliquée, dans un premier temps et en partie, par la complexité des mécanismes de la réaction d'oxydation du toluène et les GHSV extrêmement élevées. Néanmoins, ce microréacteur a illustré de meilleurs résultats que le R500 et le R200 pour la réaction d'oxydation de l'acétone. Le R4 a illustré de meilleurs résultats que tous les autres microréacteurs pour les trois COV, aux conditions opératoires étudiées, en particulier aux températures relativement élevées (~300 °C). Ce qui pourrait être expliqué par le mode de chauffage intégré dans ce microréacteur un peu plus efficace, dans ces conditions opératoires, que le mode de chauffage dans les autres microréacteurs. Le R200 qui possède les dimensions caractéristiques intermédiaires (200x100  $\mu\text{m}^2$ ), tout comme le R4, a illustré des résultats très intéressants mais il n'a été testé que pour l'acétone.

Nous avons néanmoins constaté d'une manière générale, que les performances catalytiques des microréacteurs augmentent lorsque les dimensions des microcanaux diminuent malgré les GHSV qui y sont généralement plus élevées, tout en rappelant que le rapport de la masse du catalyseur sur le volume des microcanaux augmente du R500 au R100 (R500 < R200, R4 < R100). Une détermination plus rigoureuse du microréacteur le plus performant ou le plus intéressant pour l'oxydation des COV étudiés dans ces travaux, peut être effectuée après la caractérisation des écoulements des fluides et l'étude des limitations par le transfert de matière dans ces microréacteurs réalisées dans le chapitre suivant (V).

Ce chapitre nous permet cependant de conclure, que les résultats obtenus pour l'oxydation des trois COV étudiés (acétone, toluène et méthyléthylcétone) dans ces microréacteurs ont démontré des performances très intéressantes malgré la large gamme de concentration et les GHSV très élevées (18700-314000  $\text{h}^{-1}$ ). Les conversions obtenues sont de l'ordre d'au moins 70 à 100 % dans la quasi-totalité des expériences. Sauf pour le cas de l'oxydation du toluène dans le R100 où les conversions ont stagné à environ 63-68 %,

mais rappelons que l'oxydation du toluène dépend énormément des conditions opératoires à l'entrée du réacteur et que les GHSV étaient très élevées. Les GSHV étudiées correspondent à des débits d'air traités de 17-181 NL·h<sup>-1</sup> et les résultats que nous y avons obtenus permettent d'envisager d'augmenter ces débits d'air traités en augmentant le nombre de plaques catalytiques. Une duplication de ces microsystemes serait également envisageable. Les résultats que nous avons obtenus démontrent également l'efficacité de ces microréacteurs pour l'oxydation de molécules différentes faisant partie de deux grandes familles de COV telles que les aromatiques et les cétones.

Tout ce que nous avons mentionné plus haut, permet de penser que le potentiel de ces microréacteurs est très prometteur dans la perspective de concevoir des systèmes d'oxydation de COV avec de plus grandes capacités volumiques de traitement tout en maintenant une grande efficacité.



**Chapitre V : Caractérisation des écoulements et transfert de matière dans les microréacteurs**

<b>V.1</b>	Introduction .....	205
<b>V.2</b>	Hydrodynamique .....	206
<b>V.2.1</b>	Régime d'écoulement dans les systèmes microstructurés.....	206
<b>V.2.1.1</b>	Régime d'écoulement dans le distributeur .....	209
<b>V.2.1.2</b>	Régime d'écoulement dans les microcanaux .....	210
<b>V.2.1.3</b>	Longueur d'établissement du régime d'écoulement dans les microcanaux .....	212
<b>V.2.2</b>	Continuité du milieu fluide et effet de raréfaction .....	213
<b>V.2.2.1</b>	Classification des écoulements par rapport au critère de raréfaction .....	213
<b>V.2.2.2</b>	Effet de raréfaction et son impact sur la modélisation des écoulements (vitesse et température) .....	215
<b>V.2.2.3</b>	Effet de raréfaction sur la concentration .....	216
<b>V.2.3</b>	Pertes de charge dans les microcanaux .....	217
<b>V.3</b>	Distribution de temps de séjour (DTS).....	220
<b>V.3.1</b>	Modélisation des DTS dans les réacteurs tubulaires (cas général) .....	221
<b>V.3.2</b>	Dispersion axiale dans les microréacteurs (microcanal) .....	222
<b>V.3.2.1</b>	Détermination du coefficient de dispersion axiale .....	223
<b>V.3.2.2</b>	Détermination du nombre de Bodenstein (Bo).....	225
<b>V.3.3</b>	DTS dans les réacteurs microstructurés à canaux multiples .....	229
<b>V.4</b>	Simulations hydrodynamiques dans le R500.....	230
<b>V.4.1</b>	Maillage.....	231
<b>V.4.2</b>	Conditions opératoires et conditions aux limites .....	232
<b>V.4.3</b>	Résultats des simulations hydrodynamiques .....	233
<b>V.5</b>	Transfert de matière dans les microréacteurs .....	238
<b>V.5.1</b>	Introduction.....	238
<b>V.5.2</b>	Limitation par le transfert de matière interne .....	239
<b>V.5.3</b>	Limitation par le transfert de matière externe .....	239
<b>V.5.3.1</b>	Méthodes expérimentales pour tester les limitations par le transfert de matière externe en microréacteurs.....	240

<b>V.5.3.2</b> Evaluation du transfert de matière externe.....	246
<b>V.5.3.3</b> Limitation par le transfert de matière externe et discussion.....	250
<b>V.6</b> Conclusion.....	252

## ***Chapitre V***

# ***Caractérisation des écoulements et transfert de matière dans les microréacteurs***

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

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré l'efficacité des microréacteurs étudiés pour l'oxydation catalytique de l'acétone, du toluène et de la méthyléthylcétone, et comparé leurs performances vis-à-vis de l'oxydation de ces COV.

Dans le but de modéliser ces réactions d'oxydation catalytique dans des travaux futurs et d'augmenter les performances des microréacteurs étudiés, la caractérisation des écoulements et l'étude du transfert de matière sont indispensables. Pour cela nous avons abordé dans ce chapitre, l'hydrodynamique des écoulements et la distribution des temps de séjour dans les microcanaux, afin d'identifier le comportement des microréacteurs dans la gamme des conditions opératoires étudiées qui est très large. Des simulations hydrodynamiques ont également été effectuées dans le but de détecter d'éventuelles mauvaises distributions du fluide, dans les microcanaux, engendrées par le système de distribution. Enfin, une étude sur le phénomène du transfert de matière dans les réactions mises en œuvre a été réalisée.

La large gamme des conditions opératoires que nous avons étudiées, et la forte influence de celles-ci sur les écoulements des gaz, nécessite une attention particulière aux propriétés physiques de l'air et des COV ainsi qu'à leurs variations en fonction de ces dernières. Par exemple, l'effet d'expansion des gaz avec la température, qui n'est pas systématiquement pris en considération dans la littérature, alors que l'impact de cet effet sur un paramètre très important tel que la vitesse des écoulements est considérable. La détermination des nombres adimensionnels qui caractérisent les écoulements sont également à prendre avec beaucoup de précaution. Ce qui est d'autant plus vrai dans notre cas, où nous avons étudié trois molécules différentes dans des microréacteurs de différents volumes et dimensions.

## V.2 Hydrodynamique

Le régime d'écoulement du fluide est important à déterminer afin de modéliser ou de simuler les écoulements dans les microsystèmes étudiés.

### V.2.1 Régime d'écoulement dans les systèmes microstructurés

Afin de déterminer le régime d'écoulement du gaz dans les microréacteurs, le nombre de Reynolds est calculé à toutes les conditions opératoires étudiées. Dans un premier temps, le nombre de Reynolds a été calculé dans le distributeur du fluide commun aux trois microréacteurs R500, R200 et R100, puis dans les microcanaux. Rappelons que le R4 possède les mêmes dimensions de microcanaux que le R200.

La relation du nombre de Reynolds est donnée par l'**Eq V.1**

$$\text{Re} = \frac{u D_H}{\nu} \quad \text{Eq V.1}$$

$u$  : Vitesse moyenne de l'écoulement.

$D_H$  : Diamètre hydraulique.

$\nu$  : Viscosité cinématique.

Avec

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Eq V.2}$$

$\mu$  : Viscosité dynamique.

$\rho$  : Masse volumique du fluide.

Dans les microcanaux,

$$u = \frac{Q}{N_{\text{canaux}} S_{\perp}} \quad \text{Eq V.3}$$

$Q$  : Débit volumique d'air total.

$S_{\perp}$  : Section normale à l'écoulement (Section de passage).

$$D_H = \frac{4S_{\perp}}{P} \quad \text{Eq V.4}$$

$P$  : Périmètre de la section de passage.

Pour une section cylindrique, le diamètre hydraulique est égal au diamètre  $D$  de la section.

Dans notre cas, la section des microcanaux est rectangulaire,  $S_{\perp}$  et  $P$  sont donnés respectivement par les **Eq V.5** et **V.6** où  $h$  et  $l$  représentent respectivement la hauteur et la largeur du microcanal.

$$S_{\perp} = h \times l \quad \text{Eq V.5}$$

$$P = 2(h + l) \quad \text{Eq V.6}$$

Les propriétés physiques du gaz (Air+COV), notamment utilisées pour le calcul du nombre de Reynolds, sont assimilées à celles de l'air car la concentration du COV étudiée est assez faible pour que l'effet du COV soit négligé. L'effluent gazeux que nous avons étudié est au plus composé de 1% en COV (Acétone, méthyléthylcétone ou toluène) engendrant de très faibles écarts. En effet, quelle que soit la température étudiée (150-550 ° C), les viscosités dynamiques des trois COV sont assez proches et elles valent à peu **prés** le tiers de celle de l'air (Annexe **G.1**). Ce qui donne un écart de 0.7% entre la viscosité dynamique du mélange (Air, 1 % COV) et la viscosité dynamique de l'air.

Pour ce qui est de la masse volumique l'écart entre la masse volumique du mélange (Air, 1% COV) par rapport à celle de l'air est de 1 à 2 % (Annexe **G.2**). Cet écart représente également l'écart entre les masses molaires.

Tel que nous l'avons précisé en introduction, la large gamme des températures étudiées et la forte influence de celle-ci sur les propriétés des gaz nécessite une attention plus importante aux paramètres physiques ainsi qu'à leur variation en fonction de cette dernière, par rapport aux liquides par exemple.

En effet, contrairement aux liquides dont les viscosités cinématique et dynamique diminuent avec la température, dans le cas des gaz, l'agitation thermique, en augmentant avec la température (**Eq V.9**), augmente la diffusion de la quantité de mouvement donc la viscosité dynamique (**Eq V.7**). (Lallemand 1999)

La théorie cinétique des gaz permet d'établir, pour un gaz parfait, que :

$$\mu \cong 0.5 \rho \bar{v} \ell \quad \text{Eq V.7}$$

$\bar{v}$  : Vitesse moyenne d'agitation thermique des molécules (**Eq V.9**).

$\ell$  : Libre parcours moyen des molécules du gaz (**Eq V.10**).

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad \text{Eq V.8}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Eq V.9}$$

$M$  : Masse molaire du gaz.

$R$  constante molaire des gaz :  $R = 8.315 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . (Lallemand 1999)

$$\ell = \frac{\mu}{\rho} \sqrt{\frac{\pi}{2RT}} \quad \text{Eq V.10}$$

Le libre parcours moyen  $\ell$  est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions, et il est inversement proportionnel à la masse volumique  $\rho$ .

Les **Eq V.7**, **V.8**, **V.9** et **V.10** montrent que pour les gaz parfaits:

$$\mu = k\sqrt{T} \quad \text{Eq V.11}$$

Dans le cas le plus général des gaz réels, la viscosité n'est pas seulement induite par le transfert de quantité de mouvement dû à l'agitation thermique mais elle est également due aux interactions à distance entre molécules. Et comme les interactions à distance s'affaiblissent avec l'augmentation de la température, il faut introduire un terme correcteur qui entraîne une diminution de la viscosité dynamique avec la température.

Parmi les relations qui relient la viscosité dynamique à la température, nous avons utilisé dans nos calculs la formule de Sutherland (**Eq V.12**) largement utilisée.

$$\mu = \mu_{ref} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{T_{ref}}} \frac{\left(1 + \frac{S}{T_{ref}}\right)}{\left(1 + \frac{S}{T}\right)} \quad \text{Eq V.12}$$

$T_{ref} = 20^\circ\text{C}$ . Pour l'air sec à  $20^\circ\text{C}$ , le facteur de Sutherland  $S$  est égal à 113. (Lallemand 1999)

D'après les relations que nous avons citées plus haut, on peut dire que la viscosité cinématique est proportionnelle à la température élevée à la puissance 1.5 ( $\nu \propto T^{1.5}$ ). Alors que la vitesse moyenne d'écoulement  $u$  augmente linéairement avec la température  $u \propto T$  (**Eq V.13**).

$$u = \frac{Q}{S_{\perp}} = \frac{\dot{m}/\rho}{S_{\perp}} \quad \text{donc} \quad \rho \propto (T^{-1}) \quad \text{Eq V.13}$$

Avec  $\dot{m}$  : Débit d'air massique total.

Tout ceci nous a permis de constater que de le nombre de Reynolds diminue lorsque la température augmente pour les gaz, à cause de la viscosité cinématique qui augmente plus rapidement que la vitesse moyenne.

### V.2.1.1 Régime d'écoulement dans le distributeur

Vu la complexité de l'influence de la température sur les paramètres physiques et les différentes géométries dans le distributeur, nous avons calculé le nombre de Reynolds et représenté son évolution, en fonction des différents paramètres : débit volumique  $Q$  (ou vitesse moyenne  $u$ ) et température  $T$ , tout au long du distributeur (Figure V.1). Cette figure illustre l'évolution du nombre de Reynolds ( $Re$ ) à 150°C qui représente la plus faible température de fonctionnement dans notre étude. Il nous suffit donc de vérifier, à cette température, que le régime d'écoulement est laminaire quel que soit le débit d'air étudié pour affirmer que le régime d'écoulement dans le distributeur est laminaire dans toutes les conditions opératoires.

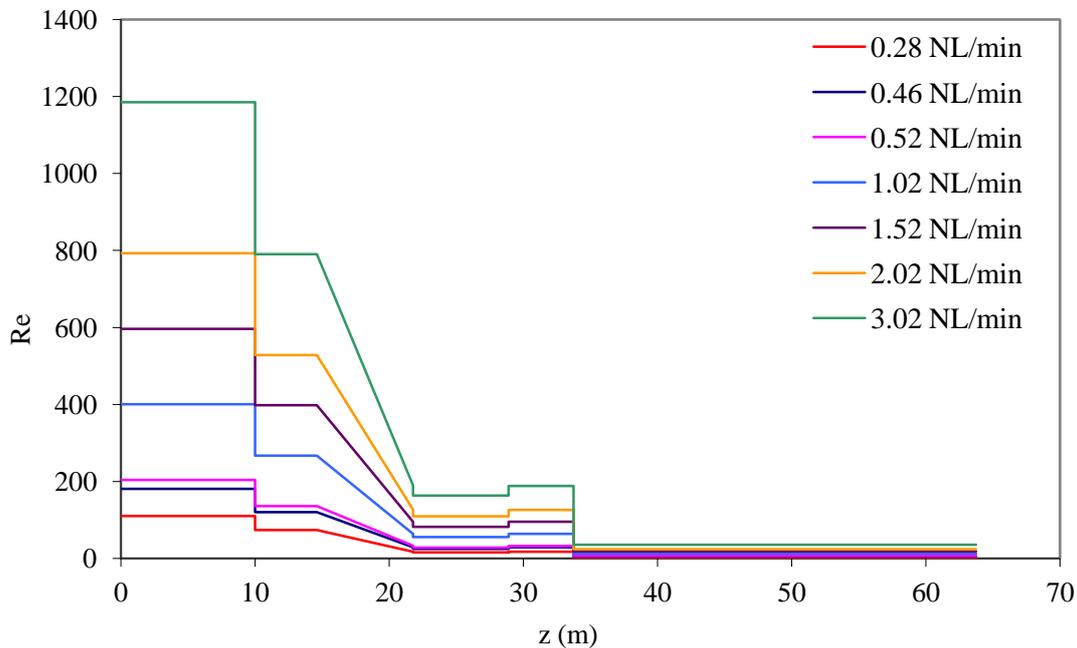


Figure V.1: Evolution du nombre de Reynolds à différents débits en fonction de la position le long du réacteur ( $z$ ) à 150 °C

La figure V.1 nous permet de constater que le régime de fonctionnement dans le distributeur est laminaire sur toute gamme des conditions opératoires étudiées et que les valeurs du nombre de Reynolds sont, pour

le débit le plus élevé, inférieures à 1200 à l'entrée du distributeur et qu'elles diminuent rapidement pour atteindre environs 200 à l'entrée des microcanaux.

### V.2.1.2 Régime d'écoulement dans les microcanaux

Le régime d'écoulement des fluides dans les microcanaux est généralement laminaire, il est cependant facile de le vérifier et de calculer le nombre de Reynolds à toutes les conditions opératoires dans les différents microréacteurs. Les figures qui illustrent la diminution du nombre de Reynolds en fonction de la température dans les microréacteurs R500, R200 et R100 présentent des allures similaires quel que soit le microréacteur. L'évolution du nombre de Reynolds dans le microréacteur R100 en fonction des différentes conditions opératoires est illustrée sur la figure V.2 et les courbes qui représentent les autres microréacteurs se trouvent en annexe H.1.

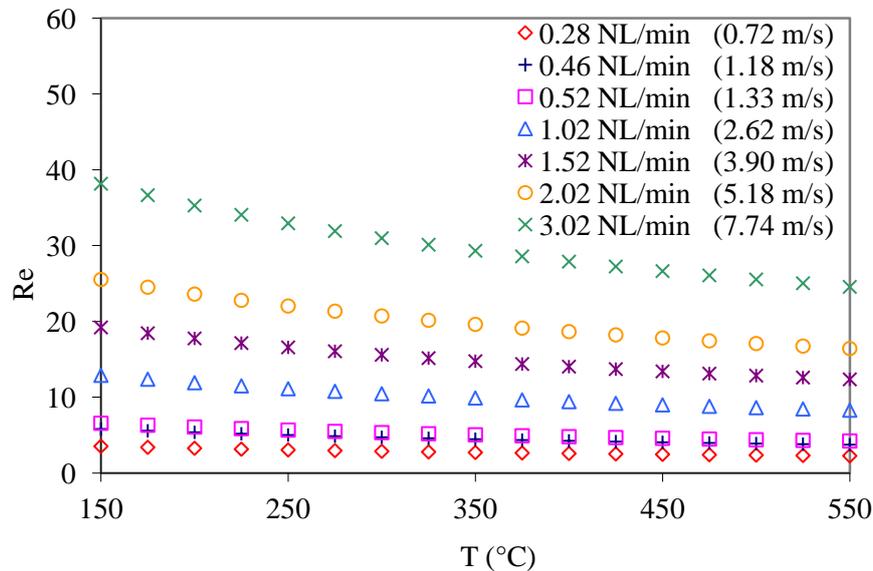


Figure V.2: Evolution du nombre de Reynolds en fonction des différentes conditions opératoires dans le R100

Le tableau V.1 résume les valeurs du nombre de Reynolds aux conditions opératoires extrêmes de débit volumique et de température. Nous pouvons constater, sur toute la gamme des conditions opératoires utilisées, que le régime d'écoulement est laminaire dans tous les microcanaux. Nous observons également sur ce tableau que les valeurs du nombre de Reynolds obtenues sont relativement faibles variant de 2 à 38 et que les valeurs varient très légèrement d'un microréacteur à un autre, elles diminuent du R500 au R200 pour augmenter dans le R100. Les  $Re$  sont cependant comparables car l'augmentation de la vitesse moyenne d'écoulement  $u$  compense la diminution de  $D_H$  dans le calcul du nombre de Reynolds.

Ceci se justifie par le débit entrant dans chaque microcanal des différents réacteurs qui dépend du nombre de microcanaux  $N_{canaux}$  (Eq V.14), lequel augmente quand le diamètre hydraulique des microcanaux diminue d'après le tableau V.2.

$$Re_{canaux} = \frac{(Q/N_{canaux}S_{\perp})D_H}{\nu} \quad \text{Eq V.14}$$

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
$N_{canaux}$	300	768	1300
$l \times 10^6 \text{ (m}^2\text{)}$	500	200	100
$h \times 10^6 \text{ (m}^2\text{)}$	200	100	50
$S_{\perp} \times 10^9 \text{ (m}^2\text{)}$	100	20	5
$P \times 10^6 \text{ (m}^2\text{)}$	1400	600	300
$D_H \times 10^6 \text{ (m}^2\text{)}$	286	133.3	66.7
$u \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1})$ [0.28 NL/min, 150°C]	0.22	0.43	1.02
$u \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1})$ [3.02 NL/min, 150°C]	2.38	4.65	11.0
$u \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1})$ [0.28 NL/min, 550°C]	0.43	0.84	1.98
$u \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1})$ [3.02 NL/min, 550°C]	4.63	9.05	21.39
$Re$ [0.28 NL/min, 150°C]	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3.5</b>
$Re$ [3.02 NL/min, 150°C]	<b>35</b>	<b>32</b>	<b>38</b>
$Re$ [0.28 NL/min, 550°C]	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
$Re$ [3.02 NL/min, 550°C]	<b>23</b>	<b>21</b>	<b>25</b>

Tableau V.1: Diamètres hydrauliques des microcanaux, vitesses moyennes et nombre de Reynolds dans les différents microréacteurs pour les conditions opératoires extrêmes

A titre d'exemple l'Eq IV.15 donne le rapport des nombre de Reynolds dans les R500 et R200 et les valeurs des différents rapports sont présentées dans le tableau V.2.

$$\frac{Re_{R500}}{Re_{R200}} = \frac{D_{H500}}{D_{H200}} \times \frac{N_{R200}}{N_{R500}} \times \frac{S_{\perp R200}}{S_{\perp R500}} \quad \text{Eq V.15}$$

$\frac{Re_{R500}}{Re_{R200}}$	$\frac{Re_{R500}}{Re_{R100}}$	$\frac{Re_{R200}}{Re_{R100}}$
<b>1.1</b>	<b>0.93</b>	<b>0.85</b>

Tableau V.2: Rapport des nombres de Reynolds entre les différents microréacteurs

Dans le cas du R4, le nombre de microcanaux dans ce microréacteur R4 ( $N_{R4} = 740$ ) est peu variable du nombre de canaux dans le R200 et possédant les mêmes dimensions, l'écart induit entre les valeurs du nombre de Reynolds entre ces deux microréacteurs est de 3.6 %.

Pour conclure, quelles que soient les conditions opératoires étudiées, le régime d'écoulement de l'effluent gazeux dans les systèmes que nous avons étudiés est laminaire tout au long du réacteur (distributeur et microcanaux).

### V.2.1.3 Longueur d'établissement du régime d'écoulement dans les microcanaux

La longueur d'établissement  $L_e$  du profil parabolique de la vitesse dans les microcanaux dépend du nombre de Reynolds et du diamètre hydraulique et peut être estimée par la relation empirique citée par Kiwi-Minsker et Renken (2009) (Eq V.16).

$$L_e = 0.06 \cdot Re \cdot D_H \quad \text{Eq V.16}$$

Le tableau V.3 résume les valeurs de  $L_e$  aux conditions opératoires extrêmes et nous permet de constater que cette longueur est relativement courte par rapport à la longueur des canaux de 30mm ( $E_{\text{cart}_{\text{max}}} = 2\%$ ). Par conséquent l'établissement du profil parabolique de la vitesse dans les microcanaux est relativement rapide sur toute la gamme des conditions opératoires étudiées.

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
$L_e$ (mm) [0.28 NL/min, 150°C]	0.05	0.02	0.01
$L_e$ (mm) [3.02 NL/min, 150°C]	0.60	0.26	0.15
$L_e$ (mm) [0.28 NL/min, 550°C]	0.03	0.02	0.01
$L_e$ (mm) [3.02 NL/min, 550°C]	0.39	0.17	0.10

Tableau V.3: Longueur d'établissement  $L_e$  du profil parabolique de la vitesse dans les microcanaux

## V.2.2 Continuité du milieu fluide et effet de raréfaction

L'utilisation de certaines corrélations ou simplement l'application des équations de Navier-Stokes nécessitent la vérification de la continuité du milieu fluide, particulièrement pour les écoulements de gaz dans des microsystèmes. En effet, le confinement très poussé et le ratio Surface/Volume très élevé des microréacteurs nécessite la prise en compte de certains phénomènes tels que la raréfaction de l'écoulement généralement négligée dans la modélisation des écoulements dans les systèmes de taille usuelle (Aubert 1999).

### V.2.2.1 Classification des écoulements par rapport au critère de raréfaction

Les écoulements des fluides sont classés par rapport au nombre de Knudsen ( $Kn$ ), ce nombre est défini comme le rapport du libre parcours moyen des molécules  $\ell$ , introduit plus haut (Eq V.9), sur une longueur caractéristique  $L_c$  de l'écoulement (Eq V.17). Ce nombre de Knudsen qui dépend de la nature du gaz et qui est inversement proportionnel au nombre de Reynolds, est un paramètre clé qui permet de délimiter différents domaines d'écoulement de gaz en caractérisant le taux de raréfaction de l'écoulement. En effet, lorsque le nombre de  $Kn$  est relativement important et que la longueur caractéristique est proche du libre parcours moyen, le nombre de collisions entre les molécules du gaz n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique (Xu et Ju 2005).

$$Kn = \frac{\ell}{L_c} \quad \text{Eq V.17}$$

La figure V.3 donne des ordres de grandeur du nombre de Knudsen qui permettent d'identifier les différents domaines des régimes d'écoulement des gaz par rapport au critère de raréfaction. Ces limites ne sont qu'indicatives car elles peuvent varier d'un cas à un autre, notamment à cause du choix de la longueur caractéristique  $L_c$  qui peut être différent du choix du  $D_H$  en particulier lorsque les géométries sont complexes (Aubert 1999, Colin et Baldas 2004).

Écoulement continu	Écoulement glissant Ou Slip flow	Écoulement de transition	Écoulement moléculaire libre
	$10^{-2}$	$10^{-1}$	3
			$Kn$

Figure V.3: Classification schématique des types d'écoulement gazeux (Aubert 1999)

Dans notre cas, les géométries des microréacteurs sont simples et le diamètre hydraulique est considéré comme la longueur caractéristique, ce qui nous permet de classer, dans notre cas, les écoulements. Le

tableau suivant (V.4) résume les différentes valeurs du nombre de Knudsen calculé dans tous les microréacteurs et à toutes les conditions opératoires.

Microréacteur	R500	R200 /R4	R100
Nombre de Knudsen	(1.4-3.1) x10 <sup>-3</sup>	(3.0-6.6) x10 <sup>-3</sup>	(6-13) x10 <sup>-3</sup>

Tableau V.4: Nombre de Knudsen dans les microréacteurs R500, R200/R4 et R100 entre 150 et 550°C

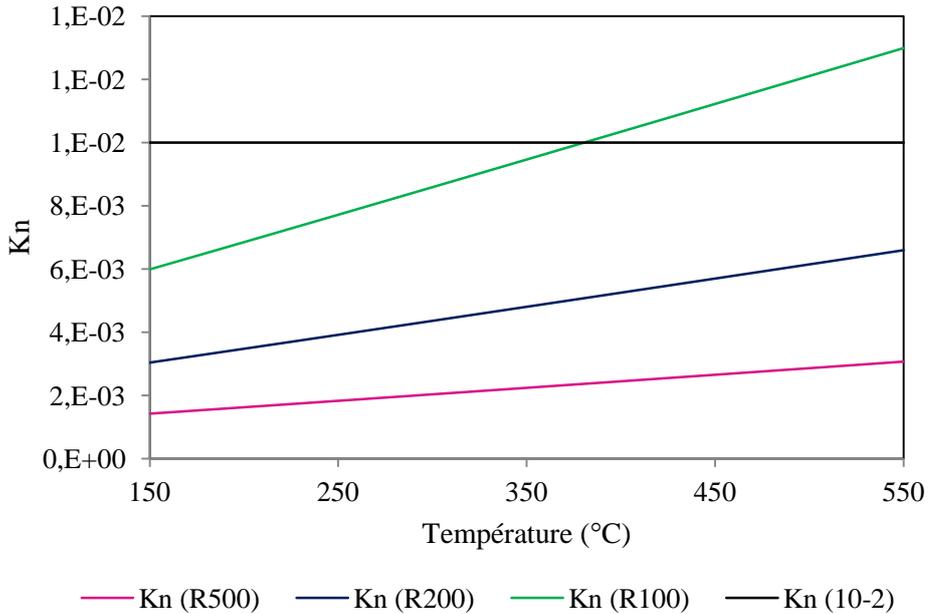


Figure V.4: Nombre de Knudsen en fonction de la température dans les microréacteurs

La figure V.4, qui représente l'évolution du nombre de  $Kn$  en fonction des températures étudiées, compare ces valeurs par rapport à la limite de l'écoulement glissant ( $10^{-2}$ ) et nous permet de constater que les valeurs du nombre de Knudsen concernant le R500, R200/R4 sont clairement dans le domaine de continuité du milieu, permettant ainsi de négliger l'effet de raréfaction du milieu gazeux dans notre gamme de température [150-550 °C] pour ces microréacteurs. Concernant le R100, les valeurs du  $Kn$  sont dans la limite du domaine de continuité ( $10^{-2}$ ), ce qui nous permet de considérer que le milieu est continu également dans ce microréacteur mais qu'aux environs de 375 °C, l'effet de raréfaction ne peut plus être négligé et l'écoulement devient « glissant ». Par conséquent, dans ce microréacteur et en particulier à partir de 375 °C, certaines précautions doivent être prises dans la modélisation des écoulements, notamment pour le choix des conditions aux limites.

Dans la littérature, l'effet de raréfaction est généralement négligé dans les écoulements gazeux dans des microcanaux de diamètre hydraulique  $D_H > 100 \mu m$  (Xu et Ju 2005). Ceci est confirmé dans notre cas, mais

la vérification que nous avons effectuée nous permet de constater que nous pouvons considérer que l'écoulement dans le R100 ( $D_H = 66.7 \mu\text{m}$ ) est continu dans certaines conditions opératoires.

**Remarque** : Il est évident que la valeur de 375 °C reste une valeur approximative (théorique) qui permet juste d'attirer notre attention sur le passage possible du régime d'écoulement continu au régime d'écoulement glissant.

### ***V.2.2.2 Effet de raréfaction et son impact sur la modélisation des écoulements (vitesse et température)***

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'application des équations de Navier-Stokes et le choix des conditions aux limites qui correspondent le mieux à la modélisation des écoulements nécessite une attention particulière. Selon la classification donnée par la figure **V.3**, les régimes d'écoulements et les conditions aux limites associées se font comme suit :

Pour des valeurs de  $Kn$  inférieures à  $10^{-2}$ , l'écoulement est *continu* et satisfait les équations de Navier-Stokes associées à des conditions limites d'adhérence du gaz à la paroi. Il y a donc égalité au voisinage de la paroi entre la vitesse du gaz et la vitesse de la paroi, pareillement pour la température.

Pour des valeurs comprises entre 0.01 et 0.1, l'écoulement est appelé *écoulement glissant ou slip flow*. Il peut être modélisé par les équations de Navier-Stokes associées à des conditions aux limites traduisant une vitesse de glissement et un saut de température à la paroi résultants du déséquilibre thermodynamique qui apparaît en priorité près des frontières solides (Colin et Baldas 2004).

Pour des valeurs intermédiaires, entre 0.1 et 3, l'écoulement est dit « *de transition* » dans lequel les collisions intermoléculaires et les collisions molécules paroi sont d'importances plus ou moins égales.

Enfin, pour de grandes valeurs du nombre de Knudsen, supérieures à 3, on se trouve en présence d'un *écoulement moléculaire libre*. Les collisions intermoléculaires sont alors négligeables devant les interactions molécules-paroi (Aubert 1999, Colin et Baldas 2004).

L'effet de raréfaction sur la température et sur la vitesse près des parois dans le cas de l'écoulement glissant est désormais bien connu, notamment en affectant les échanges thermiques entre le gaz et la paroi (Kavehpour et coll. 1997). Xu et Ju (2005) qui se sont intéressés à l'impact de l'effet de raréfaction sur la combustion catalytique du méthane dans un microréacteur, ont démontré que l'effet de raréfaction entraîne un gradient de vitesse, de température et de concentration près de la paroi et ces effets augmentent avec le nombre de  $Kn$ . Ils ont également montré que le gradient de température dans

L'écoulement glissant en réaction catalytique dépend de la différence entre la température de la paroi catalytique et celle de l'effluent gazeux. Dans le chapitre III, nous avons mentionné que cette différence, dans notre cas, est de quelques degrés au plus.

### ***V.2.2.3 Effet de raréfaction sur la concentration***

L'effet de la raréfaction sur la concentration des espèces est beaucoup moins pris en considération que celui sur la vitesse et sur la température dans l'écoulement glissant, alors qu'il est tout à fait possible que la concentration des espèces près de la paroi soit différente de celle à la paroi et ce gradient influe de façon significative sur la réaction en surface (Rosner et Papadopoulos 1996, Xu et Ju 2005). Même lorsque la concentration des espèces est uniforme dans le microcanal lorsque la paroi est inerte, certains radicaux peuvent avoir de forts gradients de concentration près de la paroi réactive et ceci est d'autant plus vrai lorsque la vitesse de réaction est plus forte que celle du transport (limitation par le transfert de matière) (Aghalayam et coll. 1998, Xu et Ju 2005). En effet, Xu et Ju (2005) ont mis en avant l'effet de raréfaction sur la concentration et son impact sur la combustion catalytique du méthane en écoulement glissant et ils ont obtenu par simulation numérique que le gradient de concentration réduit le transport des espèces entre le gaz et la paroi catalytique, ce qui réduit fortement la vitesse de réaction en particulier aux  $Kn$  importants (températures importantes). Leurs résultats ont également montré que l'impact de ces effets sur la réaction catalytique dépend fortement du nombre de Damköhler, autrement dit de la compétition entre la vitesse de réaction et la vitesse de diffusion. Le nombre de Damköhler ( $Da$ ) représentant dans ce cas le temps caractéristique de la diffusion sur celui de la réaction. D'autre part, Succi (2002) qui a étudié l'effet de l'écoulement glissant en catalyse hétérogène, a montré par simulation que l'écoulement glissant ou l'effet de raréfaction pouvait affecter de façon significative la conversion dans un microréacteur catalytique.

Tout ceci pourrait peut être apporter une explication au blocage de la réaction d'oxydation du toluène dans le R100 qui a eu lieu à partir d'une certaine température  $T_p$  (Palier) qui varie selon les conditions opératoires et dont les nombres de  $Kn$  sont proches de la limite de l'écoulement glissant. L'effet de la raréfaction serait plus significatif dans ce microréacteur pour la molécule du toluène par rapports aux deux autres molécules, peut-être à cause du coefficient de diffusion moléculaire du toluène qui est un peu plus faible que celui de l'acétone et de la méthyléthylcétone. Cependant les valeurs sont à peu près du même ordre, l'écart entre les diffusivités du toluène et l'acétone et la MEC est respectivement de 1.227 et 1.414 à 550°C (Figure V.5). L'impact éventuel de la raréfaction de l'écoulement sur le blocage de la réaction d'oxydation du toluène dans le R100 est rediscuté plus loin.

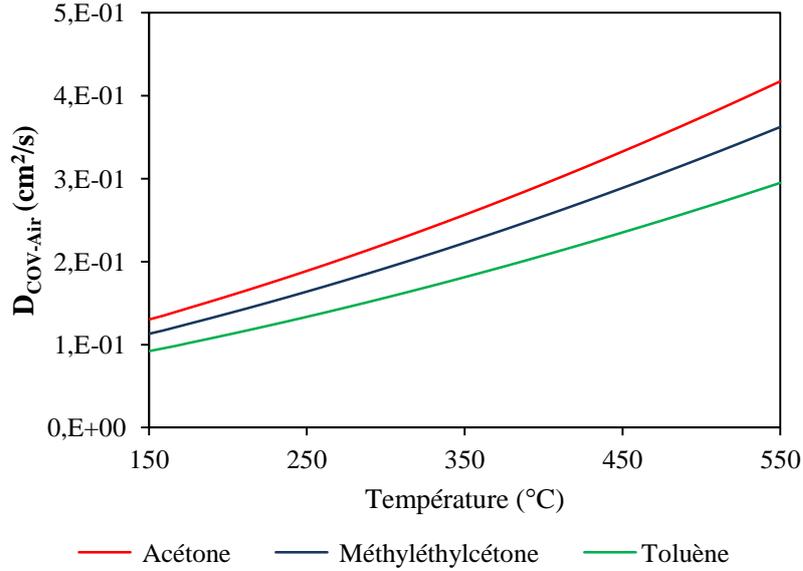


Figure V.5: Evolution des coefficients de diffusion moléculaire dans l'air en fonction de la température

### V.2.3 Pertes de charge dans les microcanaux

L'estimation des pertes de charges est importante à effectuer dans les différents microréacteurs, afin de déterminer leurs évolutions en fonctions des conditions opératoires (température et débit d'air) mais également pour tenter d'évaluer l'influence de la géométrie des microcanaux sur celles-ci.

Les pertes de charge engendrées par l'écoulement laminaire d'un effluent gazeux dans des microcanaux de surface non rugueuse, sont estimées par la relation citée par Kiwi-Minsker et Renken (2009) suivante :

$$\frac{\Delta p}{L} = 32\Phi \frac{\mu \cdot u}{D_H^2} \quad \text{Eq V.18}$$

$\frac{\Delta p}{L}$  Représente la perte de charge sur la longueur des microcanaux et  $\Phi$  est un facteur géométrique qui dépend du rapport de la hauteur du microcanal  $h$  sur sa largeur  $l$ . Une corrélation empirique est donnée comme suit:

$$\Phi = 0.8735 + 0.6265 \exp(-3.636 h/l) \quad \text{Eq V.19}$$

Le rapport  $h/l$  des microréacteurs R200, R4 et R100 est égale à 0.5 alors que celui du R500 vaut 0.4.

L'utilisation de la relation (Eq V.18) est soumise aux conditions de continuité et de non compressibilité du milieu fluide. Les auteurs ont cité les conditions d'utilisation suivantes:  $p \geq 10^5$  Pa,  $T \leq 600$  K et  $u \leq 10$  m·s<sup>-1</sup> lorsque  $D_H < 1$  mm. Ces conditions ont été imposées pour s'assurer que l'écoulement est continu et

laminaire et que les effets de compressibilité peuvent être négligés. Les températures et les vitesses étudiées ici sont plus élevées que celles mentionnées par les auteurs, nous allons donc vérifier la non-compressibilité des écoulements dans nos conditions. Pour qu'un écoulement soit considéré localement incompressible, il faut que la relation de l'Eq V.20 qui relie le nombre de Mach ( $Ma$ ) au nombre de Reynolds soit vérifiée (Aubert 1999).

$$\frac{Ma^2}{Re} \ll 1 \quad \text{Eq V.20}$$

Le nombre de Mach traduit le rapport de la vitesse d'écoulement  $u$  sur la vitesse du son  $a$  (Eq V.21)

$$Ma = \frac{u}{a} \quad \text{Eq V.21}$$

Le critère  $\left(\frac{Ma^2}{Re}\right)$  a été calculé pour le microréacteur R100 aux conditions extrêmes de températures (150 et 550°C) et au débit d'air le plus élevé (3.02 NL/min). Ces conditions ont été choisies car elles correspondent aux valeurs du nombre de Mach les plus élevées, en rappelant que le nombre de Reynolds possède moins d'influence sur ce critère ( $Re > 1$ ). Le nombre de Mach vaut dans ces conditions  $2.7 \times 10^{-2}$  et  $3.7 \times 10^{-2}$  et le critère  $\frac{Ma^2}{Re}$  vaut  $1.9 \times 10^{-5}$  et  $5.5 \times 10^{-5}$ , ce qui est largement plus faible que 1, permettant ainsi de considérer que les écoulements sont incompressibles dans la totalité des conditions étudiées. Le détail des calculs est donné en annexe G.4.

Ayant déjà vérifié que l'écoulement est laminaire et continu sur la quasi-totalité des conditions opératoires étudiées, nous avons utilisé la relation (Eq V.18) pour évaluer les pertes de charges dans les microréacteurs R500, R200 et R100. La figure V.6 illustre l'évolution des pertes de charge en fonction de la température et du débit de gaz dans le R500, les allures des courbes dans les autres microréacteurs sont similaires à celles-ci (Annexe H.3) mais les valeurs augmentent évidemment du R500 au R100.

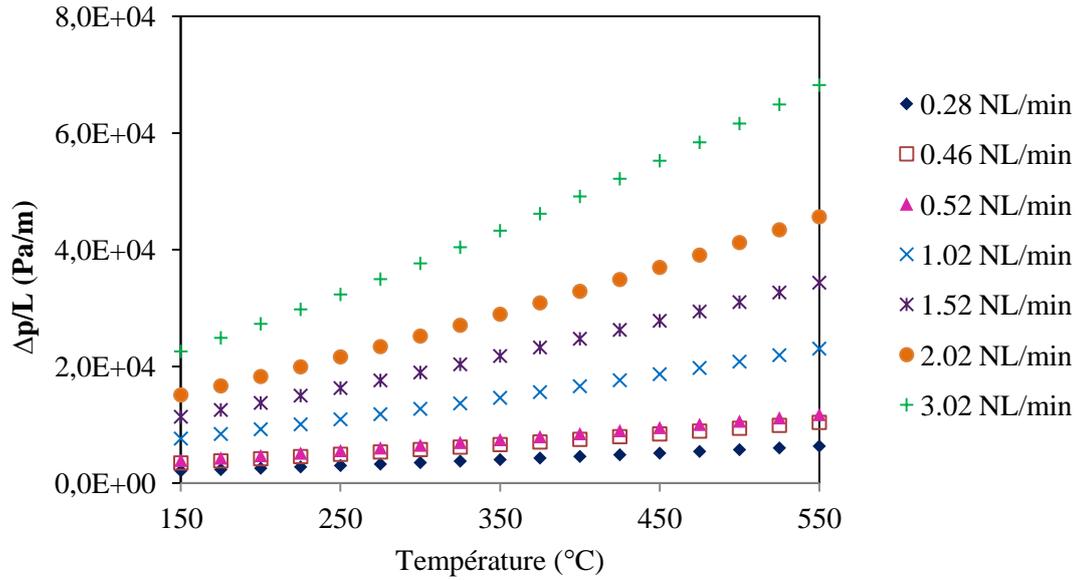


Figure V.6: Pertes de charge dans le R500 en fonction des conditions opératoires (température et débit de gaz total)

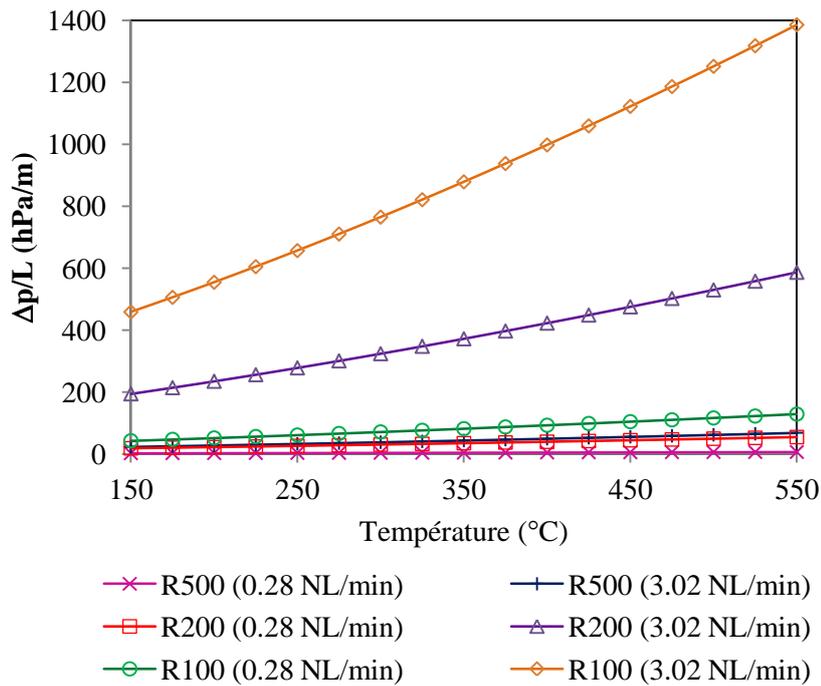


Figure V.7: Comparaison des pertes de charge dans les trois microréacteurs R500, R200 et R100

La figure V.7, illustre l'évolution des pertes de charges en fonction des conditions opératoires dans les trois microréacteurs et nous y visualisons l'augmentation très importantes des pertes de charges du R500 au R100 en particulier à 3.02 NL/min. Les valeurs de ces pertes de charge aux conditions extrêmes de fonctionnement ainsi qu'à une température intermédiaire, sont résumées dans le tableau V.5.

$\Delta p/L$ (hPa/m)	R500	R200	R100
[0.28 NL/min, 150°C]	2.1	18	42.5
[3.02 NL/min, 150°C]	22.6	194	458
[0.28 NL/min, 375°C]	4.3	36.8	87
[3.02 NL/min, 375°C]	<b>46</b>	<b>397</b>	<b>938</b>
[0.28 NL/min, 550°C]	6.3	54.4	128
[3.02 NL/min, 550°C]	<b>68.2</b>	<b>586</b>	<b>1386</b>

Tableau V.5: Pertes de charge dans les microréacteurs aux conditions opératoire extrêmes

Les valeurs des pertes de charges présentées ici pour, comparer les différentes géométries, ne sont qu'indicatives car elles sont calculées à partir d'une corrélation empirique qui ne prend pas en considération la variation de la pression dans les microcanaux par exemple et son impact sur ces pertes de charge.

Les pertes de charges dans ces microréacteurs ont été cependant mesurées durant les expériences effectuées lors de ces travaux et exploitées par Phillippe (2012) qui a justement effectué ces travaux de thèse sur un microréacteur similaire au R100. Phillippe (2012) a pu constater, en comparant toutes les valeurs des pertes de charges mesurées ici et celles mesurées par l'auteur, que les pertes de charges dans les microréacteurs R500 augmentaient clairement avec la température alors que celles engendrées dans les autres microréacteurs augmentaient avant de se mettre à rebaisser légèrement aux plus fortes températures, et ce de façon beaucoup plus visible dans le microréacteur aux plus faibles dimensions (R100). L'auteur a également observé dans son étude que l'écart entre les pertes de charge mesurées expérimentalement et celles calculées n'était pas significatif dans le R500 mais qu'il le devenait dans le R200 et encore plus dans le R100 pouvant atteindre 500 % à 500 °C, conduisant à des allures de courbes en fonction des conditions opératoires différentes. L'auteur a mentionné, pour expliquer ces différences, le critère de la pression dans les microcanaux, qui n'est pas mesurée, mais également un impact éventuel de l'effet de raréfaction qui expliquerait l'écart des valeurs calculées par rapports à celles mesurées expérimentalement.

### V.3 Distribution de temps de séjour (DTS)

Dans un réacteur tubulaire idéal l'écoulement du fluide est caractérisé par un modèle piston, dans le quel on suppose que les concentrations et les températures radiales sont uniformes. Ceci équivaut à dire que tous les éléments de volume  $dV$  possèdent un même temps de séjour et par conséquent que toutes les

particules réactives contenues dans cet élément de volume  $dV$  passent le même temps dans ce réacteur piston et qu'elles sont consommées tout au long de ce dernier jusqu'à la sortie. Mais en réalité, chaque élément de volume  $dV$  possède son propre temps de séjour, plus ou moins différents en fonction de l'écart du réacteur réel par rapport au réacteur piston idéal. Une distribution de temps de séjour (DTS) est donc toujours nécessaire et indispensable pour caractériser le comportement du fluide dans le réacteur. Cet écart à l'idéalité peut faire baisser les performances des réacteurs par une diminution des taux de conversions des réactions chimiques, des sélectivités des produits ainsi que les rendements. Pour les réactions d'ordre positif par exemple, une DTS étalée induit une baisse des performances des réacteurs chimiques et cette baisse est plus importante avec l'élévation de l'ordre, en particulier aux fortes conversions chimiques (Kiwi-Minsker et Renken 2009).

La détermination expérimentale de la DTS reste difficile à effectuer dans tous les microréacteurs en général, notamment à cause des temps de séjour très courts. Ceci est d'autant plus vrai dans notre cas où les temps de séjour étudiés sont extrêmement courts (dizaines de millisecondes), d'où la nécessité d'utiliser des modèles de DTS pour tenter d'approcher le fonctionnement des microréacteurs étudiés.

### V.3.1 Modélisation des DTS dans les réacteurs tubulaires (cas général)

Dans les réacteurs tubulaires, la distribution de temps de séjour peut être décrite par un modèle piston avec dispersion axiale caractérisé par un coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$ . Ce coefficient est plus important que le coefficient de diffusion moléculaire parce qu'il inclue tous les facteurs qui causent cet écart à l'idéalité, tels que les variations des vitesses radiales ou d'éventuels vortex (Kiwi-Minsker et Renken 2009).

Le modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale découle du bilan massique de particules non réactives (traceur) dans l'élément de volume  $dV=Sdz$ , où  $S$  représente la section droite du tube et  $z$  représente la coordonnée axiale. Pour une masse volumique et une vitesse de fluide  $u$  constante, on a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{Eq V.22}$$

En adimensionnel, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = - \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad \text{Eq V.23}$$

Avec  $\theta = \frac{t}{\tau}$ ,  $\tau = \frac{L}{u}$ ,  $Z = \frac{z}{L}$ ,  $C = \frac{c}{c_0}$ ,  $c_0 = \frac{n_0}{V_R}$  et  $Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}}$ .

Le nombre de Bodenstein ( $Bo$ ) introduit dans l'Eq V.23, est un cas particulier du nombre de Peclet massique ( $Pe_{mass} = uL_c/D_{ax}$ ) qui est souvent utilisé pour la détermination théorique des DTS. Il est également défini par le rapport du temps de la dispersion axiale  $t_{ax} = L^2 / D_{ax}$  sur le temps de séjour moyen  $\tau$ .

Pour  $Bo$  tendant vers 0, le temps de dispersion axiale est faible comparativement au temps de séjour moyen, ce qui conduit à un réacteur parfaitement agité.

Si  $Bo$  tend vers  $\infty$ , la dispersion axiale est inexistante. En pratique cette dispersion peut être négligée pour des  $Bo \geq 100$  (Figure V.8).

Dans le cas d'un réacteur ouvert à la dispersion, à l'entrée et à la sortie du réacteur, la réponse à l'injection du DIRAC (Figure V.8) peut être décrite comme suit:

$$C(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \theta}} \exp\left(\frac{-(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}\right) \quad \text{Eq V.24}$$

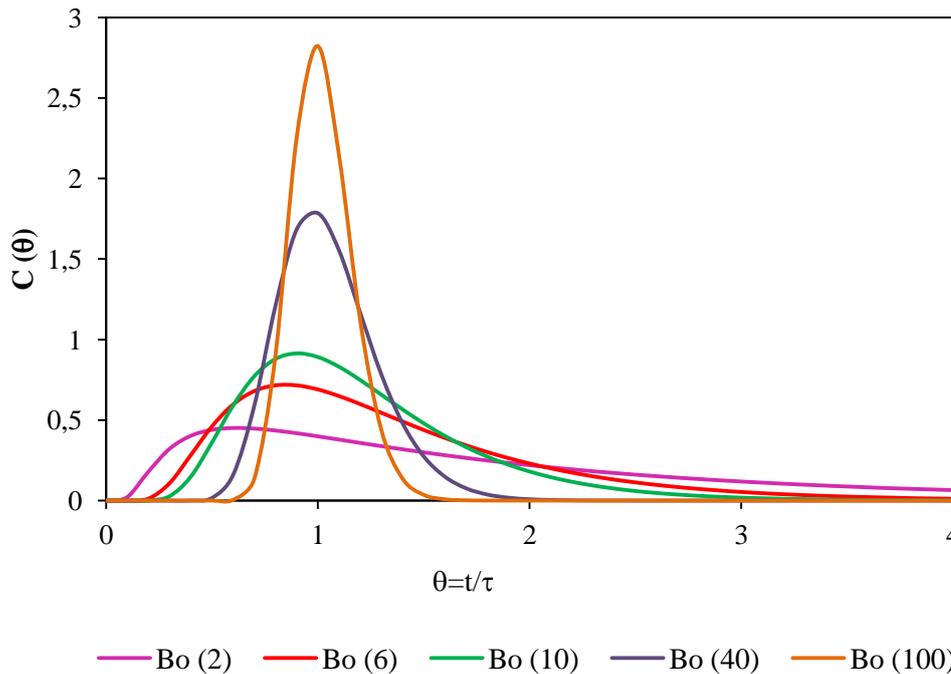


Figure V.8: Distribution de temps de séjour dans un réacteur piston à dispersion axiale en fonction du nombre de Bodenstein

### V.3.2 Dispersion axiale dans les microréacteurs (microcanal)

La dispersion axiale caractérisée par le coefficient  $D_{ax}$  dans les réacteurs tubulaires dépend du régime d'écoulement du fluide et des propriétés physiques du fluide caractérisés respectivement par le nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt ( $Sc = \nu/D_{mol}$ ). Dans les microcanaux dont les diamètres varient de 10 à

500  $\mu\text{m}$ , l'écoulement est généralement laminaire (profil de vitesse parabolique). Par conséquent les diffusions moléculaires ( $D_{mol}$ ) radiales et longitudinales jouent un rôle important dans la distribution de temps de séjour. En effet, la diffusion moléculaire radiale tend à diminuer l'effet d'élargissement du profil parabolique de la vitesse alors que la diffusion moléculaire longitudinale ou axiale tend à augmenter la dispersion.

Dans la littérature, la dispersion axiale peut être négligée dans le cas de l'écoulement d'un gaz dans des microcanaux dont les diamètres sont inférieurs à 1000  $\mu\text{m}$  avec des temps de séjour moyens supérieurs à 0.1 s (Kiwi-Minsker et Renken 2009). Ces valeurs ont été approximativement déterminées pour obtenir des valeurs du nombre de  $Bo \geq 100$ .

Dans notre cas, les temps de séjour moyens sont souvent inférieurs à 0.1 s. Nous allons donc calculer le nombre de Bodenstein dans les microcanaux à partir du coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  des COV dans l'air pour toutes les conditions opératoires étudiées, notamment à cause des variations des propriétés physiques du gaz selon la température et le débit de l'effluent.

### V.3.2.1 Détermination du coefficient de dispersion axiale

Le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  peut être estimé dans le cas d'un tube vide en régime laminaire par l'expression suivante (Villiermaux 1994, Jiang et coll. 2003, Kiwi-Minsker et Renken 2009) :

$$D_{ax} = D_{mol} + \frac{u^2 \cdot D_H^2}{192 D_{mol}} \quad \text{Eq V.25}$$

Avec  $\frac{L}{D_H} > 0.04 \frac{u \cdot D_H}{D_{mol}}$

Cette condition est vérifiée dans toutes les conditions opératoires étudiées,  $\frac{u \cdot D_H}{D_{mol}}$  varie de 0.11 à 4.45 alors

que  $\frac{L}{D_{HR500}} = 104.9$ ,  $\frac{L}{D_{HR200}} = 225.6$  et  $\frac{L}{D_{HR100}} = 447.8$ .

Par ailleurs, le coefficient de diffusion moléculaire a été estimé en utilisant la corrélation de Fuller, Schettler et Giddings (1966) (Eq V. 26) :

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \left[ \left( \sum V_A \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \sum V_B \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad \text{Eq V.26}$$

$D_{AB}$  diffusion moléculaire de A dans B ou B dans A en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

$M_{A,B}$  masse molaire. A: COV et B: Air.

$V_A = \sum V_i$   $V_i$  Volume atomique de diffusion.  $V_{Air}=20.1$  (Tableau V.6).

Atomes	$V_i$	Molécules	$V_A$
C	16.5	Acétone	66.86
H	1.98	Méthyléthylcétone	87.32
O	5.48	Toluène	131.34

Tableau V.6: Volumes de diffusion atomiques et moléculaires (Fuller et coll. 1966)

Les valeurs du coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  et la comparaison de ce dernier au coefficient de diffusion moléculaire dans des conditions opératoires extrêmes sont résumées dans les tableaux suivants (V.7, V.8, V.9 et V.10):

	R500	R200	R100	$D_{mol} \times 10^5 (m^2 \cdot s^{-1})$
Acétone	1.46 - 4.36	1.43 - 4.33	1.49 - 4.39	1.3 - 4.17
Méthyléthylcétone	1.31 - 3.84	1.28 - 3.80	1.34 - 3.87	1.1 - 3.6
Toluène	1.15 - 3.22	1.11 - 3.17	1.18 - 3.26	0.92 - 2.95

Tableau V.7: Coefficient de dispersion axial  $D_{ax} \times 10^5 (m^2 \cdot s^{-1})$  à 0.28 NL/min en fonction de la température (150-550 °C)

	R500	R200	R100	$D_{mol} \times 10^5 (m^2 \cdot s^{-1})$
Acétone	19.8 - 26	16.7 - 22.3	22.8 - 29.5	1.3 - 4.17
Méthyléthylcétone	22.5 - 28.8	18.9 - 24.6	25.9 - 32.9	1.1 - 3.6
Toluène	27.1 - 33.9	22.7 - 28.7	31.3 - 38.8	0.92 - 2.95

Tableau V.8: Coefficient de dispersion axial  $D_{ax} \times 10^5 (m^2 \cdot s^{-1})$  à 3.02 NL/min en fonction de la température (150-550 °C)

	150°C			550°C		
	R500	R200	R100	R500	R200	R100
Acétone	1.12	1.10	1.15	1.05	1.04	1.05
Méthyléthylcétone	1.19	1.16	1.22	1.07	1.06	1.08
Toluène	1.25	1.21	1.28	1.09	1.07	1.11

Tableau V.9: Rapport du coefficient de dispersion axial sur le coefficient de diffusion moléculaire  $D_{ax}/D_{mol}$  à 0.28 NL/min en fonction de la température (150 et 550 °C)

	150°C			550°C		
	R500	R200	R100	R500	R200	R100
<b>Acétone</b>	15.2	12.8	17.5	6.2	5.3	7.1
<b>Méthyléthylcétone</b>	20.5	17.2	23.5	8.0	6.8	9.1
<b>Toluène</b>	29.5	24.7	34.0	11.5	9.7	13.2

Tableau V.10: Rapport du coefficient de dispersion axiale sur le coefficient de diffusion moléculaire  $D_{ax}/D_{mol}$  à 3.02 NL/min en fonction de la température (150 et 550 °C)

D'après ces tableaux, on peut constater que le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  augmente avec la température. En effet, lorsque le débit du gaz est faible (0.28 NL/min), le rapport  $D_{ax}/D_{mol}$  est relativement proche de 1 dans toutes les expériences mises en œuvre, alors qu'au débit le plus élevé (3.02 NL/min), le coefficient de dispersion axiale augmente fortement, d'où des rapports  $D_{ax}/D_{mol}$  élevés et différents entre les expériences mises en œuvre à ce débit. Pour ce qui est de la température, les rapports  $D_{ax}/D_{mol}$  diminuent entre 150 et 550°C.

Lorsqu'on compare les coefficients de dispersion axiale des trois COV suivant l'ordre : acétone, méthyléthylcétone et toluène, on observe qu'à 0.28 NL/min, les  $D_{ax}$  diminuent de l'acétone au toluène alors qu'à 3.02 NL/min cette tendance s'inverse quelle que soit la température [150-550 °C], sachant que le  $D_{mol}$  diminue de l'acétone vers le toluène (Figure V.5). Cependant, les rapports  $D_{ax}/D_{mol}$  augmentent de l'acétone vers le toluène sur toute la gamme de température aux deux débits.

Pour ce qui est de la comparaison entre les trois microréacteurs, nous constatons sur toute la gamme de température à 0.28 et 3.02 NL/min, que le coefficient de dispersion axiale ainsi que le rapport  $D_{ax}/D_{mol}$  pour les trois COV diminuent puis augmentent lorsque le diamètre hydraulique diminue (R500 > R200 < R100), comme c'est le cas pour le nombre de Reynolds. Rappelons que, mis à part les diamètres hydrauliques, le facteur géométrique des microréacteurs  $\alpha_R$  qui représente le rapport de la hauteur du canal  $h$  sur la largeur  $l$ , est différent entre le R500 et les autres microréacteurs ( $\alpha_{R500} = 0.4$  et  $\alpha_{R200/R100} = 0.5$ ). Ceci complique la comparaison des dispersions axiales entre les microréacteurs, sachant que ce facteur  $\alpha_R$  possède une influence sur la dispersion axiale en microcanal (Aubin et coll. 2009).

### V.3.2.2 Détermination du nombre de Bodenstein ( $Bo$ )

La variation du coefficient de dispersion axiale en fonction des conditions opératoires permet d'établir les évolutions du nombre de Bodenstein en fonction de la température et selon le débit, tel qu'on peut l'observer sur les figures (V.9, V.10 et V.11). On observe que le nombre de Bodenstein évolue différemment suivant le débit. En effet, ce nombre diminue en fonction de la température puis cette tendance s'inverse, il se met à augmenter à un certain débit et cette valeur de débit diffère selon le COV.

Nous pouvons même observer sur la figure V.9 qu'à 1.02 NL/min, le  $Bo$  augmente jusqu'à 300-325 °C pour diminuer à nouveau à partir de ces températures.

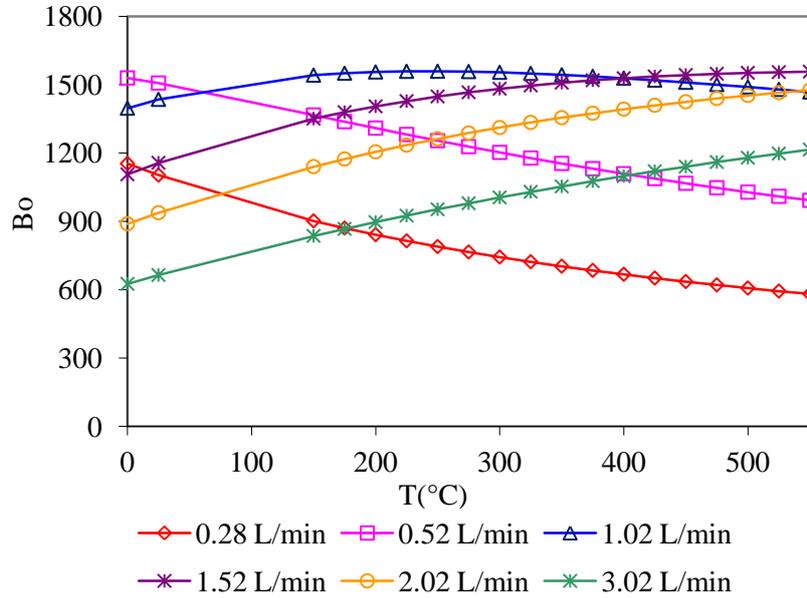


Figure V.9: Evolution du nombre de Bodenstein en fonction des différentes conditions opératoires dans le R200 pour l'acétone

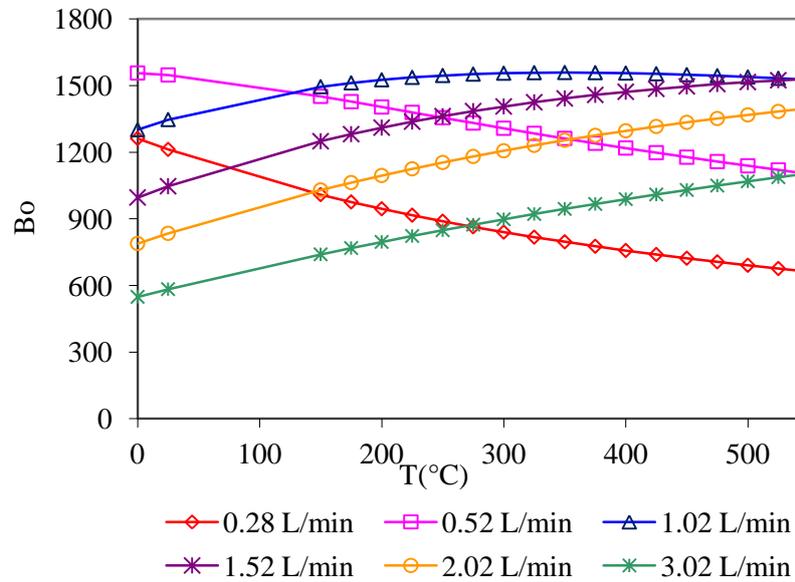


Figure V.10: Evolution du nombre de Bodenstein en fonction des différentes conditions opératoires dans le R200 pour la méthyléthylcétone

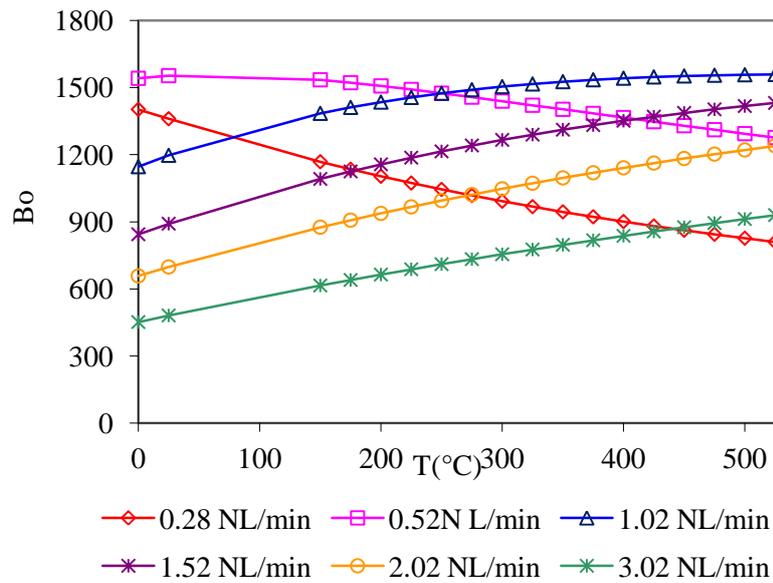


Figure V.11: Evolution du nombre de Bodenstein en fonction des différentes conditions opératoires dans le R200 pour le toluène

La variation du nombre de Bodenstein en fonction du débit du gaz est illustrée sur les figures V.12 et V.13, où nous pouvons observer que le  $Bo$  augmente puis diminue à un certain débit pour les trois COV et dans tous les microréacteurs quelle que soit la température étudiée. Les allures des courbes de l'évolution du  $Bo$  en fonction du débit sont similaires entre les microréacteurs et les COV. Les valeurs du  $Bo$  varient peu entre les COV alors qu'elles sont clairement plus élevées dans le R100 ( $Bo$  (R100) >  $Bo$  (R200) >  $Bo$  (R500)).

Cependant malgré cette variation du nombre de Bodenstein en fonction des conditions opératoires et les coefficients de dispersion axiale très élevés par rapport à la diffusion moléculaire dans certaines expériences. Le nombre de Bodenstein est clairement supérieur à 100 dans toutes les conditions opératoires (tableaux V.11 et V.12), et par conséquent suffisamment grand pour négliger la dispersion axiale et considérer que l'écoulement dans chaque microcanal étudié est piston.

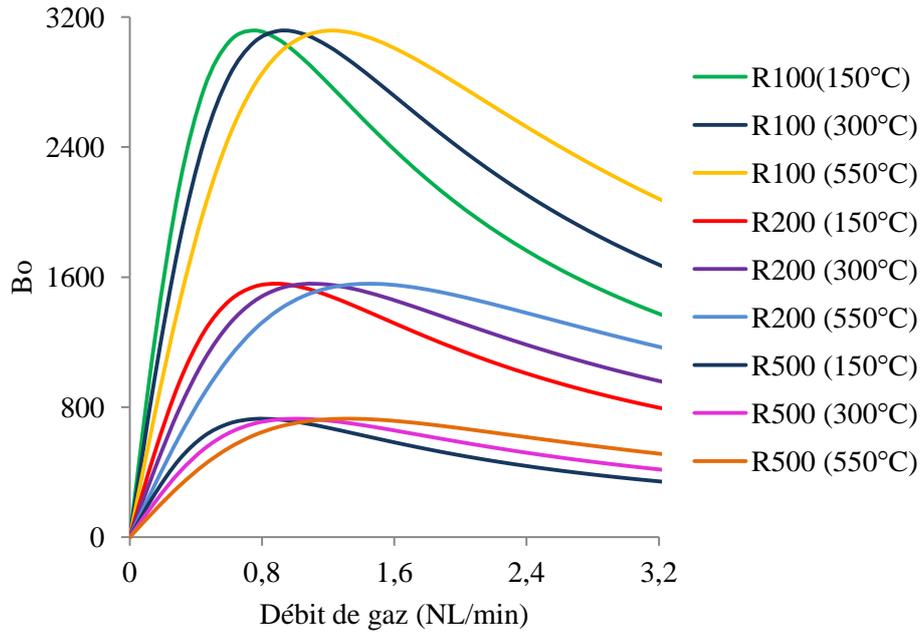


Figure V.12: Evolution du nombre de Bodenstein de l'acétone à différentes températures dans le R500, R200 et R100

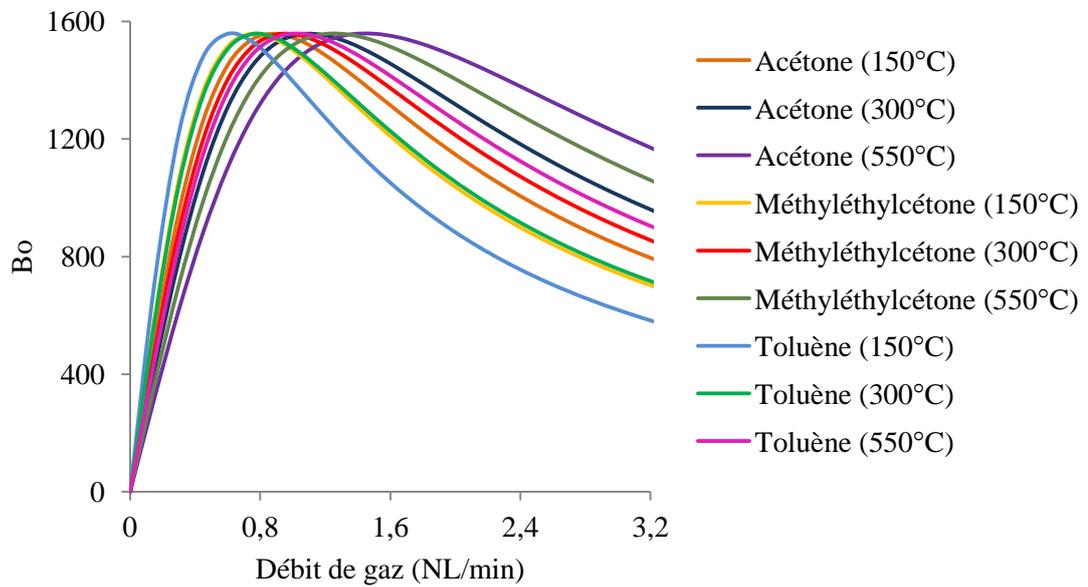


Figure V.13: Evolution du nombre de Bodenstein des COV en fonction du débit du gaz à différentes températures dans le R200

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
Acétone	453 - 295	902 - 581	2056 - 1354
Méthyléthylcétone	504 - 336	1009 - 662	2277 - 1536
Toluène	578 - 401	1168 - 794	2588 - 1826

Tableau V.11: Nombre de Bodenstein à 0.28 NL/min en fonction de la température (150-550 °C)

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
Acétone	360 - 534	863 - 1215	1448 - 2172
Méthyléthylcétone	318 - 482	740 - 1105	1274 - 1953
Toluène	263 - 410	615 - 947	1053 - 1652

Tableau V.12: Nombre de Bodenstein à 3.02 NL/min en fonction de la température (150-550 °C)

### V.3.3 DTS dans les réacteurs microstructurés à canaux multiples

Le calcul du nombre de Bodenstein est effectué à partir du diamètre hydraulique du microcanal qui est supposé identique dans tous les microcanaux du réacteur. Mais en réalité il existe toujours une variation dans les dimensions des microcanaux due à la gravure et/ou au dépôt catalytique engendrant une variation du débit volumique et du temps de séjour moyen dans chaque microcanal, d'où l'écart à l'idéalité (Chapitre II). Le nombre de Bodenstein d'un microréacteur, déterminé expérimentalement, peut donc être inférieur à 100 malgré des valeurs calculés très élevés dans chaque microcanal (Rouge 2001, Luther 2008).

Deslman et coll. (2005) ont proposé une évaluation approximative du nombre de Bodenstein de réacteurs microstructurés à canaux parallèles ( $N_{\text{canaux}} > 30$ ). En supposant que l'écoulement est piston dans chaque microcanal ( $Bo \rightarrow \infty$ ), le  $Bo_{\text{réacteur}}$  serait relié à l'écart type du diamètre hydraulique des microcanaux  $\sigma_{D_H}$  par la relation suivante:

$$Bo_{\text{réacteur}} \cong \frac{D_H^2}{2(\sigma_{D_H})^2} \quad \text{Eq V.27}$$

Par conséquent, afin d'obtenir des nombres de Bo supérieurs à 100 et considérer que l'écoulement est piston dans le réacteur, il faut que le rapport  $\sigma_{D_H}/D_H \leq 0.07$ .

Pour des  $\sigma_{D_H}/D_H >$  à 0.07, la DTS dans le microréacteur est comparable à un réacteur tubulaire à dispersion axiale avec un  $Bo$  égale à celui estimé par la relation (Eq V.27). Tel qu'on peut constater sur la figure V.14 qui illustre une comparaison entre la DTS dans un microréacteur à multiples canaux avec  $\sigma_{D_H}/D_H=0.1$  et celle d'un réacteur tubulaire à dispersion axiale avec un  $Bo=50$  (Deslman et coll. 2005)

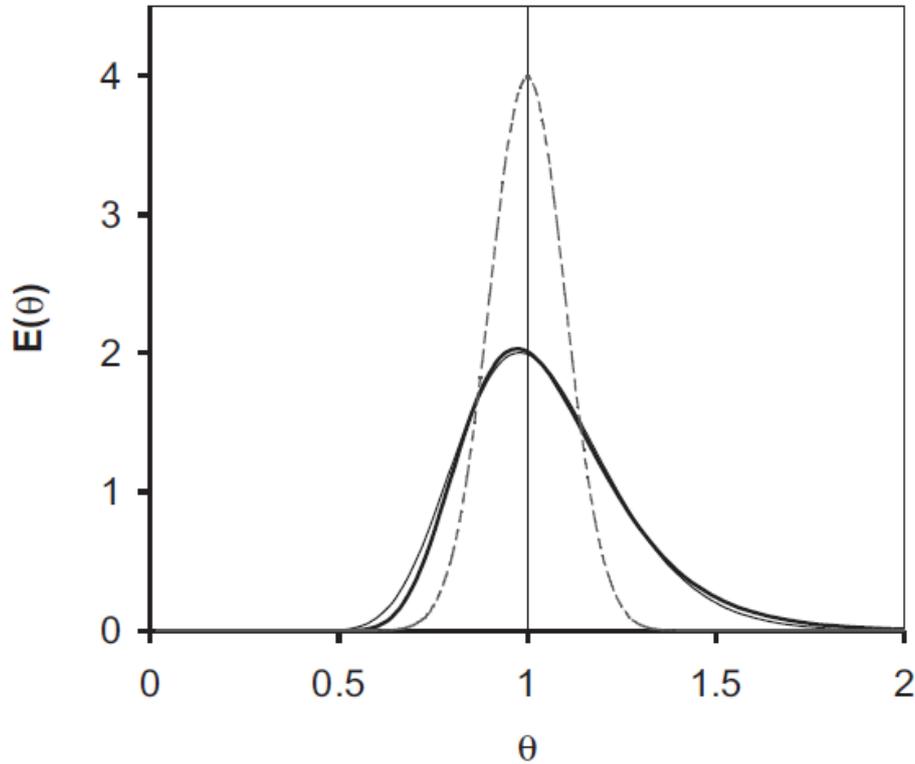


Figure V.14: Comparaison entre DTS dans un microréacteur à multiples canaux avec  $\sigma_{D_H}/D_H=0.1$  (trait fin) et DTS dans un réacteur tubulaire à dispersion axiale avec un  $Bo=50$  (Trait épais) (Deslman et coll. 2005)

D'après les écarts dans les dimensions des microcanaux présentés dans le chapitre III et les éventuelles maldistributions généralement associées aux microréacteurs à multiples canaux (Chapitre II), il est raisonnable de penser que les écoulements du gaz dans les microréacteurs étudiés R500, R200/R4 et R100 sont proches d'un réacteur piston à dispersion axiale.

#### V.4 Simulations Hydrodynamiques dans le R500

Des simulations hydrodynamiques ont été effectuées sur le réacteur R500 (500x200) [ $\mu\text{m}^2$ ]. Ces simulations avaient pour objectif de visualiser l'écoulement ainsi que la distribution du fluide dans les microcanaux du réacteur. Afin de vérifier si la distribution du fluide se fait de façon uniforme, de telle

sorte que les molécules réactives soient réparties uniformément dans le microréacteur et qu'elles aient des temps de séjour identiques. Les simulations réalisées ne prennent pas en compte la variation des dimensions des microcanaux dans le réacteur, elles ont pour objectif l'identification d'éventuels problèmes dans la distribution du fluide qui peuvent être causés par la géométrie du système.

Ces simulations ont été effectuées sous Ansys-CFX (5.6), solveur commercial basé sur la CFD (Computational Fluid Dynamics), qui résout les équations de Navier-Stokes en utilisant la méthode des volumes finis via un solveur couplé.

Tel que nous l'avons vérifié précédemment, les valeurs du nombre de Knudsen dans le R500 se trouvent dans le domaine de l'écoulement continu quelles que soient les conditions opératoires ce qui permet de négliger l'effet de raréfaction et d'utiliser les équations de Navier-Stokes avec les conditions aux limites d'adhérence aux parois.

#### **V.4.1 Maillage**

Les simulations ont été effectuées sur le quart du réacteur incluant le distributeur à l'entrée des microcanaux ainsi que les microcanaux sur toute leur longueur. La figure V.15 représente la moitié du réacteur avec les différentes parties le composant. On peut observer la complexité du système due à la différence dans les dimensions entre l'entrée du réacteur, la chambre de distribution et les microcanaux, où le système passe de 4 mm à 29 mm puis à  $500 \times 200 \mu\text{m}^2$  dans les microcanaux. Cette complexité a nécessité un maillage différent pour chaque partie.

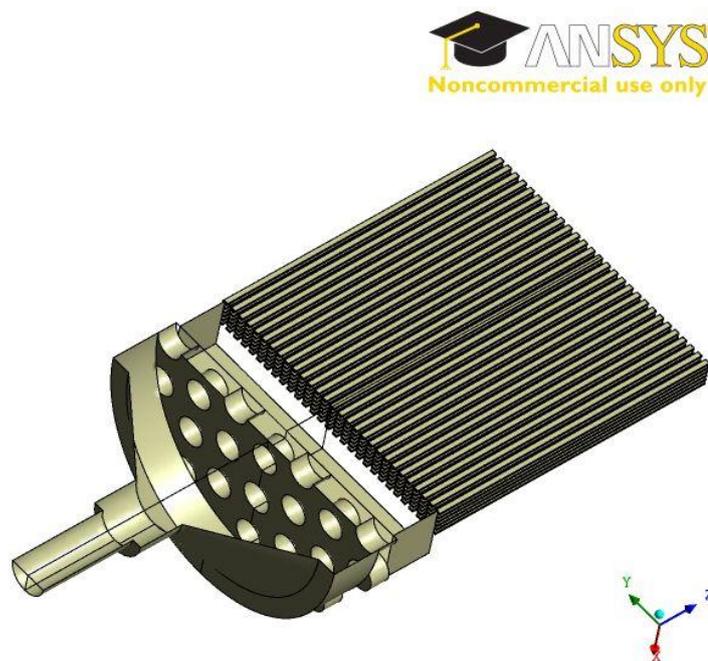


Figure V.15: Moitié du microréacteur R500

La méthode de maillage dans la chambre de distribution est une méthode automatique à dominance hexaédrique avec des dimensionnements différents sur chaque surface. A l’opposé, la méthode appliquée aux microcanaux est un balayage à 15 avec les faces extrémités des canaux comme source et cible. Le nombre d’élément est à peu près de 400000.

### V.4.2 Conditions opératoires et conditions aux limites

Afin de réaliser ces simulations, nous avons choisi de quadriller la gamme des conditions opératoires de débit d’air et de températures étudiés (Tableau V.13). La pression de fonctionnement est fixée à 1.5 bar.

Débit Air (L.min <sup>-1</sup> )	0.28	0.52	1.02	1.02	3.02
Température (°C)	200	200	200	400	400
Reynolds	3-102	6-189	11-370	9-293	26-866

Tableau V.13: Conditions opératoires des simulations hydrodynamiques

Dans la partie hydrodynamique, nous avons vérifié que l’écoulement de l’air est laminaire tout au long du réacteur quelles que soient les conditions opératoires et les valeurs du nombre de Reynolds correspondant aux conditions opératoires des simulations sont résumées dans le tableau V.13. Concernant la température, nous avons supposé que l’écoulement est isotherme, se basant sur le faible écart mesuré entre la température de l’enceinte métallique du réacteur et la température du gaz à la sortie du réacteur (chapitre III).

Les conditions aux limites imposées sont le débit massique de l’air avec un profil parabolique de vitesse U (Eq V. 28) à l’entrée du réacteur, un écart relatif en pression de zéro et une symétrie sur les deux faces du quart du réacteur.

$$U / U_{\max} = [1 - (r/R)^2] \quad \text{Eq V. 28}$$

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2} \quad \text{Eq V.29}$$

$$U_{\max} = 2U_{\text{moy}} \quad \text{Eq V. 30}$$

$$U_{\text{moy}} = Q_{\text{mass}} / \rho \pi R^2 \quad \text{Eq V.31}$$

$\rho$  Masse volumique de l’air calculée à la température de simulation.

R Rayon entrée réacteur.

$U_{\text{moy}}$	Vitesse moyenne à l'entrée du réacteur.
$U_{\text{max}}$	Vitesse maximale.
$r$	Rayon.
$x,y$	Coordonnées cartésiennes.
$Q_{\text{mass}}$	Débit massique de l'air.

Les propriétés physiques du fluide newtonien choisies sont celles de l'air. La masse volumique de l'air  $\rho$  et la viscosité sont recalculées à chaque température suivant la loi des gaz parfait et la relation de Sutherland citée précédemment.

### ***V.4.3 Résultats des simulations hydrodynamiques***

Les résultats des simulations obtenus sont des résultats qualitatifs qui nous permettent de visualiser l'écoulement du gaz tout au long du réacteur et d'identifier d'éventuels problèmes d'écoulement. En effet, une première série de simulations a permis d'identifier une mauvaise distribution du fluide dans un premier système (Figure **V.16**) ce qui nous a permis d'apporter des améliorations dans la chambre de distribution du gaz (Chapitre **III**).

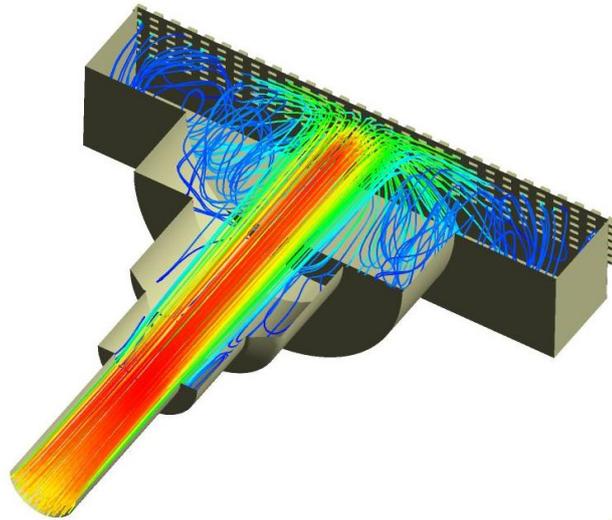
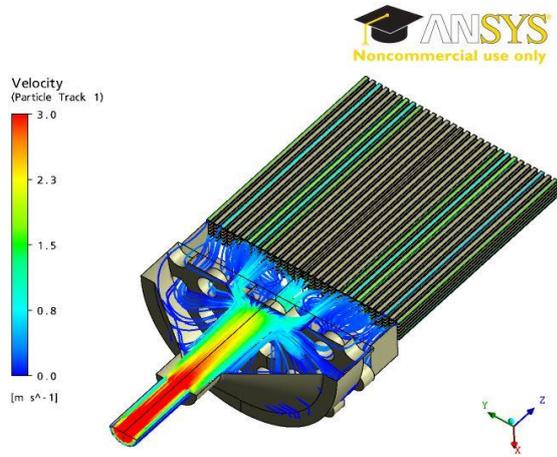


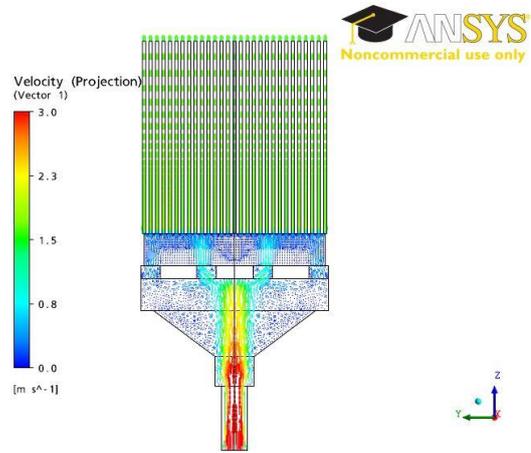
Figure **V.16**: Distribution du fluide dans un premier système expérimental

Des exemples des résultats des simulations effectuées, sont présentés sur la figure **V.17**. Ces figures représentent les vecteurs vitesse pour une condition opératoire, en l'occurrence  $1.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , suivant différents plans du réacteur (Figure **V.17.b** et **V.17.c**) ainsi que dans les microcanaux (Figure

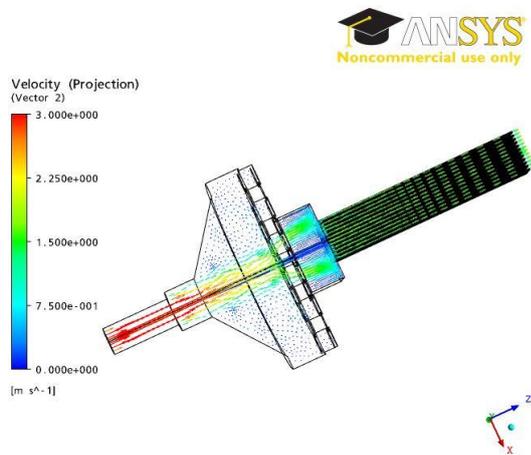
V.17.d). Les figures V.17.b et V.17.c représentent respectivement les vecteurs vitesse sur le plan horizontal et vertical au centre du réacteur.



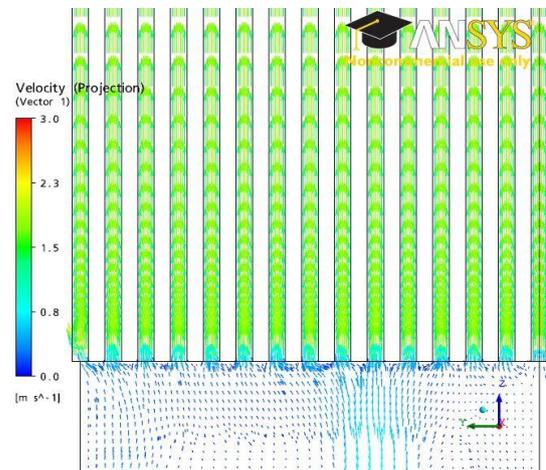
(a)



(b)

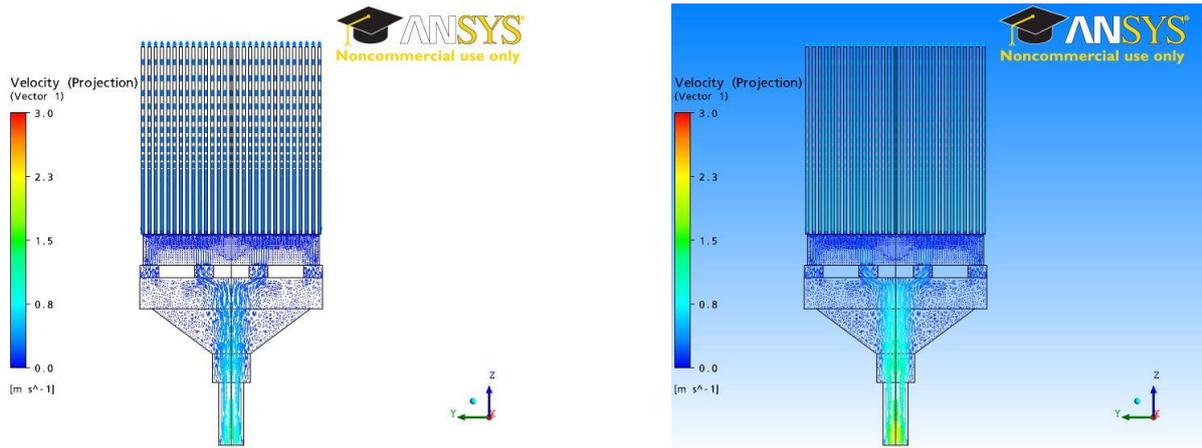


(c)



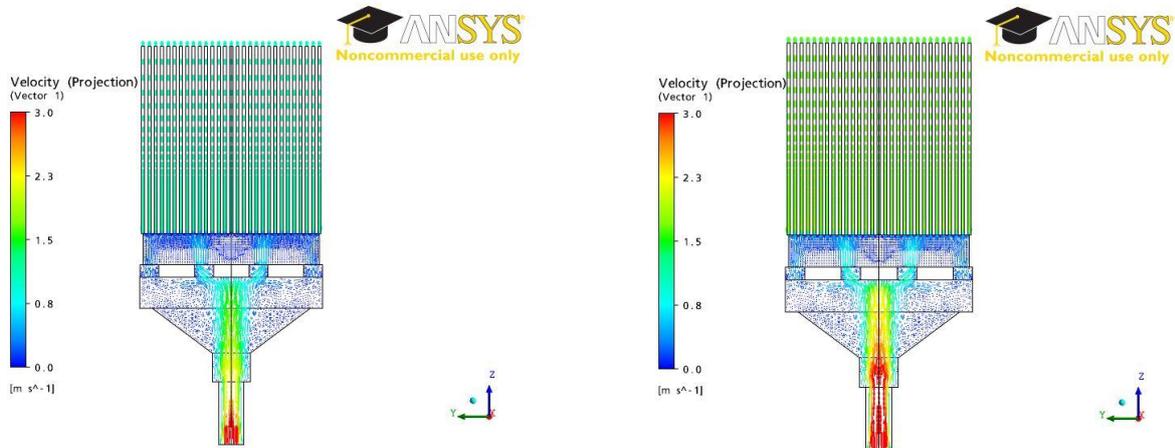
(d)

Figure V.17: Vecteurs vitesses à différents plans du microréacteur  
(Débit d'air 1.02 L.min<sup>-1</sup> Température 400°C)



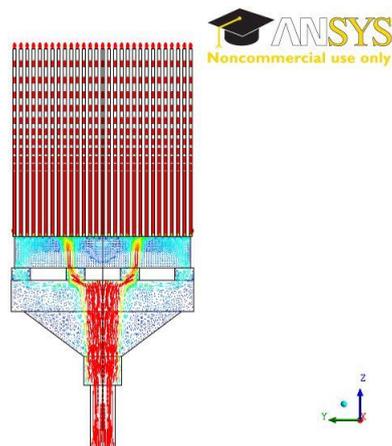
a) Débit d'air 0.28 L.min<sup>-1</sup>, Température 200°C

b) Débit d'air 0.52 L.min<sup>-1</sup>, Température 200°C



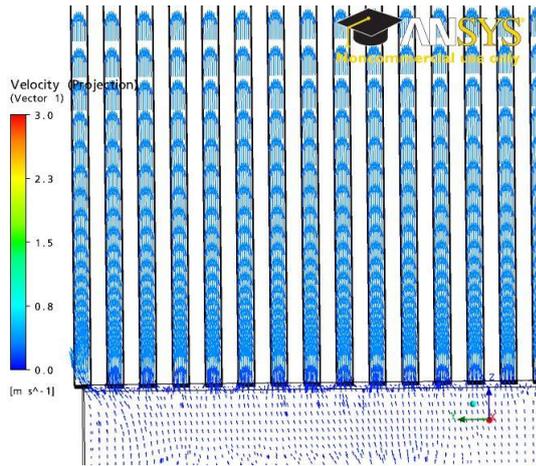
c) Débit d'air 1.02 L.min<sup>-1</sup>, Température 200°C

d) Débit d'air 1.02 L.min<sup>-1</sup>, Température 400°C

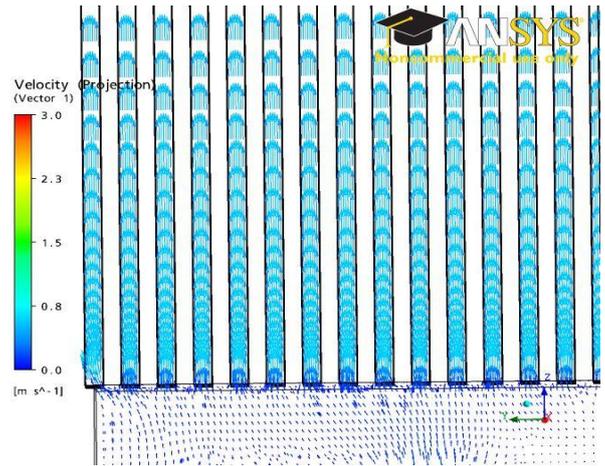


e) Débit d'air 3.02 L.min<sup>-1</sup>, Température 400°C

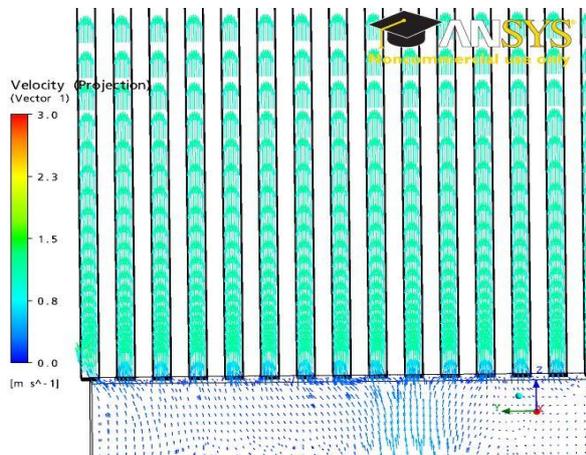
Figure V.18: Comparaison des vecteurs vitesses sur le plan horizontal au centre du réacteur à différentes conditions opératoires



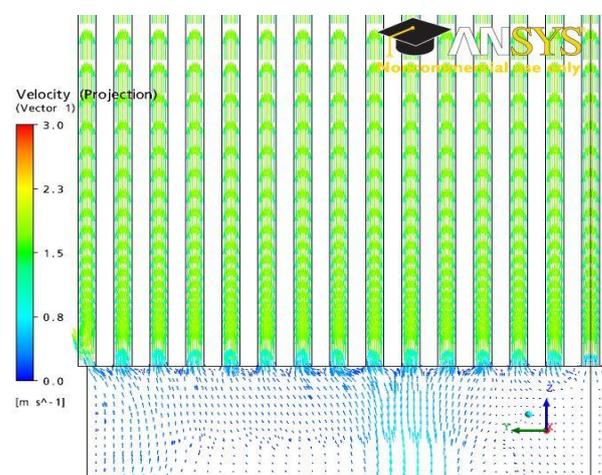
a) Débit d'air 0.28 L.min<sup>-1</sup>, Température 200°C



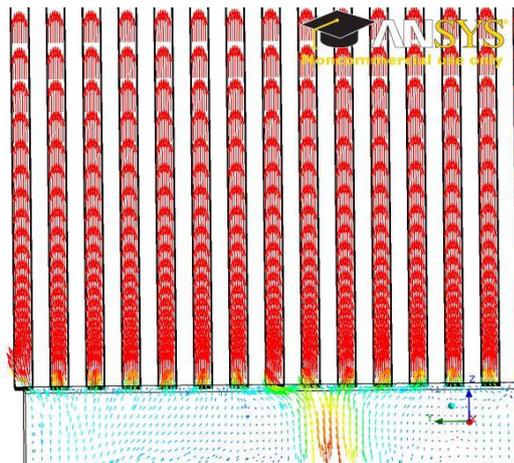
b) Débit d'air 0.52 L.min<sup>-1</sup>, Température 200°C



c) Débit d'air 1.02 L.min<sup>-1</sup>, Température 200°C



d) Débit d'air 1.02 L.min<sup>-1</sup>, Température 400°C



e) Débit d'air 3.02 L.min<sup>-1</sup> Température 400°C

Figure V.19: Comparaison des vecteurs vitesse sur le plan horizontal à mi-hauteur des microcanaux à différentes conditions opératoires

Les simulations effectuées nous ont permis d'obtenir les valeurs des vitesses locales et moyennes dans tout le réacteur. Les figures **V.18** et **V.19** permettent de montrer qu'il y a peu de différences entre les cas simulés, que l'écoulement se fait de façon assez uniforme et que le régime laminaire s'établit rapidement dans les microcanaux. Les valeurs des vitesses varient évidemment fortement en fonction du débit de l'air et de la température.

Il nous a semblé inutile de comparer toutes les images des simulations effectuées, nous avons donc choisi le plan horizontal au centre du réacteur ainsi que celui à mi hauteur des microcanaux. L'ensemble des résultats de simulation est présenté en annexes **I**.

Un exemple de comparaison entre les vitesses moyennes dans les microcanaux à  $0.28 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $200^\circ\text{C}$ , est représenté sur la figure **V.20** où on observe que les vitesses moyennes varient de 0.14 % et ce malgré le décrochage de quelques points. Ce décrochage observé résulte du fait que les simulations sont réalisées sur le quart du réacteur et que le nombre des microcanaux soit impair, aussi, les six canaux au centre des plaques sont coupés en deux.

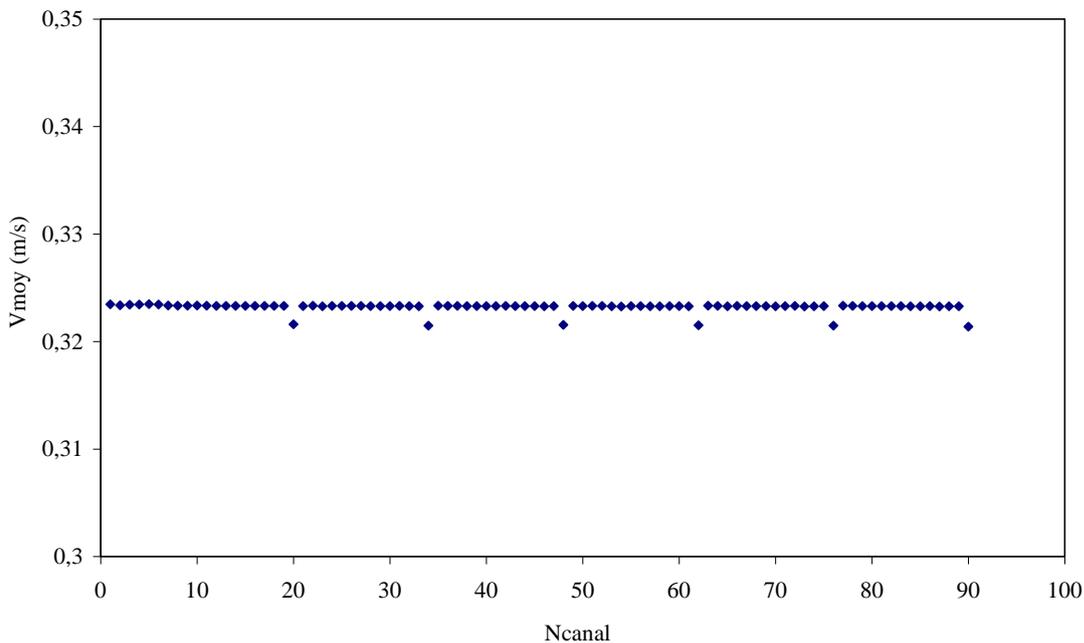


Figure **V.20**: Vitesses moyennes dans le quart des microcanaux à  $0.28 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $200^\circ\text{C}$

## ***V.5 Transfert de matière dans les microréacteurs***

### ***V.5.1 Introduction***

Dans le but de modéliser les réactions d'oxydation catalytique des COV dans les microréacteurs étudiés et d'augmenter leurs performances, il est important de déterminer les phénomènes qui contrôlent ces réactions à savoir; réaction chimique ou transfert de matière externe et/ou interne. Ainsi les limitations par le transfert de matière dans les expériences mises en œuvre au cours de ces travaux sont étudiées en fonction des conditions opératoires.

Walter et coll. (2005) ont étudié les limitations de transfert de matière en réacteurs microstructurés dont le catalyseur est déposé sur les parois. Ils ont effectué une comparaison entre le transfert de matière en réacteurs à lit fixe, conventionnellement utilisés, et le transfert de matière en réacteurs microstructurés et ont mis en évidence la différence fondamentale entre les deux technologies de réacteurs vis-à-vis du phénomène de transfert de matière externe.

En effet, dans les réacteurs à lit fixe, les particules du catalyseur sont entourées par la phase réactive fluide et le modèle du double film décrit le phénomène de transfert de matière externe du fluide à la surface du grain catalytique. Le modèle du double film suppose que la phase fluide est parfaitement mélangée et homogène et que la totalité de la résistance au transfert est localisée dans le film entourant la particule ou le grain catalytique. Dans le film, les molécules sont transportées par diffusion moléculaire et l'épaisseur du film constitue un paramètre important du modèle qui dépend principalement de la vitesse et du régime d'écoulement du fluide. En réacteurs à lit fixe, le transport des molécules réactives est amélioré par l'écoulement du fluide au travers du lit et entre les particules de catalyseur.

Dans les réacteurs microstructurés, l'écoulement dans les canaux est généralement laminaire et les molécules réactives sont transportées, de la phase fluide à la surface du catalyseur, normalement à la direction de l'écoulement. Le transfert externe de matière se fait donc par diffusion moléculaire induite par le gradient de concentration. Le catalyseur dans les réacteurs microstructurés est généralement déposé sur les parois des canaux, les molécules qui se trouvent donc au centre des canaux ont la plus grande distance à parcourir pour atteindre la surface catalytique. Ces molécules possèdent également la vitesse d'écoulement la plus élevée et donc le temps de séjour le plus court. Il n'est donc pas raisonnable de considérer que la phase fluide est parfaitement mélangée et d'appliquer le modèle du double film dans les réacteurs microstructurés contrairement aux réacteurs à lits fixes.

En ce qui concerne le transfert de matière interne, il dépend du coefficient de diffusion effective dans les pores ainsi le transfert de matière interne dans les couches catalytiques en réacteurs microstructurés est généralement similaire au transfert interne dans une particule catalytique en lit fixe.

Dans ce qui suit, une étude de limitations par le transfert de matière est ainsi présentée.

### V.5.2 Limitation par le transfert de matière interne

Les microréacteurs que nous avons étudiés présentent la particularité de posséder une surface lisse non poreuse. La méthode de gravure réactive sèche par plasma (DRIE) couplée à la méthode de dépôt du catalyseur a donné une surface catalytique de platine lisse de faible rugosité  $\varepsilon$  (quelques nanomètres), la rugosité relative  $\varepsilon/D_H$  est également très faible (tableau V.14). La rugosité a été mesurée après le dépôt du platine (chapitre III).

	<i>R500</i>	<i>R200</i>	<i>R100</i>
Diamètre hydraulique $D_H$ ( $\mu\text{m}$ )	286	133.3	66.7
Rugosité $\varepsilon$ (nm)	5	12	6
$\varepsilon/D_H$	$1.7 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$

Tableau V.14: Rugosité relative des microréacteurs R500, R200 et R100

Ceci nous permet dans notre cas d'étude de négliger les limitations par le transfert de matière interne et de nous concentrer sur les limitations par le transfert de matière externe qui pourrait avoir beaucoup plus d'influence.

### V.5.3 Limitation par le transfert de matière externe

Dans les réacteurs à lit fixe les limitations par le transfert de matière sont généralement dues au transfert interne car le coefficient de diffusion effectif  $y$  est faible alors que le transfert externe est amélioré par la turbulence de l'écoulement. Dans les microcanaux, la situation est différente, le transfert de matière externe dépend uniquement de la diffusion moléculaire en raison du régime laminaire. De plus, la distance maximale que doit parcourir la molécule du réactif du centre du canal à la surface du catalyseur est beaucoup plus grande que l'épaisseur de la couche catalytique. Par conséquent le transfert de matière externe en microcanal prend une grande importance et ceci est d'autant plus vrai pour les réactions d'oxydation catalytique des composés organiques volatils qui sont généralement connues pour se dérouler en régime diffusionnel (limitation par le transfert de matière).

### V.5.3.1 Méthodes expérimentales pour tester les limitations par le transfert de matière externe en microréacteurs

L'impossibilité d'utiliser le modèle du double film en microréacteurs appelle à de nouvelles méthodes expérimentales pour étudier le transfert de matière et exclure ou confirmer les limitations par la diffusion externe. Walter et coll. (2005), ont testé quelques méthodes expérimentales pour étudier le transfert de matière en microréacteurs en faisant varier certains paramètres:

- température
- diamètre des microcanaux
- pression totale
- présence de gaz inerte

La variation de la température et celle du diamètre des microcanaux font partie des expériences mises en œuvre au cours de ces travaux. Nous allons donc vérifier, dans ce qui suit, si ces deux méthodes permettent dans notre cas d'évaluer les éventuelles limitations par le transfert de matière externe.

#### • *Variation de la température*

La variation de la température est la méthode généralement appliquée en réacteur catalytique à lit fixe pour étudier le transfert de matière interne et externe, où l'influence de la température sur la diffusion moléculaire et sur la réaction chimique est évaluée. Pour les réactions contrôlées par le transfert de matière externe, la pente dans le diagramme d'Arrhenius est faible ( $\ln(k_R) = f(1/T)$ ) où  $k_R$  est la constante de vitesse de la réaction (Walter et coll. 2005).

Tronconi et Beretta (1999), ont déterminé l'influence de la température sur l'oxydation du NO dans deux réacteurs monolithiques différents. Dans les deux réacteurs monolithiques avec différents catalyseurs, les pentes d'Arrhenius correspondent à la pente d'une fonction proportionnelle à  $T^{0.75}$  indiquant une limitation par le transfert de matière dans les réacteurs monolithiques étudiés (Eq V.32). En effet, la constante de vitesse effective  $k_{eff}$  dépend linéairement du coefficient de diffusion moléculaire  $D_M$  et de la densité molaire  $\rho_n$  à cause de l'expansion volumique due à l'augmentation de température.

$$k_{eff} \approx D_M \rho_n \approx T^{1.75} T^{-1} = T^{0.75} \quad \text{Eq V.32}$$

Cette méthode de variation de la température est simple à appliquer mais il n'est pas toujours facile de déterminer la transition entre le régime chimique et le régime limité par le transfert interne ou externe sur le diagramme d'Arrhenius (Walter et coll. 2005). Mais elle est souvent utilisée pour déterminer la température minimale, pour laquelle le régime serait limité uniquement par le transfert de matière externe afin de mesurer de façon correcte le coefficient de transfert de matière externe en réacteur monolithique (Uberoi et Pereira 1996).

Dans notre cas, ne connaissant pas la cinétique chimique des réactions d'oxydation des COV qui nous permettrait de calculer les pentes d'Arrhenius, il est difficile d'utiliser cette méthode pour étudier les limitations par le transfert de matière externe.

- ***Variation du diamètre des microcanaux***

Une autre méthode expérimentale, pour étudier les limitations par le transfert de matière, consiste à réduire la taille des microcanaux afin d'améliorer le transfert de matière sans affecter la cinétique chimique et de comparer les conversions dans les mêmes conditions expérimentales. La vitesse d'une réaction contrôlée par le transfert de matière externe va donc augmenter et par conséquent les conversions chimiques, alors que les conversions contrôlées par la réaction chimique restent inchangées.

Une des difficultés de cette méthode est la capacité à assurer les mêmes conditions expérimentales. En effet, la variation de la taille des canaux n'influence pas la cinétique chimique, ni les conditions opératoires telles que la pression, la température ou la concentration, ni les propriétés chimiques et physiques, cependant le temps de séjour modifié  $\tau_{\text{mod}}$  est affecté. Ce temps de séjour modifié  $\tau_{\text{mod}}$  qui représente l'inverse du rapport du débit molaire du réactif (COV) sur la masse du catalyseur (**Eq V.33**), traduit la quantité de catalyseur offerte au réactif.

Pour étudier les limitations par le transfert de matière externe, il faut donc s'assurer de maintenir le temps de séjour hydrodynamique ainsi que le temps de séjour modifié constants. Plusieurs exemples d'expériences en réacteurs microstructurés se trouvent dans la littérature, les auteurs comparent en général les résultats entre des microcanaux de différents diamètres hydrauliques mais sans tenir compte de ce temps de séjour modifié. Ainsi, Fichtner et coll. (2001) ont étudié l'oxydation partielle du méthane, dans deux réacteurs microstructurés de différents diamètres hydrauliques et aucune influence du diamètre hydraulique n'a été observée sur les conversions. Cependant les conversions ont été comparées à un même temps de séjour hydrodynamique mais différents temps de séjour modifiés. Un second exemple cité par Walter et coll. (2005), est l'oxydation du 1-butane en anhydride maléique. Les conversions mesurées étaient plus élevées dans les microcanaux de plus petites dimensions. Dans ces expériences, le temps de

séjour hydrodynamique, la longueur des microcanaux ainsi que la surface totale des parois ont été maintenus constants, mais la section de passage totale diminue avec le diamètre des microcanaux. Il est donc normal, d'obtenir une conversion élevée pour les plus petits canaux à cause du plus faible débit de réactif offert au catalyseur déposé sur les parois. Il est donc nécessaire de prendre avec précautions les conditions dans lesquelles les conversions chimiques peuvent être comparées pour étudier des limitations par le transfert de matière. Nous allons d'ailleurs établir la relation entre le temps de séjour hydrodynamique et le temps de séjour modifié et vérifier la possibilité de comparer les conversions chimiques à des temps de séjours identiques (hydrodynamiques et modifiés).

Pour un canal de section rectangulaire, le temps de séjour modifié ( $\tau_{\text{mod}} \left[ \frac{\text{kg}\cdot\text{s}}{\text{mol}} \right]$ ) est donné par l'Eq V.33 :

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{\text{masse}_{\text{cata}}}{\text{débit}_{\text{mol}}} = \frac{(N_{\text{canaux}} 2(h+l)L\delta_{\text{cata}})\rho_{\text{cata}}}{(N_{\text{canaux}} \times h \times l) \left( \frac{P}{(RT)x_i} \right) u} \quad \text{Eq V.33}$$

Avec

- $\rho_{\text{cata}}$  masse volumique du catalyseur (Platine)
- $\delta_{\text{cata}}$  épaisseur du catalyseur
- $x_i$  fraction molaire du réactif limitant (COV)
- $u$  vitesse moyenne d'écoulement
- $P$  pression totale dans le microréacteur
- $R$  constante des gaz parfaits
- $T$  température dans le microréacteur

En utilisant les Eq V.33, V.34, V.35 et V.36, on établit entre le temps de séjour modifié  $\tau_{\text{mod}}$  et le temps de séjour hydrodynamique moyen  $\tau$  la relation de l'Eq V.37.

$$u = \frac{Q_{\text{tot}}}{N_{\text{canaux}}(h \times l)} \quad \text{Eq V.34}$$

En faisant l'hypothèse que le débit total se distribue de façon égale entre les microcanaux :

$$Q_{\text{tot}} = \frac{FRT}{P} \quad \text{Eq V.35}$$

$$\tau = \frac{V_{canaux}}{Q_{tot}} = \frac{N_{canaux} h \times l \times L}{Q_{tot}} \quad \text{Eq V.36}$$

$$\tau_{mod} = \frac{2(h+l)\delta_{cata}\rho_{cata}}{h \times l (P/RT)x_i} \tau \quad \text{Eq V.37}$$

Dans notre étude, nous avons représenté la concentration du réactif en fraction volumique (ppmV) et donc molaire ( $x_i$ ) car les réactifs se trouvent à l'état gazeux. Dans les mêmes conditions opératoires (température et pression) et suivant l'hypothèse que l'épaisseur du platine est identique dans tous les microcanaux, on obtient les **Eq V.38** et **V.39** qui nous permettent de comparer les performances chimiques des différents microréacteurs à un même temps de séjour modifié.

Alors, pour des conditions opératoires identiques, on a :

$$\frac{\tau_{mod R500}}{\tau_{mod R200}} = \frac{(h_{R500} + l_{R500})}{h_{R500} \times l_{R500}} \cdot \frac{h_{R200} \times l_{R200}}{(h_{R200} + l_{R200})} \cdot \frac{x_{R200}}{x_{R500}} \cdot \frac{\tau_{R500}}{\tau_{R200}} \quad \text{Eq V.38}$$

Pour une même concentration et des temps de séjour modifiés égaux, le rapport des temps de séjour hydrodynamiques devient :

$$\frac{\tau_{R200}}{\tau_{R500}} = \frac{(S/V)_{R500}}{(S/V)_{R200}} \quad \text{Eq V.39}$$

Dans le but de retrouver les mêmes conditions de temps de séjour hydrodynamique  $\tau$ , les équations **Eq V.36** et **Eq V.40** permettent de calculer les rapports des débits volumiques totaux  $Q_{tot}$  nécessaires entre les différents microréacteurs.

$$\frac{Q_{tot R200}}{Q_{tot R500}} = \frac{\tau_{R500}}{\tau_{R200}} \cdot \frac{V_{canaux R200}}{V_{canaux R500}} \quad \text{Eq V.40}$$

Les rapports S/V des microcanaux et les volumes des microcanaux des trois microréacteurs sont rappelés dans le tableau **V.15**. Le tableau **V.16** présente les rapports des temps de séjour hydrodynamiques pour un temps de séjour modifié identique et une même concentration.

		<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
S/V	(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	14000	30000	60000
V <sub>canaux</sub>	(mm <sup>3</sup> )	900	460.8	195

Tableau V.15: Volumes réactionnels des différents microréacteurs

$\tau_{R200} / \tau_{R500}$	$\tau_{R100} / \tau_{R500}$	$\tau_{R100} / \tau_{R200}$
0.467	0.233	0.5

Tableau V.16: Rapports des temps de séjour hydrodynamiques entre les différents microréacteurs pour un temps de séjour modifié identique et une même concentration

D'après le tableau V.16, il est impossible d'obtenir des temps de séjour hydrodynamiques et modifiés identiques dans les microréacteurs aux mêmes conditions opératoires.

Lorsqu'on considère uniquement le critère de temps de séjour modifié et les résultats de l'acétone, les expériences dont nous disposons ne permettent pas d'avoir strictement les mêmes temps de séjour modifiés mais elles permettent de s'en approcher. Les temps de séjour hydrodynamiques restent cependant 2 à 5 fois plus faibles dans le R200 et R100 par rapport au R500 respectivement (tableaux V.17 et V.18).

Les figures V.21 et V.22 illustrent justement la comparaison des conversions chimiques de l'acétone entre les trois microréacteurs à 0.52 et 1.02 NL/min dont les temps de séjours sont résumés dans les tableaux V.17 et V.18. On y observe clairement que les conversions sont plus faibles dans le R100 par rapport aux deux autres microréacteurs, ce qui est sûrement dû à un temps de séjour hydrodynamique beaucoup plus faible que celui observé dans les réacteurs R500 et R200. Les conversions dans ces deux derniers sont légèrement à l'avantage du microréacteur R200 avec un temps de séjour hydrodynamique deux fois plus faible et un temps de séjour modifié supérieur de 10 %. Ces résultats peuvent nous indiquer de plus fortes limitations par le transfert de matière externe pour la réaction d'oxydation de l'acétone dans le R500 par rapport au R200 mais ne donnent pas d'indications sur l'existence ou non de limitations par le transfert de matière externe dans le R200 ou dans le R100.

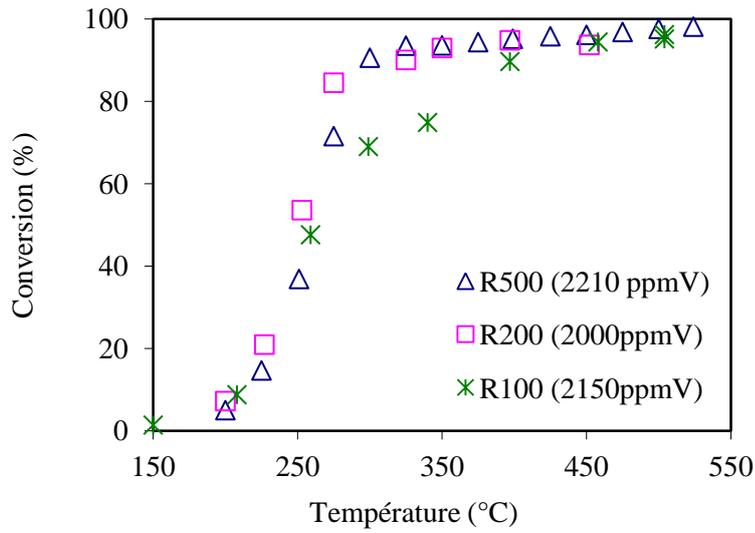


Figure V.21: Comparaison des conversions chimiques de l'acétone entre les trois microréacteurs à 0.52 NL/min

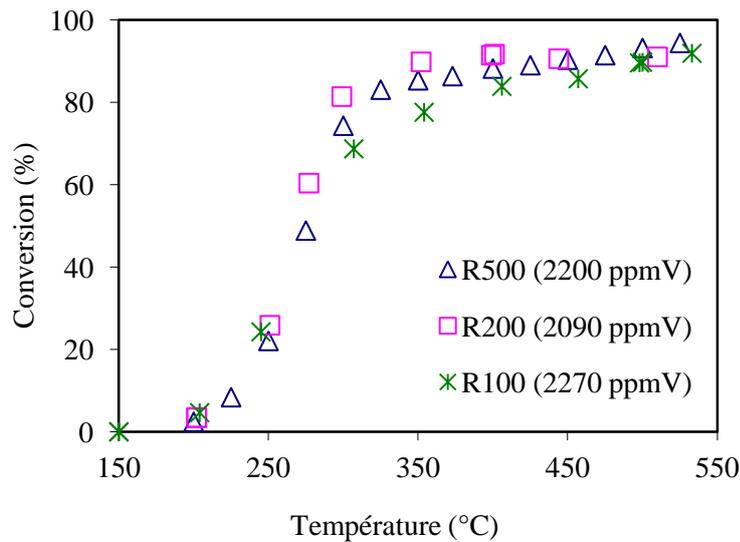


Figure V.22: Comparaison des conversions chimiques de l'acétone entre les trois microréacteurs à 1.02 NL/min

Comparaison	$GHSV (h^{-1})$	$C_{Acétone} (ppmV)$	$\tau \cdot 10^3 (s)$	$\tau_{mod} (kg \cdot s/mol)$
R500	68000	2200	53	23.5
R200	133000	2090	27.1	27.1
R100	314900	2270	11.5	21.1

Tableau V.17: Temps de séjour dans les différents microréacteurs à 1.02 NL/min

Comparaison	GHSV ( $h^{-1}$ )	$C_{Acétone}$ (ppmV)	$\tau \cdot 10^3$ (s)	$\tau_{mod} \cdot (kg \cdot s/mol)$
R500	35000	2210	104	45.8
R200	67700	2000	53.2	55.6
R100	160000	2150	22.5	43.7

Tableau V.18: Temps de séjour dans les différents microréacteurs à 0.52 NL/min

Suivant les résultats obtenus lors de ces travaux, la variation du diamètre des microcanaux n'est donc pas une méthode qui nous permet d'évaluer convenablement les limitations par le transfert de matière externe. Ceci nous conduit à envisager l'évaluation du transfert de matière externe.

### V.5.3.2 Evaluation du transfert de matière externe

L'évaluation du transfert de matière externe peut être effectuée par une estimation du coefficient de transfert de matière  $k_{tr}$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) qui est déterminé à partir du nombre de Sherwood  $Sh$  par la relation suivante :

$$Sh = \frac{k_{tr} \cdot L_c}{D_{mol}} \quad \text{Eq V.41}$$

Le nombre de Sherwood est un nombre adimensionnel relié au nombre de Reynolds ( $Re$ ) et au nombre de Schmidt ( $Sc$ ) par des corrélations empiriques. Van Male et coll. (2004) ont étudié le transfert de matière en microcanal carré et ont proposé la corrélation empirique suivante:

$$Sh = 2.43 \left( 1 + \left( \frac{Gz_m}{132} \right)^{0.835} \right) \quad \text{Eq V.42}$$

Où  $Gz_m$  représente le nombre de Graetz de transfert de matière défini par:

$$Gz_m = Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{z} \quad \text{Eq V.43}$$

Avec

$d$  : coté du carré et  $z$  : coordonnée axiale le long du microcanal.

Dans notre cas où les microcanaux sont rectangulaires, le coté du carré est remplacé par le diamètre hydraulique  $D_H$ . Pour rappel les diamètres hydrauliques des microréacteurs R500, R200/R4 et R100 valent respectivement 286, 133.3 et 66.7  $\mu m$  et la longueur des microcanaux est de 30 mm. Par la suite, les

nombre de Sherwood des molécules étudiées sont calculés à toutes les conditions opératoires en fonction des positions axiales suivantes ( $z = 0.001, 0.01, 0.1, 1, 10, 20$  et  $30$  mm).

L'évolution du nombre de Sherwood le long du microcanal, des molécules étudiées, dans le R500 à 0.28 et 3.02 NL/min sont illustrées respectivement sur les figures V.23 et V.24.  $Sh$  diminue le long du microcanal pour tendre très rapidement vers la valeur asymptotique de 2.43. Les nombres de Sherwood sont plus élevés pour le toluène, la méthyléthylcétone et puis l'acétone à toutes les conditions opératoires et dans les trois microréacteurs. Ils diminuent également du R500 au R100 pour les trois molécules dans toutes les conditions opératoires étudiées (Figure V.25).

Les coefficients de transfert de matière  $k_{tr}$  sont calculés à partir des nombres de Sherwood obtenus à la sortie des microcanaux ( $z=30$ mm) pour ne pas surévaluer le transfert, il s'agit en effet des valeurs du nombre de Sherwood les plus faibles. Les évolutions des coefficients de transfert de matière externe des COV en fonction des conditions opératoires (température et débit) dans les différents microréacteurs sont illustrées sur les figures V.26 et V.27.

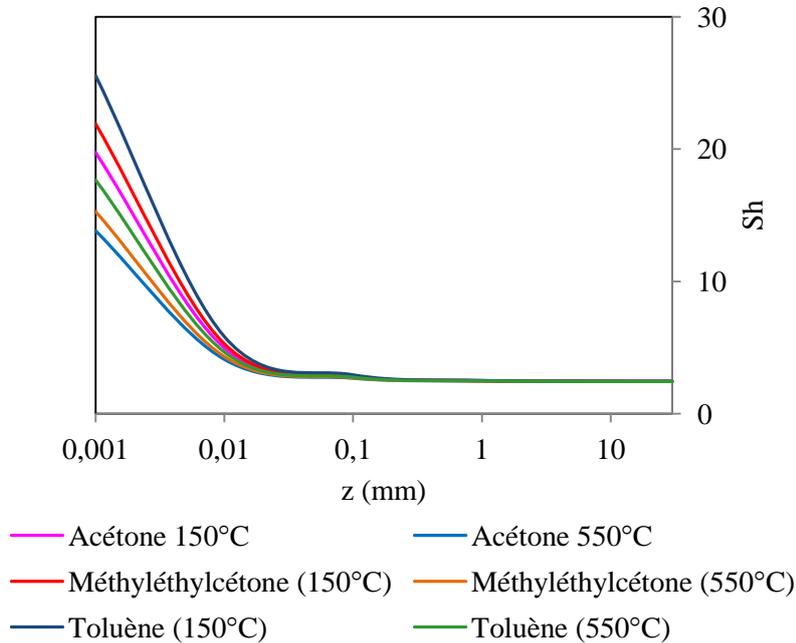


Figure V.23: Evolution du nombre de  $Sh$  des trois molécules le long du microcanal dans le R500 aux conditions de températures extrêmes à 0.28 NL/min

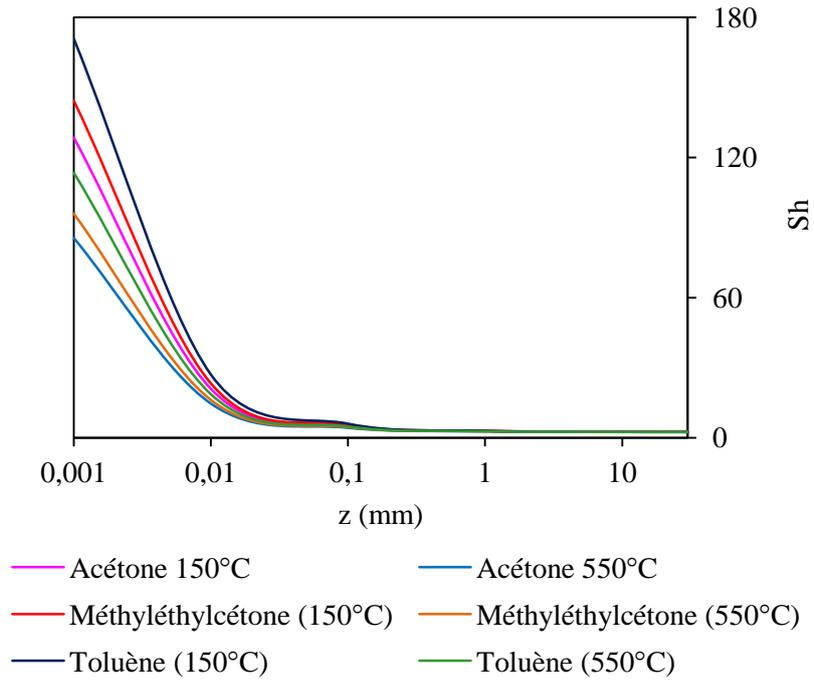


Figure V.24: Evolution du nombre de  $Sh$  des trois molécules le long du microcanal dans le R500 aux conditions de températures extrêmes à 3.02 NL/min

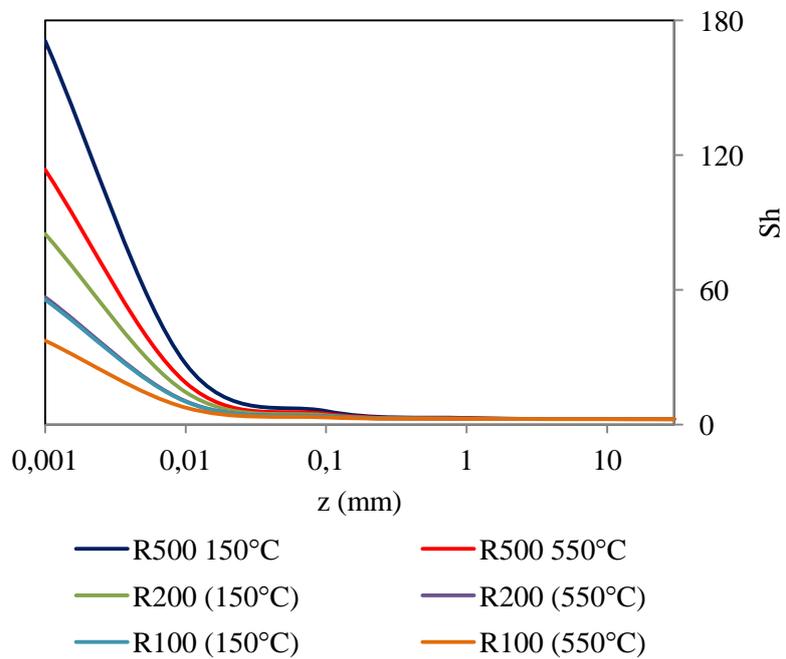


Figure V.25: Evolution du nombre de  $Sh$  du toluène le long du microcanal dans le R500, R200 et R100 aux conditions de températures extrêmes à 3.02 NL/min

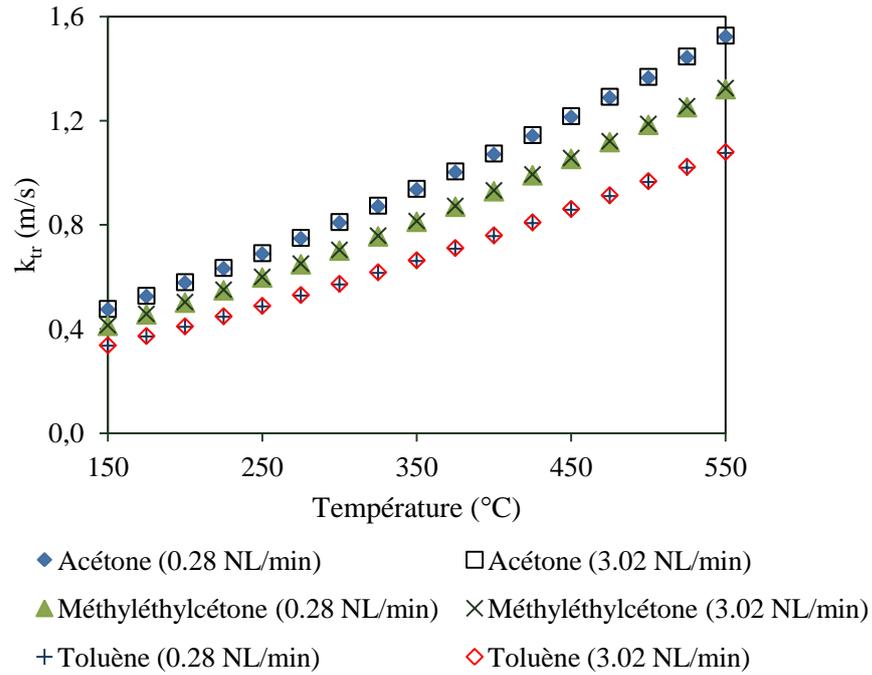


Figure V.26: Evolution du coefficient de transfert ( $k_{tr}$ ) des trois COV dans le R200 en fonction de la température à 0.28 et 3.02 NL.min<sup>-1</sup>

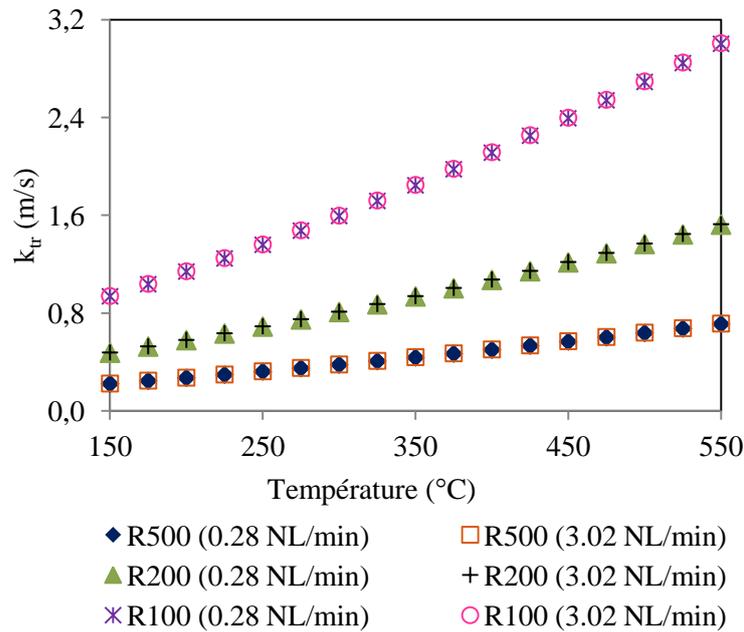


Figure V.27: Evolution du coefficient de transfert ( $k_{tr}$ ) de l'acétone dans les trois microréacteurs en fonction de la température à 0.28 et 3.02 NL.min<sup>-1</sup>

Les figures V.26 et V.27 représentent respectivement les valeurs  $k_{tr}$  des trois COV dans le R200 et les valeurs des  $k_{tr}$  de l'acétone dans les différents microréacteurs. Les allures des courbes des autres molécules dans les autres microréacteurs sont similaires à celles que nous avons présentées ici. Nous

observons sur ces figures que les  $k_{tr}$  ne varient pas en fonction du débit du gaz mais qu'ils augmentent sensiblement avec la température pour les trois COV dans tous les microréacteurs.

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
Acétone	0.22	0.48	0.94
Méthyléthylcétone	0.19	0.41	0.81
Toluène	0.16	0.34	0.66

Tableau V.19: Coefficient de transfert de matière externe  $k_{tr}(m \cdot s^{-1})$  des trois molécules à 150°C

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
Acétone	0.71	1.53	3
Méthyléthylcétone	0.62	1.32	2.60
Toluène	0.51	1.08	2.12

Tableau V.20: Coefficient de transfert de matière externe  $k_{tr}(m \cdot s^{-1})$  des trois molécules à 550°C

Contrairement au nombre de Sherwood, les coefficients de transfert de matière externe de l'acétone sont plus élevés que ceux de la méthyléthylcétone qui sont à leur tour plus élevés que ceux du toluène dans toutes les conditions opératoires quel que soit le microréacteur (Tableau V.19 et V.20). Ceci est dû au fait que les nombres de  $Sh$  soient très peu variables à la sortie des microcanaux et que les coefficients de diffusion moléculaire de l'acétone sont plus élevés que ceux des deux autres molécules. Nous constatons également que les coefficients de transfert de matière  $k_{tr}$  augmentent du R500 au R100 dans toutes les conditions opératoires. Ceci implique que le transfert de matière externe est amélioré lorsque le diamètre hydraulique diminue, autrement dit lorsque que la distance maximale que doivent parcourir les molécules réactives diminue.

L'amélioration du transfert de matière externe dans les microréacteurs R200 et R100 par rapport au R500, n'exclue pas la présence d'une limitation par le transfert de matière dans ces microréacteurs.

### V.5.3.3 Limitation par le transfert de matière externe et discussion

D'après l'évaluation du transfert de matière externe qui a été présentée ici, il a été constaté que le coefficient de transfert de matière  $k_{tr}$  de l'acétone est plus élevé que celui de la méthyléthylcétone, à son tour plus élevé que le coefficient du toluène. Le coefficient de transfert de matière augmente également lorsque le diamètre hydraulique des microcanaux diminue ( $k_{tr}(R_{100}) > k_{tr}(R_{200}) > k_{tr}(R_{500})$ ). Malgré cela, il est difficile de tirer des conclusions afin de confirmer la présence ou l'absence de limitations par le transfert de matière externe lors des réactions mises en œuvre.

Il est important de rappeler que les résultats obtenus dans ces travaux ont montré un comportement très différent de la molécule du toluène par rapport aux autres molécules (cétones) (chapitre IV). En effet, la réaction d'oxydation du toluène est plus rapide pour les faibles concentrations que les réactions de l'acétone et de la méthyléthylcétone, alors que le transfert de matière externe du toluène est plus faible. Ceci permet de penser que la réaction d'oxydation du toluène serait plus limitée par le transfert de matière externe que les autres molécules sans que cela diminue les performances des microréacteurs à faibles concentrations. Cependant, ces performances diminuent sensiblement, dans le cas du toluène, aux concentrations les plus élevées et le microréacteur R100 illustre un blocage des conversions aux alentours de 63-68 % à différentes températures palier ( $T_{\text{palier}}$ ). Les conversions des molécules de l'acétone et de la méthyléthylcétone n'ont illustré aucun blocage, même dans le R100 qui a par ailleurs démontré de meilleures performances par rapport aux microréacteurs (R500 et R200) pour l'oxydation de l'acétone. Ceci nous invite à revenir sur les propriétés d'écoulement dans le microréacteur R100, qualifié d'écoulement glissant, et sur un éventuel impact de l'effet de raréfaction mais également sur le comportement de la molécule du toluène.

Les températures  $T_{\text{palier}}$  ainsi que les nombres de Knudsen qui y correspondent dans le microréacteur R100 sont résumés dans le tableau V.21, où nous pouvons constater que les  $Kn$  sont très proches de la limite de l'écoulement glissant à ces températures.

<i>GHSV</i> ( $h^{-1}$ )	<i>Concentration</i> ( <i>ppmV</i> )	$T_{\text{palier}}$ ( $^{\circ}C$ )	$Kn$
314900	263	225	$7.3 \times 10^{-3}$
160000	1273	300	$8.6 \times 10^{-3}$
314900	1254	<b>325</b>	$9.5 \times 10^{-3}$

Tableau V.21:  $T_p$  et nombre de  $Kn$  de la réaction d'oxydation du toluène dans le R100

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la raréfaction de l'écoulement dans l'écoulement glissant engendre, aux nombres de  $Kn$  relativement élevés, un déséquilibre thermodynamique pouvant entraîner un gradient de concentration près de la paroi catalytique avec des conséquences relativement importantes sur les conversions. Cet effet serait d'autant plus important aux  $Da$  importants autrement dit en présence de fortes limitations par le transfert de matière externe (Xu et Ju 2005).

La complexité des mécanismes de la réaction d'oxydation du toluène et la sensibilité de cette réaction par rapport aux conditions opératoires, à savoir que la réaction soit très rapide pour les faibles concentrations à relativement lente pour les fortes concentrations, ainsi que les GHSV très élevées dans ce microréacteur, pourraient augmenter les limitations par le transfert de matière ainsi que l'impact de cet effet de raréfaction sur les conversions du toluène.

Les réactions d'oxydation des molécules étudiées pourraient également se dérouler selon des mécanismes différents. Les réactions d'oxydation de l'acétone et de la méthyléthylcétone, qui possède la même fonction " cétone ", pourraient suivre le même mécanisme réactionnel et réagir dans la phase fluide avec l'oxygène chimisorbé (Eley-Rideal). Alors que la réaction d'oxydation de la molécule du toluène se déroulerait sur la surface catalytique suivant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood ou celui de Mars Van Krevelen, expliquant l'impact très important des concentrations de la molécule sur sa propre réaction. Et par conséquent, le déséquilibre thermodynamique près des parois, engendré par l'effet de raréfaction en écoulement glissant, aurait plus d'impact sur la molécule du toluène dont la réaction se déroulerait sur la paroi catalytique.

## ***V.6 Conclusion***

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques des écoulements des fluides et au transfert de matière dans les microréacteurs étudiés. Toutes les conditions opératoires ont été prises en considération sur l'ensemble de la gamme de température en raison de sa forte influence sur les propriétés des gaz et par conséquent sur les écoulements.

Dans un premier temps, il a été démontré que les écoulements des fluides sont laminaires dans toutes les conditions opératoires étudiées. Les valeurs du nombre de Reynolds dans les microcanaux varient de 2 à 38 entre les conditions extrêmes de fonctionnement et la longueur d'établissement du régime laminaire dans les microcanaux est relativement courte par rapport à la longueur de ces derniers, elle représente au plus 2 %. Ces valeurs du nombre de Reynolds sont très proches dans l'ensemble des microréacteurs étudiés (R500, R200/R4 et R100), la diminution des diamètres hydrauliques  $D_H$  des microcanaux est compensée, dans ce cas, par l'augmentation du nombre des canaux. Il a également été constaté que le nombre de Reynolds diminue avec la température en raison d'une augmentation plus importante de la viscosité cinématique que celle de la vitesse moyenne.

La continuité du milieu fluide dans les microréacteurs a également été étudiée. Les écoulements des effluents gazeux sont continus dans les microréacteurs R500, R200 / R4 quelle que soit la température. Concernant le R100, les valeurs du nombre de Knudsen, qui caractérise le taux de raréfaction du gaz, sont proches de la limite de l'écoulement dit « glissant » jusqu'à dépasser cette limite aux environs de 375 °C où l'écoulement devient clairement glissant dans ce microréacteur. L'effet de raréfaction ne peut plus être négligé, dans ce cas, car il engendre un déséquilibre thermodynamique qui apparaît en priorité près des frontières solides (Colin et Baldas 2004) et qui entraîne un gradient de vitesse, de température et de concentration près des parois catalytiques dans les réactions catalytiques en microréacteurs (Xu et Ju

2005). Ceci nécessite la prise en compte de certaines considérations dans le choix des conditions aux limites utilisées lors de la résolution des équations de Navier-Stokes par exemple.

Les pertes de charges dans les microréacteurs ont été évaluées dans les microcanaux par une corrélation empirique. Il a été constaté que ces pertes de charges calculées augmentaient non seulement avec le débit de gaz mais également avec la température dans tous les microcanaux. Les valeurs des pertes de charges dans les conditions extrêmes de fonctionnement [0.28 NL/min (150 °C) et 3.02 NL/min (550 °C)] sont résumées dans le tableau suivant, où nous visualisons la très forte augmentation des pertes de charges du R500 au R100 en particulier aux débits de gaz élevés. Cette forte augmentation des pertes de charges dans le microréacteur R100, peut faire varier la pression et donc les conditions d'écoulement avec d'éventuelles conséquences sur une réaction aussi sensible aux conditions opératoires que l'oxydation catalytique du toluène.

	<b>R500</b>	<b>R200</b>	<b>R100</b>
$\Delta p/L$ (hPa/m)	2-68	18-586	43-1386

Tableau V.22: Pertes de charges estimées dans les microcanaux

La distribution des temps de séjours dans les microréacteurs a été étudiée à partir de la détermination du nombre de Bodenstein. Les DTS dans les microréacteurs sont caractérisées par un écoulement piston à dispersion axiale malgré des nombres de Bodenstein très élevés dans les microcanaux à toutes les conditions opératoires. Ces nombres de Bodenstein élevés permettent de considérer que l'écoulement est piston dans chaque microcanal mais ce n'est pas forcément le cas sur la totalité du microréacteur.

Nous pouvons conclure que, dans le domaine d'étude de ces travaux, le coefficient de dispersion axiale varie selon la nature du COV, le microréacteur, la température et très fortement selon le débit du gaz. Ainsi, malgré une forte sensibilité du nombre de Bodenstein aux changements des conditions opératoires, ses valeurs sont toujours supérieures à 100 dans les microcanaux. Il est à noter que  $Bo$  varie peu suivant la nature du COV mais est clairement plus élevé dans le R100 > R200 > R500.

Une simulation hydrodynamique a été effectuée dans le R500 sous Ansys-CFX (5.6) qui a résolu les équations de Naviers-Stokes avec des conditions aux limites d'adhérence aux parois (écoulement continu). Cette simulation a permis de mettre en évidence une mauvaise distribution du gaz à l'entrée du microréacteur, dans un premier système expérimental, ce qui a permis d'apporter les modifications technologiques nécessaires par l'ajout d'un diffuseur (grille). Une comparaison des simulations a été réalisée entre les vecteurs vitesse suivant différents plans du réacteur dans certaines conditions

opératoires. Elle a permis de mettre en évidence l'uniformité des écoulements et l'établissement rapide du régime laminaire dans les microcanaux.

Afin de déterminer les phénomènes qui régissent les réactions mises en œuvre dans les microréacteurs étudiés au cours de ces travaux, une étude des limitations par le transfert de matière lors des réactions d'oxydations des trois COV étudiés (acétone, méthyléthylcétone et toluène) a été effectuée et présentée dans ce chapitre.

Les limitations par le transfert de matière interne ont été écartées dans toutes les expériences mises en œuvre dans les microréacteurs à cause de la surface des microcanaux qui est lisse, de très faible rugosité et surtout non poreuse. Concernant l'étude des limitations par le transfert de matière externe, elle a été effectuée par une évaluation du transfert de matière externe.

L'évaluation du transfert de matière externe est réalisée par l'estimation du coefficient de transfert ( $k_{tr}$ ) par une corrélation empirique à partir de la détermination du nombre de Sherwood. Dans toutes les expériences mises en œuvre, le nombre de Sherwood tend très rapidement vers une valeur asymptotique à environ 1 mm au plus de l'entrée du réacteur, ce qui représente un écart de 3 % par rapport à la longueur des microcanaux. Les coefficients de transfert  $k_{tr}$ , qui sont calculés à partir du nombre de Sherwood obtenu à la sortie des microcanaux pour ne pas surévaluer le transfert, ne varient pas en fonction du débit du gaz mais ils augmentent sensiblement avec la température pour les trois COV et dans tous les microréacteurs. L'estimation des coefficients de transfert a permis la comparaison des coefficients de transfert de matière externe entre les molécules étudiées, et les coefficients de l'acétone sont plus élevés que ceux de la méthyléthylcétone qui sont à leur tour plus élevés que ceux du toluène dans toutes les conditions opératoires quel que soit le microréacteur. Ces résultats s'expliquent par les valeurs des coefficients de diffusion moléculaire de l'acétone qui sont plus élevés que ceux des deux autres molécules. Lorsqu'on compare les coefficients de transfert externe entre les différents microréacteurs, ces coefficients augmentent du R500 au R100 dans toutes les conditions opératoires. Ce qui implique que le transfert de matière externe est amélioré lorsque le diamètre hydraulique diminue. Cependant, l'amélioration du transfert de matière externe dans le R200/R4 et le R100 par rapport au R500 n'exclue pas la présence de limitations dans ces derniers.

Les études de limitations par le transfert de matière externe effectuées dans ce chapitre permettent de penser que les réactions d'oxydation de la molécule du toluène sont d'une manière générale plus limitées par le transfert de matière externe que les deux cétones.

Le blocage des réactions d'oxydation du toluène dans le R100, constaté dans le chapitre précédent, qui s'est produit à des températures différentes ( $T_{Palier}$ ), pourrait être expliqué par le déséquilibre thermodynamique, qui se produit près des parois catalytiques, engendré par l'effet de raréfaction en

écoulement glissant. En effet, les nombre de Knudsen à ces températures ( $T_{\text{Palier}}$ ) dans ce microréacteur sont très proches de la limite de l'écoulement glissant, contrairement aux autres microréacteurs dont les écoulements sont continus. L'impact de l'effet de raréfaction serait visible dans la réaction d'oxydation du toluène et pas dans les réactions d'oxydation de l'acétone et de la méthyléthylcétone à cause des plus fortes limitations par le transfert de matière externe mais surtout à cause de la complexité des mécanismes réactionnels de la molécule du toluène. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'oxydation catalytique du toluène pourraient également être différents des mécanismes réactionnels de l'oxydation catalytique des deux cétones.

Les études des limitations par le transfert de matière externe que nous avons effectuées dans ce chapitre sont basées sur l'évaluation du coefficient de transfert de matière externe par une corrélation empirique mais il existe dans la littérature des méthodes expérimentales pour étudier les limitations par le transfert de matière. Nous avons tenté de tester deux méthodes qui sont basées sur la variation de la température et celle des diamètres des microcanaux qui se sont avérées inappropriées dans notre cas d'étude. Il existe néanmoins une méthode basée sur la variation du gaz inerte dans le but d'améliorer le coefficient de diffusion moléculaire, facile à mettre en œuvre pour étudier les limitations par le transfert de matière en microréacteurs (Walter et coll. 2005). Cette méthode peut être intéressante à exploiter dans des travaux futurs, un mélange ( $\text{He}+\text{O}_2$ ) peut être envisagé tout en maintenant l'oxygène en relatif excès.



## *Conclusion générale*

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont porté principalement sur la conception et le développement de microréacteurs intensifiés pour la dégradation de trois composés organiques volatils (acétone, méthyléthylcétone et toluène) par oxydation sur platine. Une fois les microréacteurs conçus et l'installation expérimentale mise au point, les performances catalytiques de ces microréacteurs ont été démontrées. Une caractérisation des écoulements gazeux et une étude des limitations par le transfert de matière dans ces microréacteurs ont également été réalisées.

Les microréacteurs développés ici sont des microréacteurs en silicium à multiples canaux parallèles. Ils sont basés sur le principe d'empilement de plaques microstructurées carrées d'environ 3 cm de coté et 525  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, avec un volume total des plaques catalytiques de  $5.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  ( $5.67 \text{ cm}^3$ ) au plus. Ceci représente, en sphère équivalente, le volume d'une bille de 2.2 cm de diamètre. Quatre microréacteurs différents ont été ainsi développés et étudiés. Les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération R500, R200 et R100, dont le chauffage se fait par conduction externe, se différencient principalement par le nombre et la géométrie des microcanaux ( $500 \times 200 \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 100 \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 50 \mu\text{m}^2$  respectivement). Le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération (R4), possède les mêmes dimensions et quasiment le même nombre de microcanaux que le R200 ( $200 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) mais il se distingue par son mode de chauffage par intégration d'une plaque avec résistance et capteurs thermiques au sein même des plaques catalytiques et par son mode d'alimentation par l'effluent gazeux. Le potentiel d'intensification des procédés catalytiques que possèdent les microréacteurs développés ici provient non seulement de leurs dimensions micrométriques et de leurs ratios surface/volume ( $14000\text{-}60000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) mais également de leur matériau de conception (silicium). En effet, le silicium est un matériau très intéressant pour ses propriétés mécaniques et thermiques avec une conductivité thermique 5 fois plus élevée que celle de l'acier inoxydable. Il offre par ailleurs l'avantage d'être facilement structuré en différentes géométries par des technologies (MEMS) très bien maîtrisées de nos jours. La méthode de gravure du silicium utilisée est une gravure réactive sèche (ionique) par plasma (DRIE : Deep Reactive Ion Etching). Cette méthode est une technique fine qui permet de créer des structures avec de forts rapports de forme avec une grande précision. Ceci est d'autant plus important dans les réacteurs à canaux parallèles afin d'éliminer ou de diminuer les possibles mauvaises distributions du fluide. Le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération (R4) permet de

plus d'intégrer plusieurs fonctions (chauffage et réaction) dans le système réactionnel augmentant ainsi son propre potentiel d'intensification.

Les plaques catalytiques sont recouvertes de platine, catalyseur très utilisé et dont l'efficacité a été démontrée dans la littérature pour l'oxydation de toutes les familles des COV. Le platine a été déposé sur la surface du silicium par évaporation par canon à électrons, sans procéder à l'étape classique de création d'une couche poreuse qui a pour but d'augmenter les surfaces spécifiques des catalyseurs. Cette méthode de dépôt catalytique est facile à mettre en œuvre et a permis l'obtention d'une surface des microcanaux uniformément recouverte par le platine, évitant ainsi les difficultés généralement rencontrées lors du dépôt du catalyseur solide dans les microréacteurs ou réacteurs microstructurés. Les microréacteurs développés ici présentent donc la particularité de posséder des surfaces catalytiques lisses non poreuses contrairement aux systèmes catalytiques complexes conventionnellement utilisés.

Le potentiel de ces microréacteurs pour l'oxydation catalytique des COV a été vérifié en démontrant des performances catalytiques très intéressantes sur une large gamme de conditions opératoires : concentration des COV (250-11400 ppmV), vitesses horaires spatiales GHSV (18700-314000 h<sup>-1</sup>). Les résultats obtenus pour l'oxydation de l'acétone, la méthyléthylcétone et le toluène sont rappelés dans le tableau suivant. Précisons que les plus faibles résultats illustrés (63-68 et 70 %) ont été obtenus à des GHSV extrêmement élevées (160000, 200000 et 314000 h<sup>-1</sup>) en comparaison des GHSV rencontrées dans la littérature.

	<i>Toluène</i>	<i>MEC</i>	<i>Acétone</i>
R500	<b>89-100</b>	-	<b>70-100</b>
R200	-	-	<b>80-99</b>
R100	<b>63-68</b>	<b>97</b>	<b>90-99</b>
R4	<b>100</b>	<b>92-95</b>	<b>93</b>

*Conversions des COV (%) dans tous les microréacteurs*

Philippe (2012) a étudié l'oxydation catalytique d'autres composés organiques volatils simples et en mélange à 2500 ppmV et 0.5NL/min (~160000 h<sup>-1</sup>) dans le microréacteur de 1<sup>re</sup> génération R100 (100x50 μm<sup>2</sup>). Les COV étudiés étaient l'éthanol, l'isopropanol, le 1-propanol, l'acétate d'éthyle, le 1,4-dioxane, le n-hexane, l'acétone, la méthyléthylcétone et le toluène. Les résultats que l'auteur avait obtenus pour l'acétone et la méthyléthylcétone ont été comparés par l'auteur aux résultats

présentés ici aux mêmes conditions opératoires ce qui lui avait permis de valider la reproductibilité des résultats dans ce microréacteur. Les résultats obtenus par Philippe (2012) ont illustré des performances de 95 % de conversion à 500 °C, aux conditions opératoires étudiées (2500 ppmV et 0.5NL/min), pour l'éthanol, l'isopropanol, le 1-propanol, l'acétate d'éthyle, l'acétone et la méthyléthylcétone. Des résultats comparables ont été obtenus pour les mélanges de composés étudiés. Cette étude confirme le potentiel de ce microréacteur pour l'oxydation catalytique des COV avec des fonctions organiques différentes et de leurs mélanges.

Afin de valider la capacité de ces microréacteurs à présenter de bonnes performances avec des concentrations aussi bien faibles que fortes en COV et avec différents débits de traitement, une large gamme de conditions opératoires a été étudiée ici et exploitée. En effet, les concentrations étudiées varient de 250 à 11740 ppmV avec des débits d'effluents de 0.28 à 3.02 NL/min. Ces débits d'effluents conduisent à des vitesses horaires spatiales (GHSV) de 18700 à 314000 h<sup>-1</sup> qui correspondent à des temps de séjour extrêmement courts de 192 à 11 ms respectivement. Les microréacteurs développés dans ces travaux ont révélé des performances comparables aux résultats de la littérature, dans certaines conditions, et clairement meilleures pour les GHSV les plus élevées. Cette amélioration des résultats est beaucoup plus visible lorsqu'on compare les T<sub>95</sub>. Les microréacteurs développés dans ces travaux présentent donc de meilleurs résultats, que les autres systèmes, dans le domaine où les limitations par les transferts sont élevées (temps de séjour très courts et températures élevées). Ceci confirme expérimentalement le potentiel d'intensification des transferts de ces microréacteurs.

Concernant la comparaison des performances catalytiques entre les microréacteurs, les résultats ont permis de constater que les performances catalytiques augmentent d'une manière générale lorsque les dimensions des microcanaux diminuent malgré les GHSV qui y sont généralement plus élevées. Le microréacteur R100 a cependant montré une certaine limitation lors de la réaction d'oxydation du toluène, où les conversions ont stagné à 63-68 % dans toutes les expériences mises en œuvre. Il faut cependant souligner que l'oxydation catalytique du toluène est une réaction très sensible aux variations des conditions opératoires. Cette réaction est en effet très rapide pour les faibles concentrations mais devient de plus en plus lente lorsque les concentrations augmentent jusqu'à l'inhibition totale de la réaction (extinction). Dans ces travaux, aucune extinction de la réaction n'a été observée mais nous avons constaté une baisse considérable des conversions du toluène aux fortes concentrations dans le R500. Cependant, le blocage qui s'est produit dans le R100 n'a pas été observé dans le R500 malgré l'existence de conditions opératoires comparables, les concentrations du toluène étudiées dans le R500 sont même d'une manière générale plus élevées.

Le microréacteur de 2<sup>e</sup> génération R4 a révélé pour les trois COV une légère amélioration des performances, aux conditions opératoires étudiées, par rapport aux microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération en particulier pour les températures relativement élevées (~300°C).

La caractérisation des écoulements dans ces microréacteurs a permis d'établir que le régime d'écoulement est laminaire dans toutes les conditions opératoires et qu'il s'établit très rapidement dans les microcanaux. Les écoulements sont également incompressibles et généralement continus. Dans le microréacteur R100 l'écoulement est caractérisé par un écoulement glissant (slip flow) à partir d'une certaine température et nécessite une attention particulière sur les conditions limites à appliquer dans la résolution des équations de Navier-Stokes par exemple. En effet, en écoulement glissant, qui caractérise généralement les écoulements gazeux en microcanaux de diamètre hydraulique inférieur à 100 µm, l'effet de raréfaction ne peut plus être négligé. Cet effet de raréfaction de l'écoulement engendre un déséquilibre thermodynamique qui apparaît en priorité près des frontières solides (Colin et Baldas 2004) et qui entraîne un gradient de vitesse, de température et de concentration près des parois catalytiques lors des réactions catalytiques menées en microréacteurs (Xu et Ju 2005). Cet effet de raréfaction pourrait expliquer le blocage dans ce microréacteur de l'oxydation du toluène dont les mécanismes réactionnels paraissent beaucoup plus complexes que les mécanismes réactionnels d'oxydation des cétones étudiées.

Les distributions de temps de séjour DTS sont considérées piston dans chaque microcanal. Cependant, lorsqu'on considère l'ensemble du microréacteur (l'ensemble des microcanaux), les microréacteurs sont caractérisés, par précaution, par un écoulement piston avec dispersion axiale. En effet, chaque microréacteur peut être modélisé par un ensemble de réacteurs piston en parallèle avec des temps de séjour relativement variables.

Les pertes de charges dans les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération augmentent considérablement dans le R100 par rapport aux microréacteurs R500 et R200. Ceci implique que la pression, qui n'a pas été mesurée lors de ces travaux, peut varier dans ce microréacteur à cause des fortes pertes de charge engendrant ainsi une variation des conditions d'écoulement avec des conséquences possibles sur une réaction aussi sensible que l'oxydation du toluène.

Une étude des limitations par le transfert de matière dans les microréacteurs, a permis d'éliminer les limitations par le transfert de matière interne dues à la surface lisse non poreuse du platine. Cette étude a cependant mis en avant l'importance que peut prendre le transfert de matière externe dans les microréacteurs à canaux parallèles dans les réactions catalytiques et la difficulté à évaluer ces limitations. Nous avons néanmoins constaté que le transfert de matière est amélioré lorsque les dimensions des microcanaux diminuent, sans pouvoir pour autant exclure ou confirmer la présence de limitations par le transfert de matière dans les microréacteurs. Ces fortes limitations qui induisent

que les réactions se produisent en régime diffusionnel comme c'est généralement le cas pour l'oxydation des COV, n'ont donc pas pu être vérifiées. Ceci est par ailleurs très difficile à vérifier en phase gazeuse et avec des réactions très rapides comme les oxydations. Malgré cela, nous pouvons rappeler que les résultats obtenus sont très prometteurs, que les réactions se déroulent en régime chimique ou régime diffusionnel. Cependant, afin de modéliser ces réactions et d'augmenter les performances de ces microréacteurs, il est important de déterminer les phénomènes qui contrôlent ces réactions. Une étude de l'évaluation des limitations par le transfert de matière externe dans les réactions mises en œuvre a été initiée mais elle s'est avérée incomplète. Il serait donc intéressant d'approfondir dans des travaux futurs l'étude des limitations par le transfert de matière et tenter de développer une méthodologie qui permettrait d'évaluer le transfert de matière en microcanal de façon précise pour les réactions catalytiques en phase gazeuse.

La large gamme des conditions opératoires étudiées dans ces travaux a permis l'obtention d'un ordre de réactivité entre les molécules. Cet ordre de réactivité est différent selon la concentration. A faible concentration (<1000 ppmV), le toluène s'oxyde mieux que la MEC puis l'acétone et qu'au-delà il est plus au moins réactif que les deux cétones en fonction des conditions opératoires. Alors qu'à très forte concentration le toluène devient clairement moins réactif que les cétones. La MEC est légèrement plus réactive que l'acétone mais aux températures et/ou aux conversions élevées, leur réactivité est assez semblable. L'ordre de réactivité établi est en accord avec la littérature si on compile certains travaux. En effet, dans la littérature très peu de travaux relatent des études sur des gammes étendues de conditions opératoires pour l'oxydation des COV. Ainsi, des conclusions parfois contradictoires apparaissent entre les auteurs.

Les microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération R500 et R200 ont révélé une baisse des conversions après 400h de fonctionnement pour le R500 et plus rapidement dans le R200. La baisse conséquente des conversions dans le R500 s'est produite très subitement et a été expliquée par une très forte augmentation accidentelle de la concentration du toluène dans le réacteur. La baisse des conversions dans le R200, beaucoup plus légère, s'est produite progressivement et n'a pas pu être expliquée. Il est à souligner qu'aucune baisse des performances catalytiques n'a été constaté dans le R4 ni dans le R100. Par ailleurs, Philippe (2012) n'a également constaté aucune désactivation dans le R100 sur 580h de fonctionnement. Cet aspect des résultats pourrait également être exploité pour déterminer les causes éventuelles de la baisse des performances dans le R200 et les raisons de longévité du catalyseur dans le R100 afin d'augmenter la durée de vie de ces microréacteurs. Des températures de fonctionnement inférieures à 500 °C peuvent être proposées afin de tenter de préserver la surface du platine.

Pour conclure, les microréacteurs étudiés ici, qui sont des réacteurs à géométrie simple (microcanaux parallèles et surface catalytique lisse non poreuse), possèdent le potentiel d'être adaptés à plusieurs

applications d'oxydation de COV selon les contraintes imposées telles que la concentration du COV en sortie, le débit d'effluent à traiter, les pertes de charges... Leur très faible encombrement les rend très bien adaptés au traitement d'effluents gazeux à la source. Les GSHV étudiées ici sont très élevées et correspondent à des débits d'air traités de 17 à 181 NL·h<sup>-1</sup>. Il serait également possible d'augmenter les capacités de traitement des ces microprocédés en augmentant le nombre de plaques. Une duplication de ces microsystemes en parallèle peut également être envisagée. Ceci est très encourageant dans la perspective d'adapter, tout en maintenant une grande efficacité, ces microprocédés à différent débits. Une installation plus conséquente pourrait être dimensionnée et étudiée dans des travaux futurs. Dans l'optique d'amélioration continue, l'intégration d'un capteur de pression dans les plaques catalytiques pourrait apporter beaucoup d'informations nécessaires afin d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu dans ces microréacteurs et d'en améliorer les performances.



## *Références bibliographiques*

### **A**

Abbana Bennani, M. (2008). Apport des mousses métalliques en réacteur continu intensifié. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse). France.

Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (2000). La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie. Guides et Cahiers techniques, Ademe Editions.

Aghalayam, P., Bui, P.A., Vlachos, D.G. (1998). The role of radical wall quenching in flame stability and wall heat flux: hydrogen–air mixtures. *Combustion Theory Modeling* 2, 515-530.

Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 34 2063-2101.

Aubin, J., Prat, L., Xuereb, C., Gourdon, C. (2009). Effect of microchannel aspect ratio on residence time distributions and the axial dispersion coefficient. *Chemical Engineering and Processing*, 48 554–559.

Aubert, C. (1999). Ecoulements compressibles de gaz dans les microcanaux : Effets de raréfaction, effets instationnaires. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier (Toulouse). France.

### **B**

Barresi, A., A., Cittadini, M., Zucca, A. (2003). Investigation of deep catalytic oxidation of toluene over a Pt-based monolithic catalyst by dynamic experiments. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 27–42.

Becht, S., Franke R., Geibelmann, A., Hann, H. (2009). An industrial view of process intensification. *Chemical Engineering and Processing*, 48 329-332.

Belpomme, D., Irigaray, P., Hardell, L., Clapp, R., Montagnier, L., Epstein, S., Sasco, A.J. (2007). The multitude and diversity of environmental carcinogens. *Environmental Research*, 105 (3) 414-429.

Benaissa, W. (2006). Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu intensifié. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse). France.

Brandner, J.J., Benzinger, W., Schygulla, U., Schubert, K. (2006). Microstructure Devices for Efficient Heat Transfer. *Microgravity Science and Technology*, XIX-3/4.

Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Scolletta, L., Trizio, L., Tutino, M. (2008). Assessment of the Impact Produced by the Traffic Source on VOC Level in the Urban Area of Canosa di Puglia (Italy). *Water Air Soil Pollution*, 193 37–50.

Burgos, N., Paulis, M., Antxustegi, M. M., Montes, M., Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 251–258.

## C

Carvalho, A., T., Lima, R., R., Silva, L., M., Simões, E., W., Silva M., L., P. (2009). Three-dimensional Microchannels as a Simple Microreactor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137 1 393-402.

Centeno, M., A., Paulis, M., Montes, M., Odriozola, J., A. (2002). Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 234 65-78.

Centeno, M., A., Paulis, M., Montes, M., Odriozola, J., A. (2005) Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (3-4) 177-183.

Chambers, R. D., Spink, R.C.H. (1999). Microreactors for elemental fluorine. *Chemical Communications*, 10 883-884.

Chan, W.-C., Peng, K.-H. (2008). Biofiltration of ketone compounds by a composite bead biofilter. *Bioresource Technology*, 99 3029–3035.

Chuang, K., T., Cheng, S., Tong, S. (1992). Removal and destruction of benzene, toluene, and xylene from wastewater by air stripping and catalytic oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 2466-2472.

Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique (2009a). Inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France au titre de la Convention cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques. Rapport national d'inventaire.

Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique (2009b). Emissions dans l'air en France métropole : Substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et à la pollution photochimique.

Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique (2011). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance et de la directive européenne relative aux plafonds d'émissions nationaux NEC. Rapport national d'inventaire.

Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique (2012). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France (Série sectorielles et analyses étendues). Rapport national d'inventaire.

Colin, S., Baldas, L. (2004). Effets de raréfaction dans les micro-écoulements gazeux. *Comptes Rendus Physique*, 5 521–530.

Côme, G-M. (1995) Cinétique chimique générale - Cinétique expérimentale. *Techniques de l'Ingénieur*, J 1 100.

Commenge, J.-M., Falk, L., Corriou, J.-P., Matlosz, M. (2004). Intensification des procédés par microstructuration. *Comptes Rendus Physique*, 5 597-608.

Commenge, J., M., Falk, L., Corriou, J., P., Matlosz, M. (2005 ). Analysis of microstructured reactor characteristics for process miniaturization and intensification. *Chemical Engineering Technology*, 28 (4) 446-458.

Cordonna G., W., Kosanovich, M., Becker, E., R. (1989). Gas turbine emission control, platinum and platinum-palladium catalysts for carbon monoxide and hydrocarbon oxidation. *Platinum Metal Review*, 33 2 46-54.

Corella, J., Toledo, J.M., Padilla, A.M. (2000). On the selection of the catalyst among the commercial platinum-based ones for total oxidation of some chlorinated hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 243–256.

Cullis, C. F., Willatt, B., M. (1983). Oxidation of Methane over Supported Precious Metal Catalysts. *Journal of Catalysis*, 56 267-285.

Cybulski, A., Moulijn, J., (eds). (2006). *Structured Catalysts and Reactors*. 2<sup>nd</sup> edn. Chemical Industries. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.

## **D**

Das, D.P., Parida, K.M. (2007). Mn(III) oxide pillared titanium phosphate (TiP) for catalytic deep oxidation of VOCs. *Applied Catalysis A: General*, 324 1–8.

Delsman, E. R., De Croon, M. H. J. M., Elzinga, G. D., Cobden, P. D., Jan Kramer, G., Schouten, J. C. (2005). The influence of differences between microchannels on microreactor performance. *Chemical Engineering Technology*, 28 (3) 367-375.

Deveau, P.-A., Arsac, F., Thivel, P.-X., Ferronato, C., Delpéch, F., Chovelon, J.-M., Kaluzny, P., Monnet, C. (2007). Different methods in TiO<sub>2</sub> photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO<sub>2</sub>-adsorbed phases. *Journal of Hazardous Materials*, 144 692–697.

Díaz, E., Ordoñez, S., Vega, A., Coca, J., 2005. Catalytic combustion of hexane over transition metal modified zeolites NaX and CaA. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 313–322.

Di miceli Raimondi, N. (2008). Transfert de matière liquide-liquide en micro-canal : Application à la réaction chimique. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse). France.

Dominguez, M., I., Barrio, I., Sanchez, M., Centeno, M., A., Montes., M., Odriozola, J., A., (2008). CO and VOCs oxidation over Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared using silicas obtained from stainless steel slags. *Catalysis Today* 133-135, 467-474.

Dueso, N. (1994). Volatile Organic Compounds Treatment Techniques. Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries. Editeurs: Vigneron, S., Hermia, J., Chaouki, J., Amsterdam, Elsevier, 263-272.

## ***E***

Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H. (2000). *Microreactors: New technology for modern chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.

Ehrfeld, W. (2004) Process intensification through microreaction technology. In *Re-engineering the chemical processing plant: Process intensification*. Stankiewicz A., et Moulijn, J.A., (edn). Marcel Dekker. Inc

Engleman, V.S. (2000). Updates on choices of appropriate technology for control of VOC emissions. *Metal Finishing*, 98 (6) 433-445.

## ***F***

Farrauto, R., J., Bartholomew, C., H. (1997). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 1<sup>st</sup> edn. London: Blackie Academic & Professional.

Ferrouillat, S., Tochon, P., Peerhossaini, H. (2006). Micromixing enhancement by turbulence: Application to multifunctional heat exchangers. *Chemical Engineering and Processing*, 45 633–640.

Fichtner, M., Mayer, J., Wolf, D., Schubert, K., (2001). Microstructured rhodium catalysts for the partial oxidation of methane to syngas under pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 3475-3483.

Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.C. (1966). A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial Engineering Chemistry*, 58 (5) 18-27.

## **G**

Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., Li, H. (2005). Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. *Catalysis Today*, 110 (1-2) 171-178.

Gil, A., Vicente, M.A., Lambert, J.-F., Gandia, L.M. (2001). Platinum catalysts supported on Al-pillared clays: Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone. *Catalysis Today*, 68 41-51.

Gokhale, S.V, Tayal, R.K., Jayaraman, V.K., Kulkarni, B.D. (2005). Microchannel Reactors: Applications and use in process development. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3 Review R2.

Guisnet, M., Naccache, C. (2004). Catalyse hétérogène « Mode d'action des catalyseurs ». *Techniques de l'ingénieur*, J 1 250.

Gygax, R. (1988). Chemical engineering for safety. *Chemical Engineering Science*, 43 (8) 1759-1771.

## **H**

Halder, R., Lawal, A., Damavarapu, R. (2007). Nitration of toluene in a microreactor. *Catalysis Today*, 125 74-80.

Hayes, R., E., Kolaczowski, S., T. (1994). Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors. *Chemical Engineering Science*, 49 (21) 3587-3599.

Henegan, C. S., Hutchings, G. J. , Taylor, S. H., in *Catalysis*, (Eds: J. J. Spivey, G. W. Roberts), Vol. 17, The Royal Society of Chemistry, London 2004.

Hermia, J., Vigneron, S. (1993). Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. *Catalysis Today*, 17 (1) 349-358.

Hessel, V., Löwe, H. (2003a). Microchemical Engineering: Components, Plant Concepts User Acceptance - Part I. *Chemical Engineering and Technology*, 26 (1) 13-24.

Hessel, V., Löwe, H. (2003b). Microchemical Engineering: Components, Plant Concepts User Acceptance - Part II. *Chemical Engineering and Technology*, 26 (4) 391-408.

Horny, C., Kiwi-Minsker, L., Renken, A. (2004). Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen. *Chemical Engineering Journal*, 101 (1-3) 3-9.

Horny, C. (2005) Développement d'un réacteur microstructuré basé sur des filaments métalliques catalytiques. Production autotherme d'hydrogène par steamreforming oxydatif du méthanol. Thèse de doctorat. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse.

Houzelot, J.-L. (2005). Calcul des réacteurs catalytiques: Approche préliminaire. *Techniques de l'ingénieur*, 4 025.

Hsing, I.M., Srinivasan, R., Harold, M.P., Jensen, K.F., Schmidt, M.A. (2000). Simulation of micromachined chemical reactors for heterogeneous partial oxidation reactions. *Chemical Engineering Science*, 55 3–13.

Hung, C-T., Bai, H. (2008). Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method. *Chemical Engineering Science*, 63 1997 – 2005.

## ***I***

Ismagilov I. Z., Michurin, E. M., Sukhova, O.B., Tsykoza, L. T., Matus, E.V., Kerzhentsev, M.A., Ismagilov, Z. R., Zagoruiko A., N., Rebrov, E. .V., Decroon M. H. J. M., Schouten, J., C. (2008). Oxidation of organic compounds in a microstructured catalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 135S S57-S65.

## ***J***

Jenck, J.F. (2009). Impact of Microtechnologies on Chemical Processing, In: Dietrich, T.R., *Microchemical Engineering in Practice*. Wiley Chap 1, 3-28.

Jensen, K., F. (2001). Microreaction engineering- is small better? *Chemical Engineering Science*, 56 293-303.

Jiang, Z., Chung, K-S., Kim, G-R., Chung, J-S. (2003). Mass transfer characteristics of wire-mesh honeycomb reactors. *Chemical Engineering Science*, 58 1103– 1111.

## ***K***

Kavehpour, H.P., Faghri, M., Asako, Y. (1997). Effects of compressibility and rarefaction on gaseous flows in microchannels. *Numerical Heat Transfer Part A*, 32 677–696.

Khan, F.I., Ghoshal, A.K. (2000). Removal of volatile organic compound from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (6) 527-545.

Keil F. J. (2004). Catalytic reactions and reactors. *Chemical Engineering Science*, 59 5473-5478.

Kiwi-Minsker, L., Renken, A. (2005). Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today*, 110 2–14

Kiwi-Minsker, L., Renken, A. (2009). Intensification of catalytic process by micro-structured reactors, In: Dietrich, T.R., *Microchemical Engineering in Practice*. Wiley Chap 18, 403-430.

Kolb, G., Hessel, V. (2004). Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal*, 98 1–38

Kolb, G., Baier, T., Schurer J., Tiemann D., Ziogas A., Ehwald H., Alphonse, P. (2008). A micro-structured 5 kW complete fuel processor for iso-octane as hydrogen supply system for mobile auxiliary power units Part I. Development of autothermal reforming catalyst and reactor. *Chemical Engineering Journal*, 137 653–663.

Kolodziej, A., Lojewska, J., (2005). Optimization of structured catalyst carriers of VOC combustion. *Catalysis Today* 105 378-384.

Kolodziej, A., Lojewska, J. (2005). Structured catalyst carrier. Polish Patent Pending, 373-210.

Kolodziej, A., Lojewska, J. (2007). Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation. *Chemical engineering and Processing*, 46 637-648.

Kralisch, D., Kreisel, G. (2007). Assessment of the ecological potential of microreaction technology. *Chemical Engineering Science*, 62 1094-1100.

Krischneck, D., Tekautz, G. (2007). Integration of a microreactor in an existing production plant. *Chemical Engineering and Technology*, 30 (3) 305-308.

Krischneck, D. (2009). Strategies for lab-scale development, In: Dietrich, T.R., *Microchemical Engineering in Practice*. Wiley Chap 11, 267-283.

## **L**

Laermer, F., Schilp A. (1996). Method of anisotropically etching silicon. US Patent, 5 501 893.

Lallemand, A. (1999). Écoulement des fluides - Étude physique et cinématique. *Techniques de l'Ingénieur*, BE 8 151.

- Le Cloirec, P. (2004). COV (Composés Organiques Volatils). Techniques de l'Ingénieur, G1 835.
- Lee, H., M., Chang, M., B. (1998). Destruction of VOCs via Silent Discharge Plasmas. *Chemical Engineering Technology*, 21 (12) 987-989.
- Leihong, Z., Qingbao, Z., Mengfei, L., Botao, T., Yunlon, X. (2007). Toluene combustion over Pd-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>, directly washcoated monolithic catalysts. *Journal of Rare Earths*, 25 (6) 715-720.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> ed., New York: Weinheim: John Wiley-VCH.
- Lide, D., R. (1994). *CRC Handbook of chemistry and physics*, 75<sup>th</sup> edition, CRC Press, Boca Raton.
- Linz, H-G., Wittstock, K. (1996). Catalytic combustion of solvent-containing air on base metal catalysts. *Catalysis Today*, 27 237-242.
- Lojewska, J., Kolodziej, A., Zak, J., Stoch, J. (2005a). Pd/Pt promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for VOCs combustion preparation of active catalyst on metallic carrier. *Catalysis Today*, 105 655-661.
- Lojewska, J., Kolodziej, A., Dynarowicz-Latka, P., Weselucha-Biczynska, A. (2005b). Engineering and chemical aspects of preparation of microstructured cobalt catalyst for VOC combustion. *Catalysis Today*, 101 81-91.
- Löwe, H., Ehrfeld, W. (1999). State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications. *Electrochimica Acta*, 44 3679-3689.
- Lu, C-Y., Wey, M-Y. (2007). Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 88 557-567.
- Luther, M. (2008). Fast temperature cycling of the catalytic CO oxidation using microstructure reactors. Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse.

## **M**

- Madhvanand, N., K., Kiwi-Minsker, L. (2009). Microstructured reactors for multiphase reactions: State of the art. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 6465-6485.
- Matsumiya, M., Shin, W., Izu, N., Murayama, N. (2003). Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 93 309-315.
- Matsushita, Y., Ohbab, N., Kumada, S., Sakeda, K., Suzuki, T., Ichimura, T. (2008). Photocatalytic reactions in microreactors. *Chemical Engineering Journal*, 135S S303-S308.

Mhiri, N. (2009). Etude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructurée avec la distillation pour le traitement d'air chargé par un composé organique volatil. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine (Nancy). France.

Mills, P.L., Quiram, D.J., Ryley, J.F. (2007). Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—A perspective on recent developments and emerging technologies. *Chemical Engineering Science*, 62 (24) 6992 – 7010.

Minico S., Scire, S., Crisafulli, C., Maggiore, S. Galvagno, R. (2000). Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (3) 245-251.

Moulijn, J., A., Kapteijn, F., Stankiewicz, A. (2004). *Structured Catalysts and Reactors: A Contribution to Process Intensification*, In: Dekker, M., *Re-engineering the chemical processing plant* Chap 6.

Moulijn, J., A., Stankiewicz, A., Grievink J., Gorak, A. (2008). Process intensification and process engineering: A friendly symbiosis. *Computers and Chemical Engineering*, 32 3-11.

## **N**

Nagineeni, V., S., Zhao, S., Potluri, A., Liang, Y., Siriwardane, U., Seetala, N., V., Fang, J., Palmer, J., Kuila, D. (2005). Microreactors for syngas conversion to higher alkanes: Characterization of Sol-Gel encapsulated nanoscale Fe-Co catalysts in the microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 5602-5607.

Ni, Z., Seebauer, E. G., Masel, R.I. (2005). Effects of microreactor geometry on performance: Differences between posted reactors and channel reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 4267-4271.

Nikolajsen, K., Kiwi-Minsker, L., Renken, A. (2006). Structured fixed-bed adsorber based on zeolite/sintered metal fibre for low concentration VOC removal. *Chemical Engineering Research & Design*, 84(A7) 562-568.

Nikolajsen, K., M. (2007). Novel structured adsorber and oxidation catalysts for the removal of VOCs in low concentration. Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse.

## **O**

Obein, T. (2006). Caractérisation d'un microréacteur à film tombant et étude de fluoration directe de l'anisole dans ce microréacteur. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine (Nancy). France.

Okumura, K., Kobayashi, T., Tanaka, H., Miki, N., (2003). Toluene combustion over palladium supported on various metal oxides supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44 325-331.

O'Malley, A., Hodnett, B.K. (1999). The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation. *Catalysis Today*, 54 31–38.

Ordóñez, S., Bello, L., Sastre, H., Rosal, R., Diez, F.V. (2002). Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, *n*-hexane and their binary mixtures over a platinum on  $\gamma$ -alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2) 139–149.

## **P**

Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X.E. (1997). Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 (3-4) 175-184.

Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X.E. (1998). Performance of doped Pt/TiO (w6+) catalysts for combustion of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 75-92.

Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X.E. (1999). VOC removal: investigation of ethylacetate oxidation over supported Pt catalysts. *Catalysis Today*, 54 81–92.

Pennemann, H., Hessel, V., Lowe, H. (2004). Chemical microprocess technology—from laboratory-scale to production. *Chemical Engineering Science (ISCRE 18)*, 59 (22–23) 4789–4794.

Perry, R., H., Green, D., W., Maloney, J., O. (1999) *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill.

Philippe, C. (2012). Microréacteur catalytique pour le traitement d'effluents gazeux pollués par des composés organiques volatils. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse). France.

Pina, M., P., Irusta, S., Menéndez, M., Santamaria, J. (1997). Combustion of volatile organic compounds over platinum-based catalytic membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 4557-4566.

Prat, L., Devatine, A., Cognet, P., Cabassud, M., Gourdon, C. (2005). Performance of a novel concept "Open Plate Reactor" applied to highly exothermic reactions. *Chemical Engineering and Technology*, 28 (9) 1028-1034.

## **Q**

Quiram, D., J., Hsing, I-M., Franz, A., J., Jensen, K., F., Schmidt, M., A. (2000). Design issues for membrane-based, gas phase microchemical systems. *Chemical Engineering Science*, 55 3065-3075.

Quiram, D. J., Jensen K. F., Schmidt, M. A, Mills, P. L., Ryley, J. F., Wetzel, M. D., Kraus D. J. (2007a). Integrated microreactor system for gas-phase catalytic reactions. 1. Scale-up microreactor design and fabrication. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 8292-8305.

Quiram, D. J., Jensen K. F., Schmidt, M. A, Mills, P. L., Ryley, J. F., Wetzel, M. D., Kraus D. J. (2007b). Integrated microreactor system for gas-phase catalytic reactions. 2. microreactor packaging and testing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 8306-8318.

## **R**

Rachedi, F., Guilet, R., Cognet, P., Tasselli, J., Marty, A., Dubreuil, P. (2009). Microreactor for acetone deep oxidation over platinum. *Chemical Engineering Technology*, 32 (11) 1766-1773.

Rebrov, E.,V., De Croon, M.,H.,J.,M., Schouten J.,C. (2001). Design of a microstructured reactor with integrated heat-exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction. *Catalysis Today*, 69 183–192.

Reuse, P. (2003). Production d'hydrogène dans un réacteur microstructuré : Couplage thermique entre le steamreforming et l'oxydation totale du méthanol. Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse.

Reuse, P., Renken, A., x Haas-Santo, A., Gorke, O., Schubert, K. (2004). Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor. *Chemical Engineering Journal*, 101 (1-3) 133-141.

Rosner, D.E., Papadopoulos, D.H. (1996). Jump, slip, and creep boundary conditions at nonequilibrium gas/solid interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (9) 3210–3222.

Rouge, A., Spetzl, B., Gebauer, K., Schenk, R., Renken, A. (2001). Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol. *Chemical Engineering Science*, 56 (4) 1419–1427.

Roumanie M., Meille V., Pijolat C., Tournier G., de Bellefon C., Pouteau P., Delattre, C. (2005). Design and fabrication of a structured catalytic reactor at micrometer scale: Example of methylcyclohexane dehydrogenation. *Catalysis Today*, 110 (1-2) 164-170.

## **S**

Santa Cruz Bustamante, G., B. (2005). Contribution à l'étude d'un procédé de transport d'hydrogène dans les hydrocarbures cycliques pour l'industrie automobile. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I. France.

Sarrazin, F. (2006). Microréacteurs diphasiques pour le développement rapides des procédés. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse). France.

Sarrazin, F., Prat, L., Di Miceli, N., Cristobal, G., Link, D., R., Weitz, D., A. (2007). Mixing characterization inside microdroplets engineered on a microcoalescer. *Chemical Engineering Science*, 62 1042-1048.

Schubert, K., Brandner, J. Fichtner, M., Linder, G., Schygulla, U., Wenka, A. (2001). Microstructure devices for applications in thermal and chemical process engineering. *Microscale Thermophysical Engineering*, 5 (1) 17–39.

Schupp, T., Bolt, H.M., Hengstler, J.G. (2005). Maximum exposure levels for xylene, formaldehyde and acetaldehyde in cars. *Toxicology*, 206 (3) 461-470.

Schwesinger, N., Freitag, A. (2009). Microreactors constructed from insulating materials and semiconductors In: Dietrich, T.R., *Microchemical Engineering in Practice*. Wiley Chap 3, 47-64.

Sharma, R.K., Zhou, B., Tong, S., Chuane, K.T. (1995). Catalytic destruction of volatile organic compounds using supported platinum and palladium hydrophobic catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (12) 4310-4317.

Sinha, A. S. K., Shankar, V. (1993). Low-Temperature Catalysts for Total Oxidation of n-Hexane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1061-1065.

Soltys, N. (1998). Procédés de traitement des COV ou Composés organiques volatils. *Techniques de l'ingénieur*, J 3 928.

Spivey, J. J. (1987). Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (11) 2165–2180.

Stankiewicz, A. (2001a). Process intensification in in-line monolithic reactor. *Chemical Engineering Science*, 56 359-36.

Stankiewicz A. (2001b). Between the chip and the blast furnace. Process intensification in industry and in academia. UEF Conference “Refocusing Chemical Engineering”, Barga, Italy, May 27–June 1, 2001.

Stankiewicz, A., Drinkenburg, A. A. H. (2004) Process Intensification: History, Philosophy, Principles. In *Re-engineering the chemical processing plant: Process intensification*. Stankiewicz A., et Moulijn, J.A., (edn). Marcel Dekker. Inc

Subrahmanyam, Ch., Renken, A., Kiwi-Minsker, L. (2007). Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs. *Chemical Engineering Journal*, 134 78–83.

Subrenat, A., Le Cloirec, P. (2004). Traitement de l'air Chargé en COV par adsorption-électrodésorption. Techniques de l'ingénieur, IN 23.

Succi, S. (2002). Mesoscopic modeling of slip motion at fluid–solid interfaces with heterogeneous catalysis. *Physical Review Letters*, 89 (6) 7–13.

Sungkono, I.,E., Kameyama, I. , Koya, T. (1997) Development of catalytic combustion technology of VOC materials by anodic oxidation catalyst. *Applied Surface Science*, 121/122 425-428.

Stutz, M., J., Hotz, N., Poulidakos, D. (2006). Optimizaion of methane reforming in a microreactor - Effects of catalyst loading and geometry. *Chemical Engineering Science*, 61 4027-4040.

## **T**

Tasselli, J., Marty, A., Guilet, R., Prat, L. (2009). Microréacteur catalytique intégré. Brevet CNRS FR 2918584 (A1) Janvier 2009.

Tibirna, C., M. (1997). Développement de catalyseurs pour l'incinération catalytique. Mémoire pour l'obtention du grade de Maître des Sciences. Faculté des études supérieures de l'université Laval. Canada.

Tichenor, B., A., Palazzolo, M., A. (1987). Destruction of volatile organic compounds via catalytic incineration. *Environmental Progress*, 6 (3) 172-176.

Tiggelaar, R., M. (2004a). Silicon-technology based microreactors for high-temperature heterogeneous partial oxidation reactions. Thèse de doctorat. University of Twente, Enschede. Les pays bas.

Tiggelaar, R., M., Loeters, P., W., H., van Male, P., Oosterbroek, R., E., Gardeniers, J., G., E., de Croon, M., H., J., M., Schouten, J., C., Elwenspoek, M., C., van den Berg, A. (2004b). Thermal and mechanical analysis of a microreactor for high temperature catalytic gas phase reactions. *Sensors and Actuators A*, 112 267–277.

Tonkovich, A.Y., Perry, S., Wang, Y., Qiu, D., LaPlante, T., Rogers, W.A. (2004). Microchannel process technology for compact methane steam reforming. *Chemical Engineering Science*, 59 (22-23) 4819-4824.

Tronconi, E., Beretta, A. (1999). The role of inter- and intra-phase mass transfer in the SCR-DeNOx reaction over catalysts of different shapes. *Catalysis Today*, 52 249-258.

Tsou, J., Magnoux, P., Guisnet, M., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2004). Oscillations in the catalytic oxidation of volatile organic compounds. *Journal of Catalysis*, 225 147–154.

Tsou, J., Magnoux, P., Guisnet, M., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2005). Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57 (2) 117-123.

Turpin, E. (2004). Thèse de doctorat. Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphériques de trois composés organiques volatils : L'acétone, le phénol et le catéchol. Université des Sciences et Technologies de Lille I. France.

Twigg, M., V. (2006). Roles of catalytic oxidation of vehicle exhaust emissions. *Catalysis Today*, 117 407-418.

## **U**

Uberoi, M., Pereira, J. C. (1996). External mass transfer coefficients for monolith catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1) 113-116.

## **V**

Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., A., Stankiewicz, A. (2007). A review on intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Process*, 46 781-789.

Van Male, P., De Croon, M.H, J.M., Tiggelaar, R., M., Van der Berg., A., Schouten, J.C. (2004). Heat and mass transfer in square microchannel with asymmetric heating. *Journal of Heat and Mass Transfer*, 47 87-99.

Vigeneron, S., Hermia, J., Chaouki, J. (1994). *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*, Amsterdam, Elsevier, pp. 1 - 15, 459-467.

Villiermaux, J. (1994). Réacteurs chimiques – Principes. *Techniques de l'Ingénieur*, J 4 010.

Vincent, G., Marquaire, P., M., Zahraa, O. (2009). Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modeling and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 161 1173–1181.

Völter, J., Lietz, G. Spindler, H., Lieske, H. (1987). Role of metallic and oxidic platinum in the catalytic combustion of n-Heptane. *Journal of Catalysis*, 104 375–380.

## **W**

Walter, St., Malmberg, St., Schmidt, B., Liauw, M.A. (2005). Mass transfer limitations in microchannel reactors. *Catalysis Today*, 110 15–25.

Wang, L., Guo, Y., Tsuji, H., Sakurai, M., Kameyama, H. (2006). Catalytic oxidation of dichloromethane over anodized aluminum film. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 39 173-180.

Wang, S., Ang, H., M., Trade, M., O. (2007). Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalysis: State of art. *Environment International*, 33 694-705.

Wang, L., Sakurai, M., Kameyama, H. (2008). Catalytic oxidation of dichloromethane and toluene over platinum alumite catalyst. *Journal of Hazardous Material*, 154 (1-3) 390-395.

Watts, P., Haswell, S. J. (2005). The application of microreactors for small scale organic synthesis. *Chemical Engineering Technology*, 28 (3) 290-301.

Weast, R., C. (1980-1981). *RC Handbook of chemistry and physics*, 61<sup>th</sup> edition.

Williams, J., L. (2001). Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today*, 69 3-9.

Wolfrath, O. (2001). Développement de réacteurs microstructurés pour la conversion du propane en produits valorisés. Thèse de doctorat. École Polytechnique Fédérale de Lausanne Suisse.

Wu, J C-S., Chang, T-Y. (1998). VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports. *Catalysis Today*, 44 111-118.

Wu, J C-S., Lin, Z-A., Tsai, F-M., Pan, J-W. (2000). Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt /activated carbon catalysts. *Catalysis Today*, 63 419-426.

Wu, J C-S., Lin, Z-A, L., Pan, J-W., Rei, M-H. (2001). A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration. *Applied Catalysis A: General*, 219 117-124.

## **X**

Xi, Y., Reed, C. Lee, Y-K., Oyama S. T. (2005). Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts. *Journal of the physical Chemistry B* 109 17587-17596.

Xu, B., Ju, Y. (2005). Concentration slip and its impact on heterogeneous combustion in a micro scale chemical reactor. *Chemical Engineering Science*, 60 3561 – 3572.

## **Y**

Yuranov, I., Dunand, N., Kiwi-Minsker, L., Renken, A. (2002). Metal grids with high- porous surface as structured catalysts: preparation, characterization and activity in propane total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (3) 183-191.

Yuranov, I., Renken, A., Kiwi-Minsker, L. (2005). Zeolite/sintered metal fibers composites as effective structured catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 281 1-2 55-60.

**Z**

Zhang, M., Zhou, B., Chuang, K., T. (1997). Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 123-130.

Zhi Min, L., Jian Li W., Jun Bo, Z., Yao Qiang, C., Sheng Hui, Y., Mao Chu, G. (2007). Catalytic combustion of toluene over platinum supported on Ce–Zr–O solid solution modified by Y and Mn. *Journal of Hazardous Materials*, 149 742–746.





# *Annexes*

## Annexes A : Fiches toxicologiques des COV étudiés

### A.1 fiche toxicologique INRS N°3 Acétone



édition 2008 (\*)

#### FICHE TOXICOLOGIQUE

#### FT 3

## Acétone

*Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS*

### CARACTÉRISTIQUES

#### UTILISATIONS

- Solvant (industrie des peintures, vernis, encres et colles).
- Intermédiaire de synthèse.
- Solvant de l'acétylène.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 3]

L'acétone est un liquide incolore, très volatil, d'odeur suave et pénétrante détectable à environ 13 ppm.

Elle est totalement miscible avec l'eau et avec un grand nombre de solvants organiques, notamment l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et les esters. D'autre part, c'est un excellent solvant d'un grand nombre de produits organiques et minéraux.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

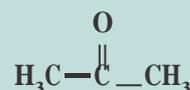
Masse molaire	58,08
Point de fusion	-94,6 °C
Point d'ébullition	56,1 °C
Densité (D <sub>20</sub> <sup>20</sup> )	0,783
Densité de vapeur (air = 1)	2,0
Tensions de vapeur	24,7 kPa à 20 °C 54,6 kPa à 40 °C 112,0 kPa à 60 °C 226,6 kPa à 80 °C
Points d'éclair	-18 °C en coupelle fermée -9,4 °C en coupelle ouverte
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) limite	2,15 % 13 %
Température d'auto-inflammation	538 °C
Taux d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)	1,9

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 2,374 mg/m<sup>3</sup>.

#### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 5]

L'acétone est stable dans les conditions usuelles.

Elle peut réagir vivement avec les agents oxydants puissants comme l'acide chromique, l'acide nitrique chaud, le permanganate de potassium (en milieu alcalin), les mélanges sulfonitriques, les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène, etc.



Numéro CAS  
67-64-1

Numéro CE (EINECS)  
200-662-2

Numéro INDEX  
606-001-00-8

Synonymes  
Diméthylcétone  
2-Propanone



F+ - Facilement inflammable



Xi - Irritant

#### ACÉTONE

R11 - Facilement inflammable.

R36 - Irritant pour les yeux.

R66 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

R67 - L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.

S9 - Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.

S16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.

S26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

200-662-2 - Étiquetage CE.

**SGH : voir § Réglementation - Classification et étiquetage.**

(\*) Mise à jour partielle de l'édition 2003.

La réaction du t-butoxyde de potassium avec une petite quantité d'acétone a donné lieu à une inflammation du solvant.

L'acétone peut aussi réagir violemment avec certains hydrocarbures halogénés (trichlorométhane, tribromométhane...) en présence d'une base forte (par exemple, hydroxyde de sodium ou de potassium).

L'acétone n'est pas corrosive pour les métaux, mais attaque certaines matières plastiques.

### Récipients de stockage

Le stockage de l'acétone peut s'effectuer dans des récipients en fer, en acier ou en aluminium.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les bonbonnes seront protégées par une enveloppe plus résistante, convenablement ajustée.

## VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour l'acétone (art. R. 231-58 du Code du travail) :

500 ppm soit 1 210 mg/m<sup>3</sup> (8 h)  
1 000 ppm soit 2 420 mg/m<sup>3</sup> (court terme)

Autres VLEP :

PAYS	VLEP		Court terme (15 min) ppm
	Moyenne pondérée sur 8 ppm	mg/m <sup>3</sup>	
Union européenne	500	1 210	–
États-Unis (ACGIH)	500	–	750
Allemagne (valeurs MAK)	500	1 200	–

## MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement au travers d'un tube rempli d'un support adsorbant (gel de silice, charbon actif ou autre adsorbant carboné Carbosieve S-III) ou par diffusion sur un badge rempli de charbon actif (badge GABIE®).

Désorption par l'un des solvants ou mélange de solvants suivants : sulfure de carbone, N,N-diméthylformamide (DMF), mélange de DMF (1 %) dans le sulfure de carbone, mélange ternaire dichlorométhane/méthanol/eau (65/33/2).

Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme.

■ Utilisation possible d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Acétone 151 L (Gastec), MEK-50 ou Acétone-100 (MSA), Acétone 100/b (Draeger), mais ces tubes ne sont pas sélectifs : les autres cétones et les aldéhydes peuvent réagir également et donner une réponse semblable.

## INCENDIE – EXPLOSION

L'acétone est un liquide très inflammable (point d'éclair : – 18 °C en coupelle fermée), dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément (point d'éclair d'une solution à 10 % : environ 27 °C).

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres, les mousses spéciales « anti-alcool ».

En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

## PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

### TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [11, 12]

Hautelement volatile, l'acétone est absorbée à 75 % environ par voie pulmonaire ; l'importance de la pénétration cutanée n'est pas évaluée avec précision mais existe néanmoins.

L'acétone est transformée en 1,2-propanediol qui est ensuite incorporé au métabolisme du glucose ou en méthylglyoxal qui se transforme en glucose. Elle induit le système des oxydases mixtes des microsomes hépatiques.

L'élimination se fait par voie pulmonaire pour 40 à 70 % sous forme inchangée et 30 % dans les urines sous forme inchangée ou métabolisée (acides acéto-acétique et β-hydroxybutyrique). Une dose d'acétone est éliminée en 16 heures environ.

### Surveillance biologique de l'exposition [14]

Le dosage de l'acétone dans les urines avant et après le poste de travail peut être utilisé pour apprécier l'exposition du jour même. Une valeur-guide française a été établie (voir § Recommandations – II).

D'autres dosages sont également proposés : acétone dans le sang (il n'existe pas de valeur-guide), acide formique urinaire d'intérêt limité car peu spécifique et peu sensible. Leurs caractéristiques sont indiquées dans la base de données Biotox [14].

### TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

#### Toxicité aiguë [6 à 12]

L'acétone s'est révélée peu nocive lors des essais de toxicité aiguë. Dans presque toutes les espèces étudiées, les DL50 par voie orale sont supérieures à 5 000 mg/kg ; la pénétration par voie cutanée est faible puisque la DL50 chez le lapin est supérieure à 20 g/kg.

La CL50 n'a pas été déterminée. La concentration létale la plus basse est comprise entre 20 000 et 120 000 ppm selon les espèces et le temps d'exposition. Aux fortes concentrations, les animaux présentent des signes d'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires ainsi qu'une dépression du système nerveux central et, dans

certain cas, une atteinte rénale (protéinurie, nécrose tubulaire) ou hépatique plus modérée.

Des souris et des rats exposés durant des temps variables à des concentrations de 12 600 à 50 600 ppm ont présenté une réduction de leurs performances antérieures traduisant une atteinte du système nerveux central, le retour à l'état antérieur ne se fait que progressivement en 10 à 20 heures. La concentration de 50 600 ppm est létale après 2 heures.

L'acétone est un irritant faible pour la peau du lapin et provoque sur les yeux de cet animal une irritation conjonctivale et cornéenne réversible. La concentration qui provoque une diminution de 50 % de la fréquence respiratoire est de 77 000 ppm, ce qui classe cette substance parmi les faibles irritants respiratoires.

### Toxicité chronique [9 à 13]

Une étude ancienne montre que l'ingestion pendant 4 mois d'une dose quotidienne de 1,8 ml/kg ne provoque chez le rat qu'un ralentissement de la croissance sans mortalité.

L'injection intraveineuse de 2 à 7 ml d'acétone pendant 5 à 10 semaines à des lapins provoque une atteinte hépatique (dégénérescence graisseuse) et une altération modérée du tissu rénal.

Beaucoup plus intéressantes sont les études comportementales sur différentes espèces : l'inhalation 4 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 2 semaines de 3 000 ppm ne provoque aucun trouble notable chez le rat ; à partir de 6 000 ppm, on note une inhibition du système nerveux central, jugée sur des réflexes comportementaux ; à 12 000 et 16 000 ppm, il existe en plus une ataxie. Toutefois une tolérance apparaît rapidement et les animaux ont presque tous un comportement normal en fin d'expérience ; leur croissance n'est pas modifiée.

Des babouins soumis à une concentration de 500 ppm voient également leurs performances modifiées au cours des premières expositions.

Des applications cutanées ou des injections sous-cutanées répétées ont provoqué des cataractes chez le cobaye au cours de plusieurs études alors que le lapin ne présente aucune anomalie dans les mêmes conditions.

### Effets génotoxiques [11, 12]

L'acétone n'est pas mutagène au cours d'un test d'Ames, d'une étude d'échange chromatidien et d'un essai de réparation du DNA.

### Effets cancérogènes [11, 12]

L'application cutanée répétée de 0,1 ml, trois fois par semaine pendant un an sur des souris, n'a pas provoqué de tumeur.

### Effets sur la la reproduction [11, 12]

Par injection dans le jaune d'œufs de poulets, avant incubation, une dose de 39 mg se révèle embryolétale sur 50 % des embryons testés. Cette quantité assez élevée ainsi que la dose de 78 mg ne provoquent aucun effet tératogène. Une seconde étude effectuée sur des cultures d'embryons de hamsters conclue dans le même sens.

## TOXICITÉ SUR L'HOMME

### Toxicité aiguë, toxicité chronique [9 à 12]

L'intoxication aiguë a surtout été décrite après inhalation de ce solvant. Les symptômes sont essentiellement locaux (irritation des yeux et des voies aériennes), neurologiques (céphalées, asthénie, vertige, coma dans certains cas convulsif) et digestifs (nausée, vomissement). Au cours des intoxications les plus sévères, une légère atteinte hépatique et rénale serait possible. Ces accidents surviennent généralement avec des concentrations élevées de plus de 10 000 ppm.

Par ingestion et contact cutané étendu, une symptomatologie identique apparaît, parfois avec un intervalle libre de plusieurs heures ; il est souvent noté une irritation digestive importante (hématémèse) mais pas de complications caustiques.

Une irritation des voies respiratoires et des yeux existe dès 500 ppm pour la plupart des sujets.

En application cutanée unique, on peut observer un érythème et un léger œdème. La projection oculaire se traduit par une sensation de brûlure rapidement atténuée par le lavage ; dans un cas, une atteinte permanente de la cornée est cependant signalée.

Au cours d'expositions répétées, en dehors des phénomènes d'irritation oculaire et respiratoire, il est parfois noté des signes neurologiques subjectifs (asthénie, somnolence, vertige). Au niveau cutané, une dermatose d'irritation est possible.

L'acétone potentialise les effets toxiques de l'éthanol et des hydrocarbures chlorés.

## RÉGLEMENTATION

**Rappel** : les textes cités se rapportent essentiellement à la **prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale**. Les rubriques « Protection de la population », « Protection de l'environnement » et « Transport » ne sont que très partiellement renseignées.

### HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

#### 1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

#### 2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

#### 3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.
- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail (décret n° 2002-1553 du 24 décembre 2002 – *JO* du 29 décembre 2002).

- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

#### 4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Article R. 231-58 du Code du travail : décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 fixant des VLEP contraignantes (JO du 28 octobre 2007).
- Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 (JOCE du 16 juin 2000).

#### 5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

#### 6. Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspecteur du travail ; tableau n° 84.

#### 7. Classification et étiquetage

a) de l'acétone *pure* :

- Arrêté du 27 juin 2000 (JO du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Facilement inflammable, R 11

Irritant, R 36

R 66- R 67

**SGH** : le règlement européen qui introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage, le SGH ou GHS, devrait être adopté en 2008. Les classifications et étiquetages de l'acétone harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CE et règlement) figureront dans l'annexe VI du règlement.

b) des *préparations* contenant de l'acétone :

- Arrêté du 21 février 1990 modifié (JO du 24 mars 1990).

#### 8. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

### PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
  - étiquetage (cf. 7).

### PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1431, liquides inflammables (fabrication industrielle).
- n° 1432, liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés).
- n° 1433, liquides inflammables (installations de mélange ou d'emploi).
- n° 1434, liquides inflammables (installations de remplissage ou de distribution).

### TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

#### 1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADNR : Acétone
- N° ONU : 1090
- Classe : 3
- Groupe d'emballage : II

#### 2. Transport par air

- IATA

#### 3. Transport par mer

- IMDG

## RECOMMANDATIONS

Principalement en raison des dangers d'incendie et d'explosion, certaines mesures de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de l'acétone.

### I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

#### Stockage

■ Stocker l'acétone dans des locaux frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de bris, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

■ Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur.

■ Il sera interdit de fumer.

■ Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

■ Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulée l'acétone. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ Entreposer dans les ateliers des quantités ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.

- Procéder à des contrôles fréquents et réguliers de l'atmosphère.
- Éviter le contact du liquide avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (de préférence en caoutchouc butyle) [21], des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimés pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.
- Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acétone sans prendre les précautions d'usage [21].
- Ne pas rejeter à l'égout les eaux polluées par l'acétone.
- En cas de souillures sur le sol, récupérer immédiatement le produit en l'épongeant avec un matériau inerte. Laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.
- Conserver les déchets dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. L'acétone peut être régénérée ou détruite par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

## II. AU POINT DE VUE MÉDICAL [16]

■ À l'embauchage, pratiquer un examen médical complet afin de rechercher une atteinte neurologique, oculaire, cutanée ou respiratoire chronique.

■ Par la suite, répéter cet examen au moins une fois par an. Il sera utile de vérifier périodiquement les fonctions hépatiques et rénales.

### Surveillance biologique de l'exposition [14]

Le dosage de l'acétone urinaire avant et après le poste du travail permet d'apprécier l'exposition du jour. C'est le paramètre le mieux corrélé à l'exposition. La valeur-guide française (VGF) pour l'acétone urinaire en fin de poste est de 100 mg/l (50 mg/l pour l'ACGIH). La VGF a été établie lorsque la VME était de 750 ppm (500 ppm en 2007).

■ En cas de projection cutanée, laver à grande eau après avoir retiré les vêtements imprégnés. Si des signes persistent ou apparaissent, consulter un médecin.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau pendant au moins 10 minutes. Un examen ophtalmologique sera pratiqué si des signes persistent.

■ En cas d'inhalation, éloigner le sujet de la zone polluée ; s'il est inconscient, le placer en position latérale de sécurité. Avertir un médecin dans tous les cas pour juger de l'opportunité d'une surveillance et d'un traitement symptomatique en milieu hospitalier.

■ En cas d'ingestion, si la quantité est peu importante (pas plus d'une gorgée), administrer du charbon médical activé et consulter un médecin. Dans les autres cas, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, donner du charbon médical activé et faire hospitaliser.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Kirk-otmer – Encyclopedia of chemical technology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 1. New York: Wiley Interscience; 1978: 179-191.
2. Acetone – Data sheet 398. Chicago: National safety council; 1982.
3. Hazard data bank – Sheet number 62. Acetone, *The safety practitioner*, 1985, 2: 6-7.
4. Case histories of accident in the chemical industry, vol. 4. Chicago: Manufacturing chemists' association; 1975: 107.
5. Bretherick I – Handbook of reactive chemical hazards, 3<sup>e</sup> éd. Londres: Butterworths; 1985: 365-366.
6. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-82, vol. 1. Cincinnati: NIOSH: 217.
7. Smyth HY et al. – Range-finding toxicity data: list VI. *Am Ind. Hyg. Ass. J.*; 1962; 23: 95-107.
8. Grant MW – Toxicology of the eye. Springfield: Charles C. Thomas; 1974: 83-84.
9. Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to ketones. Cincinnati: NIOSH; 1978.
10. Valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail. Paris: INRS et ministère du Travail; 1985, ED 669: 18-19.
11. Clayton GD, Clayton FE – Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> éd., vol. II C. New York: Wiley Interscience; 1982: 4720-4727.
12. Roche M – Étude toxicologique des cétones en milieu industriel. Thèse pour le doctorat de médecine. Marseille; 1983.
13. Golberg ME et al. – Effects of repeated inhalation of vapors of industrial solvents on animal behavior. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1964; 25: 369-376.
14. Base de données Biotox. INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr/biotox>.
15. Determination of ketones (acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone) in air- Charcoal tube method / Gas Chromatography. MTA/MA-031/A96. Metodos de Toma de muestra y Analisis (MTA). Methods of sampling and analysis. INSHT; 1996. Consultable sur le site <http://www.mtas.es/insht>.
16. Ketone. BIA 7708, BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag; 2005.
17. Norme NF X 43-267. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption par solvant. Paris: AFNOR; 2004.
18. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 020 (tubes); 2004 et Fiche C (badges) ; 2007. Paris: INRS. Consultables sur le site <http://www.inrs.fr>.
19. OSHA Sampling and Analytical Methods. Méthode 69, 1988. Salt Lake City: OSHA. Consultable sur le site <http://www.osha.gov/>.
20. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4<sup>e</sup> éd. Cincinnati, Ohio: 1994. Méthode 1300 – Ketones I. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
21. Forsberg K et Mansdorf SZ – Quick selection guide to chemical protective clothing. New York: John Wiley and sons, 4<sup>e</sup> éd; 2002.
22. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) • e-mail : [info@inrs.fr](mailto:info@inrs.fr)

## A.2 fiche toxicologique INRS N°3 Toluène

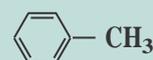


édition 2008 (\*)

## FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 74

## Toluène

 $C_7H_8$ 

Numéro CAS  
108-88-3

Numéro CE (EINECS)  
203-625-9

Numéro Index  
601-021-00-3

Synonyme  
Méthylbenzène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, O. Schneider)

## CARACTÉRISTIQUES

## UTILISATIONS [1 à 3]

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits : benzène et xylènes, phénol, nitrotoluène, diisocyanate de toluylène (TDI), chlorure de benzyle, benzaldéhyde, acide p-toluènesulfonique, vinyltoluène, etc.
- Solvant pour peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles, cires, etc. ; solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique, l'industrie pharmaceutique.

Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes, comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane. Il est présent dans certains produits pétroliers.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1, 2, 3, 5]

Le toluène est un liquide incolore, mobile, d'odeur aromatique.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,535 g/l à 25 °C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial.

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses, résines...).

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	92,14
Point de fusion	-95 °C
Point d'ébullition	110,6 °C
Densité ( $D_4^{20}$ )	0,867
Densité de vapeur (air = 1)	3,14
Pressions de vapeur	3 kPa à 20 °C 3,8 kPa à 25 °C
Point d'éclair (en coupelle fermée)	4 °C
Température d'auto-inflammation (données variables dans la littérature : la valeur la plus basse est de 480 °C)	535 °C
Coefficient de partage (octanol/eau); log Pow	2,65
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	1,2 %
limite supérieure	7,1 %

À 20 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 3,83 mg/m<sup>3</sup>.

## PROPRIÉTÉ

## S CHIMIQUES [1, 2, 3]



F - Facilement inflammable



Xn - Nocif

**TOLUÈNE**

R 11 - Facilement inflammable.  
R 38 - Irritant pour la peau.  
R 48/20 - Nocif: risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.  
R 63 - Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.  
R 65 - Nocif: peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.  
R 67 - L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.  
S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.  
S 62 - En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

203-625-9 - Étiquetage CE.

SGH : voir § Réglementation –  
Classification et étiquetage.

(\*) Mise à jour partielle de l'édition 2004.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 2, 3]

Le toluène est un produit stable dans les conditions normales d'utilisation.

Il réagit avec de nombreux composés organiques. Les réactions peuvent être violentes avec des produits tels que l'acide nitrique concentré, le dichlorure de soufre, le trifluorure de brome, des mélanges acide nitrique/acide sulfurique. Le toluène peut former des mélanges explosifs avec le tétranitrométhane.

Il peut réagir vivement avec les oxydants forts (risque d'incendie et d'explosion).

Il ne corrode pas les métaux usuels. Par contre, certaines matières plastiques subissent des dégradations au contact du toluène : caoutchouc naturel, caoutchouc nitrile, polychloroprène, polyéthylène, PVC notamment, mais pas les polymères fluorés.

### Récipients de stockage

Le stockage du toluène s'effectue généralement dans des récipients métalliques.

Le verre est également utilisé pour de petites quantités ; les bonbonnes seront protégées par une enveloppe plus résistante, convenablement ajustée.

Les emballages en matière plastique (à l'exception des polymères fluorés) sont déconseillés.

## VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour le toluène (art. R. 231-58 du Code du travail) :

50 ppm soit 192 mg/m<sup>3</sup> (8 h)  
100 ppm soit 384 mg/m<sup>3</sup> (court terme)

Autres VLEP :

PAYS	VLEP		Court terme (15 minutes)	
	Moyenne pondérée sur 8			
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Union européenne	50	192	100	384
États-Unis (ACGIH)	20	–	–	–
Allemagne (valeurs MAK)	50	190	–	–

## MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement au travers d'un tube rempli de charbon actif ou d'un autre adsorbant (Anasorb® 747). Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption au sulfure de carbone seul [21, 22, 23, 27] ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide [26] ou du méthanol et du dichlorométhane [25].

■ Prélèvement passif par diffusion sur un badge rempli de charbon actif ou d'un autre adsorbant (Anasorb® 747). Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption au

sulfure de carbone seul [24, 28] ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide [26].

■ Prélèvement au travers d'un tube à désorption thermique rempli d'adsorbant solide Chromosorb ou Tenax TA. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme après désorption thermique [29].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Draeger (Toluene 5/b, 50/a), Gastec (Toluene 122 et 122L) ou MSA (Tol-5) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [1-1 000 ppm].

## INCENDIE – EXPLOSION

Le toluène est un liquide très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = 4 °C). Les vapeurs sont plus denses que l'air. Elles peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses spéciales.

Eau n'est pas recommandée ; on pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu important.

Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les fûts exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciales.

## PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE [1]

### TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [3, 6]

*Le toluène suit un métabolisme comparable chez l'homme et l'animal : il est bien absorbé par les tractus gastro-intestinal et respiratoire et, à un degré moindre, par voie cutanée ; il se distribue dans les tissus riches en lipides, en particulier le cerveau ; il est éliminé tel quel dans l'air expiré et, après transformation, dans l'urine, majoritairement sous forme d'acide hippurique.*

### Absorption

Chez l'homme et l'animal, l'absorption respiratoire est rapide, le toluène apparaît dans le sang après 10 à 15 minutes d'exposition, avec une forte corrélation, pendant et après l'exposition, entre la concentration alvéolaire et la concentration sanguine. L'absorption (environ 50 % de la concentration) est fortement influencée par le taux de ventilation pulmonaire. Chez le rat, les pics sanguin et cérébral sont atteints après 53 et 58 minutes respectivement.

Le toluène est absorbé complètement par le tractus gastro-intestinal de l'homme et du rat avec, chez ce dernier, une vitesse inférieure à l'absorption pulmonaire : le pic sanguin est atteint après 2 heures.

Il est absorbé lentement à travers la peau humaine (14 à 23 mg/cm<sup>2</sup>/h) avec des variations individuelles impor-

tantes. Chez l'animal, le taux de pénétration cutanée est faible pour le toluène liquide et pratiquement inexistant pour la forme vapeur (4,6 µg/cm<sup>2</sup>/h pour la souris nude exposée à 1 000 ppm). Sur la peau de rat, *in vitro*, la pénétration est de 0,78 µg/cm<sup>2</sup>/min.

### Distribution

Dans le sang, le toluène est réparti entre les globules rouges, où il est fixé à l'hémoglobine, et le sérum avec une partition 1:1 chez l'homme et 1:2 chez le rat.

Le toluène se distribue dans les tissus riches en lipides et fortement vascularisés comme le cerveau, en particulier la matière blanche, la moelle osseuse, la moelle épinière, le foie, le tissu adipeux et les reins. La concentration dans le cerveau semble plus importante que dans le sang ; le tissu adipeux joue le rôle de réservoir. Le toluène passe aisément la barrière placentaire du rat, sa concentration dans le fœtus est environ 75 % de celle du sang maternel. Il est sécrété dans le lait maternel chez l'homme et l'animal.

### Métabolisme

Le toluène (80 % de la dose absorbée) est oxydé dans le foie par les monooxygénases à cytochrome P450 (CYP2E1, CYP2B6, CYP2C8, CYP1A2, et CYP1A1), en alcool benzylque, benzaldéhyde puis acide benzoïque qui est conjugué avec la glycine, pour former l'acide hippurique (83-94 % des métabolites urinaires), ou avec l'acide glucuronique, pour former le benzylglucuronide (3 à 9 % des métabolites urinaires). Une faible partie (environ 1 %) est oxydée en ortho-, méta-, et para-crésol qui sont conjugués avec des sulfates ou l'acide glucuronique (voir figure 1). Les acides S-benzylmercapturique et S-p-toluylmercapturique sont des métabolites urinaires mineurs, identifiés chez l'homme.

Le toluène, à partir de 1 000 ppm chez le rat, est inducteur des enzymes hépatiques à cytochrome P450 de son propre métabolisme.

### Élimination

Chez l'homme, l'élimination sanguine du toluène suit une courbe triphasique avec des demi-vies d'environ 2 min, 30 min et 3,5 h. L'exposition à de fortes concentrations provoque l'apparition d'une 4<sup>e</sup> phase, de demi-vie 20 à 90 h, qui correspondrait à l'élimination du toluène stocké dans les tissus adipeux. Chez le rat, la courbe d'élimination sanguine est biphasique avec des demi-vies de 6 et 90 min. L'élimination du toluène stocké dans les tissus adipeux est beaucoup plus rapide que chez l'homme.

Chez l'homme comme chez l'animal, le toluène est éliminé dans l'air expiré sous forme inchangée (10-20 %) et dans l'urine (80 %) sous forme métabolisée (acide hippurique (60-70 %), benzoylglucuronide (10-20 %), acides mercapturiques ou crésols conjugués). Une très faible quantité (0,06 %) du toluène absorbé par inhalation est éliminée sous forme inchangée dans l'urine.

Chez le rat, exposé par inhalation, une petite quantité (<2 %) de la dose absorbée est éliminée par la bile dans les intestins où elle est réabsorbée ; de ce fait, les fèces ne contiennent que des quantités négligeables de toluène ou de ses métabolites.

L'alcool éthylique inhibe la majorité des voies métaboliques du toluène provoquant une diminution de l'excrétion d'acide hippurique et une augmentation de l'élimination de toluène inchangé dans l'air exhalé. Une

coexposition toluène/xylène provoque, par compétition métabolique, une augmentation des concentrations sanguines et cérébrales de toluène.

### Surveillance biologique de l'exposition [20]

Le dosage dans les urines de l'acide hippurique ou de l'ortho-crésol et le dosage du toluène sanguin sont proposés pour évaluer l'exposition au toluène. Des valeurs-guides existent pour ces dosages. Voir § Recommandations – II.

D'autres dosages sont également décrits : toluène dans les urines en fin de poste ou dans l'air expiré, acide S-benzylmercapturique dans les urines. Leurs caractéristiques sont indiquées dans la base de données Biotox [20].

## TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

### Toxicité aiguë [3, 5 à 7]

*Le toluène a une faible toxicité aiguë ; sa cible première est le système nerveux central. Il est irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire.*

La CL50 chez le rat est de 28,1 mg/l/4 h (7 500 ppm/4 h) ou 4 618 ppm/6 h et chez la souris 19,9 à 27,9 mg/l/4 h (5 308-7 440 ppm/4 h) ou 5 320 ppm/7 h ; chez le rat, la DL50 orale est de 5 300 à 7 400 mg/kg et la DL50 cutanée, chez le lapin, est de 12 400 mg/kg.

Chez le rat et la souris, les symptômes initiaux (hyperactivité, irritation des membranes muqueuses, avec écoulement nasal et lacrymal, et des voies respiratoires supérieures, avec augmentation de la fréquence respiratoire) sont suivis de narcose, ataxie, altération de la fonction cognitive, perte d'équilibre et modifications neurochimiques ; les animaux meurent par arrêt respiratoire suite à une dépression profonde du système nerveux central. À des concentrations supérieures à 2 000 ppm, une forte corrélation a été montrée entre l'intensité de cette dépression et le taux de toluène dans le cerveau.

On note aussi des modifications hématologiques (baisse du nombre de leucocytes et augmentation de l'hématocrite, du taux de glucose et de la résistance des érythrocytes à la lyse chez le rat exposé à 2 500 ppm) et hépatiques (augmentation de poids du foie, augmentation des enzymes hépatiques impliqués dans le métabolisme du toluène chez le rat, la souris et le lapin exposés à 795 ppm).

Le toluène est irritant pour la peau du lapin, de la souris et du cobaye. La sévérité de l'irritation cutanée induite chez le lapin augmente avec le temps jusqu'à 72 h (érythème modéré et œdème léger) sans réversibilité à 7 jours [8a].

Il est légèrement irritant pour l'œil du lapin, rougeur de la conjonctive et chemosis apparaissent dans les 72 h et persistent pendant 24 h ; le rinçage après 4 et 30 secondes ne modifie pas l'intensité de l'irritation [8b].

Le toluène est irritant pour le tractus respiratoire à forte concentration : chez la souris, la RD50 est de 12 650 à 19 875 mg/m<sup>3</sup> (3 373 à 5 300 ppm) [10, 11].

Il n'est pas sensibilisant pour le cobaye (test de maximisation).

### Subchronique et chronique [3, 5 à 7]

*En exposition prolongée ou répétée, le toluène provoque, chez le rat et la souris, une augmentation de poids de nombreux organes, une modification du taux de neurotrans-*

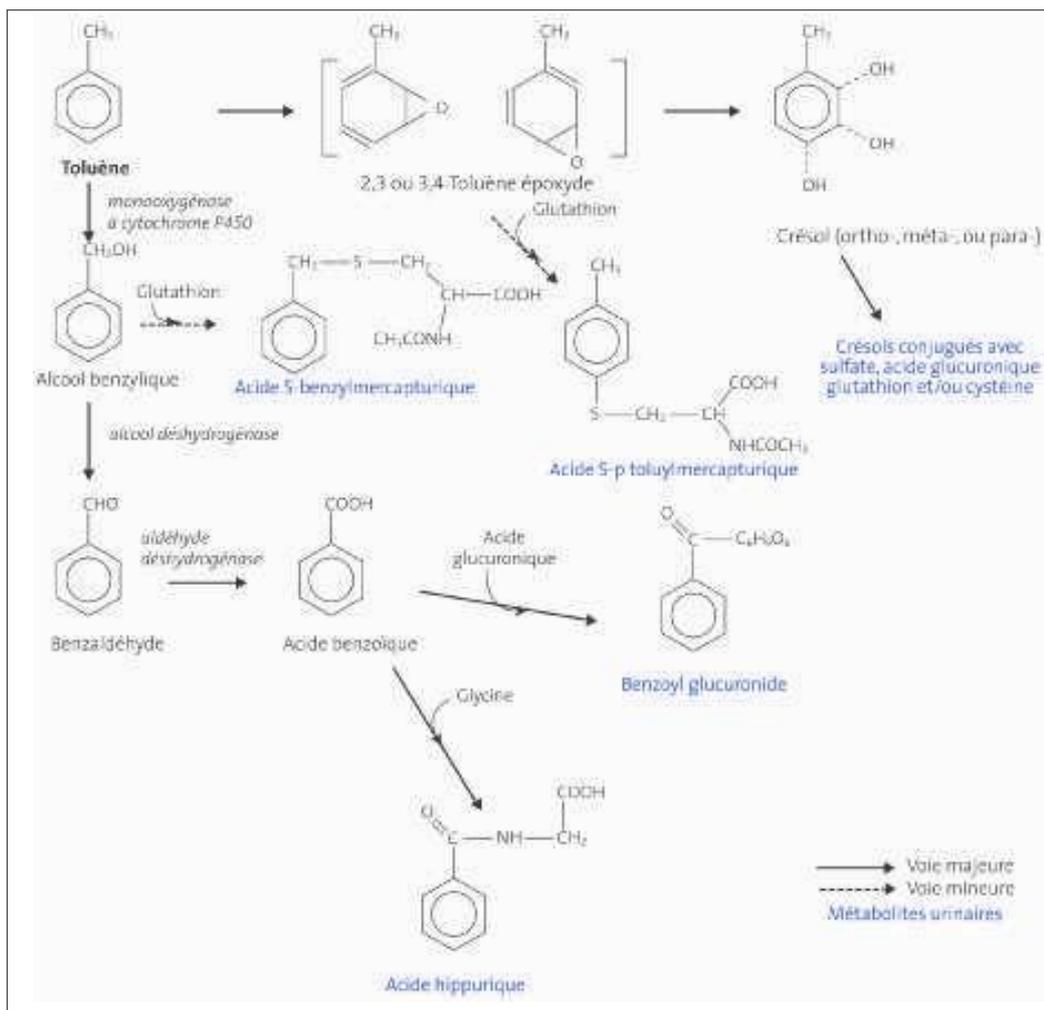


Fig. 1. Métabolisme du toluène chez l'homme et l'animal (d'après [3, 4])

*metteurs, une neurotoxicité au niveau de l'hippocampe et du cervelet et une perte auditive.*

Chez le rat, une exposition par inhalation de 15 semaines provoque, à partir de 1 250 ppm, une augmentation du poids des reins et du foie et, à partir de 2 500 ppm, une augmentation du poids corporel, cérébral, cardiaque, pulmonaire et testiculaire, ainsi qu'une dyspnée et une ataxie. Dans le foie, le toluène (1 600 ppm, 8 h/j, 6 mois) induit une hypertrophie des zones centrolobulaires avec prolifération, en fonction de la dose, du réticulum endoplasmique dans les hépatocytes. Après une exposition pendant 2 ans, il se produit, à partir de 1 500 ppm, une inflammation de la muqueuse nasale avec érosion de l'épithélium olfactif, métaplasie et dégénérescence de l'épithélium respiratoire. La NOAEL (concentration sans effet toxique observé) est 625 ppm pour une exposition de 6,5 h/j, 5 j/sem pendant 15 semaines ou 300 ppm pendant 2 ans.

Par voie orale, le toluène induit, chez le rat et la souris, à des concentrations supérieures à 2 500 mg/kg/j, piloérection, larmoiements et salivation excessifs, prostration, hypoactivité, ataxie, augmentation du poids relatif et absolu du

foie, des reins et du cœur. La NOAEL par voie orale, pour le rat et la souris, est 625 mg/kg/j pendant 13 semaines.

Dans le cerveau du rat, il provoque des modifications neurologiques (nécrose neuronale dans l'hippocampe et le cervelet à des concentrations inhalatoires supérieures ou égales à 1 500 ppm, ou orales supérieures ou égales à 1 250 mg/kg/j) et neurochimiques (modification des taux de noradrénaline, dopamine et 5-hydroxytryptamine dans diverses régions cérébrales à des concentrations supérieures ou égales à 500 ppm).

Le toluène occasionne, chez le rat, par voie inhalatoire, orale ou sous-cutanée, une perte auditive irréversible mise en évidence par une diminution de la réponse au bruit, des modifications électrophysiologiques et des lésions morphologiques des cellules ciliées externes de la cochlée. Les effets morphologiques et fonctionnels sont effectifs après une exposition de 5 j à 1 400 ppm et s'intensifient avec le temps [12a].

### Mode d'action

Les effets neurologiques, comme la dépression du système nerveux central et la narcose, découlent, au moins

en partie, d'interactions réversibles entre le toluène (lui-même et non ses métabolites) et les composants membranaires (lipides et protéines) des cellules nerveuses cérébrales ; le prétraitement des rats par le phénobarbital augmente le métabolisme du toluène et raccourcit la durée de la narcose. Cette interaction, si elle est répétée, pourrait modifier l'activité de certains enzymes impliqués dans la synthèse et/ou la dégradation des neurotransmetteurs ; le taux de ces derniers à certains endroits du cerveau est responsable des effets neurologiques produits. La perte auditive est, elle aussi, liée à l'action du toluène lui-même : un prétraitement par le phénobarbital prévient cet effet alors qu'une co-exposition avec l'éthanol, qui inhibe le métabolisme du toluène, l'augmente [12b].

### Effets génotoxiques [3, 7, 13]

*Les tests de génotoxicité effectués avec le toluène donnent des résultats variables in vitro et négatifs in vivo.*

*In vitro*, les résultats sont négatifs pour le test d'Ames sur *S. typhimurium*, pour les tests de réparation de l'ADN dans les bactéries, de conversion génique chez *S. cerevisiae*, ou d'effets génotoxiques chez la drosophile. Dans les cellules en culture, il induit des cassures simple brin de l'ADN (hépatocytes de rat) mais pas de lésion ou de réparation de l'ADN (fibroblastes humains), il augmente le taux de mutation (cellules de lymphome de souris) mais pas le taux de transformation morphologique (embryon de hamster Syrien) ; en absence d'activateur métabolique, il ne provoque pas d'échanges entre chromatides sœurs ou d'aberrations chromosomiques (cellules ovariennes de hamster chinois ou lymphocytes humains).

*In vivo*, le toluène n'induit pas de modification significative dans les tests pour lesquels l'absence de contamination par le benzène a été mesurée (dommage cytogénétique de la moelle osseuse des rongeurs ou lésion de l'ADN dans les cellules sanguines, médullaires ou hépatiques de la souris). De plus, il n'est pas mutagène pour le sperme de souris (mesure d'anomalie induite dans la tête spermatique ou test de létalité dominante).

Administré simultanément au benzène, chez le rat et la souris par voie orale, intrapéritonéale ou sous-cutanée, il réduit le nombre d'échanges entre chromatides sœurs et la fréquence des micronoyaux induits par ce dernier.

### Effets cancérigènes [3, 6, 13 à 15]

*Le toluène n'est cancérigène ni chez le rat par inhalation, ni chez la souris par inhalation et par voie cutanée.*

Le toluène n'est pas cancérigène chez le rat et la souris exposés par inhalation jusqu'à 1 200 ppm, 6,5 h/j, 5 j/sem, pendant 2 ans. Il provoque des lésions non néoplasiques de la cavité nasale ainsi qu'une néphropathie chez le rat et une hyperplasie de l'épithélium bronchique et des adénomes de l'hypophyse chez la souris. Par voie orale, chez le rat (gavage, 500 mg/kg/j, 4-5 j/sem, 2 ans), il induit une augmentation de néoplasmes lymphoréticulaires. Les résultats par voie cutanée chez la souris sont en général négatifs.

Le toluène est peu ou pas promoteur chez la souris après initiation par le 7,12-diméthylbenzanthracène ; il inhibe la cancérigénèse cutanée chez la souris, après initiation par le benzo[a]pyrène ou le 7,12-diméthylbenzanthracène et promotion par le phorbol-12-myristate-13-acétate.

### Effets sur la reproduction [3, 6, 14]

*Le toluène n'altère pas la fertilité du rat ou de la souris ; il est toxique pour le développement à des concentrations non toxiques pour les mères mais il n'est pas tératogène in vivo ou dans les tests pratiqués in vitro. L'UE l'a classé toxique pour la reproduction, catégorie 3, R 63.*

Le toluène donne des résultats négatifs dans trois tests de tératogénèse *in vitro* (attachement cellulaire des cellules tumorales d'ovaire de souris, inhibition de la croissance cellulaire des cellules embryonnaires de mésenchyme palatal, inhibition de la synthèse de protéoglycanes dans les cellules murines de bourgeon embryonnaire de membre).

Il n'affecte pas la fertilité de la souris dans un test de létalité dominante, ni celle du rat dans une étude sur 2 générations (jusqu'à 2 000 ppm, 6 h/j, 7 j/sem, 80 jours avant accouplement, 15 jours d'accouplement, du 1<sup>er</sup> au 20<sup>e</sup> jour de gestation et du 5<sup>e</sup> au 21<sup>e</sup> jour de lactation). Il n'a pas d'effet sur la morphologie spermatique ou la cytologie vaginale du rat (1 250 ppm, 6,5 h/j, 5 j/sem, 15 semaines) ou de ses petits exposés *in utero* (1 200 ppm, 6 h/j, du 7<sup>e</sup> jour de gestation au 18<sup>e</sup> jour après la naissance [16]). Chez le rat mâle (2 000 ppm), le poids relatif et absolu de l'épididyme est diminué sans modification histologique et le comptage spermatique est réduit de 20 % sans affecter la mobilité. À plus forte concentration (6 000 ppm) le comptage, la mobilité et la qualité spermatique dans l'épididyme sont réduits sans modification de poids des testicules ou de la spermatogénèse testiculaire. Il n'y a pas de modification du taux des hormones après un mois d'exposition à cette concentration [17]. La NOAEL pour la fertilité est de 600 ppm.

Le toluène traverse la barrière placentaire et a été mesuré dans divers tissus fœtaux, avec une distribution qui est fonction de l'âge gestationnel. Administré par inhalation (100 à 2 000 ppm, 6 à 24 h/j), il produit des effets semblables chez le rat et la souris : toxicité pour le développement en absence de toxicité maternelle, baisse du poids fœtal et du poids à la naissance, retard de développement postnatal et neurotoxicité mise en évidence par des effets sur le comportement (augmentation de l'activité spontanée et affaiblissement des fonctions cognitives), mais pas de malformation. Le toluène n'est pas toxique lors de l'exposition par le lait maternel. La NOAEL pour le développement est de 600 ppm (2 250 mg/m<sup>3</sup>) pour le rat et 400 ppm (1 500 mg/m<sup>3</sup>) pour la souris [18].

## TOXICITÉ SUR L'HOMME [13, 19, 20]

### Toxicité aiguë

La toxicité aiguë du toluène est commune à celle des hydrocarbures pétroliers liquides distillant en dessous de 300 °C.

L'ingestion de toluène entraîne :

- des troubles digestifs : douleurs abdominales, nausées puis vomissements suivis de diarrhées ;
- une dépression du système nerveux central : syndrome ébrié puis troubles de conscience ;
- une pneumopathie d'inhalation dont les premiers signes sont radiologiques : dans les 8 heures suivant l'ingestion, apparaissent des opacités floconneuses avec bronchogramme aérien, le plus souvent localisées aux lobes moyen et inférieur droits ; les signes cliniques

sont plus tardifs : toux, dyspnée, fièvre régressant en 2 ou 3 jours en l'absence de surinfection. Des arrêts respiratoires ont été décrits.

Les connaissances relatives à l'intoxication par voie pulmonaire résultent principalement des observations rapportées après des intoxications aiguës et des études menées chez le volontaire sain.

Les effets essentiels du toluène s'exercent sur le système neurologique central. En principe, ils sont réversibles. Une exposition accidentelle à plus de 10 000 ppm pendant quelques minutes est responsable initialement d'euphorie et d'hallucination, puis de troubles de la conscience et de coma.

Chez des sujets volontaires jeunes, l'inhalation de 100 ppm pendant une période de 8 heures entraîne des troubles modérés à type de fatigue parfois accompagnés de céphalées, de vertiges et d'un endormissement.

Il s'y ajoute à 200 ppm une faiblesse musculaire, des paresthésies et quelques altérations des fonctions cognitives ; à 300 ppm, une insomnie dans la nuit qui succède à l'exposition ; à 400 ppm, une confusion mentale et des troubles de coordination.

À 500 ppm, apparaissent des nausées ; à 600 ppm on observe une sensation de vertiges, une démarche chancelante.

D'après certains auteurs, une exposition à 40 ppm pendant 5 à 6 heures n'entraînerait aucun signe d'intoxication.

L'altération des fonctions psychomotrices dépend de la concentration et de la durée d'exposition. Lors d'une exposition à 100 ppm pendant 20 minutes, le temps de réaction simple n'est pas modifié ; il est augmenté pour une exposition à 300 ppm pendant la même durée et s'élève davantage lors d'une exposition pendant 3 à 7 heures à des concentrations supérieures ou égales à 200 ppm. Ces chiffres résultent d'études sur des groupes d'individus jeunes et en bonne santé. Les signes se majorent en cas d'exercice physique et il n'y a pas d'accoutumance à l'exposition au toluène vis-à-vis d'une intoxication aiguë en cas d'exposition chronique. Les conséquences de ces expositions aiguës au toluène sur l'activité électroencéphalographique sont diversement appréciées selon les études ; quand des altérations existent, elles sont toujours mineures. Des troubles de la mémoire et des changements de la personnalité peuvent être observés.

Une irritation oculaire et des voies aériennes supérieures apparaît pour des expositions à des concentrations de 100 à 400 ppm pendant 6 à 7 heures, accompagnée d'une hypersécrétion lacrymale.

Des modifications cardiovasculaires ont été rapportées après une exposition à 200 ppm pendant 7 heures : diminution de la fréquence cardiaque et de la pression diastolique. Dans certains cas, une augmentation de la fréquence cardiaque et une arythmie peuvent être constatées.

La toxicité hépato-rénale est décrite principalement chez les toxicomanes « sniffeurs » avec acidose métabolique et atteinte tubulaire rénale.

Le toluène est un solvant des lipides cutanés et les projections peuvent entraîner des dermatoses d'irritation. Aucune manifestation d'origine immuno-allergique n'a été signalée.

La projection oculaire de toluène liquide est responsable d'irritation conjonctivale voire d'atteinte cornéenne, réversibles en 48 heures.

### Toxicité chronique

La voie respiratoire est la voie usuelle d'intoxication professionnelle. De façon générale, la toxicité à terme est modérée. La morbidité chez les personnes exposées pendant 10 à 20 ans à des concentrations de l'ordre de 20 à 200 ppm n'est pas corrélée à l'exposition. Le toluène n'entraîne en général pas d'effet spécifique qui le distingue des autres solvants.

Le syndrome psycho-organique est l'effet toxique chronique majeur du toluène ; les stades les plus avancés sont irréversibles. Il associe des troubles de la mémoire, de la concentration, de la personnalité, une insomnie, une diminution des performances intellectuelles sans troubles objectifs ni altération de l'électroencéphalogramme. Il a été décrit lors de l'exposition au toluène associé à d'autres solvants ; il l'a été également chez des typographes et des imprimeurs essentiellement exposés au toluène (300 à 450 ppm) pendant de nombreuses années : la fréquence serait alors de 20 à 40 %. Cependant, ces troubles ont été aussi rapportés pour des expositions plus faibles (100 à 200 ppm). Leur incidence augmente avec le niveau d'exposition, mais il n'existe pas d'évaluation statistique permettant d'établir une relation dose-réponse ; de même, la concentration sans effet n'a pas été déterminée.

Des auteurs ont rapporté une perte de l'audition favorisée par exposition conjointe au bruit.

Il n'existe pas d'étude épidémiologique établissant une neurotoxicité périphérique du toluène employé seul. Les polyneuropathies décrites semblent être en rapport avec l'utilisation concomitante de n-hexane.

Les dépressions médullaires et leucémies rapportées lors d'expositions au toluène avant 1970 étaient dues en réalité à la présence de benzène à titre d'impureté. Depuis, de nombreuses études ont démontré que le toluène n'était pas responsable de ces effets. Les seules anomalies hématologiques observées ont été des modifications morphologiques leucocytaires de signification inconnue et des variations des concentrations d'enzymes leucocytaires et lymphocytaires pour des expositions professionnelles supérieures à 50 ppm.

La fréquence accrue d'hépatomégalies, constatée dans une étude chez des travailleurs exposés au toluène, n'a pas été confirmée par les travaux ultérieurs. Par ailleurs, certains auteurs rapportent une augmentation de fréquence des élévations des transaminases et des  $\gamma$ -GT parmi des groupes de sujets travaillant dans l'industrie du caoutchouc et dans l'imprimerie ; cependant, la responsabilité unique du toluène est discutable en raison de l'exposition concomitante à divers produits chimiques. Par contre, d'autres études récentes portant sur la surveillance de groupes de salariés exposés au toluène seul (parfois comparés à des sujets non exposés) n'ont pas montré d'élévation anormale des transaminases et des  $\gamma$ -GT, même lorsqu'il existait des troubles cliniques attribuables à l'exposition au toluène. Une autre étude prenant en compte les autres facteurs de risque hépatique ne montre pas d'action hépatotoxique du toluène, il n'augmente pas l'hépatotoxicité de l'éthanol.

Une atteinte tubulaire peut être constatée avec une acidose.

Le toluène est responsable de dermatoses d'irritation par action dégraissante et desséchante sur la peau en contact. Il n'entraîne pas de sensibilisation immuno-allergique.

### Effets mutagènes

Les tests de mutagénicité réalisés sur des travailleurs exposés sont généralement négatifs. Plusieurs études ne montrent pas de différence significative de la fréquence des échanges de chromatides sœurs ou des aberrations chromosomiques dans les lymphocytes circulants entre les travailleurs exposés et des sujets non exposés. Seules deux études révèlent une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et des cassures chromosomiques chez des sujets exposés au toluène depuis plusieurs années à des concentrations de l'ordre de 200 à 300 ppm. Il semblerait que les effets synergiques du tabagisme n'aient pas été pris en considération dans l'interprétation des résultats.

### Effets cancérogènes

Les preuves de cancérogénicité chez l'homme sont insuffisantes. Le toluène a été classé dans le groupe 3 par le CIRC [13].

### Effets sur la reproduction

Le toluène a été classé comme produit pouvant avoir un risque possible sur la fonction de reproduction. Des anomalies de taux hormonaux sont constatées mais des biais méthodologiques existent et toutes les études ne concluent pas de façon identique. Il n'y a pas d'études adéquates sur une baisse significative du taux de spermatozoïdes.

Dans une étude, le toluène entraînerait par contre un risque de fausse couche tardive pour des niveaux d'exposition inférieurs à 100 ppm en cas d'exposition précoce au cours de la grossesse. Une co-exposition à d'autres solvants n'est cependant pas exclue.

En cas d'exposition chronique maternelle, il peut être constaté un retard de croissance intra-utérine. Un syndrome ressemblant à celui décrit dans le cas de l'alcoolisme fœtal avec présence de malformations (oreilles, cœur, face, reins et membres) plus ou moins marquées, un retard de croissance et des troubles neuro-comportementaux (déficit de l'attention, hyperactivité, acquisition retardée de la parole) est également observé, chez des enfants de mères toxico-manes. Des anomalies rénales spontanément résolutives sont également notées dans le même contexte.

## RÉGLEMENTATION

**Rappel** : les textes cités se rapportent essentiellement à la **prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale**. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

## HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

### 1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

### 2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

### 3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.
- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

### 4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Article R. 231-58 du Code du travail : décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 fixant des VLEP contraignantes (JO du 28 octobre 2007).
- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (JOCE du 9 février 2006).

### 5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

### 6. Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableaux n°s 4bis et 84.

### 7. Surveillance médicale renforcée

- Arrêté du 11 juillet 1977 (JO du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au JO).

### 8. Classification et étiquetage

a) du toluène **pur** :

- Arrêté du 4 août 2005 (JO du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :

Facilement inflammable, R 11  
Toxique pour la reproduction cat. 3, R 63  
Nocif, R 48/20 – R 65  
Irritant, R 38  
R 67

**Note** : Dans la 30° ATP de la directive 67/548/CEE, votée le 16 février 2007, en cours de publication au JOCE, le conseil de prudence S 46 a été supprimé. Cette modification est prise en compte sur l'étiquette présentée dans ce document.

**SGH** : le règlement européen qui introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage, le SGH ou GHS, devrait être adopté en 2008. Les classifications et étiquetages du toluène harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CE et règlement) figureront dans l'annexe VI du règlement.

- b) des **préparations** contenant du toluène :
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004).

### 9. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

## PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
  - étiquetage (cf. 8).
- **Limitation d'emploi** : décret n° 2007-33 du 8 janvier 2007 : interdiction de mise sur le marché, à destination de la vente au public, des adhésifs et des peintures par pulvérisation renfermant 0,1 % ou plus de toluène (% en masse).

## PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1430, liquides inflammables (définition).
- n° 1431, liquides inflammables (fabrication industrielle).
- n° 1432, liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés).
- n° 1433, liquides inflammables (installations de mélange ou d'emploi).
- n° 1434, liquides inflammables (installations de remplissage ou de distribution).

## TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

### 1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN : Toluène  
n° ONU : 1294  
Classe : 3  
Groupe d'emballage : II

### 2. Transport par air

- IATA

### 3. Transport par mer

- IMDG

# RECOMMANDATIONS

## I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

### Stockage

- Stocker le toluène dans des locaux spéciaux, frais et bien ventilés, à l'abri des rayonnements solaires et de

toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants.

Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

- Interdire de fumer.
- Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.
- Mettre le matériel notamment le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

### Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le toluène. En outre :

- Instruire le personnel des dangers présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Entreposer dans les ateliers des quantités de produit ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en toluène.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail, gants imperméables [par exemple en polyalcool vinylique (PVAL), en Viton® ; certaines matières telles que le caoutchouc naturel, le polychloroprène sont à éviter [31]] et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du toluène sans prendre les précautions d'usage [32].
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le toluène.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit après l'avoir recouvert de matériau absorbant inerte (sable, terre). Laver ensuite à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, supprimer toute source potentielle d'ignition, aérer la zone, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération contrôlée, par exemple).

## II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ À l'embauchage et aux examens périodiques, l'examen clinique comportera entre autres, un examen cutanéomuqueux et une recherche de signes évoquant un syndrome psycho-organique débutant. Pour cela des examens adaptés peuvent être pratiqués (tests psychotechniques, potentiels évoqués).

On avertira les femmes désirant procréer du risque éventuel. Les femmes enceintes doivent être protégées du risque d'exposition au toluène [30].

### Surveillance biologique de l'exposition [20]

Le dosage de l'o-crésol urinaire en fin de poste est le reflet de l'exposition du jour même. Plus spécifique que le dosage de l'acide hippurique, il présente une bonne sensibilité aux environs de 50 ppm et permet de confirmer l'exposition en cas de doute. La valeur-guide de l'ACGIH (BEI) est de 0,5 mg/l en fin de poste.

Le dosage du toluène sanguin, prélèvement réalisé immédiatement en fin de poste, est spécifique de l'exposition au toluène. La valeur-guide française (VGF) est de 1 mg/l en fin de poste (même valeur pour le BAT allemand); l'ACGIH propose un BEI de 0,05 mg/l avant le dernier poste de la semaine.

Le dosage de l'acide hippurique urinaire (urines recueillies les 4 dernières heures du poste de travail) peut être utile pour apprécier l'exposition du jour même et de la veille. Cet indicateur n'est pas suffisamment sensible pour des expositions inférieures à la VME. La VGF est de 2,5 g/g. créatinine ; elle n'a pas été modifiée depuis 1997 alors que la VME était de 100 ppm (50 ppm en 2007) ; le BEI de l'ACGIH de 1,6 g/g. créatinine a été établi lorsque la TLV-TWA était de 50 ppm (20 ppm en 2007). Cet indicateur n'est pas fiable à l'échelle de l'individu (faible spécificité, variations individuelles du métabolisme).

## Conduite à tenir en cas d'exposition aiguë

■ Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional ou de services de secours médicalisés d'urgence.

■ En cas de contact cutané, retirer les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant quinze minutes. Les vêtements ne seront réutilisés qu'après décontamination. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, une consultation médicale s'imposera.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau, les paupières bien écartées, pendant 10 à 15 minutes. Une consultation ophtalmologique sera indispensable s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.

■ En cas d'inhalation massive, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.

■ En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissements et ne pas faire ingérer de lait ou de matières grasses ; on pourra faire absorber du charbon médical activé si le sujet est parfaitement conscient.

■ Dans les deux derniers cas, si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité ; en cas d'arrêt respiratoire, commencer les manœuvres de respiration assistée ; même si l'état initial est satisfaisant, transférer, si nécessaire par ambulance médicalisée, en milieu hospitalier, où pourra être effectuée une radiographie du thorax. Une surveillance de l'état de conscience, des fonctions cardiovasculaires, pulmonaires et hépatorénales, ainsi qu'un traitement symptomatique en milieu de soins intensifs, peuvent s'avérer nécessaires.

## BIBLIOGRAPHIE

1. European Union Risk Assessment Report. Vol. 30, 2003. Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it/>.
2. Kirk-othmer – Encyclopaedia of chemical technology, vol. 24. New York: John Wiley & sons; 1997: 350-389.
3. ATSDR Toxicological Profile for Toluene. Consultable sur le site <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.html>.
4. Chemical summary for toluene prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics. US : Environmental Protection Agency (EPA) ; 1994. Consultable sur le site <http://www.epa.gov/opptintr/chemfact>.
5. NIOSH criteria documents. Criteria for a recommended standard: occupational exposure to toluene. DHHS (NIOSH), Publication n° 73-11023; 1973. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/73-11023.html>.
6. Toxicity summary for toluene. Toxicity profiles, Risk Assessment Information System; 1994. Consultable sur le site [http://risk.lsd.nlm.nih.gov/tox/rap\\_toxp.shtml](http://risk.lsd.nlm.nih.gov/tox/rap_toxp.shtml).
7. IRIS summary for toluene. EPA; 2001. Consultable sur le site <http://www.epa.gov/iris/subst/0118.htm>.
8. Guillot J-P et al. – a. Evaluation of the cutaneous-irritation potential of 56 compounds. *Food and Chemical Toxicology*, 1982; 20: 563-572.  
b. Evaluation of the ocular-irritation potential of 56 compounds. *Food and Chemical Toxicology*; 1982; 20: 573-582.
9. Sugai S, Murata K, Kitagaki T, Tomita I – Studies on eye irritation caused by chemicals in rabbits. – 1. A quantitative structure-activity relationships approach to primary eye irritation of chemicals in rabbits. *Journal of Toxicological Sciences*, 1990; 15: 245-262.
10. De Ceaurriz JC, Micillino JC, Bonnet P, Guenier JP – Sensory irritation caused by various industrial airborne chemicals. *Toxicology Letters*, 1981; 9: 137-143.
11. Nielsen GD, Alarie Y – Sensory irritation, pulmonary irritation, and respiratory stimulation by airborne benzene and alkylbenzenes : prediction of safe industrial exposure levels and correlation with their thermodynamic properties. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1982; 65: 459-477.
12. Campo P et al. – a. Toluene-induced hearing loss: A mid-frequency location of the cochlear lesions. *Neurotoxicology and Teratology*, 1997; 19: 129-40.  
b. Combined effects of simultaneous exposure to toluene and ethanol on auditory function in rats. *Neurotoxicology and Teratology*, 1998; 20: 321-332.
13. Toluene. In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon: IARC, 1999; 71 (2): 829-864.
14. Toluene. In: Environmental Health Criteria 52. Genève; World Health Organization (OMS); 1985: 146 p.

## BIBLIOGRAPHIE

15. Toxicology and carcinogenesis studies of toluene (Cas n° 108-88-3) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies). *Toxicity Review* TR-371, NTP; 1990. Consultable sur le site <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/LT-studies/tr371.html>.
16. Dalgaard M et al. – Developmental toxicity of toluene in male rats : effects on semen quality, testis morphology, and apoptotic neurodegeneration. *Archives of Toxicology*, 2001 ; 75 (2): 103-109.
17. Ono A et al. – Toluene inhalation induced epididymal sperm dysfunction in rats. *Toxicology*, 1999, 139 (3): 193-205.
18. Wilkins-Haug L – Teratogen update : toluene. *Teratology*, 1997; 55: 145-151.
19. Lauwerys RR – Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 4<sup>e</sup> éd. Paris : Masson ; 1999.
20. Base de données BIOTOX. INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr/biotox>.
21. Norme NF X43-267. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Paris : AFNOR ; juillet 2004.
22. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 012 (Hydrocarbures aromatiques), 2004. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
23. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 055 (Mélange de vapeurs d'hydrocarbures en C6 à C12), 2004. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
24. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche C (Prélèvement passif sur badge Gabie®), 2001. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
25. BIA 7732- Kohlenwasserstoffe, aromatisch. BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag ; 2005.
26. OSHA Sampling and analytical methods. Méthode 111, Toluene, avril 1998. Consultable sur le site <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods>.
27. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4<sup>e</sup> éd. Cincinnati, Ohio ; 2003. Méthode 1501- Hydrocarbons, Aromatic. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
28. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4<sup>e</sup> éd. Méthode 4000- Toluene (diffusive sampler). Cincinnati, Ohio ; 1994. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
29. Base de données Métropol. Métrologie des polluants. Fiche 101 (Benzène, Toluène Xylène sur tubes à désorption thermique), 2007. À paraître sur le site <http://www.inrs.fr>.
30. Toluène. DEMETER. Documents pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction. Cédérom 29. Paris : INRS ; 2006.
31. Forsberg K, Mansdorf SZ – Quick selection guide to chemical protective clothing. New York : John Wiley & sons, 4<sup>e</sup> éd. ; 2002.
32. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) • e-mail : [info@inrs.fr](mailto:info@inrs.fr)

## A.3 fiche toxicologique INRS N°3 Méthyléthylcétone



édition 2009

## FICHE TOXICOLOGIQUE

## FT 14

## Butanone ou Méthyléthylcétone

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, O. Schneider)

### CARACTÉRISTIQUES

#### UTILISATIONS [1 à 5, 8]

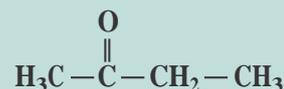
La butanone est principalement utilisée comme :

- solvant dans la fabrication d'adhésifs et de revêtements (en particulier vinyliques, nitrocellulosiques et acryliques) ;
- agent de déparaffinage des huiles minérales ;
- agent d'extraction de produits alimentaires ;
- intermédiaire de synthèse.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 8]

La butanone est un liquide limpide, incolore, volatil, dont l'odeur forte et plutôt sucrée rappelle celle de l'acétone et peut être détectée dès 5,4 ppm.

Elle est très soluble dans l'eau (275 g/l) et miscible à de nombreux solvants organiques usuels, éthanol et éther diéthylique notamment.


 $C_4H_8O_2$ 

**Numéro CAS**

78-93-3

**Numéro CE (EINECS)**

201-159-0

**Numéro Index**

606-002-00-3

**Synonymes**

Éthylméthylcétone

2-Butanone

MEK

MEC

 <b>F - Facilement inflammable</b>	 <b>Xi - Irritant</b>
<b>BUTANONE</b>	
<p>R 11 - Facilement inflammable.  R 36 - Irritant pour les yeux.  R 66 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.  R 67 - L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.  S 9 - Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.  S 16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.</p>	
<b>BUTANONE</b>	
<b>DANGER</b>	
<p>H 225 - Liquide et vapeurs très inflammables.  H 319 - Provoque une sévère irritation des yeux.  H 336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges.  EUH 066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.</p>	
<p>Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.</p>	
201-159-0	

Selon la directive 67/548/CEE  
et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

Selon le règlement CE n° 1272/2008  
intégrant les critères du SGH.

La butanone est souvent désignée  
dans l'industrie sous le nom  
de méthyléthylcétone  
ou l'abréviation MEK.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	72,1
Point de solidification	- 86 °C
Point d'ébullition	79,6 °C
Densité (D <sub>20</sub> <sup>20</sup> )	0,805
Densité de vapeur	2,41
Pression de vapeur	10,33 kPa à 20 °C
Taux d'évaporation (DIN 53170, éther diéthylique = 1)	2,7
Point éclair (en coupelle fermée)	Entre - 10 °C et - 6 °C
Température d'auto-inflammation	Environ 515 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume): limite inférieure	1,5 à 2 % 10 à 13 %
Coefficient de partage octanol/eau; log Pow	0,29

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 2,95 mg/m<sup>3</sup>.

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 2, 4, 6, 8]

Dans les conditions normales d'emploi, la butanone est un produit chimiquement stable. Elle peut cependant réagir avec les oxydants puissants, comme les acides chromique et nitrique, ou les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. L'oxydation de la butanone peut conduire à la formation de peroxydes en cas de stockage prolongé. La réaction du t-butoxyde de potassium solide avec une petite quantité de butanone liquide ou sous forme vapeur peut donner lieu à une inflammation en moins d'une minute. La substance peut également réagir violemment avec les hydrocarbures halogénés (par exemple le chloroforme) en présence d'une base forte (comme la soude ou l'hydroxyde de potassium).

La butanone n'est pas corrosive pour les métaux mais attaque le cuivre en présence d'acétylène et de certaines matières plastiques.

### VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites d'exposition professionnelle réglementaires contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies en France pour la butanone (art. R. 4412-149 du Code du travail) (voir tableau ci-dessous).

PAYS	VLEP		Court terme (15 min)	
	Moyenne pondérée sur 8 ppm	Moyenne pondérée sur 8 mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
France (VLEP contraignante)	200	600	300	900
Union européenne	200	600	300	900
États-Unis (ACGIH)	200		300	
Allemagne (Valeurs MAK)	200	600		

### MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement par pompage de l'air au travers d'un tube rempli d'un tamis moléculaire carboné (Anasorb®, Carbo-sieve, Carboxen). Désorption par du sulfure de carbone seul ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide ou du dichlorométhane. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [16 à 21].

■ Prélèvement par pompage de l'air au travers de deux tubes en série remplis de gel de silice. Désorption par du diméthylsulfoxyde. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [22].

■ Prélèvement par diffusion sur un badge rempli de charbon actif (GABIE® ou 3M 3520) ou d'un tamis moléculaire carboné. Désorption par du sulfure de carbone seul ou en mélange avec du N,N-diméthylformamide. Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [16, 19, 20].

■ Utilisation possible d'appareils à réponse instantanée, équipés des tubes réactifs colorimétriques : Methyl ethyl ketone n° 152 (Gastec), MEK-50 (MSA) ou Acétone 100/b (Dräger). Ce dernier tube n'est pas sélectif, d'autres cétones ou aldéhydes peuvent réagir également et donner une réponse semblable.

### INCENDIE – EXPLOSION

La butanone est un liquide facilement inflammable (point d'éclair : - 10 à - 6 °C en coupelle fermée). Les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 1,5 à 13 % en volume.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les mousses spéciales pour liquides polaires et les poudres chimiques. L'eau n'est pas recommandée (risque de dispersion de l'incendie). On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée, ou sous forme de brouillard en grande quantité, pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les fûts exposés et disperser les vapeurs.

Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et d'une combinaison de protection spéciale.

### PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

#### TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME

##### Chez l'animal

*La butanone est rapidement absorbée, distribuée dans tout l'organisme et éliminée dans l'air expiré et l'urine sous forme inchangée et sous forme de métabolites.*

##### Absorption

La butanone, du fait de sa solubilité, est rapidement absorbée par inhalation, ingestion et passage percutané.

présentent pas de modification histologique des organes reproducteurs [9].

### Développement

Exposés in utero (400, 1 000 et 3 000 ppm, 7 h/j, du 6<sup>e</sup> au 15<sup>e</sup> jour de gestation), les fœtus du rat ont un retard d'ossification et des côtes surnuméraires à la plus forte concentration. La souris exposée dans les mêmes conditions ne montre pas de signes de toxicité maternelle ; une fœtotoxicité (réduction de poids corporel mais pas de létalité) ainsi qu'un mauvais alignement des sternèbres apparaissent à 3 000 ppm. La NOAEL est de 1 000 ppm pour les fœtus (rat, souris) et pour les mères (rat) [5, 12].

L'exposition combinée par inhalation, 23 h/j, du rat à la butanone (800 ppm) et au n-hexane (500 ppm) induit une fœtolétalité et un retard de maturation du cortex cérébral [13]. En revanche, l'éthylbenzène (1 000 ppm) et la butanone (3 000 ppm) n'ont pas d'effet synergique sur la fœtotoxicité du rat (6 h/j, du 6<sup>e</sup> au 20<sup>e</sup> jour de gestation) [14].

## TOXICITÉ SUR L'HOMME [7, 15]

### Toxicité aiguë

Les principaux effets décrits au cours d'expositions aiguës, que ce soit lors d'expositions professionnelles ou lors d'expositions humaines contrôlées, sont des signes d'irritation des muqueuses (oculaires, nasales et pharyngées). Les signes d'irritation sont généralement modérés, débutent à 100 ppm pour 3 à 5 minutes d'exposition d'après une étude cependant ancienne de 1943. Des études plus récentes ont exposé des volontaires à 200 ppm de butanone (MEK) durant 4 heures. Aucun effet sur les capacités comportementales et les tests psychomoteurs n'a été observé lors de ces expositions.

À des concentrations plus élevées, peuvent apparaître des troubles digestifs ou des céphalées, voire des troubles du système nerveux central (confusion...).

La perception olfactive survient cependant à des niveaux très faibles (5,4 ppm), bien inférieurs aux premiers signes d'irritation.

Plusieurs études ont rapporté les effets de co-expositions impliquant la MEK et d'autres solvants. Les résultats observés sont variables et contradictoires.

### Toxicité chronique

Le contact cutané répété peut entraîner des dermatoses par effet dégraissant.

Un cas de réaction cutanée (érythème et prurit, sans œdème), 10 minutes après l'application de butanone sur une surface de 3 cm<sup>2</sup> sur les avant-bras, lors d'explorations dermatologiques chez un peintre présentant une dermatose chronique, a fait évoquer la possibilité de réactions allergiques. Ce cas n'a cependant jamais été exploré de manière optimale ; le patient n'ayant pas consulté de nouveau, il est difficile de conclure à partir de cette observation.

Des encéphalopathies chroniques ou des neuropathies périphériques ont été décrites dans certaines publications. Il s'agissait soit de rapports de cas, soit de rares études épidémiologiques, mais généralement avec des poly-expositions.

### Effets cancérogènes

Les études publiées comportent toutes des co-expositions qui ne permettent pas de conclure.

### Effets sur la reproduction

Un cas de malformations multiples a été rapporté après exposition d'une femme à la butanone pendant sa grossesse à des niveaux proches de 200 ppm (valeur estimée) pendant 20 heures par semaine. Cet unique cas ne permet pas de conclure sur la responsabilité de la MEK.

## RÉGLEMENTATION

*Rappel* : les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

### HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

#### 1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

#### 2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).

#### 3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

#### 4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Article R. 4412-149 du Code du travail.
- Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 (*JOCE* du 16 juin 2000).

#### 5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

#### 6. Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

#### 7. Classification et étiquetage

a) de la butanone *pure* :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, *JOUE* du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le nouveau système général

harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de la butanone harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CEE et règlement) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 27 juin 2000 (JO du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 :
    - Facilement inflammable ; R 11
    - Irritant ; R 36
    - R 66 - R 67
  - selon le règlement (CE) n° 1272/2008
    - Liquide inflammable, catégorie 3 ; H 225
    - Irritation oculaire, catégorie 2 ; H 319
    - Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique, catégorie 3 (STOT SE 3) ; H 336
    - EUH 066.
- Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.
- b) des *mélanges (préparations)* contenant de la butanone :
- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE ou
  - Règlement (CE) n° 1272/2008.

### 8. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

### PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :
  - étiquetage (cf. 7).

### PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1431 : liquides inflammables, fabrication industrielle
- n° 1432 : liquides inflammables, stockage en réservoirs manufacturés
- n° 1433 : liquides inflammables, installations de mélange ou d'emploi
- n° 1434 : liquides inflammables, installations de remplissage ou de distribution.

### TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

#### 1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN : Méthyléthylcétone
- N° ONU : 1193
- Classe : 3
- Groupe d'emballage : II

#### 2. Transport par air

- IATA

#### 3. Transport par mer

- IMDG

## RECOMMANDATIONS

### I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

#### Stockage

■ Stocker la butanone dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (flammes, étincelles, rayons solaires...) et à l'écart des produits incompatibles (oxydants, acides, hydrocarbures halogénés, bases fortes). Le sol de ces locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

- Interdire de fumer.
- Mettre le matériel, notamment le matériel électrique, en conformité avec la réglementation en vigueur.
- Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulée la butanone. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par la substance, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Entreposer dans les locaux de travail des quantités ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Ne pas fumer, boire ou manger sur les lieux de travail.
- Ne pas effectuer le transvasement et la circulation du liquide à l'aide d'air comprimé.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des émissions à leur source ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire. Leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.
- Procéder à des contrôles fréquents et réguliers de l'atmosphère et s'assurer du respect des valeurs limites d'exposition réglementaires (VLEP contraignantes).
- Éviter tout contact avec le produit. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (en caoutchouc butyle ou laminé de polyéthylène ; certaines matières comme le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile ou le PVC ne sont pas recommandées [23]), et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.
- Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs, contenant ou ayant contenu de la butanone, sans prendre les précautions d'usage [24].
- Éviter les rejets dans l'environnement.
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit à l'aide d'un matériau inerte absorbant les liquides (sable, Kieselguhr...), puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection approprié.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et convenablement étiquetés. La butanone peut être régénérée ou détruite. Dans tous les cas, les déchets seront éliminés dans les conditions autorisées par la réglementation.

## II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- À l'embauchage, on recherchera la présence de dermatoses chroniques ou de pathologies pulmonaires sévères contre-indiquant l'exposition à des irritants.
  - Lors des examens périodiques, on recherchera particulièrement des signes d'irritations cutanées, oculaires ou pulmonaires, ainsi que des symptômes d'atteintes du système nerveux central ou périphérique.
- Surveillance biologique de l'exposition [10]**
- Le dosage de la butanone urinaire en fin de poste de travail est le témoin de l'exposition du jour même. Une bonne corrélation existe entre les concentrations atmosphériques et urinaires (prélèvement effectué après 4 heures d'exposition). Cet indicateur n'est pas spécifique (métabolite commun au 2-butanol). Chez les sujets non professionnellement exposés, la butanone urinaire est inférieure à 0,1 mg/l.
- Le BEI (Biological Exposure Indice) de l'ACGIH revu en 2008 est, pour la butanone urinaire en fin de poste de travail, de 2 mg/l (identique à la valeur guide française).
- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional, ou de services de secours médicalisés d'urgence.
  - En cas de contact cutané, retirer les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant 15 minutes. Les vêtements ne seront réutilisés qu'après décontamination. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, une consultation médicale s'imposera.
  - En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau, les paupières bien écartées, pendant 10 à 15 minutes. Une consultation ophtalmologique sera indispensable s'il apparaît une douleur, une rougeur oculaire ou une gêne visuelle.
  - En cas d'inhalation massive, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires.
  - En cas d'ingestion, ne pas provoquer de vomissements et ne pas faire ingérer de lait ou de matières grasses. On pourra faire absorber du charbon médical activé si le sujet est parfaitement conscient.

## BIBLIOGRAPHIE

1. The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 14<sup>th</sup> ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
2. Kirk-Othmer - Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 4<sup>th</sup> ed. Vol. 14. New York : Wiley-Interscience ; 1992 : 978-1021 : 1116.
3. Methyl ethyl ketone. Environmental Health Criteria 143. WHO, 1994 (<http://www.inchem.org/>).
4. Methyl ethyl ketone. Fiche n° 2. In : CHEMINFO. Hamilton : CCHST ; 2007 : CD-ROM.
5. Methyl ethyl ketone. 2001. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2007 : CD-ROM.
6. Methyl ethyl ketone - Fiche ICSC 0179, 1998 (<http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>).
7. David A Morgott, Douglas C Topping, John L Donoghue - Methyl ethyl ketone. In : Ketones of Four or Five Carbons. Patty's Toxicology, 5<sup>th</sup> ed. Wiley J. & Sons : New York ; 2001, vol. 6 : 119-156.
8. Butanone. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGLA, 2008 ([www.hvbg.de/e/bia/gestis/stoffdb/index.html](http://www.hvbg.de/e/bia/gestis/stoffdb/index.html)).
9. Toxicological Profile for 2-Butanone. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1992 (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>).
10. 2-butanone. In : base de données BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2008 (<http://www.inrs.fr/biotox>).
11. Butanone. In : IUCLID Dataset (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/>).
12. Inhalation Developmental Toxicology Studies : Teratology Study of Methyl Ethyl Ketone (CAS No. 78-93-3) in Mice. NTP Study : TER88046 (<http://ntp-server.niehs.nih.gov/>).
13. Stoltenburg-Didinger G, Altenkirch H, Wagner M - Neurotoxicity of Organic Solvent Mixtures : Embryotoxicity and Fetotoxicity. *Neurotoxicology and Teratology*. 1990 ; 12 (6) : 585-589.
14. Saillenfait AM, Gallissot F, Sabaté JP, et al. - Developmental toxicity of combined ethylbenzene and methylethylketone administered by inhalation to rats. *Food Chem. Toxicol.* 2006 ; 44 (8) : 1287-1298.
15. Varigos GA, Nurse DS - Skin reactions to hexylene glycol. *Contact Dermatitis*. 1986, Oct ; 15 (4) : 259-60.
16. 2-Butanone (Methyl Ethyl Ketone). Method 1004. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2000 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
17. 2-Butanone. Method 84. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1990 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
18. Methyl Ethyl Ketone. Method 2500. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4<sup>th</sup> ed. NIOSH, 1996 (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam>).
19. Cétones. Fiche MétroPol 020. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2004 (<http://www.inrs.fr/metropol/>).
20. Prélèvements sur badge Gabie. Fiche MétroPol C. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2007 (<http://www.inrs.fr/metropol/>).
21. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme française homologuée NF X 43-267. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2004 : 49 p.
22. 2-Butanone (Methyl Ethyl Ketone). Method 16. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1980 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
23. Forsberg K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing, 5<sup>th</sup> ed. New York : John Wiley and sons ; 2007.
24. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) • e-mail : [info@inrs.fr](mailto:info@inrs.fr)

Annexe B : Choix du procédé de traitement des COV

(Exemple d'approche)

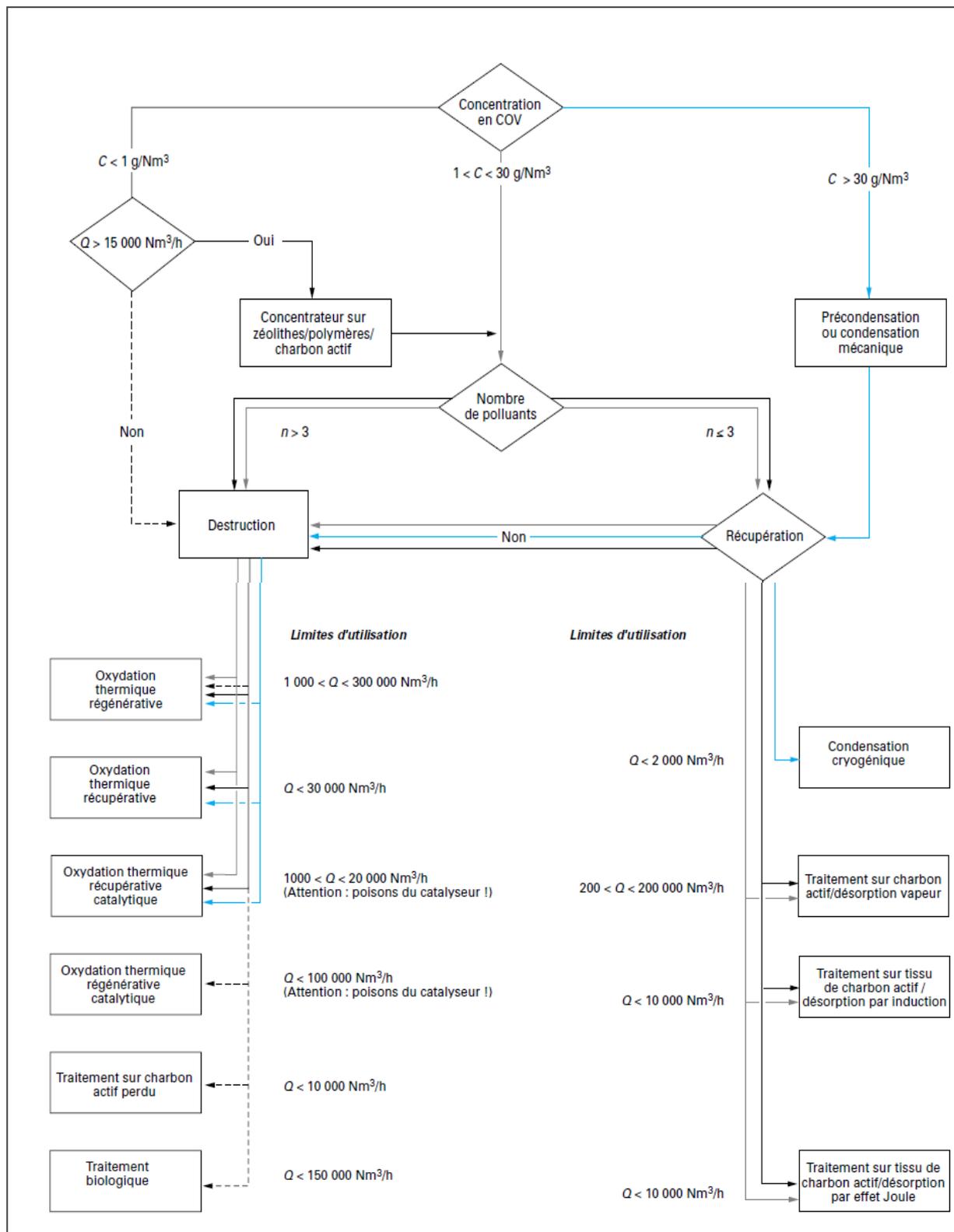


Figure B.1: Logigramme de choix du procédé de traitement des COV (Soltys 1998)

*Annexe C: Schéma de l'installation expérimentale*

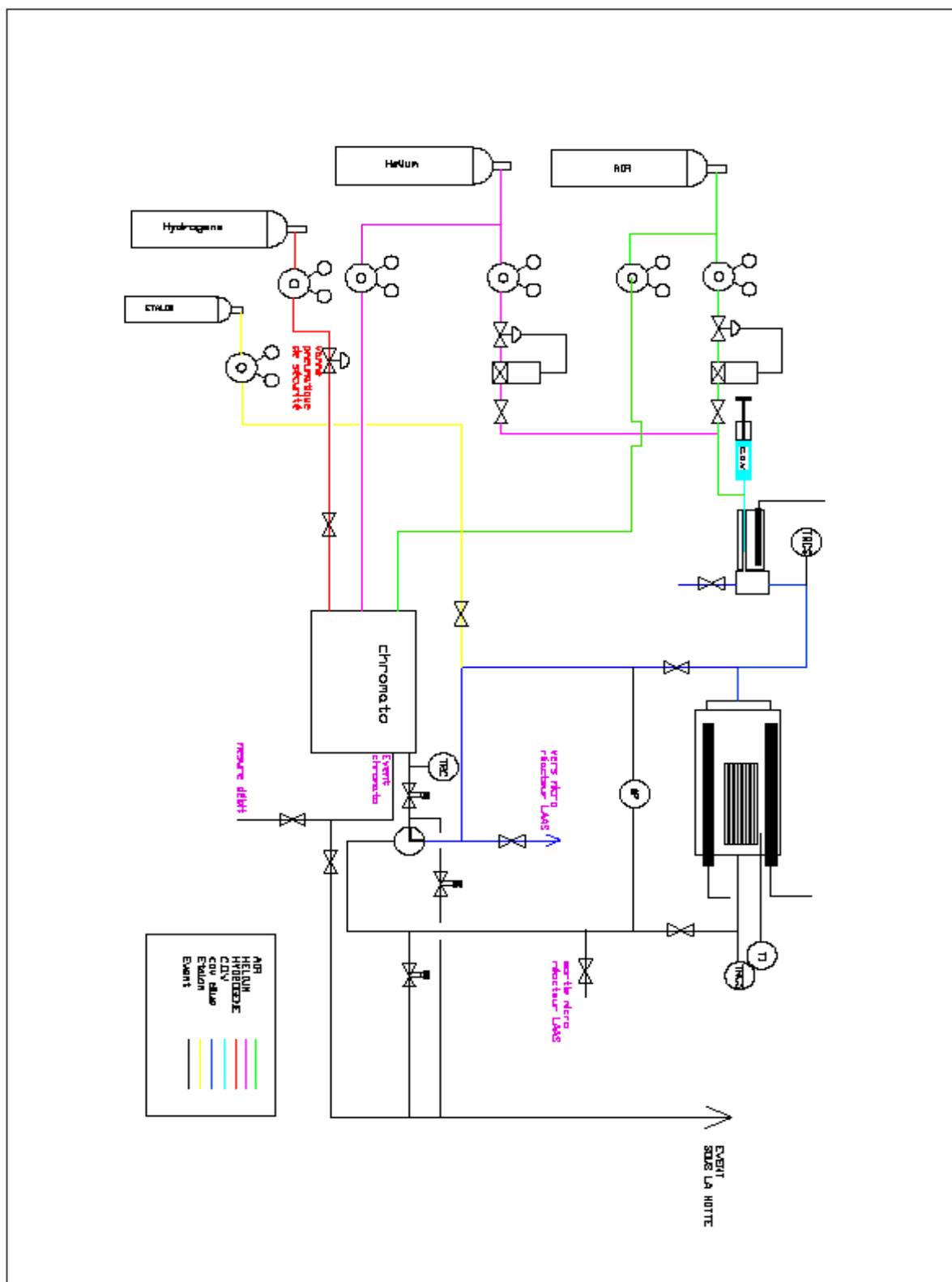


Figure C.1: Schéma de l'installation expérimentale

Annexes D: Evolution des conversions et répétabilité des résultats

**D.1 Evolution de la conversion de l'acétone dans le R500 après l'activation du catalyseur**

Tel que l'on peut observer sur les figures **D.1.1** et **D.1.2**, les conversions de l'acétone n'ont cessé d'augmenter après l'activation du catalyseur dans le R500 sans raison apparente, avant de se stabiliser au bout d'une centaine d'heures de fonctionnement.

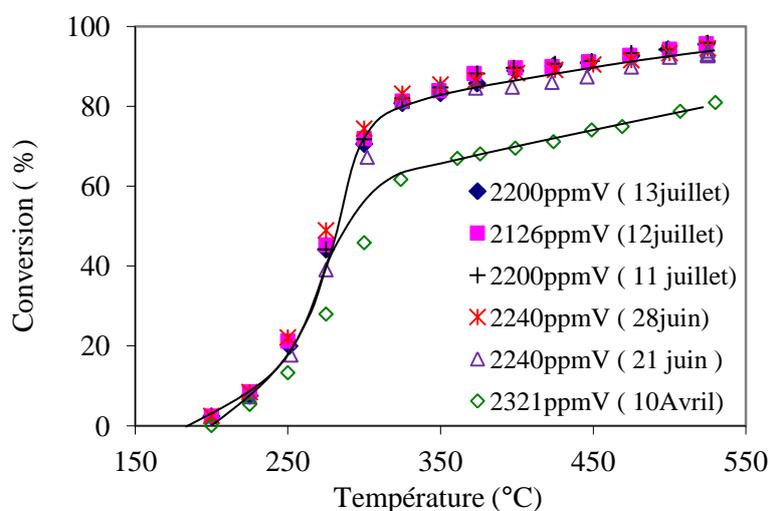


Figure **D.1.1**: Evolution de la conversion de l'acétone dans le R500 sur deux mois à 2200 ppmV et 68000 h<sup>-1</sup>

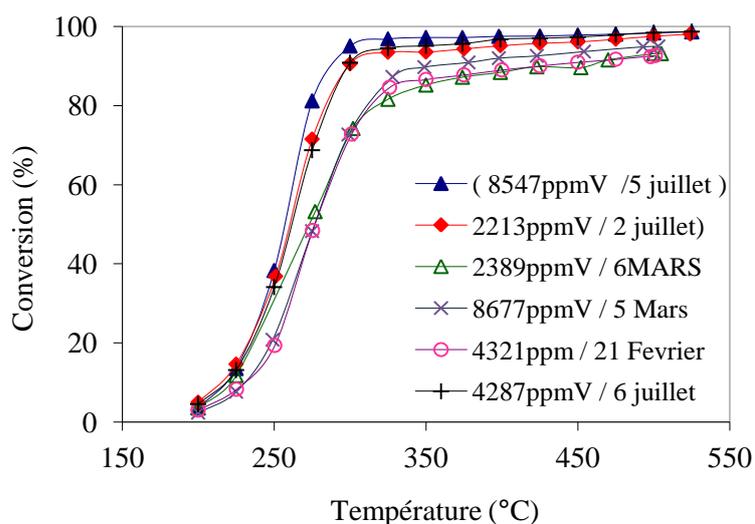


Figure **D.1.2**: Evolution de la conversion de l'acétone dans le R500 sur plusieurs mois à 35000 h<sup>-1</sup> à différentes concentrations

## D.2 Répétabilité des résultats expérimentaux dans les microréacteurs

### D.2.1 Répétabilité des résultats de l'acétone dans le R500

La répétabilité des résultats dans le R500 a été vérifiée à plusieurs stades de la série des manipulations expérimentales présentées précédemment (Figure D.2.1).

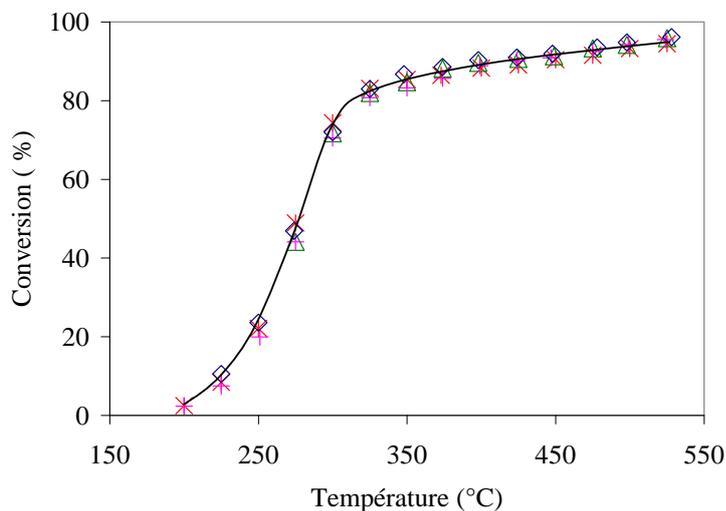


Figure D.2.1: Répétabilité des conversions de l'acétone dans le R500 à 2000ppmv et 68000h<sup>-1</sup> : (\*) 2240ppmV (28 juin), (Δ) 2200ppmV (13 juil), (+) 2200ppmV (13 juil) et (◇) 2210ppmV (19 sept)

### D.2.2 Répétabilité des résultats de l'acétone dans le R200

La répétabilité des résultats du R200 a été vérifiée au début de la série d'expériences et on peut observer sur la figure D.2.2, que la courbe à 2090ppmV se superpose sur celle à 2013ppmV.

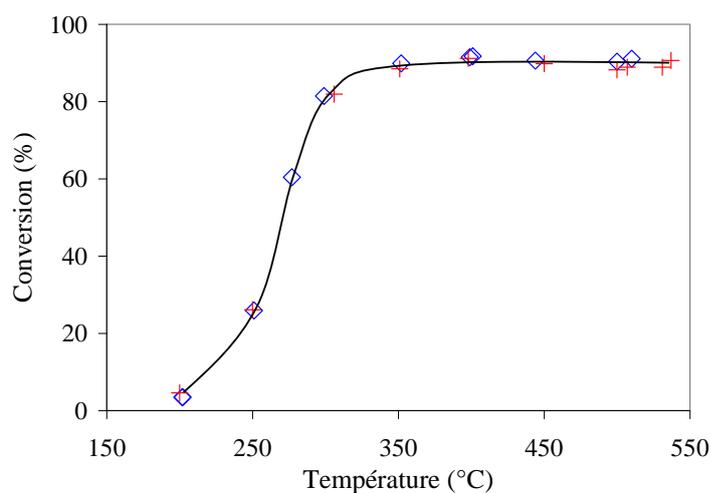


Figure D.2.2: Répétabilité des conversions de l'acétone dans le R200 à 2000ppmv et 133000h<sup>-1</sup> : (◇) 2090ppmV et (+) 2013ppmV

### D.2.3 Répétabilité des résultats de l'acétone après début de désactivation dans le R200

Après une légère baisse des performances dans le R200, nous avons vérifié et confirmé que les résultats ne diminuaient pas sur deux jours d'expérimentation successifs et les résultats sont illustrés sur la figure D.2.3

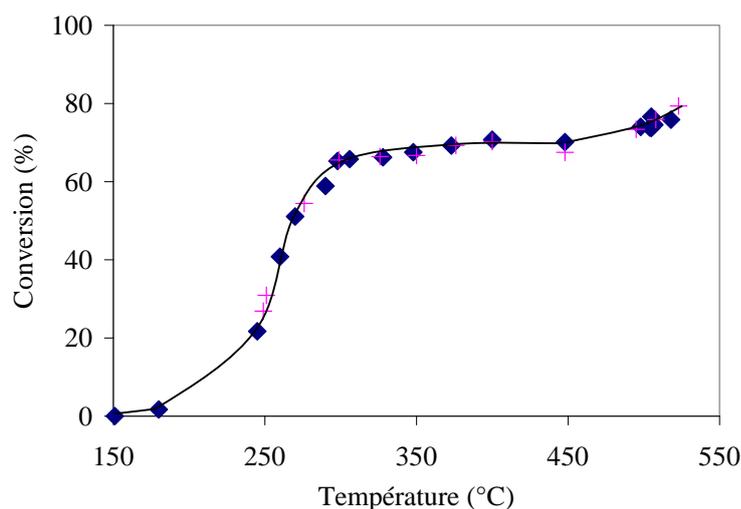


Figure D.2.3: Répétabilité sur deux jours successifs des conversions de l'acétone dans le R200 à 2000ppmV et 133000h<sup>-1</sup> après la désactivation: (◆) 2162ppmV et (+) 2024ppmV

### D.2.4 Répétabilité des résultats de l'acétone dans le R100

La répétabilité des résultats dans le R100 a été étudiée avec l'oxydation de l'acétone à 2000ppmv et à 160000h<sup>-1</sup>, la vérification a été effectuée au début et à la fin de la série des manipulations expérimentales de l'acétone. En effet on observe sur la figure D.2.4, que les courbes qui représentent les conversions de l'acétone à 2195ppmv et 2146ppmv se superposent, et que la courbe qui représente 1700ppmv est légèrement au dessus. Ceci pourrait s'expliquer par l'écart entre les concentrations.

Il est important de rappeler que les expériences à 2195ppmv et 2146ppmv ont été effectuées au début de la série d'expériences alors que celle à 1700ppmv a été effectuée à la fin. On peut donc affirmer qu'il n'y a pas eu de désactivation du catalyseur durant toute la série des manipulations expérimentales de l'acétone.

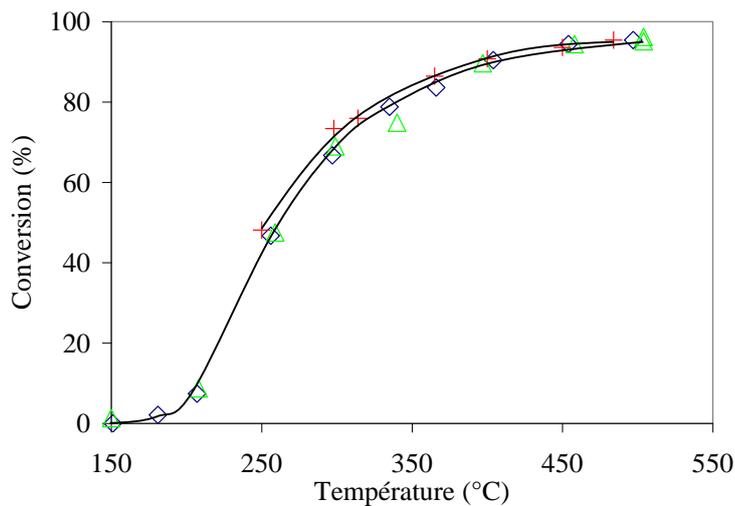


Figure **D.2.4**: Répétabilité des conversions de l'acétone dans le R100 à 2000ppmV et 160000h<sup>-1</sup> : (◇) 2195ppmV, (△) 2146ppmV et (+) 1700ppmV

### D.2.5 Répétabilité des résultats du toluène dans le R500

L'étude de répétabilité de l'oxydation du toluène dans le R500 a été effectuée entre le début et le milieu de la série des manipulations expérimentales à 6000ppmV et 68000h<sup>-1</sup> (Figure **D.2.5**).

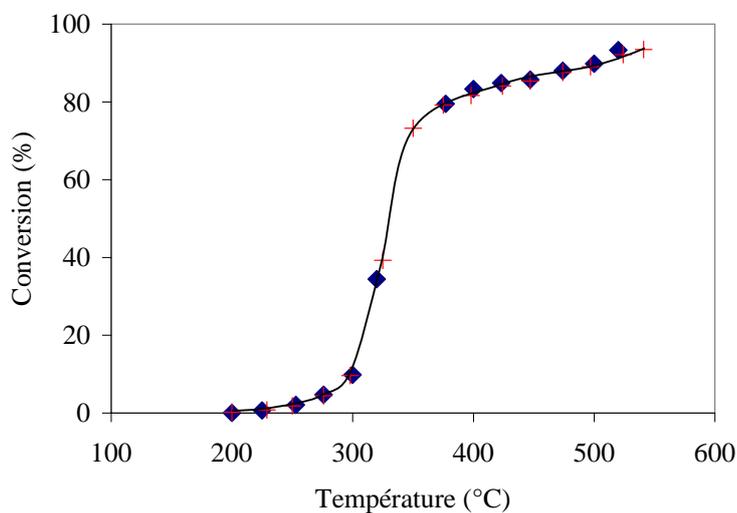


Figure **D.2.5**: Etude de répétabilité des conversions du toluène dans le R500 à 6000ppmV et 68000h<sup>-1</sup> : (◆) 6529ppmV et (+) 6181ppmV

## Annexes E : Protocole et programme expérimentaux

### ***E.1 Protocole expérimental***

Les principales étapes de notre protocole expérimental sont résumées ci-dessous :

1. Alimenter tout le système en air synthétique (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>) à 1.5 bar (Evaporateur + Microréacteur).
2. Allumer le chromatographe et le mettre en route.
3. enclencher le logiciel d'acquisition des paramètres (Températures, débits et pertes de charge).
4. Chauffer le système à 200°C pour l'évaporateur et 150°C ou 200°C pour le microréacteur.
5. Effectuer les blancs en analysant l'air à l'entrée et à la sortie du microréacteur.
6. Allumer la hotte d'aspiration.
7. Régler le débit de l'air (ou GHSV) ainsi que le débit du COV.
8. Injecter le COV (Acétone, Toluène ou Méthyléthylcétone)
9. Analyser l'entrée du réacteur et attendre que le régime permanent s'établisse (jusqu'à ce que la concentration du COV ne varie plus qu'à  $\pm 5\%$ ).
10. Commencer à analyser la sortie du microréacteur.
11. Effectuer les rampes de température pour établir les courbes d'ignition jusqu'à 525°C (les rampes varient de 25°C à 50°C)
12. Analyser les échantillons et traiter les données pour construire les courbes d'ignitions des COV.

#### ***E.1.1 Mise en route détaillée de l'installation expérimentale***

##### ***E.1.1.1 Allumage***

1. Allumer « Protection Générale » situé en haut à gauche sur tableau arrière (derrière écran PC)
2. Ouvrir Bouteille (tourner dans le sens contraire des aiguilles d'une montre) Air Synthétique. Bouteilles située à l'entrée de la salle
3. Ouvrir l'Air comprimé du réseau dont le robinet est situé derrière le bureau ou se trouve l'écran PC. (Robinet rouge)
4. Démarrage logiciel : cliquer sur la première icône à gauche dans la barre située en haut de l'écran
5. Allumer Chromatographe par un bouton situé à l'arrière de sa face supérieure
6. Allumer Débitmètre bouton situé sur tableau frontal en haut à droite
7. Fermer la vanne d'Hélium située à gauche du Chromatographe

8. Vérification Débit à l'aide de l'appareil stocké dans le carton sous le bureau. (Q= 30mL/min)
9. Aller sur le tableau de bord du Chromatogramme et s'intéresser à la partie « GC control »
10. Appuyer sur le bouton « DETECTOR »
  - Aller sur FID
  - Sélectionner FID oven et mettre « On »
  - Il faut s'assurer que le FID est alimenté en gaz, pour cela appuyer 3 fois sur flèche droite un tableau s'affiche avec les débits du FID qui doivent être différents de 0.
  - Attention ne pas mettre « On » pour « Electronics » tant que la température n'est pas à 280°C
11. Appuyer sur le bouton « DETECTOR »
  - Aller sur TCD
  - Sélectionner TCD oven et mettre « On »
  - Attention ne pas mettre « On » pour « Electronics » tant que la température n'est pas à 200°C.  
[prend du temps pour se mettre à température]
12. Appuyer sur le bouton « INJECTOR »
  - Aller sur FRONT CP-1177
  - Mettre « On » au niveau de : 1177 Oven Power
13. Appuyer sur le bouton « column Oven »
  - Saisir la bonne Température et mettre « enter »
  - Ensuite sélectionner « Turn oven on » situé en bas a gauche de l'écran
14. Appuyer sur le bouton «Flow/Pressure »
  - Vérifier que les 3 vannes sont programmées en changeant d'écran avec le bouton de direction vers la droite
15. Evaporateur (courant) situé sur tableau frontal (T= 200°C)
16. Réacteur (courant) situé sur tableau frontal
17. Ouvrir Bouteille H<sub>2</sub> (dehors). Clé local se trouve à droite de la porte extérieure. Dans le local :  
bouteille tout de suite à droite (celle proche du mur). Tourner dans le sens contraire des aiguilles  
d'une montre
18. Mise en marche Hotte située à droite de la robinetterie de la hotte
19. Mise en marche Ventilation située à gauche du pilote en face du pilote COV
20. Vérification position des vannes (surtout en sortie du chromatographe)
21. Vanne H<sub>2</sub> en salle à côté de la porte. (position baissée = ouverte)
22. Détecteurs du chromatographe (Electronics) : mettre ON au niveau « Electronic» pour le FID  
ainsi que le TCD que SI tout OK (cad : T chromatographe sont atteintes) (écran chromatographe)
23. Pousse seringue : 0,2ml pour remplir le capillaire.

### ***E.1.1.2 Extinction***

1. Arrêter le pousse-seringue par le bouton « Stop » et éteindre l'appareil grâce au bouton situé à l'arrière
2. Arrêt Evaporateur + Réacteur (tableau frontal)
3. Détecteur : four + elect (FID + TCD + injecteur) au niveau du chromatographe
4. Appuyer sur le bouton « DETECTOR »
  - Aller sur TCD
  - Sélectionner TCD oven et mettre « Off »
  - Mettre « Off » pour « Electronics »
  - Pour pouvoir éteindre le Chromato attendre que la température de TCD soit à 100°C
5. Appuyer sur le bouton « DETECTOR »
  - Aller sur FID
  - Sélectionner FID oven et mettre « Off »
  - Il faut s'assurer que le FID est alimenté en gaz, pour cela appuyer 3 fois sur flèche droite un tableau s'affiche avec les débits du FID qui doivent être différents de 0
  - Mettre « Off » pour « Electronics »
  - Pour pouvoir éteindre le Chromatographe attendre que la température de FID soit à 100°C
6. Appuyer sur le bouton « INJECTOR »
  - Aller sur FRONT CP-1177
  - Mettre « Off » au niveau de : 1177 Oven Power
7. Appuyer sur le bouton « column Oven »
  - Sélectionner « Turn oven off » situé en bas a droite de l'écran
  - Attendre que la température soit arrivée à 50°C pour éteindre le Chromatographe
8. Appuyer sur le bouton «Flow/Pressure »
  - Vérifier que les 3 vannes sont fermées (« Off ») en changeant d'écran avec le bouton de direction vers la droite
9. Fermer vanne H<sub>2</sub> située près de la porte que si FID est à 100°C
10. Acquisition DasyLab
11. Data → renommer fichier
12. Arrêt Hotte située à droite de la robinetterie de la hotte
13. Arrêt ventilation située à gauche du pilote en face du pilote COV
14. Arrêt Chromatographe + PC que quand TOUT est REFROIDI :
  - Colonne : 50°C ou 45°C
  - FID : 100°C
  - TCD : 100°C

- 15.** Débitmètre (courant) situé sur tableau frontal
- 16.** Fermeture des bouteilles d'Hélium et d'Air Synthétique situées près de la porte de la salle + Air comprimé dont robinet (rouge) situé derrière bureau.
- 17.** Fermeture bouteille d'H<sub>2</sub> située à l'extérieur sans oublier de dépressuriser la ligne en ouvrant la vanne de PURGE bleue qui se trouve juste au dessus du manomètre de la bouteille
- 18.** Arrêt Alimentation générale sur tableau frontal
- 19.** Arrêt « Protection Générale » situé en haut à gauche sur tableau arrière (derrière écran PC).

## E.2 Programme expérimental

### Microréacteurs de 1<sup>re</sup> génération

- *Expériences réalisées dans le microréacteur R500 (Acétone, Toluène)*

Débit Air (NL/min)	0.28	0.52	1.02	3.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	18700	35000	68000	201000
Concentration (ppmV)	-	615	483	490
Concentration (ppmV)	3025	2213	2198	2225
Concentration (ppmV)	3865	4287	3947	5537
Concentration (ppmV)	7787	8547	8290	-
Concentration (ppmV)			2083 (50% He)	

Tableau E.2.1: Programme expérimental pour la molécule d'acétone dans le R500

Débit Air (NL/min)	0.28	0.52	1.02	2.02	3.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	18700	35000	68000	134700	201000
Concentration (ppmV)	268 (Moyenne sortie)	319	342	317	306
Concentration (ppmV)	-	706	640	-	-
Concentration (ppmV)	-	-	1304	-	-
Concentration (ppmV)	-	3108	3400	-	
Concentration (ppmV)	-	5921	6181-6529	7801	
Concentration (ppmV)	-	11737	-	-	-

Tableau E.2.2: Programme expérimental pour la molécule du toluène dans le R500

- **Expériences réalisées dans le microréacteur R200 (Acétone)**

Débit Air (NL/min)	0.28	0.45	0.52	1.02	1.52	2.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	36461	58800	67743	132844	197946	263000
Concentration (ppmV)	-	705	-	1285-1520	-	-
Concentration (ppmV)	1834	2261	2000	2090-2013	2092	2024
Concentration (ppmV)	-	7866	-	-	-	-

Tableau E.2.3: Programme expérimental pour la molécule d'acétone dans le R200

- **Expériences réalisées dans le microréacteur R100 (Acétone, toluène et méthyléthylcétone)**

Débit Air (L/min)	0.22	0.52	0.65	1.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	67700	160000	200000	314900
Concentration (ppmV)	-	-	-	500 ?
Concentration (ppmV)	1874	2195-2146	1967	2267
Concentration (ppmV)	-	-	7471	-

Tableau E.2.4: Programme expérimental pour la molécule d'acétone dans le R100

Débit Air (NL/min)	0.52	1.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	160000	314900
Concentration (ppmV)	-	263
Concentration (ppmV)	1273	1254

Tableau E.2.5: Programme expérimental pour la molécule du toluène dans le R100

Débit Air (NL/min)	0.52	1.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	160000	314900
Concentration (ppmV)	2500	-
Concentration (ppmV)	5000	-

Tableau E.2.6: Programme expérimental pour la molécule de la méthyléthylcétone dans le R100

### *Microréacteurs de 2<sup>e</sup> génération*

- *Expériences réalisées dans le microréacteur R4 (Acétone, toluène et méthyléthylcétone)*

Débit Air (NL/min)	0.52	1.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	69000	136000
Concentration (ppmV)	5000	-

Tableau E.2.7: Programme expérimental pour la molécule d'acétone dans le R4

Débit Air (NL/min)	0.52	1.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	69000	136000
Concentration (ppmV)	585	587

Tableau E.2.8: Programme expérimental pour la molécule du toluène dans le R4

Débit Air (NL/min)	0.52	1.02
GHSV (h <sup>-1</sup> )	69000	136000
Concentration (ppmV)	500 (43223)	500(43206)

Tableau E.2.9: Programme expérimental pour la molécule de la méthyléthylcétone dans le R4

Annexe F: Effet de la concentration de l'oxygène dans l'air sur les conversions de l'acétone dans le R500

Afin d'observer l'effet de la concentration de l'oxygène sur les conversions de l'acétone, nous avons effectuées des expériences en faisant varier à un débit donné, la concentration de l'oxygène dans l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur : 10 et 20 %.

La concentration de 10% a été obtenue en mélangeant de l'air utilisé dans les autres expériences (20% O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) avec de l'hélium (50% en volume) en maintenant le débit total constant. Les expériences ont été réalisées à 2000ppmv et 68000 h<sup>-1</sup> et les courbes sont présentées dans la figure ci-dessous.

Nous pouvons observer sur cette figure que les conversions de l'acétone sont légèrement plus élevées à 10 % d'oxygène, cette différence est plus visible entre 225 et 300 °C et on peut relever également que la T<sub>50</sub> diminue de 275 à 265 °C lorsque la concentration de l'oxygène diminue.

L'effet négatif de la concentration de l'oxygène n'apparaît pas clairement dans ces deux expériences mais il correspond à la tendance reportée dans la littérature. Cet effet est généralement observé lorsque l'oxydation des COV est mise en œuvre avec du platine supporté. En effet, Tsou et coll. (2005) ont observé une meilleure oxydation de méthyle-buthyl-cétone sur platine Pt/zéolithe à 8 % d'oxygène et Papaefthimiou et coll. (1997) ont étudié l'oxydation du butanol avec du platine déposé sur de l'alumine et l'étude cinétique a démontré un ordre négatif de la réaction par rapport à l'oxygène.

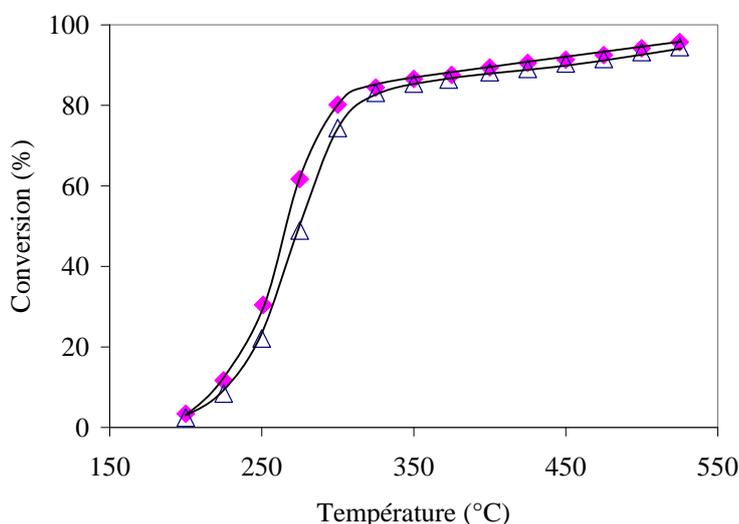


Figure F.1: L'influence du pourcentage d'oxygène dans l'air sur les conversions de l'acétone dans le R500 à 2000 ppmV et 68000 h<sup>-1</sup>: ◆ 10% d'oxygène (2198 ppmV), △ 20% d'oxygène (2083ppmV)

## Annexes G: Propriétés physico-chimiques des mélanges réactionnels (Air et COV)

### G.1 Viscosité dynamique

La figure E.1 représente l'augmentation de la viscosité dynamique de l'air et des trois COV étudiés dans ces travaux (Acétone, toluène et méthyléthylcétone) avec la température dans la gamme des conditions opératoires étudiées.

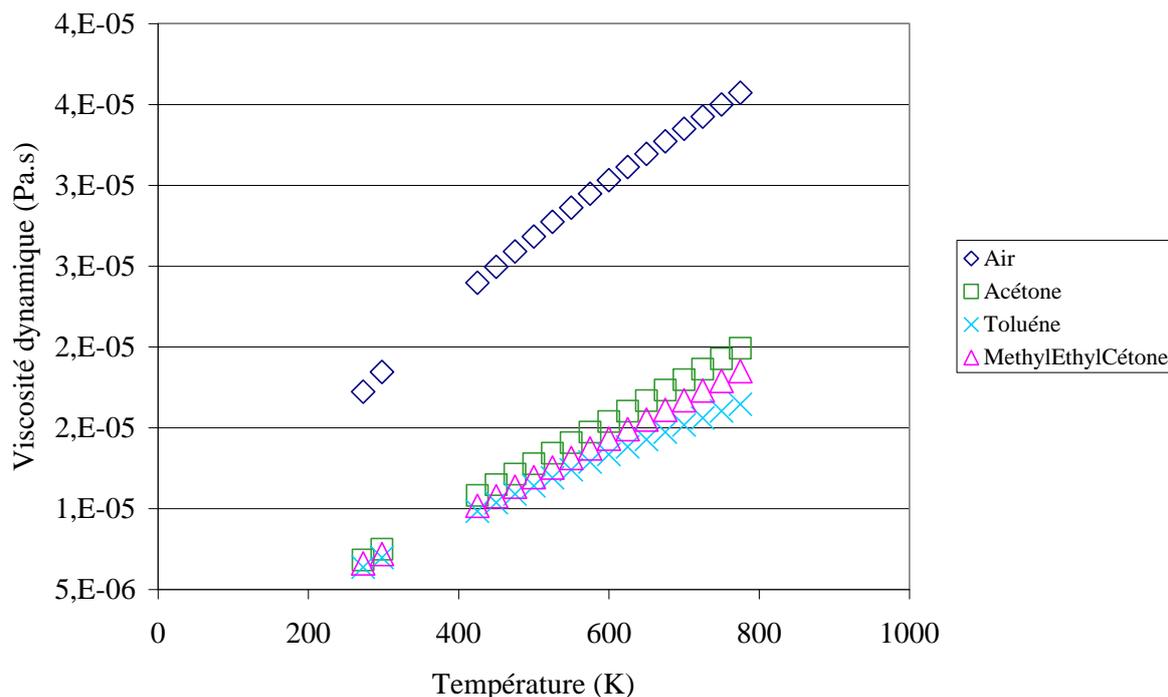


Figure G.1: Viscosité dynamiques de l'air, de l'acétone, de la méthyléthylcétone et du toluène

### G.2 Calcul des propriétés physiques du mélange (Air + COV) à un pourcentage volumique ou molaire de 1% en COV à 25 °C

Concernant les propriétés physiques telles que la masse volumique  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) dans le cas du mélange (Air+Acétone) par exemple, la masse volumique  $\rho$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) peut être calculée en utilisant la loi des gaz parfait comme suit:

$$\rho = \frac{PM_{\text{Mél}}}{RT}$$

Avec la masse molaire du mélange :

$$M_{\text{Mél}} = 0.99 M_{\text{Air}} + 0.01 M_{\text{Acétone}}$$

$$M_{\text{Air}} = 28.96 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Acétone}} = 58 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Mél}} (1\% \text{ vol}) = 29.25 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ecart (\%)} = \frac{(M_{\text{Mél}} - M_{\text{Air}}) \times 100}{M_{\text{Mél}}}$$

$$\text{Ecart (\%)} = 0.99$$

Pour ce qui est du toluène dont la masse molaire est la plus élevée. La masse molaire du mélange est de 29.63 g/mol par rapport à 29 g/mol, l'écart est dans ce cas de 2.12 %.

### G.3 Calcul de la concentration des composés organiques volatils en ppmV

En prenant comme exemple la concentration de la valeur guide du toluène donnée par l'OMS (Tableau G.3) et en utilisant la loi des gaz parfait, on convertit la concentration du toluène de mg/m<sup>3</sup> en ppmV de la manière suivante;

$$PV_{\text{Tol}} = \frac{m_{\text{Tol}}}{M_{\text{Tol}}} RT$$

$$P(V_{\text{Air}} + V_{\text{Tol}}) = \frac{m_{\text{Air}}}{M_{\text{Air}}} RT$$

$$\frac{V_{\text{Tol}}}{V_{\text{Air}} + V_{\text{Tol}}} = \frac{m_{\text{Tol}}}{M_{\text{Tol}}} \times \frac{M_{\text{Air}}}{m_{\text{Air}}}$$

$$\frac{V_{\text{Tol}}}{V_{\text{Air}} + V_{\text{Tol}}} = \frac{m_{\text{Tol}}}{(V_{\text{Air}} + V_{\text{Tol}})} \frac{RT}{PM_{\text{Tol}}}$$

$$\text{Conc (ppmV)} = [V_{\text{Tol}} / (V_{\text{Tol}} + V_{\text{Air}})] \cdot 10^6$$

La pression dans le cas étudié est de 1.5 bar, d'où l'application numérique suivante :

$$\text{Conc (ppmV)} = 10^6 \times (8 \cdot 10^{-6}) \times 8,314 \times \frac{(20 + 273)}{(1,5 \cdot 10^5 \times 92 \cdot 10^{-3})} = 1.4$$

La valeur guide de la concentration du toluène donnée par l'OMS équivaut donc à 1,4 ppmV (à 20 °C et 1.5 bar).

Composé	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	Valeur guide OMS (mg/m <sup>3</sup> )	Durée d'exposition (h)
Toluène	92	8	24

Tableau G.3: Valeur guide de concentration et durée d'exposition du toluène (OMS)

#### G.4 Calcul du nombre de Mach

Dans le but de vérifier la non-compressibilité des écoulements dans les microcanaux des réacteurs aux conditions opératoires étudiées, le nombre de Mach a été évalué dans le microréacteur R100 au débit le plus élevé (3,02 NL/min) et aux températures extrêmes (150 et 550 °C).

Le nombre de Mach traduit le rapport de la vitesse d'écoulement dans le microcanal  $u$  sur la vitesse du son  $a$  :

$$Ma = \frac{u}{a}$$

Avec

$$a = 20.05\sqrt{T}$$

$$u (150^{\circ}C) = 11 \text{ m/s}, u (550^{\circ}C) = 21.4 \text{ m/s}, a (150^{\circ}C) = 412.4 \text{ m/s}, a (550^{\circ}C) = 575.2 \text{ m/s} :$$

$$Ma = (2.7 - 3.7) \times 10^{-2}$$

Le critère  $\left(\frac{Ma^2}{Re}\right)$  est également calculé aux mêmes conditions avec  $Re (150^{\circ}C) = 38$ ,  $Re (550^{\circ}C) = 25$  :

$$\frac{Ma^2}{Re} = (1.9 - 5.5) \times 10^{-5}$$

Annexes H: Evolution des caractéristiques des fluides en fonction des conditions expérimentales

**H.1 Evolution du nombre de Reynolds en fonction des conditions opératoires dans les microcanaux du R500, R200 et R100**

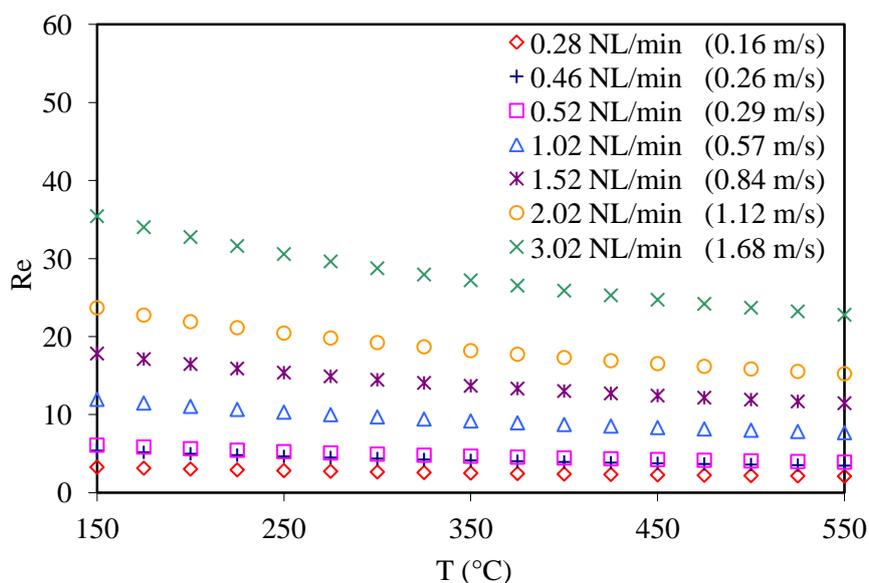


Figure H.1.1: Evolution du nombre de Reynolds en fonction des différentes conditions opératoires dans le R500

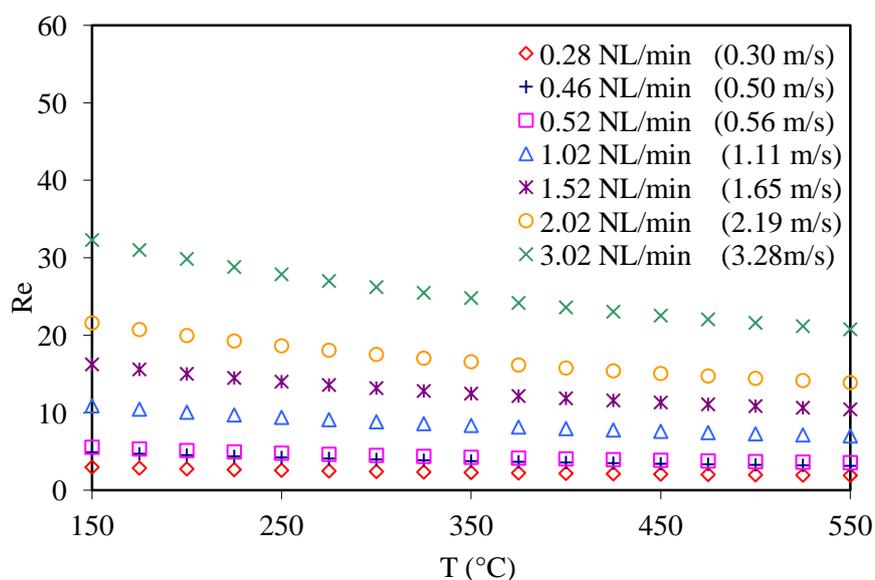


Figure H.1.2: Evolution du nombre de Reynolds en fonction des différentes conditions opératoires dans le R200

## H.2 Comparaison de l'augmentation de la vitesse moyenne du fluide par rapport à la viscosité cinématique

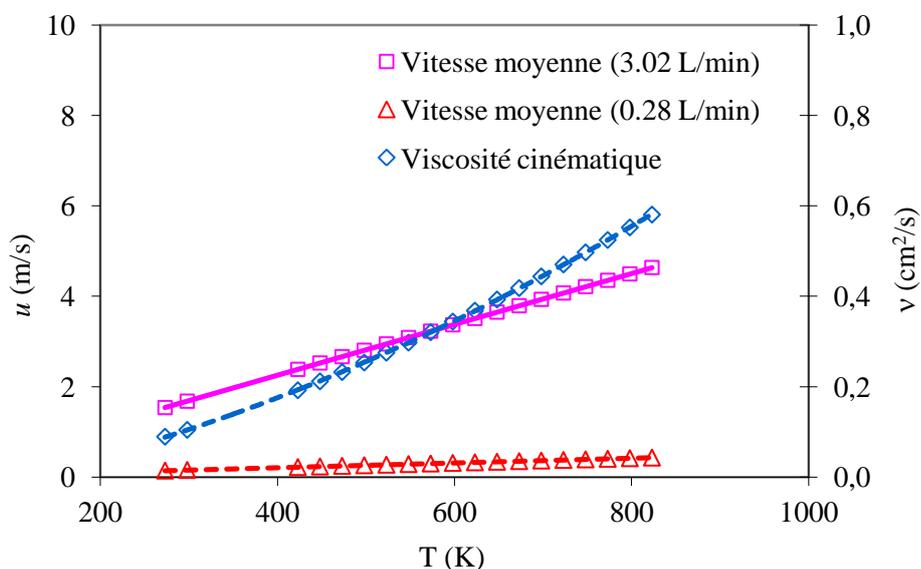


Figure H.2: Vitesse moyenne d'écoulement et viscosité dynamique dans les microcanaux du R500

## H.3 Evolution des pertes de charge dans les microcanaux des réacteurs R200 et R100

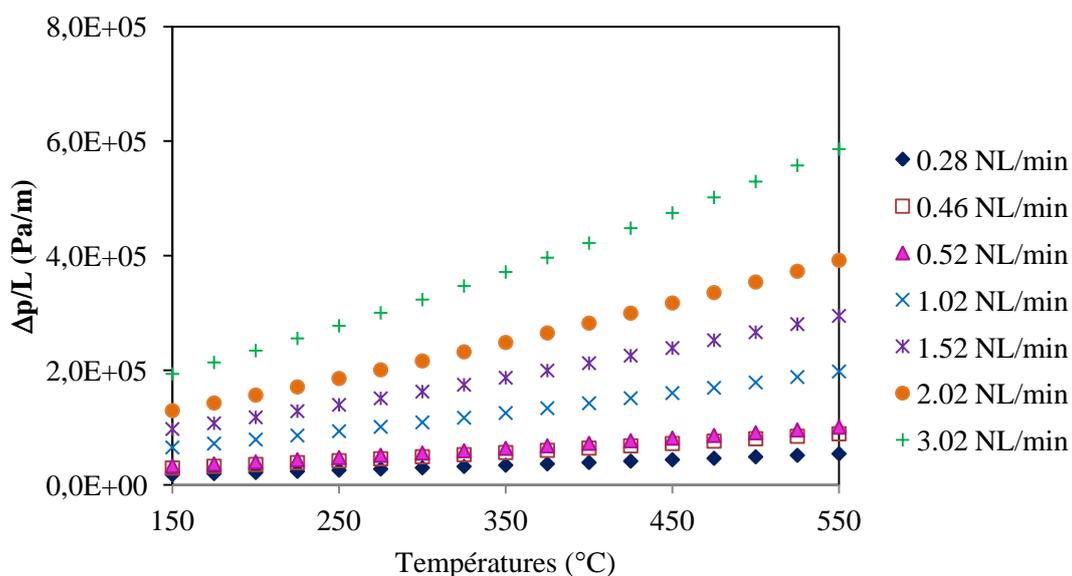


Figure H.3.1: Pertes de charge dans le R200 en fonction des conditions opératoires (Température et débit total)

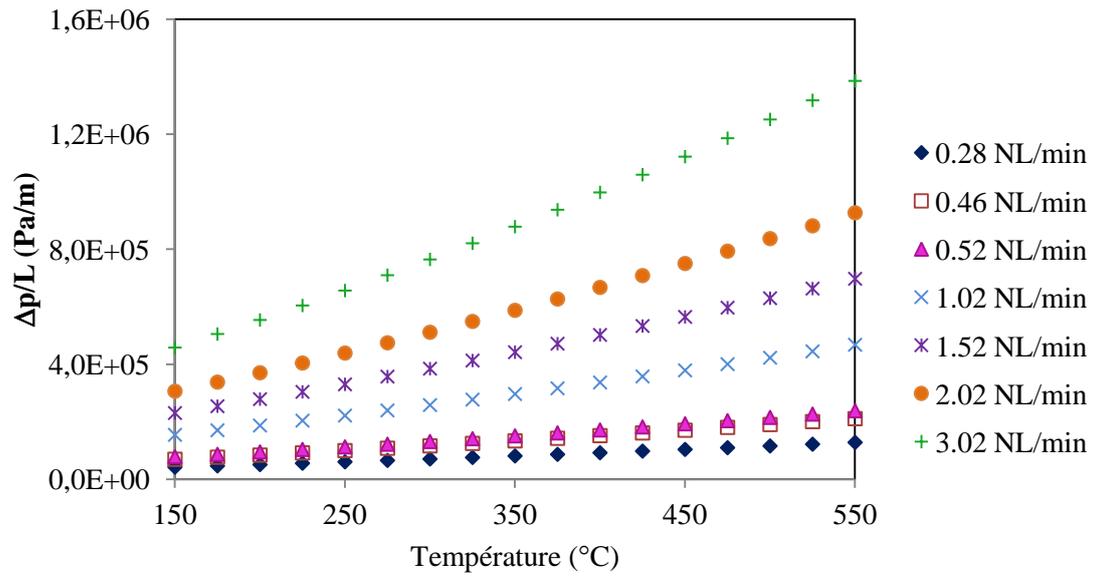


Figure H.3.2: Pertes de charge dans le R100 en fonction des conditions opératoires (Température et débit total)

## Annexes I : Résultats des simulations hydrodynamiques dans le microréacteur de 1<sup>re</sup> génération R500

### ***I.1 Débit d'air 0.28 NL.min<sup>-1</sup> et température 200 °C***

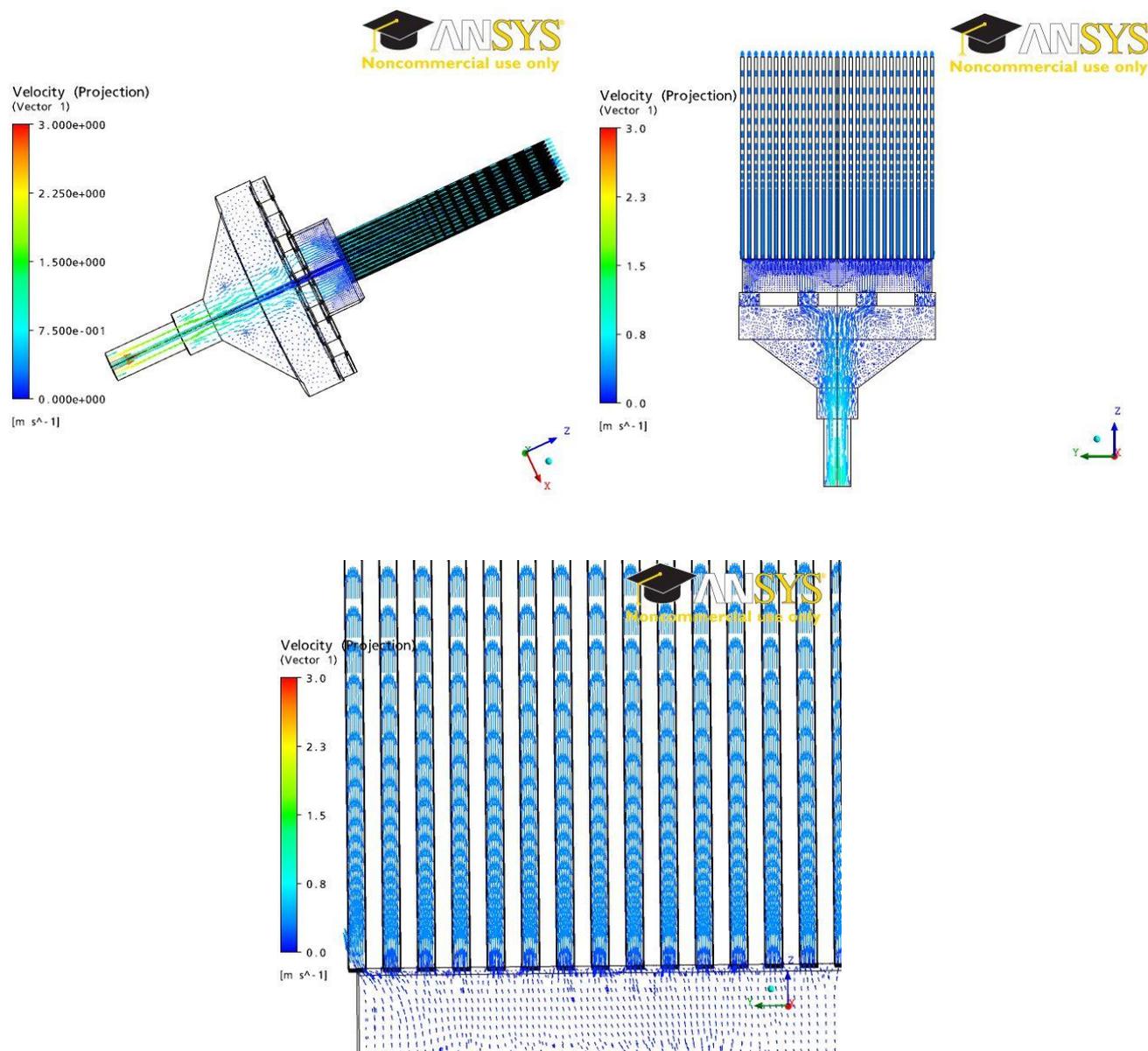


Figure I.1: Vecteurs vitesses à différents plans du microréacteur (Débit d'air 0.28 NL.min<sup>-1</sup>, Température 200°C)

## I.2 Débit d'air $0.52 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et température $200 \text{ }^\circ\text{C}$

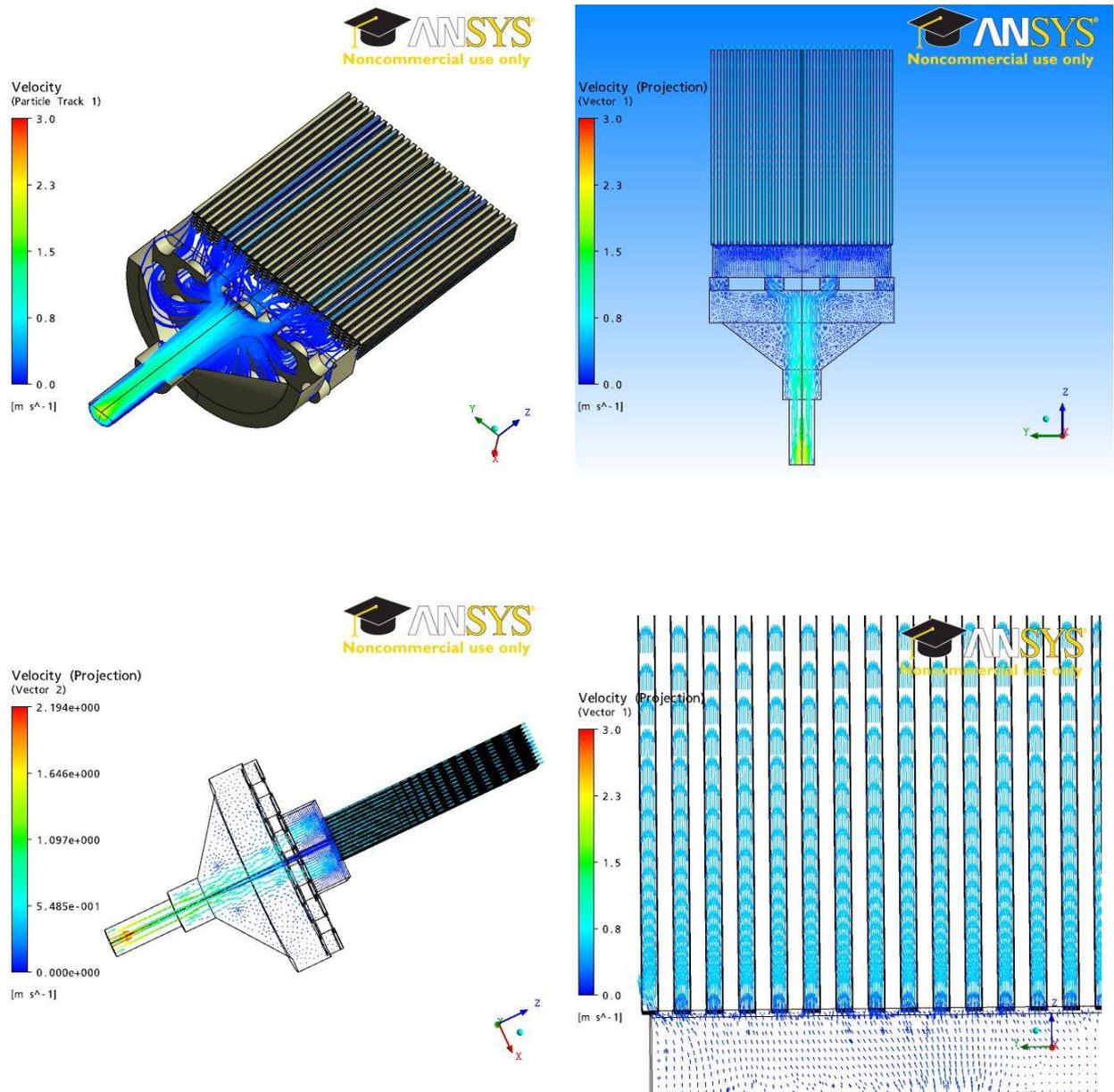


Figure I.2: Vecteurs vitesses à différents plans du microréacteur (Débit d'air  $0.52 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Température  $200^\circ\text{C}$ )

### I.3 Débit d'air $1.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ Température $200 \text{ }^\circ\text{C}$

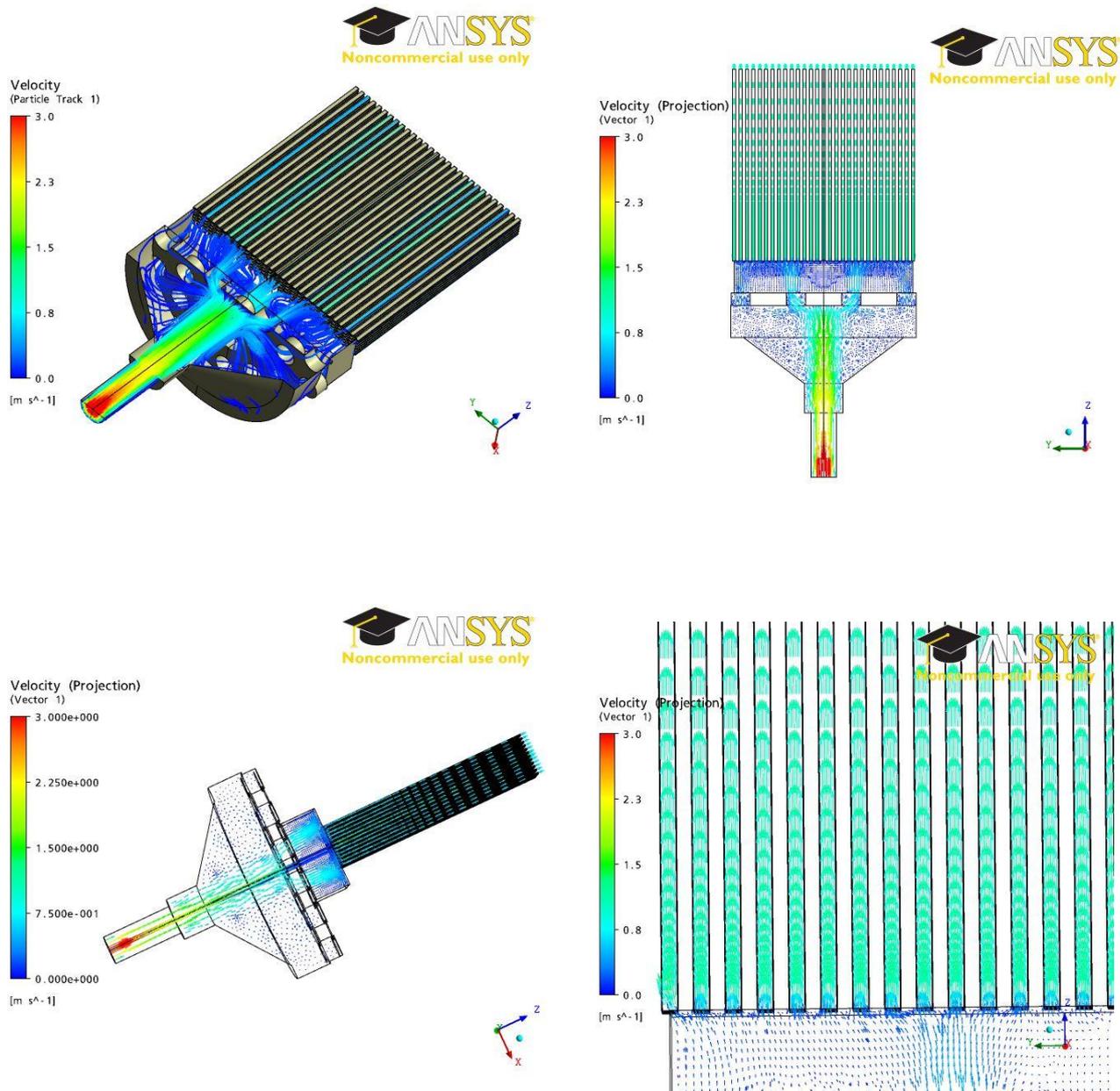


Figure I.3: Vecteurs vitesses à différents plans du microréacteur (Débit d'air  $1.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Température  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### I.4 Débit d'air $1.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ Température $400 \text{ }^\circ\text{C}$

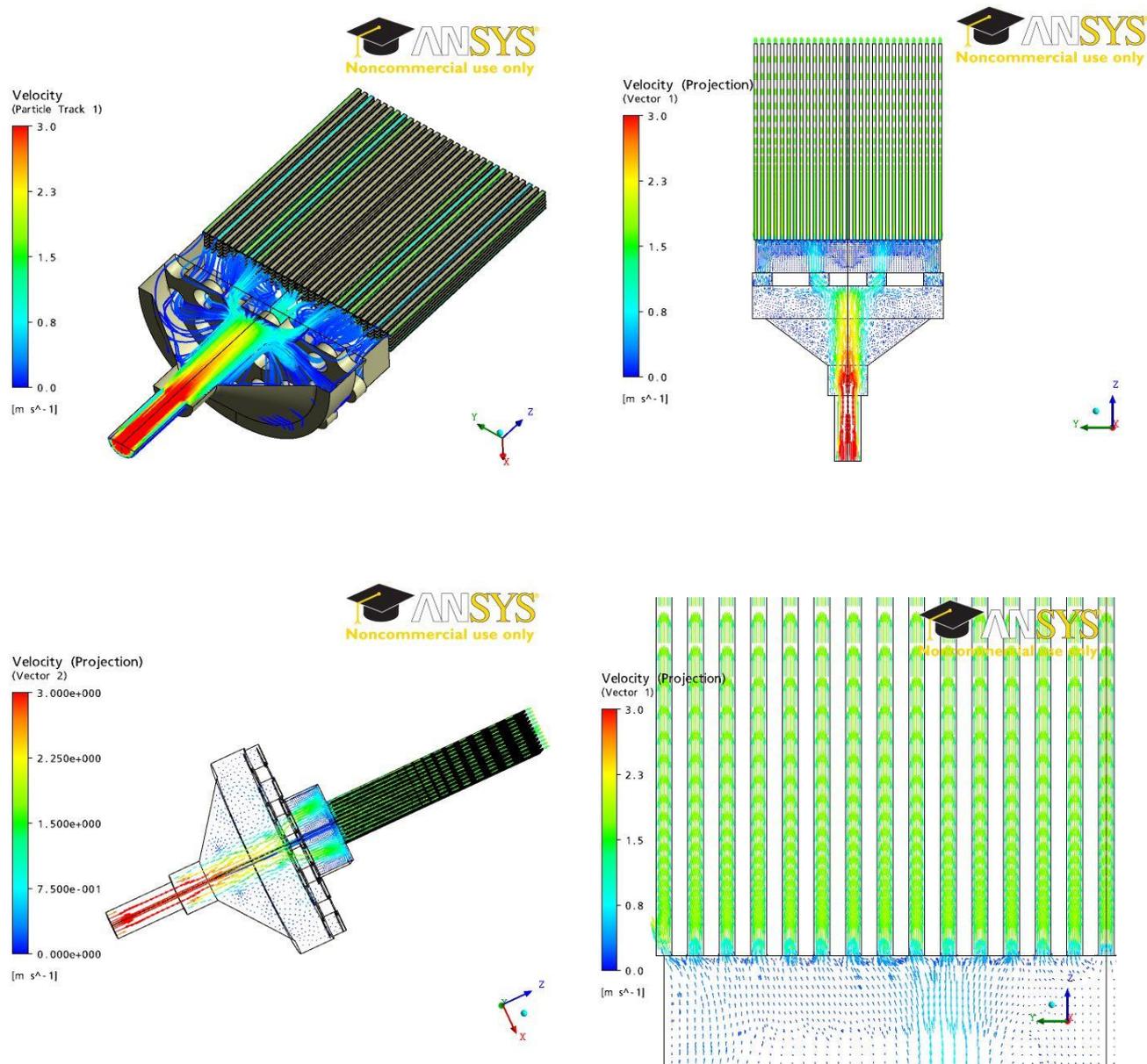


Figure I.4: Vecteurs vitesses à différents plans du microréacteur (Débit d'air  $1.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Température  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### 1.5 Débit d'air $3.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ Température $400 \text{ }^\circ\text{C}$

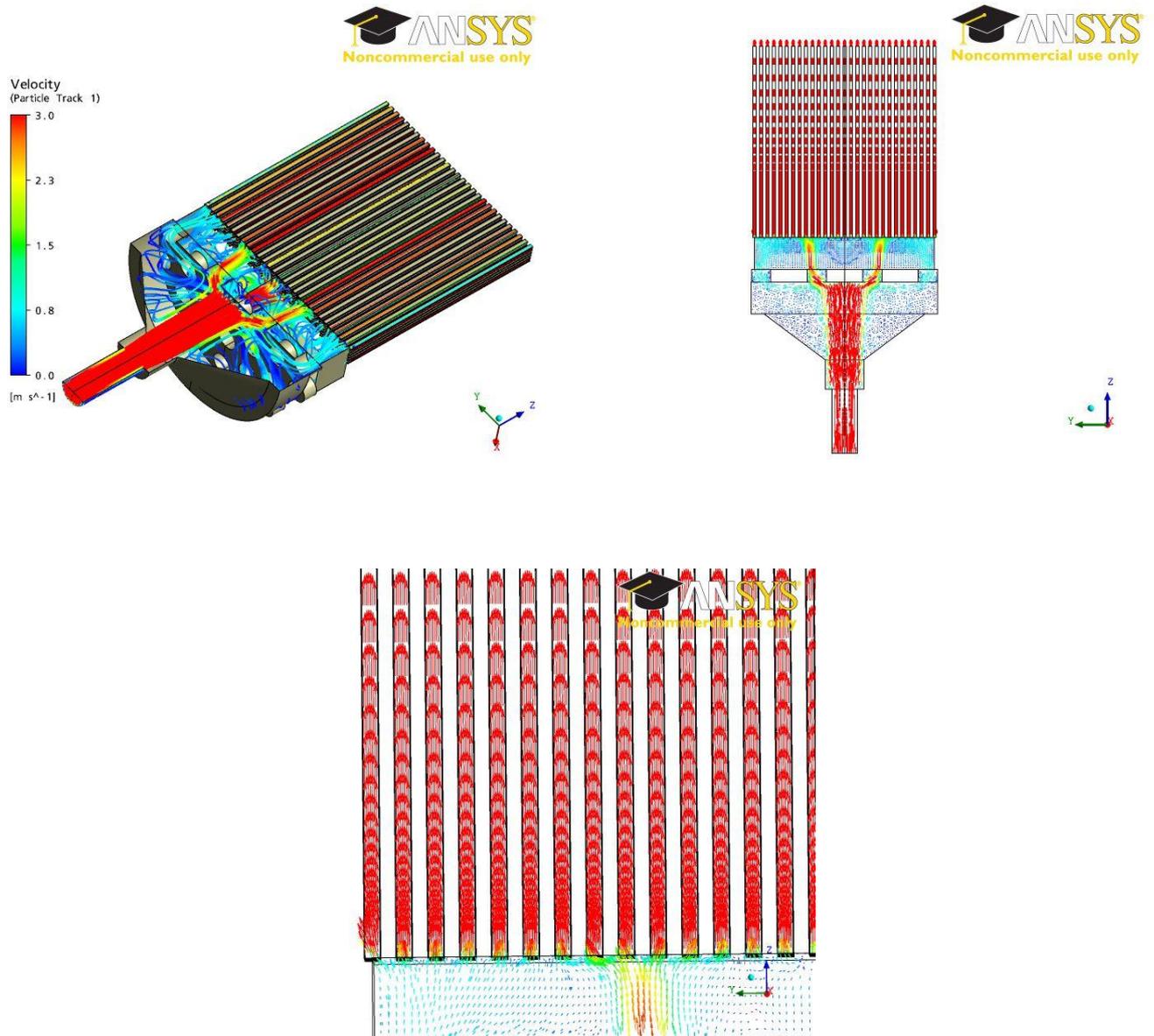


Figure I.5: Vecteurs vitesses à différents plans du microréacteur (Débit d'air  $3.02 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Température  $400^\circ\text{C}$ )

## Communications

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont donné lieu aux communications suivantes :

Rachedi F., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., Dubreuil P. (2009). *Microreactor for acetone deep oxidation over platinum*, Chemical Engineering and Technology. Vol 32, Issue 11, 1766-1773.

Tasselli, J., Marty, A., Guilet, R., Prat, L. (2009). *Microréacteur catalytique intégré*. Brevet CNRS FR 2918584 (A1) Janvier 2009.

Rachedi F., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., Van veen A., Mirodatos C., *Microreactor for VOC treatment by catalytic oxidation over platinum*, 1<sup>st</sup> International Congress on Green Process Engineering, GPE 2007, Toulouse (France), 24 - 26 April 2007, (Affiche)

Rachedi F., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., Van veen A., Mirodatos C., *Microréacteurs catalytiques*. Journées Air et Industrie (Contexte et nouvelles solutions technologiques liées aux Odeurs et Composés Organiques Volatils), Toulouse (France), 30-31 Mai 2007, (Conférence).

Rachedi F., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., Van veen A., Mirodatos C., *Microréacteur pour destruction de COV par oxydation catalytique sur platine*. Le 11<sup>e</sup> Congrès Société Française du Génie des Procédés SFGP 2007, St Etienne (France), 9 -11 Octobre 2007, (Affiche).

Rachedi F., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., Van veen A., Mirodatos C., *Microreactor for VOC treatment by catalytic oxidation over platinum*. 18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2008, Prague (République Tchèque), 24–28 Aout 2008, (Conférence).

Rachedi F., Aubin J., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., *Microreactor for catalytic oxidation of VOC: Characterisation and efficiency*. The European Process Intensification Congress EPIC 2009, Venise (Italie) 14-17 Juin 2009, (Affiche).

Tasselli J., Marty A., Dubreuil P., Salvagnac L., Rachedi F., Guilet R., Cognet P., *Microreactor integrated on silicon for catalytic applications*. The European Process Intensification Congress EPIC 2009, Venise (Italie) 14-17 Juin 2009, (Affiche).

Phillippe C., Rachedi F., Guilet R., Cognet P., Tasselli J., Marty A., *Efficiency of a catalytic microreactor for volatile organic compounds oxidation*. Le 12<sup>e</sup> Congrès Société Française du Génie des Procédés SFGP 2009, Marseille (France), 14-16 Octobre 2009, (Affiche).