



HAL
open science

Conception et mise en œuvre de réacteurs photochimiques intensifiés

Tristan Aillet

► **To cite this version:**

Tristan Aillet. Conception et mise en œuvre de réacteurs photochimiques intensifiés. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2014. Français. NNT : 2014INPT0123 . tel-04260234

HAL Id: tel-04260234

<https://theses.hal.science/tel-04260234v1>

Submitted on 26 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 :

M. TRISTAN AILLET

le vendredi 5 décembre 2014

Titre :

CONCEPTION ET MISE EN OEUVRE DE REACTEURS
PHOTOCHIMIQUES INTENSIFIES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

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

Directeur(s) de Thèse :

M. LAURENT PRAT

MME KARINE LOUBIERE

Rapporteurs :

M. JEAN-FRANCOIS CORNET, UNIVERSITE BLAISE PASCAL

M. LAURENT FALK, INP DE NANCY

Membre(s) du jury :

M. CHRISTOPHE GOURDON, INP TOULOUSE, Président

M. LAURENT PRAT, INP TOULOUSE, Membre

M. LOIC BAUSSARON, SOLVAY LYON, Membre

Mme KARINE LOUBIERE, INP TOULOUSE, Membre

REMERCIEMENTS

Ces trois années de thèse ont été merveilleuses et inoubliables. J'aimerais exprimer ici mes remerciements les plus sincères pour toutes les personnes qui ont partagé un bout de mon aventure au LGC.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadrants de thèse : Laurent PRAT et Karine LOUBIERE pour m'avoir fait confiance en me choisissant sur ce sujet de thèse et pour m'avoir laissé la liberté de mener ce projet. Laurent, merci pour ton soutien et ton implication ainsi que tes précieuses idées ou plutôt tes précieuses astuces qui m'ont permis de contourner certains problèmes avec facilité. Karine, je ne saurais trouver les mots suffisants pour te remercier. Je considère que cette thèse est aussi la tienne et je te remercie avant tout pour tes qualités humaines. Tu es une personne passionnée par son métier et animée par la curiosité. Ces qualités font que tu as été toujours disponible pour moi et que nous avons pu travailler dans une ambiance chaleureuse où la bonne humeur était présente.

J'adresse ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Merci à Christophe GOURDON de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également Jean-François CORNET et Laurent FALK d'avoir accepté de rapporter mon travail et pour leurs précieux conseils et leurs remarques constructives sur ce travail. Je remercie les membres du jury : André BRAUN, pour avoir examiné avec finesse mon travail, Loïc BAUSSARON, pour avoir partagé sa vision industrielle et pragmatique des procédés, Odile DECHY-CABARET pour son soutien et sa précieuse aide tout au long de ce travail de thèse ainsi que sa contribution du point de vue du chimiste qui a été essentielle pour orienter ces travaux.

Je remercie toute l'équipe technique du LGC qui fait que les idées des (jeunes) chercheurs se concrétisent et sont rendues possibles. En particulier, je remercie Alain PONTIER, Vincent LOISEL et Ignace COGHE qui ont conçu le microphotoréacteur à spirale et qui ont fait preuve de beaucoup d'imagination pour relever ce défi.

Que ferait-on sans le personnel administratif ?! Je les remercie tous pour leur bonne humeur qui font que c'est toujours un plaisir d'aller les solliciter pour une commande, une réservation ou autre. En particulier, je remercie Dany, Claudine et Christine pour leur sourire si agréable.

Je tiens à souligner l'esprit de famille qui règne entre les doctorants du laboratoire et qui nous lie tous. J'utilise volontairement le mot famille car j'ai retrouvé, avec vous tous, les valeurs qui sont chères au sein d'une famille : soutien et entraide. Merci pour tous les délires partagés au RU, merci pour toutes les parties de tarot, merci pour toutes les soirées, merci pour toutes les pauses cafés, etc. Je remercie mes trois collègues de bureau qui retracent les différentes générations : Emeline, l'ancienne, merci à toi pour ton accueil et ce premier café de « bienvenue », merci de m'avoir intégré au LGC et d'avoir pris le temps de tout m'expliquer au début, Schehinez, ma génération, merci à toi pour ta bonne humeur, je te souhaite une bonne fin de thèse et surtout une belle et heureuse vie de famille avec ton petit garçon nouvellement arrivé, Lucille, la dernière, ce fut court mais je ne doute pas qu'on aurait passé d'agréables moments, merci pour ce fabuleux nœud de cravate qui a contribué à ce que mon oral se passe bien. Je remercie tous les doctorants et post-docs : Miruna, Tanya, merci de m'avoir initié au thé, Elodie, Vincent, Nick, Maxime, merci pour les longues discussions sur la DTS et notre collaboration pendant ces travaux, merci aussi pour toutes les supers soirées passées ensemble, Séda, merci pour tes chansons, je te souhaite bon courage avec tes boues, Alex, Houaria, Léo, merci pour ces grands moments de rigolade, Alexandre, merci de m'avoir pris comme coéquipier pour le Raid ISAE, Martial, Kévin, Pierre, Franck, Juan, merci d'avoir couru de m'avoir fait découvrir Toulouse en courant, Mylène, Claudia. Je remercie Giovanni avec qui j'ai beaucoup apprécié nos cafés le matin et nos discussions passionnées autour des nouvelles technologies, bon courage pour la fin de ta thèse. Je remercie également Jennifer pour tous les bons moments qu'on a passés, pour nos danses endiablées, pour toutes les bières qu'on a partagées et aussi pour m'avoir tout le temps écouté me plaindre !

J'adresse mes sincères remerciements à Claire qui, bien qu'elle n'ait pas été directement présente au LGC, a largement contribué à la réussite de ce travail en me fournissant le fameux TINOSORB notamment. Claire, je te remercie pour m'avoir encouragé à réaliser mon rêve qui était de faire une thèse ainsi que pour m'avoir accompagné dans les moments difficiles. Merci à toi.

Je remercie chaleureusement Sara pour son aide pendant la rédaction de ma thèse. Sara, tu as eu le courage de relire les 307 pages de mon manuscrit, ce qui n'a pas dû être facile... Je te remercie évidemment pour cette précieuse aide et pour m'avoir transmis tes connaissances pointues en Word®. Je tiens surtout à te remercier pour ta présence, pour m'avoir rassuré et pour m'avoir soutenu sans failles à tout moment. J'espère t'apporter autant que tu l'as fait pour moi lors de la dernière ligne droite.

Enfin, je terminerai en adressant mes remerciements à ma famille entière qui m'a toujours soutenu et qui a toujours cru en moi. Je remercie ma mère qui a tout fait pour nous donner, mon frère, mes deux sœurs et moi, une enfance heureuse quand bien même, parfois, la vie n'était pas simple.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	17
INTRODUCTION	21
CHAPITRE I : L'ART PHOTOCHEMIE	24
I.1 Principes fondamentaux de la photochimie	24
I.1.1 Les lois de la photochimie	24
I.1.2 Etats excités singulet et triplet	27
I.1.3 Probabilité des transitions électroniques et coefficient d'absorption	28
I.1.4 Spectres d'absorption	29
I.1.5 Une fois la molécule excitée...	30
I.1.5.1 Mécanisme réactionnel	30
I.1.5.2 Processus de désactivation, retour de l'espèce excitée à l'état fondamental	32
I.1.5.3 Durée de vie des états excités	33
I.1.6 Rendement quantique et expressions cinétiques des réactions photochimiques	34
I.1.6.1 Rendement quantique primaire Φ_{prim}	34
I.1.6.2 Rendement quantique secondaire ou global	39
I.1.6.3 Expression cinétique des réactions photochimiques	41
I.1.6.4 Conclusion	46
I.1.7 Quelques exemples de réactions en photochimie préparative	47
I.1.7.1 Les photocycloadditions	48
I.1.7.2 Les réactions de cyclisation	49
I.1.7.3 Réactions photochimiques sensibilisées	50
I.1.7.4 Les groupements protecteurs	52
I.1.7.5 Autres réactions photochimiques d'intérêt	52
I.1.7.6 Conclusion	53
I.2 Transfert radiatif	54
I.2.1 Définitions des grandeurs physiques pour la description du champ de radiation	54
I.2.2 Equation de transfert radiatif (ETR)	56
I.2.3 Bilan d'énergie radiante	61
I.2.4 Grandeurs radiométriques / photoniques	62
I.2.5 Méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR)	63
I.2.5.1 Méthode de Monte Carlo	63
I.2.5.2 Méthode des flux	64
I.2.6 Choix de la méthode de résolution de l'ETR	72
I.2.6.1 Hypothèses de travail retenues dans cette étude	72
I.2.6.2 Comparaison des méthodes dans le cas d'un milieu non diffusant	72
I.2.6.3 Conclusion et choix d'une méthode de résolution de l'ETR	77
I.3 Technologies photochimiques	78
I.3.1 Considérations générales	78
I.3.2 Les sources lumineuses	79
I.3.2.1 Les lampes à arc	80

1.3.2.2	Les lampes à incandescence	82
1.3.2.3	Les tubes fluorescents	83
1.3.2.4	Les lampes à excimère	83
1.3.2.5	La technologie LED	83
1.3.2.6	Comparaison des différentes technologies de sources lumineuses artificielles	84
1.3.3	Réacteurs photochimiques	87
1.3.3.1	Réacteurs photochimiques conventionnels de laboratoire et industriels	87
1.3.3.2	Technologies photochimiques continues intensifiées	92
1.3.4	Comparaison des réacteurs	98
I.4	Conclusion et objectifs de la thèse	101
	CHAPITRE II : MODELISATION DES (MICRO)PHOTOREACTEURS	107
II.1	Éléments de base du génie des réacteurs photochimiques	107
II.1.1	Cas d'un photoréacteur parfaitement agité (RPA) de type immersion	107
II.1.2	Généralisation à d'autres types de photoréacteur idéaux	112
II.1.2.1	Photoréacteur continu idéal type « piston »	114
II.1.2.2	Photoréacteur continu idéal type « RPAC »	115
II.1.3	Critères de performances d'un photoréacteur	116
II.1.3.1	La productivité du photoréacteur	116
II.1.3.2	L'efficacité photonique du photoréacteur	117
II.1.3.3	Quelques règles pour le dimensionnement de photoréacteurs idéaux	119
II.1.4	Comparaison des différents photoréacteurs idéaux.	121
II.2	Limites des modèles de « photoréacteur idéal »	123
II.2.1	Phénomènes contribuant à la non idéalité des photoréacteurs	123
II.2.2	Impact de l'absorbance du milieu	127
II.2.3	Impact de la densité de flux de photons reçus à la paroi F_0	128
II.2.4	Conclusion et intérêts des microphotoréacteurs	128
II.3	Modélisation en deux dimensions des microphotoréacteurs	129
II.3.1	Formulation du modèle	129
II.3.2	Méthode de résolution et définitions des variables de post-traitement	132
II.3.2.1	Résolution par la méthode des éléments finis	132
II.3.2.2	Opérateurs de post-traitement	133
II.3.2.3	Variables de post-traitement	133
II.3.3	Temps caractéristiques et nombres sans dimension	135
II.3.4	Signification des nombres sans dimension	138
II.3.4.1	Nombre de Damköhler I	138
II.3.4.2	Nombre de Damköhler II	139
II.3.4.3	Lien entre les nombres de Damköhler I et II	140
II.3.5	Conclusion sur le dimensionnement des microréacteurs	142
	CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	144
III.1	Photoréacteurs	145
III.1.1	Photoréacteur à immersion (type Batch)	145

III.1.1.1	Description du réacteur	145
III.1.1.2	Description de la lampe à mercure moyenne pression	146
III.1.2	Microphotoréacteur continu de type « Capillary tower »	148
III.1.3	Microphotoréacteur continu de type spirale	149
III.1.3.1	Description du réacteur	149
III.1.3.2	Mesure spectrophotométrique UV en ligne	151
III.1.3.3	Description du panneau de leds UV	154
III.1.4	Récapitulatif des différentes caractéristiques des photoréacteurs utilisés	161
III.2	Systèmes photochimiques	164
III.2.1	La photocycloaddition [2+2]	164
III.2.2	Les composés photochromiques	166
III.2.2.1	Présentation générale	166
III.2.2.2	Photochromique de type T	167
III.2.2.3	Photochromique de type P et Tinosorb S	170
III.3	Caractérisation des écoulements au sein des microphotoréacteurs tubulaires	173
III.3.1	Intérêt et principe de la DTS	173
III.3.2	Mesures DTS et résultats	176
III.3.3	Conclusion sur les mesures DTS	179
CHAPITRE IV : MESURE DU FLUX DE PHOTONS PAR ACTINOMETRIE		180
IV.1	Introduction	181
IV.2	Material and methods	182
IV.2.1	Microphotoreactors and batch photoreactor	182
IV.2.2	Light sources	184
IV.2.3	Actinometer	186
IV.2.4	Protocol for implementing the actinometry method	188
IV.2.4.1	Potassium ferrioxalate preparation	188
IV.2.4.1	Ferrioxalate analysis	188
IV.3	Modelling	189
IV.3.1	Case 1: monochromatic source	189
IV.3.2	Case 2: polychromatic source	191
IV.4	Results	192
IV.4.1	Microphotoreactor type A	192
IV.4.1.1	Photon flux received	192
IV.4.1.2	Polychromatic source model versus monochromatic source model	193
IV.4.2	Microphotoreactor type B	194
IV.4.3	Batch photoreactor	195
IV.5	Discussion	196
IV.5.1	Comparison between the power received in the photoreactors and the radiant power emitted by the lamp	196
IV.5.2	Comparison of photoreactors	197

IV.6	References and citations	200
IV.7	Tableaux récapitulatifs	201
CHAPITRE V : ETUDE DES MICROPHOTOREACTEURS EN ABSENCE DE LIMITATION PAR LE MELANGE DIFFUSIF TRANSVERSE		204
V.1	Etude numérique dans le cas d'un microphotoréacteur idéal de type piston	205
V.1.1	Influence des paramètres opératoires sur la conversion	205
V.1.2	Influence des paramètres opératoires sur l'efficacité photonique	211
V.2	Etude expérimentale dans le cas d'une photoréaction avec $\beta A = 1$	213
V.2.1	Conditions opératoires	213
V.2.2	Résultats expérimentaux et modélisation	214
V.2.3	Comparaison du microphotoréacteur et du photoréacteur à immersion	217
V.2.4	Critères de comparaison des photoréacteurs	221
V.3	Conclusion	223
CHAPITRE VI : ETUDE DES MICROPHOTOREACTEURS EN PRESENCE DE LIMITATION PAR LE MELANGE DIFFUSIF TRANSVERSE		225
VI.1	Etude numérique dans le cas d'un microphotoréacteur non idéal	225
VI.1.1	Effet du nombre de Da_{II} sur la conversion	225
VI.1.2	Effet du nombre de Da_{II} sur l'efficacité photonique	234
VI.1.3	Conclusion sur l'approche numérique	236
VI.2	Etude expérimentale : mise en œuvre des réactions photochromiques	236
VI.2.1	Le système photochromique de type T	237
VI.2.1.1	Etude de faisabilité	237
VI.2.1.2	Etude de l'effet du Da_{II} dans le microphotoréacteur SP3	243
VI.2.2	Le système photochromique de type P	250
VI.2.2.1	Etude en comportement piston (détermination des constantes)	252
VI.2.2.2	Etude de l'impact du nombre de Damköhler II	255
VI.2.2.3	Conclusion sur le système P et perspectives	258
VI.3	Conclusion	259
CHAPITRE VII : ELEMENTS DE METHODOLOGIE POUR LA CONDUITE DE REACTIONS PHOTOCHEMIQUES EN REACTEURS INTENSIFIES CONTINUS		261
VII.1	Déterminations des conditions opératoires optimales	261
VII.1.1	Taille critique du réacteur critique et temps de séjour (abaque)	262
VII.1.1.1	Construction de l'abaque	262
VII.1.1.2	Utilisation de l'abaque : cas d'étude	266
VII.1.2	Effet de la miniaturisation	268
VII.2	Microphotoréacteur : technologie intensifiée pour la production	269
VII.2.1	Critères d'évaluation d'un microphotoréacteur isolé	269

VII.2.1.1	La productivité	269
VII.2.1.2	Rendement énergétique global	270
VII.2.2	Recommandations pour le dimensionnement d'un microphotoréacteur isolé	274
VII.2.2.1	Sans limitation par le mélange diffusif transverse	274
VII.2.2.2	Avec limitation par le mélange diffusif transverse	275
VII.2.3	Conclusion	277
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		280
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		285
ANNEXE A : METHODES POUR LA RESOLUTION DE L'ETR		290
A.1	Méthode des deux flux	290
A.2	Méthode des ordonnées discrètes (MOD)	303
ANNEXE B : BILAN MATIERE DANS LES REACTEURS IDEAUX		307
B.1	Photoréacteur rectangulaire	307
B.2	Photoréacteur cylindre plein	308
ANNEXE C : VALIDATION DE LA METHODE NUMERIQUE		310

TABLE DES FIGURES

Figure I-1 : Configuration électronique des états singulet et triplet	27
Figure I-2 : (a) Transition électronique entre l'état fondamental S_0 et l'état excité S_1 , (b) bande d'absorption correspondante (schéma extrait de Braun <i>et al.</i> (1986))	30
Figure I-3 : Courbe d'énergie potentielle pour une réaction non adiabatique (Figure extraite de Braun <i>et al.</i> (1986)).....	31
Figure I-4 : Diagramme de Jablonsky représentant les différents processus de désactivation....	33
Figure I-5 : Mécanisme photochimique monomoléculaire de type $A + B \xrightarrow{h\nu} P$ pour la réaction de Paternò-Büchi	49
Figure I-6 : Mécanisme photochimique pour la réaction de Norris-Yang	50
Figure I-7 : Schéma représentant l'échange d'électron entre a) la SOMO du donneur à l'état excité vers la LUMO du receveur à l'état fondamental, (b) la HOMO du donneur à l'état fondamental vers la SOMO du receveur à l'état excité (Hoffmann, 2008).....	51
Figure I-8 : Mécanisme photochimique monomoléculaire simple du type $A \xrightarrow{h\nu} P$ du réarrangement oxadi- π -méthane (Coffin <i>et al.</i> , 1979)	52
Figure I-9 : Mécanisme photochimique monomoléculaire pour la synthèse 2,5-diaryloxazole à partir du 3,5-diarylisoaxazole.....	53
Figure I-10 : Schéma décrivant un faisceau de lumière	55
Figure I-11 : Schéma représentant les annotations utilisées pour la méthode à deux flux.....	67
Figure I-12 : Profil d'irradiance en fonction de la distance de la profondeur optique pour différentes valeurs de l'albédo et pour une fraction anté diffusée $b_\lambda = 0.7$	71
Figure I-13 : Enceinte bidimensionnelle. Deux types de condition à la frontière sont représentés sur la surface éclairée : rayonnement diffus et rayonnement collimaté	74
Figure I-14 : Comparaison des profils d'irradiance dans le cas d'un champ de radiation diffus pour la méthode des deux flux et la méthode des ordonnées discrètes avec les quadratures S_4 , S_6 , S_8 et F_{16} . L'irradiance est tracée en fonction de la position axiale x et pour différentes épaisseurs optiques τ_λ (ou absorbance)	76
Figure I-15 : Schéma d'un photoréacteur à immersion et de ses différentes caractéristiques géométriques.....	78
Figure I-16 : Répartition des sources lumineuses selon leur domaine spectral et leur puissance électrique.....	85
Figure I-17 : Répartition des sources lumineuses selon les critères rendement et durée de vie..	86
Figure I-18 : Exemple de photoréacteur à immersion. (A) Lampe immergée dans un milieu réactionnel (Wilhelm, 1969). (B) Réacteur à immersion classiquement rencontré à l'échelle du laboratoire. (C) Photoréacteur à immersion à l'échelle industrielle contenant plusieurs lampes immergées (Pfoertner and Oppenlander, 2000)	89
Figure I-19 : Principe de fonctionnement d'un photoréacteur à film tombant à l'échelle du laboratoire (Schlögl <i>et al.</i> , 2012)	90
Figure I-20 : Exemple de photoréacteur utilisé pour la décontamination des eaux (Guenther Otto Schenck, 1998)	91
Figure I-21 : (A) Exemple de photoréacteur à Rayonet (Southern new england ultraviolet company. (B) Réacteur tubulaire avec éclairage externe entouré par un réflecteur	

elliptical (Doraiswamy, 2001). (C) Photoréacteur multibulaire avec source lumineuse centrale et réflecteur externe (Doraiswamy, 2001)	92
Figure I-22 : Exemples de microphotoréacteurs de type plaque : (A) (Coyle and Oelgemöller, 2008) et (B) (Matsubara <i>et al.</i> , 2011).....	96
Figure I-23 : Exemples de microphotoréacteurs de type « capillary tower » : (A) (Shvydkiv <i>et al.</i> , 2011) et (B) (Lainchbury <i>et al.</i> , 2008).....	97
Figure I-24 : Exemple de photoréacteur millistructuré proposé par la société Corning	98
Figure I-25 : Volume de réacteur V_r en fonction de l'épaisseur de fluide à éclairer e	99
Figure I-26 : Rapport entre la puissance radiante et le volume du réacteur P_r/V_r en fonction du volume du réacteur V_r	100
Figure II-1 : Schéma d'un réacteur à immersion avec ses caractéristiques géométriques	108
Figure II-2 : Conversion X en fonction du temps pour différentes valeurs du coefficient β_A . Les paramètres communs aux trois courbes sont : $\Phi q_p V_r = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\kappa_A = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $C_{A0} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $e = 1 \text{ cm}$	112
Figure II-3 : (A) Ratio des temps de séjour et (B) des efficacités photoniques pour deux réacteurs continus RPAC et piston pour une réaction $A \xrightarrow{h\nu} P$, où seule l'espèce A absorbe ($\beta_A = 1$). Les conditions opératoires sont identiques entre les deux types de réacteurs : C_{A0} , q_p/V_r , e	122
Figure II-4 : Réacteur rectangulaire illuminé sur une seule face	124
Figure II-5 : Distance de pénétration χd_{pen} en fonction du coefficient d'absorption molaire κ_A pour différentes concentrations	125
Figure II-6 : Temps caractéristique de la réaction τ_r dans la zone éclairée d'épaisseur d_{pen} multiplié par le rendement quantique Φ , en fonction du coefficient d'absorption κ_A pour différentes densités de flux de photons incidents F_0	126
Figure II-7 : Géométrie du réacteur utilisée pour la modélisation en 2D	130
Figure II-8 : Cartographie des nombres sans dimensions.....	142
Figure III-1 : Schéma du photoréacteur à immersion	146
Figure III-2 : Spectre d'émission en distribution relative d'une lampe à mercure moyenne pression (Haeraeus® HPK125W)	148
Figure III-3 : Microphotoréacteur de type « capillary tower ». (A) schéma et (B) photographie.	148
Figure III-4 : Schéma du microphotoréacteur de type spirale	150
Figure III-5 : Photos présentant le système d'acquisition en ligne	153
Figure III-6 : Photographie montrant le principe d'une cellule en Z de mesure en continu	154
Figure III-7 : (A) Photographie et caractéristiques du panneau de leds UV. (B) Densité de flux d'énergie radiante mesurée à l'aide d'un capteur plan, centré à une distance de 25 cm en dessous du panneau, en fonction de l'intensité électrique I_A	155
Figure III-8 : (A) Spectre d'émission d'une led UV NCSU033B (Nichia®) et (B) son spectre de directivité	156
Figure III-9 : Figure représentant les différentes variables utilisées pour calculer la densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface.....	158

Figure III-10 : Champ de densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface éclairée pour différentes hauteurs : (A) $h = 15$ mm, (B) $h = 20$ mm et (C) $h = 50$ mm. (D) Profil de densité de flux d'énergie reçue en fonction de x ($y = 0$) pour différentes hauteurs..	159
Figure III-11 : Densité de flux d'énergie radiante moyenne \bar{F} et rayon maximal R_{Max} délimitant l'espace annulaire, irradié de façon homogène, en fonction de la distance h du panneau.....	161
Figure III-12 : Réaction de photocycloaddition intramoléculaire [2+2].....	165
Figure III-13 : Spectre d'absorption dans l'acétate d'éthyle et coefficients d'absorption moléculaire pour le composé 1 et le composé 2.....	165
Figure III-14 : (A) Schéma réactionnel entre forme ouverte 1 et forme fermée 2 du TMINBPS. (B) Photographie montrant la différence de couleur avant irradiation (forme ouverte 1) et après irradiation (forme fermée 2).....	168
Figure III-15 : Spectres d'absorption et coefficients d'absorption pour la forme fermée 1 du TMINBPS dans l'éthanol, pour le mélange de 1 et 2 dans l'éthanol (coefficients calculés par rapport à la concentration en TMINBPS) et pour la forme 2 dans l'acétate d'éthyle (coefficients extraits et calculés selon la méthode décrite par Maafi et Brown (2007).....	169
Figure III-16 : (A) Schéma de la forme ouverte 1 et fermée du MTMA 2. (B) Photographie montrant la différence de couleur avant irradiation (forme ouverte 1) et après irradiation (forme fermée 2).....	171
Figure III-17 : (A) Spectre d'absorption dans le cyclohexane et coefficients d'absorption du MTPA avant irradiation et du mélange à l'équilibre après irradiation (coefficients d'absorptions calculés en considérant la concentration en MTPA avant irradiation) une fois l'équilibre atteint. (B) Spectre d'absorption et coefficients d'absorption du Tinosorb S (B)	172
Figure III-18 : Exemple d'identification expérimentale du coefficient de dispersion D_{ax} ($d_i = 2$ mm, $L_c = 0.27$ m, $Q = 2$ ml min ⁻¹) (Moreau, 2014)	176
Figure III-19 : Exemple de DTS obtenues pour un débit de $Q = 0.05$ mL min ⁻¹ à différentes positions dans le réacteur ($d_i = 508$ μ m).....	177
Figure III-20 : Figure représentant l'évolution du Pe avec le débit pour les différents microphotoréacteurs décrits dans le Tableau III-2	178
Figure V-1 : Evolution du nombre de Damköhler I (A) et du nombre de Damköhler I corrigé du terme exponentiel (B) en fonction de l'absorbance A_e^0 pour atteindre une conversion de $X = 0.95$. Chaque courbe représente une valeur du facteur de compétition d'absorption β_A	208
Figure V- 2 : Erreur relative entre les conversions calculées à partir des équations (V-2) et (V-3) en fonction du facteur β_A et de l'absorbance A_e^0	210
Figure V-3 : Iso-courbes représentant le rapport de l'efficacité photonique sur le rendement quantique	213
Figure V-4 : (A) Conversion en sortie du réacteur en fonction du temps de séjour dans le microréacteur de type capillary tower. (B) Conversion pour différents temps d'irradiation dans le photoréacteur à immersion. Dans les deux graphiques, les	

marqueurs correspondent aux points expérimentaux et les traits pointillés correspondent à la modélisation.....	216
Figure V-5 : (A) Conversion en sortie du réacteur en fonction du nombre de Damköhler I pour le microphotoréacteur type capillary tower. (B) Conversion en fonction du nombre de Damköhler I pour le photoréacteur à immersion. Dans les deux graphiques, les marqueurs correspondent aux points expérimentaux et les traits pointillés correspondent à la modélisation.....	217
Figure VI-1 : (A) Conversion en sortie du réacteur en fonction de Da_I pour différents Da_{II} (B) Profil de concentration adimensionalisé le long de la direction transverse y^* en sortie du réacteur pour $Da_I = 1.5$. Les conditions opératoires sont : $A_e^0 = 10$, $\beta_A = 0.5$, $\Lambda = 1$ et $\nu = 1$	226
Figure VI-2 : Evolution de la conversion en fonction du Da_{II} pour différentes valeurs de β_A et pour une absorbance fixe $A_e^0 = 10$ (A) ; pour différentes valeurs de A_e^0 et pour un facteur de compétition fixe $\beta_A = 0.5$ (B). Pour tous les essais, $\Lambda = 1$ et $\nu = 1$	227
Figure VI-3 : Champs adimensionnalisés de concentration en composé A, C_{A^*} , et de vitesse volumétrique totale (composé A + composé P) d'absorption de photons $e^{a^*} = e_A^{a^*} + e_P^{a^*}$ pour $A_e^0 = 20$ et $\beta_A = 1$ (à gauche), $\beta_A = 0.5$ (au milieu) et $\beta_A = 0.1$ (à droite). Le réacteur est illuminé par le haut et par le bas, le flux de matière circule de gauche à droite. Le Da_I est ajusté pour chaque β_A de façon à obtenir une conversion $X = 0.95$ en sortie du réacteur dans le cas où $Da_{II} \rightarrow 0$ (réacteur piston).....	231
Figure VI-4 : Evolution du Da_I pour atteindre une conversion $X = 0.95$ en fonction de l'absorbance A_e^0 dans le milieu, pour (A) $\beta_A = 0.5$ et pour (B) $\beta_A = 1$. Les conditions opératoires sont ($\Lambda = 1$ et $\nu = 1$)	233
Figure VI-5 : Evolution de l'efficacité photonique en fonction de l'absorbance pour un réacteur piston $Da_{II} \rightarrow 0$ et avec diffusion moléculaire lente $Da_{II} \rightarrow \infty$ ($\beta_A = 0.5$, $\Lambda = \nu = 1$)...	235
Figure VI-6 : (A) Courbes du signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de séjour. (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 550$ nm en fonction du temps du séjour.....	239
Figure VI-7 : Absorbance en fonction du nombre de Damköhler I	240
Figure VI-8 : (A) Courbes du signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents débits. (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 610$ nm en fonction du temps du séjour et du nombre de Damköhler I	242
Figure VI-9 : Photographie du microphotoréacteur SP3	244
Figure VI-10 : (A) Suivi du signal d'absorbance (à la sortie du réacteur à $\lambda = 610$ nm) en fonction du temps de séjour τ_s pour différentes intensités électriques I_A . (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 610$ nm en fonction du Da_I	245
Figure VI-11 : Schéma représentant les plages de fonctionnement associées au Da_{II}	246
Figure VI-12 : (A) Droite représentant le facteur $(f_{tube})_{I_A}$ en fonction du paramètre $\frac{(q_P)_{I_A}}{C_{A0}V_r}$, afin de déterminer le rapport $\frac{\Phi}{k_{tube}}$. (B) Droite représentant $\ln \frac{A_{610}}{(A_{610})_{t=0}}$ en fonction du temps t pour déterminer la constante de décoloration.....	248

Figure VI-13 : (A) Evolution de la conversion en fonction de la <i>Dose</i> pour différentes concentrations en composé C (Tinosorb). (B) Droite représentant $\phi \frac{\beta_A}{C_{A0}}$ en fonction de $\frac{\beta_A}{C_{A0}}$	254
Figure VI-14 : Conversion en fonction du Da_I pour différentes concentrations.....	255
Figure VI-15 : (A) Courbes du signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes intensités I_A . (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 540$ nm en fonction de l'intensité I_A ($Dose = 44.25$ einstein m^{-3}).....	256
Figure VI-16 : Evolution de l'absorbance $A_{540, Normée}$ en fonction du Da_{II} pour les différentes solutions (cf. Tableau VI-4).....	258
Figure VII-1 : Abaque représentant l'épaisseur du réacteur W et le temps de séjour pour atteindre $X = 0.95$ dans le cas où $\beta_A = 1$, en fonction du coefficient k_{lim}	264
Figure VII-2 : Iso-courbes représentant la fonction $H^{0.95}$ en fonction de β_A et de A_e^0	265
Figure VII-3 : Logigramme présentant la méthodologie pour le dimensionnement des microphotoréacteurs sans limitation par le transfert de matière diffusif transverse et avec limitation	277

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Processus d'interaction lumière-matière.....	25
Tableau I-2 : Coefficients d'absorption de quelques composés chimiques (valeurs extraites de Braun <i>et al.</i> (1986)).....	29
Tableau I-3 : Durées de vie des espèces excitées à l'état singulet et l'état triplet	34
Tableau I-4 : Schéma réactionnel pour une réaction photochimique $A \xrightarrow{h\nu} P$ monomoléculaire à partir de l'état excité S_1 et de l'état T_1	35
Tableau I-5 : Schéma réactionnel de l'étape finale pour une réaction photochimique $A + B \xrightarrow{h\nu} P$ bimoléculaire à partir de l'état singulet et triplet	37
Tableau I-6 : Schéma réactionnel pour une réaction photochimique sensibilisée, $A \xrightarrow{S,h\nu} P$ bimoléculaire à partir de l'état triplet du sensibilisateur.....	38
Tableau I-7 : Mécanisme réactionnel d'une réaction en chaîne photo amorcée	40
Tableau I-8 : Mécanismes réactionnels pour les réactions photochimiques monomoléculaires avec intermédiaires.....	41
Tableau I-9 : Mécanismes réactionnels pour les réactions photochimiques d'ordre 2 simples	44
Tableau I-10 : Equations des irradiances pour différentes géométries dans le cas de la méthode à deux flux.....	70
Tableau II-1 : Schéma des différents types de réacteurs photochimiques et des expressions de $\frac{q_p}{V_r}$ et e	114
Tableau II-2 : Définitions des variables sans dimension.....	135
Tableau II-3 : Définitions des nombres sans dimension.....	138
Tableau III-1 : Correspondance entre les longueurs de la spirale et les différents trous dans lesquelles les mesures par spectrophotométrie UV peuvent être réalisées.....	152
Tableau III-2 : Présentation des différentes caractéristiques des (micro)photoréacteurs utilisés	163
Tableau III-3 : Concentrations initiales en MTMA et TINOSORB pour les différentes solutions utilisées dans ce travail de thèse.....	173
Tableau III-4 : Plage de débits utilisés dans les différents microphotoréacteurs et nombre de Péclet associé pour chaque plage.....	179
Tableau IV-1 : Récapitulatif des densités de flux de photons reçus à la paroi F_0 et du flux de photons reçus q_p) pour différentes intensités I_A , dans les microphotoréacteurs de type « spirale » SP1, SP2, SP3 et SP4.....	202
Tableau IV-2 : Récapitulatif des densités de flux de photons reçus à la paroi F_0 et du flux de photons reçus q_p) à chaque longueur d'onde d'émission de la lampe à mercure MP, pour le photoréacteur batch à immersion B1 et pour le microphotoréacteur de type « capillary tower » CT1.....	203
Tableau V-1 : Conditions expérimentales étudiées dans chaque (micro)photoréacteur.....	214

Tableau V-2 : Rapport des productivités entre le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion pour différentes valeurs d'absorbances. Les valeurs sont calculées expérimentalement. Les conversions pour chaque réacteur sont données entre parenthèses ($X_{immersion}/X_{\mu PR}$)	220
Tableau VI-1 : Répartition des photons absorbés entre le composé <i>A</i> et le composé <i>P</i> dans le réacteur en fonction du Da_{II} ($Da_I = 1.5, A_e^0 = 10, \beta_A = 0.5, \Lambda = 1, \nu = 1$).....	232
Tableau VI-2 : Paramètres opératoires des solutions étudiées dans le cas des études avec le composé photochromique P.....	251
Tableau VI-3 : Paramètres du modèle pour les différentes solutions.....	254
Tableau VI-4 : Gamme des paramètres dimensionnels et adimensionnels étudiée pour chaque solution.....	257

NOMENCLATURE

Par soucis de lisibilité, l'essentiel des notations physiques introduites dans ce mémoire ont été regroupées dans les tables suivantes. Par soucis de lisibilité, l'essentiel des notations physiques introduites dans ce mémoire ont été regroupées dans les tables suivantes.

Lettres Latines

Grandeur	Définition	Unité
A	Absorbance décadique	-
A_e	Absorbance népérien	-
A_e^0	Absorbance de référence	-
$A_{e,A}, A_{e,P}$	Absorbances partielles respectivement du composé A et P	-
$A(F)$	Surface annulaire de la zone éclairée de façon homogène (cf. Chapitre III, paragraphe III.1.3.3.B)	m^2
b_λ	Fraction rétro-diffusée	-
c	Vitesse de la lumière	$2.9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
C	Concentration, Composé Tinosorb	mol L^{-1} , -
c_1	Position spatiale (cf. Chapitre I, paragraphe I.2.5.2)	m
Da_I	Nombre de Damköhler I	-
Da_{II}	Nombre de Damköhler II	-
D_{ax}	Coefficient de dispersion	$m^2 \text{ s}^{-1}$
d_e	Diamètre externe	m
d_i	Diamètre interne	m
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire	$m^2 \text{ s}^{-1}$
DO	Densité optique	-
$Dose$	Dose de photons reçus	einstein m^{-3}
d_{pen}	Distance caractéristique de pénétration de la lumière	m
E	Irradiance (sphérique)	W m^{-2} ou $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
E_{max}	Irradiance spectrale maximale	$\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
E_{TOT}	Irradiance émise sur la totalité du domaine d'émission de la lampe	$\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
e	Epaisseur de fluide à éclairer	m
e^a	Vitesse volumétrique d'absorption de photons par la molécule absorbante	W m^{-3} $\text{einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
e_A^a	Vitesse volumétrique d'absorption de photon par le composé A	$\text{einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
e_S^a	Vitesse volumétrique d'absorption de photon par le composé S	$\text{einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
e^e	Vitesse volumétrique d'émission d'énergie radiante	W m^{-3} $\text{einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
F_λ	Vecteur densité d'énergie radiante	W m^{-2}
F, F_λ	Densité de flux d'énergie radiante Densité de flux de photons reçus	W m^{-2} $\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
F_N	Quadrature de Fiveland (méthode des ordonnées discrètes)	-
F_0	Densité de flux de photons reçus à la paroi	$\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$F_{process}$	Flux molaire de produit souhaité dans un procédé	mol s^{-1}
dF_r	Elément de densité de flux d'énergie radiante	W m^{-2}
FO	Nombre de Fourier	-
f	Facteur photocinétique	-
f_F	Fonction de densité de probabilité de flux d'énergie radiante	-
f_{tube}	Facteur	-

f_λ	Fraction ante-diffusée	-
G	Grandeur scalaire définie sur le domaine rectangulaire (x, y)	-
G^e	Grandeur radiométrique	W
G^p	Grandeur photonique	einstein s ⁻¹
$g_e(\lambda)$	Fraction d'irradiance à chaque bande d'émission de la lampe	W/W
$g_p(\lambda)$	Fraction d'irradiance à chaque bande d'émission de la lampe	einstein/einstein
H	Hauteur	m
$H^{0.95}$	Fonction utilisée pour obtenir le temps de séjour nécessaire pour atteindre une conversion $X = 0.95$ à l'aide de l'abaque Figure V-1	-
h	Constante de Planck	6.6261 10 ⁻³⁴ J s photon ⁻¹
I	Intermédiaire réactionnel	-
I_A	Intensité électrique	mA
I_{MAX}	Intensité maximale	W s ⁻¹
I_n	Fonction de Bessel de première espèce	-
I_{Rel}	Intensité relative	-
I_θ	Intensité lumineuse d'une led	W s ⁻¹
J^E	Flux de matière entrant	mol s ⁻¹
J^S	Flux de matière sortant	mol s ⁻¹
K_n	Fonction de Bessel de deuxième espèce	-
k	Constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1	s ⁻¹
k_d	Constante de vitesse de la réaction de décoloration	s ⁻¹
k_{lim}	Coefficient utilisé dans l'abaque Figure V-1	min ⁻¹
k_{th}	Constante cinétique pour une réaction d'ordre 0	mol m ⁻³ s ⁻¹
k_{tube}	Coefficient liant la conversion avec l'absorbance	-
L	Largeur de l'enceinte	m
L_C	Longueur du tube	m
L_λ	Luminance ou radiance	W sr ⁻¹ m ⁻²
L_λ^0	Luminance du corps noir	W m ⁻² sr ⁻¹ m ⁻¹
l	Cosinus de l'angle formé entre \mathbf{c}_1 et \mathbf{u}	-
M_w	Masse molaire	g mol ⁻¹
m	Paramètre utilisé dans modèle à deux flux	-
N_A	Constante d'Avogadro	6.022 10 ²³ mol ⁻¹
N_{micro}	Nombre d'unités (microphotoreacteur)	-
\mathbf{n}	Vecteur unitaire de la surface	-
n	Degré de collimation	-
n_r	Quantité de réactifs traitée	mol
n_A^p	Nombre (quantité) de photons absorbés par A	einstein
P, P_λ	Flux d'énergie radiante ou composé P (produit)	W
P_e	Puissance électrique consommée	W
Pe	Nombre de Péclet	-
P_r	Puissance radiante	W
Q	Débit volumique	m ³ s ⁻¹
q_p	Flux de photons reçus	einstein s ⁻¹
r	Vitesse de réaction, coordonnée cylindrique r	mol m ⁻³ s ⁻¹ , m
R_e	Rayon externe	m
R_{el}	Rendement électrique	einstein s ⁻¹ W ⁻¹ W/ W
$R_{E,global}$	Rendement énergétique global	mol s ⁻¹ W ⁻¹
R_i	Rayon interne	m
R_{min}	Rayon minimal	m
R_{max}	Rayon maximal	m
R^X	Productivité à la conversion X	mol s ⁻¹
r_λ	Coefficient de réflectivité	-
r_0	Distance interatomique	m
S	Etat singulet	-

S	Moment magnétique résultant de spin ou composé photosensibilisateur	-
dS	Élément de surface	m^2
$S_e(\lambda)$	Spectre de la lampe	-
S_{irrad}	Surface irradiée	m^2
S_N	Quadrature de Gauss	-
STY	Space Time Yield	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
$S(\lambda)$	Fonction source dans l'ETR	$W\ sr^{-1}\ m^{-3}$
s	Coordonnée curviligne	m
T	Etat triplet	-
t, t_{irrad}	Temps, Temps d'irradiation	s
t_X	Temps nécessaire pour atteindre la conversion X	s
t_λ	Coefficient de transmissivité	-
\mathbf{U}	Vecteur vitesse	$m\ s^{-1}$
U	Vitesse	$m\ s^{-1}$
\bar{U}	Vitesse moyenne	$m\ s^{-1}$
\mathbf{u}	Vecteur unitaire direction du faisceau lumineux	-
V_r	Volume réactionnel	m^{-3}
W	Épaisseur du réacteur (modèle rectangulaire)	m
w	Poids associé aux directions dans l'ETR	sr
X	Conversion	-
X_{eq}	Conversion à l'équilibre	-
x, y, z	Coordonnées cartésiennes	m
x_A, x_B	Fractions des composés A / B	-

Lettre grecques

Grandeur	Définition	Unité
α_λ	Coefficient d'absorption linéique népérien	m^{-1}
β_A	Facteur de compétition d'absorption	-
β_λ	Coefficient d'extinction linéique népérien	m^{-1}
Γ	Facteur de compétition d'absorption	-
$d\Gamma$	Élément de surface	m^2
ΔE	Énergie d'un photon	$J\ photon^{-1}$ $J\ einstein^{-1}$
ε	Coefficient d'extinction molaire décadique, Erreur relative	$L\ mol^{-1}\ cm^{-1}, -$
ε_λ	Coefficient d'émissivité	-
$\eta_{géométrique}$	Efficacité géométrique	-
η^X	Efficacité photonique	-
θ	Angle	rad
κ, κ_λ	Coefficient d'absorption molaire népérien	$m^2\ mol^{-1}$
Λ	Facteur de collimation	-
λ	Longueur d'onde	nm
ν	Fréquence de la lumière	Hz
ν	Paramètre utilisé dans le modèle 2D (cf. Chapitre II)	-
π	Orbitale moléculaire liante	-
π^*	Orbitale moléculaire antiliante	-
ρ	Distance entre l'élément de surface considéré et la led	m
σ_λ	Coefficient de diffusion linéique népérien	m^{-1}
τ	Durée de vie d'une espèce excitée	s^{-1}
τ_d	Temps de diffusion moléculaire transverse	s
τ_R	Temps caractéristique de réaction	s
τ_s	Temps de séjour	s
τ_s^X	Temps de séjour nécessaire pour atteindre une conversion X	s
τ_λ	Épaisseur optique	m
ϕ, ϕ_{prim}	Rendement quantique	$mol\ einstein^{-1}$
ϕ_{cis}	Rendement quantique correspondant de l'état triplet à l'état	$mol\ einstein^{-1}$

	singulet	
ϕ_{cis}^S	Rendement quantique de formation de l'état triplet du sensibilisateur	mol einstein ⁻¹
ϕ_{EE^*}	Rendement quantique de formation de l'état excité EE^*	mol einstein ⁻¹
ϕ_{global}	Rendement quantique global	mol einstein ⁻¹
ϕ_R	Efficacité de formation du produit P à partir de l'état triplet	mol einstein ⁻¹
$\phi_{R'}$	Rendement quantique correspondant à la formation du produit à partir de l'état triplet	mol einstein ⁻¹
ϕ_t	Efficacité du transfert d'énergie du sensibilisateur à partir de $A^{*,3}$	mol einstein ⁻¹
χ	Fonction de X et de β_A	-
χ_{η}^X	Rapport entre des efficacités photoniques obtenues pour le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion	-
χ_P	Rapport entre le paramètre $q_p\phi$ obtenu pour le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion	-
χ_R^X	Rapport des productivités obtenues pour le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion	-
χ_{STY}	Rapport des STY obtenus pour le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion	-
ω_{λ}	Albédo	-
$d\Omega$	Angle solide élémentaire	sr
μ, η, ζ	Cosinus directeurs	-

INTRODUCTION

La voie de synthèse photochimique consiste à créer des composés synthétiques à l'aide de réactions chimiques activées par la lumière. L'absorption d'un photon par une molécule à l'état fondamental va lui permettre d'atteindre un état de plus haute énergie, dit excité. Dans cette nouvelle configuration électronique, les molécules présentent de nouvelles propriétés et réactivités, offrant ainsi de nouvelles perspectives de synthèse pour le chimiste organicien. Actuellement, la photochimie préparative a produit de nombreuses transformations sélectives avec des rendements chimiques et quantiques élevés (Hoffmann, 2008). Ces transformations concernent notamment la synthèse de composés hautement fonctionnalisés (molécules à cycle tendu, hétéroatomes etc.) qui sont difficilement ou ne sont pas atteignables par voie thermique. Généralement, très peu d'étapes réactionnelles sont nécessaires et il n'est pas utile d'ajouter des réactifs supplémentaires, permettant ainsi de réduire les opérations de purification en aval. Le photon peut être considéré comme un réactif «sans trace». Par ailleurs, la lumière solaire peut être mise à profit dans des photoréacteurs adaptés (Coyle and Oelgemöller, 2012), constituant une source infinie et propre de photons. Citons à cet effet la pensée visionnaire de Giacomo Ciamician, célèbre photochimiste connu pour ces nombreux travaux précurseurs au début du 20^{ème} siècle, qui rêvait alors d'une société utilisant l'énergie du soleil pour imiter les photoréactions rencontrées dans la nature (photosynthèse).

Pour les raisons évoquées ci-dessus, la photochimie préparative est aujourd'hui une voie de synthèse particulièrement attrayante et qui s'inscrit dans le cadre des douze principes de la chimie verte. Néanmoins, la transposition industrielle de la photochimie préparative se heurte à des difficultés technologiques majeures, que ce soit pour l'extrapolation des sources lumineuses (besoin de fortes puissances radiantes et électriques, de longues durées de vie, de conditions de sécurité satisfaisantes etc.), ou bien pour l'extrapolation des réacteurs (matériau transparent adapté à la longueur d'onde requise pour la réaction, intégration de la source dans le réacteur etc.). Force est donc de constater que, malgré ces potentialités, les applications photochimiques industrielles sont rares et les quelques exemples rencontrés concernent des marchés de molécules à forte valeur ajoutée (industries du parfum avec, par exemple, la synthèse du rose Bengale (DeRosa and Crutchley, 2002), industries pharmaceutiques, avec la synthèses des vitamines et plus récemment de l'artémisinine (Turconi et al., 2014)).

Ces dernières années, on assiste à un regain d'intérêt pour la photochimie préparative. Plusieurs éléments en sont à l'origine : le contexte de la chimie verte et les contraintes économiques et environnementales en sont incontestablement les principales raisons, mais également, l'arrivée de nouvelles technologies de sources lumineuses (lampes à

excimère, LED) et de réacteurs continus intensifiés (dont les microréacteurs). Pour la mise en œuvre de synthèse organique, ces nouvelles technologies de réacteurs sont désormais une réelle alternative aux procédés batch conventionnels et sont de ce fait partie intégrante de la démarche d'intensification des procédés qui consiste, notamment, à augmenter les performances des réacteurs tout en réduisant leur taille. Les microréacteurs sont une technologie mûre qui est, maintenant, commercialisée par plusieurs équipementiers. Elle a fait l'objet de nombreux travaux de recherches (en particulier dans la communauté du génie chimique) afin d'évaluer et d'améliorer leurs performances d'une part, mais aussi afin de mettre en place des méthodologies de changement d'échelle d'autre part. Actuellement, l'utilisation des microréacteurs pour des synthèses photochimiques est essentiellement investie par la communauté des chimistes organiciens dont l'objectif est de synthétiser quelques grammes de produits, nécessaires pour leur projet de R&D. A ce jour, il n'y a que très peu d'exemples de montée en échelle pour la synthèse de plusieurs kilogrammes et, à notre connaissance, un seul équipementier propose un microphotoréacteur adapté à l'échelle des petites productions.

Aussi, l'objectif global de cette thèse vise à combler ce manque en renforçant les connaissances, à l'aide des outils du génie chimique, sur le comportement des microphotoréacteurs. En particulier, ce travail de thèse s'attache d'une part, à comprendre et modéliser les bénéfices de la petite échelle pour les réactions photochimiques, et d'autre part, à mettre en place une méthodologie pour la mise en œuvre intensifiée de réactions photochimiques à des échelles adaptées à la production.

Cette thèse se décline en sept chapitres :

Le **premier chapitre** sera dédié à l'art photochimique. La photochimie n'étant pas un domaine très familier à la communauté du génie chimique, il s'est avéré nécessaire de présenter tout d'abord les fondamentaux de la photochimie (principes et cinétiques), de détailler ensuite les transferts radiatifs et en particulier l'atténuation de la lumière dans un milieu, et enfin les technologies photochimiques existantes et émergentes (réacteurs et sources lumineuses). A l'issue de ce chapitre les **objectifs détaillés de la thèse** seront explicités.

Le **second chapitre** s'attachera à présenter les outils de dimensionnement de photoréacteurs. En premier lieu, les éléments de base du génie des réacteurs photochimiques seront rappelés, basés sur des considérations de photoréacteurs idéaux (réacteur piston, réacteurs parfaitement mélangé ouvert et fermé). Ensuite, les limites d'un dimensionnement basé sur ces modèles de réacteurs idéaux seront décrites. Enfin, un modèle en deux dimensions sera développé pour décrire le couplage entre hydrodynamique, transferts radiatifs et cinétique photochimique en microréacteurs, et ainsi prédire son comportement en marche idéale et non idéale (à savoir sans et avec

limitation du mélange diffusif transverse). Un formalisme basé sur des nombres sans dimension sera, à cet effet, utilisé, nécessitant notamment de définir proprement le temps caractéristique d'une réaction photochimique.

Le **troisième chapitre** présentera les outils et méthodes expérimentaux développés dans la thèse. Il consiste tout d'abord en des microphotoréacteurs originaux et flexibles, permettant de mettre en œuvre et de suivre en ligne des réactions photochimiques, tout en faisant varier, dans une large gamme et de manière parfaitement contrôlée, des paramètres opératoires clés tels que le flux de photons reçus, le temps de séjour ou le volume du réacteur. En parallèle, des systèmes photochimiques spécifiques seront choisis afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la conversion en sortie de réacteur. Une attention particulière sera portée sur l'influence du transfert de matière diffusif transverse dans le cas où plusieurs espèces sont en compétition pour absorber les photons incidents.

Le **quatrième chapitre** sera dédié à la caractérisation du flux de photons reçu dans les microphotoréacteurs par actinométrie. La méthodologie sera développée dans le cas d'une source polychromatique (permettant ainsi de calculer le flux de photons reçu pour chaque longueur d'onde) et d'une source monochromatique (panneau de leds)

Le **cinquième chapitre** concerne l'étude, par voie numérique et par voie expérimentale, de microphotoréacteurs idéaux de type piston. Grâce à l'étude numérique, des abaques seront établies afin de déterminer les conditions opératoires à mettre en œuvre pour obtenir la conversion souhaitée. Dans un second temps, une réaction photochimique simple dans laquelle, seul le réactif de départ absorbe les photons incidents (photocycloaddition intramoléculaire [2+2]) sera mise en œuvre dans un microphotoréacteur de type « capillary tower » et dans un photoréacteur batch conventionnel. Les conversions obtenues expérimentalement seront confrontées à celles prédites par des modèles de réacteurs idéaux. La comparaison entre les deux types de photoréacteurs permettra enfin de définir quels critères sont à utiliser.

Dans le **sixième chapitre**, les microphotoréacteurs seront étudiés, cette fois-ci, en fonctionnement non idéal, c'est-à-dire en présence de limitations par le transfert de matière diffusif transverse. Cette étude se fera tout d'abord par voie numérique à l'aide du modèle développé dans le chapitre deux, puis sera validée expérimentalement à l'aide d'un système photochimique spécifiquement formulé.

Enfin, le **septième chapitre** présentera les premiers éléments de méthodologie pour la conception de photoréacteurs intensifiés et la conduite de réactions photochimiques dans ces équipements.

Chapitre I : L'ART PHOTOCHEMIQUE

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'art photochimique et de donner les éléments de base nécessaires pour appréhender la mise en œuvre des réactions photochimiques en réacteurs intensifiés. Ce travail se décline en trois parties dont les objectifs pour chacune seront les suivants :

- **la première partie** présentera les principes fondamentaux de la photochimie. En effet, les réactions photochimiques ne sont, en général, pas aussi bien connues que les réactions chimiques thermiques par la communauté du génie chimique. Aussi, il est important de revenir sur les fondements des réactions photochimiques. Il s'agira en particulier de poser les bases requises pour l'écriture d'une cinétique photochimique, qui est un des piliers sur lequel la modélisation des photoréacteurs est basée ;
- **la seconde partie** détaillera les transferts radiatifs. En effet, la spécificité des réactions photochimiques nécessitent de prendre en compte la lumière reçue dans le réacteur. Cette partie présentera comment décrire l'atténuation de la lumière et comment obtenir des expressions simples pour déterminer la vitesse d'absorption de photons par les molécules ;
- **la troisième partie** se focalisera sur les technologies photochimiques existantes et émergentes. Les différentes technologies de sources lumineuses et de photoréacteurs seront classées selon les paramètres que nous avons identifiés comme pertinents. Les technologies de microréacteur et de LED, au cœur de ce travail de thèse, seront évaluées sous ce même prisme.

I.1 PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA PHOTOCHEMIE

I.1.1 Les lois de la photochimie

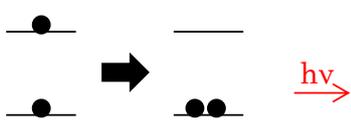
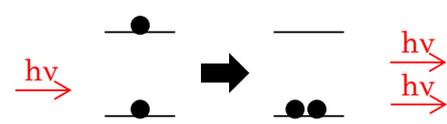
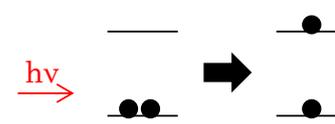
La photochimie concerne la transformation de la matière suite à l'interaction des photons avec cette dernière. Rappelons que les photons sont caractérisés par leur énergie E (J photon⁻¹) qui est donnée par la relation de Planck :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \text{ (J photon}^{-1}\text{)} \quad \text{(I-1)}$$

où h est la constante de Planck ($6,6261 \cdot 10^{-34}$ J s photon⁻¹), c la vitesse de la lumière ($2,9979 \cdot 10^8$ m s) et λ la longueur d'onde (nm) du rayonnement considéré.

Il existe trois processus d'interaction entre lumière et matière (Wardle, 2010) qui sont l'émission spontanée, l'émission stimulée et l'absorption (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Processus d'interaction lumière-matière

Emission spontanée	Emission stimulée	Absorption
$M^* \rightarrow M + h\nu$ 	$M^* + h\nu \rightarrow M + 2h\nu$ 	$M + h\nu \rightarrow M^*$ 

L'émission spontanée survient lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie plus élevé (état excité) à un niveau de plus basse énergie. Cette perte d'énergie se traduit par l'émission d'un photon de même énergie que la différence d'énergie entre les deux niveaux.

L'émission stimulée survient lorsqu'un photon est absorbé par une espèce déjà dans l'état excité (un des électrons se trouve sur une orbitale de plus haute énergie que à l'état fondamental). Si l'énergie du photon est la même que celle ayant conduit l'électron à transiter de l'orbitale de basse énergie (état fondamental) à l'orbitale de plus haute énergie (état excité), alors il y a émission d'un deuxième photon de même énergie. D'un point de vue ondulatoire, l'onde émise (radiation) est en phase avec l'onde incidente et de même vecteur d'onde. L'émission stimulée permet alors d'obtenir de la lumière cohérente. L'émission stimulée est un phénomène qui est utilisé dans les lasers.

Le phénomène d'absorption, quant à lui, consiste en l'absorption d'un photon par une espèce à l'état fondamental. Un électron transite alors sur une orbitale de plus haute énergie dont le gap d'énergie entre l'orbitale de basse énergie et l'orbitale de haute énergie correspond à l'énergie du photon.

Il est adapté, en particulier en photochimie, d'introduire l'énergie d'une mole de photon, c'est-à-dire pour un nombre N_A de photons où N_A correspond à la constante d'Avogadro.

Pour désigner une mole de photon, on utilise l'unité « einstein » et non « mol ».

On a donc :

$$\Delta E = N_A \frac{hc}{\lambda} \text{ (J einstein}^{-1}\text{)} \quad \text{(I-2)}$$

La région des rayonnements rencontrés en photochimie est divisée en 5 domaines (Pfoertner and Oppenlander, 2000) : « Vacuum-UltraViolet » VUV ($100 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$), UV-C ($200 \text{ nm} < \lambda < 280 \text{ nm}$), UV-B ($280 \text{ nm} < \lambda < 315 \text{ nm}$), UV-A ($315 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$) et la lumière visible Vis ($370 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$). D'après la relation de Planck, les petites longueurs d'onde correspondent aux plus hautes énergies et inversement. Lors du

processus d'absorption, un photon est absorbé pour transférer un électron du niveau d'énergie bas au niveau d'énergie plus élevé. Le choix des énergies à utiliser va dépendre des molécules et de leur capacité à absorber le rayonnement à cette longueur d'onde. En effet, d'après la physique quantique, on sait que les énergies des électrons d'un atome et les énergies de liaison d'une molécule sont quantifiées. De ce fait, tout changement dans la répartition électronique (i.e. un électron passant d'un niveau d'énergie à un autre) correspond à un gap d'énergie quantifié et donc à une longueur d'onde bien précise.

A l'état fondamental, les électrons d'une molécule sont répartis dans les orbitales de plus basses énergies (Braun *et al.*, 1986). D'après le principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale peut être remplie par au plus deux électrons de spin différents. En effet, deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état quantique. Au moins une de leur caractéristique doit être différente (niveau d'énergie, spin $\pm 1/2$). Pour être à l'état dit « excité » (EE), une molécule doit absorber un photon d'énergie au minimum égale à la différence entre l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO).

A ce stade, il est important d'introduire les deux principales lois de la photochimie concernant l'absorption de photon (Pfoertner and Oppenlander, 2000) :

- la première loi formulée par Grotthus et Draper stipule que **seule** la lumière absorbée est efficace pour produire une réaction ;
- la deuxième loi, ou encore la loi de Stark-Einstein, stipule que chaque photon absorbé par un système chimique n'active qu'une **seule** molécule dans la réaction photochimique. Cela revient à dire qu'une espèce excitée n'absorbe pas de photons. Cette relation est importante car elle permet d'établir la linéarité entre nombre de photons absorbés et nombre de molécules excitées. Néanmoins, cette loi n'est plus vraie pour de fortes concentrations en espèces excitées, ce qui est le cas si une puissante intensité lumineuse est utilisée (avec des sources lasers par exemple). En effet, un photon peut dans ce cas, être absorbé par une espèce excitée entraînant un processus biphotonique ou multiphotonique.

I.1.2 Etats excités singulet et triplet

Le moment magnétique résultant de spin S est la somme des spins de chaque électron ($-1/2$ noté \downarrow , ou $+1/2$ noté \uparrow). On détermine alors la multiplicité de spin (équation (I-3)) qui est égale au nombre d'orientations possibles du moment angulaire résultant de spin (Braun *et al.*, 1986; Wardle, 2010).

$$\text{Multiplicité} = 2S + 1 \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas où les électrons sont tous appariés, le moment résultant de spin S est nul et la multiplicité est égale à un. On parle alors d'**état singulet**. Si l'état fondamental est singulet, on le note S_0 . Pour des molécules organiques, le nombre d'électrons est souvent pair et les électrons sont donc tous appariés : les molécules à l'état fondamental sont donc à l'état S_0 . Lorsque le moment résultant vaut 1, la multiplicité est égale à 3 et la molécule est à l'**état triplet**. Lors du passage d'un électron de basse énergie à une orbitale de plus haute énergie, le spin de l'électron est inchangé. Si la molécule est excitée de l'état S_0 , alors l'état d'énergie plus élevé est aussi à l'état singulet. On note ces états S_N où N varie de un à l'infini selon le niveau énergétique atteint, avec $N = 1$ correspondant au plus petit niveau énergétique. L'état triplet est rarement atteint directement à partir d'une molécule à l'état S_0 , c'est une **transition dite non permise** (Braun *et al.*, 1986) et sa probabilité est extrêmement faible. Généralement, il est obtenu par changement du spin de l'électron une fois celui-ci excité : par exemple, de l'état S_1 , la molécule peut atteindre l'état T_1 . Cette transition entre deux états électroniques est aussi appelée **croisement intersystème**, noté CIS. Aussi, le niveau d'énergie de l'état T_1 est inférieur au niveau d'énergie de l'état S_1 . Ceci s'explique par le phénomène du trou de Fermi qui stipule que deux électrons de même spin (ce qui est le cas à l'état triplet T_1 , cf. Figure I-1) ne peuvent être au même endroit simultanément. Deux électrons de même spin sont donc en moyenne plus éloignés et la répulsion électrostatique sera plus faible ce qui a pour effet de stabiliser l'état triplet par rapport à l'état singulet.

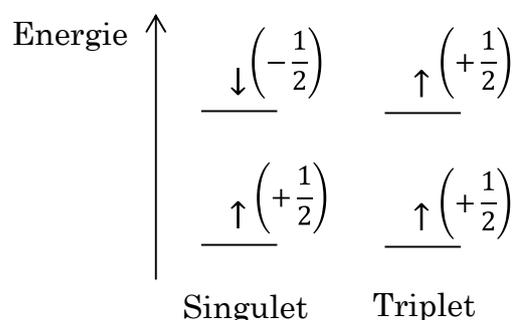


Figure I-1 : Configuration électronique des états singulet et triplet

I.1.3 Probabilité des transitions électroniques et coefficient d'absorption

La probabilité qu'un électron soit excité à un niveau d'énergie supérieur va dépendre de plusieurs facteurs, tels que la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires (OM) concernées et leur recouvrement, c'est-à-dire le recouvrement de la densité de probabilité de présence des électrons dans chaque orbitale (cette dernière étant obtenue par le module au carré de la fonction d'onde des OM). On distingue deux types de transitions en photochimie :

- la transition d'un électron initialement sur une OM liante π vers une OM antiliante π^* , notée transition $\pi \rightarrow \pi^*$;
- la transition d'une orbitale non liante n vers une orbitale antiliante π^* , notée transition $n \rightarrow \pi^*$.

Par convention, les états S et T issus d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sont notés respectivement $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ et $^3(\pi \rightarrow \pi^*)$. Remarquons que du fait du mauvais recouvrement des OM non liantes et antiliantes π^* , la probabilité d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ est inférieure à celle d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Considérons une molécule sujette à subir une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. On introduit une certaine concentration C_0 (mol L⁻¹) dans une cuve transparente d'une épaisseur $l = 1$ cm. La concentration dans la cuve est supposée homogène. Sur une des faces de la cuve, on envoie une source de lumière collimatée, de longueur d'onde λ , perpendiculairement à la face avant. Lorsqu'il y a une transition dans une molécule, un photon est absorbé par la molécule ce qui tend à diminuer l'intensité de la lumière traversant la solution. On montre que l'intensité lumineuse subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue et la concentration des molécules absorbantes. Ainsi, l'irradiance $E(l)$ (qui peut être vue comme l'intensité lumineuse, nous reviendrons en détail sur ce terme dans la prochaine partie) mesurée en einstein m⁻² s⁻¹ après avoir traversé une épaisseur l est donnée par :

$$E(l) = F_0 \cdot 10^{-\varepsilon C_0 l} \quad \text{(I-4)}$$

La relation (I-4) est aussi connue sous le nom de loi de Beer-Lambert où F_0 représente la densité de flux de photons reçus à la paroi (en einstein m⁻² s⁻¹) et ε (L mol⁻¹ cm⁻¹) est le coefficient d'absorption molaire décadique (aussi nommé le coefficient d'extinction molaire). C'est ce coefficient qui rend compte de la probabilité de transition électronique. Une forte valeur de ε signifie que la probabilité de la transition est importante et que chaque photon a une probabilité importante d'exciter un électron. En général, un coefficient d'extinction élevé est associé à un bon recouvrement orbitalaire (transition

$\pi \rightarrow \pi^*$). Inversement, une faible valeur du coefficient d'absorption signifie un mauvais recouvrement.

Notons que le produit ($\epsilon \cdot C_0 \cdot l$) est aussi couramment nommé la **densité optique**, DO , ou **absorbance** A . Souvent, les spectrophomètres sont calibrés pour donner la valeur d'absorbance de laquelle est déduit le coefficient d'extinction.

Les coefficients d'absorption molaire de certains composés sont donnés dans le Tableau I-2. On remarque que pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, les coefficients d'absorption molaire sont bien plus importants, ce qui est directement corrélé avec la probabilité de transition d'un électron d'une orbitale avec une autre. En effet, les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont non permises et elles ont une probabilité faible de se produire, ce qui se traduit par un coefficient d'extinction molaire faible.

Tableau I-2 : Coefficients d'absorption de quelques composés chimiques (valeurs extraites de Braun *et al.* (1986))

Chromophore	Composé	Solvant	λ [nm]	ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Transition
C=C	Octène-3	Hexane	185	8 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	Acétone	Hexane	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$
			279	15	$n \rightarrow \pi^*$
C=C-C=C	Butadiène-1,3	Hexane	217	20 900	$\pi \rightarrow \pi^*$
C ₆ H ₅ -N=O	Nitrobenzène	Hexane	196	10 000	} $\pi \rightarrow \pi^*$
			219	5 800	
			282	9 300	
			306	8 000	
			750	45	$n \rightarrow \pi^*$

I.1.4 Spectres d'absorption

Les états électroniques d'une molécule et donc l'énergie des OM est en réalité perturbée par les vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre. En assimilant le système constitué de deux atomes dont les noyaux vibrent autour d'une position d'équilibre, à un oscillateur harmonique, on peut expliquer qualitativement les formes des bandes d'absorption. L'énergie potentielle de l'oscillateur est représentée sur la Figure I-2. Elle passe par un minimum qui correspond à la distance d'équilibre entre les noyaux des atomes. En mécanique quantique, cette énergie est quantifiée et seules certaines valeurs sont possibles (valeurs discrètes). Ainsi, à chaque état de vibration (énergie potentielle de vibration) est associée une fonction d'onde de la molécule (réduite à deux atomes pour cet exemple). A l'état fondamental, la molécule est à l'état vibrationnel zéro (Figure I-2) où le minimum d'énergie se situe à la distance moyenne r_0 .

A l'état excité, la distance moyenne interatomique est modifiée et a généralement une valeur différente, r'_0 . Lorsqu'un électron est excité, la transition électronique est quasi instantanée et le mouvement des noyaux est négligeable. De ce fait, la transition est verticale. Il en résulte que, en raison du décalage des minima de l'énergie potentielle entre l'état fondamental et l'état excité (r_0, r'_0), le niveau d'énergie vibrationnelle de l'état excité n'est pas le niveau zéro. Il y a alors relaxation jusqu'au plus bas niveau de l'état excité. C'est à partir de cette configuration d'équilibre que la molécule va réagir.

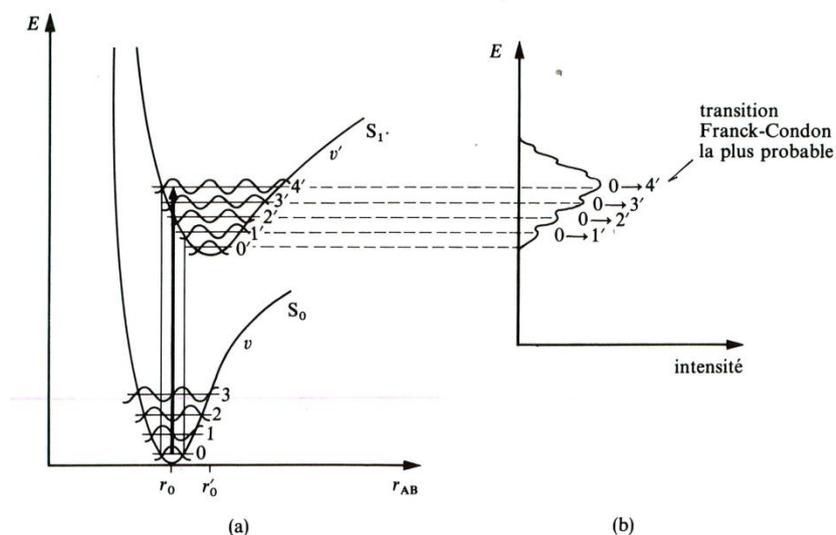


Figure I-2 : (a) Transition électronique entre l'état fondamental S_0 et l'état excité S_1 , (b) bande d'absorption correspondante (schéma extrait de Braun *et al.* (1986))

La probabilité d'une telle transition (verticale) va dépendre du produit des fonctions d'ondes et donc de leurs éventuels déphasages. La probabilité de la transition sera d'autant plus importante que les ondes sont en phase et inversement. La transition avec la probabilité la plus importante est nommée transition de Franck-Condon qui est à l'origine de cette interprétation. Finalement, pour une lumière polychromatique (différentes énergies d'excitation), plusieurs niveaux d'énergies vibrationnelles sont atteints avec des probabilités différentes. On obtient alors, pour une transition donnée, différentes bandes d'absorption avec des coefficients d'absorption différents pour chaque longueur d'onde (Figure I-2).

I.1.5 Une fois la molécule excitée...

I.1.5.1 Mécanisme réactionnel

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (consistant à considérer les atomes fixes par rapport aux électrons), on peut modéliser les réactions chimiques en utilisant les surfaces d'énergie potentielle. De telles surfaces représentent l'énergie potentielle du système (composé des différents atomes des molécules) en fonction des positions atomiques.

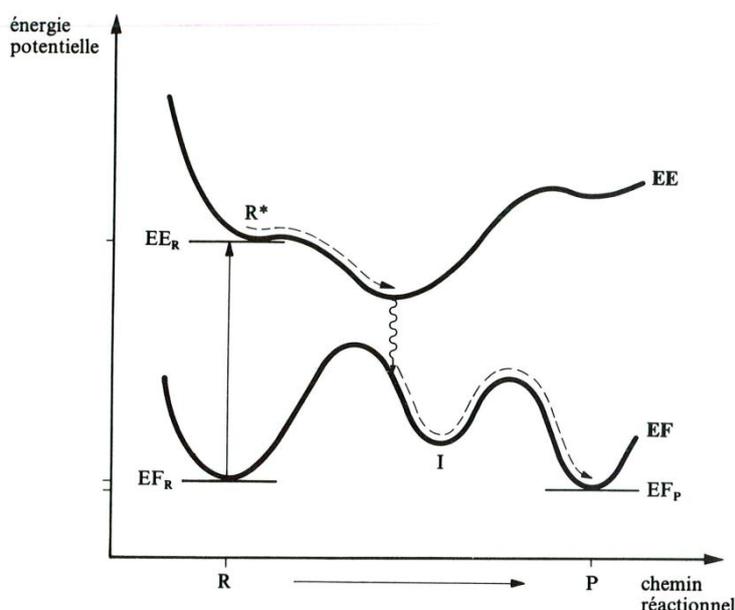


Figure I-3 : Courbe d'énergie potentielle pour une réaction non adiabatique (Figure extraite de Braun *et al.* (1986))

Lors d'une réaction chimique, les atomes constituant les réactifs de départ se « déplacent » vers une position finale correspondant au produit de la réaction pour laquelle l'énergie globale est minimum. La trajectoire suivie (ensemble des coordonnées des positions des atomes) est celle ayant nécessité le moins d'énergie. On représente généralement cette trajectoire par une courbe en deux dimensions représentant l'énergie potentielle du système en fonction des coordonnées de la réaction (Figure I-3). Pour une réaction thermique, il existe une seule trajectoire optimale (celle de l'état fondamental) pour atteindre un produit donné. Pour des réactions photochimiques, la transition électronique implique une deuxième trajectoire liée à l'état excité et qui est très différente de l'état fondamental. Ainsi, dans la plupart des cas, la photoréaction se passe selon un mécanisme *non adiabatique* où la réaction s'effectue à la fois sur la trajectoire de l'espèce excitée puis continue sur la trajectoire de l'espèce fondamentale jusqu'à atteindre un niveau d'énergie minimum local ou global correspondant au produit (Figure I-3). Cette particularité de pouvoir emprunter deux trajectoires réactionnelles différentes permet d'atteindre des produits qui ne le sont pas par voie thermique. Notamment, la formation de cycles tendus est très défavorable thermodynamiquement et donc inatteignable par voie thermique (Hoffmann, 2008) ; en revanche, l'obtention de ces molécules peut être envisagée par voie photochimique comme la synthèse du cubane par exemple (Eaton and Cole, 1964).

I.1.5.2 Processus de désactivation, retour de l'espèce excitée à l'état fondamental

Lorsque la molécule est dans un état excité, celle-ci a acquis de l'énergie qui peut être dissipée en menant au produit recherché mais aussi par d'autres voies : on parle alors de **désactivation**. Deux types de processus de désactivation sont rencontrés selon qu'ils s'accompagnent d'une radiation ou non.

Pour les processus non radiatifs, il peut s'agir d'une perte d'énergie vibrationnelle lorsque celle-ci n'est pas dans l'état d'énergie vibrationnelle zéro après la transition de Franck-Condon (voir paragraphe précédent). Ce processus est immédiat, le temps de relaxation associé est de l'ordre de 10^{-12} s environ. Une molécule peut être aussi désactivée de l'état S_2 à l'état S_1 . Il est rare de voir une réaction photochimique à partir de l'état S_2 : tout se passe comme si la molécule était directement activée dans l'état S_1 (Kasha, 1950). De même l'état S_1 peut retourner à l'état fondamental S_0 . Tous ces phénomènes de désactivation non radiative avec conservation de la multiplicité sont regroupés sous le terme de *conversion interne*, noté **CI**. Lorsqu'il y a un phénomène de désactivation avec changement de la multiplicité, par exemple la désactivation de l'état singulet S_1 à l'état triplet T_1 , on parle alors de *conversion intersystème*, noté encore **CIS**.

En ce qui concerne les processus radiatifs, il s'agit d'une désactivation par émission d'une radiation. On parle dans ce cas de **luminescence**. Si cette émission se produit entre deux états de même multiplicité, elle est nommée **fluorescence**. Si elle se produit entre deux états de multiplicité différente, elle est appelée **phosphorescence**. Tous ces phénomènes de désactivation sont illustrés sur le diagramme de Jablonsky (Figure I-4).

A Jablonski Diagram

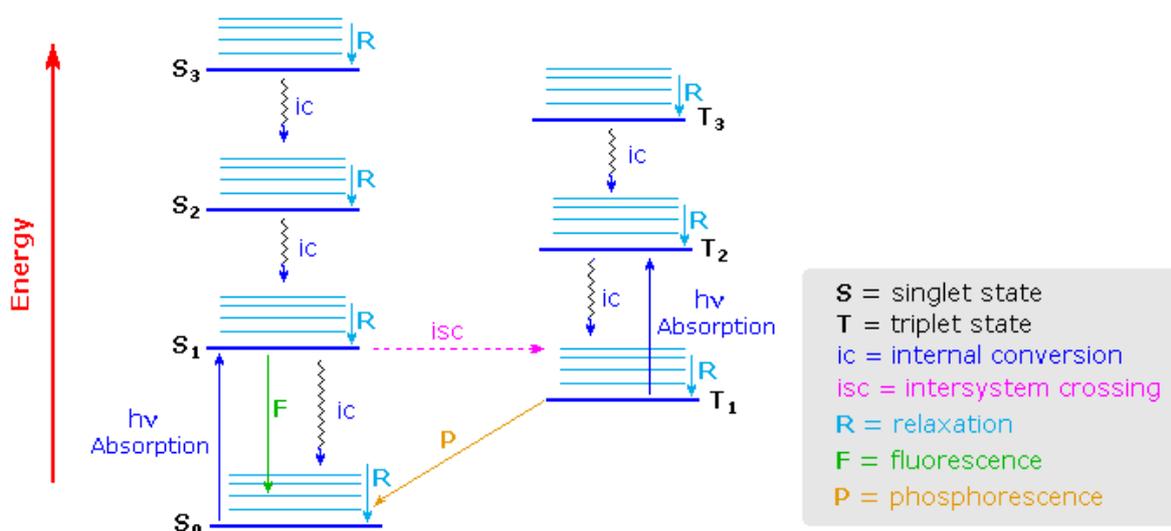


Figure I-4 : Diagramme de Jablonsky représentant les différents processus de désactivation

I.1.5.3 Durée de vie des états excités

Considérons le cas où une forte concentration d'espèces excitées est générée, avec un laser par exemple. Une fois la source lumineuse stoppée, on suit la décroissance de la concentration en espèces excitées par suivi de l'évolution de l'absorbance de l'espèce excitée grâce à un système d'acquisition ultra-rapide. Cette technique est aussi couramment nommée la photolyse flash. Dans la littérature, certains travaux décrivent quelques appareillages permettant de réaliser des mesures de photolyse flash (Porter, 1967; Scaiano *et al.*, 2004).

Les phénomènes de désactivation sont du premier ordre par rapport à l'espèce excitée ce qui permet d'écrire :

$$-\frac{dC_{EE}}{dt} = \sum_i k_i C_{EE} \quad (\text{I-5})$$

où $\sum_i k_i$ est la somme des constantes de vitesse des processus de désactivation et C_{EE} est la concentration de l'espèce excitée.

Après intégration, il vient :

$$C_{EE} = C_{EE,0} e^{-\sum_i k_i t} \quad (\text{I-6})$$

On définit alors la durée de vie d'une espèce excitée comme le temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce excitée atteigne e^{-1} de sa valeur initiale, soit :

$$\tau = 1/\sum k_i \quad (\text{I-7})$$

Dans le Tableau I-3 sont regroupées les durées de vie typiques des différents états excités rencontrés. Comme indiqué précédemment, les états excités triplets sont plus stables que les états excités singulets en raison du trou de Fermi. C'est pourquoi leur durée de vie est supérieure à celle de l'état singulet. La gamme de variation de la durée de vie d'une espèce excitée est très large et peut varier d'un facteur 10^6 . La durée de vie est conditionnée par la nature du solvant et la structure interne de la molécule.

Remarque : En raison des faibles durées de vie des états excités, exception faite de certains états triplets stables, les états excités ne peuvent être transportés sur des distances significatives en regard des temps caractéristiques de transports convectifs et diffusifs.

Tableau I-3 : Durées de vie des espèces excitées à l'état singulet et l'état triplet

Etats excités	Durées de vie τ (s)
Singulet	$10^{-12} - 10^{-6}$
Triplet	$10^{-6} - 10^{-3}$ (liquide) $10^{-3} - 10^0$ (solide)

I.1.6 Rendement quantique et expressions cinétiques des réactions photochimiques

I.1.6.1 Rendement quantique primaire Φ_{prim}

I.1.6.1.A Réaction monomoléculaire : $A \xrightarrow{h\nu} P$

On définit le terme monomoléculaire par rapport à l'étape mettant en jeu l'espèce excitée. Ainsi, pour une réaction monomoléculaire, l'état excité se transforme en produit P via le schéma :



Le rendement quantique primaire se définit comme le rapport du nombre de molécules qui, suite à l'absorption d'un photon, ont conduit à un autre composé (qui peut être un intermédiaire ou un produit fini) sur le nombre de photons absorbés par les molécules initiales. Le rendement quantique primaire est forcément inférieur ou égal à 1. Il est égal à 1 lorsqu'il n'y a aucun processus de désactivation de l'état excité suite à l'absorption du photon.

Considérons une réaction photochimique où une molécule A est excitée à l'état singulet, noté $A^{*,1}$, et dont le produit P est formé à partir de cet état singulet.

En considérant le schéma réactionnel décrit dans le Tableau I-4 (2^{ème} ligne), on peut obtenir une expression du rendement quantique en fonction des différentes constantes cinétiques des processus de désactivation, à condition de faire l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) sur l'état excité : $\frac{dC_{A^{*,1}}}{dt} \approx 0$. Dans le Tableau I-4, le terme $e_A^a = (\kappa_A C_A)E$ correspond à la quantité de photons absorbée par unité de temps et par unité de volume (einstein $m^{-3} s^{-1}$). **Notons que l'unité einstein correspond à une mole de photons.** Le terme e_A^a sera explicité plus en détail dans la partie traitant des transferts radiatifs (section 1.2).

Remarque : L'AEQS est une approximation très souvent justifiée en synthèse photochimique du fait que le milieu est irradié de façon continue et que les puissances des lampes utilisées ne permettent pas de générer une quantité d'espèces excitées suffisamment rapidement pour observer leur accumulation.

Tableau I-4 : Schéma réactionnel pour une réaction photochimique $A \xrightarrow{h\nu} P$ monomoléculaire à partir de l'état excité S_1 et de l'état T_1

Nom de l'étape	Schéma réactionnel	Loi cinétique
Absorption du photon	$A \xrightarrow{h\nu} A^{*,1}$	$e_A^a = (\kappa_A C_A)E$
Désactivation radiative par fluorescence	$A^{*,1} \rightarrow A + h\nu$	$r_F = k_F C_{A^{*,1}}$
Désactivation non radiative par conversion interne	$A^{*,1} \rightarrow A$	$r_{CI} = k_{CI} C_{A^{*,1}}$
Réaction monomoléculaire à partir de l'état singulet	$A^{*,1} \rightarrow P$	$r_R = k_R C_{A^{*,1}}$
Croisement intersystème	$A^{*,1} \rightarrow A^{*,3}$	$r_{CIS} = k_{CIS} C_{A^{*,1}}$
Désactivation radiative par phosphorescence	$A^{*,3} \rightarrow A + h\nu$	$r_P = k_P C_{A^{*,3}}$
Désactivation non radiative par croisement intersystème	$A^{*,3} \rightarrow A$	$r_{CIS'} = k_{CIS'} C_{A^{*,3}}$
Réaction monomoléculaire à partir de l'état triplet	$A^{*,3} \rightarrow P$	$r_{R'} = k_{R'} C_{A^{*,3}}$

Puis, par un bilan matière élémentaire dans une enceinte fermée, on écrit l'accumulation de chaque espèce :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -e_A^a + r_F + r_{CI} = -e_A^a + (k_{CI} + k_F)C_{A^{*,1}} \\ \frac{dC_{A^{*,1}}}{dt} = e_A^a - r_F - r_{CI} - r_R = e_A^a + (k_{CI} + k_F + k_R)C_{A^{*,1}} \approx 0 \\ \frac{dC_P}{dt} = r_R = k_R C_{A^{*,1}} \end{array} \right. \quad \text{(I-9)}$$

D'après la définition du rendement quantique primaire, on a :

$$\Phi_{prim} = \frac{r_R}{e_A^a} = \frac{k_R}{k_{CI} + k_F + k_R} \quad (\text{I-10})$$

De la même manière, on peut envisager une réaction à partir de l'état excité triplet A^{*3} en tenant compte de la conversion intersystème CIS de l'état singulet à l'état triplet et de la désactivation de l'état triplet par phosphorescence. On a alors :

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -e_A^a + r_F + r_{CI} + r_P + r_{CIS'} \\ \frac{dC_{A^{*1}}}{dt} = e_A^a - r_F - r_{CI} - r_{CIS} \approx 0 \\ \frac{dC_{A^{*3}}}{dt} = r_{CIS} - r_{CIS'} - r_P - r_{R'} \approx 0 \end{cases} \quad (\text{I-11})$$

Enfin, d'après la définition du rendement quantique primaire, on a :

$$\Phi_{prim} = \frac{r_{R'}}{e_A^a} = \frac{k_{CIS}}{(k_F + k_{CI} + k_{CIS})} \frac{k_{R'}}{(k_{CIS'} + k_P + k_{R'})} = \Phi_{CIS} \Phi_{R'} \quad (\text{I-12})$$

Le rendement quantique Φ_{CIS} correspond à la formation de l'état triplet à partir de l'état singulet, et le rendement quantique $\Phi_{R'}$ à la formation du produit P à partir de l'état triplet.

Remarque : Dans le cas où la réaction a lieu à partir de l'état T_1 , le rendement quantique peut être faible bien que la conversion de l'état T_1 au produit soit importante ($\Phi_{R'} \approx 1$). En effet, si le processus limitant est la formation de l'état singulet, la valeur du rendement quantique primaire est celle du rendement quantique de formation de l'état singulet Φ_{CIS} .

I.1.6.1. Réaction bimoléculaire : $A + B \xrightarrow{h\nu} P$

Pour une réaction bimoléculaire, l'état excité se transforme en produit P en réagissant avec un composé B via le schéma :



Les étapes de la réaction sont identiques au cas d'une réaction monomoléculaire si ce n'est que l'étape finale fait intervenir le composé secondaire B pour mener au produit P . Aussi, pour ces deux étapes, la loi cinétique s'écrit comme indiqué dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Schéma réactionnel de l'étape finale pour une réaction photochimique $A + B \xrightarrow{h\nu} P$ bimoléculaire à partir de l'état singulet et triplet

Nom de l'étape	Schéma réactionnel	Loi cinétique
Réaction bimoléculaire à partir de l'état singulet	$A^{*,1} + B \rightarrow P$	$r_R = k_R C_{A^{*,1}} C_B$
Réaction bimoléculaire à partir de l'état triplet	$A^{*,3} + B \rightarrow P$	$r_{R'} = k_{R'} C_{A^{*,3}} C_B$

L'expression du rendement quantique Φ_{prim} est analogue. Il suffit de remplacer la constante k_R ou $k_{R'}$ par $k_R C_B$ et $k_{R'} C_B$ d'où :

$$\Phi_{prim} = \frac{r_R}{e_A^a} = \frac{k_R C_B}{k_{CI} + k_F + k_R C_B} \quad (\text{I-14})$$

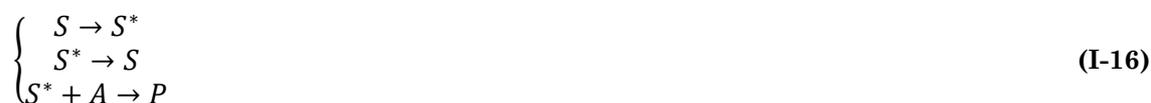
$$\Phi_{prim} = \frac{r_{R'}}{e_A^a} = \frac{k_{CIS}}{(k_F + k_{CI} + k_{CIS})} \frac{k_{R'} C_B}{(k_{CIS'} + k_P + k_{R'} C_B)} = \Phi_{CIS} \Phi_{R'} \quad (\text{I-15})$$

Le rendement quantique dépend donc de la concentration du composé B et il évolue avec la conversion dans le milieu. Il intéressant de considérer les deux cas limites suivants :

- si la concentration de B est très faible, le rendement quantique tend vers 0. La réaction ne peut avoir lieu ;
- si la concentration de B est en large excès devant le composé A , on peut négliger la variation de B , $C_B = cste$, et dans ce cas, le rendement quantique n'évolue pas. De plus, si $k_{R'} C_B \gg k_{CIS'} + k_P$, alors $\Phi_{prim} \approx \Phi_{CIS}$.

I.1.6.1. Réaction sensibilisée : $A + S \xrightarrow{h\nu} P + S$

Le processus consiste à exciter une molécule S , que l'on appelle **photosensibilisateur**. Le photosensibilisateur va alors transférer son énergie à la molécule A que l'on souhaite exciter. Ce type de réaction est un cas particulier de réaction bimoléculaire :



Suite au transfert, le photosensibilisateur retourne à l'état fondamental et la molécule atteint l'état excité. Le transfert d'énergie peut avoir lieu de l'état singulet à l'état singulet ou bien de l'état triplet à l'état triplet. Les transferts singulet-triplet sont très rares en solution (Braun *et al.*, 1986). On distingue deux mécanismes pour l'échange d'énergie :

- le mécanisme dipôle-dipôle qui fait intervenir une interaction coulombienne entre le sensibilisateur excité S^* et la molécule A . Dans ce cas, il n'y a pas

besoin de collision et donc la vitesse de ce processus ne suit pas une loi d'Arrhenius classique ;

- le mécanisme d'échange qui fait intervenir une collision et dont le processus est décrit par une double substitution d'électrons. Ce mécanisme peut être décrit par une loi d'Arrhenius.

Très souvent, les transferts d'énergie ont lieu de l'état triplet du sensibilisateur vers l'état triplet de la molécule à exciter. Ce transfert n'est possible que par un mécanisme d'échange. Pour la suite nous ne considérerons que ce type d'échange. Les mécanismes intervenant à partir de l'état triplet du sensibilisateur sont décrits dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Schéma réactionnel pour une réaction photochimique sensibilisée, $A \xrightarrow{S, h\nu} P$ bimoléculaire à partir de l'état triplet du sensibilisateur

Nom de l'étape	Schema réactionnel	Loi cinétique
Absorption du photon par S	$S \rightarrow S^{*,1}$	$e_S^a = (\kappa_S C_S) E$
Désactivation radiative de $S^{*,1}$ par fluorescence	$S^{*,1} \rightarrow S + h\nu$	$r_F = k_F C_{S^{*,1}}$
Désactivation non radiative de $S^{*,1}$ par conversion interne	$S^{*,1} \rightarrow S$	$r_{CI} = k_{CI} C_{S^{*,1}}$
Croisement intersystème	$S^{*,1} \rightarrow S^{*,3}$	$r_{CIS}^S = k_{CIS}^S C_{S^{*,1}}$
Désactivation radiative de $S^{*,3}$ par phosphorescence	$S^{*,3} \rightarrow S + h\nu$	$r_P^S = k_P^S C_{S^{*,3}}$
Désactivation non radiative de $S^{*,3}$ par croisement intersystème	$S^{*,3} \rightarrow S$	$r_{CIS'}^S = k_{CIS'}^S C_{S^{*,3}}$
Réaction d'échange d'énergie	$S^{*,3} + A \rightarrow A^{*,3} + S$	$r_t = k_t C_{S^{*,3}} C_A$
Désactivation non radiative de A par croisement intersystème	$A^{*,3} \rightarrow A$	$r_{CIS'}^A = k_{CIS'}^A C_{A^{*,3}}$
Désactivation radiative de $A^{*,3}$ par phosphorescence	$A^{*,3} \rightarrow A + h\nu$	$r_P^A = k_P^A C_{A^{*,3}}$
Réaction monomoléculaire à partir de l'état triplet $A^{*,3}$	$A^{*,3} \rightarrow P$	$r_R = k_R C_{A^{*,3}}$

En faisant l'AEQS sur les espèces excitées S^* et A^* , puis en écrivant que le rendement quantique est la quantité de molécules converties à partir de l'état excité A^* sur le nombre de photons absorbés, on obtient :

$$\Phi_{prim} = \frac{r_R}{e_S^a} = \frac{k_{CIS}^S}{(k_F + k_{CI} + k_{CIS}^S)} \frac{k_t C_A}{(k_{CIS'}^S + k_P^S + k_t C_A)} \frac{k_R}{(k_{CIS'}^A + k_P^A + k_R)} \quad (\text{I-17})$$

$$= \Phi_{CIS}^S \Phi_t \Phi_R$$

où Φ_{CIS}^S correspond au rendement quantique de formation de l'état triplet du sensibilisateur, Φ_t correspond à l'efficacité du transfert d'énergie du sensibilisateur à la molécule excitée $A^{*,3}$ et Φ_R représente l'efficacité de la formation du produit P à partir de l'état triplet. L'efficacité Φ_t dépend de la concentration du composé A . Plus l'état

triplet du sensibilisateur va être stable, plus le transfert d'énergie va être efficace : $k_t \gg (k_{CIS'} + k_p)$ et $\Phi_t \approx 1$.

De façon générale, le rendement quantique primaire d'une réaction photochimique s'écrit comme le produit du rendement quantique Φ_{EE^*} de formation de l'état excité EE^* multiplié par l'efficacité de la réaction Φ_R à partir de cet état :

$$\Phi_{prim} = \Phi_{EE^*} \Phi_R \quad (\text{I-18})$$

Remarque : Il est intéressant de comparer le rendement quantique d'une réaction monomoléculaire et d'une réaction sensibilisée. Dans le premier cas, Φ_{EE^} dépend de l'efficacité du croisement intersystème de la molécule tandis que dans le second cas, Φ_{EE^*} dépend de l'efficacité du croisement intersystème du sensibilisateur et de son efficacité à transférer son énergie. Cela explique l'intérêt des réactions photosensibilisées car, avec un bon choix de sensibilisateur, le rendement quantique peut être nettement amélioré en raison d'une meilleure efficacité à générer l' EE de la molécule que l'on souhaite exciter. Le sensibilisateur peut avoir aussi une bien meilleure probabilité d'absorption des photons (valeur du coefficient d'absorption élevée) ce qui se traduit par une augmentation du nombre de photons absorbés par unité de volume : e_s^a . Pour ces raisons, les réactions sensibilisées sont souvent utilisées en photochimie.*

Dans la suite, nous ne ferons plus la distinction entre une réaction provenant de l'état triplet ou de l'état singulet. On considèrera une espèce à l'état excitée qui peut être soit à l'état singulet ou triplet et dont la réaction s'effectue à partir de cet état. De même, nous engloberons les différents processus de désactivation par un seul processus global de constante k_d .

I.1.6.2 Rendement quantique secondaire ou global

Le rendement quantique global se définit comme le nombre de molécules de réactif converties en produit P (ou en intermédiaire I) sur le nombre de photons absorbés par les molécules de réactif. Cette conversion peut être le fruit de processus photochimiques et/ou de processus thermiques. Dans ce cas, il est courant d'obtenir des rendements quantiques globaux bien supérieur à 1, comme dans les réactions en chaîne où la lumière sert uniquement d'initiateur. Considérons l'exemple de la chloration dont le mécanisme est décrit dans le Tableau I-7. On peut appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire sur l'espèce électroniquement excitée : $\frac{dC_{Cl_2^*}}{dt} \approx 0$.

On montre que le rendement quantique s'exprime selon :

$$\Phi_{global} = \frac{e_{Cl_2}^a - r_d + r_{p_2} - r_{T_2}}{e_{Cl_2}^a} = \frac{e_{Cl_2}^a - r_d}{e_{Cl_2}^a} + \frac{r_{p_2} - r_{T_2}}{e_{Cl_2}^a} = \Phi_{prim} + \frac{r_{p_2} - r_{T_2}}{e_{Cl_2}^a} \quad (I-19)$$

Finalement, si la vitesse de génération des intermédiaires est principalement due au mécanisme de propagation (i.e. $r_{p_2} \gg r_R$) alors, le second terme de droite dans l'expression du rendement quantique global est bien supérieur au rendement quantique primaire, $\frac{r_{p_2}}{e_{Cl_2}^a} \gg \Phi_{prim}$.

Tableau I-7 : Mécanisme réactionnel d'une réaction en chaîne photo amorcée

Mécanisme réactionnel pour une réaction en chaîne : $RCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} RCH_2Cl + HCl$			
Amorçage	Étape d'activation	$Cl_2 \rightarrow Cl_2^*$	$e_{Cl_2}^a = (\kappa_A C_{Cl_2})E$
	Étape de désactivation	$Cl_2^* \rightarrow Cl_2$	$r_d = k_d C_{Cl_2^*}$
	Étape de formation de l'intermédiaire via l'espèce excitée	$Cl_2^* \rightarrow 2Cl\cdot$	$r_R = k_R C_{Cl_2^*}$
Propagation	P1	$Cl\cdot + RCH_3 \rightarrow RCH_2\cdot + HCl$	$r_{p_1} = k_{P1} C_{Cl\cdot} C_{RCH_3}$
	P2	$RCH_2\cdot + Cl_2 \rightarrow RCH_2Cl + Cl\cdot$	$r_{p_2} = k_{P2} C_{RCH_2\cdot} C_{Cl_2}$
Terminaison	T1	$RCH_2\cdot + Cl\cdot \rightarrow RCH_2Cl$	$r_{T_1} = k_{P1} C_{RCH_2\cdot} C_{Cl\cdot}$
	T2	$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$	$r_{T_2} = k_{P2} C_{Cl\cdot}^2$

Remarque 1 : Ce type de mécanisme est souvent rencontré dans des processus de polymérisation et halogénéation radicalaire par amorçage sous UV. On observe alors un rendement quantique global très grand, de l'ordre de 1000, ce qui signifie que la cinétique est dictée par les réactions de propagation. Le deuxième terme dans l'expression du rendement quantique global est donc prépondérant. Notons que dans cette situation, la lumière joue juste le rôle d'un initiateur et n'est donc en général pas un processus limitant.

Remarque 2 : Lorsque seul un processus photochimique permet de convertir le réactif A, le rendement quantique global s'identifie au rendement quantique primaire, $\Phi_{prim} = \Phi_{global}$.

Dans ce travail, nous ne traiterons que les réactions dont le rendement quantique global est inférieur à l'unité. Les réactions photo-amorcées ne seront donc pas abordées. On distingue alors deux types principaux de réactions : les réactions monomoléculaires et les réactions bimoléculaires.

I.1.6.3 Expression cinétique des réactions photochimiques

I.1.6.3.A Réaction monomoléculaire simple

Pour une réaction monomoléculaire, la réaction à partir de l'état excité s'effectue selon une loi d'ordre un par rapport à la concentration en espèce excitée. De façon générale, dans les processus monomoléculaires, une fois que la molécule de réactif A est excitée, celle-ci peut se réarranger pour donner le produit final P ou bien un intermédiaire I_1 . Cet intermédiaire I_1 peut alors réagir avec lui-même pour atteindre le produit final P ou bien conduire à la formation d'un second intermédiaire I_2 . On peut généraliser ainsi les étapes intermédiaires jusqu'à la formation de P . En effet, l'intermédiaire I_2 peut, à son tour, conduire à la formation d'un intermédiaire I_3 , etc. Les réactions de formation des intermédiaires et du produit sont des réactions dites thermiques car elles suivent une loi cinétique de type Arrhenius par opposition aux réactions photochimiques.

Ces différents mécanismes sont représentés dans le tableau ci-dessous (Tableau I-8).

Tableau I-8 : Mécanismes réactionnels pour les réactions photochimiques monomoléculaires avec intermédiaires

Equation globale	Mécanisme réactionnel
$A \xrightarrow{h\nu} P$	$A \xrightarrow{h\nu} A^* \xrightarrow{k_R} I_1 \xrightarrow{k_{I_1}} I_2 \xrightarrow{k_{I_2}} \dots \xrightarrow{k_{I_{N-1}}} I_N \xrightarrow{k_{I_N}} P$  k_d
$A + B \xrightarrow{h\nu} P$	$A \xrightarrow{h\nu} A^* \xrightarrow{k_R} I_1 + B \xrightarrow{k_{I_1}} P$  k_d

Dans le Tableau I-8, la constante k_d fait intervenir tous les différents processus de désactivation et l'état excité A^* peut être un état triplet ou un état singulet.

Une fois l'intermédiaire I_1 formé, celui-ci peut aussi réagir avec un autre réactif B pour mener à un produit P (Tableau I-8). A première vue, la réaction peut sembler être d'ordre deux (i.e. l'étape de conversion de l'espèce excitée s'effectue selon un mécanisme bimoléculaire avec l'espèce B), bien qu'en réalité, le processus photochimique est d'ordre un.

♦ **Lois de vitesse pour une réaction du type $A \xrightarrow{h\nu} P$**

Classiquement, on peut écrire un bilan sur chacune des espèces. Ainsi, en considérant le premier schéma de réactions monomoléculaires, $A \xrightarrow{h\nu} P$ (cf. Tableau I-8), on peut écrire l'ensemble d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -e_A^a + r_d \\ \frac{dC_{A^*}}{dt} = e_A^a - r_R - r_d \\ \frac{dC_{I_1}}{dt} = r_R - r_{I_1} \\ \frac{dC_{I_2}}{dt} = r_{I_1} - r_{I_2} \\ \vdots \\ \frac{dC_P}{dt} = r_{I_N} \end{array} \right. \quad (\text{I-20})$$

En appliquant l'AEQS sur l'espèce excitée, $\frac{dC_{A^*}}{dt} \approx 0$, la vitesse r_R est directement obtenue grâce à la définition du rendement quantique donné dans l'équation (I-10), $r_R = \Phi_{prim} e_A^a$.

Finalement, en détaillant les différentes expressions des vitesses, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -\Phi_{prim} e_A^a \\ \frac{dC_{I_1}}{dt} = \Phi_{prim} e_A^a - k_{I_1} C_{I_1} \\ \vdots \\ \frac{dC_P}{dt} = k_{I_N} C_{I_N} \end{array} \right. \quad (\text{I-21})$$

Il est intéressant de regarder les deux cas limites suivants :

- cas n°1 : La vitesse de génération de l'espèce I_1 et des autres intermédiaires n'est pas la vitesse limitante. La vitesse d'apparition du produit P est alors contrôlée par la puissance de la lampe. La vitesse s'écrit :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_P}{dt} = -\Phi_{prim} e_A^a \quad (\text{I-22})$$

- cas n°2 : Une des étapes thermiques est l'étape limitante. La vitesse d'apparition du produit P est alors contrôlée par la vitesse de disparition de l'intermédiaire. Ainsi, le réactif de départ A va très rapidement disparaître tandis que l'intermédiaire va s'accumuler et se convertir lentement en produit final. La vitesse d'apparition du produit P ne dépend alors plus de la puissance de la lampe. La vitesse s'écrit alors :

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{I_{\text{limitant}}} C_{I_{\text{limitant}}} \quad (\text{I-23})$$

Remarque : Dans de nombreuses synthèses photochimiques, c'est l'étape de génération de l'espèce I_1 qui est limitante. En effet, les puissances de lampes utilisées sont trop faibles pour « concurrencer » les vitesses de réactions thermiques, excepté pour des sources lasers. Cette dernière technologie permet d'ailleurs de générer énormément d'espèces excitées et donc d'intermédiaires qui sont nécessaires pour effectuer des études mécanistiques.

◆ **Loi de vitesse pour une réaction du type : $A + B \xrightarrow{h\nu} P$**

Le mécanisme réactionnel est celui décrit dans le Tableau I-8. On peut alors écrire l'ensemble des équations décrivant l'évolution de chacune des espèces :

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -\Phi_{\text{prim}} e_A^a \\ \frac{dC_{I_1}}{dt} = \Phi_{\text{prim}} e_A^a - k_{I_1} C_{I_1} C_B \\ \frac{dC_P}{dt} = k_{I_1} C_{I_1} C_B \end{cases} \quad (\text{I-24})$$

Si l'étape limitante est la génération de l'espèce intermédiaire, on retrouve l'expression cinétique de l'équation (I-22) et la concentration en espèce B n'intervient pas. Si c'est l'étape thermique qui est limitante, alors l'expression de la vitesse s'exprime :

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{I_1} C_{I_1} C_B \quad (\text{I-25})$$

Notons que dans le cas où le réactif B est en défaut et où la concentration est très faible, l'étape cinétiquement déterminante est alors la conversion de l'intermédiaire en produit P . Si la conversion est lente, l'intermédiaire s'accumule. Celui-ci n'étant généralement pas stable thermiquement, il peut alors donner un sous-produit ou bien revenir au réactif de départ, ce qui a pour effet de diminuer le rendement quantique global apparent. En toute rigueur, il faudrait alors tenir compte de ces mécanismes.

I.1.6.3. Réaction bimoléculaire simple

La réaction est d'ordre deux par rapport à l'état excité et à un autre réactif, soit d'ordre un pour chaque espèce. On rencontre ce type de mécanisme avec des réactions photosensibilisées par exemple, ou des mécanismes de transfert d'électron (voir chapitre suivant).

Tableau I-9 : Mécanismes réactionnels pour les réactions photochimiques d'ordre 2 simples

Equation globale	Mécanisme réactionnel
Réaction simple	
$A + B \xrightarrow{h\nu} P$	$A \xrightarrow{h\nu} A^* + B \xrightarrow{k_R} I_1 \xrightarrow{k_{I_1}} I_2 \xrightarrow{k_{I_2}} \dots \xrightarrow{k_{I_{N-1}}} I_N \xrightarrow{k_{I_N}} P$
Réaction sensibilisée	
$A + S \xrightarrow{h\nu} P + S$	$S \xrightarrow{h\nu} S^* + A \xrightarrow[k_{R_1}]{-S} A^* \xrightarrow{k_{R_2}} I_1 \xrightarrow{k_{I_1}} \dots \xrightarrow{k_{I_{N-1}}} I_N \xrightarrow{k_{I_N}} P$
$A + B + S \xrightarrow{h\nu} P + S$	$S \xrightarrow{h\nu} S^* + A \xrightarrow[k_{R_1}]{-S} A^* + B \xrightarrow{k_{R_2}} I_1 \xrightarrow{k_{I_1}} \dots \xrightarrow{k_{I_{N-1}}} I_N \xrightarrow{k_{I_N}} P$

◆ **Loi de vitesse pour une réaction simple : $A + B \xrightarrow{h\nu} P$**

Dans le cas où l'étape limitante est celle de la génération de l'espèce excitée A^* , il vient, en tenant compte du mécanisme indiqué dans le Tableau I-9 et d'après la définition du rendement quantique primaire pour des réactions d'ordre deux donné dans les équations (I-14) et (I-15) :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_P}{dt} = -\Phi_{prim} e_A^a \quad (\text{I-26})$$

Dans le cas où l'étape limitante est la disparition de l'un des intermédiaires, on retrouve une expression analogue au cas d'une réaction monomoléculaire donnée dans l'équation (I-23). La puissance lumineuse n'intervient pas.

◆ **Loi de vitesse pour une réaction sensibilisée : $A + S \xrightarrow{h\nu} P + S$**

De la même façon, si c'est la génération de l'espèce excitée A^* à partir du sensibilisateur qui est l'étape limitante, la vitesse est directement obtenue via la définition du rendement quantique pour une réaction sensibilisée (équation (I-17)) et l'expression est identique à l'équation (I-26), si ce n'est que l'expression du rendement quantique est différente et que le terme de vitesse d'absorption de photons e_S^a dépend de l'absorption du sensibilisateur S et non de la molécule A , $e_S^a = (\kappa_S C_S)E$

Remarque : Dans le cas où le sensibilisateur est fortement absorbant, de sorte que :

- *il peut être considéré comme la seule espèce absorbante ;*
- *toute la lumière est absorbée dans le réacteur.*

on peut alors montrer (à partir des éléments de bases du génie des réacteurs photochimiques développés dans le chapitre III) que la vitesse d'absorption de photons par le sensibilisateur moyenne $\langle e_S^a \rangle$ dans le réacteur ne dépend que du rapport entre la puissance lumineuse q_p (einstein s^{-1}) reçue et le volume V_r du réacteur :

$$\langle e_S^a \rangle \approx \frac{q_p}{V_r} \quad \text{(I-27)}$$

La concentration en sensibilisateur n'intervient donc pas. De plus, comme le sensibilisateur se désactive après avoir transmis son énergie, il est souvent utilisé en « quantité catalytique ».

Si, en revanche, l'étape limitante est la conversion de l'un des intermédiaires, alors on retrouve l'expression de l'équation (I-23).

♦ **Loi de vitesse pour une réaction sensibilisée : $A + B + S \xrightarrow{h\nu} P + S$**

Si l'étape limitante est la génération de l'espèce excitée A^* à partir du sensibilisateur, l'expression de la vitesse cinétique est analogue à celle de l'équation (I-26) où le rendement quantique Φ_{prim} s'exprime comme dans l'équation (I-17) moyennant le remplacement de la constante k_R par $k_R C_B$ (car processus bimoléculaire ici, voir schéma du Tableau I-9). On a donc :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_P}{dt} = -\Phi_{prim} e_S^a \quad \text{(I-28)}$$

Enfin, si l'étape limitante est la conversion de l'un des intermédiaires, de la même façon la vitesse de formation du composé final est donnée par l'équation (I-23).

I.1.6.4 Conclusion

A travers cette partie, il a été vu que les réactions photochimiques font intervenir des espèces excitées qui peuvent être, soit dans un état dit singulet, soit dans un état dit triplet. Ces états excités sont très instables et réagissent immédiatement pour se transformer.

Leur concentration en solution peut être considérée comme négligeable car, en plus d'être très instable, la génération des espèces excitées est directement proportionnelle à la puissance de la lampe, qui généralement n'est pas suffisamment forte pour permettre l'accumulation des espèces excitées avant qu'elles ne réagissent. Cela permet alors d'appliquer l'AEQS sur ces espèces. Par ailleurs, si la réaction chimique s'accompagne d'une ou plusieurs étapes thermiques en plus de l'étape photochimique (absorption des photons), celles-ci peuvent être l'étape limitante et dans ce cas la cinétique ne dépendrait pas de la puissance lumineuse. Néanmoins, les puissances de lampes classiquement utilisées sont assez faibles et c'est donc généralement toujours l'étape photochimique qui dicte la vitesse cinétique. L'étape photochimique consiste en :

- l'excitation d'une espèce chimique A dans un état excité que l'on notera A^* . La vitesse de formation de A^* dépend de la puissance lumineuse à travers le terme e^a ;
- la désactivation de l'espèce excitée par différents processus (radiatifs ou non) ;
- la transformation de l'espèce excitée en composé d'intérêt (intermédiaire ou produit).

Ces deux réactions (désactivation et transformation) sont en concurrence et la prépondérance de l'une sur l'autre est évaluée par le rendement quantique Φ_{prim} . On montre que, quel que soit le type de réaction photochimique (photosensibilisée, monomoléculaire ou bimoléculaire), la vitesse de l'étape photochimique, c'est-à-dire la vitesse de formation du produit d'intérêt à partir de l'état excité, s'écrit comme le produit du rendement quantique Φ_{prim} et de la vitesse volumétrique d'absorption de photons par la molécule absorbante e^a dont le processus photochimique découle :

$$r_p = \Phi_{prim} e^a \quad (\text{I-29})$$

Dans la suite, afin de simplifier les écritures, le rendement quantique Φ_{prim} sera noté Φ . Il sera néanmoins important de garder à l'esprit que l'expression de Φ dépend du type de réaction photochimique (monomoléculaire, bimoléculaire et sensibilisée) et peut donc faire intervenir une concentration du réactif secondaire (non excité) ou une concentration en réactif excité par transfert d'énergie d'un sensibilisateur.

I.1.7 Quelques exemples de réactions en photochimie préparative

Les voies de synthèse photochimique présentent des avantages incontestables car elles permettent dans de nombreux cas :

- d'accéder à des produits complexes en un nombre d'étapes réactionnelles limitées, et/ou qui sont difficilement synthétisables par voie thermique, tels que des composés polycycliques, des composés hautement fonctionnalisés ;
- de réduire l'ajout de réactifs supplémentaires tels que des acides, bases et catalyseurs, réduisant ainsi la formation de sous-produits et améliorant le bilan carbone (économie d'atomes). Ce point-là est particulièrement en phase avec les douze principes de la chimie verte.

Les premiers développements de la photochimie ont vu le jour avec les travaux de Giacomo Ciamician en Italie au début du 20^{ème} siècle puis se sont développés par la suite au milieu du 20^{ème} siècle avec les travaux de Alexander Schönberg en Egypte et Günther Otto Schenck en Allemagne (Coyle and Oelgemöller, 2008). Néanmoins, la photochimie a été délaissée vers la fin du 20^{ème} siècle bien que de nombreux travaux académiques aient été réalisés et il est étonnant de constater le peu d'applications à l'échelle industrielle (Coyle and Oelgemöller, 2008; Hoffmann, 2008; Pfoertner and Oppenlander, 2000). Plusieurs raisons peuvent expliquer cela :

- les équipements spécifiques requis pour la synthèse photochimique : matériaux transparents qui peuvent être onéreux et fragiles comme le verre borosilicaté ou le quartz par exemple, la conception spécifique de réacteurs pour la mise en contact des réactifs avec la source lumineuse ;
- la durée de vie limitée des sources lumineuses qui induit des coûts de maintenance importants. L'augmentation des puissances de lampes nécessaires à l'échelle industrielle s'accompagne généralement d'effets néfastes tels que la génération de chaleur nécessitant des systèmes de refroidissements adaptés. Généralement, le scale-up des sources lumineuses a pour effet d'augmenter le danger intrinsèque du procédé (Griesbeck *et al.*, 2012) : génération de chaleur accrue, utilisation de haut voltage (> 1000 V), et forte puissance énergétique (> 1000 W). Les risques sur les opérateurs et les installations doivent donc être maîtrisés ;
- la difficulté pour transposer un procédé photochimique de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle (Coyle and Oelgemöller, 2012).

Sur ce dernier point, on constate que les industriels communiquent très peu sur leurs procédés photochimiques car le savoir-faire développé pour transposer une réaction photochimique est de grande valeur. De ce fait, il est difficile de rassembler des informations sur le passage à l'échelle industrielle de réactions photochimiques et d'analyser les problèmes rencontrés afin de contribuer au développement de ce domaine (Pfoertner and Oppenlander, 2000). Dernièrement, on constate un regain dans l'utilisation des réactions photochimiques au laboratoire. Il existe de nombreuses réactions photochimiques prometteuses et il est difficile d'en faire une liste exhaustive.

Dans cette partie, nous présentons quelques exemples qui ont retenu notre attention et le lecteur désireux d'approfondir le sujet pourra se référer à la review de Hoffmann, (2008) ou bien encore dans les livres de photochimie spécialisés (Coyle and Oelgemöller, 2012; Mattay and Griesbeck, 2008; Murov et al., 1993)

On peut distinguer deux grands types de réactions photochimiques : les réactions en chaîne photo-amorcées par la lumière et les réactions quasi-stœchiométriques. Pour les réactions photo-amorcées, comme nous l'avons vu, la lumière joue un simple rôle d'initiateur du processus en chaîne (i.e. les photons permettent de démarrer la réaction). Le rendement quantique global de ces réactions est très élevé ($10^3 - 10^6$) (Pfoertner and Oppenlander, 2000) et la cinétique ne dépend pas de la puissance de la lampe, expliquant pourquoi il n'est d'ailleurs pas utile d'utiliser de fortes puissances de lampe. Pour les réactions quasi stœchiométriques, chaque photon conduit globalement à faire réagir une molécule. La puissance de la lampe et le nombre de photons agissent directement sur la vitesse et la quantité de produit formé. Généralement, le rendement quantique global est inférieur à 1. Dans la suite, nous donnerons quelques exemples de réactions quasi-stœchiométriques en phase monophasique liquide. En particulier, nous n'étudierons pas les réactions catalysées par un catalyseur hétérogène tel que le TiO_2 qui connaît un fort succès depuis quelques années pour le traitement des effluents (Chong *et al.*, 2010).

Les exemples décrits ci-dessous sont souvent rencontrés en synthèse photochimique et nous essaierons dans la mesure du possible de donner les mécanismes associés, afin d'illustrer les schémas réactionnels génériques décrits dans la partie précédente.

I.1.7.1 Les photocycloadditions

Les photocycloadditions sont les réactions les plus utilisées en synthèse photochimique (Hoffmann, 2008). Elles permettent de réaliser notamment des photocycloadditions $[2 + 2]$ et donc de former des cycles à 4 atomes qui sont difficiles à synthétiser par voie thermique en raison de la forte tension du cycle. Ces réactions peuvent être obtenues directement en irradiant les réactifs ou en utilisant un sensibilisateur (Müller *et al.*, 2011). Ces réactions peuvent être intra ou

intermoléculaires et sont bien décrites avec des mécanismes photochimiques simples comme ceux décrits dans le paragraphe ci-dessus. Les énergies nécessaires sont dépendantes de la structure de la molécule. Les longueurs d'ondes utiles sont situées dans l'ultraviolet, entre $250 \leq \lambda \leq 400$ nm.

Parmi les photocycloadditions [2 + 2], on peut citer la réaction de Paternò-Büchi faisant réagir un groupement carbonyle avec un alcène pour former une oxétane (D'Auria and Racioppi, 2013). On remarquera que le mécanisme proposé (Figure I-5) est celui d'une réaction photochimique monomoléculaire du type $A + B \xrightarrow{h\nu} P$. En effet, une fois l'espèce A excitée (l'acétone), celle-ci se transforme en un intermédiaire diradical qui va alors réagir avec le composé B (le dérivé éthylénique) pour former le produit P (le dérivé de l'oxétane).

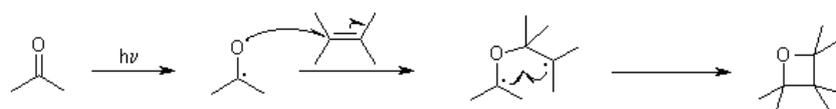


Figure I-5 : Mécanisme photochimique monomoléculaire de type $A + B \xrightarrow{h\nu} P$ pour la réaction de Paternò-Büchi

On retrouve aussi d'autres types de photocycloadditions [4 + 4], [4 + 2], [3 + 2] (Lichtenthaler *et al.*, 2004; Penkett *et al.*, 2011; Sieburth *et al.*, 1994). **Les photocycloadditions permettent d'accéder à des structures complexes seulement en une étape réactionnelle sans utiliser de réactifs supplémentaires toxiques et chers.** Les synthèses de produits naturels sont alors simplifiées. On peut donner l'exemple de la solaneclepin A (Hue *et al.*, 2003) utilisée pour lutter contre les parasites dans la pomme de terre, ou encore la Gingkolide B (Crimmins *et al.*, 2000) utilisée pour le traitement des migraines et les maladies cérébrovasculaires.

I.1.7.2 Les réactions de cyclisation

La voie photochimie est aussi très utilisée pour la formation de cycles. Les réactions péricycliques sont très utilisées pour la synthèse de composés carbocycliques et hétérocycliques. On peut donner l'exemple de la (S)-pipecoline (Bois *et al.*, 2000) ou encore de la (S)- et (R)-coniine. Le mécanisme réactionnel est celui d'une réaction monomoléculaire $A \xrightarrow{h\nu} P$.

Une réaction aussi intéressante, pour former des cycles à partir d'une cétone possédant un hydrogène en position γ , est la réaction de Norrish-Yang. Deux produits peuvent être obtenus à partir du radical, le produit fragmenté (Norrish Type II) ou bien la cyclisation (cyclisation de Yang). Le ratio du produit fragmenté ou cyclisé dépend principalement de la nature des substituants. Les longueurs d'ondes utiles pour ce type de réaction sont situées vers $\lambda = 300$ nm.

Le mécanisme est celui décrit dans la Figure I-6 qui correspond à une photoréaction monomoléculaire simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ avec formation d'un intermédiaire diradical.

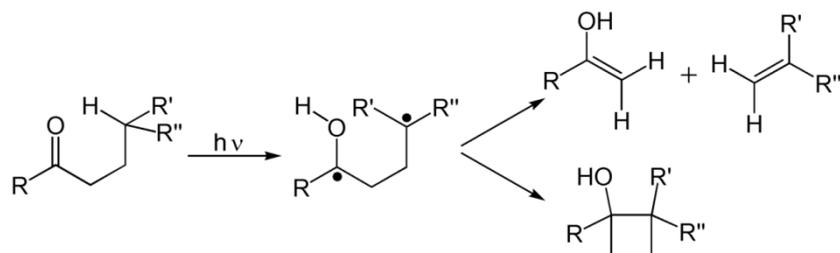


Figure I-6 : Mécanisme photochimique pour la réaction de Norrish-Yang

On voit bien à travers ces exemples que des lois cinétiques simples comme celles décrites dans la première partie peuvent s'appliquer.

I.1.7.3 Réactions photochimiques sensibilisées

I.1.7.3.A Oxygénation par oxygène singulet

Parmi les réactions sensibilisées, l'oxydation par oxygène singulet occupe une part importante. En effet, lorsque excité, l'oxygène permet d'oxyder des composés éthyléniques permettant la formation de dioxétanes par cycloaddition directe [2+2], d'hydroperoxides par réaction avec un hydrogène allylique sur l'alcène ou encore la formation d'endoperoxides par cycloaddition [2+4]. Dans tous les cas, il est difficile de porter l'état l'oxygène à l'état singulet qui est l'état excité nécessaire pour ces réactions. En effet, l'oxygène a la particularité d'être dans l'état triplet à l'état fondamental. La conversion intersystème vers l'état singulet est très faible et il est nécessaire d'utiliser un sensibilisateur qui va porter l'oxygène à l'état singulet par transfert d'énergie. L'énergie de l'étage singulet est faible et un sensibilisateur absorbant dans le visible est adapté $\lambda > 400$ nm.

S'il n'y a pas de limitations de transfert d'oxygène de la phase gazeuse à la phase liquide, alors la vitesse réactionnelle est régie par la puissance lumineuse conformément aux mécanismes des réactions décrits dans la première partie. En revanche, si le transfert d'oxygène est limitant, c'est le coefficient de transfert de l'oxygène dans la phase liquide qui va dicter la vitesse de réaction.

Ces réactions sont très utilisées à l'échelle industrielle ; par exemple, l'oxydation du citronellol pour la synthèse de l'oxyde de rose (Park *et al.*, 2011), ou encore récemment dans la synthèse de l'artémisinine (Turconi *et al.*, 2014). On peut aussi citer une voie prometteuse d'oxydation par l'oxygène singulet du furfural, qui est un composé industriel commun dérivant de divers produits secondaires agricoles comme le maïs, en hydroxyfuranone. L'hydroxyfuranone permet alors la synthèse d'une multitude de produits intéressants ce qui en fait un précurseur très utilisé (Hoffmann, 2010).

I.1.7.3. Réactions photochimiques par transfert d'électrons (PET)

Ces réactions sont importantes, **en particulier lorsque le transfert d'électron d'une espèce à une autre est impossible à l'état fondamental du fait que l'échange est endothermique** (Hoffmann, 2008). En effet, pour qu'un échange d'électron ait lieu, il faut que l'orbitale de plus haute énergie occupée (HOMO) de l'espèce cédant son électron, le réducteur, soit de plus haute énergie que l'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO) de la molécule recevant l'électron, l'oxydant (Figure I-7). La photochimie permet de franchir cette barrière car l'espèce excitée possède une LUMO et une HOMO avec un électron chacune, encore appelées SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital). Dans le cas où le donneur est l'espèce excitée, celui-ci peut céder son électron de la SOMO de plus haute énergie vers la LUMO du receveur avec un processus exothermique. L'accepteur peut être l'espèce excitée et dans ce cas l'électron sur l'HOMO du donneur est transféré sur la SOMO de plus basse énergie de l'accepteur.

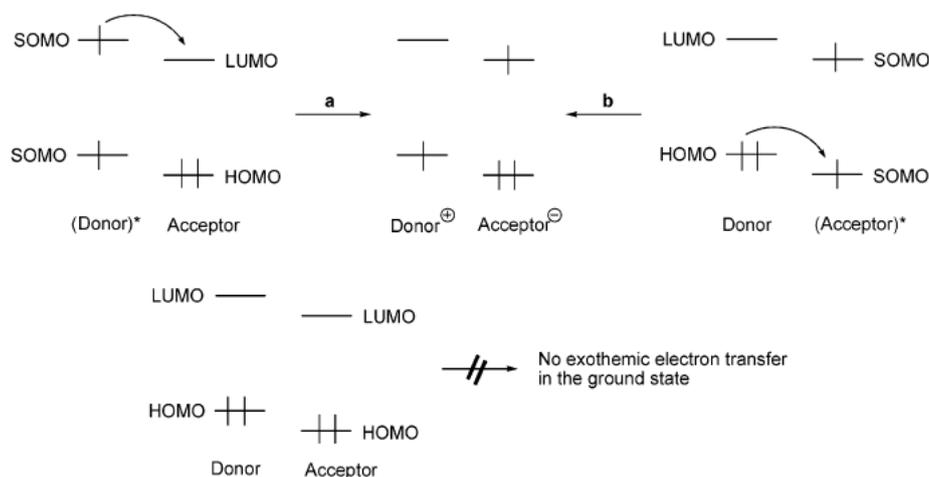


Figure I-7 : Schéma représentant l'échange d'électron entre a) la SOMO du donneur à l'état excité vers la LUMO du receveur à l'état fondamental, (b) la HOMO du donneur à l'état fondamental vers la SOMO du receveur à l'état excité (Hoffmann, 2008)

Le transfert d'électron génère une paire d'ion-radical qui subit un réarrangement par voie thermique pour donner une paire de radicaux. Ce type de réaction est principalement photosensibilisée, dans le sens où c'est le sensibilisateur qui va jouer le rôle du donneur ou de l'accepteur. En raison du réarrangement de l'ion-radical, le sensibilisateur n'est donc pas régénéré impliquant une utilisation en non catalytique. De récents progrès ont été faits pour trouver des voies de synthèse permettant de régénérer le sensibilisateur. On peut citer la réaction d'addition du N-méthylpyrrolidine sur le menthyloxyfuranone (Bertrand *et al.*, 2000) donnant un rendement de 90% et où le sensibilisateur est utilisé en quantité catalytique.

Soulignons tout de même que toutes les photoréactions par échange d'électrons ne sont pas photosensibilisées.

I.1.7.4 Les groupements protecteurs

Dans certaines voies de synthèse, il est important de pouvoir bloquer certaines fonctions telles que des amines, alcools ou acides. En particulier, dans la synthèse peptidique, certaines fonctions réactives des acides aminés doivent être protégées afin d'orienter la formation de la liaison peptidique entre les bons acides aminés et donner ainsi le peptide souhaité. Généralement, l'étape de déprotection nécessite l'ajout de réactifs additionnels : acides ou bases. **Le principal avantage des groupements protecteurs photochimiques est qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des réactifs supplémentaires pour la déprotection. De plus, celle-ci s'effectue rapidement.** On peut citer les travaux de Snider et Busuyek, (2001) où les auteurs utilisent le groupement *o*-nitrobenzyl pour la protection de la fonction amine pour la synthèse du *ent*-fumiquinazoline. La fonction amine est alors déprotégée simplement par irradiation à $\lambda = 254$ nm.

I.1.7.5 Autres réactions photochimiques d'intérêt

Il existe de nombreuses autres réactions photochimiques permettant d'accéder à des voies originales de synthèse et nous ne pouvons toutes les énumérer. Néanmoins, parmi elles, quelques exemples sont tout de même remarquables.

Citons tout d'abord le réarrangement oxadi- π -méthane dont le mécanisme est proposé dans la Figure I-8. On constatera que celui-ci se décrit par un mécanisme du type $A \xrightarrow{h\nu} P$ en passant par deux intermédiaires diradicalaires.

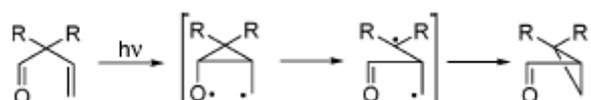


Figure I-8 : Mécanisme photochimique monomoléculaire simple du type $A \xrightarrow{h\nu} P$ du réarrangement oxadi- π -méthane (Coffin *et al.*, 1979)

On peut aussi mentionner le réarrangement d'hétérocycle à cinq atomes dans lequel deux atomes permutent de position (Figure I-). En particulier, (Singh et Ullman, (1967) ont étudié l'irradiation du 3,5-diarylisoxazole pour former le 2,5-diaryloxazole. Ils ont montré que la réaction s'effectuait en deux étapes avec la génération d'un intermédiaire cyclique à trois atomes suite à l'absorption d'un rayonnement UV. Puis, ils ont montré que si l'intermédiaire est irradié avec une source dont la longueur d'onde est supérieure à 334 nm, alors l'intermédiaire est transformé à nouveau en produit de départ. En revanche, si l'intermédiaire est irradié avec une source dont la longueur d'onde est inférieure à 313 nm, alors l'intermédiaire est converti en produit final souhaité. **Cet exemple permet de montrer une autre spécificité des réactions photochimiques, à savoir la photosensibilité à la longueur d'onde.** Certaines longueurs d'onde vont être efficaces pour la transformation tandis que d'autres vont être

néfastes. D'autres réactions photochimiques sont sujettes à cette sensibilité ; on peut citer les composés photochromiques que nous détaillerons dans la suite de ce manuscrit ou encore la synthèse de la vitamine D qui, selon la longueur d'onde utilisée, va donner différents sous-produits (Hoffmann, 2010).

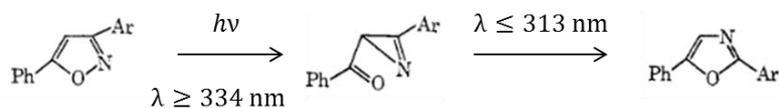


Figure I-9 : Mécanisme photochimique monomoléculaire pour la synthèse 2,5-diaryloxazole à partir du 3,5-diarylisoxazole

Citons la réaction de photonitrosylation qui est un des rares exemples d'application industrielle de phororéaction quasi-stoechiométrique. Elle permet la synthèse de l'oxime de la cyclohexanone, précurseur à la synthèse du caprolactame qui est utilisé pour l'obtention des nylons 6. La photonitrosylation représente 10% de la production totale annuelle de caprolactame (2 900 000 t/a) (Pfoertner and Oppenlander, 2000).

I.1.7.6 Conclusion

A travers ces quelques exemples, nous avons vu que la synthèse photochimique couvre une variété de voies de synthèse : réarrangement, cycloaddition, protection/déprotection de groupements fonctionnels, oxydation, nitrosylation etc. Ces voies de synthèse permettent d'accéder à des composés originaux, généralement en une seule étape réactionnelle et sans addition de composés supplémentaires. Cette particularité fait de la photochimie une voie de synthèse incontournable, de plus en plus utilisée dans les laboratoires de recherche.

Néanmoins, la photochimie implique une dimension supplémentaire par rapport aux voies de synthèse classiques : la source lumineuse. Son choix doit être approprié à la synthèse envisagée, c'est-à-dire que l'énergie des photons doit correspondre à l'énergie nécessaire pour que les molécules réagissent. Pour cela, la longueur d'onde à mettre en œuvre est celle où le coefficient d'absorption de la molécule est important. Par ailleurs, certaines photoréactions étant sensibles à la longueur d'onde, il est important de pouvoir isoler la (les) longueur(s) d'onde d'intérêt d'une source lumineuse. On peut alors soit utiliser une source monochromatique, soit ajouter des filtres optiques.

Enfin, à travers les exemples cités, il est intéressant de noter que pour un certain nombre de réactions photochimiques, les mécanismes réactionnels sont connus, ce qui permet d'envisager l'application de modèles cinétiques simples, modèles nécessaires pour développer ces réactions à l'échelle industrielle.

I.2 TRANSFERT RADIATIF

On a vu dans la partie précédente que la vitesse d'apparition de l'espèce excitée, qu'elle soit à l'état singulet ou l'état triplet, s'exprime comme :

$$r = \Phi_{prim} e^a \quad (\text{I-30})$$

Dans cette partie, nous décrivons comment obtenir une expression pour la vitesse locale d'absorption de photons par l'espèce absorbante e^a . Remarquons dès à présent que e^a et Φ sont deux fonctions de la longueur d'onde. En effet, e^a est lié au coefficient d'absorption de l'espèce absorbante. La vitesse telle qu'écrite dans l'équation (I-30) est donc valable à une longueur d'onde donnée. Dans le cas où une source polychromatique est utilisée, la vitesse totale est alors la somme des vitesses pour chaque longueur d'onde. Nous détaillons la procédure à suivre pour une source polychromatique dans le cas des mesures actinométriques au chapitre IV. **Dans la suite de cette partie, nous développerons seulement les champs de radiation pour une source monochromatique et toutes les grandeurs listées seront définies pour une longueur d'onde donnée.** De ce fait, nous n'utiliserons pas des grandeurs physiques dites spectrales qui consistent à exprimer les grandeurs par unité de longueur d'onde.

I.2.1 Définitions des grandeurs physiques pour la description du champ de radiation

A notre étonnement, les notations utilisées dans le cadre des transferts radiatifs sont très différentes selon les auteurs et le domaine d'application. Dans le domaine du génie chimique, nous avons listé pas moins de quatre notations différentes pour une même variable. Les notations retenues dans cette thèse sont principalement issues de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (abrégé IUPAC en anglais) (Braslavsky *et al.*, 2011). Néanmoins, certaines notations nous semblaient peu appropriées et nous avons alors retenu les notations couramment utilisées dans les articles traitant des photoréacteurs. C'est le cas pour la vitesse volumétrique locale de photons absorbés que l'IUPAC préconise de noter L^a mais qui peut alors se confondre avec la luminance notée L . Aussi, pour cette grandeur, nous avons choisi de la noter e^a comme cela est fait dans de nombreux articles.

♦ **Le flux d'énergie radiante (radiante power) P_λ [W]**

C'est la puissance émise, transportée ou reçue sous forme de rayonnement.

♦ **Luminance ou radiance (luminance or radiance) L_λ [W sr⁻¹ m⁻²]**

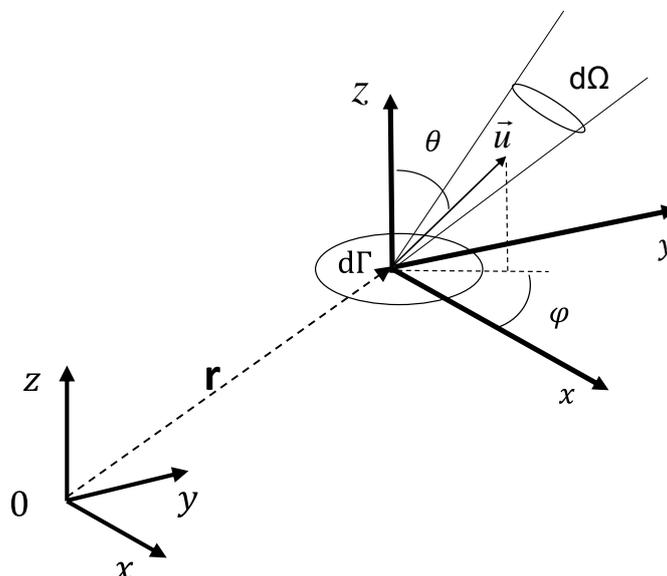


Figure I-10 : Schéma décrivant un faisceau de lumière

La luminance à la position \mathbf{r} est définie par l'élément de flux énergétique, d^2P_λ , traversant un élément de surface, $d\Gamma$, dans une direction donnée, \mathbf{u} , dans un angle solide élémentaire $d\Omega$:

$$L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{d^2P_\lambda}{d\Omega d\Gamma \cos \theta} \quad (\text{I-31})$$

♦ **Irradiance Sphérique (spherical irradiance or radiant fluence rate) E (W m⁻²)**

L'irradiance est obtenue par intégration de la luminance sur tout l'angle solide (4π stéradians). Sur un élément de surface, il s'agit donc des flux énergétiques traversant l'élément par unité de surface normale.

$$E_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{\Omega=4\pi} L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) d\Omega \quad (\text{I-32})$$

Remarque : Dans la littérature, en particulier dans la communauté du génie chimique, l'irradiance est souvent notée G_λ . Néanmoins, d'après les recommandations de l'IUPAC (Braslavsky et al., 2011), l'irradiance est notée $E_{\lambda,o}$ où l'indice « o » signifie « overall » afin de rappeler que l'intégrale de la luminance est effectuée dans toutes les directions. Pour alléger la notation, nous omettrons l'indice « o » dans ce manuscrit.

♦ **La densité de flux d'énergie radiante (radiant flux density) F_λ ($W m^{-2}$)**

Sur un élément de surface d'orientation, \mathbf{n} , il s'agit du flux énergétique net traversant cette surface divisé par l'aire de cette surface.

$$F_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{\Omega=4\pi} L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \cos \theta \, d\Omega \quad (\text{I-33})$$

où θ est l'angle formé entre la direction \mathbf{u} du faisceau lumineux et l'orientation \mathbf{n} de la surface (Figure I-10). La dépendance de la densité de flux avec l'angle θ , c'est-à-dire la dépendance avec la direction de la surface, montre que la densité de flux est de nature vectorielle. La densité de flux d'énergie radiante, telle qu'écrite dans l'équation (I-33), est en fait la projection du vecteur \mathbf{F}_λ sur la surface ($d\Gamma \cdot \mathbf{n}$).

$$\mathbf{F}_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{\Omega=4\pi} L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \mathbf{u} \, d\Omega \quad (\text{I-34})$$

I.2.2 Equation de transfert radiatif (ETR)

Considérons les variations infinitésimales temporelles le long de la coordonnée curviligne s d'un rayonnement de direction \mathbf{u} , dans l'angle solide $d\Omega$.

$$dL_\lambda = \frac{\partial L_\lambda}{\partial s} ds + \frac{\partial L_\lambda}{\partial t} dt \quad (\text{I-35})$$

En considérant que le rayonnement se déplace à la célérité c , il vient l'expression suivante :

$$\frac{DL_\lambda}{Ds} = \frac{\partial L_\lambda}{\partial s} + \frac{1}{c} \frac{\partial L_\lambda}{\partial t} \quad (\text{I-36})$$

La variation temporelle de la luminance est, dans la majorité des applications du génie photochimique, négligeable face à la célérité du rayonnement. En conséquence, seule la variation spatiale sera prise en compte pour la suite.

$$\frac{DL_\lambda}{Ds} = \frac{\partial L_\lambda}{\partial s} \quad (\text{I-37})$$

Les différents phénomènes d'amplification et d'atténuation de la luminance vont maintenant être décrits.

I.2.2.1. A Phénomènes d'absorption et d'émission

Une partie de la luminance peut être absorbée par les différentes particules ou espèce chimiques présentes sur le long du trajet :

$$dL_\lambda = -\alpha_\lambda L_\lambda(s, \mathbf{u}) ds \quad (\text{I-38})$$

avec α_λ , coefficient d'absorption linéique népérien (m^{-1}). Ce coefficient dépend linéairement de la concentration C (mol m^{-3}) des espèces absorbantes et s'écrit aussi :

$$\alpha_\lambda = \kappa_\lambda C \quad (\text{I-39})$$

où κ_λ est le coefficient d'absorption molaire népérien ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$) et C est la concentration de l'espèce absorbante. Généralement, pour une longueur d'onde donnée, κ_λ est une constante qui ne dépend que de la nature du solvant (effet bathochrome et hypsochrome) et dans une moindre mesure de la température.

S'il y a plusieurs espèces absorbantes, on a additivité des coefficients d'absorption linéiques népériens de chaque espèce, de sorte que le coefficient d'absorption linéique népérien total s'écrit :

$$\alpha_\lambda = \sum_i \alpha_{\lambda,i} = \sum_i \kappa_{\lambda,i} C \quad (\text{I-40})$$

Remarque : Notons que les photochimistes utilisent préférentiellement le coefficient d'absorption molaire décadique ε_λ . Il est relié au coefficient d'absorption molaire népérien selon:

$$\kappa_\lambda = \ln 10 \varepsilon_\lambda \approx 2.3 \varepsilon_\lambda \quad (\text{I-41})$$

La luminance peut être renforcée par des phénomènes d'émission propre dans le milieu :

$$dL_\lambda = \alpha_\lambda \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_\lambda^0(T) d\lambda \right) ds \quad (\text{I-42})$$

où $L^0(T)$ est la luminance du corps noir donnée par la loi de Planck, en $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-1}$:

$$L_\lambda^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{I-43})$$

L'intégrale dans l'équation (I-42) est due au fait que nous n'avons pas défini des grandeurs spectrales. En réalité, un rayonnement monochromatique n'existe pas et on assimile un rayonnement polychromatique comme étant monochromatique si la bande spectrale est réduite, par exemple $\lambda = 365 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Dans cet exemple, on pourrait considérer que l'émission à la longueur d'onde de $\lambda = 365 \text{ nm}$ est donc l'intégration de la luminance du corps noir entre $\lambda = 355$ et $\lambda = 375 \text{ nm}$.

Par ailleurs, les molécules absorbent généralement sur un domaine spectral relativement important, plusieurs centaines de nanomètres. Cela signifie que les radiations émises par le corps noir, dans d'autres longueurs d'onde que celle de la source lumineuse, peuvent être absorbées par les molécules. Cependant, dans la gamme de

température utilisée en photochimie ($273 \leq T(K) \leq 400$), les énergies de ces radiations sont très faibles et nous pouvons donc les négliger. Dans la suite, nous ne tiendrons pas compte de l'émission du corps noir. Cette approximation n'est en revanche plus vraie dans le cas des fours industriels par exemple, où les températures sont très élevées.

Enfin, notons que le gain de luminance ainsi décrit (équation (I-42)) n'est valable que dans la situation où l'équilibre thermodynamique local est atteint.

I.2.2.1.B Phénomènes de diffusion

Une partie du faisceau lumineux peut être déviée dans une autre direction suite à un phénomène de diffusion. De façon similaire au phénomène d'absorption, la diminution de la luminance s'écrit :

$$dL_\lambda = -\sigma_\lambda L_\lambda(s, \mathbf{u}) ds \quad (\text{I-44})$$

avec σ_λ , coefficient de diffusion linéique népérien (m^{-1}).

A l'inverse, la luminance peut être renforcée dans une direction donnée \mathbf{u} . En effet, d'autres rayonnements de direction \mathbf{u}' peuvent, à leur tour, être diffusés dans la direction \mathbf{u} . Le gain pour chacune des directions est alors obtenu en tenant compte de la fonction de phase B_λ . Cette fonction doit être construite de façon à ce que la probabilité qu'un rayonnement provenant de la direction \mathbf{u}' soit diffusé dans la direction \mathbf{u} s'exprime comme :

$$\frac{1}{4\pi} B_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u}) d\Omega' \quad (\text{I-45})$$

Ainsi, le gain élémentaire provenant de la direction \mathbf{u}' s'exprime comme suit :

$$dL_{\lambda, \mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}} = \frac{1}{4\pi} \sigma_\lambda B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) ds d\Omega' \quad (\text{I-46})$$

Le gain total est ensuite obtenu par intégration sur tout l'angle solide :

$$dL_\lambda = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \sigma_\lambda B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) L_\lambda(s, \mathbf{u}') ds d\Omega' \quad (\text{I-47})$$

Remarquons que le facteur $\frac{1}{4\pi}$ provient de la propriété de normalisation de la fonction de phase : la somme des probabilités sur toutes les directions doit être égale à 1.

I.2.2.1.C Équation bilan de transfert radiatif

Finalement, la variation spatiale de la luminance s'obtient en sommant toutes les contributions détaillées précédemment :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = -(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(s, \mathbf{u}) + \alpha_\lambda \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_\lambda^0(T) d\lambda \right) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) L_\lambda(s, \mathbf{u}') d\Omega' \quad (\text{I-48})$$

En coordonnées cartésiennes, le vecteur direction \mathbf{u} s'écrit aussi à l'aide des cosinus directeurs formés entre le vecteur \mathbf{u} et les vecteurs unitaires correspondants aux axes \mathbf{x} , \mathbf{y} et \mathbf{z} (Figure I-10) :

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \mathbf{u} \cdot \mathbf{x} \\ \mathbf{u} \cdot \mathbf{y} \\ \mathbf{u} \cdot \mathbf{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu \\ \eta \\ \xi \end{pmatrix} \quad (\text{I-49})$$

On relie alors la coordonnée curviligne s aux coordonnées x, y, z comme suit :

$$\begin{cases} x = x_0 + \mu s \\ y = y_0 + \eta s \\ z = z_0 + \xi s \end{cases} \quad (\text{I-50})$$

où x_0, y_0 et z_0 sont les coordonnées correspondantes à $s = 0$.

La variation infinitésimale ds est donc reliée aux variations infinitésimales dx, dy et dz par :

$$\begin{cases} dx = \mu ds \\ dy = \eta ds \\ dz = \xi ds \end{cases} \quad (\text{I-51})$$

Finalement, la variation de la luminance dL_λ pour une variation ds est aussi la somme de chaque variation de la luminance selon x, y, z pour une variation élémentaire respectivement de $\frac{dx}{\mu}, \frac{dy}{\eta}$ et $\frac{dz}{\xi}$:

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = \left(\mu \frac{dL_\lambda}{dx} + \eta \frac{dL_\lambda}{dy} + \xi \frac{dL_\lambda}{dz} \right) \quad (\text{I-52})$$

ce qui s'écrit encore avec l'opérateur gradient :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = \mathbf{u} \cdot \nabla L_\lambda \quad (\text{I-53})$$

Notons que cette écriture n'est valable qu'en coordonnées cartésiennes car \mathbf{u} est constant le long de la coordonnée curviligne du fait que le repère soit fixe. Ceci n'est plus le cas avec un repère mobile, comme c'est le cas en coordonnées cylindriques et sphériques. Aussi, quand \mathbf{u} est un vecteur constant, on peut généraliser l'équation (I-53) en :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = \nabla \cdot (\mathbf{u}L_\lambda) \quad (\text{I-54})$$

où $\nabla \cdot$ correspond à l'opérateur divergence.

Il est intéressant d'introduire les notations suivantes :

- **Le coefficient d'extinction β_λ** qui est la somme des coefficients d'absorption et de diffusion linéiques :

$$\beta_\lambda = (\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) \quad (\text{I-55})$$

- **L'albédo ω_λ** qui informe sur le caractère diffusant et absorbant du milieu et qui varie entre $0 \leq \omega_\lambda \leq 1$. En effet, si $\omega_\lambda \rightarrow 0$, le milieu est complètement absorbant et si $\omega_\lambda \rightarrow 1$, le milieu est complètement diffusant. Notons que le terme albédo est aussi utilisé pour caractériser des surfaces. Par exemple, la neige est une surface avec un albédo élevé car elle est très réfléchissante (la lumière diffuse à la surface). Un sol sombre a un albédo faible car la lumière n'est pas réfléchie mais absorbée. L'albédo se définit comme :

$$\omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda} \quad (\text{I-56})$$

- **L'épaisseur optique** qui est un nombre sans dimension relatif à l'atténuation de la lumière le long de sa pénétration :

$$\tau_\lambda(s, s_0) = \int_{s_0}^s \beta_\lambda ds' \quad (\text{I-57})$$

Remarque : Dans le cas où le milieu est seulement absorbant et que le coefficient d'absorption α_λ ne dépend pas de la position spatiale (milieu homogène), alors l'épaisseur optique devient :

$$\tau_\lambda(s, s_0) = \alpha_\lambda (s - s_0) = A_e \quad (\text{I-58})$$

Elle est alors appelée absorbance et notée A_e .

En divisant l'équation (I-48) par β_λ , puis en introduisant (I-57) dans l'équation (I-48), on obtient la forme réduite suivante souvent rencontrée dans la littérature :

$$\frac{dL_\lambda}{d\tau_\lambda} + L_\lambda(\tau_\lambda, \mathbf{u}) = S_\lambda(\tau_\lambda, \mathbf{u}) \quad (\text{I-59})$$

où $S_\lambda(\tau_\lambda, \mathbf{u})$ est la fonction source :

$$S_\lambda(\tau_\lambda, \mathbf{u}) = (1 - \omega_\lambda) \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_\lambda^0(T) d\lambda \right) + \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) L_\lambda(\tau_\lambda, \mathbf{u}') d\Omega' \quad (\text{I-60})$$

I.2.2.1. Solution formelle de l'équation de transfert radiatif

L'équation (I-59) est une équation différentielle du premier ordre qui s'intègre en :

$$L_\lambda(\tau_\lambda) = L_\lambda(0) \exp(-\tau_\lambda) + \int_0^{\tau_\lambda} S_\lambda(\tau'_\lambda, \mathbf{u}) \exp(-\tau'_\lambda) d\tau'_\lambda \quad (\text{I-61})$$

Remarque : D'après l'équation (I-61), la luminance décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu absorbant. Cette particularité joue un rôle important dans les applications du génie chimique car cela signifie qu'il y aura une hétérogénéité de la distribution de la lumière dans le milieu étudié dont il faudra alors tenir compte.

I.2.3 Bilan d'énergie radiante

Soit une enveloppe ∂v non matérielle dans un milieu donné. Le flux total d'énergie radiante traversant l'enveloppe ∂v est obtenu par intégration sur l'enveloppe entière. A ce flux d'énergie radiante sortant correspond une puissance absorbée ou émise dans le volume de sorte que :

$$P_\lambda = \int_{\partial v} \left(\int_{\Omega=4\pi} L_\lambda \mathbf{u} d\Omega \right) \cdot d\mathbf{S} = \int_v (-e_\lambda^a + e^e) dV \quad (\text{I-62})$$

où :

$$\begin{cases} e_\lambda^a = \alpha_\lambda \int_{\Omega=4\pi} L_\lambda d\Omega = \alpha_\lambda E_\lambda \\ e_\lambda^e = \alpha_\lambda \int_{\Omega=4\pi} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_\lambda^0 d\lambda d\Omega \end{cases} \quad (\text{I-63})$$

où e^a et e^e (W m^{-3}) représentent la vitesse volumétrique locale d'absorption d'énergie radiante (VFLAER ou LVREA en anglais) et la vitesse volumétrique locale d'émission d'énergie radiante (VLEER) respectivement. Pour les applications photochimiques concernées dans ce travail, la VLEER peut être négligée car la contribution aux rayonnements utiles à la photochimie (UV-Vis) par émission est très faible (voir phénomène d'émission ci-dessus). En revanche, la VFLAER joue un rôle important en photochimie, cette grandeur est à la base du calcul des cinétiques de réactions photochimiques comme nous l'avons vu précédemment.

En utilisant le théorème d'Ostrogradski, l'équation (I-62) se met, en omettant le terme d'émission, sous la forme suivante :

$$\nabla \left(\int_{\Omega=4\pi} L_\lambda \mathbf{u} d\Omega \right) = -e^a = -\alpha_\lambda E_\lambda \quad (\text{I-64})$$

On reconnaît alors la définition du vecteur densité de flux d'énergie radiante \mathbf{F} donné dans l'équation (I-34), ce qui permet d'écrire :

$$\nabla(\mathbf{F}_\lambda) = -\alpha_\lambda E_\lambda \quad (\text{I-65})$$

L'équation (I-65) est la relation qui sera utilisée dans ce travail. En particulier, on introduira une condition aux limites de densité de flux d'énergie radiante F_0 .

I.2.4 Grandeurs radiométriques / photoniques

Les grandeurs décrites ci-dessus sont des grandeurs dites radiométriques, dans le sens où elles sont exprimées en watt. En photochimie, il est commode d'exprimer ces grandeurs en termes de quantités de photons, plus adaptées aux unités de la chimie (la mole). Pour cela, il suffit de prendre en compte l'énergie d'un photon via l'équation (I-1) et de déterminer la quantité de photons (einstein) équivalente. On a la relation générale suivante :

$$G^e \text{ (watt)} = \frac{1}{N_A} \frac{\lambda}{hc} G^e = G^p \text{ (einstein s}^{-1}\text{)} \quad (\text{I-66})$$

Où G^e est une grandeur radiométrique arbitraire exprimée en watt.

Dans toute la suite de ce travail, les grandeurs listées ci-dessus seront considérées en termes de photons. La VVLAER sera ainsi exprimée en moles de photons absorbées localement par unité de volume et par unité de temps ; on parlera alors de vitesse volumétrique locale d'absorption de photons (VVLAP). On préférera pour la suite utiliser le terme équivalent en anglais qui est souvent rencontré dans les articles traitant des photoréacteurs, à savoir : « the Local Volumetric Rate of Photons Absorbed », LVRPA.

La procédure à suivre pour obtenir la LVRPA (e_λ^a) consiste donc à calculer dans un premier temps le champ d'irradiance E_λ grâce à la résolution de l'ETR dont différentes méthodes sont proposées dans la partie suivante, puis à multiplier l'irradiance par le coefficient d'extinction α_λ de l'espèce absorbante :

$$e_\lambda^a = -\alpha_\lambda E_\lambda \quad (\text{I-67})$$

I.2.5 Méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR)

Comme indiqué précédemment, la LVRPA joue un rôle important. D'après l'équation (I-63), cela revient à obtenir le champ de luminance dans toutes les directions angulaires et donc à résoudre l'ETR. La nature intégral-différentielle et la dépendance de la luminance vis-à-vis des coordonnées spatiales mais aussi angulaires en font une équation complexe dont la résolution a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Dans la littérature, de nombreuses méthodes de résolutions sont décrites (Cornet and Dussap, 2009; Fiveland, 1984; Peraiah, 2001) avec chacune leurs avantages et inconvénients. Néanmoins, parmi elles, deux méthodes sont souvent employées : d'une part la méthode de Monte Carlo qui se base sur le comportement probabiliste des photons qui traversent le milieu, et d'autre part la méthode des flux qui consiste à diviser l'espace angulaire en un certain nombre de directions et à faire des hypothèses sur la luminance. L'objectif de cette partie n'est pas de décrire toutes les méthodes disponibles mais il nous semble intéressant de passer en revue la méthode de Monte Carlo en raison de sa popularité ainsi que deux méthodes des flux : la méthode des ordonnées discrètes et la méthode des deux flux introduite par Schuster (1905). Pour cette dernière, nous présenterons quelques solutions analytiques pour des hypothèses simplificatrices que nous détaillerons.

I.2.5.1 Méthode de Monte Carlo

Elle fut la première fois implémentée dans le cadre des transferts radiatifs par Howell and Perlmutter (1964). La méthode de Monte Carlo (MC) consiste à simuler un très grand nombre de trajectoires de photons (Valades-Pelayo *et al.*, 2014) qui vont permettre de déterminer l'histoire d'un photon. Au départ, la position du photon et sa direction sont déterminées aléatoirement en tenant compte de la géométrie (position de la lampe). Puis, celui-ci parcourt une certaine distance qui est déterminée en fonction de sa probabilité d'être absorbée ou bien diffusée, c'est-à-dire qui dépend du coefficient d'extinction β_λ . Une fois cette distance parcourue, le photon est soit absorbé et, dans ce cas, on relance un photon, soit il est diffusé dans une certaine direction. La probabilité de ces deux événements est basée sur la comparaison des coefficients linéiques d'absorption α_λ et de diffusion σ_λ . Lorsque celui-ci est diffusé, on détermine alors une nouvelle direction dont la probabilité va dépendre de la fonction de phase $B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u})$. A nouveau, celui-ci va parcourir une certaine distance avant d'être absorbé ou diffusé. La fin de vie d'un photon s'arrête lorsqu'il est absorbé ou lorsque celui-ci est transmis au-delà des parois de l'enceinte. Notons qu'au niveau des parois, le photon peut être soit réfléchi de façon spéculaire et diffuse, soit transmis. La probabilité d'occurrence de ces événements est calculée en fonction de la propriété des matériaux. Enfin, pour chaque photon tiré aléatoirement, lorsque celui-ci est absorbé, sa position spatiale est enregistrée. Après avoir découpé le domaine en plusieurs sous-domaines, le nombre de photons absorbés

dans chacun d'eux est calculé, ce qui donne accès, compte tenu de la puissance de la lampe, à la vitesse d'absorption volumétrique de photon.

Dans la pratique, la méthode MC est simple à mettre en œuvre, en particulier pour les géométries complexes. Elle a aussi l'avantage d'être très précise car aucune approximation n'est effectuée sur le champ de radiation et celui-ci dépend seulement des propriétés du milieu. Néanmoins, la précision dépend du nombre de photons lancés et, de ce fait, requiert des temps de calculs relativement importants. De plus, la précision dépend aussi de la qualité du caractère aléatoire des nombres générés. Or, même avec des générateurs de nombre performants, il existe une légère dispersion de la solution autour de sa valeur moyenne.

I.2.5.2 Méthode des flux

La méthode des flux repose sur l'utilisation d'hypothèses simplificatrices concernant la variation angulaire de la luminance en un point donné. Un ensemble d'équations aux dérivées partielles est alors obtenu pour décrire le champ de luminance. Il existe différentes méthodes selon les hypothèses formulées :

- l'une des méthodes les plus connues est sans conteste la **méthode des ordonnées discrètes** dont nous donnerons un aperçu ;
- l'autre méthode souvent employée en génie chimique est la **méthode des deux flux**, initialement proposée par Schuster-Schwarzschild. Cette dernière a l'avantage de donner des solutions analytiques sous certaines hypothèses et de permettre ainsi aux ingénieurs un calcul aisé des grandeurs utiles aux applications du génie des procédés. En outre, nous utiliserons cette solution simple pour évoquer les différentes propriétés de la lumière.

I.2.5.2.A Méthode des ordonnées discrètes (MOD)

La méthode des ordonnées discrètes consiste à discrétiser l'espace angulaire en un nombre fini N_d de directions \mathbf{u}_i suivant lesquelles l'ETR est résolue. La forme initiale de l'ETR est remplacée par un système d'équations aux dérivées partielles et les intégrales sont déterminées par des quadratures numériques (Fiveland, 1984). Ainsi, les intégrales présentes dans le terme de diffusion de l'ETR se résument à une sommation pondérée sur les N_d directions discrètes :

$$\frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) L_\lambda(s, \mathbf{u}') d\Omega' = \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j B_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_i) L_\lambda(s, \mathbf{u}_j) \quad (\text{I-68})$$

Finalement, l'équation (I-48) s'écrit sous la forme d'un système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{u}_1 \cdot \nabla L_\lambda = -(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(s, \mathbf{u}_1) + \alpha_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j B_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_1) L_\lambda(s, \mathbf{u}_j) \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{N_d} \cdot \nabla L_\lambda = -(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(s, \mathbf{u}_{N_d}) + \alpha_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j B_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_{N_d}) L_\lambda(s, \mathbf{u}_{N_d}) \end{array} \right. \quad (\text{I-69})$$

où les coefficients w_j sont les poids de la quadrature correspondants aux directions \mathbf{u}_j . Il existe plusieurs types de quadrature. Le but n'est pas ici de détailler toutes les quadratures et nous utiliserons la quadrature S_N et la quadrature Fiveland F_N qui sont les plus utilisées. Les coefficients associés à cette quadrature sont donnés dans l'annexe A.

Le système d'équations (I-69) nécessite des conditions sur les frontières qui spécifient la luminance quittant les frontières du domaine pour chaque direction \mathbf{u}_i . En considérant une surface diffuse, c'est-à-dire qui réfléchit le rayonnement incident dans toutes les directions, la luminance quittant la frontière au point P_0 dans la direction \mathbf{u}_i , telle que $(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}_{P_0} > 0)$ où \mathbf{n}_{P_0} est le vecteur normal de la surface au point P_0 dirigé vers le milieu, s'exprime :

$$L_\lambda(s, \mathbf{u}_i) = L_\lambda^{Wall}(s, \mathbf{u}_i) + \varepsilon_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{1 - \varepsilon_\lambda - t_\lambda}{\pi} \sum_{\substack{j=1 \\ (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}_{P_0} < 0)}}^{N_d/2} w_j L_\lambda(s, \mathbf{u}_j) |\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{n}_{P_0}| \quad (\text{I-70})$$

où ε_λ et t_λ sont respectivement les coefficients d'émissivité et de transmissivité de la paroi. Le terme $1 - \varepsilon_\lambda - t_\lambda$ représente alors le coefficient de réflectivité r_λ . Ces trois coefficients sont reliés par l'équation suivante :

$$1 = \varepsilon_\lambda + r_\lambda + t_\lambda \quad (\text{I-71})$$

Finalement, la résolution du système d'équations (I-69) est effectuée numériquement. Initialement, la méthode de résolution a été développée sur des maillages structurés (cette méthode est décrite dans l'annexe A). Néanmoins, pour des problèmes couplés avec d'autres phénomènes physiques, la solution de l'ETR requiert d'être obtenue sur le même maillage que ceux utilisés pour résoudre les équations de conservation. Généralement, les maillages utilisés en hydrodynamique sont non structurés afin de s'adapter aux géométries complexes. La résolution de l'ETR sur de tels maillages est plus complexe car les luminances sur les faces enveloppant les volumes de contrôle élémentaire ne s'expriment plus linéairement en fonction des luminances au centre des volumes (cf. Annexe A). Pour cette raison, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour étendre la MOD à ce type de maillage (Sakami *et al.*, 1996). Cependant, celle-ci nécessite

la mise en œuvre de pré-calculs lourds qui ne permet pas de l'envisager dans notre étude où les phénomènes sont couplés.

La méthode des ordonnées discrètes souffre de deux inconvénients qui sont :

- la fausse diffusion du fait de l'approximation spatiale des luminances. Ce défaut peut être amélioré en diminuant le paramètre de maille, c'est-à-dire en utilisant des maillages très fins. Les temps de calculs augmentent alors en conséquence ;
- l'effet de rayon qui est propre à l'équation de transfert radiatif et qui entraîne des oscillations sur le calcul de l'irradiance. Ce phénomène est lié à la discrétisation de l'espace angulaire et il est indépendant de la discrétisation spatiale. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le milieu est optiquement mince. Ce défaut peut être amélioré en augmentant le nombre de discrétisations angulaires ce qui impacte significativement les temps de calculs.

Dans ce travail, nous utiliserons un maillage structuré, ce qui rend plus aisé la mise en œuvre de la résolution.

I.2.5.2. Méthode des deux flux

Dans ce modèle, l'espace angulaire est divisé en deux hémisphères positive (+) et négative (−) (Figure I-11) où la luminance est supposée constante mais différente dans chacune des hémisphères. Initialement, cette méthode a été développée par Schuster (1905) avec les hypothèses suivantes :

- géométrie 1D rectangulaire ;
- fonction de phase isotrope ;
- luminance indépendante de l'angle incident.

Cornet *et al.* (2010) ont proposé une extension de cette méthode aux géométries cylindriques et sphériques en une dimension toujours, mais en tenant compte d'une fonction de phase anisotrope et de la dépendance angulaire du rayon incident. La luminance, à la position c_1 , ($c_1 = y$ si système cartésien $c_1 = r$ si système cylindrique) s'écrit :

$$L_{\lambda}(c_1, l) = \begin{cases} L_{\lambda}^{+}(c_1)|l^n|, & -1 < l < 0 \\ L_{\lambda}^{-}(c_1)|l^n|, & 0 < l < 1 \end{cases} \quad \text{avec } l = \cos \theta \quad (\text{I-72})$$

où n correspond au degré de collimation et l correspond au cosinus de l'angle formé entre l'axe \mathbf{c}_1 et la direction \mathbf{u} (cf. Figure I-11). Pour $n \rightarrow 0$, on a une luminance indépendante de θ (luminance isotrope) ce qui correspond au cas diffus. A l'inverse, pour $n \rightarrow \infty$ la luminance tendra vers 0 dans toutes les directions excepté pour le cas où $\theta = 0$. Cette

formulation est intéressante car elle permet d'introduire des niveaux intermédiaires entre le cas diffus et le cas collimaté.

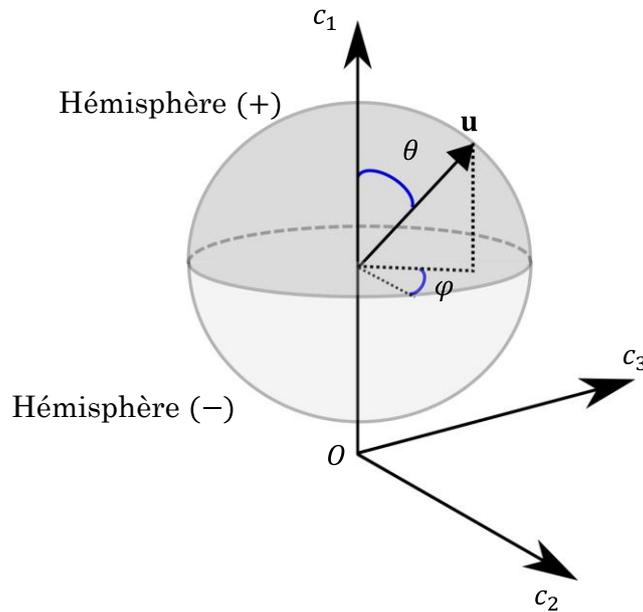


Figure I-11 : Schéma représentant les annotations utilisées pour la méthode à deux flux

Moyennant un choix de repérage judicieux de la luminance dans chaque système de coordonnées (cf. Annexe A), et en introduisant la définition de la luminance dans l'équation de transfert radiatif, on montre que l'équation de transfert radiatif, pour les hypothèses suivantes :

- une seule direction spatiale est privilégiée c_1 ;
- la luminance sera considérée symétrique autour de l'axe c_1 , de sorte qu'elle ne dépend que du zenith θ (cf. Figure I-11) ;

se décompose sous la forme de deux équations (cf. Annexe A pour la démonstration) :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Lambda \beta_\lambda} \frac{dL_\lambda^+}{ds} = -(1 - \omega_\lambda f_\lambda) L_\lambda^+ + \omega_\lambda b_\lambda L_\lambda^- \\ \frac{1}{\Lambda \beta_\lambda} \frac{dL_\lambda^-}{ds} = +(1 - \omega_\lambda f_\lambda) L_\lambda^- - \omega_\lambda b_\lambda L_\lambda^+ \end{cases} \quad (\text{I-73})$$

où f_λ et b_λ correspondent, respectivement, aux fractions ante et rétro-diffusées (i.e. la part de la luminance diffusée en avant et en arrière). De par la propriété de normalisation de la fonction de phase, on a :

$$f_\lambda + b_\lambda = 1 \quad (\text{I-74})$$

La résolution de l'équation (I-73) n'est pas suffisante et pour obtenir une solution correcte des luminances L_λ^+ et L_λ^- , il faut tenir compte du bilan d'énergie radiante, donné dans l'équation (I-65). En tenant compte des hypothèses formulées sur la luminance (équation (I-72)), la densité de flux d'énergie radiante et l'irradiance sphérique, s'écrivent :

$$\begin{cases} F_\lambda = \frac{2\pi}{n+2} (L_\lambda^+ - L_\lambda^-) \\ E_\lambda = \frac{2\pi}{n+1} (L_\lambda^+ + L_\lambda^-) \end{cases} \quad (\text{I-75})$$

En introduisant ces définitions dans l'équation bilan d'énergie radiante et en tenant compte des hypothèses de la méthode à deux flux, ainsi que du système de repérage (cf. Annexe A), celle-ci s'écrit :

$$\frac{d(L_\lambda^+ - L_\lambda^-)}{ds} + \frac{m}{s} (L_\lambda^+ - L_\lambda^-) = -\Lambda \beta_\lambda (1 - \omega_\lambda) (L_\lambda^+ + L_\lambda^-) \quad (\text{I-76})$$

où m est un paramètre qui prend la valeur $m = 0$ pour un système de coordonnées cartésiennes, $m = 1$ pour un système de coordonnées cylindriques et $m = 2$ pour un système de coordonnées sphériques. Le paramètre Λ représente le facteur de collimation défini comme :

$$\Lambda = \frac{n+2}{n+1} \quad (\text{I-77})$$

Si $\Lambda = 1$, le champ est considéré comme collimaté ($n \rightarrow \infty$) et si $\Lambda = 2$, le champ est considéré comme diffus ($n \rightarrow 0$).

Pour $m = 0$, on remarquera qu'en soustrayant les deux équations de (I-73), on retrouve alors le bilan d'énergie radiante de l'équation (I-76). Pour cette raison, il est correct de calculer les luminances L_λ^+ et L_λ^- à partir de l'équation (I-73), puis de les introduire alors dans l'équation (I-65). Pour cette raison, on peut aussi exprimer le système d'équations (I-73) directement avec les irradiances E_λ^+ et E_λ^- selon :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Lambda \beta_\lambda} \frac{dE_\lambda^+}{dy} = -(1 - \omega_\lambda f_\lambda) E_\lambda^+ + \omega_\lambda b_\lambda E_\lambda^- \\ \frac{1}{\Lambda \beta_\lambda} \frac{dE_\lambda^-}{dy} = +(1 - \omega_\lambda f_\lambda) E_\lambda^- - \omega_\lambda b_\lambda E_\lambda^+ \end{cases} \quad (\text{I-78})$$

où y est la direction spatiale en coordonnées cartésiennes le long de laquelle l'ETR est résolue.

De cette façon, la résolution du système d'équations (I-78) permet directement le calcul de la LVRPA (équation (I-67)) avec :

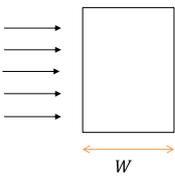
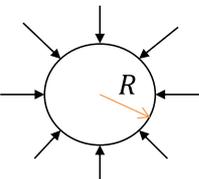
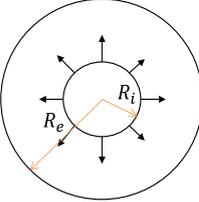
$$E = E_{\lambda}^{+} + E_{\lambda}^{-} \quad \text{(I-79)}$$

En outre, l'équation I-76 peut être résolue numériquement si toutefois les coefficients ω_{λ} , f_{λ} et b_{λ} sont fonctions de la position x . En particulier, le système d'équations (I-78) sera utilisé dans la mise en place de la modélisation en microphotoréacteur présenté dans le chapitre III.

Pour $m \neq 0$, il faudra avoir recours à l'équation de bilan d'énergie radiante (I-76). La démarche est détaillée dans l'annexe A. Dans tous les cas, on obtient une expression pour les luminances si les coefficients ω_{λ} , f_{λ} et b_{λ} sont constants. Selon les conditions aux limites du champ d'irradiance, on obtient différentes expressions qui sont regroupées dans le Tableau I-10. On considère trois types de géométries :

- une cuve rectangulaire éclairée sur une face ou deux faces. On introduit le paramètre ν qui vaut $\nu = 1$ si les deux faces sont éclairées ou $\nu = 0$ si une face est éclairée ;
- une cuve cylindrique éclairée radialement sur la surface externe. La solution analytique fait intervenir les fonctions de Bessel modifiées de première espèce I_0 et I_1 qui ne sont pas forcément simple à manipuler. Aussi, on introduit alors une solution approchée qui est valable pour des milieux relativement absorbants (cf. Annexe A) ;
- une cuve annulaire éclairée radialement de l'intérieur vers l'extérieur. De même, la solution fait intervenir les équations de Bessel modifiées de deuxième espèce K_0 et K_1 . On introduit alors une solution approchée qui reste valable même pour des absorbances peu élevées (cf. Annexe A).

Tableau I-10 : Equations des irradiances pour différentes géométries dans le cas de la méthode à deux flux

Géométrie		Profil d'irradiance	
Cuve rectangulaire		Milieu diffusant	
			$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{(1 + k_\lambda)(e^{-\bar{\beta}_\lambda(y-W)} + ve^{\bar{\beta}_\lambda y}) - (1 - k_\lambda)(e^{-\bar{\beta}_\lambda(W-y)} + ve^{-\bar{\beta}_\lambda y})}{(1 + k_\lambda)^2 e^{\bar{\beta}_\lambda W} - (1 - k_\lambda)^2 e^{-\bar{\beta}_\lambda W}} \quad (\text{I-80})$
		Milieu absorbant	
			$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = (e^{-\Lambda\alpha_\lambda y} + ve^{-\Lambda\alpha_\lambda(y-W)}) \quad (\text{I-81})$
Cuve cylindrique		Milieu diffusant	
		Solution exacte :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{I_0(\bar{\beta}_\lambda r)}{(I_0(\bar{\beta}_\lambda R) + k_\lambda I_1(\bar{\beta}_\lambda R))} \quad (\text{I-82})$
		Solution approchée :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} \approx \frac{2}{1 + k_\lambda} \frac{R}{r} e^{\bar{\beta}_\lambda(r-R)} \quad (\text{I-83})$
		Milieu absorbant	
		Solution exacte :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{I_0(\Lambda\alpha_\lambda r)}{(I_0(\Lambda\alpha_\lambda R) + I_1(\Lambda\alpha_\lambda R))} \quad (\text{I-84})$
		Solution approchée :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} \approx \frac{R_i}{r} e^{\Lambda\alpha_\lambda(r-R)} \quad (\text{I-85})$
Cuve annulaire		Milieu diffusant	
		Solution exacte :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{K_0(\bar{\beta}_\lambda r)}{(K_0(\bar{\beta}_\lambda R_i) + k_\lambda K_1(\bar{\beta}_\lambda R_i))} \quad (\text{I-86})$
		Solution approchée :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} \approx \frac{2}{1 + k_\lambda} \frac{R_i}{r} e^{-\bar{\beta}_\lambda(r-R_i)} \quad (\text{I-87})$
		Milieu absorbant	
		Solution exacte :	$\frac{E_\lambda}{F_0^+} = 2 \frac{K_0(\bar{\beta}_\lambda r)}{(K_0(\bar{\beta}_\lambda R_i) + K_1(\bar{\beta}_\lambda R_i))} \quad (\text{I-88})$
		Solution approchée :	$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0^+} \approx \frac{R_i}{r} e^{-\bar{\beta}_\lambda(r-R_i)} \quad (\text{I-89})$
Pour un milieu diffusant :		Pour un milieu absorbant :	
$\bar{\beta}_\lambda = \beta_\lambda \Lambda \sqrt{(1 - \omega_\lambda)(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))}$ et $k_\lambda = \sqrt{\frac{(1 - \omega_\lambda)}{(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))}}$		$\bar{\beta}_\lambda = \Lambda\beta_\lambda = \Lambda\alpha_\lambda$ et $k_\lambda = 1$	

Sur la Figure I-12, le profil d'irradiance est représenté le long du trajet optique (équation (I-80)) pour un réacteur rectangulaire irradié sur une seule face et ce pour différentes valeurs de l'albédo ω_λ . On remarque que le profil est significativement différent selon que le milieu est diffusant ($\omega_\lambda > 0$) ou non ($\omega_\lambda = 0$). Pour cette raison, avant de continuer l'étude des transferts radiatifs, il convient de caractériser le milieu afin d'avoir une idée des phénomènes rencontrés dans le milieu, et de mettre en place une modélisation adaptée de ces phénomènes.

Remarque : Il est intéressant de remarquer que le profil d'irradiance, indépendamment que le milieu soit diffusant ou non, suit une atténuation exponentielle même lorsque le coefficient d'absorption (i.e. la concentration en espèces absorbantes est uniforme dans le milieu). Cela signifie que la LVRPA et donc la vitesse d'une réaction photochimique sera hétérogène dans le milieu, même si la concentration est uniforme. C'est une caractéristique propre aux réactions photochimiques, sur laquelle nous reviendrons plus longuement par la suite.

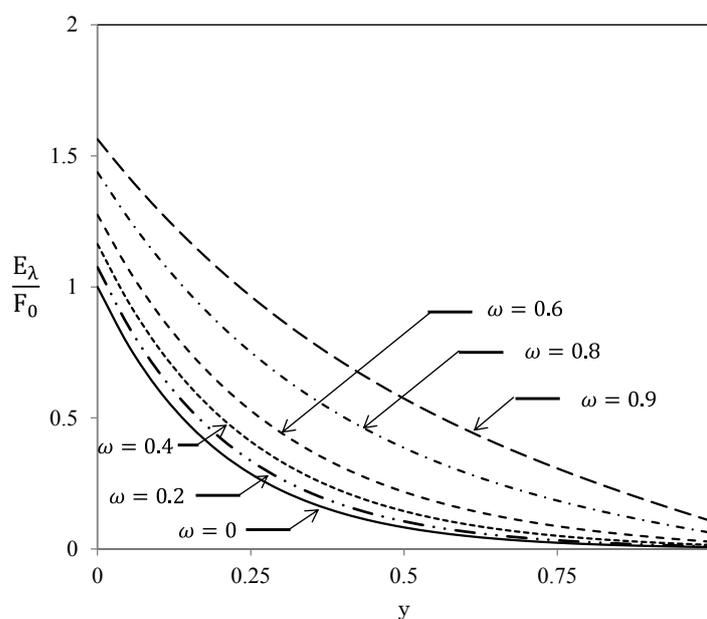


Figure I-12 : Profil d'irradiance en fonction de la distance de la profondeur optique pour différentes valeurs de l'albédo et pour une fraction rétro diffusée $b_\lambda = 0.7$

I.2.6 Choix de la méthode de résolution de l'ETR

I.2.6.1 Hypothèses de travail retenues dans cette étude

La détermination des propriétés radiatives du milieu est d'une importance capitale pour décrire au mieux le champ de radiation. En réaction photochimique homogène, les milieux sont en général absorbants et la diffusion de la lumière n'intervient que très peu, de sorte que $\omega_\lambda \approx 0$. La diffusion de la lumière devient importante dans les milieux hétérogènes (Cassano *et al.*, 1995) : milieu liquide / solide (par exemple en présence de TiO_2 en suspension pour la photocatalyse avec $\omega_\lambda \approx 0.86$ (Toepfer *et al.*, 2006), microalgues en suspension dans les photobioréacteurs avec $\omega_\lambda \approx 0.79$ (Takache *et al.*, 2010)), milieux gaz / liquide (bullage d'oxygène dans un liquide pour l'oxygénation) et milieux liquide / liquide (photochimie en émulsion).

Les réactions photochimiques étudiées dans ce travail de thèse sont en solution homogène : nous ne considérerons donc que l'absorption de la lumière et nous négligerons la diffusion de cette dernière.

Par ailleurs, nous considérerons que les frontières entourant le volume de fluide sont transparentes et nous ne tiendrons pas compte de la réflexion de la lumière sur les parois. Cette hypothèse est retenue :

- d'une part car les matériaux utilisés expérimentalement sont principalement transparents (verre borosilicaté et FEP) aux longueurs d'ondes utilisées ;
- d'autre part, nous travaillerons souvent avec des milieux relativement absorbants et de fait, la lumière sera en général complètement atténuée dans le réacteur.

I.2.6.2 Comparaison des méthodes dans le cas d'un milieu non diffusant

Dans le cas où le milieu est seulement absorbant, l'équation de transfert radiatif se simplifie en :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = -\alpha_\lambda L_\lambda(s, \mathbf{u}) \quad (\text{I-90})$$

Ainsi pour la méthode des ordonnées discrètes (MOD), si l'espace angulaire est discrétisé en N_d directions, on obtient le jeu d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \mathbf{u}_1 \cdot \nabla L_\lambda = -\alpha_\lambda L_\lambda(s, \mathbf{u}_1) \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{N_d} \cdot \nabla L_\lambda = -\alpha_\lambda L_\lambda(s, \mathbf{u}_{N_d}) \end{cases} \quad (\text{I-91})$$

Dans le cas d'un milieu purement absorbant, la méthode des ordonnées discrètes perd de son intérêt car elle repose sur le principe même de la discrétisation angulaire du terme intégral lié à la diffusion de la lumière dans l'ETR. Or ce terme n'existe plus lorsque le milieu est absorbant. Ainsi, le calcul de l'irradiance par la MOD revient à résoudre le système (I-91) en utilisant une méthode numérique de type volumes finis avec un schéma Step (cf. Annexe A). Puis l'irradiance E_λ est obtenue en sommant les luminances de chaque direction et en multipliant chacune par le poids w_j de la direction associée :

$$E_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{\Omega=4\pi} L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) d\Omega = \sum_{j=1}^{N_d} w_j L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}_j) \quad (\text{I-92})$$

On se propose de comparer la méthode des deux flux et de la méthode des ordonnées discrètes (MOD) dans le cas d'un milieu absorbant et homogène (i.e. la concentration des espèces absorbantes est identique en tout point du milieu). Pour cela, nous considérons une enceinte bidimensionnelle rectangulaire éclairée sur la face supérieure (Figure I-13) avec deux types de conditions :

- d'une part un rayonnement collimaté de direction \mathbf{u} perpendiculaire à la surface éclairée. La densité de flux d'énergie radiante à la paroi est égale à F_0 et la luminance à la paroi $L_{\lambda,0}$ s'exprime comme :

$$F_0 = L_{\lambda,0} \quad (\text{I-93})$$

Rigoureusement parlant, les unités de F_0 (einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et $L_{\lambda,0}$ (einstein $\text{m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$) sont différentes mais on peut directement considérer que $L_{\lambda,0}$ est en einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ étant donné qu'il n'y a qu'une seule direction ;

- d'autre part un rayonnement complètement diffus où la luminance est supposée indépendante de la direction du faisceau lumineux (source Lambertienne) (i.e. $L_\lambda(y=0, \mathbf{u}_i) = L_{\lambda,0}$). La densité de flux d'énergie radiante à la paroi est égale à F_0 et on a :

$$F_0 = 2\pi \int_{\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}_{p_0} < 0} L_{\lambda,0}(s=0, \mathbf{u}_i) |\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}| d\Omega \quad (\text{I-94})$$

Enfin, les surfaces inférieures et latérales de l'enceinte sont supposées transparentes aux rayonnements. Les caractéristiques de l'enceinte étudiée sont les suivantes :

$$\begin{cases} W = 0.1 \text{ m} \\ L = 1 \text{ m} \end{cases} \quad (\text{I-95})$$

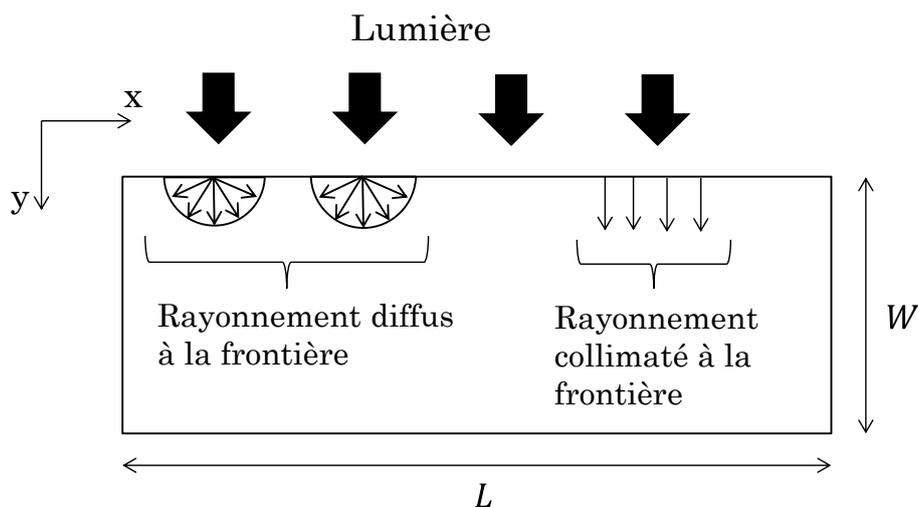


Figure I-13 : Enceinte bidimensionnelle. Deux types de condition à la frontière sont représentés sur la surface éclairée : rayonnement diffus et rayonnement collimaté

I.2.6.2.A Cas d'un rayonnement collimaté à la frontière éclairée

Si le champ de radiation est supposé collimaté sur la face éclairée du réacteur et que les rayonnements arrivent perpendiculairement à la surface éclairée pour l'ensemble du réacteur, alors il n'y a plus qu'une seule direction à considérer pour le rayonnement. Aussi, la luminance est directement obtenue en résolvant l'équation de transfert radiatif, qui se résume à une simple équation différentielle, en chaque position x du réacteur.

$$\frac{dL_{\lambda}(x, y)}{dy} = -\alpha_{\lambda}L_{\lambda}(x, y) \quad (\text{I-96})$$

La rayonnement étant collimaté, la luminance ainsi calculée est directement égale à l'irradiance E_{λ} dans ce cas.

La méthode des ordonnées discrètes n'a plus vraiment d'intérêt ici car il n'y a plus de discrétisation de l'espace angulaire. Néanmoins, en considérant une seule direction \mathbf{u} avec un poids associé de $w = 1$, on retrouve une formulation en MOD équivalent à l'équation donnée (I-96). Dans ce cas, la méthode de résolution numérique est alors de type volumes finis avec un schéma Step (cf. Annexe A).

Pour la méthode des deux flux, il suffit de prendre le cas d'une cuve rectangulaire éclairée sur une seule face pour un milieu diffusant et en prenant $\Lambda = 1$ (équation (I-81) dans le Tableau I-10. On retrouve alors la solution analytique de l'équation (I-96). Notons qu'on peut aussi utiliser directement le système d'équation (I-78) décrivant les irradiances pour chaque flux E^+ et E^- et en considérant que $\omega_{\lambda} = 0$ et $\beta_{\lambda} = \alpha_{\lambda}$ (milieu absorbant), et qu'il n'y a pas de flux E^- (cela revient à ne considérer que la première équation du système (I-78)).

Puis, on introduit la condition à la limite E_0 en $y = 0$ grâce aux expressions (I-75). On a en effet :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = 0, \\ F_0 = \frac{2\pi}{n+2} L_\lambda^+(y=0) \\ E_0 = \frac{2\pi}{n+1} L_\lambda^+(y=0) = \Lambda F_0 \end{array} \right. \quad (\text{I-97})$$

Finalement, dans le cas d'un rayonnement collimaté tel qu'il est introduit dans ce cas d'étude, la MOD ou la méthode des deux flux est équivalente.

Remarque : L'équation (I-96) est en fait une équation aux dérivées partielles selon x et y . Cette équation permet d'obtenir le profil de luminance selon la variable y pour une position x donnée. Néanmoins, il faut ensuite la résoudre sur l'ensemble des positions axiales x afin d'obtenir le champ de luminance complet sur le domaine.

I.2.6.2.B Cas d'un rayonnement diffus à la frontière éclairée

Pour la méthode à deux flux, le problème est décrit en considérant une cuve rectangulaire en milieu absorbant et avec un rayonnement diffusant $\Lambda = 2$. Le profil d'irradiance pour une position x donnée est celui décrit par l'équation (I-81).

Pour la méthode des ordonnées discrètes, les conditions sur la frontière éclairée sont introduites comme suit :

$$F_0 = L_{\lambda,0} \sum_{\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}_{P_0} < 0} w_i |\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}_{P_0}| \quad (\text{I-98})$$

On peut ainsi déterminer la valeur de la luminance en $y = 0$, $L_{\lambda,0}$, condition limite nécessaire à la résolution du système d'équation (I-91).

En guide de comparaison, nous traçons sur la Figure I-14 les profils d'irradiance $\frac{E_\lambda}{F_0}$ au niveau de la surface inférieure ($y = W$) pour différentes valeurs du coefficient d'absorption linéique népérien α_λ . La MOD avec la quadrature F_{16} peut être considérée comme la plus exacte car 544 directions sont prises en compte ce qui a pour effet d'estomper l'effet de rayons. Néanmoins, les ressources de calculs nécessaires deviennent importantes et l'utilisation de cette méthode n'est pas envisageable pour des problèmes couplés. Nous l'utilisons seulement pour établir une référence dans ce cas précis.

Sur la Figure I-14, on peut constater que le modèle à deux flux ne prend pas en compte les effets de bords et on a donc des différences significatives de l'irradiance à proximité des frontières de l'enceinte irradiée selon qu'elle est calculée par la MOD ou par la méthode des deux flux. De plus, la méthode à deux flux tend aussi à surévaluer

l'irradiance lorsque le milieu est optiquement mince (faible valeur de l'épaisseur optique τ_λ).

D'autre part, le profil d'irradiance calculé par la MOD dépend de la quadrature choisie et on voit apparaître l'effet de rayon (oscillations des valeurs de l'irradiance) lorsque le nombre de directions est trop faible, ce qui est le cas avec les quadratures S_4 et S_6 par exemple. De façon générale, il y a donc un compromis à trouver entre temps de calculs et nombre de directions.

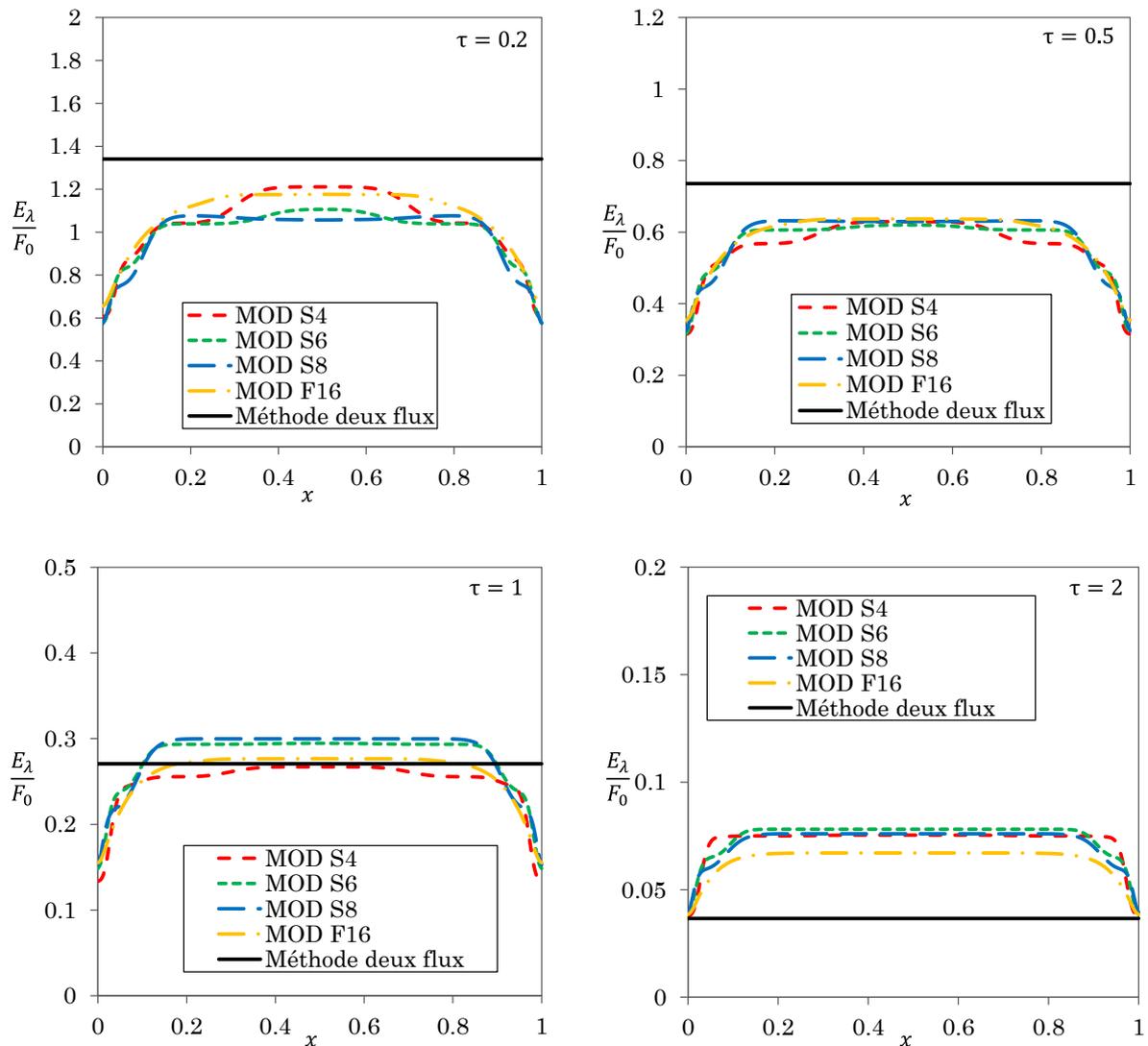


Figure I-14 : Comparaison des profils d'irradiance dans le cas d'un champ de radiation diffus pour la méthode des deux flux et la méthode des ordonnées discrètes avec les quadratures S_4 , S_6 , S_8 et F_{16} . L'irradiance est tracée en fonction de la position axiale x et pour différentes épaisseurs optiques τ_λ (ou absorbance)

I.2.6.3 Conclusion et choix d'une méthode de résolution de l'ETR

Nous avons vu précédemment que l'ETR est largement simplifiée dans le cas des milieux seulement absorbants. Globalement, si nous considérons un rayonnement collimaté, le problème se résume à un système d'équations (I-78) qui peut être résolu numériquement, voire analytiquement si la dépendance spatiale du coefficient d'absorption est connue. Les méthodes de discrétisation de l'espace angulaire n'ont dans ce cas aucun intérêt. Dans le cas où le rayonnement est supposé diffus lorsque la lumière pénètre dans le milieu absorbant, la méthode des ordonnées discrètes devient intéressante car elle permet une description plus fine du champ de radiation, en particulier, une meilleure introduction des conditions à la frontière. On aurait pu, par exemple, envisager des surfaces réfléchissantes sur les bords du domaine étudié dans la Figure I-13. Ceci n'aurait pu être pris en compte avec la méthode des deux flux qui est plus grossière quant à l'implémentation des conditions du champ de radiation sur les frontières, et surtout qui est une méthode unidimensionnelle bien qu'elle soit appliquée sur des géométries bidimensionnelles dans notre cas. Néanmoins, en coordonnées cartésiennes, la méthode des deux flux présente le net avantage de se restreindre à un système de deux équations (I-78) sur les irradiances qui est très simple à résoudre et qui peut facilement être couplé à d'autres équations indépendamment de la méthode numérique, en particulier sur des maillages non structurés triangulaires couramment utilisés dans la méthode des éléments finis. En comparaison, la MOD est plus difficile à mettre en œuvre sur des maillages non structurés comme déjà indiqué ci-dessus.

Remarque : La MOD prend tout son sens lorsque le milieu est fortement diffusant, en particulier pour de la diffusion anisotropique car dans ce cas, la dépendance angulaire de la luminance vis-à-vis de la direction de propagation est importante. La MOD est aussi bien adaptée dans le cas de géométries complexes où la lumière pénètre à travers plusieurs surfaces dans différentes directions.

Pour ce travail, nous avons choisi de traiter le problème en utilisant l'approximation des deux flux qui a l'avantage de pouvoir s'implémenter facilement sous COMSOL (méthode des éléments finis) et qui donne une bonne estimation du champ d'irradiance pour des temps de calculs très courts en comparaison de la MOD.

De plus, la prise en compte de conditions aux frontières plus fines n'apporte pas forcément un gain significatif dans notre travail étant donné que la lumière entrante dans les dispositifs expérimentaux développés peut être considérée comme collimatée. Néanmoins, on a toujours possibilité de prendre en compte une lumière non complètement collimatée via le facteur de collimation Λ .

Enfin, la configuration et la géométrie simple du photoréacteur (cf. partie matériels et méthodes) justifient l'utilisation d'un modèle unidirectionnel (méthode des deux flux).

I.3 TECHNOLOGIES PHOTOCHEMIQUES

I.3.1 Considérations générales

Un réacteur photochimique se caractérise par son volume V_r , sa surface irradiée S_{irrad} , l'épaisseur moyenne de fluide à éclairer e et la densité de flux d'énergie radiante reçue à la paroi du réacteur F_0 . Par exemple, en considérant le photoréacteur à immersion illustré sur la Figure I-15, les principales caractéristiques sont données par :

$$\begin{cases} V_r \approx H\pi R_e^2 - (H - H_2)\pi R_i^2 \\ S_{irrad} = 2\pi R_i(H - H_2) \\ e = R_e - R_i \end{cases} \quad (\text{I-99})$$

A partir de ces caractéristiques, on peut définir les grandeurs suivantes :

- la puissance reçue q_0 (watt) dans le réacteur qui est égale à $q_0 = S_{irrad} F_0$; on suppose ici que la surface est uniformément irradiée ;
- le rapport entre la puissance reçue et le volume du réacteur q_0/V_r exprimé en watt par unité de volume (W m^{-3}) ;

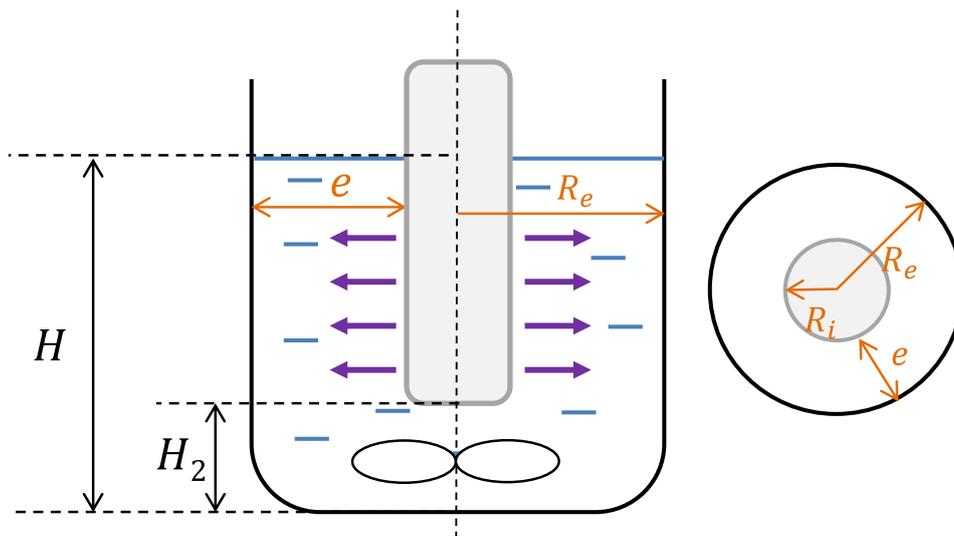


Figure I-15 : Schéma d'un photoréacteur à immersion et de ses différentes caractéristiques géométriques

Les grandeurs ci-dessus permettent de caractériser un équipement photochimique. En effet, à la différence des réacteurs classiques, une technologie photochimique ne se restreint pas au seul réacteur photochimique : elle n'a de sens que si ce réacteur est associé à une source lumineuse. Il faut donc raisonner en termes de couple réacteur / source lumineuse. Ce couple a des conséquences très importantes comme nous le verrons dans la partie suivante. Dans un premier temps, nous décrirons les différentes technologies de sources lumineuses existantes. Nous verrons ensuite les différents types

de réacteurs photochimiques existants à l'échelle du laboratoire puis à l'échelle industrielle.

I.3.2 Les sources lumineuses

Il existe de nombreuses sources lumineuses utilisables pour les photoréacteurs. Elles sont caractérisées par leur puissance, leur spectre d'émission et leur géométrie. Majoritairement, les photoréacteurs sont utilisés avec des sources artificielles. Néanmoins, un certain nombre de photoréacteurs sont développés pour fonctionner avec la lumière naturelle extérieure (Coyle and Oelgemöller, 2012) : la lumière solaire. En effet, c'est une source lumineuse gratuite et suffisamment puissante pour envisager des productions chimiques. Elle souffre tout de même de l'irrégularité du flux lumineux dans le temps et de son caractère polychromatique : des UV aux infrarouges. De plus, les photoréacteurs fonctionnant en extérieur, nécessitent des matériaux résistants aux conditions environnementales. Dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons seulement sur les sources artificielles.

Le choix de la source lumineuse nécessite une étude approfondie et une bonne connaissance de la réaction photochimique étudiée. En effet, c'est la réaction photochimique qui va définir la longueur d'onde de la lampe à utiliser (cf. section I.1). On recense six technologies majeures :

- lampes à arc ou à décharge : les molécules de gaz métalliques se ionisent sous l'effet d'un fort gradient de potentiel électrique créé entre les électrodes situées de chaque côté de la lampe. Les électrons libérés vont alors être attirés par la cathode et les ions positifs vont se diriger vers l'anode. Un flux d'électrons traverse l'ampoule. Les collisions entre les atomes de gaz et les électrons vont générer un rayonnement qui généralement se situe dans le visible ou l'ultraviolet ;
- lampes à incandescence : un filament est traversé par un courant électrique qui chauffe le filament à de très hautes températures. Celui-ci émet alors une lumière de spectre continu en accord avec le principe du corps noir ;
- les lampes et tubes fluorescents : une décharge électrique permet d'obtenir un rayonnement, de la même façon que les lampes à arc. Ce rayonnement va ensuite exciter des composés fluorescents qui sont déposés sur les parois du tube ;
- les lampes à excimère : le principe est similaire à celui des lampes à décharges. Un fort gradient de potentiel électrique va permettre d'exciter un atome de gaz rare qui va s'associer avec un autre atome de gaz rare ou un atome d'halogène à l'état fondamental pour former un complexe, encore appelé excimère. Ce complexe ne possède pas d'état stable et se dissocie immédiatement en libérant l'excès d'énergie sous forme rayonnement ;

- les lasers : la lumière est obtenue par le phénomène d'émission stimulée décrit dans le paragraphe I.1.1. A la différence des autres sources lumineuses, la lumière des lasers est cohérente, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie. Ces sources sont généralement utilisées pour irradier très fortement de petits volumes réactionnels ce qui est intéressant lorsqu'on étudie des mécanismes photochimiques car on peut générer une très forte population d'espèces excitées et étudier leur devenir. En revanche, elles sont peu appropriées pour la photochimie préparative ;
- la technologie LED (de l'anglais Light-Emitting Diode) : le principe repose sur l'association en couche de différents matériaux dopés différemment. On parle de jonction NPN ou PNP. Un matériau dopé N possède un excès d'électrons. Un matériau dopé P possède au contraire un déficit d'électrons, appelés des trous. Avec une polarisation adéquate, un courant traverse cet empilement de matériau et des recombinaisons électron-trou ont lieu en générant des photons.

Les sources lumineuses sont caractérisées par leur puissance électrique consommée P_e , leur puissance radiante P_r , leur durée de vie et leur rendement électrique R_e défini par :

$$R_e = \frac{P_r}{P_e} \quad \text{(I-100)}$$

Par ailleurs, les sources lumineuses se différencient par leur domaine spectral d'émission. Certaines sources lumineuses émettent dans un large domaine spectral (source polychromatique) et il est parfois nécessaire en photochimie de travailler sur une seule longueur d'onde car les composés peuvent être photosensibles aux autres longueurs d'onde perturbant ainsi le bon déroulement de la réaction photochimique (cf. section I.1.7). Il est donc important de choisir une source plutôt monochromatique dans ce cas ou bien de mettre en place un système de filtre pour éliminer les radiations non souhaitées.

Tous les critères listés ci-dessus permettent de comparer les différentes sources lumineuses à la disposition du photochimiste.

I.3.2.1 Les lampes à arc

I.3.2.1.A Les lampes à arc à vapeur de mercure

Les lampes à arc de mercure sont les plus utilisées. On distingue trois types d'arcs selon la pression de mercure qui règne dans l'ampoule (Braun *et al.*, 1986) : basse, moyenne et haute pression. Ces différentes pressions influent sur le spectre de la lampe et donc sur la répartition des raies spectrales d'émission.

Pour les **lampes à mercure basse pression** (quelques millimètres de mercure), le domaine spectral se compose de deux raies à $\lambda = 253,7$ nm (80 % du flux) et à $\lambda = 184,9$ nm. Elles fonctionnent à température ambiante et ne nécessitent pas de système de refroidissement particulier du milieu car il n'y a pas d'émission de rayonnement infrarouge (source froide). Les puissances de lampe varient de quelques watts à plusieurs centaines de watts (1,72 kW). La puissance électrique est en grande partie convertie en énergie radiante, le rendement électrique est de l'ordre de 30-40%. Leur durée de vie est assez fluctuante selon la puissance et le modèle, de 1500 heures à plus de 12 000 heures chez certains constructeurs. Plusieurs géométries de lampes existent : de la simple ampoule droite à des ampoules en forme de serpentin qui permet d'allonger l'arc (et donc la puissance lumineuse) sans augmenter l'encombrement spatial de l'ampoule. Ce type de lampe est très utilisé dans le traitement dans l'eau et l'industrie agroalimentaire pour la stérilisation.

Les lampes à mercure moyenne et haute pression (de 1 à 100 atm) fonctionnent à plus hautes températures et plus hautes pressions. Il y a un phénomène d'auto-absorption de la raie à 253,7 nm et les atomes de mercure sont excités dans différents niveaux d'énergie. Le spectre de la lampe présente de ce fait de nombreuses raies, de l'UV-C au visible. Généralement lorsque la raie dominante est la raie à 366 nm, on parle de lampe à moyenne pression (environ 10 atm), tandis que les lampes à haute pression ont leurs raies dominantes vers $\lambda = 436$ nm et $\lambda = 546$ nm (Braun *et al.*, 1986). Les puissances électriques de ces lampes varient de 100 W à 60 kW selon leur taille (3 cm à 2 m). Le rapport entre le flux d'énergie radiante et la puissance électrique consommée est en revanche relativement faible car une grande partie est dissipée sous forme de chaleur nécessitant par conséquent l'utilisation de système de refroidissement efficace. Le rendement énergétique (R_e) est de l'ordre de 12%. De plus, l'énergie radiante se répartit sur une large gamme du domaine spectral et l'énergie radiante à la longueur souhaitée peut être très faible au regard de l'énergie électrique consommée. De par leur puissance élevée et leur spectre assez étendu, ce type de lampes couvre un large panel d'applications photochimiques et sont donc souvent utilisées. Les lampes à mercure moyenne pression sont souvent dopées par des sels métalliques tels que des halogénures. Cela a pour conséquence de modifier leur spectre d'émission sans modifier leur puissance radiante.

I.3.2.1.B Les lampes à arc à gaz rare

Il existe d'autres types de lampes à arc dont la nature du gaz est autre que le mercure.

Les lampes au Xénon par exemple, fonctionnent à de hautes pressions (50 à 70 atm) et présentent un continuum important dans le visible, ce qui permet de simuler la lumière solaire. Leur spectre est très étalé, de $\lambda = 300$ nm à $\lambda = 1000$ nm.

Ces lampes sont à arc courts (0.5 à 11 mm). Leur puissance électrique peut varier de 75 W à 12 kW. L'important flux énergétique émis dans l'UV-Vis par ces lampes, leur petite taille et leur capacité à restituer une lumière blanche, font qu'elles sont utilisées en photochimie, en simulation solaire, en système de projection, etc. Leur point faible est leur faible durée de vie qui est de l'ordre de 3000 heures et leur faible rendement électrique. Ces lampes étant polychromatiques, il est difficile de donner un rendement précis. Dans le visible, leur rendement est très faible et atteint seulement quelques dizaines de lumens par watt. De plus, elles chauffent fortement au niveau du culot et nécessitent un système de refroidissement performant.

I.3.2.1. Les lampes à arc à vapeur de sodium

A basse pression, le sodium émet une unique raie à $\lambda = 589.3$ nm et elle présente un très bon rendement énergétique, de l'ordre de 32% et une très bonne durée de vie, environ 16 000 heures. Leur puissance électrique varie de 18 W à 200 W. De ce fait, elles sont très utilisées dans le domaine de l'éclairage public.

A haute pression, le spectre d'émission s'étale de part et d'autre de manière continue autour de la raie à $\lambda = 589.3$ nm. Les puissances varient alors de 50 W à 1000 W avec une efficacité énergétique de l'ordre de 25%. Le faible domaine spectral de ces lampes fait qu'elles ne sont pas très utilisées en photochimie, éventuellement dans le cas de réactions photosensibilisées par des colorants (espèces absorbant dans le visible).

I.3.2.2 Les lampes à incandescence

Cette technologie est utilisée depuis plus de deux siècles pour produire de la lumière visible à partir d'électricité (Massol, 2012). Le filament, généralement en tungstène, est chauffé à plusieurs centaines de degrés et isolé dans une ampoule en verre remplie d'un gaz inerte à faible pression pour préserver sa durée de vie et éviter la combustion du filament avec le dioxygène de l'air. Parfois, un gaz noble, comme le krypton, est ajouté pour augmenter le rendement lumineux suite à l'émission supplémentaire des atomes de krypton. Leur puissance électrique varie de 10 à 100 watts. Le spectre obtenu est celui du rayonnement du corps noir et les températures atteintes par le filament donnent un spectre continu dans le visible dont la grosse partie du rayonnement (90%) est situé dans l'infrarouge. De ce fait le rendement énergétique est très faible, inférieur à 10%. De plus, en chauffant, le filament de tungstène se sublime et la vapeur se dépose sur la paroi du verre. La durée de ces lampes est faible, environ 1000 heures, mais peut être partiellement augmentée en ajoutant un halogène (brome ou iode), on parle alors de lampes halogènes. Pour les inconvénients évoqués ci-dessus, ces lampes sont principalement utilisées dans le domaine de l'éclairage en raison de leur coût. Elles sont très peu utilisées en photochimie, éventuellement en laboratoire pour des réactions ayant lieu dans le visible (réaction photosensibilisée).

I.3.2.3 Les tubes fluorescents

Cette technologie repose en général sur l'utilisation d'une lampe à arc à vapeur de mercure basse pression dont la raie à $\lambda = 253,7$ nm va permettre d'exciter un luminophore solide déposé sur la paroi interne de la lampe ou du tube. Le choix du luminophore va déterminer le spectre d'émission de la lampe. Ainsi, il est possible d'avoir des lampes avec des spectres très étendus dans le visible ou au contraire des spectres très étroits. Il existe des luminophores dont la luminescence se situe dans le proche UV, entre $\lambda = 300$ nm et $\lambda = 400$ nm. Les puissances électriques varient de 9 W à 150 W. Le rendement et la durée de vie est proche de celui des lampes à arc à vapeur de mercure basse pression. Tout comme les lampes au mercure, elles ne chauffent pas et ne nécessitent donc pas de système de refroidissement. En raison des faibles puissances, ces lampes sont seulement utilisées au laboratoire ou bien alors à de plus grande échelle dans le cas de réactions photoamorcées.

I.3.2.4 Les lampes à excimère

C'est une technologie assez récente qui a été initialement développée par la société Asez (Eliasson and Kogelschatz, 1988). La désexcitation de l'excimère donne un rayonnement monochromatique et selon la nature des gaz, le domaine spectral se situe dans les UV profonds, 108 nm avec l'excimère NeF* jusqu'au domaine des UV-A, 351 nm avec l'excimère XeF*. Les puissances électriques varient de 20 W à 3 kW et le rendement est de l'ordre de 20% (Heering, 2004). Ce type de lampe remplace de plus en plus les lampes à mercure qui sont nocives pour l'environnement. En revanche, les durées de vies sont encore limitées, les modèles proposés par la société OSRAM affichent 2500 heures de fonctionnement et certains développements permettent d'atteindre 5000 heures (Heering, 2004). De par les très faibles longueurs d'ondes atteintes, ces sources lumineuses sont souvent utilisées dans des applications de photolyse.

I.3.2.5 La technologie LED

La technologie LED est connue depuis de nombreuses années mais ce n'est que récemment qu'elle a connu un fort développement technologique (Massol, 2012). En effet, depuis dix ans, des progrès significatifs ont permis d'atteindre des puissances de l'ordre de plusieurs watts sur des longueurs d'ondes situées dans le proche UV (365 nm) et le Visible. Pour ces raisons, les leds sont de plus en plus utilisées comme sources lumineuses en photochimie dans les laboratoires, et même pour des applications industrielles de stérilisation avec des panneaux de leds atteignant plusieurs dizaines de watts. Elles présentent aussi de nombreux avantages. Selon les modèles, leur spectre peut être quasi-monochromatique (faible étalement spectral) ou étendu sur un large domaine spectral. Le rendement énergétique est assez élevé, pour des leds UV il varie de 20 à 40% et augmente avec des leds émettant dans le Visible. Un des avantages

important des leds, comparé aux autres sources lumineuses, est de pouvoir réguler l'intensité lumineuse directement en modulant l'intensité électrique. Enfin, les leds sont des composants miniaturisés qui peuvent être intégrés facilement quelle que soit la géométrie du réacteur photochimique.

Cependant, les leds ne permettent pas actuellement d'obtenir des puissances radiantes suffisamment élevées pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, ce qui limite encore leur déploiement.

Récemment, la technologie OLED (Organic Light Emitting Diode) a été utilisée dans des microréacteurs (Ziegenbalg *et al.*, 2014). Cette technologie semble prometteuse. Les oleds se différencient des leds par leur semi-conducteur. Dans les oleds, celui-ci est organique et non plus inorganique. En général, le support du semi-conducteur est souple ce qui en fait une technologie intéressante pour l'intégrer sur tout type de surfaces et en particulier pour les intégrer directement dans des micro-canaux rencontrés dans les technologies microréacteurs. Néanmoins, l'efficacité énergétique est encore faible (7% pour les oleds utilisées par Ziegenbalg *et al.* (2014) et les puissances sont de l'ordre de seulement quelques milliwatts.

I.3.2.6 Comparaison des différentes technologies de sources lumineuses artificielles

Dans la Figure I-16 sont représentés les différents types de sources lumineuses artificielles en fonction de leur domaine spectral et de leur puissance électrique consommée. Les plages représentées sont issues des données qu'il a été possible de collecter auprès de différents constructeurs de sources lumineuses. La puissance électrique mentionnée est celle d'une seule source lumineuse isolée. De plus, la gamme spectrale est donnée à titre indicatif et ne précise pas si le spectre est monochromatique, polychromatique, en raie ou continu. De façon générale, le choix d'une source lumineuse s'effectue en fonction du domaine spectral ciblé, et ensuite selon la puissance requise, bien que pour augmenter cette dernière, il soit toujours possible de combiner différentes unités de sources lumineuses. En effet, par exemple, dans le cas des leds, la puissance peut significativement être augmentée en multipliant le nombre de leds car ce sont des objets miniaturisés (de l'ordre du millimètre). Néanmoins, les lampes à arc restent les sources les plus puissantes, ce qui explique leur utilisation à l'échelle industrielle.

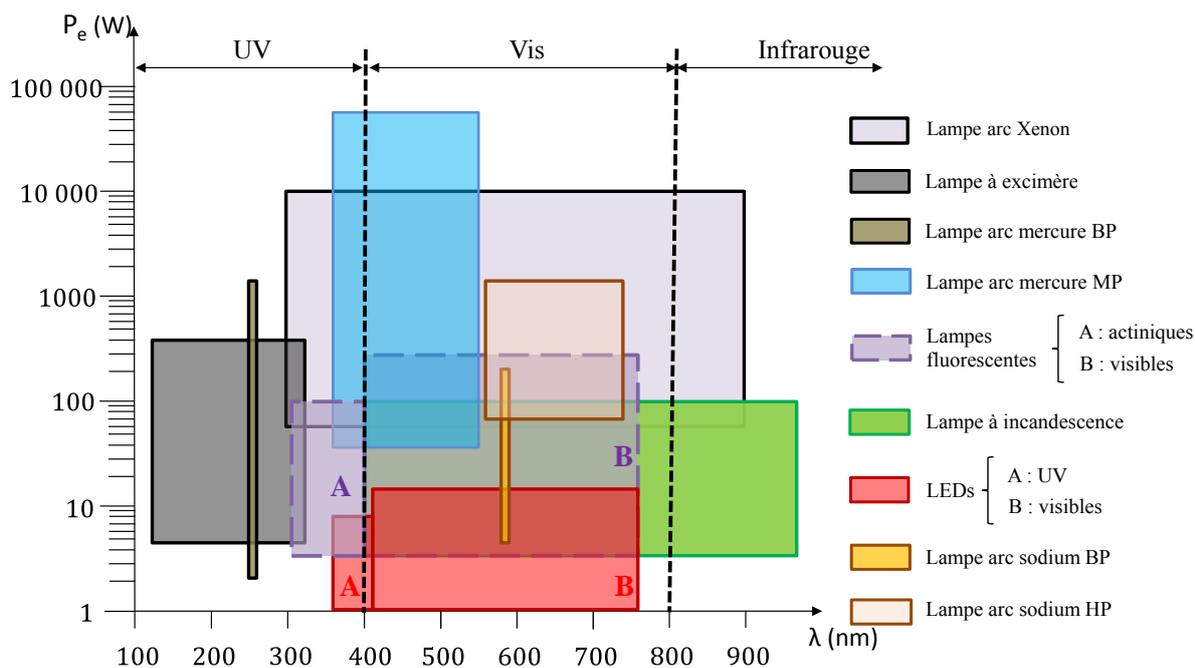


Figure I-16 : Répartition des sources lumineuses selon leur domaine spectral et leur puissance électrique

Deux autres critères sont importants dans le choix de la source lumineuse, en particulier pour des applications industrielles (considérations économiques) : ce sont la durée de vie et le rendement énergétique R_e . Sur la Figure I-17, les technologies sont classées selon ces deux critères. Les plages sont données à titre indicatif par rapport aux données techniques collectées auprès des différents constructeurs.

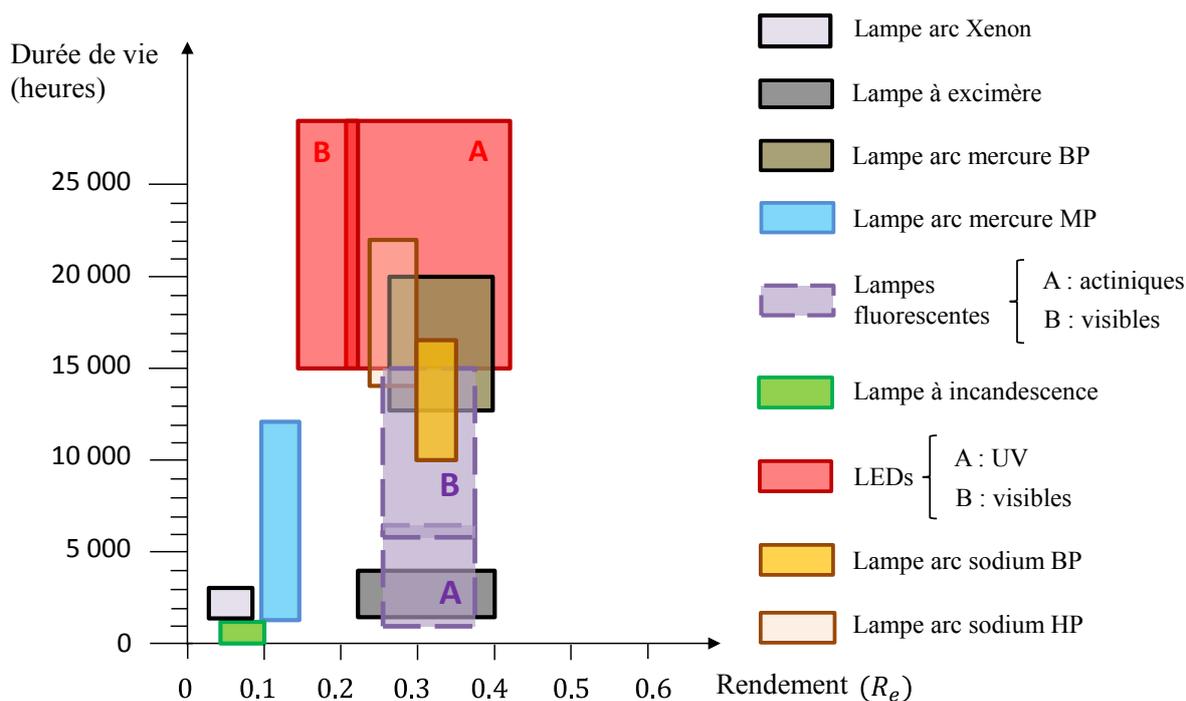


Figure I-17 : Répartition des sources lumineuses selon les critères rendement et durée de vie

Rigoureusement, le rendement énergétique devrait tenir compte du spectre des lampes car généralement, une longueur d'onde en particulier est désirée. Par exemple, les lampes à arc de mercure MP sont polychromatiques et possèdent un faible rendement, de l'ordre de 10%. Si la longueur d'intérêt est la bande à $\lambda = 365 \text{ nm}$, celle-ci représente seulement 15 % du flux situé entre $250 \leq \lambda \leq 600 \text{ nm}$, ce qui fait que le rendement électrique pour cette longueur d'onde est seulement d'environ 1.5%. Un bon rendement sur un domaine spectral étendu ne signifie donc pas que le rendement à la longueur d'onde d'intérêt est bon.

En revanche, des sources monochromatiques avec un rendement élevé sont intéressantes : tel est le cas des leds, en particulier dans les UVs, en étant quasi-monochromatiques. Les lampes à excimère sont aussi très performantes sur ce critère, mais elles sont très limitées en termes de durée de vie rendant ainsi leur exploitation industrielle délicate. En revanche, les leds bénéficient d'une durée très importante.

En se basant sur ces deux critères (durée de vie et rendement), les leds apparaissent être une technologie particulièrement séduisante. Les futurs développements permettront d'obtenir des longueurs d'ondes plus petites et des puissances plus importantes, ce qui en fera très probablement une technologie de plus en plus répandue dans le domaine de la photochimie.

I.3.3 Réacteurs photochimiques

Dans cette partie, nous donnons dans un premier temps quelques exemples de photoréacteurs classiquement utilisés en photochimie. L'objectif d'un photoréacteur est avant tout de mettre en contact les réactifs avec la source lumineuse tout en assurant un mélange efficace des réactifs. Pour cela, les équipementiers ont développé différents types de technologies.

Puis dans une deuxième partie, nous nous focaliserons sur les réacteurs dits intensifiés pour la synthèse photochimique : les microphotoréacteurs. En particulier, nous listerons les bénéfiques souvent cités dans la littérature qui sont liés à l'utilisation de ces nouvelles technologies. Puis nous décrirons les principaux types de microphotoréacteurs.

Enfin, nous proposerons une comparaison des différents photoréacteurs basés sur leurs caractéristiques techniques.

I.3.3.1 Réacteurs photochimiques conventionnels de laboratoire et industriels

Nous décrivons dans cette partie quelques réacteurs classiquement utilisés en photochimie, que ce soit pour la synthèse préparative ou encore dans le traitement des eaux. De manière générale, deux technologies principales se démarquent :

- d'une part les photoréacteurs où la source est plongée directement dans le milieu réactionnel ; c'est le cas des photoréacteurs à immersion. Dans cette configuration, tout le flux lumineux de la lampe est intégralement distribué dans le volume réactionnel. Pour cette raison, cette configuration est bien optimisée vis-à-vis de l'éclairage du réacteur. Néanmoins, l'incorporation de la lampe dans le fluide réactionnel peut avoir une influence sur l'efficacité de mélange dans le réacteur du fait de l'encombrement spatial de la lampe ;
- d'autre part les photoréacteurs où la source lumineuse se situe à l'extérieur du milieu réactionnel. Cette configuration est intéressante car la présence de la lampe n'a pas d'effets sur les phénomènes hydrodynamiques à l'intérieur du réacteur. En revanche, tout le flux lumineux de la lampe n'est pas distribué dans le volume du réacteur et le placement de la lampe vis-à-vis du réacteur doit être soigneusement étudié afin d'optimiser l'éclairage de ce dernier. Souvent, des réflecteurs sont utilisés pour réfléchir une partie de la lumière vers le réacteur.

Comme nous l'avons déjà souligné dans la partie I.2, les applications de la photochimie à l'échelle industrielle sont peu nombreuses et dans les quelques exemples connus, il est difficile de trouver des informations précises sur les procédés photochimiques et plus encore concernant les données technologiques des photoréacteurs développés. Les

nombreux travaux inhérents au développement de ces procédés sont en effet d'une valeur considérable et, pour cette raison, le savoir-faire développé est précieusement gardé. Aussi, dans cette partie, nous présenterons principalement des réacteurs photochimiques utilisés à l'échelle du laboratoire ou pour des petites productions.

I.3.3.1. ARéacteur à immersion

Ce type de réacteur est le plus répandu dans les laboratoires (Braun *et al.*, 1986). Il consiste en l'insertion d'un doigt de gant dans lequel est introduite une lampe et qui est lui-même immergé dans le réacteur Figure I-18. La paroi du doigt de gant est doublée de façon à faire circuler un fluide caloporteur qui permet d'absorber la chaleur émise par la lampe. Selon les modèles, les volumes de ces réacteurs vont d'une centaine de millilitres (200 mL) à plusieurs litres (3 L). L'épaisseur moyenne de fluide à éclairer est de l'ordre de quelques centimètres. La surface éclairée est celle enveloppant le doigt de gant. Le matériau constituant le réacteur est en pyrex ou en quartz pour des utilisations avec des UV-C. Les lampes utilisées avec ce type de réacteur sont des lampes à arc au mercure BP ou MP de 150 W à 700 W. Le mélange est assuré par un agitateur magnétique glissé au fond du réacteur et dans les plus gros modèles, par un système de recirculation (pompage). Ces réacteurs fonctionnent généralement en mode batch mais peuvent éventuellement être utilisés en mode continu.

A l'échelle industrielle, on retrouve le même type de réacteur qu'au laboratoire mais sur des volumes beaucoup plus importants. Les réacteurs sont assez classiques et les équipementiers spécialisés proposent des lampes prêtes à être immergées dans le milieu, se présentant sous la forme d'une canne plongeante. Un des exemples industriels de réacteurs à immersion est le photoréacteur développé dans les années 60 par la société Toyo Rayon pour la synthèse de l'oxime de la cyclohexanone. Ce réacteur continu est équipé de 50 lampes de 60 kW et le milieu est mélangé grâce au mélange réactif gazeux NOCl et HCl distribué de façon homogène dans le réacteur (Braun *et al.*, 1986). La distance entre chaque lampe est de l'ordre de 40 cm, l'épaisseur du fluide à éclairer est donc d'environ 20 cm.

A l'échelle industrielle, on peut aussi citer le procédé de synthèse du diméthyl sulfide qui utilise un réacteur continu à immersion développé par Arkema (Hebert *et al.*, 2009) d'un volume de 50 litres utilisant une lampe immergée de type tube fluorescente actinique de 58 W.

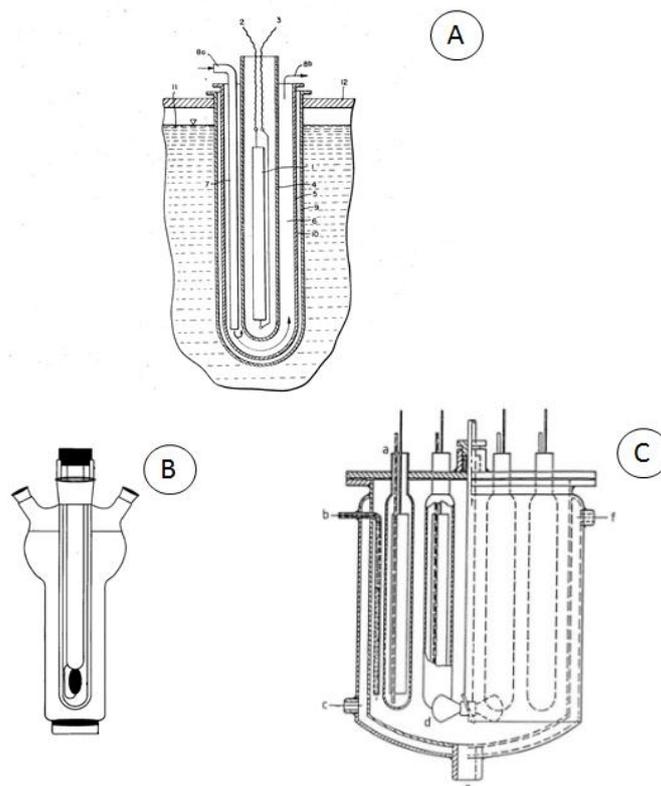


Figure I-18 : Exemple de photoréacteur à immersion. (A) Lampe immergée dans un milieu réactionnel (Wilhelm, 1969). (B) Réacteur à immersion classiquement rencontré à l'échelle du laboratoire. (C) Photoréacteur à immersion à l'échelle industrielle contenant plusieurs lampes immergées (Pfoertner and Oppenlander, 2000)

I.3.3.1. Réacteur à film tombant

Ces réacteurs sont intéressants lorsque le milieu est très absorbant et que la lumière est donc atténuée sur de très faibles épaisseurs. Ils sont aussi adaptés pour traiter des réactions diphasiques gaz-liquide nécessitant une grande interface entre les deux phases. Le principe repose sur l'irradiation d'un film liquide. Ce dernier peut être généré soit de manière statique le long d'une paroi cylindrique (le plus utilisé), soit de manière dynamique dans un système en rotation qui plaque le liquide sur les parois (Meunier *et al.*, 2010). La technologie la plus utilisée au laboratoire reste le réacteur à film tombant statique décrit dans la Figure I-19. Le mélange réactionnel déborde au niveau de la paroi interne d'un réacteur annulaire dans lequel est introduite la lampe en son centre. L'épaisseur de liquide à irradier correspond à l'épaisseur du film, de quelques micromètres au millimètre, et la surface éclairée est celle de la paroi interne du tube. Le volume réactionnel illuminé, de l'ordre de quelques millilitres, est donc faible dans ce type de réacteur qui fonctionne alors en continu ou avec un système de recirculation. La taille du film et le temps d'irradiation sont contrôlés par le débit de circulation ou de recirculation. Les lampes utilisées dans ce type de réacteurs sont les mêmes que les réacteurs à immersion.

Industriellement, ce type de réacteur est utilisé, par exemple par la société Roche Vitamins dans la synthèse du précurseur de la vitamine D3 (Jansen, 2001).

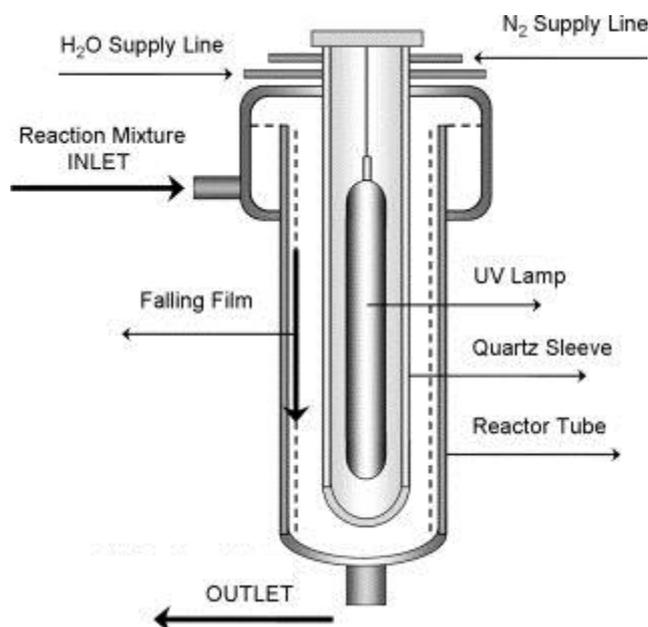


Figure I-19 : Principe de fonctionnement d'un photoréacteur à film tombant à l'échelle du laboratoire (Schlögl *et al.*, 2012)

I.3.3.1. Réacteur annulaire

Ce réacteur consiste en deux cylindres concentriques de diamètres différents. Dans le cylindre interne est installé le système d'éclairage (la source et son éventuel système de refroidissement) et le second cylindre est utilisé pour faire circuler le milieu réactionnel. L'épaisseur du milieu à éclairer correspond à l'espace annulaire et la surface irradiée est la surface extérieure du tube interne. A l'échelle industrielle, les photoréacteurs annulaires sont très utilisés pour la décontamination de l'eau. Notamment, on peut citer le réacteur Swift SC A01 commercialisé par la société Peshl-Ultraviolet.

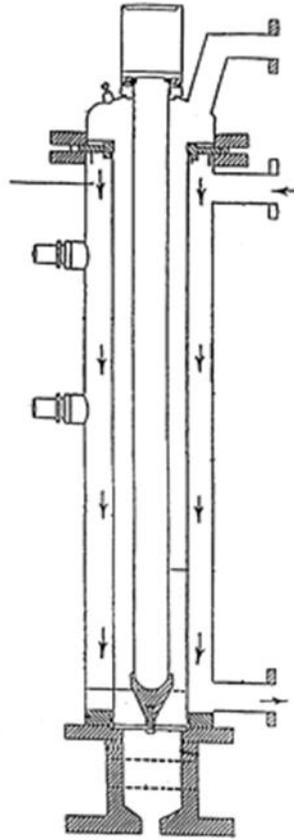


Figure I-20 : Exemple de photoréacteur utilisé pour la décontamination des eaux (Guenther Otto Schenck, 1998)

I.3.3.1. DRéacteur cylindrique (ou tubulaire) à éclairage externe coaxial

Ce type de réacteur consiste en un tube (ou cuve de petites dimensions) contenant le mélange réactionnel qui est irradié par une source lumineuse extérieure.

Le système d'irradiation peut se composer de plusieurs sources réparties régulièrement autour du réacteur avec des systèmes de réflecteurs (Figure I-21A). Ce type de système est aussi nommé « Rayonet » et il est très utilisé dans les laboratoires, bien qu'un peu moins utilisé tout de même que le réacteur à immersion. Les volumes du réacteur varient de quelques millilitres si le mélange est contenu dans des tubes à essais ou de l'ordre de quelques centaines de millilitres pour des tubes de plus gros diamètres. Certains tubes sont aussi équipés d'un système de refroidissement pour des volumes plus importants. L'épaisseur de fluide à éclairer correspond au diamètre du réacteur et la surface éclairée est la surface externe du tube. Le réacteur dit Rayonet est très souvent équipé de lampe à fluorescence actinique du fait que les lampes sont simplement installées autour du réacteur sans système de refroidissement. En effet, comme vu précédemment, ces lampes sont des sources froides. Le réacteur de type Rayonet fonctionne en mode batch.

A l'échelle industrielle, on trouve des réacteurs tubulaires illuminés avec une seule source sciemment disposée à l'intérieur d'un réflecteur elliptique de façon à concentrer les rayons sur le réacteur (Figure I-21A et Figure I-21B). Le réacteur et la lampe doivent être positionnés de façon précise. Les caractéristiques du réacteur (volume, surface éclairée etc.) sont les mêmes que précédemment. Ce type de réacteur fonctionne en continu. On trouve aussi des exemples de photoréacteurs multitubulaires répartis autour d'une source lumineuse (Figure I-21B) pour des applications de traitement de l'eau ou de l'air.

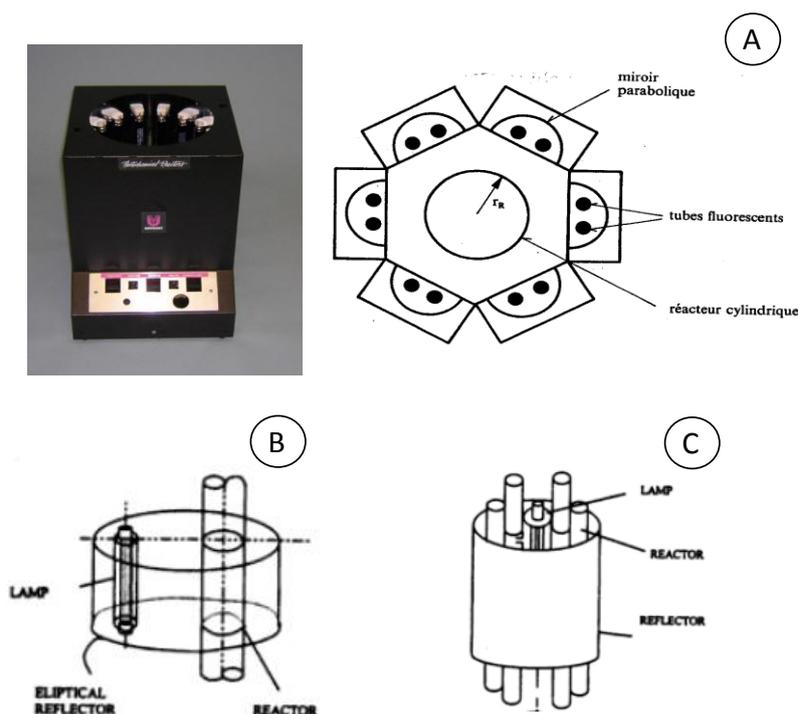


Figure I-21 : (A) Exemple de photoréacteur à Rayonet (Southern new england ultraviolet company). (B) Réacteur tubulaire avec éclairage externe entouré par un réflecteur elliptique (Doraiswamy, 2001). (C) Potoréacteur multitubulaire avec source lumineuse centrale et réflecteur externe (Doraiswamy, 2001)

I.3.3.2 Technologies photochimiques continues intensifiées

Les microréacteurs connaissent un fort développement depuis une dizaine d'années et ils sont de plus en plus adoptés dans le domaine de la R&D. Cette technologie présente de nombreux avantages, en permettant notamment la synthèse en continu de molécules. De par leur faible volume, les microréacteurs donnent accès rapidement à de petites quantités ce qui limite l'utilisation exhaustive de réactifs et solvants. C'est donc un outil très intéressant pour faire du screening de réactions chimiques et molécules, en particulier dans le domaine de la chimie exploratoire pour l'industrie pharmaceutique. Outre ces aspects, cette technologie a l'avantage d'être robuste et les paramètres opératoires y sont très bien contrôlés (i.e. température, temps de séjour etc.). En effet,

principalement en raison des petites dimensions spatiales, les phénomènes de transfert sont très efficaces ce qui permet d'assurer un très bon contrôle du réacteur et de s'affranchir d'effets de variables non contrôlés sur le rendement et la sélectivité des réactions. Bien que ces bénéfices soient loin d'être négligeables, le vrai succès de cette technologie réside dans la méthodologie de montée en échelle nécessaire pour satisfaire les flux de production. Cette méthodologie repose sur deux importants principes :

- l'augmentation des dimensions du réacteur du micromètre au millimètre tout en préservant le principe de similitude entre ces échelles (Kockmann *et al.*, 2011). Pour cela, les technologies mettant en œuvre des canaux millimétriques utilisent généralement des géométries de canal particulières afin d'augmenter le mélange pour compenser la perte d'efficacité des phénomènes de transfert liée à l'augmentation de l'échelle. De cette façon, les performances et l'efficacité des phénomènes de transferts sont quasi identiques aux deux échelles. Il est facile d'envisager le scale-up ;
- la parallélisation des unités. L'augmentation des dimensions du réacteur a ses limites. En effet, il y a une taille critique pour laquelle il sera difficile d'assurer une efficacité des phénomènes de transfert équivalente entre toutes les échelles. On a alors recours au principe de parallélisation. Chaque réacteur intensifié peut être considéré comme une unité traitant un certain volume par unité de temps. Pour satisfaire les contraintes de production, le flux est augmenté en parallélisant les unités, ce qui nécessite une distribution homogène des fluides/réactifs dans chaque unité (Saber *et al.*, 2010). Ce point a connu un important développement technologique pour satisfaire cette contrainte.

Enfin, les faibles ratios Volume / Surface rencontrés dans ces technologies améliorent significativement les phénomènes physiques agissant sur le volume réactionnel, comme par exemple le transfert thermique entre le volume réactionnel et le fluide caloporteur. Cela permet le développement de nouvelles voies synthèses jusqu'alors délaissées, comme les réactions à très hautes températures ou les réactions très exothermiques nécessitant une capacité de refroidissement importante (Zhang *et al.*, 2004).

I.3.3.2.A Intérêt des microréacteurs et analyse de leur performance

◆ **Avantages des microphotoréacteurs cités dans la littérature**

Depuis quelques années, les microréacteurs ont été utilisés avec succès pour des applications photochimiques (Oelgemöller and Shvydkiv, 2011). En plus des avantages classiques des microréacteurs, on peut citer les bénéfices suivants lorsqu'ils sont appliqués aux réactions photochimiques :

- une bonne pénétration de la lumière du fait de la faible épaisseur des canaux ;
- une surface éclairée de façon homogène sur l'ensemble du réacteur.

De nombreuses réactions photochimiques ont été réalisées dans les microphotoréacteurs, comme des photocycloadditions, des réactions de photo-réarrangement, de la photocycloaddition par oxygène singulet, des photoréactions sensibilisées, etc. (Coyle and Oelgemöller, 2008; Oelgemoeller, 2012). A travers ces nombreux exemples, il ressort que la technologie microphotoréacteur permet d'atteindre de meilleurs résultats que dans les photoréacteurs classiques, notamment en termes de conversion, rendement, sélectivité et efficacité énergétique, mais aussi sur l'aspect sécurité du réacteur la diminution des rejets.

En outre, il est intéressant de citer les travaux effectués par Shvydkiv *et al.* (2011). Dans ce travail, les auteurs proposent de comparer différents types de microphotoréacteur et un photoréacteur de type Rayonet sur une même photoréaction : la photoréaction sensibilisée d'addition de l'isopropanol sur une furanone.

Pour cette comparaison, ils ont défini, entre autres, la notion de « Space Time Yield » (STY) qui correspond à la quantité de réactif en isopropanol convertie n_r sur le temps d'irradiation t (temps de séjour) nécessaire, le tout divisé par le volume du réacteur V_r :

$$\text{STY} = \frac{1}{V_r} \frac{n_r}{t} \quad (\text{I-101})$$

Ils ont alors montré que dans les technologies microréacteurs (microréacteurs à plaques ou « capillary tower »), le STY était globalement supérieur, jusqu'à un facteur trois, comparé au réacteur en batch étudié.

Ces auteurs ont ensuite défini l'efficacité énergétique du réacteur comme le rapport de la conversion sur l'énergie radiante libérée par la source lumineuse durant le temps d'irradiation t définie en W h. Ils ont alors montré que les microréacteurs ont une bien meilleure efficacité, jusqu'à presque 1000 fois supérieure.

I.3.3.2.B Limites de l'analyse dans la littérature

Bien que l'étude de Shvydkiv *et al.* (2011) soit l'une des plus abouties pour tenter de montrer rigoureusement que les microréacteurs sont plus avantageux que les technologies photochimiques classiques, celle-ci souffre d'une analyse incomplète. En effet, tout d'abord, les ratios présentés par les auteurs (STY et efficacité énergétique) sont des grandeurs qui dépendent du volume du réacteur et donc toute comparaison quantitative n'a pas de portée générique au sens génie chimique, c'est-à-dire utilisable en vue d'une montée en échelle ou d'une transposition dans une autre technologie.

Par exemple, le STY peut difficilement être considéré comme un critère de rendement du réacteur ou d'évaluation de celui-ci. Il traduit en réalité l'effet de la diminution du volume, c'est-à-dire de la diminution de la quantité de réactif (concentration constante)

vis-à-vis de la puissance de photons reçue dans le réacteur. Ainsi, si la puissance de photons reçue dans le réacteur reste constante entre deux configurations de réacteur mais que l'un a un volume 10 fois plus faible, alors son STY va augmenter considérablement car il y a aura 10 fois moins de quantité de matière à convertir. De même, telle qu'elle est définie, l'efficacité énergétique dépend du volume du réacteur et donc de la quantité de réactif traitée. Dans les microréacteurs, le volume est faible et donc la quantité de matière dans le réacteur est faible nécessitant qu'une très courte durée d'irradiation. De ce fait, l'énergie libérée par la lampe pendant ce temps d'irradiation est faible et l'efficacité énergétique est significativement augmentée dans les microréacteurs. Pour une comparaison rigoureuse, il faut définir l'efficacité énergétique par rapport à la quantité de réactif (grandeur extensive) et non par rapport à la conversion (grandeur intensive).

Enfin, nous montrerons dans le chapitre III que la puissance énergétique réellement reçue dans le réacteur est très différente de la puissance énergétique émise par la source qui est une donnée constructeur. Cela implique des différences significatives sur les valeurs calculées par les auteurs et réelles dans le réacteur. Or, l'efficacité énergétique est calculée sur la base des données des constructeurs dans la plupart des études rencontrées.

I.3.3.2.C Conclusions quant aux critères de comparaison des photoréacteurs

Au travers de l'étude bibliographique que nous avons effectuée, il apparaît que les microphotoréacteurs présentent de nombreux avantages et que leur efficacité, lorsqu'ils sont comparés avec des équipements traditionnels, est en général meilleure pour une réaction donnée : meilleur rendement et meilleure sélectivité. Bien qu'il y ait eu quelques études comparatives pour confirmer et expliquer ces résultats, celles-ci restent marginales, et elles montrent que le choix des critères d'évaluation de ces performances n'est pas évident. A ce jour, il n'y a pas de d'études quantitatives d'un point de vue génie chimique pour démontrer l'intérêt des microréacteurs. Aussi, un des objectifs de ce travail de thèse sera de contribuer à expliquer en quoi les microréacteurs peuvent être intéressants et à modéliser les phénomènes mis en jeu qui peuvent expliquer les bénéfices de la petite échelle sur la conduite de réaction photochimique. Nous reviendrons sur les objectifs de thèse à la fin de ce chapitre. Pour la suite, nous présentons les technologies microréacteurs communément rencontrées.

I.3.3.2. Les technologies « microréacteurs »

◆ Microphotoréacteur type *plaque*

De nombreux microphotoréacteurs sont basés sur l'utilisation de réacteurs en verre borosilicaté, pyrex ou en quartz dans lequel sont gravés des canaux. Généralement, ce sont des réacteurs qui sont déjà utilisés pour des réactions chimiques classiques et auxquels une source lumineuse est associée (lampe à mercure BP ou MP, LED, lampes fluorescentes) afin d'illuminer alors la plaque (Figure I-22). Les volumes dans ce type de réacteurs varient du microlitre au millilitre et les puissances lumineuses, en fonction du type de lampe, varient de quelques watts à plusieurs centaines de watts. Par conséquent, le ratio P_0/V_r est généralement très élevé. L'épaisseur du film à éclairer correspond à la profondeur du canal et varie d'une centaine de micromètres au millimètre (Knowles *et al.*, 2012; Matsubara *et al.*, 2011; Oelgemöller and Shvydkiv, 2011). Plusieurs fabricants proposent maintenant ce type de microréacteur ; on peut citer les sociétés Ehrfeld, Peschl-ultraviolet, YMC Keyboard Chemistry.

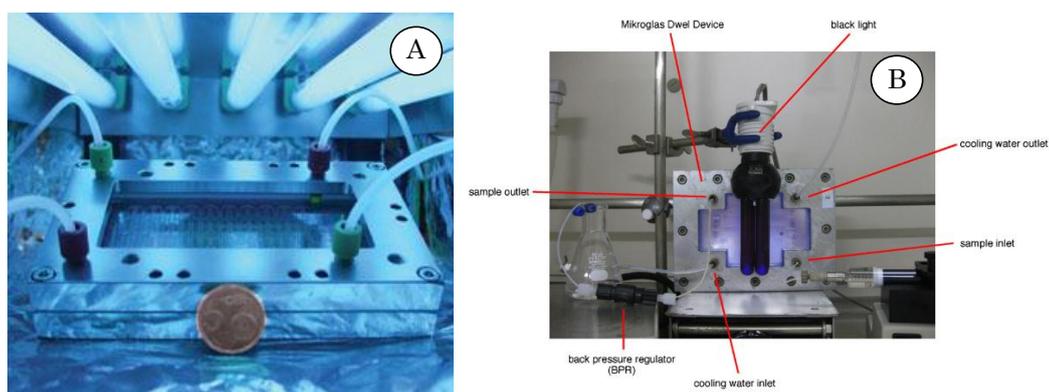


Figure I-22 : Exemples de microphotoréacteurs de type plaque : (A) (Coyle and Oelgemöller, 2008) et (B) (Matsubara *et al.*, 2011)

◆ Microphotoréacteur type *capillary tower*

Le principe du « capillary tower » consiste à enrouler un tube capillaire autour d'une lampe tubulaire, généralement en utilisant le doigt de gant des réacteurs à immersion dans lequel la source lumineuse est insérée (Figure I-23). Le tube doit être transparent aux radiations : c'est pour cela que son matériau est généralement du FEP qui a l'avantage d'être transparent aux UVs, $\lambda \geq 300$ nm (Aillet *et al.*, 2013; Lainchbury *et al.*, 2008).

Les diamètres de tubes varient de 250 micromètres à 1 mm et les longueurs sont de l'ordre du mètre. Les volumes réactionnels varient de 0.5 à plusieurs millilitres (Aillet *et al.*, 2013; Lainchbury *et al.*, 2008; Shvydkiv *et al.*, 2011). Les lampes utilisées sont des lampes tubulaires de type lampes à mercure moyenne pression de 125 W ou des tubes fluorescents (8 W - 20 W). Enfin, notons que récemment, la société Vapourtec a

proposé un module à son microréacteur automatisé qui correspond à un réacteur de type capillary tower.

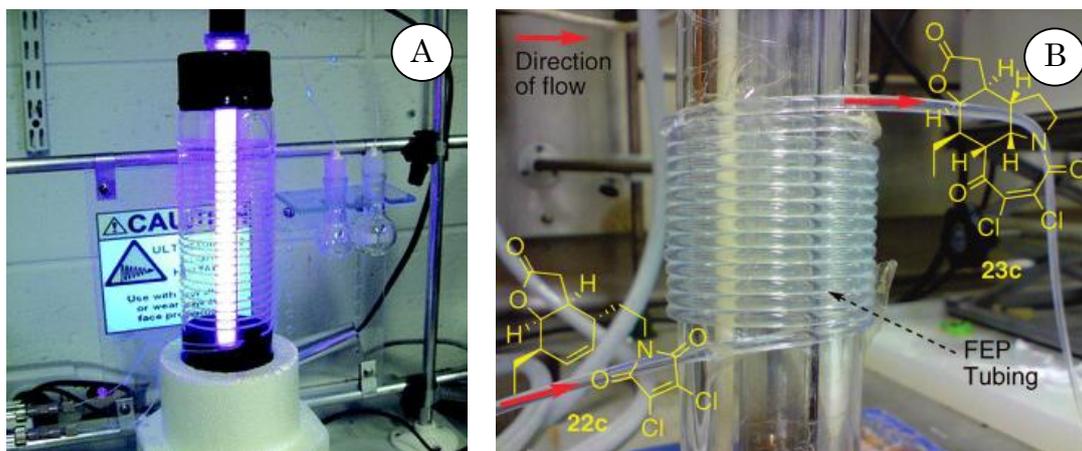


Figure I-23 : Exemples de microphotoréacteurs de type « capillary tower » : (A) (Shvydkiv *et al.*, 2011) et (B) (Lainchbury *et al.*, 2008)

◆ Photoréacteurs millistructurés

La technologie microphotoréacteur commence à être transposée à une échelle millimétrique, compatible avec une production industrielle mais cela reste encore marginal.

Hook *et al.* (2005) ont développé un réacteur millimétrique basé sur le concept du capillary tower en augmentant tout simplement le diamètre du tube, 5 mm et la longueur du réacteur, 3 m. Le tube est alors enroulé autour d'un système type lampe à immersion double enveloppé pour le fluide utilité. La source lumineuse est une lampe à arc au mercure MP de 600 W. Notons que ce type de photoréacteur millistructuré n'est en fait pas si nouveau. En effet, dès 1955, ce type de photoréacteur était proposé (DOEDE and WALKER, 1955).

Sugimoto *et al.* (2009) ont envisagé de monter en échelle la réaction de Barton permettant de synthétiser l'acide myristique A. Ils ont utilisé un réacteur à plaques constitué de 16 canaux de 1 mm d'épaisseur, 500 μm et 0.5 m de longueur pour un volume de 4 mL. La source lumineuse se compose de 8 lampes à fluorescence actinique de 20 W.

La société Corning propose depuis 2014 un photoréacteur millistructuré continu. Il est constitué de plusieurs plaques avec des canaux composés de motifs à « cœur » spécialement conçus pour générer du mélange. Chaque plaque a un volume de 9 mL et les canaux ont une épaisseur de 1 mm environ. Chaque plaque est irradiée sur les deux faces par un panneau de leds (Figure I-24) pouvant irradier soit à 365 nm ou bien 405 nm. La densité de flux d'énergie radiante annoncée par le constructeur est de 80 mW cm^{-2} , ce qui représente environ 13 W reçus dans le réacteur.

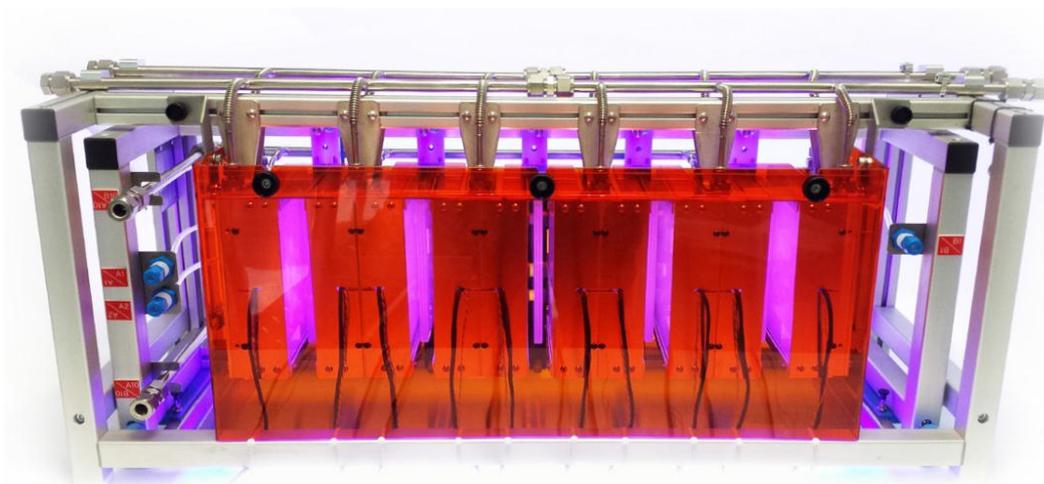


Figure I-24 : Exemple de photoréacteur millistructuré proposé par la société Corning

I.3.4 Comparaison des réacteurs

L'objectif de cette partie est de comparer les différents réacteurs photochimiques cités ci-dessus en fonction de leurs caractéristiques. Il est intéressant de remarquer, au travers de ces différentes comparaisons, qu'il est difficile de garder une similitude complète entre les réacteurs de faibles volumes et les réacteurs de plus gros volumes. Notons que le terme similitude fait référence à la conservation d'un même point de fonctionnement à deux échelles, c'est-à-dire la conservation de tous les nombres adimensionnels décrivant les phénomènes physiques, par exemple l'épaisseur optique (l'absorbance). Nous y reviendrons dans le chapitre III.

Dans la Figure I-25, le volume de réacteur est représenté en fonction de la distance moyenne de fluide à éclairer. Les points correspondent à des données issues de la littérature ou bien de données constructeurs. Globalement, l'épaisseur de fluide à éclairer croît avec le volume du réacteur, ce qui a un impact sur l'épaisseur optique (l'absorbance) dans le milieu, comme nous le verrons dans la suite.

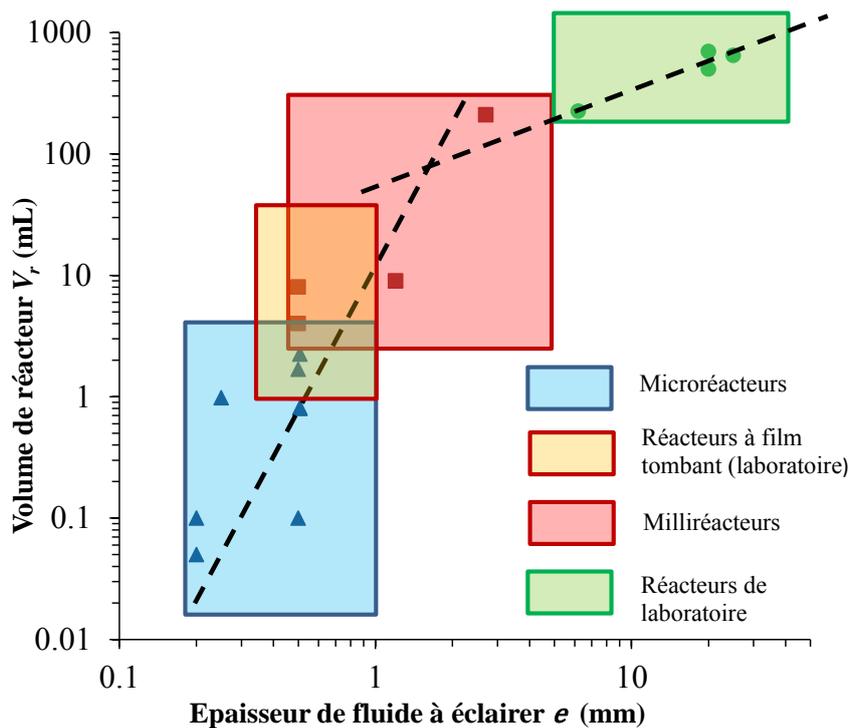


Figure I-25 : Volume de réacteur V_r en fonction de l'épaisseur de fluide à éclairer e

Dans la Figure I-26, le rapport entre la puissance radiante et le volume réactionnel $\frac{P_r}{V_r}$ est représentée en fonction du volume de réacteur V_r . La puissance radiante P_r est estimée à partir du flux électrique des lampes et le rendement moyen observé pour cette technologie (cf. partie sources lumineuses). Notons que la puissance radiante P_r ne correspond pas à la puissance reçue dans le réacteur q . En effet, toute la puissance émise par la lampe n'est, généralement, pas complètement reçue par le réacteur. Néanmoins, pour la comparaison effectuée dans ce chapitre, il est suffisant de se baser sur la puissance radiante et non reçue sans que cela implique des différences significatives dans l'interprétation des tendances.

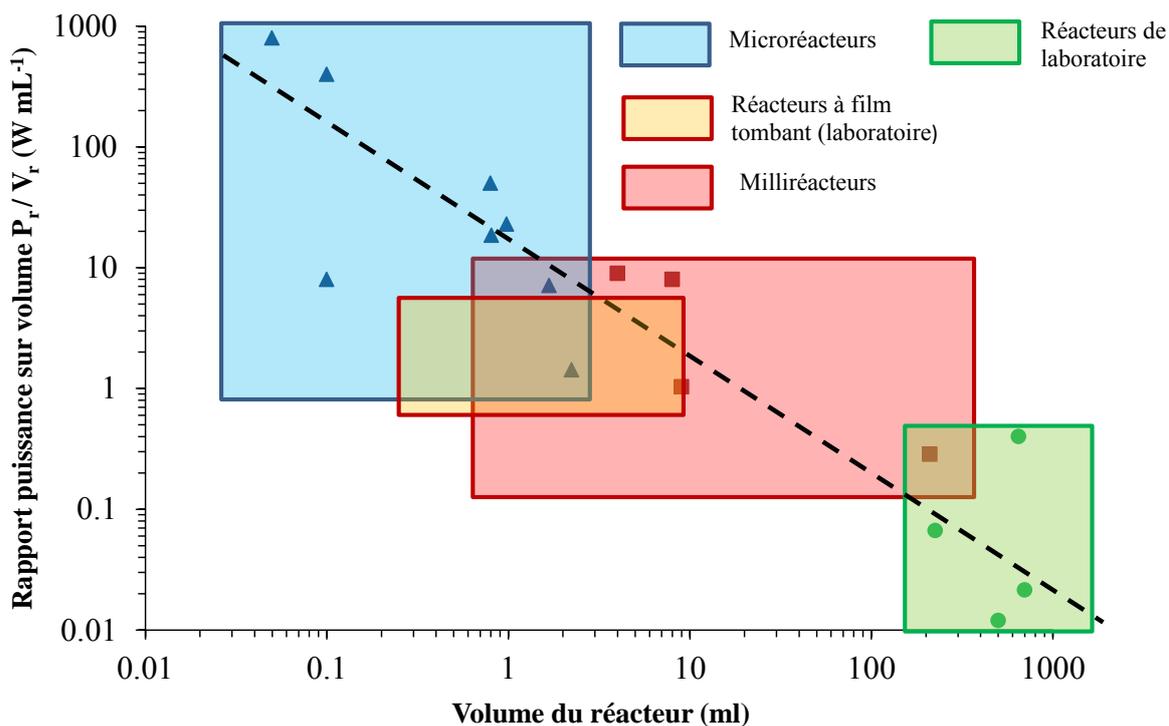


Figure I-26 : Rapport entre la puissance radiante et le volume du réacteur $\frac{P_r}{V_r}$ en fonction du volume du réacteur V_r .

D'après la Figure I-26, plus le volume du réacteur est important et plus la puissance disponible par unité de volume diminue. En effet, il est technologiquement impossible de disposer de sources lumineuses suffisamment puissantes pour préserver le ratio P_r/V_r constant. Cependant, pour les lampes à arc au mercure MP, il existe des modèles de lampes à immerger jusqu'à 60 kW. Ainsi, en multipliant le nombre de sources lumineuses, il est envisageable, dans une certaine limite, de s'approcher des rapports de P_r/V_r des photoréacteurs à immersion de laboratoire. Néanmoins, la majorité des sources lumineuses ne peuvent pas être extrapolées jusqu'à de si hautes puissances. L'alternative consiste donc à multiplier le nombre de sources lumineuses, ce qui modifie complètement le design du réacteur et rend son scale-up difficile. L'extrapolation d'une source lumineuse (i.e. l'augmentation de la puissance) n'est pas sans conséquences sur le comportement réacteur comme nous le verrons par la suite (cf. chapitre III).

Remarque : Enfin, comme nous le verrons dans la partie suivante, le ratio P/V_r peut-être est directement relié au temps de séjour dans le réacteur.

I.4 CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THESE

La première partie de ce chapitre a permis de synthétiser les principes de base régissant les réactions photochimiques. Une fois excitée, la molécule présente une nouvelle configuration électronique qui donne accès à nouvelles voies de synthèse (transposition, cyclisation, oxydation etc.) et ainsi à des produits hautement fonctionnalisés (molécules à cycle tendu, hétéroatomes etc.). Ces synthèses sont généralement effectuées en une seule étape et sans addition supplémentaire de réactif, permettant ainsi de réduire les opérations de purification en aval. La lumière joue le rôle d'un « réactif fantôme ». C'est pour ces raisons que la photochimie est une voie particulièrement attrayante dans le cadre des douze principes de la chimie verte. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à décrire comment une cinétique photochimique peut être établie. Dans le cas de mécanismes monomoléculaire ou bimoléculaire à partir de l'état excité, celle-ci s'exprime, comme le produit du rendement quantique Φ et de la vitesse volumétrique locale d'absorption de photon e^a . Il est important de garder à l'esprit que le rendement quantique s'exprime différemment selon que le mécanisme photochimique soit monomoléculaire ou bimoléculaire. De même, e^a s'exprime à partir des propriétés de(s) l'espèce(s) absorbante(s) qui n'est (ne sont) pas la même selon le type de réaction ; dans certains cas, seul le réactif principal ou le sensibilisateur absorbe les photons incidents, dans d'autres cas, le(s) produit(s) peuvent aussi les absorber. .

La seconde partie a présenté les équations fondamentales (et leurs méthodes de résolution) permettant de calculer la vitesse volumétrique locale d'absorption de photons e^a . Pour cela, les grandeurs nécessaires pour décrire la propagation de la lumière dans un milieu sont définies. Parmi elles, la luminance (ou radiance) L_λ permet d'évaluer le flux d'énergie radiante traversant une surface dans une direction donnée. La connaissance de cette grandeur en chaque point du réacteur (et pour chaque direction) est à la base du calcul de e^a . La variation spatiale et angulaire de la luminance est décrite à l'aide de l'équation de transport radiatif (ETR), qui une fois résolue, donne alors accès au champ de luminance dans le réacteur. Pour cette raison, la modélisation d'un photoréacteur doit, en plus des équations de transport classiques (espèces, quantité de mouvement et énergie), tenir compte de l'équation de transport radiatif. Afin de résoudre l'ETR, plusieurs stratégies ont été présentées, avec pour chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Dans cette étude, le choix de la méthode de résolution de l'ETR s'est porté sur la méthode des deux flux qui consiste à diviser l'espace angulaire en deux hémisphères et à moyennner la luminance sur chacun d'eux ; seules deux directions de propagation du flux lumineux sont alors considérées. Cette hypothèse permet d'obtenir des équations simples pour le calcul de e^a , qui font notamment intervenir la condition de densité de flux d'énergie radiante F_0 reçue aux frontières du réacteur. Les expressions des champs de luminance ont été données pour deux types de géométries, rectangulaire

et cylindrique, classiquement rencontrées en photoréacteurs. Il est important de noter que les équations des luminances sont couplées aux équations de transport des espèces dans la mesure où elles font intervenir la concentration des espèces absorbantes.

Dans la troisième partie, les technologies photochimiques les plus utilisées en laboratoire et à l'échelle industrielle sont présentées. Il en ressort qu'un photoréacteur se compose de deux éléments indissociables :

- d'une part, le réacteur qui se caractérise par le volume réactionnel V_r , la surface irradiée S_{irrad} , la densité de flux d'énergie radiante reçue F_0 et l'épaisseur de fluide à éclairer e ;
- et d'autre part, la source lumineuse qui se caractérise par sa puissance électrique consommée P_e , sa puissance radiante P_r , sa durée de vie, son spectre d'émission et son efficacité électrique R_e .

Les recherches bibliographiques menées ont permis de mettre en évidence qu'il existe six technologies principales de lampes. Notons que parmi toutes ces technologies, la technologie LED est particulièrement intéressante car elle présente :

- un très bon rendement électrique (pour les leds UV) ;
- une durée de vie importante ;
- un rayonnement quasi monochromatique ;
- un faible encombrement spatial ;
- une puissance modulable.

La puissance d'une led reste cependant encore limitée (environ quelques watts). Néanmoins, l'assemblage de plusieurs leds permet d'atteindre des puissances compatibles pour la réalisation de petites unités de production. Dans ce travail de thèse, nous avons retenu cette technologie LED ; en effet, nous souhaitons, d'une part, développer des réacteurs flexibles, dans lesquels il est notamment possible de moduler l'intensité lumineuse, et d'autre part, intégrer d'emblée les considérations économiques liées au coût du photon. Nous reviendrons sur ces points dans la suite.

De nombreux types de photoréacteurs existent également. Les photoréacteurs à immersion de type batch sont souvent rencontrés pour des applications en photochimie préparative tandis que les photoréacteurs continus sont plutôt utilisés pour le traitement de l'eau ou de l'air. Il est intéressant de noter que la spécificité de la photochimie, en particulier dans le cas de milieux très absorbants (réactions photosensibilisées par exemple), a généré des designs de photoréacteurs spécifiques, comme les photoréacteurs à film tombant dont l'épaisseur de fluide à éclairer est très faible.

La plupart des réacteurs décrits dans la partie 3 sont des technologies utilisées principalement en laboratoire. Lors de nos recherches bibliographiques, il a été difficile

de trouver des exemples de photoréacteur utilisés à l'échelle industrielle. En effet, la photochimie préparative à large échelle se heurte à des difficultés technologiques majeures, que ce soit pour l'extrapolation des sources lumineuses (besoin de fortes puissances radiantes et électriques, de longues durée de vie, de conditions de sécurité satisfaisantes, etc.) ou bien l'extrapolation des réacteurs (matériau transparent adapté à la longueur d'onde requise pour la réaction, intégration de la source dans le réacteur, etc.). De plus, les rendements et les sélectivités de la réaction ne sont généralement pas identiques entre l'échelle du laboratoire et celle de la production du fait de la difficulté à assurer une similitude complète aux deux échelles. Pour ces raisons, peu d'applications sont décrites en détail, et le savoir développé sur les photoréacteurs est en général précieusement conservé par les industriels. **En conséquence, malgré ses potentialités énormes, force est de constater que la photochimie préparative a été quelque peu délaissée par les industriels mais aussi par la communauté académique des chimistes organiciens et du génie chimique.** Cela se traduit, par exemple, par le fait que la photochimie préparative n'est plus (ou très peu) enseignée depuis quelques années.

Cependant, on assiste ces dernières années à un regain d'intérêt pour la photochimie préparative. Plusieurs éléments expliquent cela : le contexte de la chimie verte (en raison, principalement, des contraintes économiques et environnementales), mais également, l'arrivée de nouvelles technologies de sources lumineuses (lampes à excimère, LED) et de réacteurs continus intensifiés (dont les microréacteurs). Ces derniers ont été, en conséquence, l'objet de la dernière partie de notre recherche bibliographique.

En effet, au regard des travaux reportés dans la littérature, les technologies microstructurées, en tant qu'outils de synthèse dans les laboratoires ou en R&D, ont permis, aux chimistes et aux photochimistes, de donner un nouvel élan à la synthèse photochimique. En plus des avantages classiquement cités liés à leurs faibles dimensions, les microréacteurs permettent dans le cas des photoréactions :

- une bonne pénétration de la lumière dans le fluide ;
- une irradiation homogène sur la surface éclairée ;
- des temps d'irradiation nécessaires (temps de séjour) très courts en raison de l'augmentation du rapport entre la puissance reçue et le volume du réacteur $\frac{q_p}{V_r}$.

Les microphotoréacteurs constituent donc une véritable opportunité à saisir pour redonner à la photochimie la place qu'elle mérite dans le panel d'outils de voies de synthèse à disposition du chimiste pour la synthèse organique. Ceci suppose qu'ils soient simples à utiliser pour le (photo)chimiste et que l'extrapolation à l'échelle industrielle (smart scale-up) soit réalisable pour l'ingénieur génie chimique.

C'est ce « nouveau » contexte qui a motivé le lancement de cette thèse. En effet, à l'heure actuelle, les microphotoréacteurs font l'objet de travaux de recherche largement investis par la communauté des chimistes mais très peu par la communauté du génie chimique, en tout cas dans le domaine de la photochimie préparative. La littérature montre clairement que les microphotoréacteurs permettent d'obtenir de meilleurs rendements et de meilleures sélectivités. Cependant, ces travaux manquent de critères objectifs, d'un point de vue génie chimique, pour quantifier, évaluer et modéliser l'effet positif des microphotoréacteurs pour la photochimie préparative (non catalysée) comme cela a été fait avec les microréacteurs conventionnels. Par exemple, la plupart de ces travaux se basent sur la définition du « Space Time Yield » qui n'est pas un paramètre adapté pour comparer les microphotoréacteurs avec les photoréacteurs classiques. Ce manque en génie chimique est d'autant plus surprenant que :

- un certain nombre de travaux de recherche portent sur la détermination de paramètres cinétiques de réactions photocatalytiques et plus généralement sur la modélisation des microphotoréacteurs catalytiques en tenant compte notamment des limitations de transfert de matière (Charles *et al.*, 2011; Corbel *et al.*, 2014) ;
- le domaine du génie des photoréacteurs s'est énormément développé depuis plusieurs années, en intégrant dans les principes fondamentaux du génie de la réaction les transferts radiatifs. On citera par exemple les travaux de l'équipe de A. Cassano (Alfano and Cassano, 2008; Cassano *et al.*, 1995; Martin *et al.*, 1996) et les travaux de l'équipe de J.-C. Andre (Andre and Viriot, 1990; Midoux *et al.*, 1991; Roger and Villermaux, 1983) ;
- de récents travaux utilisent des modélisations fines en trois dimensions couplant les effets hydrodynamiques (bilan de quantité de mouvement, bilan de masse) aux transferts radiatifs pour prédire la décomposition photochimique de polluants dans des réacteurs industriels de traitement de l'eau ou de l'air (Elyasi and Taghipour, 2011; Mohajerani *et al.*, 2012, 2010).

En s'appuyant sur le génie des réacteurs photochimiques développé à large échelle, **l'objectif principal de la thèse** est de comprendre et de modéliser les bénéfices de la petite échelle pour :

- évaluer le caractère intrinsèquement intensifié de la technologie microphotoréacteur pour la conduite de réactions photochimiques, lorsqu'elle est en particulier comparée aux photoréacteurs classiques ;
- mettre en place une méthodologie permettant :
 - la conduite de réactions photochimiques dans des conditions optimales (notamment sans limitation par le mélange diffusif transverse) ;
 - le changement d'échelle du microréacteur vers des réacteurs continus intensifiés compatibles avec une production industrielle (smart scale-up) ;
 - le passage du mode batch au mode continu.

Afin de répondre à ces objectifs globaux, ces travaux de thèse se sont attachés :

- **(1)** à développer un modèle simple de microphotoréacteur dans le but de comprendre comment agissent les différents paramètres opératoires sur le comportement du réacteur. Aussi, précisons d'emblée que ce modèle n'a pas vocation à décrire très précisément le photoréacteur mais plutôt à en tirer des observations générales sur l'effet du couplage hydrodynamique / lumière. Ce modèle est basé sur des hypothèses simplificatrices qui permettent une écriture générique du problème. En particulier, nous considérerons :
 - un écoulement laminaire (cette hypothèse est pleinement justifiée au regard des débits mis en œuvre en microréacteurs). Le champ de vitesse peut alors être décrit analytiquement, ce qui simplifie grandement le problème ;
 - un réacteur illuminé de façon homogène, et un champ de radiation collimaté (la taille du réacteur étant plus petite que celle de la source lumineuse) ;
 - une géométrie rectangulaire en deux dimensions dans le système de coordonnées cartésiennes ; l'implémentation des équations de transferts radiatifs et leur couplage avec les équations de transport d'espèces en est grandement facilitée ;
 - un réacteur isotherme (l'effet de la température étant négligeable sur les réactions purement photochimiques étudiées dans ces travaux) ;
 - une réaction photochimique de type $A \xrightarrow{h\nu} P$ où A et P sont en compétition pour l'absorption des photons ;
- **(2)** à formaliser le problème sous la forme de nombres adimensionnels afin d'accéder à une vision générique, indépendante de l'échelle de l'expérimentation ; pour cela, il sera nécessaire d'adapter les nombres sans dimension classiquement rencontrés dans le génie de la réaction aux spécificités des réactions photochimiques, en particulier en définissant correctement le temps caractéristique d'une réaction photochimique ;
- **(3)** à développer un (plusieurs) microphotoréacteur(s) (microréacteur et source lumineuse) flexible(s) pouvant opérer dans une très large gamme de paramètres opératoires (flux de photons, temps de séjour, diamètre) afin d'étudier leur influence sur la conduite de réaction photochimique ;
- **(4)** à sélectionner différents systèmes photochimiques permettant de valider les phénomènes observés numériquement ;
- **(5)** à mettre en place un protocole adapté aux petites échelles pour mesurer la quantité de photons réellement reçue dans les microphotoréacteurs par mesures actinométriques ;
- **(6)** à développer des outils et des méthodes pour choisir les conditions opératoires optimales du réacteur (temps de séjour, puissance lumineuse), à savoir les

conditions dans lesquels le transfert (mélange) diffusif transverse n'est pas limitant ;

- **(7)** poser les éléments de base de la stratégie de changement d'échelle.

Les éléments de réponse à ces objectifs seront donnés tout au long de ce document dans les différents chapitres :

- les Chapitre II, III et IV décrirons les différents outils et méthodes mis en œuvre, en termes de modélisation et d'expériences ;
- les chapitres V et VI étudierons l'effet des paramètres opératoires sur le comportement des photoréacteurs
- le chapitre VII s'attachera à présenter une méthodologie pour la conduite de réactions photochimiques dans des photoréacteurs intensifiés.

Chapitre II : MODELISATION DES (MICRO)PHOTOREACTEURS

Ce chapitre a pour objectif de présenter la démarche pour modéliser des photoréacteurs. En effet, la modélisation d'un photoréacteur est importante pour envisager l'extrapolation des photoréacteurs de laboratoire aux échelles industrielles. Dans un premier temps, nous présentons les bases du génie de réacteurs photochimiques. Celles-ci sont peu décrites dans les ouvrages de référence et il nous est apparu nécessaire de présenter les équations de bases pour la modélisation des photoréacteurs idéaux. Dans un second temps, nous présentons les phénomènes propres aux réactions photochimiques qui peuvent générer des comportements non idéaux des photoréacteurs. En particulier, nous montrons que l'existence d'un profil d'atténuation de la lumière peut avoir des conséquences significatives sur le comportement du photoréacteur. Fort de ce constat, nous discutons brièvement des avantages des microphotoréacteurs comparés aux photoréacteurs classiques. Nous terminons en proposant un modèle pour décrire le comportement idéal ou non des microphotoréacteurs. Le modèle est posé en termes de nombres adimensionnels qui permettront de mettre en place une méthodologie pour la conduite dans des conditions optimales en microphotoréacteur de réactions photochimiques et d'envisager un changement d'échelle compatible avec une production industrielle. Cela sera abordé dans le chapitre VI.

II.1 ELEMENTS DE BASE DU GENIE DES REACTEURS PHOTOCHIMIQUES

II.1.1 Cas d'un photoréacteur parfaitement agité (RPA) de type immersion

Considérons une réaction simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ dont la loi cinétique s'écrit avec l'équation (I-22) (Cf. Chapitre I). Afin de rester général, nous considérons que l'espèce produite P peut elle-même absorber des photons à la même longueur d'onde que le réactif A . Ce phénomène est souvent rencontré en photochimie. Les réactifs et produits sont donc en compétition pour l'absorption des photons. Dans un photoréacteur parfaitement agité (RPA), le bilan matière local sur l'espèce A s'écrit à l'instant t :

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = \Phi_\lambda e_A^a = \Phi_\lambda(\alpha_{A,\lambda} E_\lambda) = \Phi_\lambda(\kappa_{A,\lambda} C_A E_\lambda) \quad (\text{II-1})$$

où l'irradiance E_λ (qui compte tenu de la géométrie cylindrique annulaire du réacteur, cf. Figure II-1) est obtenue par l'équation (I-89) (cf. Chapitre I). Le modèle de radiation en coordonnées cylindriques est justifié par la géométrie cylindrique du réacteur. En effet, en plaçant la lampe au centre du réacteur, on a une condition de symétrie naturelle. Le champ de rayonnement est supposé collimaté, $\Lambda = 1$ et le rayonnement est supposé monochromatique. Pour cette raison, nous omettrons volontairement l'indice " λ " dans la suite sans oublier que, rigoureusement, toutes les équations ci-dessous sont vérifiées que pour une longueur d'onde. L'équation (II-1) s'écrit alors :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\Phi \kappa_A C_A F_0 \frac{R_i}{r} \exp[-(r - R_i)(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)] \quad (\text{II-2})$$

où F_0 est la densité de flux de photons reçus sur la paroi interne du réacteur et R_i est le rayon de la lampe immergée au centre du réacteur (cf. Figure II-1). La valeur de r est bornée par les rayons externe et interne du réacteur : $R_i \leq r \leq R_e$.

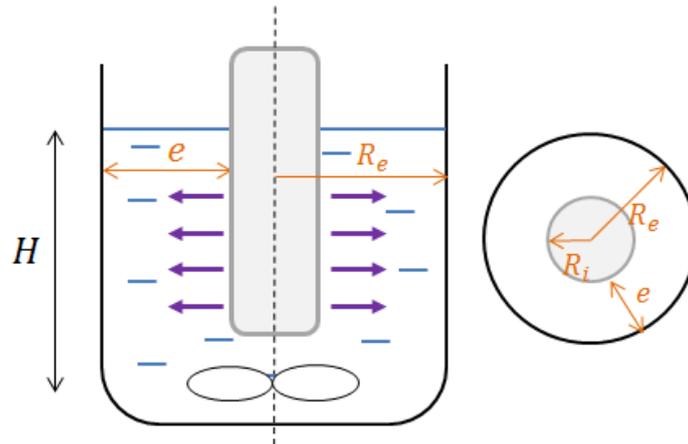


Figure II-1 : Schéma d'un réacteur à immersion avec ses caractéristiques géométriques

La relation (II-2) est une relation locale qui est définie pour une position r dans le réacteur. On revient à un bilan macroscopique en moyennant l'expression (II-2) sur tout le volume du réacteur :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{V_r} \iiint_{V_r} \frac{dC_A}{dt} dV = \frac{dC_A}{dt} = -\langle r_A \rangle = -\Phi \langle e_A^a \rangle \\ \langle e_A^a \rangle = \frac{1}{V_r} \iiint_{V_r} e_A^a dV = 2 \frac{R_i F_0}{(R_e^2 - R_i^2)} \kappa_A C_A \int_{R_i}^{R_e} \exp[-(r - R_i)(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)] dr \\ = 2 \frac{F_0 R_i}{(R_e^2 - R_i^2)} \frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} (1 - \exp[-(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \end{array} \right. \quad (\text{II-3})$$

Avec $e = R_e - R_i$ correspondant à l'épaisseur de fluide à éclairer.

L'équation (II-3) il apparait que la vitesse de disparition du composé A dépend, dans le cas des réactions photochimiques, des caractéristiques du réacteur (Figure II-1) via l'épaisseur e de fluide à éclairer, et le rapport entre la puissance reçue q_p et le volume réactionnel V_r dans la mesure où :

$$2 \frac{F_0 R_i}{(R_e^2 - R_i^2)} = \frac{F_0 2\pi R_i H}{\pi(R_e^2 - R_i^2)H} = \frac{F_0 S_{irradiée}}{V_r} = \frac{q_p}{V_r} \quad (\text{II-4})$$

L'équation (II-3) s'écrit donc aussi :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\Phi \frac{q_p}{V_r} \frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} (1 - \exp[-(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \quad (\text{II-5})$$

Définissons la conversion X de la réaction selon :

$$X = 1 - C_A/C_{A0} \quad (\text{II-6})$$

ainsi que les absorbances partielles $A_{e,A}$, $A_{e,P}$ et l'absorbance totale A_e du milieu :

$$\begin{cases} A_{e,A} = \kappa_A C_A e \\ A_{e,P} = \kappa_P C_P e \\ A_e = A_{e,A} + A_{e,P} = (\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

A partir de l'équation (II-7), il est intéressant de définir le paramètre β_A pour traduire la compétition entre réactifs et produits vis-à-vis de l'absorption de photons à une longueur d'onde donnée, selon :

$$\beta_A = A_{e,A}^0 / A_e^0 = \frac{\kappa_A}{\kappa_A + \kappa_P} \quad (\text{II-8})$$

L'exposant "0" dans l'équation (II-8) signifie que l'état de référence $A_e^0 = (\kappa_A + \kappa_P)eC_{A0}$ correspond à l'absorbance maximale qui peut être observée pour chaque composé. Ainsi, l'absorbance du composé A est maximale à l'état initial pour $C_A = C_{A0}$ et donc $A_{e,A}^0 = \kappa_A C_{A0}e$. Pour le composé P , l'absorbance maximale est obtenue en fin de réaction, lorsque la conversion est complète. Compte-tenu de la stœchiométrie de la réaction, on a $C_P = C_{A0}$ et donc $A_{e,P}^0 = \kappa_P C_{A0}e$. Cette définition a été choisie afin que β_A soit une constante qui ne dépende que des coefficients d'absorption molaires κ_A et κ_P . En effet, si on avait utilisé le rapport des absorbances sans référence, le coefficient ainsi défini aurait été dépendant des concentrations C_A et C_P et donc de l'avancement de la réaction. En conséquence, A_e^0 ne se rapporte pas à une absorbance réelle dans le réacteur mais est la somme de l'absorbance maximale du composé A qui survient au commencement de la réaction et de

l'absorbance maximale du composé P qui survient à la fin de la réaction. Ces deux situations ne pouvant avoir lieu en même temps, on a en réalité $A_e \leq A_e^0$. L'état de référence correspond à l'état initial seulement lorsque seul le composé A absorbe ($\beta_A = 1$) et au début de la réaction.

Remarque : L'exposant "0" ne doit pas être confondu avec l'indice "0" qui lui fait référence à l'état initial. Ainsi $A_{e,0}$ correspond à l'absorbance pour l'état initial, ici $X = 0$ (i.e. $A_{e,0} = \kappa_A C_{A0} e = A_{e,A0} = A_{e,A}^0$).

En outre, l'absorbance est un paramètre important qui permet d'estimer l'atténuation de la lumière dans le réacteur. Ainsi, pour $A_e \geq 5$, on considère que le milieu est complètement absorbant. Plus l'absorbance est forte et plus la lumière est atténuée à mesure qu'elle pénètre dans le réacteur. Nous verrons dans la suite que l'absorbance se définit aussi comme le rapport de l'épaisseur de fluide à éclairer e et de la distance de pénétration de la lumière.

Enfin remarquons que l'absorbance A_e qui évolue en fonction de la conversion est obtenue à partir de l'absorbance de référence A_e^0 et du facteur de compétition d'absorption β_A de la façon suivante :

$$\begin{cases} A_{e,A} = A_e^0 \beta_A (1 - X) = A_{e,A}^0 (1 - X) \\ A_{e,P} = A_e^0 (1 - \beta_A) X = A_{e,P}^0 X \\ A_e = A_e^0 [(1 - \beta_A) X + \beta_A (1 - X)] \end{cases} \quad \text{(II-9)}$$

En introduisant les définitions ci-dessus, la relation (II-5) s'écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \Phi \frac{q_p}{V_r} \frac{\beta_A}{C_{A0}} f \\ f = \frac{(1 - X)}{(1 - X)\beta_A + X(1 - \beta_A)} (1 - \exp(-A_e^0 [(1 - X)\beta_A + X(1 - \beta_A)])) \end{cases} \quad \text{(II-10)}$$

où f est le facteur photocinétique qui est un nombre sans dimension. Remarquons que le terme $\Phi \frac{q_p}{V_r}$ ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) a la dimension d'une constante cinétique d'une réaction thermique du premier ordre.

Du fait de la non-linéarité du facteur photocinétique, généralement, l'équation (II-10) n'admet pas de solution analytique, excepté pour le cas où $\beta_A = 1$ et doit donc être résolue par méthode numérique.

Dans le cas où $\beta_A = 1$, il y a alors qu'une seule espèce absorbante (le réactif) et d'après l'équation (II-9), on a $A_e^0 = A_{e,A}^0 = A_{e,0}$. L'équation (II-10) s'intègre alors de $(t = 0, X = 0)$ à (t, X) pour donner :

$$t_{irrad} = \frac{V_r C_{A0}}{q_p \Phi} \left(X + \frac{1}{A_e^0} \ln \left[\frac{1 - \exp(-A_e^0)}{1 - \exp(-A_e^0(1 - X))} \right] \right) \quad (\text{II-11})$$

où t_{irrad} est le temps d'irradiation nécessaire pour atteindre la conversion X . Ainsi, d'après (II-11), le temps d'irradiation est inversement proportionnel au rapport $\frac{q_p}{V_r} : t_{irrad} \propto \frac{V_r}{q_p}$.

Sur la Figure II-2, un exemple de variation de la conversion en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de β_A est donné. Plus le composé P est absorbant ($\beta_A \rightarrow 0$), plus la part de photons absorbés par le composé A diminue à mesure que la conversion progresse dans le réacteur. Ainsi, un phénomène d'inhibition de la réaction par le composé P existe, entraînant un ralentissement de la vitesse de conversion de A et cela même si le photoréacteur est parfaitement mélangé. Ce phénomène sera accentué dans un réacteur réel où le mélange n'est pas parfait. En effet, dans un milieu absorbant, la lumière sera alors absorbée dans une zone située à proximité des surfaces irradiées. Si le composé P est aussi absorbant, supposons de façon équivalente au réactif A ($\beta_A = 0.5$), alors la lumière ne va être absorbée que dans cette zone du réacteur tout au long de la conversion. Cette zone agit comme un écran ou un filtre interne et laissera une importante quantité de réactif A non irradiée. Il faudra donc un phénomène de mélange efficace pour renouveler la zone éclairée en molécule non irradiée. La condition de mélange parfait, cruciale dans tout réacteur chimique, le sera d'autant plus pour les réactions photochimiques comme nous le verrons dans la suite de ce travail.

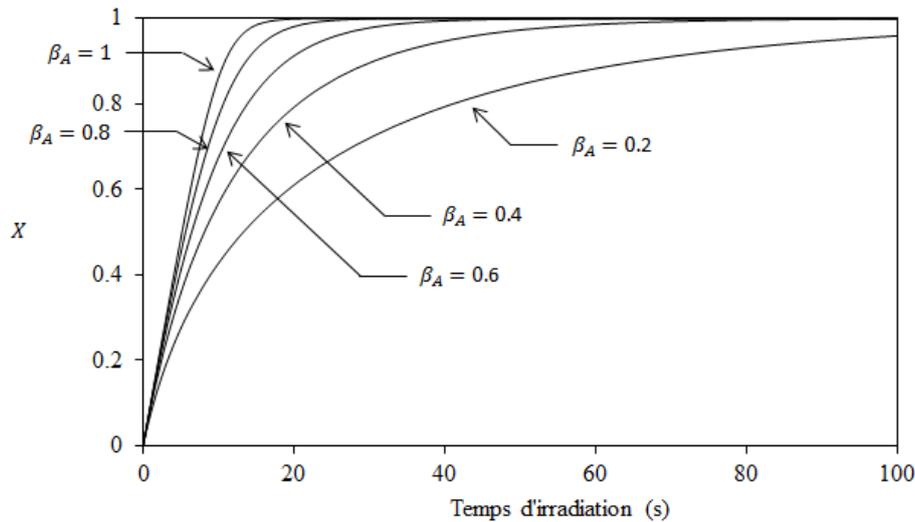


Figure II-2 : Conversion X en fonction du temps pour différentes valeurs du coefficient β_A . Les paramètres communs aux trois courbes sont : $\Phi \frac{q_p}{V_r} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\kappa_A = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $C_{A0} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $e = 1 \text{ cm}$

II.1.2 Généralisation à d'autres types de photoréacteur idéaux

L'équation (II-10) peut être généralisée à des photoréacteurs idéaux de géométries ou de modes de fonctionnement différents. L'obtention d'une relation liant la vitesse de conversion moyenne dans le volume réactionnel en fonction du temps (ou du temps de séjour) s'effectue toujours à partir :

- d'un bilan local faisant intervenir l'équation de transfert radiatif dans un système de coordonnées approprié ;
- suivie d'une intégration du bilan local dans le volume réactionnel. Selon la géométrie du réacteur, le volume réactionnel et la surface éclairée s'expriment différemment.

Deux principaux systèmes de coordonnées sont utilisés pour le champ de radiation selon la géométrie du réacteur :

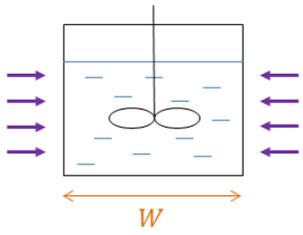
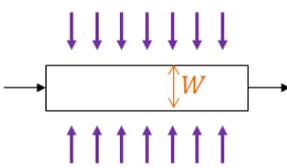
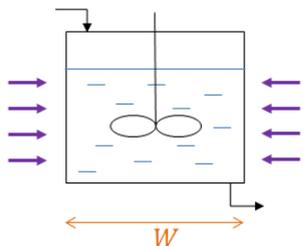
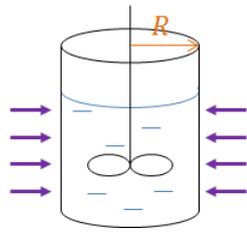
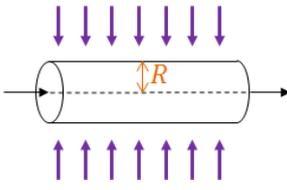
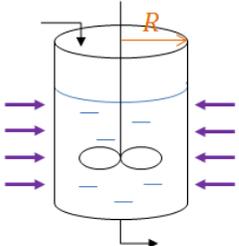
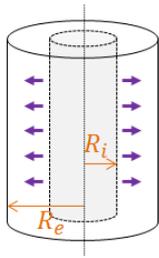
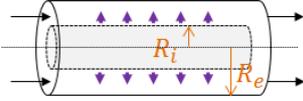
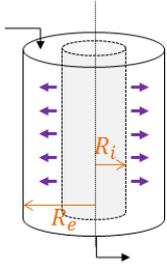
- les photoréacteurs rectangulaires irradiés par une ou deux faces ;
- les photoréacteurs cylindriques : annulaires irradiés de l'intérieur ou cylindres plein irradiés de l'extérieur.

Globalement, l'équation (II-10) peut être généralisée à tout type de photoréacteur idéal moyennant une définition ad hoc du rapport $\frac{q_p}{V_r}$ et de l'épaisseur de fluide à éclairer e , propres au réacteur étudié. Par exemple, on montre dans l'annexe B comment retrouver cette expression pour un réacteur rectangulaire et un réacteur cylindrique plein.

Une fois définis, les deux paramètres $\frac{q_p}{V_r}$ et e sont suffisants pour caractériser complètement le photoréacteur idéal. Nous verrons comment déterminer le rapport $\frac{q_p}{V_r}$ expérimentalement dans la suite de ce travail par actinométrie (Chapitre IV).

On distingue classiquement deux types de fonctionnement pour les réacteurs : batch et continu. Indépendamment du type de géométrie, le mode batch est déjà décrit par l'équation (II-10) ; les valeurs de q_p et V_r sont cependant calculées différemment selon la géométrie du réacteur (Tableau II-1). Dans le mode continu, il y a deux types de réacteurs idéaux : le réacteur piston (RP) et le réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Classiquement, le réacteur piston se décrira avec le même modèle que pour un réacteur RPA, dépendamment la géométrie retenue. Pour le RPAC, le bilan est en revanche différent : les paramètres de sortie du réacteur sont ceux du milieu réactionnel (hypothèse parfaitement agité).

Tableau II-1 : Schéma des différents types de réacteurs photochimiques et des expressions de $\frac{q_p}{V_r}$ et e

	$\frac{q_p}{V_r} = \frac{F_0}{W} \quad \quad e = W$		
Réacteur rectangulaire			
	Batch (RPA)	Continu (Piston)	Continu (RPAC)
	$\frac{q_p}{V_r} = 2 \frac{F_0}{R} \quad \quad e = 2R$		
Réacteur cylindrique plein			
	Batch (RPA)	Continu (Piston)	Continu (RPAC)
	$\frac{q_p}{V_r} = 2 \frac{F_0 R_i}{(R_e^2 - R_i^2)} \quad \quad e = R_e - R_i$		
Réacteur annulaire			
	Batch (RPA)	Continu (Piston)	Continu (RPAC)

II.1.2.1 Photoréacteur continu idéal type « piston »

En considérant la même réaction photochimique que précédemment, $A \xrightarrow{h\nu} P$ où A et P absorbent à la même longueur d'onde, pour le réacteur piston, chaque tranche du réacteur de volume élémentaire dV (élément de volume perpendiculaire au flux de matière traversant le réacteur) est homogène et on peut écrire le bilan suivant :

$$Q \frac{dC_A}{dV_r} = -\langle r_A \rangle \quad (\text{II-12})$$

où Q est le débit volumique ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) de réactif entrant dans l'élément de volume dV_r et $\langle r_A \rangle$ la vitesse moyenne dans la tranche dV_r . En introduisant la définition de la conversion, on obtient :

$$\frac{dX}{d\tau_s} = \frac{\langle r_A \rangle}{C_{A0}} = \frac{\Phi}{C_{A0}} \beta_A \frac{dq_p}{dV_r} f \quad (\text{II-13})$$

avec τ_s le temps de séjour dans le réacteur défini comme :

$$\tau_s = \frac{V_r}{Q} \quad (\text{II-14})$$

Le terme f est le facteur photocinétique identique à la définition donnée dans (II-10) (cf. Annexe B pour démonstration de ce résultat).

Remarque : Dans le cas où la densité de flux de photons reçus aux parois (F_0) est constante sur l'ensemble du réacteur, alors le flux de photons reçus q_p est le même dans chaque tranche de réacteur, $\frac{dq_p}{dV_r} = \frac{q_p}{V_r}$. Dans ce travail, nous considérons que cela est le cas. L'équation (II-13) est alors identique à l'équation (II-10) qui correspond à un réacteur batch parfaitement agité (RPA) à condition de remplacer la variable de temps t par le temps de séjour τ_s .

II.1.2.2 Photoréacteur continu idéal type « RPAC »

Dans le cas d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC), les paramètres de la réaction (conversion, concentration) en sortie de réacteur sont égaux à ceux dans le réacteur et donc à ceux de fin de réaction a priori. De ce fait, la vitesse volumétrique moyenne de photons absorbés par le composé A (e_A^a) dans le réacteur va être faible car la concentration de l'espèce absorbante réactive dans le réacteur est a priori faible (conversion complète). De fait, la vitesse de consommation de A étant proportionnelle à (e_A^a), la vitesse de conversion est lente. On a le bilan classique suivant :

$$Q (C_{A0} - C_A) = V_r \langle r_A \rangle \quad (\text{II-15})$$

ou encore, en introduisant la définition de la conversion X (équation (II-6)) et la définition du temps de séjour τ_s (équation (II-14)) :

$$\frac{X}{\tau_s} = \frac{\Phi}{C_{A0}} \beta_A \frac{q_p}{V_r} f \quad (\text{II-16})$$

Le terme photocinétique f est identique à (II-10). Pour s'en convaincre, on peut considérer le photoréacteur à immersion introduit dans la première partie. Le terme de réaction local r_A est exprimé de la même façon que dans l'équation (II-2) et sa moyenne dans tout le volume de réacteur est donc identique. Simplement, le terme $\langle r_A \rangle$ est cette fois-ci égal à la différence entre les flux de matière en composé A à l'entrée et la sortie du réacteur, tandis qu'il était égal à l'accumulation instantanée de l'espèce A dans le réacteur fermé (RPA).

Remarque générale : Les quelques réacteurs idéaux présentés dans cette section sont relativement simples et font intervenir une symétrie particulière vis-à-vis de la lampe et du réacteur. On utilise pour cette raison des modèles de transfert radiatif simplifiés, monodimensionnel et unidirectionnel. On peut envisager des configurations de photoréacteurs plus complexes comme un réacteur cylindrique plein avec une source externe irradiant seulement une partie de la paroi extérieure. Certains auteurs ont modélisé ce type de réacteurs, on peut citer les travaux de Cassano et al., (1995), Roger and Villermaux, (1979) etc. Dans ces modèles, le réacteur est toujours supposé idéalement mélangé tandis que l'expression de l'atténuation de la lumière dans le réacteur n'est plus exprimée par les simples modèles proposés ci-dessus.

II.1.3 Critères de performances d'un photoréacteur

II.1.3.1 La productivité du photoréacteur

Le dimensionnement d'un réacteur chimique idéal consiste à déterminer le volume du réacteur connaissant le temps de séjour nécessaire pour répondre à la demande de production. Ainsi, pour une réaction thermique, le temps de séjour dans un réacteur supposé idéal est fixé par la cinétique de la réaction et le volume du réacteur est le paramètre de dimensionnement permettant d'agir sur la quantité de réactifs traitée n_r . On a la relation suivante :

$$n_r = C_{A0} V_r X \quad (\text{II-17})$$

On définit alors la productivité d'un réacteur associée à une conversion X :

$$R^X = \frac{n_r}{t_x} \quad (\text{II-18})$$

où t_x est le temps (pendant lequel le milieu est irradié) nécessaire pour atteindre une conversion X .

Pour un réacteur chimique classique, la productivité du réacteur dépend de deux paramètres :

- la température qui influe sur la constante cinétique et donc sur le temps de séjour. Aussi, selon les paramètres cinétiques de la réaction, il peut être intéressant d'augmenter la température pour augmenter la capacité de production du réacteur ;
- le volume du réacteur qui permet de fixer la quantité de réactif n_r traité.

Remarque : La productivité d'un réacteur est une donnée très importante. L'augmentation de la productivité est un paramètre clé pour envisager le dégoullottage d'un atelier ou encore pour réduire les temps d'opération d'un procédé.

Dans le cas d'une réaction photochimique, quels que soient la géométrie et le mode de fonctionnement du photoréacteur, le temps nécessaire pour atteindre une conversion donnée est proportionnel à $\frac{n_r}{q_p}$ (cf. équation (II-11)) :

$$t_x \propto \frac{n_r}{q_p} = \frac{V_r C_{A0} X}{q_p} \quad \text{(II-19)}$$

De ce fait, la productivité est aussi proportionnelle à q_p :

$$R^X = \frac{n_r}{t_x} \propto q_p \quad \text{(II-20)}$$

Ainsi, pour un réacteur photochimique, la productivité dépend seulement de la puissance lumineuse reçue dans le réacteur (i.e. le nombre de photons reçus dans le réacteur par unité de temps). L'augmentation de capacité d'un photoréacteur s'effectue alors en augmentant la puissance de lampe et non le volume du réacteur. Néanmoins, la productivité n'est pas seulement dictée par le flux de photon reçu dans le réacteur mais aussi des propriétés du milieu, en particulier de l'absorbance. En effet, si le milieu est transparent, très peu de molécules vont être absorbées et la productivité sera faible. On introduit alors l'efficacité photonique.

II.1.3.2 L'efficacité photonique du photoréacteur

Sur l'ensemble du volume traité par le photoréacteur, il est intéressant de quantifier le nombre de photons reçus dans le réacteur qui ont mené à la formation du produit P . On sait que tous les photons absorbés ne mènent pas forcément à la conversion du composé A , cela est d'ailleurs quantifié par le rendement quantique intrinsèque à la réaction.

Néanmoins, d'autres phénomènes peuvent contribuer à augmenter le nombre de photons nécessaires à la formation de P :

- l'effet de mélange : si le composé P ou d'autres composés tiers absorbent les photons incidents, un mauvais mélange peut entraîner une surexposition de ceux-ci au détriment du réactif A et ainsi réduire la part de photons disponibles pour le composé A . Nous reviendrons sur ce point dans la suite ;
- l'effet de transmittance : si l'absorbance du milieu est faible, une part importante des photons n'est pas absorbée dans le réacteur. Les photons sont transmis sur la face arrière du réacteur. Dans ce cas, il est nécessaire d'irradier plus longtemps le réacteur pour compenser la perte de photons par transmittance.

Pour prendre en compte ces phénomènes, on introduit l'efficacité photonique η^X qui compare le nombre de molécules converties par rapport au nombre de photons reçus dans le réacteur, le tout étant corrigé du rendement quantique afin de ne tenir compte que des phénomènes liés au mélange et à la transmittance des parois du réacteur. L'efficacité photonique se définit alors, pour une conversion X donnée, selon :

$$\eta^X = \frac{1}{\Phi} \frac{n_r}{q_p t_X} = \frac{1}{\Phi} \frac{V_r C_{A0} X}{q_p t_X} = \frac{1}{\Phi} \frac{R^X}{q_p} \quad (\text{II-21})$$

Dans un cas idéal, ce nombre tend vers 1 car tous les photons sont absorbés et le mélange est idéal, sinon, il est inférieur à 1. Ce ratio est en outre important pour l'ingénieur procédé qui doit tenir compte des aspects énergétiques dans la conception d'un procédé. En effet, il est important d'optimiser l'efficacité photonique car il est une mesure de l'efficacité énergétique du réacteur vis-à-vis de l'utilisation des photons émis par la source lumineuse. Une mauvaise efficacité photonique implique une quantité plus importante de photons et donc un surcoût économique dû à la diminution de la durée de vie de la source lumineuse et le prix du watt électrique.

Dans le cas d'un RPA ou d'un réacteur piston, si une seule espèce absorbe les photons dans le milieu ($\beta_A = 1$), en introduisant l'équation (II-11) dans l'équation (II-21), on obtient la relation suivante :

$$\eta^X = \frac{X}{\left(X + \frac{1}{A_e^0} \ln \left[\frac{1 - \exp(-A_e^0)}{1 - \exp(-A_e^0(1-X))} \right] \right)} \quad (\text{II-22})$$

L'équation (II-22) montre que pour de fortes absorbances, le terme $\frac{1}{A_e^0} \ln \left[\frac{1 - \exp(-A_e^0)}{1 - \exp(-A_e^0(1-X))} \right]$ tend vers 0, et donc $\eta^X = 1$. Remarquons que dans le cas où il n'y a qu'une seule espèce absorbante ($\beta_A = 1$), le milieu s'éclaircit à mesure que la conversion progresse, ce qui contribue à diminuer irrémédiablement l'efficacité photonique. Ainsi, en prenant une

absorbance initiale de $A_{e,0} = A_e^0 = 5$, l'efficacité photonique pour une conversion de 95% est égale, d'après l'équation (II-22), $\eta^{0.95} = 0.8$, ce qui reste tout de même acceptable.

En revanche, pour de faibles absorbances, l'efficacité photonique est inférieure à 1 car le milieu est transparent. Dans ce cas, une partie des photons reçus dans le réacteur n'est pas absorbée et est transmise à l'extérieur du réacteur après avoir traversé l'épaisseur de fluide à éclairer e . Ce phénomène conduit à un gaspillage des photons et pour cette raison, il est souhaitable de ne pas travailler avec de faibles absorbances, ou bien de mettre en place un système pour réfléchir une partie des photons transmis à l'aide d'un réflecteur par exemple. Enfin, bien que le volume du réacteur n'ait pas d'impact de prime abord sur sa productivité, notons que le volume va tout de même jouer un rôle sur la productivité car il est en général corrélé à l'épaisseur de fluide à éclairer.

II.1.3.3 Quelques règles pour le dimensionnement de photoréacteurs idéaux

On peut relier la productivité à l'efficacité photonique du réacteur en introduisant l'équation (II-21) dans l'équation (II-18), il vient alors :

$$R^X = q_p \Phi \eta^X \quad \text{(II-23)}$$

La démarche pour augmenter la productivité des réacteurs photochimiques consiste alors :

- à déterminer les paramètres cinétiques de la réaction photochimique, en particulier le rendement quantique Φ . Pour cela, il est important de bien avoir caractérisé le réacteur de laboratoire, en particulier de connaître précisément le flux de photons reçu dans le réacteur. Cela peut être déterminé par des mesures d'actinométrie comme nous le verrons dans le chapitre IV;
- à déterminer les propriétés absorbantes du milieu, c'est-à-dire les coefficients d'absorption molaires des différentes espèces : réactifs et produits. Ces propriétés peuvent être déterminées à l'aide de méthodes spectrophotométriques.

Une fois ces propriétés connues, on peut alors déterminer le flux de photons q_p nécessaire pour atteindre la production horaire souhaitée, ce qui relève du dimensionnement de la source lumineuse.

Enfin, il reste à intégrer la source lumineuse dans le volume réactionnel, notamment de façon à garder constante l'efficacité photonique, ce qui relève du design du réacteur. Ces deux derniers points, dimensionnements de la source lumineuse et du réacteur, mettent en évidence le couplage entre lampe et réacteur, propre aux photoréacteurs.

II.1.3.3.A Augmentation de la productivité par la source lumineuse

Comme nous l'avons vu, l'augmentation de la productivité d'un réacteur photochimique s'accompagne inéluctablement d'une augmentation de la puissance lumineuse reçue dans le réacteur (cf. équation (II-20)). Généralement, les sources lumineuses industrielles ne sont pas suffisamment puissantes pour atteindre le flux de photons requis et les limitations technologiques imposent un flux maximal limite q_{lim} . Pour cette raison, il faut donc multiplier le nombre de sources lumineuses $N_{sources} = \frac{q_p}{q_{p,lim}}$. La puissance lumineuse reçue étant reliée à la densité de flux de photons incidents reçue à la surface éclairée :

$$q_p = F_0 S_{irradiée} \quad (\text{II-24})$$

il y a deux façons de procéder :

- la première consiste à augmenter significativement la puissance de la lampe de sorte que la densité de flux de photons F_0 sur la surface éclairée du réacteur augmente en conséquence. Considérons un cas extrême où la surface éclairée du réacteur resterait constante ($S_{irradiée} = cste$), tout en augmentant la densité de flux de photons. D'après la relation (II-2), cela a pour effet de modifier le temps caractéristique local de la réaction, ce qui peut contribuer à rendre le mélange limitant dans le réacteur et à mettre l'idéalité de ce dernier en défaut ; la réaction s'effectue beaucoup plus rapidement que l'homogénéisation du milieu. Nous reviendrons sur ce point par la suite. Retenons que pour cette raison, la montée en puissance de la source lumineuse doit être effectuée dans un souci de préserver une densité de flux de photons compatible avec la capacité de mélange du réacteur ;
- la deuxième façon consiste donc à augmenter la surface irradiée tout en préservant la densité de flux de photons incidente reçue sur la surface éclairée ($F_0 = cste$). Dans ce cas, le temps caractéristique de la réaction n'est pas modifié mais il faut s'assurer que les surfaces irradiées peuvent être éclairées de façon homogène afin de garantir un fonctionnement optimal. Les surfaces éclairées nécessaires sont généralement importantes et le réacteur industriel est alors très différent dans sa conception du réacteur de laboratoire. De ce fait, il faut là aussi s'assurer que la capacité de mélange du réacteur industriel soit tout aussi efficace que celle à l'échelle du réacteur de laboratoire.

Généralement, il y a un compromis à faire entre l'augmentation de la densité de flux et des surfaces irradiées. Notons dès maintenant que la stratégie du numbering-up, classiquement utilisée dans le scale-up des réacteurs chimiques intensifiés, est particulièrement adaptée pour les réacteurs photochimiques du fait du couplage lampe/réacteur. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre VI.

II.1.3.3.B Augmentation du volume du réacteur

La montée en échelle du réacteur n'a pas pour objectif premier d'augmenter le volume du réacteur afin d'accroître la productivité car, comme indiqué dans l'équation (II-20), la productivité ne dépend pas du volume du réacteur bien que le ratio q_p/V_r aura une incidence sur le temps de séjour. Néanmoins, pour des opérations en batch par exemple, on peut souhaiter augmenter le volume pour limiter les temps de manutention : remplissage, vidange et nettoyage.

Selon la puissance q_p requise, en particulier lorsqu'il est nécessaire de multiplier le nombre de sources lumineuses, la géométrie du réacteur peut être très différente du réacteur de laboratoire. De la même façon que précédemment, il faut alors s'assurer que la nouvelle configuration du réacteur permet un mélange efficace vis-à-vis des temps caractéristiques du système réactionnel photochimique. En montant en échelle, l'épaisseur de fluide à éclairer est généralement augmentée, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'absorbance du milieu si les concentrations en réactifs sont maintenues constantes. Si le milieu est fortement absorbant, il va y avoir deux zones distinctes dans le réacteur : une zone éclairée et une zone sombre. Ainsi, l'efficacité du mélange doit être redéfinie en ce sens que le ratio volume éclairé sur volume sombre diminuant en montant en échelle, le rôle du renouvellement du fluide de la zone éclairée à la zone sombre devient plus important. Enfin, notons que pour garder la même efficacité photonique entre deux photoréacteurs, il faut conserver l'absorbance $A_{e,0}$ dans le milieu comme le montre l'équation (II-22).

II.1.4 Comparaison des différents photoréacteurs idéaux.

On considère toujours une réaction photochimique simple, $A \xrightarrow{h\nu} P$ où les composés A et P absorbent à la même longueur d'onde. Pour un mode de fonctionnement en batch ou piston, indépendamment de la géométrie du réacteur (rectangulaire, cylindrique), la conversion s'exprime de la même façon (équation (II-10)). Le passage du mode discontinu ou continu s'effectue en transformant la dimension temporelle du mode discontinu t en temps de séjour τ_s , comme déjà indiqué. Le comportement de ces deux réacteurs est alors identique.

En ce qui concerne le mode continu dans un réacteur RPAC, le modèle décrivant la conversion est différent (équation (II-16)). Sur la Figure II-3A, le ratio des temps séjours en RPAC et en réacteur piston (ou RPA) sont représentés en fonction de la conversion pour différentes absorbances initiales $A_e^0 = A_{e,0}$, dans le cas où seul le réactif A absorbe les photons incidents ($\beta_a = 1$). Le temps de séjour en réacteur piston est déterminé par l'équation (II-11) et le temps en RPAC est déterminé par l'équation (II-16). On constate que pour des conversions élevées, les temps de séjours en RPAC sont significativement plus importants. Cela s'explique par le fait que la concentration du réactif A en sortie est

faible et donc l'absorbance dans le réacteur est faible, ce qui entraîne une vitesse volumétrique d'absorption de photons (e_A^a) faible et par conséquent une vitesse de consommation de A (r_A) faible. Pour un RPAC, en introduisant l'équation (II-16) dans l'équation (II-21), l'efficacité photonique s'écrit pour un milieu où seule une espèce absorbe ($\beta_A = 1$) :

$$\eta^X = (1 - \exp[-A_e^0(1 - X)]) \quad (\text{II-25})$$

Comme le montre la Figure II-3B, du fait que le milieu est quasi transparent en fin de réaction, l'efficacité photonique d'un RPAC est très réduite comparée à celle d'un réacteur piston car la majorité des photons sont transmis au travers des surfaces du réacteur.

De façon générale, les RPAC ne sont pas les réacteurs les plus adaptés car ils seront moins performants qu'un fonctionnement en RPA ou en réacteur piston (i.e. le temps de séjour requis sera plus long et l'efficacité photonique sera plus faible) ce qui a pour effet de diminuer la productivité $(R^X)^{RPAC} < (R^X)^{Piston}$. Il peut néanmoins être astucieux d'envisager une cascade de RPAC, ce qui tend vers un comportement piston si le nombre de RPAC est suffisamment important.

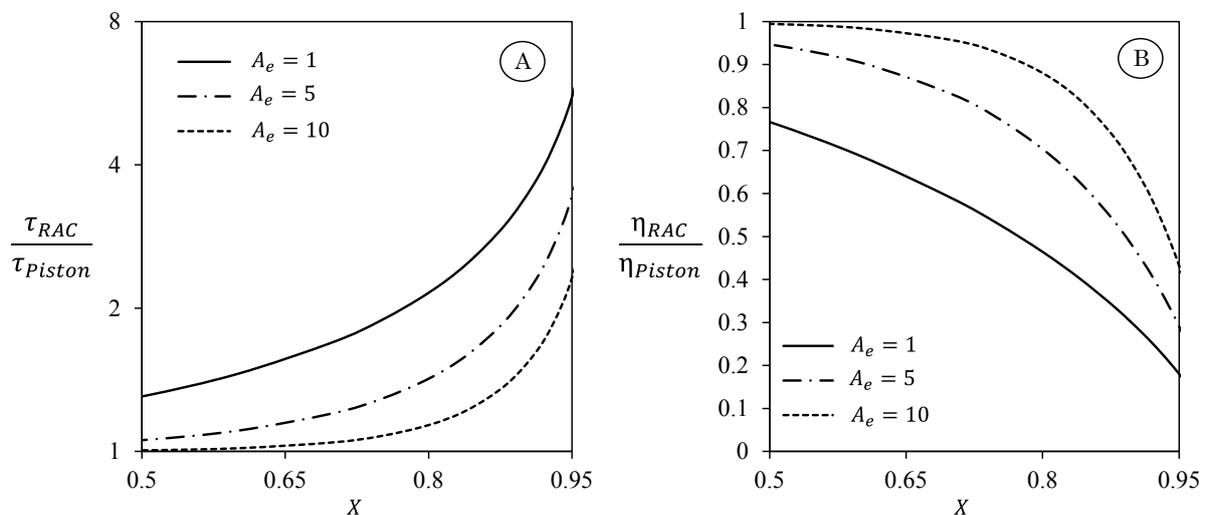


Figure II-3 : (A) Ratio des temps de séjour et (B) des efficacités photoniques pour deux réacteurs continus RPAC et piston pour une réaction $A \xrightarrow{h\nu} P$, où seule l'espèce A absorbe ($\beta_A = 1$). Les conditions opératoires sont identiques entre les deux types de réacteurs : $C_{A0}, q_p/V_r, e$

II.2 LIMITES DES MODELES DE « PHOTOREACTEUR IDEAL »

Le comportement idéal des réacteurs est la référence de tout dimensionnement. En effet, ce comportement est optimal dans la mesure où il permet la conduite d'une réaction par ses paramètres intrinsèques. Cela signifie que la conversion, la sélectivité et la cinétique obtenues dans le réacteur sont indépendants de celui-ci. Comparé aux réacteurs « thermiques » classiques, le comportement idéal des photoréacteurs peut être facilement mis en défaut, et cela indépendamment des propriétés intrinsèques à la réaction photochimique étudiée. Le caractère non idéal des photoréacteurs a classiquement pour effet de sur-irradier les réactifs, ce qui peut réduire l'efficacité photonique du réacteur, dégrader les produits ou encore diminuer la sélectivité de la réaction.

II.2.1 Phénomènes contribuant à la non idéalité des photoréacteurs

Deux phénomènes contribuent à mettre à mal le caractère idéal du réacteur :

- l'absorbance évolutive du milieu A_e ;
- la densité de flux de photons reçue à la surface du réacteur F_0 .

Pour illustrer ces phénomènes, considérons un réacteur 2D rectangulaire parfaitement agité de largeur e (i.e. d'épaisseur de fluide à éclairer e) pour simplifier les calculs. Le réacteur est supposé éclairé par une seule face. Comme précédemment, le transfert radiatif est décrit en considérant un champ de radiation collimaté, $\Lambda = 1$ (équation (I-81), cf. Chapitre I). Regardons la vitesse locale d'une réaction simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ en un point dans le réacteur distant de Δe de la surface éclairée (Figure II-4). Cette vitesse réactionnelle s'exprime d'après l'expression (I-81) (cf. Chapitre I) :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_A = \Phi e_A^a = \Phi F_0 C_{A0} \kappa_A (1 - X) \exp[-C_{A0} \kappa_A \chi \Delta e] \\ \chi(X, \beta_A) = \left[(1 - X) + \frac{(1 - \beta_A)}{\beta_A} X \right] \end{array} \right. \quad \text{(II-26)}$$

où χ est une fonction de la conversion X et du paramètre β_A . On a $\chi = 1$ au début de la réaction ($X = 0$) et $\chi = \frac{1 - \beta_A}{\beta_A}$ en fin de réaction ($X \rightarrow 1$).

On définit la distance caractéristique de pénétration de la lumière comme suit :

$$d_{pen} = \frac{1}{C_{A0} \kappa_A \chi} \quad \text{(II-27)}$$

Notons que la distance caractéristique de pénétration ainsi définie correspond, en fait, à une distance telle que 63% du flux lumineux est absorbé. En effet, en moyennant le profil d'irradiance dans le volume réactionnel, il vient par exemple, pour un volume homogène rectangulaire d'épaisseur Δe , illuminé par une seule face (cf. équation (I-80)), la relation suivante :

$$\frac{\langle E_\lambda \rangle}{\Lambda F_0} = \int_0^{\Delta e} \frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} dy = 1 - \exp(-C_{A0} \kappa_A \chi \Delta e) \quad (\text{II-28})$$

Et en remplaçant $\Delta e = d_{pen}$ dans l'équation (II-28), il vient $\frac{\langle E_\lambda \rangle}{\Lambda F_0} \approx 0.63$.

La définition de l'absorbance A_e indiquée précédemment peut être interprétée comme le rapport entre la dimension caractéristique, qu'est l'épaisseur de fluide à éclairer dans le réacteur, (e), et la distance de pénétration de la lumière (d_{pen}). On a :

$$A_e = (\kappa_A C_A + \kappa_P C_P) e = (C_{A0} \kappa_A \chi) e = \frac{e}{d_{pen}} \quad (\text{II-29})$$

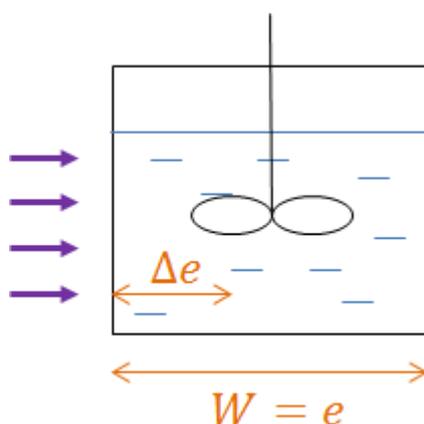


Figure II-4 : Réacteur rectangulaire illuminé sur une seule face

D'après l'équation (II-27), la distance de pénétration de la lumière diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de réactif A et du coefficient d'absorption des espèces absorbantes. S'il n'y a qu'une seule espèce absorbante ($\beta_A = 1$), la distance de pénétration de la lumière augmente à mesure que la conversion progresse ce qui se traduit par la diminution de la fonction χ : le milieu devient ainsi de plus en plus transparent. En revanche, lorsque $\beta_A \leq 0.5$ la distance de pénétration diminue à mesure que la conversion progresse et χ diminue et le milieu devient de plus en plus opaque. Dans la Figure II-5, la distance de pénétration de la lumière d_{pen} multipliée par le facteur χ est tracée en fonction du coefficient d'absorption κ_A pour différentes valeurs de concentration C_{A0} . On retrouve bien que plus le coefficient d'absorption κ_A augmente, plus la distance de pénétration diminue pour un C_{A0} donné. De même, plus C_{A0} augmente

et plus la distance de pénétration diminue pour κ_A fixé. Notons qu'initialement, le facteur $\chi = 1$ ce qui permet de déterminer graphiquement la distance de pénétration connaissant C_{A0} et κ_A .

Pour une géométrie de photoréacteur fixée, le seul paramètre accessible pour diminuer la distance de pénétration reste la concentration initiale en A étant donné que le coefficient d'absorption molaire κ_A est une propriété intrinsèque du système réactif, donc non modulable. Ce fait oblige à travailler dans certains cas en solutions diluées ; ceci n'étant pas tout le temps souhaitable, il peut être alors nécessaire d'utiliser une géométrie de réacteur permettant d'accéder à une épaisseur de fluide à éclairer e plus faible.

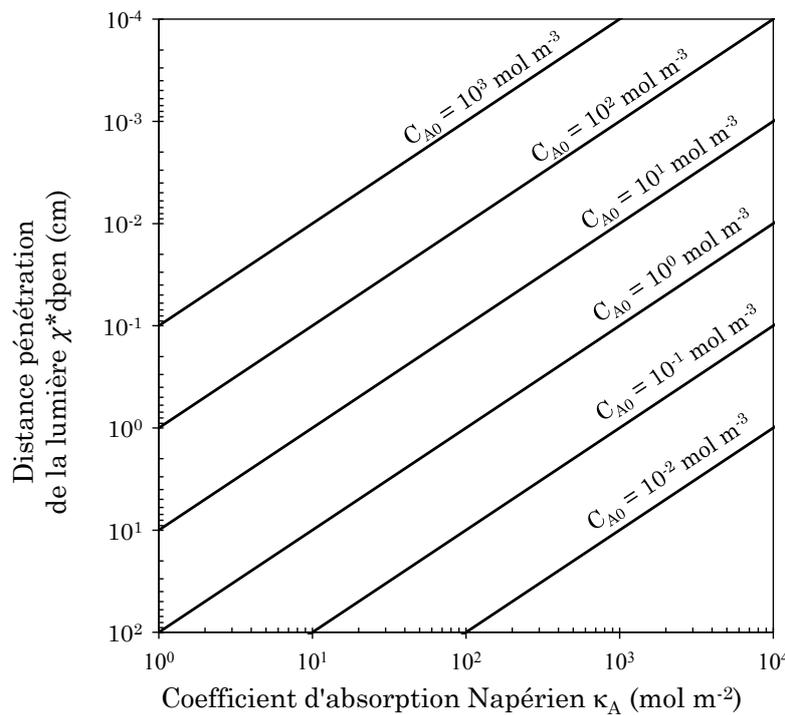


Figure II-5 : Distance de pénétration χd_{pen} en fonction du coefficient d'absorption molaire κ_A pour différentes concentrations

Moyennons la vitesse de réaction dans la couche illuminée d_{pen} . Pour cela, on intègre la vitesse locale donnée dans l'équation (II-26) dans le volume éclairé, ce qui donne :

$$\langle r_A \rangle_{d_{pen}} = \frac{\Phi F_0 C_{A0} \kappa_A (1 - X)}{d_{pen}} \int_0^{d_{pen}} r_A d(\Delta e) = \Phi F_0 C_{A0} \kappa_A (1 - X) (1 - e^{-1}) \quad (\text{II-30})$$

Notons que l'équation (II-30) ne doit pas être confondue avec la vitesse moyennée dans tout le volume du réacteur comme donné dans l'équation (II-10) qui elle, tient compte de la vitesse nulle dans les zones non éclairées du réacteur, là où la lumière est complètement atténuée.

Puis, on peut définir le temps caractéristique de la réaction dans la zone éclairée au début de la réaction ($X = 0$) :

$$\tau_r|_{X=0} = C_{A0}/(r_A)_{d_{pen}} = 1/(\Phi F_0 \kappa_A (1 - e^{-1})) \quad (\text{II-31})$$

Sur la Figure II-6, le temps caractéristique de la réaction τ_r dans la zone de fluide éclairée multiplié par le rendement quantique Φ est tracé en fonction du coefficient d'absorption molaire κ_A pour différentes valeurs de densité de flux de photons incidents à la paroi F_0 . Le temps caractéristique ne dépend pas de la concentration C_{A0} , mais seulement de la densité de flux de photon F_0 , du rendement quantique Φ et du coefficient d'absorption molaire κ_A . La densité de flux de photons F_0 est, par conséquent, le seul paramètre d'action pour moduler le temps caractéristique étant donné que le coefficient d'absorption molaire est un paramètre intrinsèque du système réactionnel.

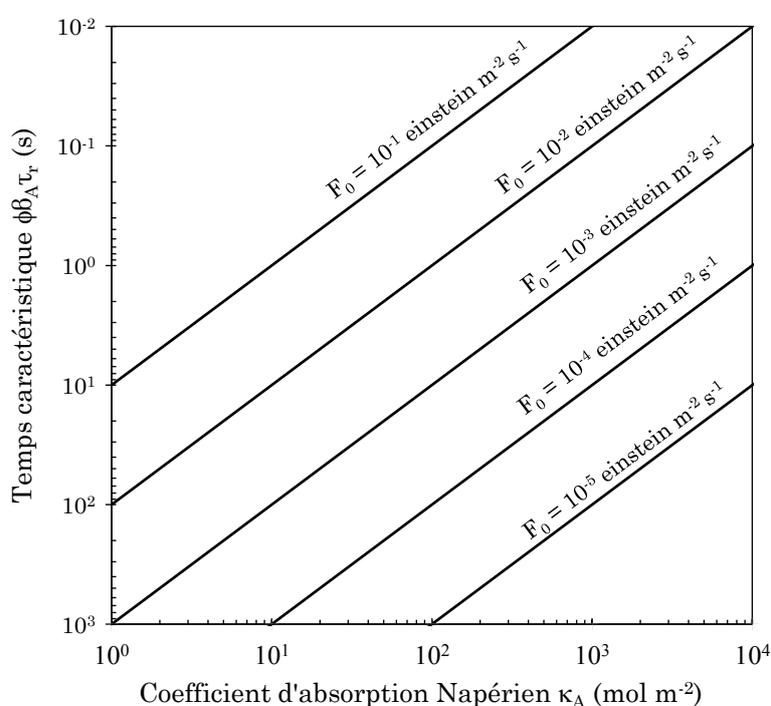


Figure II-6 : Temps caractéristique de la réaction τ_r dans la zone éclairée d'épaisseur d_{pen} multiplié par le rendement quantique Φ , en fonction du coefficient d'absorption κ_A pour différentes densités de flux de photons incidents F_0

Nous avons vu que outre les propriétés intrinsèques des réactions photochimiques (coefficient d'absorption molaire κ_A , rendement quantique Φ et facteur de compétition entre espèces absorbantes β_A), les conditions opératoires telles que la concentration initiale en A et la densité de flux de photons incidents F_0 ont une influence directe, respectivement sur la distance de pénétration de la lumière dans le réacteur et sur le temps caractéristique de la réaction. Dans la suite, nous discutons des effets que cela peut entraîner sur la marche supposée idéale du réacteur.

II.2.2 Impact de l'absorbance du milieu

L'absorbance du milieu est déterminée par les propriétés du milieu (i.e. la concentration des espèces absorbantes et leur coefficient d'absorption molaire) ainsi que par l'épaisseur de fluide à éclairer e . Pour une épaisseur de fluide à éclairer e fixée, plus l'absorbance est grande, plus la distance de pénétration de la lumière est faible d'après l'équation (II-27). La couche de fluide éclairée dans le réacteur diminue. En posant l'inverse de l'absorbance, $\frac{1}{A_e} = \frac{d_{pen}}{e}$, on obtient approximativement la fraction entre le volume éclairé et le volume total du réacteur. Plus cette fraction tend vers 0 et plus la zone éclairée est localisée proche des surfaces éclairées. Dans ce cas, le réacteur doit être capable, d'un point de vue hydrodynamique de renouveler, cette zone par un mélange efficace.

Dans le cas extrême des milieux très absorbants, la couche peut atteindre une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques μm , de sorte qu'elle s'apparente à la couche limite de diffusion où les phénomènes turbulents de mélange ne sont plus présents. On parle alors de **photoréacteur de surface** (Midoux *et al.*, 1991), dans le sens où la réaction a lieu non plus dans le volume mais à la surface du réacteur. La lumière est alors complètement piégée dans cette couche limite. Le composé A de départ peut alors être consommé très rapidement, la cinétique globale est alors limitée par la diffusion de A au travers de cette couche. De plus, dans le cas où le produit P formé est photosensible, la limitation par diffusion peut sévèrement contribuer à sa décomposition et ainsi affecter la qualité de la réaction. La modélisation de ce type de réacteur consiste à considérer que la zone irradiée est une couche limite dont la surface échange de la matière avec une zone non irradiée qui est supposée parfaitement mélangée. On peut alors appliquer classiquement la théorie du film de Whitman ou la théorie de renouvellement de surface (modèle d'Higbie). L'objectif de ces modèles est de quantifier le transfert de matière dans la couche limite (zone irradiée) par un coefficient de transfert. On peut ainsi relier la cinétique réactionnelle et le transfert de matière via un bilan matière dans la couche et décrire convenablement la conversion en fonction du temps d'irradiation dans le réacteur. Pour le lecteur désireux d'en savoir plus, ce type de modèle est développé dans les travaux du LRGP suivants : Midoux *et al.* (1991), Roger and Villermaux (1979). Selon la vitesse du transfert de matière vis-à-vis de la cinétique de réaction, la réaction aura lieu en régime diffusionnel ou en régime chimique. Généralement, la réaction est très rapide dans la couche et c'est le régime diffusionnel qui prédomine, ce qui n'est évidemment pas souhaitable, en particulier si les produits sont photosensibles comme déjà indiqué ci-dessus. Il est important de souligner que l'efficacité de mélange en dehors de la couche permet juste d'assurer une homogénéisation des différents scalaires (concentration, température) à la surface de la couche. Pour cette raison, il est inutile d'avoir un gros volume réactionnel en dehors de la couche limite de diffusion pour augmenter le transfert. Il faut maximiser la surface illuminée dans le réacteur pour

augmenter la surface d'échange. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'ont été développés les réacteurs à films tombants notamment.

Une autre conséquence, si on travaille avec des absorbances élevées, est que toute la puissance lumineuse se concentre dans un faible volume ce qui accélère considérablement la vitesse de réaction dans la zone éclairée d'après l'équation (II-30). Aussi, pour un même réacteur photochimique et des conditions opératoires identiques, si le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante est dix fois plus élevé dans un cas, le temps caractéristique de la réaction est quant à lui divisé par dix, ce qui peut générer un impact important de l'efficacité du mélange sur la réaction. En particulier, lorsque le réacteur est de surface, la couche limite irradiée concentre tout le flux lumineux, ce qui rend les temps caractéristiques de réaction très courts et impose le régime diffusionnel.

II.2.3 Impact de la densité de flux de photons reçus à la paroi

$$F_0$$

La densité de flux de photons incidents va jouer sur la vitesse locale de la réaction photochimique (équation (II-26)), ce qui a pour effet d'impacter les temps caractéristiques locaux et moyens dans la zone de fluide éclairée (équation (II-31)). Il est important de rappeler que la cinétique d'une réaction photochimique est directement proportionnelle à la densité de flux de photons et de fait, elle va dépendre de la puissance lumineuse dans le réacteur. D'après l'équation (II-31), une augmentation d'un facteur 10 de la densité de flux de photons diminue par 10 le temps caractéristique de réaction. Il faut donc tenir compte de cette spécificité lors du dimensionnement d'un photoréacteur et s'assurer que le temps de mélange ne devient pas limitant si toutefois la densité de flux de photons incidents varie lors du scale-up. Cette spécificité, propre aux réactions photochimiques, peut aussi être un avantage car le temps caractéristique de réaction peut être adapté en diminuant l'intensité de la lampe de façon à le faire correspondre avec le temps caractéristique de mélange. De fait, on peut tendre vers un réacteur idéal. Néanmoins, la puissance lumineuse n'est en général pas directement modulable (excepté pour la technologie LED où la puissance lumineuse est directement proportionnelle au courant électrique) : on a alors recours à des filtres absorbants.

II.2.4 Conclusion et intérêts des microphotoréacteurs

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence les causes qui peuvent entraîner le comportement non idéal du photoréacteur. La technologie microréacteur présente de nombreux avantages comparés à d'autres réacteurs photochimiques, comme par exemple :

- une courte distance de fluide à éclairer, e . En effet, l'épaisseur des canaux ou les diamètres de tubes selon la technologie utilisée, sont de l'ordre de la centaine de micromètres ou du millimètre, ce qui réduit considérablement l'absorbance dans

le milieu pour des même conditions de concentration que celles appliquées dans un réacteur photochimique conventionnel, à immersion par exemple. Les fortes absorbances étant préjudiciable quant à l'idéalité du photoréacteur, la diminution de l'absorbance est favorable ;

- la miniaturisation du réacteur rend son éclairage aisé et homogène sur toute sa surface ;
- la maîtrise des conditions opératoires et la bonne connaissance des phénomènes de transferts à l'échelle du microréacteur rendent l'évaluation des temps de mélange précise permettant ainsi de déterminer efficacement le domaine d'opérabilité du microréacteur dans la zone d'idéalité ;
- le principe du numbering-up, qui consiste à augmenter le nombre d'unités fonctionnant en parallèle afin d'augmenter le volume traité, est particulièrement adapté car l'augmentation de la productivité d'une seule unité est délicate pour les raisons évoquées ci-dessus.

Le principe du numbering-up pour augmenter la production a néanmoins ses limites, notamment en termes de distribution homogène des flux dans chaque unité. C'est pour cela que la stratégie d'augmentation de la production peut être aussi effectuée en augmentant légèrement le volume de chaque unité tout en conservant des unités parallèles, principe du smart numbering-up (Kockmann, 2008; Kockmann *et al.*, 2011).

Dans la suite de ce travail, nous modéliserons localement les phénomènes à l'intérieur d'un microréacteur afin d'en tirer des lois générales de changement d'échelle. Pour cela, nous développerons un modèle en deux dimensions couplant les différents phénomènes rencontrés dans les réacteurs photochimiques.

II.3 MODELISATION EN DEUX DIMENSIONS DES MICROPHOTOREACTEURS

La modélisation proposée ci-dessous est appliquée aux microréacteurs mais sa formulation reste générale à tout réacteur continu (i.e. de taille quelconque). En outre, nous développerons le modèle sous forme adimensionnelle permettant de définir des lois de similitudes entre les différentes échelles.

II.3.1 Formulation du modèle

De la même façon que nous avons développé les modèles idéaux du photoréacteur, nous développons dans cette partie le modèle décrivant la conversion dans un microphotoréacteur non idéal. L'objectif est de développer un modèle générique permettant de rendre compte de l'impact des paramètres opératoires (temps de séjour, surface éclairée, etc.) sur la conversion et la sélectivité d'une réaction photochimique. Pour des raisons de simplification, le modèle est développé en deux dimensions avec un

système de coordonnées cartésiennes. On considère un domaine rectangulaire de dimension W et de longueur L_c (Figure II-7). L'écoulement (phase liquide) s'effectue dans le sens de la longueur et est considéré comme laminaire. En effet, les échelles et les débits typiquement rencontrés dans les microréacteurs font que l'écoulement est laminaire.

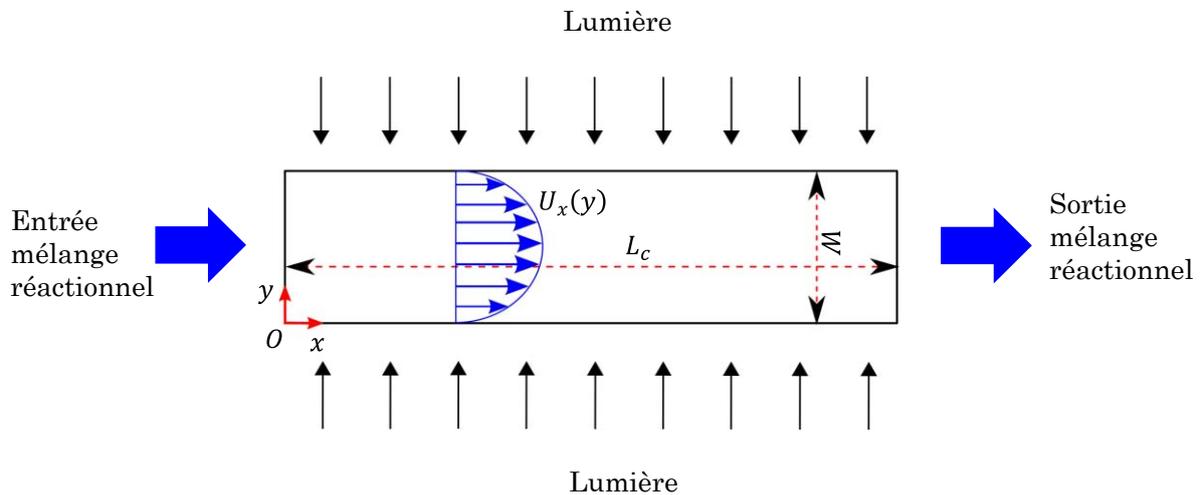


Figure II-7 : Géométrie du réacteur utilisée pour la modélisation en 2D

Le champ de vitesse est décrit par un écoulement de Poiseuille entre deux plaques infinies (hypothèse 2D en coordonnées cartésiennes) et prend la forme suivante :

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_x \\ U_y \\ U_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6\bar{U} \left[\left(\frac{y}{W} \right) - \left(\frac{y}{W} \right)^2 \right] \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-32})$$

où \bar{U} est la vitesse moyenne (m s^{-1}).

En régime stationnaire, le transport de l'espèce A dans le volume élémentaire s'exprime :

$$\nabla(\mathbf{J}_c + \mathbf{J}_{d,y} + \mathbf{J}_{d,x}) = U_x \frac{dC_A}{dx} - D_m \left(\frac{d^2 C_A}{dy^2} + \frac{d^2 C_A}{dx^2} \right) = -r_A \quad (\text{II-33})$$

où apparaissent les flux de matières liés au transport convectif $\mathbf{J}_c = \mathbf{U}C_A$, au transport diffusif dans le sens de l'écoulement $\mathbf{J}_{d,x} = -D_m \nabla_x C_A$ et au transport diffusif dans la direction transverse $\mathbf{J}_{d,y} = -D_m \nabla_y C_A$. Le flux diffusif dans le sens de l'écoulement peut être négligé comparé au flux par convection ($\mathbf{J}_c \gg \mathbf{J}_{d,x}$) et nous n'en tiendrons pas compte dans la suite. L'équation (II-33) nécessite des conditions aux frontières pour être résolue. Nous choisissons une concentration constante à l'entrée du réacteur (condition de Dirichlet).

$$x = 0, \quad C_A(x, y) = C_{A0} \quad (\text{II-34})$$

En ce qui concerne le terme cinétique, on considère une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ où l'espèce A et l'espèce P sont en compétition pour l'absorption de photons à une longueur d'onde donnée. La vitesse de conversion du composé A s'écrit (cf. Chapitre I-1) :

$$r_A = \Phi e_A^a \quad (\text{II-35})$$

où e_A^a est la vitesse volumétrique d'absorption de photons par l'espèce A qui nécessite la résolution de l'équation de transfert radiative (cf. Chapitre I-2) :

$$e_A^a = \alpha_A E = (\kappa_A C_A) E \quad (\text{II-36})$$

avec E l'irradiance totale.

Le champ de radiation est décrit par la méthode à deux flux et se propage perpendiculairement à la direction de l'écoulement. De plus, on considère un rayonnement monochromatique, ce qui est le cas expérimentalement dans notre travail (panneau de leds UV). L'irradiance E est obtenue par la résolution des équations différentielles sur les irradiances E^+ et E^- (équation (I-78)). La somme des deux irradiances permet alors d'obtenir l'irradiance totale :

$$E = E^+ + E^- \quad (\text{II-37})$$

Pour un milieu non diffusant, le jeu d'équations (I-61) s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{dE^+}{dy} = -\Lambda \alpha E^+ = -\Lambda(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P) E^+ \\ \frac{dE^-}{dy} = \Lambda \alpha E^- = \Lambda(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P) E^- \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

où C_A et C_P sont les concentrations en réactif A et en produit P qui dépendent des coordonnées spatiales (x, y) . Pour les conditions sur les frontières, on impose une densité de flux de photons sur les parois latérales du domaine tels que :

$$\begin{cases} y = 0, & E^+ = \Lambda F_0 \\ y = W, & E^- = \nu \Lambda F_0 \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

où ν est un paramètre qui vaut 1 si on considère deux surfaces identiquement éclairées ou 0 si on considère une seule surface éclairée.

Remarque : Si un seul côté est éclairé, cela revient à résoudre seulement le champ d'irradiance en E^+ et il y a alors que deux équations à résoudre.

Enfin, il reste le bilan énergétique sur le réacteur. Généralement, pour une réaction purement photochimique (i.e. où l'étape cinétiquement déterminante est limitée par l'absorption des photons), la température ne joue pas sur la vitesse d'absorption de photons. De fait, on peut découpler la cinétique photochimique du champ de la température dans le réacteur. Dans cette étude, nous ne tiendrons pas compte des variations de température dans le réacteur et supposons celui-ci isotherme. Nous ne considérerons donc pas l'équation de transport de chaleur.

Finalement le système à résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} U_x \frac{dC_A}{dx} - D_m \left(\frac{d^2 C_A}{dy^2} \right) = -\Phi \kappa_A C_A (E^+ + E^-) \\ \frac{dE^+}{dy} = -\Lambda \alpha_\lambda E_\lambda^+ = -\Lambda (\kappa_A C_A + \kappa_P C_P) E_\lambda^+ \\ \frac{dE^-}{dy} = \Lambda \alpha_\lambda E_\lambda^- = \Lambda (\kappa_A C_A + \kappa_P C_P) E_\lambda^- \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

II.3.2 Méthode de résolution et définitions des variables de post-traitement

II.3.2.1 Résolution par la méthode des éléments finis

Pour la résolution des équations couplées (I-39), nous avons choisi la méthode des éléments finis. Initialement, nous avons développé cette méthode sous Matlab® et nous générerions des maillages triangulaires avec la toolbox PDEtool. Puis, nous avons basculé sur le logiciel COMSOL® qui permet de résoudre par éléments finis les équations aux dérivées partielles. Dans les deux cas, les résultats étaient identiques avec néanmoins des temps de calculs plus courts sous COMSOL®. Le logiciel COMSOL® étant très simple d'utilisation et permettant de lancer des séquences de calculs très facilement, nous avons fini par n'utiliser que ce logiciel.

Dans tous les calculs menés, le maillage était constitué de 40000 triangles (éléments) régulièrement répartis. L'interpolation des scalaires dans les éléments consistait en une interpolation linéaire entre les trois sommets (nœuds) du triangle et les fonctions de pondération étaient choisies identiques aux fonctions d'interpolation (méthode de Galerkin). Les bilans matières en entrée et sortie du réacteur ont été systématiquement vérifiés pour tous les essais. Une étude du maillage a permis de montrer que la solution ne dépendait plus de maillage à partir d'un nombre d'éléments (triangles) supérieur à 10000. Par ailleurs, les résultats numériques issus de la méthode des éléments finis ont été validés sur quelques cas particuliers où il était possible de mettre le problème sous la forme d'une équation différentielle ordinaire résolue de façon analytique ou bien par des méthodes numériques standard (cf. Annexe C).

II.3.2.2 Opérateurs de post-traitement

On définit deux types d'opérateurs de moyenne, selon qu'ils s'effectuent sur le volume ou sur une surface du domaine. Pour un domaine en deux dimensions, l'intégrale sur tout le volume consiste en une intégrale de surface définie comme :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{WL_c} \int_0^{L_c} \int_0^W G(x, y) dy dx \quad (\text{II-41})$$

où G est un scalaire quelconque défini sur le domaine ($0 \leq x \leq W; 0 \leq y \leq L_c$).

De même, l'intégrale sur la surface revient à une intégrale sur une ligne en deux dimensions. En particulier, il est intéressant de moyenner certaines grandeurs dans une tranche du réacteur (i.e. toutes lignes d'équations $x = cste$).

$$\langle G \rangle_x = \frac{1}{W} \int_0^W G(x, y) dy \quad (\text{II-42})$$

II.3.2.3 Variables de post-traitement

◆ La vitesse moyenne

La vitesse moyenne \bar{U} dans une tranche est calculée en intégrant la composante U_x dans la direction transverse :

$$\bar{U} = \frac{1}{W} \int_0^W U_x(y) dy \quad (\text{II-43})$$

Remarque : Le fluide liquide étant considéré comme incompressible, la vitesse moyenne est constante le long du réacteur et l'intégrale peut être réalisée indifféremment à n'importe quelle position x dans le réacteur.

◆ Le flux de matière entrant et sortant

Le flux de matière pour l'espèce A entrant dans le réacteur est défini comme la moyenne de $U_x C_A$ sur la frontière à l'entrée du réacteur ($x = 0$) :

$$J_A^e = \frac{1}{W} \int_0^W U_x(y) C_A(0, y) dy \quad (\text{II-44})$$

De même, on définit le flux de matière pour l'espèce A sortant du réacteur comme étant la moyenne de $U_x C_A$ sur la frontière à la sortie du réacteur ($x = L_c$).

$$J_A^s = \frac{1}{W} \int_0^W U_x(y) C_A(L_c, y) dy \quad (\text{II-45})$$

♦ **La conversion en sortie du réacteur**

La conversion est directement déterminée à l'aide du rapport entre le flux de matière entrant et sortant :

$$X = 1 - \left(\frac{J_A^s}{J_A^e} \right) \quad (\text{II-46})$$

♦ **La vitesse volumétrique moyenne d'absorption des photons dans le réacteur**

La vitesse moyenne d'absorption de photons par le composé A dans le réacteur s'obtient en intégrant dans tout le domaine la vitesse volumétrique locale d'absorption de photons e_A^a :

$$\langle e_A^a \rangle = \frac{1}{WL_c} \int_0^{L_c} \int_0^W e_A^a(x, y) dy dx \quad (\text{II-47})$$

On définit de la même manière la vitesse moyenne d'absorption de photon e_P^a par le composé P .

♦ **Fraction des photons absorbés par le composé A et P**

Le réacteur que nous modélisons travaille en régime stationnaire de sorte que tous les scalaires G définis dans le domaine ne dépendent pas du temps. On peut alors obtenir le nombre de photons absorbés pour le composé A , dans le réacteur n_A^p pendant le temps Δt comme suit :

$$n_A^p = \langle e_A^a \rangle \Delta t V_r \quad (\text{II-48})$$

De la même façon, on obtient le nombre de photons absorbés par unité de volume n_P^p pour le composé P .

On définit alors le facteur Γ comme :

$$\Gamma = \frac{n_A^p}{n_A^p + n_P^p} = \frac{\langle e_A^a \rangle}{\langle e_A^a \rangle + \langle e_P^a \rangle} \quad (\text{II-49})$$

Γ représente aussi la part de photons absorbés par le composé A et $(1 - \Gamma)$ représente la part de photons absorbés par le composé P .

◆ **Efficacité photonique du réacteur**

D'après la définition donnée dans l'équation (II-21), l'efficacité photonique est calculée comme suit :

$$\eta^X = \frac{C_{A0} X V_r}{\Phi} \frac{1}{q_p t_X} = \frac{C_{A0} X}{\Phi} \frac{W}{(1+v)F_0} \frac{\bar{U}}{L_c} \quad (\text{II-50})$$

II.3.3 Temps caractéristiques et nombres sans dimension

Le jeu d'équations (I-39) peut être mis sous forme adimensionnelle. Pour cela, on adimensionnalise les variables utilisées comme indiqué dans le Tableau II-2

Tableau II-2 : Définitions des variables sans dimension

$y^* = \frac{y}{W}$	$x^* = \frac{x}{L_c}$
$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}}$	$C_P^* = \frac{C_P}{C_{A0}} = 1 - C_A^*$
$E_+^* = \frac{E_+}{F_0}$	$E_-^* = \frac{E_-}{F_0}$
$A_{e,A}^0 = \kappa_A C_{A0} W$	$A_{e,P}^0 = \kappa_P C_{A0} W$
$A_e^0 = A_{e,A}^0 + A_{e,P}^0 = (\kappa_A + \kappa_P) C_{A0} W$	$\beta_A = \frac{A_{e,A}^0}{A_e^0} = \frac{\kappa_A}{\kappa_A + \kappa_P}$
$E^* = E_+^* + \nu E_-^*$	$\beta_P = \frac{A_{e,P}^0}{A_e^0} = \frac{\kappa_P}{\kappa_A + \kappa_P} = 1 - \beta_A$

De la même façon que nous l'avons fait dans l'équation (II-8), on introduit l'absorbance par rapport à une référence, ce qui permet d'introduire, de la même façon, le paramètre β_A .

En introduisant les variables adimensionnées dans le jeu d'équations (II-40) , il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{6(1+v)}{A_e^0 \Lambda D a_I} [(y^*) - (y^*)^2] \frac{dC_A^*}{dx^*} - \frac{(1+v)}{A_e^0 \Lambda D a_{II}} \left(\frac{d^2 C_A^*}{dy^{*2}} \right) = -C_A^* (E_+^* + \nu E_-^*) = -C_A^* E^* \\ \frac{dE_+^*}{dy^*} = -A_e^0 \Lambda [\beta_A C_A^* + \beta_P C_P^*] E_+^* \\ \frac{dE_-^*}{dy^*} = A_e^0 \Lambda [\beta_A C_A^* + \beta_P C_P^*] E_-^* \end{array} \right. \quad (\text{II-51})$$

où apparaissent les nombres sans dimension classiquement rencontrés dans le domaine du génie des réacteurs chimiques, à savoir les nombres de Damköhler I et II tels que définis dans le Tableau II-3. Ces nombres peuvent être définis comme des rapports de

temps caractéristiques des phénomènes rencontrés dans le réacteur comme nous allons le montrer ci-dessous.

Considérons que la concentration est homogène dans la direction transverse. Dans ce cas, les équations sur les irradiances admettent une solution analytique :

$$\begin{cases} E^+ = F_0 e^{-A_e^0 \Lambda ((1-X)\beta_A + (1-\beta_A)X) y^*} \\ E^- = v F_0 e^{-A_e^0 \Lambda ((1-X)\beta_A + (1-\beta_A)X) (1-y^*)} \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

Puis en introduisant les irradiances définies par l'équation (II-53) dans l'équation (II-36) et en utilisant l'équation (II-35), la vitesse locale s'écrit :

$$r_A = \Lambda \Phi F_0 \frac{A_e^0 \beta_A (1-X)}{W} \left(e^{-A_e^0 \Lambda ((1-X)\beta_A + (1-\beta_A)X) y^*} + v e^{-A_e^0 \Lambda ((1-X)\beta_A + (1-\beta_A)X) (1-y^*)} \right) \quad (\text{II-53})$$

Moyennons cette vitesse dans la tranche du réacteur, on a alors :

$$\begin{cases} \langle r_A \rangle = \int_0^1 r_A dy^* = \Phi \beta_A \frac{F_0}{W} (1+v) f \\ f = \frac{(1-X)}{\beta_A (1-X) + (1-\beta_A)X} (1 - e^{-A_e^0 \Lambda ((1-X)\beta_A + (1-\beta_A)X)}) \end{cases} \quad (\text{II-54})$$

Généralement, le temps de réaction est introduit comme le rapport de la concentration initiale en réactif A sur la vitesse de réaction au début de la réaction (i.e. $X = 0$). De plus, en considérant que le milieu est absorbant, on néglige le terme exponentiel et il vient :

$$\tau_r|_{X=0} = \frac{C_{A0}}{\langle r_A \rangle_{X=0}} = \frac{C_{A0} W}{\Phi F_0 (1+v)} \quad (\text{II-55})$$

Néanmoins, cette définition a le défaut de ne pas tenir compte de la compétition entre les espèces absorbantes (i.e. le réactif A et le produit P) pour l'absorption de photons. En effet, à mesure que la conversion augmente, comme déjà vu dans la première partie, si le composé P est absorbant ($\beta_A < 1$) alors la réaction est inhibée. Cela a pour conséquence de diminuer le temps caractéristique de la réaction. Par exemple, dans la Figure II-2 on constate que pour $\beta_A = 1$, la conversion est complète après 20 secondes d'irradiation alors que pour le même temps d'irradiation, lorsque $\beta_A = 0.2$ la conversion est d'environ 60%. Aussi, il nous apparaît que la définition du temps de réaction donnée dans l'équation (II-35) n'est pas adaptée. Le temps de réaction évoluant avec la conversion, nous proposons de le moyenner sur une conversion variant de $0 \leq X \leq 1$. Afin d'obtenir une solution analytique, nous considérons que le milieu est complètement absorbant afin d'éliminer le terme exponentiel dans l'équation (II-53). Le temps de réaction est alors obtenu par :

$$\begin{aligned}\tau_r &= \int_0^1 \frac{C_{A0}(1-X)}{\langle r_A \rangle_X} dX = \frac{C_{A0}W}{\Phi\beta_A F_0(1+\nu)} \int_0^1 [\beta_A(1-X) + (1-\beta_A)X] dX \\ &= \frac{1}{2} \frac{C_{A0}W}{\Phi\beta_A F_0(1+\nu)} \cong \frac{C_{A0}W}{\Phi\beta_A F_0(1+\nu)}\end{aligned}\quad (\text{II-56})$$

Dans cette définition, on voit que le facteur $1/\beta_A$ apparait par rapport à la définition précédente $\tau_r|_{X=0}$. Aussi, pour reprendre l'exemple de la Figure II-2, en considérant que le temps caractéristique est d'environ $\tau_r = 20$ secondes pour $\beta_A = 1$ (temps pour lequel la conversion est complète), alors le temps caractéristique pour $\beta_A = 0.2$ sera de l'ordre de $\tau_r = \frac{20}{0.2} = 100$ secondes. Le lecteur constatera que la conversion est quasiment complète pour ce temps de séjour, ce qui semble confirmer que le temps ainsi défini est plus pertinent. En outre, nous montrerons dans la suite que cette définition est adaptée pour définir les nombres de Damköhler quelle que soit la valeur de β_A .

On pose alors la définition suivante du Damköhler *I* :

$$Da_I = \frac{\tau_s}{\tau_r} = \Phi(1+\nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}W} \right) \left(\frac{L}{\bar{U}} \right) \quad (\text{II-57})$$

De la même façon, on définit le nombre de Damkohler *II* comme le rapport entre le temps de diffusion moléculaire transverse et le temps de réaction, ce qui donne :

$$Da_{II} = \frac{\tau_d}{\tau_r} = \Phi(1+\nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}} \right) \left(\frac{W}{D_m} \right) \quad (\text{II-58})$$

Notons que τ_d est le temps de diffusion moléculaire selon la direction transverse (y), direction de pénétration de la lumière.

Tableau II-3 : Définitions des nombres sans dimension

Type	Symbole	Expression
Temps de réaction	τ_R	$\frac{C_{A0}W}{\Phi\beta_A F_0(1+\nu)}$
Temps de séjour	τ_s	$\frac{L_c}{\bar{U}}$
Temps de diffusion transverse	τ_d	$\frac{W^2}{D_m}$
Nombre de Damköhler I	Da_I	$\frac{\tau_s}{\tau_R} = \Phi(1+\nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}W}\right) \left(\frac{L}{\bar{U}}\right)$
Nombre de Fourier	Fo	$\frac{\tau_s}{\tau_d} = \frac{L_c D_m}{\bar{U} W^2}$
Nombre de Damköhler II	Da_{II}	$\frac{\tau_d}{\tau_R} = \frac{Da_I}{Fo} = \Phi(1+\nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}}\right) \left(\frac{W}{D_m}\right)$

II.3.4 Signification des nombres sans dimension

II.3.4.1 Nombre de Damköhler I

Da_I est défini comme le rapport du temps de séjour sur le temps de réaction photochimique. De fait, une importante valeur de Da_I se traduit par une conversion avancée en sortie du réacteur. De plus, en introduisant la définition de la dose de photons reçus par unité de volume dans le réacteur ci-dessous :

$$Dose = (1 + \nu) \frac{F_0}{W} \tau_s = \frac{q_p}{V_r} \tau_s \quad (\text{II-59})$$

on peut écrire le nombre de Damköhler Da_I comme :

$$Da_I = \left(\frac{\Phi}{C_{A0}}\right) \beta_A Dose \quad (\text{II-60})$$

Il est clair que la dose nécessaire pour atteindre une conversion donnée va dépendre en réalité du facteur de compétition d'absorption β_A et de l'absorbance dans le milieu. En effet, dans l'équation (II-54), la fonction f dépend de β_A et de l'absorbance A_e^0 . Si le milieu est très absorbant, on peut négliger le terme exponentiel et dans ce cas f ne dépend que de β_A . C'est pour cette raison que le temps caractéristique précédemment défini, qui tient compte de β_A , permet une meilleure estimation du temps réel de la réaction et donc une définition cohérente du nombre de Damköhler I. En effet, comme le montre la Figure V-1 plus loin dans le document, lorsque le milieu est complètement absorbant, une conversion de 95% pour $Da_I \geq 2$ est atteinte quelle que soit la valeur de β_A . Ceci est

conforme avec l'interprétation du nombre de Damköhler pour laquelle une valeur proche de 1 signifie une conversion complète en sortie de réacteur.

Pour des milieux de faible absorbance, le terme exponentiel n'est plus négligeable. De plus, l'absorbance dans le milieu varie avec la conversion de sorte que l'absorbance moyenne $\langle A_e^0 \rangle$ sur la conversion $0 \leq X \leq 1$ donne :

$$\langle A_e^0 \rangle = A_e^0 \int_0^1 [(1-X)\beta_A + X(1-\beta_A)]dX = \frac{A_e^0}{2} \quad (\text{II-61})$$

Finalement, on peut montrer que le flux moyen sur $0 \leq X \leq 1$ de photons absorbés par unité de volume dans le réacteur est alors donné par :

$$\left\langle \frac{F_0}{W} \right\rangle = (1+v) \frac{F_0}{W} \left(1 - e^{-\frac{A_e^0}{2}} \right) \quad (\text{II-62})$$

A partir de là, on peut alors définir un nouveau temps de réaction et aussi un nouveau nombre de Damköhler tenant compte de ce flux moyen. Néanmoins, pour des raisons de clarté de présentation, nous avons choisi de ne pas définir le nombre de Damköhler I de cette façon.

De façon plus générale, on retiendra que la conversion est complète si $\left(1 - e^{-\frac{A_e^0}{2}} \right) Da_I > 1$.

II.3.4.2 Nombre de Damköhler II

Le nombre de Damköhler II est défini comme le rapport entre le temps de diffusion transverse et le temps de réaction. Ce nombre va traduire l'efficacité de la diffusion transverse dans le réacteur. Comme déjà indiqué, l'axe transverse est aussi la direction de pénétration de la lumière. La lumière s'atténuant à mesure qu'elle pénètre dans le milieu, cela implique que la vitesse de réaction est hétérogène selon ce même axe (voir première partie) et contribue de ce fait à générer des gradients de concentration le long de la direction transverse. Ces gradients vont alors générer de la diffusion moléculaire dans l'axe transverse, générant un flux de matière tendant à s'opposer à la génération de ces gradients de concentration. Ces deux phénomènes opposés vont rentrer en compétition et c'est précisément la valeur du nombre de Da_{II} qui va évaluer l'intensité de l'un vis-à-vis de l'autre. Ainsi, une faible valeur de Da_{II} signifie que le temps de diffusion transverse est plus court que le temps de réaction et a priori la concentration sera homogène sur la tranche (i.e. dans la direction transverse). A l'inverse, une valeur élevée du Da_{II} signifie que le temps de réaction est plus court que le temps de diffusion transverse ce qui est susceptible de générer des gradients de concentration dans le réacteur. Notons que pour cette raison, le Da_{II} traduit l'efficacité du mélange transverse dans le réacteur.

II.3.4.3 Lien entre les nombres de Damköhler I et II

Les nombres de Damköhler I et II sont corrélés à travers le nombre de Fourier qui compare le temps de séjour et le temps de diffusion transverse :

$$Fo = \frac{\tau_s}{\tau_d} = \frac{L_c D_m}{\bar{U} W^2} \quad (\text{II-63})$$

De sorte qu'on a aussi :

$$Da_{II} = \frac{Da_I}{Fo} \quad (\text{II-64})$$

Pour des faibles valeurs du nombre de Fourier ($Fo \ll 1, \tau_s < \tau_d$), des gradients de concentration vont être générés le long de la direction transverse en raison du champ de vitesse parabolique (profil de Poiseuille) dans le réacteur. Les molécules proches des parois vont être transportées par convection plus lentement que celles situées au centre du réacteur. Ces gradients diminueront si le temps de diffusion transverse est beaucoup plus court que le temps de transport convectif (temps de séjour), ce qui correspond à des valeurs de nombre de Fourier importantes. Nous reviendrons sur ce nombre avec l'étude de la DTS dans le réacteur.

Il est intéressant de représenter graphiquement l'évolution de ces nombres comme effectué sur la Figure II-8. On peut distinguer alors quatre zones :

- **Zone D** : Le nombre de Damköhler I et l'inverse du nombre de Fourier sont inférieurs à 1. Dans cette zone, il n'y a pas de génération de gradients dans la direction transverse car, le temps de diffusion transverse est égal ou inférieur au temps de séjour et au temps de réaction. La concentration dans la direction transverse est considérée homogène. Par ailleurs, on peut diviser en deux cette zone, chacune correspondant aux triangles inférieur et supérieur délimités par la droite $Da_I = 1$. Dans le triangle inférieur où $Da_I < 1$, la conversion n'est pas complète. Lorsque le réacteur fonctionne dans cette zone, il est utilisé comme outil d'acquisition de données par exemple. On fait varier le temps de séjour pour obtenir différents points de valeurs de conversion en sortie du réacteur afin d'établir, par un exemple, un modèle cinétique. Dans le triangle supérieur où $Da_I > 1$, la conversion est généralement proche de 1. Dans cette zone, le réacteur est considéré comme piston au sens où la concentration est homogène dans la tranche. On peut alors utiliser un modèle piston. C'est un régime de fonctionnement idéal qui est recherché lorsque le réacteur est utilisé pour la production ;
- **Zone A** : Dans cette zone, l'inverse du nombre de Fourier est inférieur à 1. Le temps pour que la convection (temps de séjour) induise un changement dans la

concentration est identique ou plus long que le temps de diffusion transverse. Dans ce cas, il n'y a pas de génération de gradients par ce mécanisme. En revanche, le temps de réaction est beaucoup plus court que le temps de diffusion transverse et donc des gradients vont être générés par la réaction. Généralement, lorsque le réacteur travaille dans cette zone, la conversion est complète bien avant la sortie du réacteur et c'est donc une utilisation non optimale de ce dernier car cela signifie que le mélange réactionnel est surexposé aux radiations ce qui peut entraîner de la photo-décomposition par exemple ;

- **Zone C** : Dans cette zone, l'inverse du nombre de Fourier $\frac{1}{Fo}$ est supérieur à 1. Le temps de convection (temps de séjour) est beaucoup plus court que le temps de diffusion transverse, ce qui implique un changement significatif dans la concentration le long de la direction transverse. En revanche, le temps de réaction est du même ordre ou plus long que le phénomène de diffusion transverse. Les gradients de concentration sont donc générés par le champ de vitesse. Notons que cette zone correspond à des nombres de Damköhler I faibles, ce qui implique de faibles conversions. Il est important de vérifier, lorsque le réacteur est utilisé en tant qu'outil d'acquisition de données, que le réacteur ne fonctionne pas dans cette zone sous réserve de déterminer non plus des constantes cinétiques intrinsèques mais apparentes liées au comportement du réacteur ;
- **Zone B** : Le nombre de Damköhler II et l'inverse du nombre de Fourier $\frac{1}{Fo}$ sont supérieurs à 1. Le réacteur s'éloigne du comportement piston (concentration homogène dans le réacteur). Le temps de réaction et le temps de séjour sont très courts devant le temps de diffusion transverse, il y a génération de gradients de concentration le long de la composante transverse dans le réacteur. Notons que généralement, une conversion complète se situe aux alentours de $Da_I = 1$ ce qui implique que $\tau_s \cong \tau_r$. On peut donc raisonner sur le nombre de Fourier ou sur le nombre de Da_{II} de façon équivalente car $Da_{II} \cong \frac{1}{Fo}$. De la même façon que dans la zone D, on peut définir deux zones triangulaires délimitées par $Da_I = 1$. Néanmoins, dans tous les cas, le régime du réacteur n'est pas idéal lorsqu'il fonctionne en zone B. La marche du réacteur est détériorée et la conversion, la sélectivité peuvent être affectées dans ce domaine.

Notons que la faible taille caractéristique des microréacteurs font que les valeurs des nombres Da_{II} et $\frac{1}{Fo}$ sont en général faibles, plaçant ainsi le fonctionnement des microréacteurs en zone D.

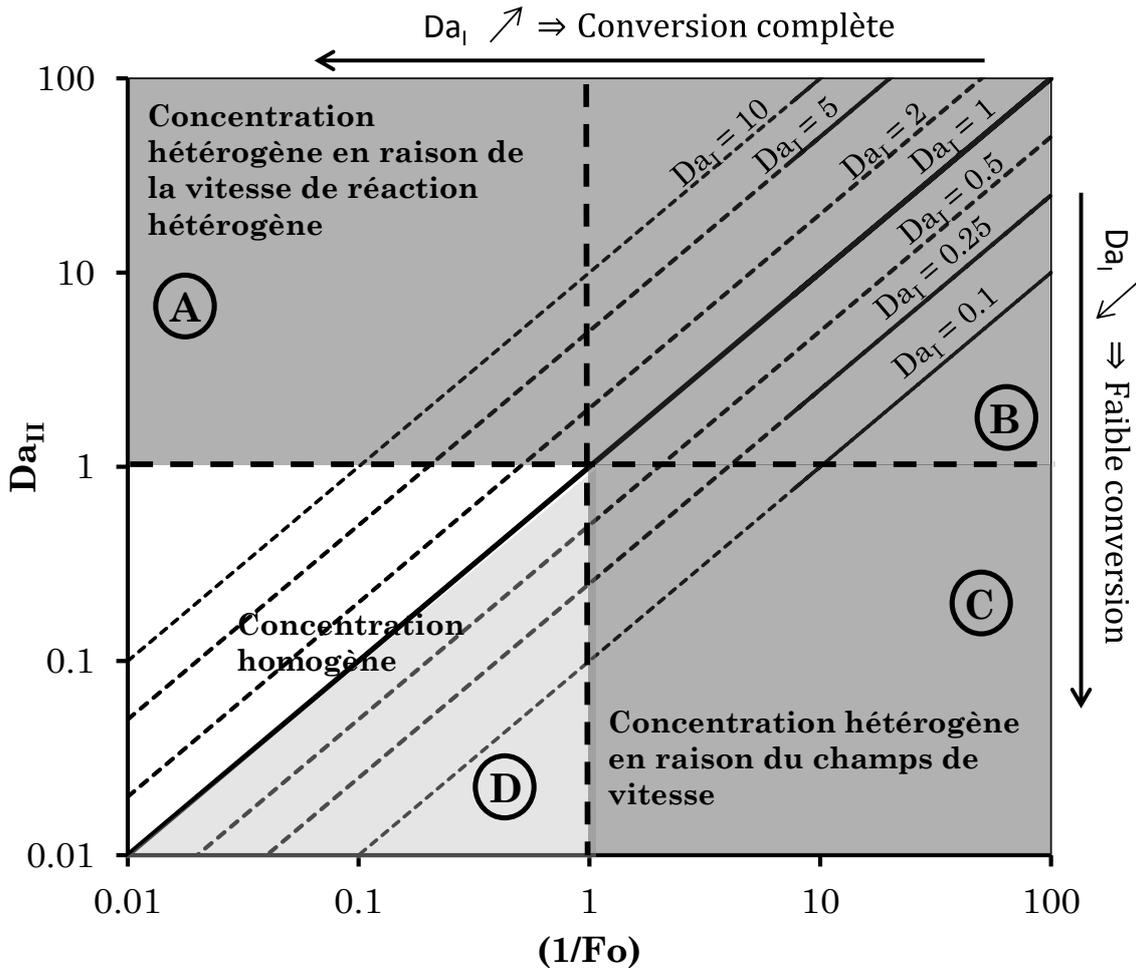


Figure II-8 : Cartographie des nombres sans dimensions

II.3.5 Conclusion sur le dimensionnement des microréacteurs

La prédiction des performances (conversion et sélectivité) d'une réaction photochimique nécessite de prendre en compte l'atténuation de la lumière dans le réacteur. Cette atténuation s'effectue de façon exponentielle dans le réacteur. Pour cette raison, la vitesse de réaction n'est pas la même en tout point, le long de la direction transverse (i.e. dans la direction de pénétration de la lumière). Ce phénomène va générer des gradients de concentrations car les molécules ne vont pas être uniformément irradiées. Le mélange dans la direction transverse est donc très important. Ce processus est contrôlé par la diffusion moléculaire, qui est le seul phénomène présent dans un écoulement laminaire en canal droit permettant d'homogénéiser le milieu selon l'axe transverse. Pour cette raison, il est important de quantifier l'importance relative de ces deux temps caractéristiques (i.e. celui de la réaction photochimique τ_R et celui de la diffusion moléculaire τ_d). Le régime diffusif ($\tau_R \ll \tau_d$) n'est pas souhaité, car au-delà du fait qu'il va ralentir la conversion dans le réacteur, il va impacter la sélectivité et qualité de la réaction car certaines molécules vont être trop exposées au rayonnement (non

renouvellement des zones irradiées). Cette quantification est effectuée à l'aide du nombre de Da_{II} .

Chapitre III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous décrivons les outils et techniques expérimentaux mis en œuvre. Ces outils concernent d'une part **la réalisation de microphotoréacteurs** constitués :

- d'un microréacteur ;
- d'une source lumineuse.

et d'autre part, **le choix de systèmes photochimiques modèles.**

Initialement, un premier microphotoréacteur de type « capillary tower » a été développé. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ce type de microphotoéacteur a déjà été utilisé par de nombreux auteurs. Il a l'avantage d'être très facilement réalisable avec des équipements peu onéreux. Ce premier microphotoréacteur nous a permis de comparer cette technologie avec un photoréacteur à immersion conventionnel, fonctionnant en batch. Pour cela, les deux photoréacteurs ont été testés sur un système photochimique relativement simple : une photocycloaddition intramoléculaire [2+2]. Cette comparaison a permis de poser les bases pour transposer une réaction photochimique simple (i.e. où seul le réactif de départ absorbe les photons incidents) du mode batch au mode continu. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre V.

Un second microphotoréacteur a été développé afin d'étudier plus finement l'effet des paramètres opératoires sur la conduite d'une réaction photochimique. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, le système d'équations (II-51), permettant de modéliser le comportement d'un microphotoréacteur, fait apparaître un ensemble de nombres adimensionnels dont les valeurs numériques définissent un point de fonctionnement du réacteur. A ce point de fonctionnement, va être associée une variable cible : la conversion ou la sélectivité en sortie du réacteur. Comme indiqué dans les objectifs généraux de la thèse (cf. chapitre I), nous souhaitons étudier l'évolution de la variable cible choisie en fonction du domaine de fonctionnement, dans lequel le microphotoréacteur opère. Pour cela, nous avons développé un microphotoréacteur permettant de faire varier :

- la densité de flux d'énergie radiante reçue à la paroi du réacteur ;
- le volume réactionnel ;
- le temps de séjour.

En parallèle, nous avons mis au point un système photochimique, facilement utilisable, permettant de :

- modifier les propriétés d'absorption du milieu ;
- réutiliser le système réactionnel plusieurs fois ;
- effectuer facilement un suivi analytique.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les différents photoréacteurs et les sources lumineuses utilisées avec chacun d'eux. Nous présenterons, ensuite, les systèmes photochimiques utilisés pour mener nos études. Enfin, nous donnerons des résultats de caractérisation des écoulements au sein des microphotoréacteurs étudiés (DTS).

III.1 PHOTOREACTEURS

III.1.1 Photoréacteur à immersion (type Batch)

III.1.1.1 Description du réacteur

Le photoréacteur à immersion utilisé consiste en un tube en pyrex doublement enveloppé, inséré lui-même dans un récipient en pyrex cylindrique à fond plat contenant le mélange réactionnel (Figure III-1). Dans le tube, une lampe à mercure moyenne pression est insérée. La double enveloppe permet de refroidir, par circulation d'eau via un bain thermostaté, la chaleur générée par les rayonnements infrarouges qui sont émis par la lampe. Celle-ci est maintenue à une température constante de 8°C dans nos essais. Le rayon externe du tube intérieur (tube) (Figure III-1) est $R_i = 2.5$ cm et le rayon interne du récipient est de $R_e = 3.12$ cm.

On considérera que l'espace, entre la double enveloppe du tube interne et la paroi interne du récipient, correspond approximativement à l'épaisseur moyenne de fluide à éclairer ; elle est de l'ordre $e = R_e - R_i = 62$ mm. Le volume de fluide contenu dans le réacteur est de $V_r = 225$ mL. Notons que l'épaisseur de fluide à éclairer e n'est pas rigoureusement la même sur toute la hauteur du réacteur. En effet, le tube creux ne plonge pas jusqu'au fond du récipient, laissant, par conséquent, une zone de fluide sous le tube immergé et dont l'épaisseur de fluide à éclairer est de l'ordre de 2 cm.

Enfin notons que, comme le tube creux ne plonge pas jusqu'au fond du réacteur, un barreau aimanté peut être inséré afin d'homogénéiser le milieu.

Généralement, en dessous de $\lambda = 300$ nm, le pyrex peut être considéré comme opaque aux rayonnements. Néanmoins, cela dépend de l'épaisseur du matériau :

- pour une épaisseur d'environ 3 mm, la transmittance du Pyrex (Corning 7740) à $\lambda = 300$ nm est d'environ 55% ;
- pour une épaisseur de 10 mm, elle est de l'ordre de 15%.

Ces données dépendent des qualités de pyrex proposés par chacun des fournisseurs. Dans la suite, nous considérerons que seules les radiations au-dessus de $\lambda = 300$ nm sont transmises à travers le pyrex.

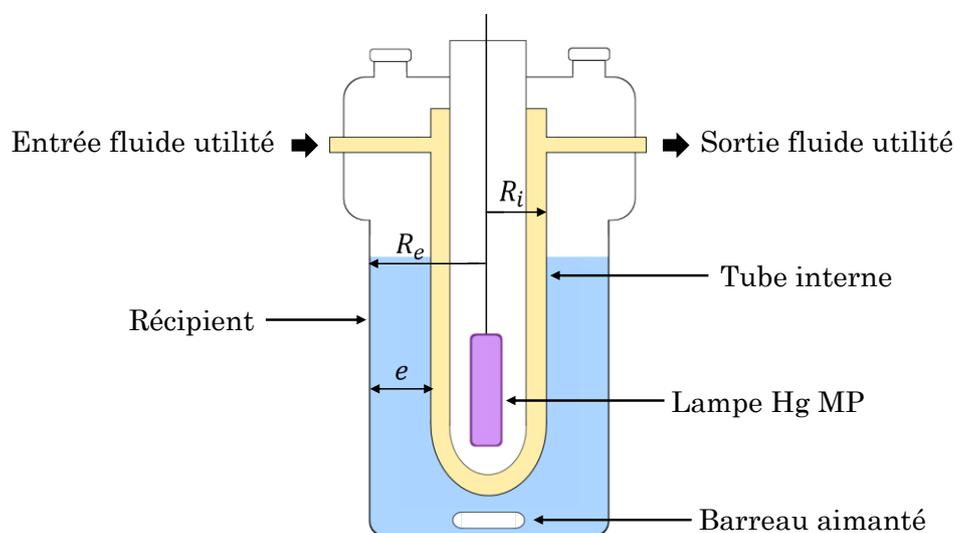


Figure III-1 : Schéma du photoréacteur à immersion

III.1.1.2 Description de la lampe à mercure moyenne pression

La source lumineuse utilisée est une lampe à mercure moyenne pression de chez Haeraeus® (modèle HPK125W). C'est une lampe polychromatique, qui émet à plusieurs raies.

Généralement, le spectre d'une lampe est donné en termes de grandeurs radiométriques spectrales, c'est-à-dire en $W\ nm^{-1}$. On passe alors aux grandeurs radiométriques exprimées en W , simplement en intégrant les grandeurs radiométriques spectrales sur le domaine spectral :

$$G[W] = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)[W\ nm^{-1}] d\lambda \quad \text{(III- 1)}$$

Dans le cas où le spectre de la lampe est principalement sous forme de fines raies discrètes (cf. Figure III-2), on peut considérer que chaque raie correspond à une bande de $\Delta\lambda = 1$ nm, et on a alors :

$$G[W] = \int_{\lambda_1}^{\lambda_1+\Delta\lambda} G(\lambda) d\lambda = G(\lambda_1)\Delta\lambda = G(\lambda_1)[W\ nm^{-1}] \quad \text{(III- 2)}$$

Les fournisseurs de sources lumineuses donnent classiquement le spectre de la lampe en termes d'irradiance spectrale E ($W\ m^{-2}\ nm^{-1}$) normée par l'irradiance spectrale maximale E_{max} rencontrée dans le spectre, soit :

$$S_e(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{E_{max}} \quad \text{(III- 3)}$$

Comme indiqué ci-dessus, pour des lampes présentant un spectre en raie, on peut considérer que E s'exprime directement en $W\ m^{-2}$.

Il est souvent plus commode de présenter le spectre de la lampe comme :

$$g_e(\lambda)[W/W] = \frac{S_e(\lambda)E_{max}}{E_{TOT}} = \frac{E(\lambda)}{E_{TOT}} \quad \text{(III- 4)}$$

où $E_{TOT} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) d\lambda$ correspond à l'irradiance émise sur la totalité du domaine d'émission de la lampe. Notons que l'intégrale sur le spectre revient, pour une lampe à mercure moyenne pression, à une sommation sur chaque raie λ_i . On a donc E_{TOT} qui s'écrit aussi :

$$E_{TOT} = \sum_{\lambda_i} E(\lambda_i) = E_{max} \sum_{\lambda_i} S_e(\lambda) \quad \text{(III- 5)}$$

La fonction $g_e(\lambda)$ représente alors la fraction d'irradiance à chaque longueur d'onde.

Enfin, pour des utilisations en photochimie, il est intéressant de convertir les grandeurs radiométriques en grandeurs photoniques comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre I (cf. équation (I-66)). Aussi, on définit la fonction g_p qui est l'analogue de g_e , mais qui est décrite en termes d'irradiances photoniques exprimées en $einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$.

$$g_p(\lambda)[einstein/einstein] = \frac{\lambda S_{e,\lambda}}{\sum_{\lambda_i} \lambda_i S_{e,\lambda_i}} \quad \text{(III- 6)}$$

La fonction g_p est représentée dans la Figure III-2 pour la lampe à mercure moyenne pression utilisée dans ce travail. On remarque que les principales raies d'émission sont situées à 365, 436 et 546 nm. Cette source peut donc être utilisée aussi bien dans le visible que dans l'UV. Sur la Figure III-2, le domaine d'absorption du pyrex est aussi représenté.

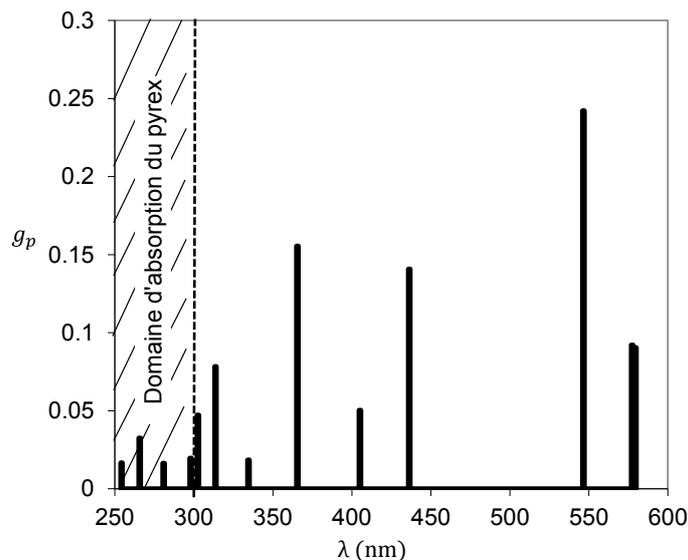


Figure III-2 : Spectre d'émission en distribution relative d'une lampe à mercure moyenne pression (Haeraeus® HPK125W)

III.1.2 Microphotoréacteur continu de type « Capillary tower »

Comme mentionné dans le Chapitre I, ce type de microphotoréacteur est maintenant couramment répandu. Celui que nous avons fabriqué au laboratoire consiste à enrouler un tube capillaire (diamètre interne $d_i = 508 \mu\text{m}$; diamètre externe $d_e = 1587.5 \mu\text{m}$ et longueur du tube $L = 4 \text{ m}$) autour du cylindre creux utilisé dans le réacteur à immersion (Figure III-3). La source lumineuse est identique à celle utilisée avec le réacteur à immersion : une lampe à mercure moyenne pression de 125 W. Elle est introduite dans le tube creux et le tube capillaire est enroulé, jointivement et en une seule passe, au niveau de l'ampoule sur toute la hauteur de l'arc.

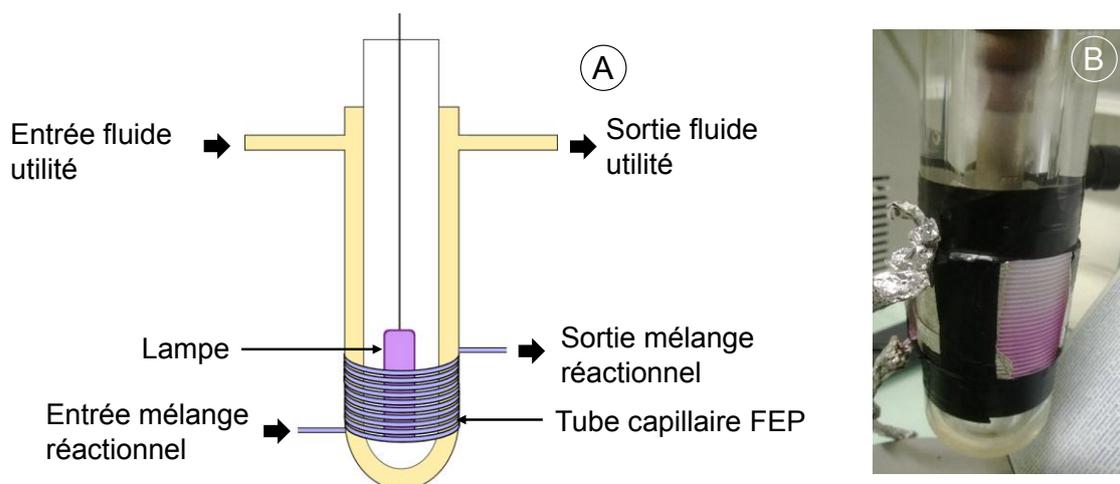


Figure III-3 : Microphotoréacteur de type « capillary tower ». (A) schéma et (B) photographie

Tout comme dans le photoréacteur à immersion, la température est régulée dans la double enveloppe à 8°C . Le matériau du tube est le fluoéthylène propylène (FEP). C'est

un matériau très résistant aux produits chimiques (insoluble dans les solvants, inerte aux acides et aux bases, (Carlson and Schmiegel, 2000)), et utilisable pour des températures situées entre -70°C et 200°C . Ils sont relativement flexibles et peuvent être facilement enroulés. C'est, en plus, un matériau peu onéreux et pour ces raisons, il est, avec le PTFE, très utilisé pour concevoir des microréacteurs flexibles (longueur et diamètres variables). De plus, le FEP est un matériau particulièrement adapté aux applications photochimiques car, d'une part, il est très résistant aux radiations UV, et d'autre part, il est transparent dans l'UV-Vis (Dever and McCracken, 2003).

Les extrémités du tube enroulé (entrée et sortie) sont recouvertes de feuilles d'aluminium afin d'éviter que le fluide soit irradié dans ces zones. Le volume de fluide irradié V_r est donc précisément déterminé, $V_r = 0.81 \text{ mL}$.

Le fluide réactionnel est introduit dans le tube à l'aide d'un pousse-seringue haute pression (module Nemesys HP de chez Cetoni®) qui permet de travailler dans une très large gamme de débits volumiques ($0.01 \leq Q \leq 30 \text{ mL min}^{-1}$) avec une très grande précision, et avec des pertes de charges jusqu'à $\Delta P = 50 \text{ bars}$.

III.1.3 Microphotoréacteur continu de type spirale

III.1.3.1 Description du réacteur

Ce microphotoréacteur est formé d'une plaque carrée en aluminium, de côté ($250 \times 250 \text{ mm}^2$), dans laquelle est gravé un canal en forme de spirale partant du centre jusqu'à l'extrémité de la plaque (Figure III-4). Un tube en FEP est ensuite enroulé et encastré dans l'empreinte du canal. Cette technologie présente certains avantages :

- éviter les problèmes d'étanchéité, qui auraient été rencontrés, dans le cas où le fluide circule directement dans les canaux, et où les canaux sont fermés par serrage d'une plaque en verre sur la plaque en aluminium ;
- disposer d'un réacteur flexible en termes de longueur et de diamètre intérieur. Le tube peut être ancré seulement sur une partie du canal et la taille des canaux (gravés dans la plaque en aluminium) peut être modifiée pour accueillir des tubes de diamètres extérieurs différents.

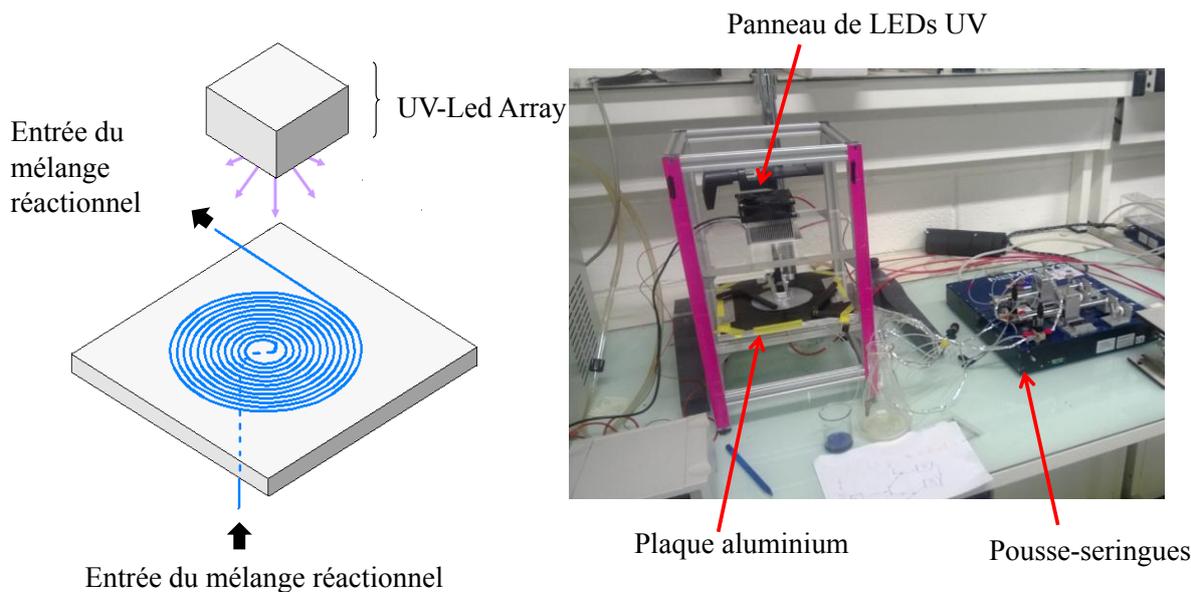


Figure III-4 : Schéma du microphotoréacteur de type spirale

Deux plaques ont été fabriquées qui se différencient chacune par la largeur du canal :

- une première plaque qui permet d'encastrier des tubes de diamètre externe $d_e = 1587.5 \mu\text{m}$ sur une longueur $L = 8 \text{ m}$. Le diamètre interne du tube est $d_i = 508 \mu\text{m}$;
- une deuxième plaque qui permet d'encastrier des tubes de diamètre externe $d_e = 3 \text{ mm}$ sur une longueur $L = 5.39 \text{ m}$. Le diamètre interne du tube est $d_i = 2 \text{ mm}$.

Notons que le motif en spirale est particulièrement adapté dans le cas des photoréacteurs car il permet d'optimiser l'exposition du réacteur vis-à-vis de la lampe. En effet, l'enroulement en spirale permet d'avoir des longueurs importantes de réacteur sur une zone éclairée relativement faible. Ici, le réacteur s'enroule dans une zone carrée de surface $160 \times 160 \text{ mm}^2$. La surface occupée par le motif en spirale est, par exemple pour la première plaque, de $0,0128 \text{ m}^2$ ce qui représente 50% de la surface $160 \times 160 \text{ mm}^2$.

Le fluide est introduit dans les tubes à l'aide d'un pousse-seringue haute pression identique à celui utilisé dans le microréacteur de type « capillary tower » (module Nemesys HP de chez Cetoni®). Le fluide pénètre par le centre du réacteur et sort par l'extrémité de la spirale. Notons que la courbure vers le centre de la spirale est relativement élevée, comparée à l'extrémité de celle-ci. Aussi, la spirale ne débute, en réalité, pas au centre du réacteur mais à une position $r = 10 \text{ mm}$ du centre.

La plaque est illuminée par un système de panneau de leds situé à une hauteur H modulable. Le descriptif du panneau est donné dans la suite. Notons qu'un soin

particulier a été apporté dans sa conception pour obtenir une surface illuminée de façon homogène.

Le microphotoréacteur de type spirale n'est pas équipé de système permettant de modifier la température : nous travaillons donc à température ambiante. Nous supposons, de plus, un comportement isotherme. En effet, le panneau de leds est monochromatique et n'émet pas de rayonnements infrarouges susceptibles de chauffer le milieu réactionnel. De plus, nous travaillerons sur des réactions purement photochimiques, pour lesquelles l'effet de la température est négligeable (cf. chapitre D). Notons tout de même que le panneau de leds s'échauffe au niveau des leds et qu'il est équipé d'une ailette surmonté d'un ventilateur au dos. Néanmoins, ce dégagement de chaleur au niveau panneau n'a pas d'incidence sur le milieu réactionnel étant donné que le panneau se trouve à une distance de plusieurs centimètres du réacteur.

III.1.3.2 Mesure spectrophotométrique UV en ligne

Le microphotoréacteur de type spirale est équipé d'un système d'acquisition en ligne qui permet de faire des mesures par spectrophotométrie UV-Vis à différentes positions axiales dans le réacteur.

En effet, souvenons-nous que pour un réacteur piston, il y a une équivalence entre temps et espace. Pour cette raison, il est intéressant de pouvoir réaliser des mesures en ligne, non intrusives, à différents temps de séjour (différentes positions axiales dans le canal). La mesure par spectrophotométrie UV-Vis se prête naturellement bien au suivi de réactions photochimiques étant donné leur propriété d'absorption.

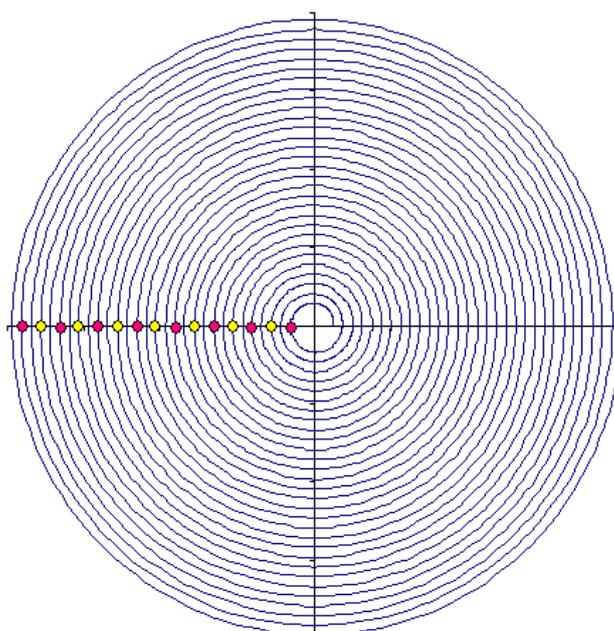
Pour réaliser ces mesures en ligne, la plaque aluminium est transpercée régulièrement au fond du canal à différents endroits le long du profil en spirale, de façon à ce que, lorsque le tube est ancré dans le canal, un signal lumineux puisse le traverser. Un système de réglette **avec huit orifices est ensuite fixé** sur la plaque aluminium permettant alors de visser, sur chaque orifice, une lentille en quartz sur laquelle est branchée une fibre optique (Figure III-5). Une deuxième réglette est fixée, de façon symétrique, en dessous de la plaque aluminium afin d'aligner les fibres optiques (l'une pour le signal émetteur et l'autre pour le signal récepteur) de part et d'autre de la plaque à travers le tube. La réglette ne possède que huit trous, alors que le long de la composante radiale, le tube s'enroule sur 30 tours. De ce fait, la réglette ne permet pas de couvrir le tube à chaque tour (cf. Tableau III-1). Néanmoins, les réglettes peuvent être légèrement décalées, permettant ainsi de couvrir plus de tours.

Ainsi, en considérant la coordonnée curviligne du canal s et en prenant pour origine ($s = 0$) le début de la spirale en $r = 10$ mm, on peut alors, pour chaque trou dans le canal, lui associer sa coordonnée curviligne (qui correspond en fait à une longueur de tube). La

coordonnée curviligne associée à chaque numéro de trou est donnée dans le Tableau III-1 pour les deux positions de la réglette.

Tableau III-1 : Correspondance entre les longueurs de la spirale et les différents trous dans lesquelles les mesures par spectrophotométrie UV peuvent être réalisées

Trou N°	Longueur s (cm)	
	Position 1	Position 2
1	1,8	12.8
2	30,7	53.6
3	83,5	119.6
4	162	210.8
5	265,7	327.0
6	394,6	468.4
7	548,5	634.9
8	727,6	-



- Position 1
- Position 2

Enfin, le signal de transmittance est récupéré par ordinateur et donne ainsi directement accès à l'absorbance observée à travers le tube, à une position axiale donnée.

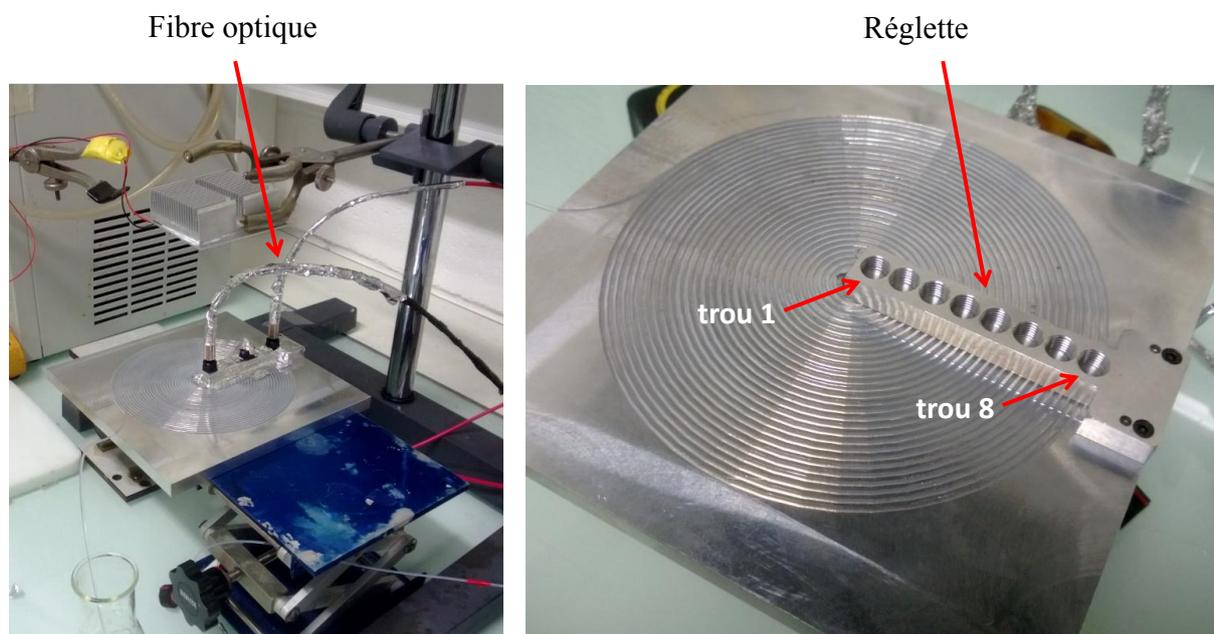


Figure III-5 : Photos présentant le système d'acquisition en ligne

L'appareil de mesure UV-Vis utilisé est un spectrophotomètre AvaSpec-2048 commercialisé par la société Avantes® qui se compose d'un boîtier émetteur et d'un boîtier récepteur. Il permet de faire des mesures sur l'ensemble du domaine spectral UV-Vis, $250 \leq \lambda \leq 800$ nm. Soulignons que le système d'acquisition présenté peut être aussi adapté pour d'autres types de mesures basées sur les techniques de spectrophotométrie : Infrarouge ou encore spectroscopie Raman. Aussi, il est intéressant de remarquer que, tel qu'ils sont disposés, les différents points de mesure sont non linéairement espacés ce qui permet d'avoir plus de points de mesure au début de la réaction où celle-ci est plus rapide (près de l'entrée) que vers la fin de la réaction où la réaction ralentit (cf. Tableau III-1).

Le système d'acquisition construit présente tout de même deux inconvénients :

- les pertes du signal par réflexion sur le tube et par absorbance du matériau du tube. Avec les épaisseurs des tubes FEP utilisées, le signal est significativement absorbé en dessous de $\lambda \leq 320$ nm et les mesures à des longueurs d'ondes plus basses ne sont pas réalisables.
- le faible trajet optique. Le signal est atténué sur une distance l généralement faible qui correspond approximativement au diamètre interne du tube, $l = d_i$. De ce fait, si le milieu est faiblement absorbant, le signal d'absorbance est trop faible et généralement aussi important que le bruit de la mesure.

Pour cette raison, nous avons placé une cellule de mesure en "Z" à la sortie du réacteur. Initialement, on utilisait une cellule de trajet optique $l = 10$ mm directement intégrée dans un détecteur HPLC mis à notre disposition, et qui permettait d'effectuer la mesure d'absorbance pour une seule longueur d'onde à la fois dans le domaine spectral $250 \leq \lambda \leq 700$ nm. Puis, nous nous sommes équipés d'une cellule similaire ($l = 10$ mm) de la société Avantes® permettant de brancher les mêmes fibres optiques que celle utilisées sur la règle (provenant aussi de Avantes®), et de réaliser l'acquisition du signal pour les toutes les longueurs d'onde à la fois dans le domaine spectral $250 \leq \lambda \leq 800$ nm.

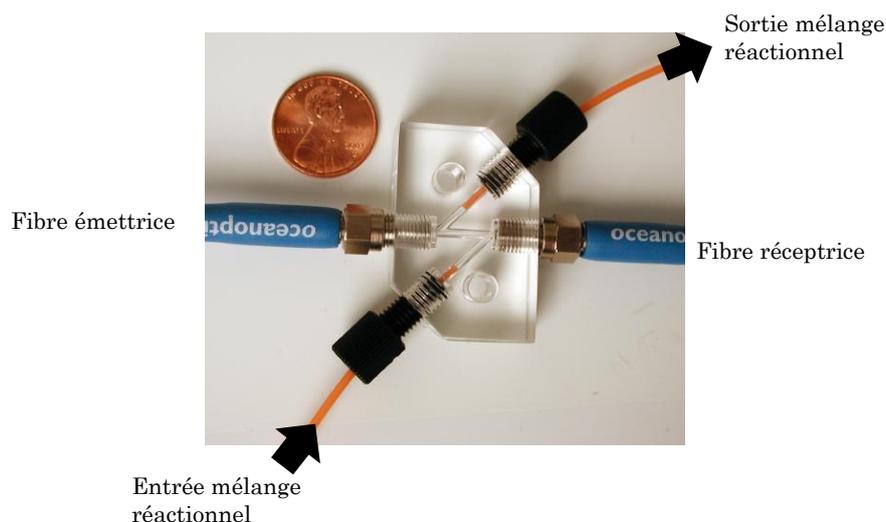


Figure III-6 : Photographie montrant le principe d'une cellule en Z de mesure en continu

Le principe de fonctionnement de la cellule est donné dans la Figure III-6. Les fibres optiques sont directement connectées sur la cellule, assurant, ainsi, l'étanchéité de cette dernière. L'extrémité au niveau des fibres optiques est en quartz, ce qui permet de réaliser des mesures dans l'UV pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Cette cellule permet de travailler avec des milieux peu absorbants, tout en ayant un signal d'absorbance significatif du fait du trajet optique important.

III.1.3.3 Description du panneau de leds UV

III.1.3.3.A Conception du panneau de leds

Le choix de la source lumineuse s'est porté sur la technologie LED qui présente de nombreux avantages et qui connaît un fort développement depuis une dizaine d'années (cf. chapitre I section 5).

Le panneau comprend 9 leds (modèle NCSU033B de chez Nichia®) et a été fabriqué sur mesure par la société Led Engineering Development®. Les leds sont réparties régulièrement sur une surface de 90 X 90 mm (Figure III-7A). Chaque led possède une

puissance radiante de 325 mW ($I_A = 500$ mA) et d'après le fournisseur de leds, celles-ci peuvent atteindre jusqu'à 10 000 heures de fonctionnement.

De plus, ces leds se prête particulièrement bien aux spécifications générales citées en début de ce chapitre. Il est en effet possible de moduler très simplement l'intensité lumineuse en faisant varier le courant I_A fourni aux leds ($0 \leq I_A \leq 700$ mA). L'intensité lumineuse est, en effet, directement proportionnelle à l'intensité du courant qui est réglée à l'aide d'un générateur de tension à intensité variable. La Figure III-7B montre la densité de flux d'énergie radiante mesurée par un capteur plan (Lutron®, UV Light Meter UVA-365), centré en dessous du panneau à une distance de 25 cm, en fonction de l'intensité électrique I_A . On voit que la densité de flux d'énergie radiante est proportionnelle à l'intensité électrique jusqu'à $I_A = 500$ mA. Au-dessus de cette valeur, elle décroche légèrement. Nous pensons que cela est provoqué par un échauffement au niveau des leds qui décale alors le spectre vers des longueurs d'onde plus grandes, qui sont moins énergétiques.

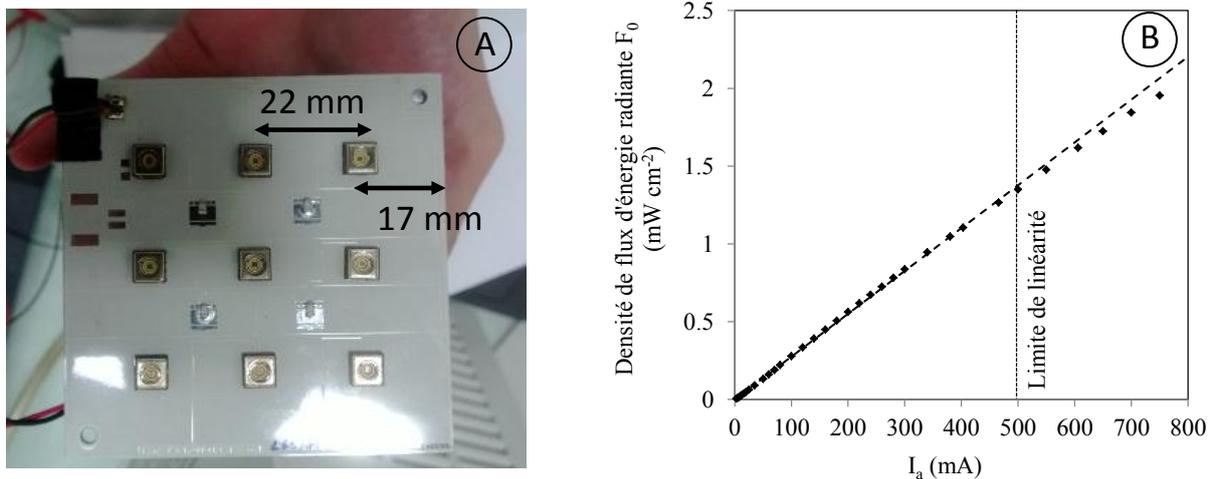


Figure III-7 : (A) Photographie et caractéristiques du panneau de leds UV. (B) Densité de flux d'énergie radiante mesurée à l'aide d'un capteur plan, centré à une distance de 25 cm en dessous du panneau, en fonction de l'intensité électrique I_A

Le spectre d'émission des leds est situé aux alentours de $\lambda = 365$ nm avec une bande relativement étroite ($\Delta\lambda = 20$ nm à mi-hauteur du pic d'émission (Figure III-8A)). On considèrera dans ce travail que les radiations des sources leds sont monochromatiques à $\lambda = 365$ nm. Il est intéressant de regarder la directivité des leds. On constate, sur la Figure III-8B, que ces leds émettent dans un angle large ($\theta = 60^\circ$). Cette caractéristique est intéressante pour obtenir une lumière homogène sur la surface éclairée.

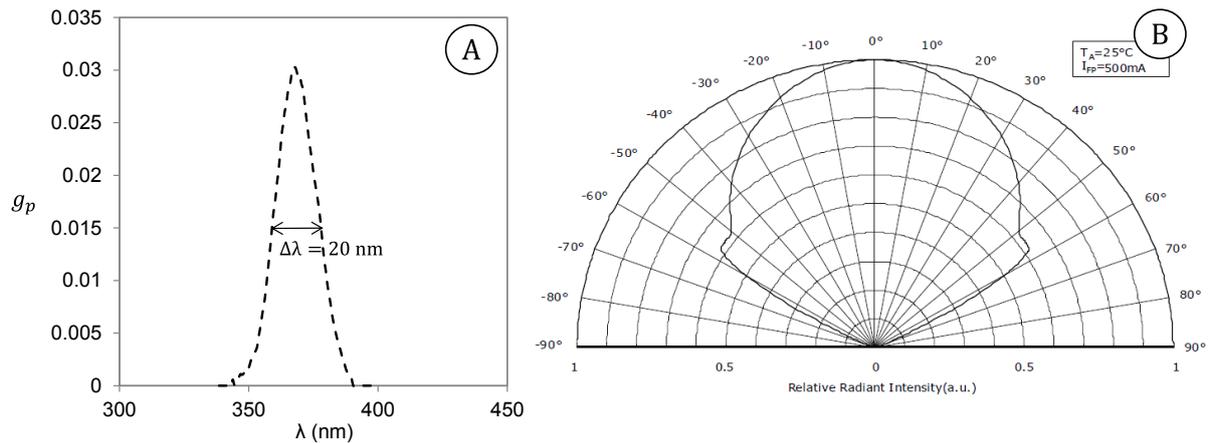


Figure III-8 : (A) Spectre d'émission d'une led UV NCSU033B (Nichia®) et (B) son spectre de directivité

III.1.3.3.B Optimisation de l'homogénéité de la lumière reçue

Dans cette section, nous étudions l'homogénéité de la densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface éclairée qui est en fait la plaque en aluminium carrée de dimension 200 X 200 mm. Il est important que le réacteur, c'est-à-dire le tube, soit éclairé de la même façon sur toute la longueur. Cela facilitera le traitement des résultats et la conduite de la réaction photochimique.

La surface d'émission d'une led est très petite devant les caractéristiques du système d'éclairage et on pourra considérer que chaque led se comporte comme une source ponctuelle. On peut alors définir l'intensité lumineuse I_θ d'une led comme la puissance émise par unité d'angle solide ($W\ s^{-1}$).

Remarque : L'intensité lumineuse est l'analogue de la luminance définie dans le chapitre I, si ce n'est qu'elle ne s'exprime pas par unité de surface.

Sur la Figure III-8B, l'intensité I_{Rel} relative à l'intensité maximale I_{MAX} (observée pour $\theta = 0^\circ$) est représentée en fonction de l'angle formé θ entre le vecteur normal de la surface émettrice et la direction du faisceau. Sachant que la puissance totale émise par une led est de $P = 325\ mW$ (pour $I_A = 500\ mA$), on peut alors déterminer I_{MAX} comme suit :

$$I_{MAX} = \frac{P}{2\pi \int_0^\pi I_{Rel} \sin \theta\ d\theta} \tag{III-7}$$

où I_{Rel} est obtenu grâce à la Figure III-8B. On en déduit alors l'intensité I_θ pour chaque θ :

$$I_{\theta} = I_{Rel}(\theta)I_{MAX} \quad \text{(III-8)}$$

Finalement, on peut en déduire la densité de flux d'énergie radiante reçue dF_r sur un petit élément de surface dS comme suit :

$$dF_r = \frac{I_{\theta} d\Omega}{dS} \quad \text{(III-9)}$$

avec $d\Omega$ l'angle solide dans lequel est éclairé l'élément de surface (Figure III-9). Il s'exprime aussi :

$$d\Omega = \frac{dS \cos \theta}{\rho^2} \quad \text{(III-10)}$$

où ρ représente la distance entre l'élément de surface considéré et la led. La distance ρ et l'angle θ , sont tous deux des fonctions de la position de la led X_{led} et de la position X de l'élément de surface qui sont définies par leurs coordonnées :

$$X_{led} = \begin{pmatrix} x_{led} \\ y_{led} \\ h \end{pmatrix} ; X = \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{(III-11)}$$

On peut alors exprimer ρ comme :

$$\rho = \|X_{led} - X\| \quad \text{(III-12)}$$

Et $\cos \theta$ comme :

$$\cos \theta = \frac{\rho}{H} \quad \text{(III-13)}$$

Un code sous Matlab® est développé pour calculer le champ de densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface éclairée. Pour cela, on divise la surface en petits éléments carrés de côté $\Delta x = L/N$ avec N^2 le nombre de petits éléments de surface. Aussi chaque élément de surface a une aire $\Delta S = \Delta x^2$. On calcule alors la densité de flux d'énergie radiante reçue sur chaque élément de surface comme indiqué dans les équations (III-9) et (III-10), puis en sommant les contributions de chaque led. On obtient ainsi le champ de densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface éclairée.

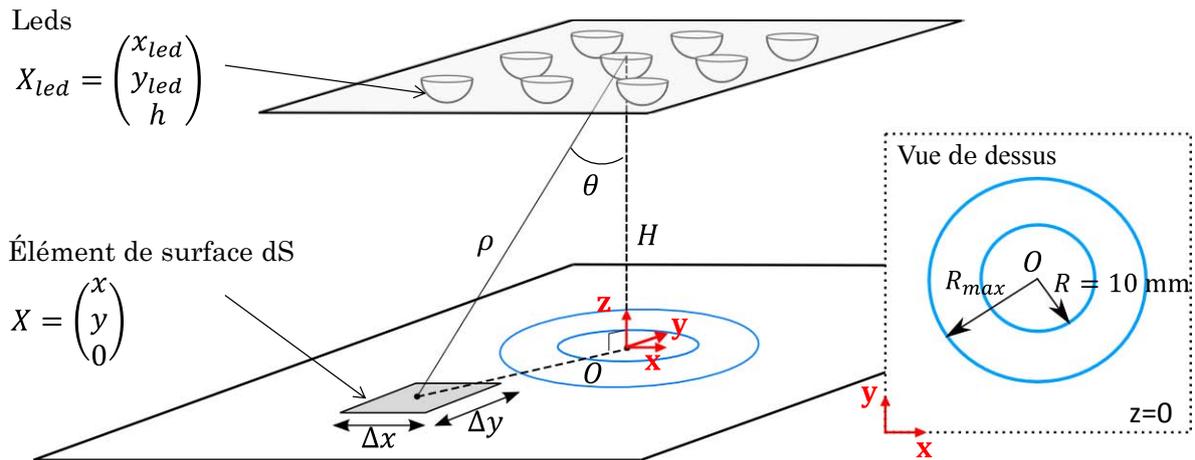


Figure III-9 : Figure représentant les différentes variables utilisées pour calculer la densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface

La Figure III-10A-C représente des champs de densité de flux d'énergie radiante pour un panneau de leds centré au milieu de la surface éclairée (qui correspond au centre de la spirale) et pour différentes hauteurs de panneau. On remarque que la densité de flux d'énergie radiante est beaucoup plus importante vers le centre de la surface et diminue significativement à mesure qu'on s'écarte du centre. La Figure III-10D présente le profil de la densité de flux d'énergie radiante F en fonction de la position x pour $y = 0$. On constate que, plus le panneau de leds est proche, plus le profil est hétérogène et varie fortement avec x . La densité de flux d'énergie radiante est très forte (jusqu'à plusieurs dizaines de mW cm^{-2} pour de faibles hauteurs) vers le centre et diminue rapidement vers de faibles densités de flux d'énergie radiante. En revanche, lorsque le panneau est relativement haut par rapport à la surface ($H > 10 \text{ cm}$), alors la densité de flux d'énergie radiante est relativement homogène sur l'ensemble de la surface avec des valeurs plutôt faibles, de l'ordre de quelques mW cm^{-2} . La modulation de la hauteur du panneau est donc une méthode efficace pour jouer sur la densité de flux d'énergie radiante. Néanmoins, il faut être conscient qu'on perd en homogénéité lorsque la hauteur du panneau diminue. Aussi, il est intéressant de définir une zone d'homogénéité en fonction de la hauteur telle que la densité de flux d'énergie radiante dans cette zone varie de plus ou moins 10% par rapport à la valeur moyenne. Pour cela, on considère que, globalement, le champ de densité de flux d'énergie radiante reçue est à symétrie cylindrique et ne dépend que de r . C'est une hypothèse qui se vérifie pour des hauteurs supérieures à 30 mm (dans ce travail) comme nous pouvons le voir sur la Figure III-10. Lorsque le panneau est à une hauteur de 15 mm, le champ n'est pas à symétrie cylindrique (Figure III-10A) alors que pour une hauteur de 50 mm, on constate que les aires de même densité de flux d'énergie radiante se répartissent de façon circulaire. Aussi on supposera que $x = r$ et on utilisera directement $F(x, y = 0) = F(x = r, y = 0) = F(r)$.

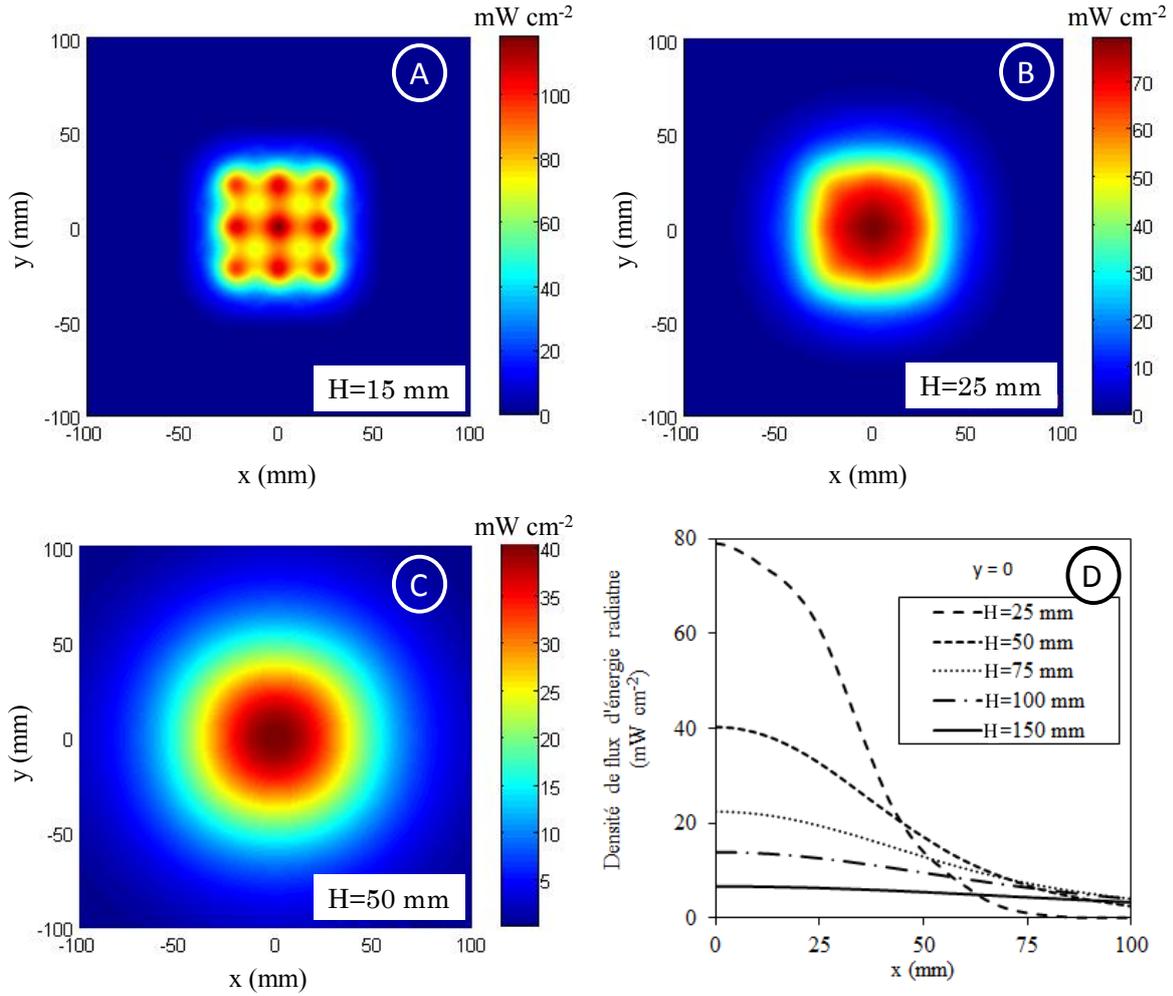


Figure III-10 : Champ de densité de flux d'énergie radiante reçue sur la surface éclairée pour différentes hauteurs : (A) $H = 15$ mm, (B) $H = 25$ mm et (C) $H = 50$ mm. (D) Profil de densité de flux d'énergie reçue en fonction de x ($y = 0$) pour différentes hauteurs

Compte-tenu du design du réacteur, nous avons vu que la spirale débutait à partir de $r = 10$ mm du centre du réacteur. La surface éclairée à prendre en considération se situe donc dans l'espace annulaire défini par $R_{min} = 10$ mm $< r < R_{max}$ (Figure III-9).

On se propose alors de déterminer la zone annulaire bornée par R_{max} telle que :

$$\forall r \in [R_{min}; R_{max}], \quad \max\left(\frac{|F(r) - \bar{F}|}{\bar{F}}\right) = 0.1 \quad (\text{III-14})$$

où \bar{F} est la moyenne de la densité de flux d'énergie radiante reçue sur la zone annulaire définie comme :

$$\bar{F} = \int_{F_{min}}^{F_{max}} F f_F dF \quad (\text{III-15})$$

f_F est la fonction de densité de probabilité des densités de flux d'énergie radiante observée sur l'espace annulaire. Cette fonction se définit comme le rapport de la surface annulaire $A(F)$ de densité d'énergie radiante F et de l'aire totale de la surface annulaire :

$$f_F = \frac{A(F)}{2\pi \int_{R_{min}}^{R_{max}} r dr} = \frac{A(F)}{\sum_F A(F)} \quad \text{(III-16)}$$

Dans le calcul mis en place sous Matlab®, la surface est discrétisée, de sorte que nous avons des valeurs discrètes de r et $F(r)$. Chaque valeur discrète de r est alors espacée de Δr (et est associée à une densité $F(r)$). Nous construisons donc la fonction $A(F(r))$ comme suit :

$$r \rightarrow F(r) \rightarrow A(F(r)) = \pi[(r + \Delta r)^2 - r^2] \quad \text{(III-17)}$$

Puis, nous développons l'algorithme pour optimiser R_{max} afin de satisfaire la condition de l'équation (III-14).

Sur la Figure III-11, le profil de R_{max} en fonction de la distance h au panneau est représenté ainsi que la moyenne de la densité de flux d'énergie radiante, dans l'espace annulaire, en fonction de la hauteur du panneau. Ce simple calcul permettra :

- d'estimer la hauteur du panneau en fonction de la densité de flux d'énergie radiante souhaitée ;
- d'adapter la taille du réacteur de façon à ce que celui-ci soit irradié de façon homogène.

En effet, dans certains essais, nous souhaitons travailler avec de fortes densités de flux d'énergie radiante, ce qui nécessite de diminuer la hauteur h du panneau, car la puissance de ce dernier n'est pas suffisante. Dans ce cas, il est important de définir les limites des zones d'éclairage homogène pour adapter la longueur du tube à ces zones et ainsi de s'assurer de l'homogénéité de la densité de flux d'énergie radiante reçue sur l'ensemble du réacteur.

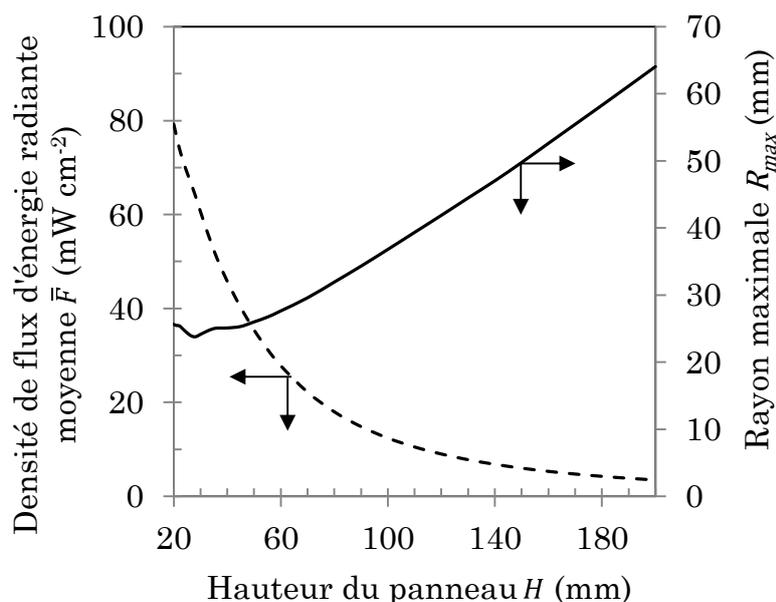


Figure III-11 : Densité de flux d'énergie radiante moyenne \bar{F} et rayon maximal R_{max} délimitant l'espace annulaire, irradié de façon homogène, en fonction de la distance H du panneau

III.1.4 Récapitulatif des différentes caractéristiques des photoréacteurs utilisés

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre I, un photoréacteur est défini par le volume de fluide irradié V_r , l'épaisseur moyenne de fluide à éclairer e . La surface éclairée S_{irrad} et la densité de flux de photons reçue à la surface éclairée F_0 . Nous proposons de regrouper ces différentes grandeurs pour les photoréacteurs décrits précédemment et utilisés dans ce travail.

Pour le microphotoréacteur de type spirale, en fonction de la hauteur du panneau, nous avons adopté la longueur de tube de façon à respecter la zone d'homogénéité. Pour chaque cas, une mesure du flux de photons reçus dans le réacteur q_p a été réalisée par actinométrie. Cette méthode de mesure chimique du flux de photons fera l'objet d'un chapitre à part entière. La méthode sera décrite et appliquée dans le chapitre IV.

Dans le Tableau III-2, les différentes caractéristiques des microphotoréacteurs sont données. En outre, il est indiqué le type de réaction étudié dans chacune des configurations. On remarque que la plus grande densité de flux de photons reçus à la paroi est obtenue avec le microréacteur de type « capillary tower »

Notons que, dans le Tableau III-2, la surface est calculée de deux manières différentes :

- soit en utilisant un modèle 1D basé sur une géométrie idéale de photoréacteur. Dans ce cas, pour une géométrie rectangulaire, $S_{irrad} = V_r/e$, et pour une

géométrie annulaire $S_{irrad} = 2V_r \frac{R_i}{R_e^2 - R_i^2}$ (cf. Chapitre I, Tableau I-10). Néanmoins, l'inconvénient est que cette surface ne correspond pas forcément à la réalité, en particulier lorsque la géométrie du réacteur s'écarte de géométrie idéale du modèle. Ainsi, par exemple, dans le cas du réacteur à immersion, le modèle suppose un réacteur annulaire illuminé uniformément radialement à partir du cylindre interne sur toute la hauteur H , alors que le réacteur de laboratoire (Figure III-1) est illuminé fortement dans la zone proche de la lampe et moins dans les zones supérieures et inférieures de la lampe ;

- soit en utilisant les caractéristiques géométriques réelles du réacteur. Pour le cas des microphotoréacteurs utilisant des tubes (diamètre d_i , longueur L_c), on considèrera que celui-ci est illuminé sur la moitié de la surface du cylindre, soit $S_{irrad} = \pi \frac{d_i}{2} L_c$. Pour le photoréacteur à immersion, on considèrera la surface irradiée comme étant la zone de la paroi du tube interne immergé située en face de la lampe qui a une hauteur $H_{lampe} = 35$ mm. La surface irradiée est donnée par $S_{irrad} = 2\pi H_{lampe} R_i$. Notons que, dans ce cas, on suppose que le flux émis de la lampe est concentré dans cette zone, ce qui n'est pas réellement le cas car la lampe émet dans toutes les directions.

Tableau III-2 : Présentation des différentes caractéristiques des (micro)photoréacteurs utilisés

Type de photoréacteur	Capillary tower	Réacteur spirale (tube FEP $d_i = 508 \mu\text{m}$)			Réacteur spirale (tube FEP $d_i = 2 \text{ mm}$)	Réacteur à immersion (batch)
Nom	CT1	SP1	SP2	SP3	SP4	B1
Source lumineuse	Lampe Hg MP	LED	LED	LED	LED	Lampe Hg MP
Longueur réacteur L_c (m)	4	8	2.65	0.55	0.21	N.D
Épaisseur à éclairer ¹ e (mm)	0.508	0.508	0.508	0.508	2	6.2
Volume de fluide V_r (mL)	0.81	1.62	0.54	0.11	0.67	225
Surface irradiée S_{irrad} du réacteur (cm ²)						
Calculée à partir d'un modèle 1D	15.6	31.9	10.6	2.19	3.35	322
Calculée à partir des caractéristiques géométriques	31.9	63.8	21.2	4.38	6.70	49.5
Distance lampe-réacteur H (mm)		150	100	36	30	
Puissance reçue ² q_p (10 ⁻⁶ einstein s ⁻¹)	4.07	0.71	0.38	0.27	0.59	7.40
Puissance volumique reçue q_p/V_r (einstein m ⁻³ s ⁻¹)	5.02	0.44	0.7	2.45	0.88	0.033
Densité de flux d'énergie radiante ³ F_0 (10 ⁻³ einstein m ⁻² s ⁻¹)	2.55	0.22	0.36	1.25	1.75	0.023
(mW cm ⁻²)	83.6	7.2	11.8	40.6	57.5	0.75
Système photochimique						
Actinométrie au ferrioxalate	X	X	X	X	X	X
Photocycloaddition [2+2]	X					X
Photochromique de type T	X	X	X	X		
Photochromique de type P					X	

¹pour le microphotoréacteur type capillary tower et le réacteur de type spirale, $e = d_i$ et pour le réacteur à immersion $e = R_e - R_i$.

²déterminé par actinométrie au ferrioxalate. Dans le cas du réacteur à immersion et du microphotoréacteur de type capillary tower, seule la longueur d'onde à $\lambda = 365 \text{ nm}$ est prise en considération. Pour la source LED, la valeur correspond à une intensité du panneau de $I_A = 400 \text{ mA}$.

³calculé à partir de la surface irradiée déterminée à partir du modèle de réacteur

III.2 SYSTEMES PHOTOCHEMISTIQUES

Pour une description complète d'un système photochimique, en plus de connaître les quantités engagées (et donc les concentrations), il faut connaître :

- les spectres d'absorption de chaque molécule engagée dans le système : solvant, réactifs, intermédiaires et produits. En effet, cela est essentiel pour déterminer la longueur d'onde utile à la réaction et ainsi choisir la source lumineuse adéquate. Cela permet également de savoir s'il y a plusieurs espèces absorbantes dans le milieu et, si cela est possible, d'avoir accès aux coefficients d'absorption molaires de chaque espèce. Ces données sont essentielles pour calculer l'absorbance du milieu, paramètre important pour la conduite des réactions photochimiques ;
- le rendement quantique de la réaction aux différentes longueurs d'onde. Cela permet de déterminer le type de réaction (quasi-stœchiométrique ou en chaîne), et de faire une première estimation de la quantité de photons nécessaire pour mener la réaction.

A notre grand étonnement, il est très rare dans la littérature de voir les réactions photochimiques accompagnées des spectres d'absorption de chaque espèce, et encore moins d'obtenir des rendements quantiques. Généralement, les auteurs se contentent d'indiquer le type de source lumineuse et un temps d'irradiation. Pour cette raison, la transposition d'une réaction photochimique d'un laboratoire à un autre et donc d'un équipement à un autre est très difficile.

III.2.1 La photocycloaddition [2+2]

Le premier système photochimique utilisé est une photocycloaddition [2+2] intramoléculaire pour la synthèse du pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane-8,11-dione **1** (composé « cage ») à partir du 1,4,4a,8a-tetrahydro-endo-1,4-methanonaphthalene-5,8-dione (réactif initial) **2**. Le composé **1** est obtenu par réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène, préalablement obtenu par distillation du dicyclopentadiène, et le 1,4-benzoquinone. En effet, à température ambiante, le cyclopentadiène réagit sur lui-même ; il faut alors le porter à haute température et le distiller avant chaque utilisation. La réaction est réalisée dans l'acétate d'éthyle, qui est un solvant peu onéreux et qui a l'avantage d'être transparent dans le spectre de la lampe.

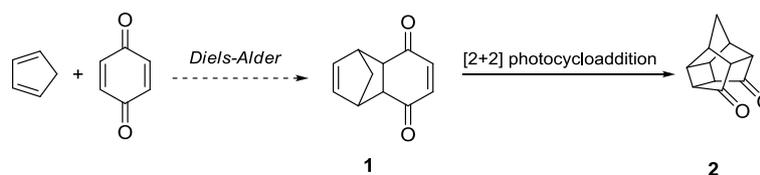


Figure III-12 : Réaction de photocycloaddition intramoléculaire [2+2]

Le domaine d'absorption du réactif **1** se situe dans la région de l'UV situé vers $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 430 \text{ nm}$. En réalité, le réactif **1** absorbe aussi en dessous $\lambda = 300 \text{ nm}$ mais les matériaux utilisés dans nos photoréacteurs sont absorbants en dessous cette longueur d'onde ; il n'est donc pas utile de présenter le spectre pour des longueurs d'onde situées au-dessous de $\lambda = 300 \text{ nm}$. La lampe à mercure utilisée émettant principalement à 365 nm est donc particulièrement bien adaptée à cette réaction photochimique. Le coefficient d'absorption à 365 nm est de $\kappa_{365} = 14.1 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Le domaine d'absorption du composé **2** est quant à lui situé vers 300 nm et les coefficients d'absorption sont beaucoup moins importants : pour la longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$, le coefficient d'absorption est nul. Aussi, on peut considérer que le réactif **1** est la seule espèce absorbante à 365 nm pour ce système photochimique.

Le suivi de la conversion est réalisé par analyse RMN du proton ^1H . Pour cela, des échantillons de quelques millilitres (4 mL pour le photoréacteur à immersion et 1 mL pour le microphotoréacteur) sont récoltés et stockés en chambre froide le temps des essais. Pour chaque échantillon, le solvant est évaporé et le contenu de l'échantillon est alors dilué dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). La conversion est finalement déduite en faisant le rapport des aires des signaux liés aux protons de la molécule **1** et de la molécule **2**. Ces mesures ont été réalisées par Odile Dechy-Cabaret du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC).

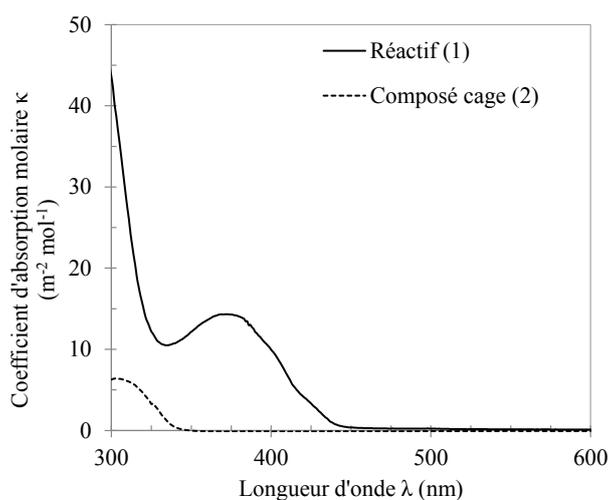


Figure III-13 : Spectre d'absorption dans l'acétate d'éthyle et coefficients d'absorption moléculaire pour le composé 1 et le composé 2

III.2.2 Les composés photochromiques

III.2.2.1 Présentation générale

Le terme photochromisme désigne la réaction réversible de transformation d'un composé *A* en composé *B*. Les deux composés *A* et *B* se différencient par un spectre d'absorption différent. En général, le composé *A* est incolore (absorption dans l'UV) et le composé *B* est coloré (absorption dans le visible). On parle alors de photochromisme positif. Le passage de *A* vers *B* (coloration) s'effectue par irradiation du composé *A* dans l'UV tandis que le passage de *B* vers *A* (décoloration) s'effectue en irradiant le composé *B* dans le visible. Généralement, la forme *B* n'est pas stable thermodynamiquement et le composé *B* revient naturellement vers le composé *A* au bout d'un certain temps, qui va dépendre de la structure du composé et de la nature du solvant (Irie, 2000). Le temps de retour peut être de l'ordre de quelques secondes ou de quelques heures, voire quelques semaines. Les composés impliqués dans le photochromisme sont nommés composés photochromiques. On distingue deux types de composés photochromiques, selon la stabilité de la forme *B* (Irie, 2010) :

- **les composés photochromiques de type T** : ils sont thermiquement réversibles. La forme *B* n'est pas stable et rapidement, le composé revient à sa forme initiale *A*. Ils sont utilisés pour les verres à lunettes par exemple. Les verres dits photochromiques sont en fait constitués de composés photochromiques transparents à l'état stable et qui se colorent lorsqu'ils sont irradiés par le rayonnement solaire (partie ultraviolette du spectre) à l'extérieur. Dès qu'ils ne sont plus soumis au rayonnement solaire, les molécules *B* retournent en quelques secondes à la forme transparente stable. Ainsi, le verre se teinte en extérieur et reprend sa transparence en intérieur permettant d'améliorer le confort visuel ;
- **les composés photochromiques de type P** : ils sont thermiquement stables. Le retour de *B* vers *A* s'effectue seulement par irradiation dans le visible. Ces composés connaissent un fort développement pour les applications de stockage de l'information. En effet, on peut utiliser leur propriété de changer de couleur comme un moyen de coder l'information sur deux bits, à l'instar des disques durs magnétiques. Les composés photochromiques sont également très prometteurs en tant qu'interrupteurs moléculaires. Moyennant le greffage de substrats (ou groupements chimiques) aux propriétés physiques souhaitées sur les composés photochromiques, on peut changer instantanément les propriétés physiques du milieu, comme l'indice de réfraction par exemple (Irie, 2000).

Le nombre de cycles de coloration/décoloration est en général très élevé et cela dépend de la structure de la molécule et du solvant. Pour certains systèmes, le nombre de cycles peut atteindre plus de 10 000.

Pour ces différentes raisons, les composés photochromiques nous semblent particulièrement intéressants pour nos applications car nous recherchons un système photochimique modèle qui va être mis en œuvre de nombreuses fois dans nos photoréacteurs afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la conduite de la réaction. Dans ce contexte, le photochromisme présente les avantages suivants :

- **la réversibilité du système** : le même milieu réactionnel peut être réutilisé de nombreuses fois, ce qui diminue considérablement les quantités de réactifs et de solvant nécessaires ;
- **la disponibilité des produits** : les composés photochromiques peuvent directement être achetés auprès des fournisseurs à des prix raisonnables et avec une très bonne pureté (>99%) ;
- **la mise en place d'un suivi cinétique simple** : le changement de couleur entre les deux formes peut être mis à profit pour suivre la conversion par spectrophotométrie UV-Vis. En effet, il suffit de suivre l'apparition de la couleur liée au composé *B*.

Nous avons retenu pour nos travaux deux types de composés photochromiques. L'un de type T (1,3,3-Triméthylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran) et l'un de type P (2,3-Bis(2,4,5-triméthyl-3-thienyl)maleic Anhydride). Ces deux composés se trouvent dans le commerce et ils sont relativement bien décrits dans la littérature.

III.2.2.2 Photochromique de type T

Initialement nous avons débuté nos essais avec le photochromique 1,3,3-Triméthylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran (TMINBPS, #CAS : 1498-88-0, $M_w = 322.36 \text{ g mol}^{-1}$). C'est un composé qui est, par exemple, utilisé comme traceur dans les laboratoires de mécanique des fluides pour étudier les écoulements. Il est très facilement accessible. Le photochromisme consiste en un équilibre, entre la forme ouverte, et la forme fermée du TMINBPS (Figure III-14).

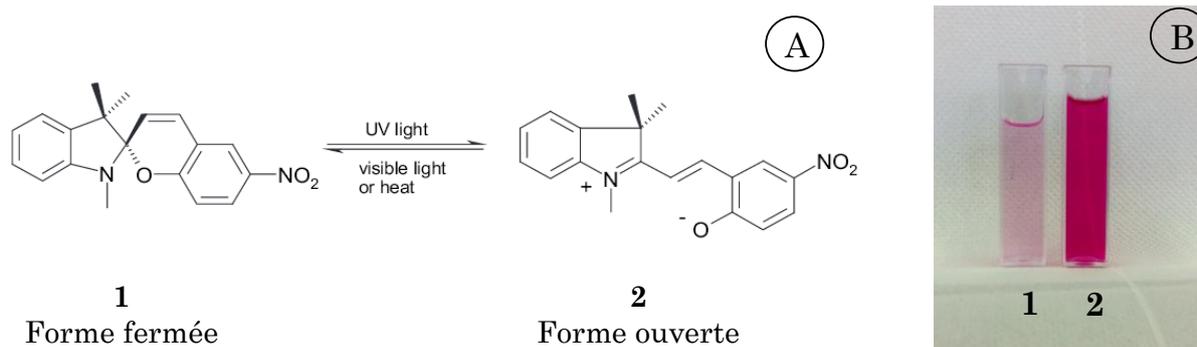


Figure III-14 : (A) Schéma réactionnel entre forme ouverte 1 et forme fermée 2 du TMINBPS. (B) Photographie montrant la différence de couleur avant irradiation (forme ouverte 1) et après irradiation (forme fermée 2)

La forme fermée est incolore tandis que la forme ouverte est très colorée (violet). Lorsque le milieu est irradié, la forme fermée s'ouvre (coloration). Puis, une fois que l'irradiation est stoppée, la forme ouverte retourne à la forme fermée (décoloration) : la cinétique de décoloration dépend essentiellement du solvant utilisé et s'exprime comme une réaction thermique d'ordre 1 par rapport à la concentration de la forme ouverte **2**. Pour des solvants non polaires, la forme ouverte n'est pas stabilisée et donc l'équilibre revient rapidement (quelques secondes) vers la forme fermée. Pour des solvants polaires, comme l'éthanol, la forme ouverte est stabilisée et celle-ci revient donc plus lentement (quelques minutes). Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec l'éthanol afin de faciliter l'analyse des essais et de ne tenir compte que de la photoréaction et non de la réaction thermique de décoloration. En effet, le temps caractéristique de décroissance avec l'éthanol est de l'ordre de $\tau = 50 \text{ min}^{-1}$ (Roxburgh *et al.*, 2011) ce qui est largement inférieur aux temps de séjour utilisés dans les essais menés (cf. chapitre 5).

Sur la Figure III-15, le spectre d'absorption de la forme **1** est représenté. Il apparait que le composé **1** absorbe fortement dans l'UV et un peu dans le visible. A la longueur d'onde d'émission des sources lumineuses utilisées dans ce travail (panneau de leds et raie principale de la lampe à mercure $\lambda = 365 \text{ nm}$), le coefficient d'absorption du composé **1** est $\kappa_{365} = 1297.5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Lorsque le milieu est irradié, on constate que l'absorbance pour $\lambda = 365 \text{ nm}$ augmente, ce qui signifie que le composé **2** absorbe lui aussi dans l'UV. De plus, le composé **2** absorbe aussi dans le visible et possède donc un pic caractéristique dans le visible. Notons qu'il n'a pas été possible d'isoler le produit final car il se s'établit un équilibre entre les formes **1** et **2** dû à la réaction thermique de décoloration qui compense la vitesse de la photoréaction de coloration. De plus, les temps nécessaires pour réaliser l'échantillonnage et les mesures d'absorbance sont relativement importants et la décoloration pendant ce temps de préparation n'est pas négligeable. Aussi, nous ne donnons qu'un spectre en cours d'irradiation qui correspond à un mélange de la forme **1** et de la forme **2**. Les coefficients d'absorption pour le mélange sont calculés par rapport à la concentration initiale de TMINBPS et n'ont donc, en réalité, pas de signification, car il faudrait tenir compte des concentrations des différentes espèces absorbantes. Nous les

donnons simplement pour obtenir l'allure du spectre du mélange de **1** et **2**. Par ailleurs, il est probable qu'il existe une réaction photoréversible de la forme **2** vers la forme **1** suite à l'absorption des photons par le composé **2**, bien que cela n'ait pu être prouvé expérimentalement (Görner, 2001). Dans la littérature, tous les auteurs considèrent que le rendement quantique de cette « éventuelle » photoréaction est négligeable par rapport à la photoréaction de coloration, de sorte qu'ils ne considèrent que la décoloration par voie thermique. Nous retiendrons cette même hypothèse dans notre travail.

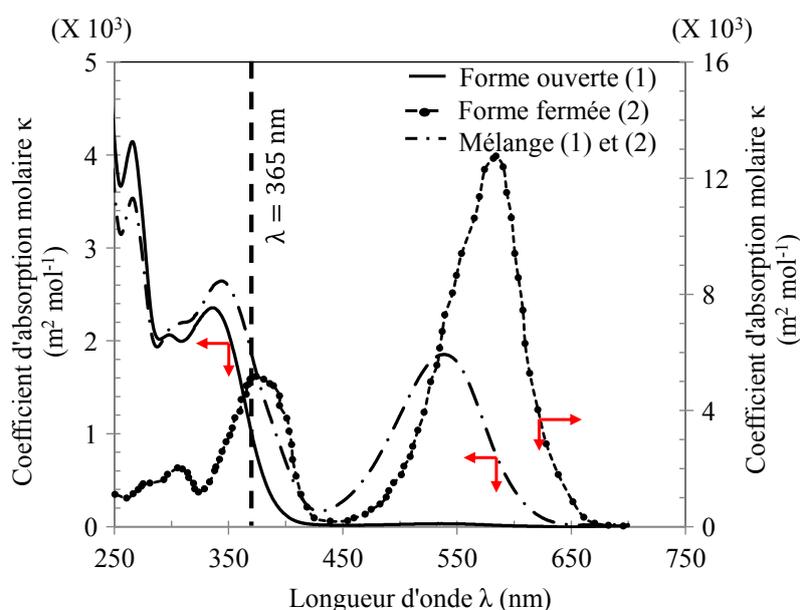


Figure III-15 : Spectres d'absorption et coefficients d'absorption pour la forme fermée 1 du TMINBPS dans l'éthanol, pour le mélange de 1 et 2 dans l'éthanol (coefficients calculés par rapport à la concentration en TMINBPS) et pour la forme 2 dans l'acétate d'éthyle (coefficients extraits et calculés selon la méthode décrite par Maafi et Brown (2007))

Maafi et Brown (2007), ont mis au point une méthode pour déterminer le coefficient d'absorption de la forme **2** sans isoler le produit. En irradiant la forme **1** au point isobestique (c'est-à-dire à la longueur d'onde où l'absorbance du milieu reste constante ($\kappa_1 = \kappa_2$)), ces auteurs ont montré que la conversion à l'équilibre peut être déterminée. En effet, en considérant un réacteur parfaitement agité (RPA) d'une part et en tenant compte de la décoloration (réaction thermique) de la forme **2** d'autre part, la conversion peut être exprimée selon l'équation (II-10):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{q_p}{C_{10}V_r} \frac{(1-X)\kappa_1}{(1-X)\kappa_1 + \kappa_2 X} (1 - e^{-C_{10}W[(1-X)\kappa_1 + \kappa_2 X]}) - k_d X \quad (\text{III-18})$$

où κ_1 et κ_2 sont les coefficients d'absorption molaire, respectivement pour la forme **1** et la forme **2**, C_{10} est la concentration initiale de la forme **1** et k_d (en s^{-1}) est la constante cinétique de la réaction de décoloration. Si on irradie le milieu au point isobestique et que le milieu est absorbant, l'équation (III-18) se résume à :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{q_p}{C_{10}V_r}(1 - X) - k_d X \quad (\text{III-19})$$

A l'équilibre photostationnaire, on a $\frac{dX}{dt} = 0$, ce qui permet d'exprimer la conversion à l'équilibre X_{eq} grâce à l'équation (III-19) :

$$X_{eq} = \frac{1}{1 + \frac{k_d C_{10} V_r}{q_p}} \quad (\text{III-20})$$

Connaissant X_{eq} , il est possible de déterminer la concentration de la forme **2**. Maafi et Brown (2007) ont ensuite mesuré l'absorbance à l'équilibre dans le domaine de longueur d'onde $200 \leq \lambda \leq 700$ nm, ce qui leur a permis de déterminer le coefficient d'absorption de la forme **2** pour chaque longueur d'onde comme suit :

$$\kappa_2(\lambda) = \frac{A_e(\lambda) - C_{10}\kappa_1(\lambda)(1 - X_{eq})}{C_{10}X_{eq}} \quad (\text{III-21})$$

Sur la Figure III-15 on reporte les valeurs du coefficient d'absorption molaire de la forme ouverte **2** dans l'acétate d'éthyle, reconstruites à partir de la méthode précédente mise au point par Maafi et Brown (2007). Notons que ces auteurs ont utilisé l'acétate d'éthyle comme solvant, ce qui peut légèrement modifier le spectre d'absorption, comparé aux essais dans l'éthanol. Nous négligeons cet effet.

D'après la Figure III-15, le coefficient d'absorption du composé **2** pour la longueur d'onde à 365 nm est $\kappa_{365} = 4550 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. On peut donc calculer le paramètre β_A , qui donne ici $\beta_A = 0.22$.

Dans les essais que nous mènerons, nous utiliserons directement le TMINBPS dans l'éthanol.

III.2.2.3 Photochromique de type P et Tinosorb S

Nous avons choisi le 1,2-bis(2,4,5-triméthyl-3-thienyl)maleic anhydride (MTMA, #CAS :112440-47-8, $M_w = 346.46 \text{ g mol}^{-1}$) comme composé photochromique de type P. Le solvant choisi est le cyclohexane qui est transparent aux UVs et dans lequel le MTMA est bien soluble. Le photochromisme est ici, encore, un équilibre entre la forme ouverte **1** (couleur jaune) et la forme fermée **2** (couleur rouge) du MTMA (Figure III-16). Le spectre d'absorption de la forme ouverte **1** est représenté dans la Figure III-17. On constate que le domaine d'absorption est situé dans l'UV. Lorsque le milieu contenant initialement le composé **1** est irradié dans l'UV, il y a cyclisation du produit et celui-ci présente alors un spectre caractéristique avec un domaine d'absorption situé dans le visible vers $\lambda = 550$ nm (Figure III-17A)

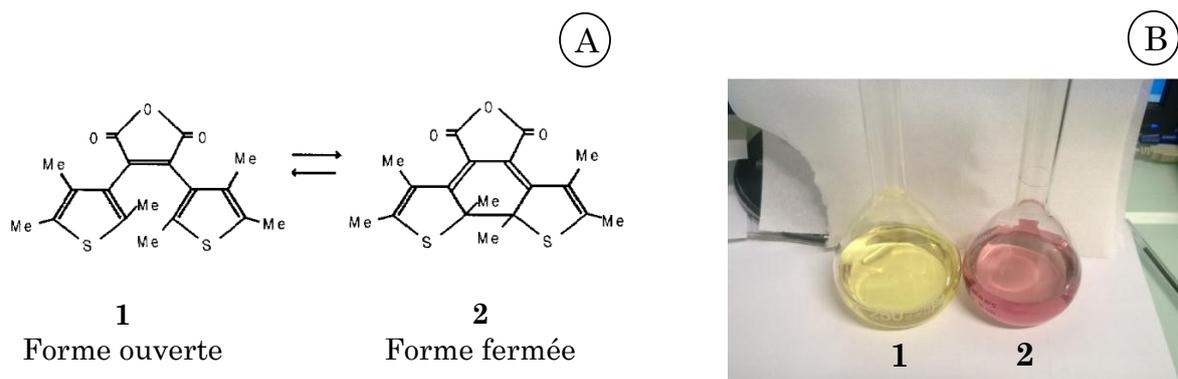


Figure III-16 : (A) Schéma de la forme ouverte **1** et fermée du MTMA **2**. (B) Photographie montrant la différence de couleur avant irradiation (forme ouverte **1**) et après irradiation (forme fermée **2**)

Il est important de constater que la forme fermée **2** absorbe également dans la partie basse du spectre, dans la même zone d'absorption que la forme ouverte **1**. D'après la littérature, lorsque le milieu réactionnel est irradié dans l'UV à $\lambda = 365$ nm, un équilibre se forme entre la forme ouverte **1** et la forme fermée **2**. Il n'est donc pas possible d'obtenir seulement la forme fermée **2**. Le spectre présenté dans la Figure III-17A correspond donc à un mélange entre la forme ouverte et la forme fermée à l'équilibre après irradiation à $\lambda = 365$ nm. Par ailleurs, lorsque le milieu est irradié dans le visible, seul le composé **2** absorbe et on considèrera qu'après un temps d'irradiation suffisamment long, les molécules du milieu sont complètement revenues sous la forme ouverte **1**. On quantifiera donc, en toute rigueur, une conversion maximale à l'équilibre et non une conversion complète. **Notons que nous n'avons pas trouvé de données quantitatives pour évaluer le rapport de l'une des formes par rapport à l'autre à l'équilibre et on supposera, comme cela est le cas avec le composé photochromique T, que la réaction photochimique de décoloration a un rendement bien plus faible que la réaction de coloration. Elle est donc négligeable.**

Les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont tracés dans la Figure III-17A pour la forme ouverte et pour le mélange à l'équilibre (en prenant la concentration initiale en MTMA). A la longueur d'onde d'émission de la source lumineuse (panneau de leds, $\lambda = 365$ nm), le coefficient d'absorption du composé **1** est $\kappa_{365} = 1213 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Notons que les coefficients d'absorption donnés dans le cas du mélange n'ont en réalité pas de sens car c'est un mélange d'espèces et nous ne connaissons pas précisément la concentration de chacune d'elles.

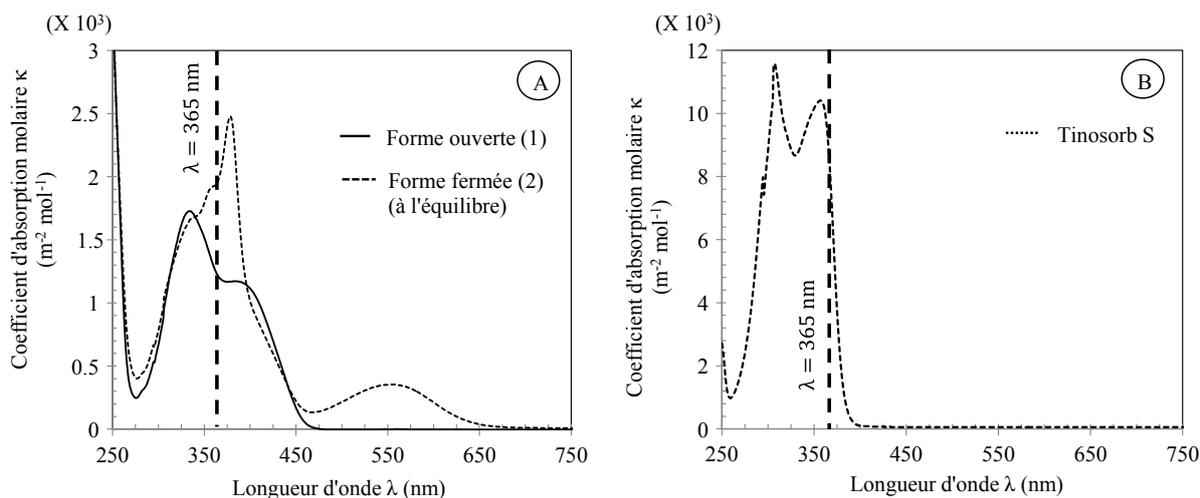


Figure III-17 : (A) Spectre d'absorption dans le cyclohexane et coefficients d'absorption du MTPA avant irradiation et du mélange à l'équilibre après irradiation (coefficients d'absorptions calculés en considérant la concentration en MTPA avant irradiation) une fois l'équilibre atteint. (B) Spectre d'absorption et coefficients d'absorption du Tinosorb S (B)

Notons que l'absorbance du produit **2** à la même longueur d'onde $\lambda = 365$ nm que le produit **1** est une propriété intéressante pour notre étude car cela va entraîner un phénomène de compétition pour l'absorption des photons entre les molécules de **1** et **2**. Cependant, cette propriété ne peut être ajustée car elle dépend des propriétés d'absorption du milieu qui sont intrinsèques à la réaction photochimique. Pour cette raison, et aussi parce que nous n'avons qu'une quantité limitée de MTMA à notre disposition, nous allons rajouter un composé très absorbant mais inerte vis-à-vis de la réaction (composé spectateur), disponible en grande quantité et dont on peut modifier la concentration à souhait pour :

- contrôler le niveau de compétition vis-à-vis de l'absorption de photons entre les différentes espèces ;
- contrôler l'absorbance totale du milieu.

Le bemotrizinol BEMT commercialisé par BASF® sous le nom de TINOSORB S (#CAS : 187393-00-6, $M_w = 627.81 \text{ g mol}^{-1}$) s'est avéré être un bon candidat. C'est un composé stable photochimiquement qui a la particularité d'être très absorbant dans l'UV et transparent dans le visible. Il est d'ailleurs très utilisé en cosmétique dans les crèmes solaires. Il possède une bonne solubilité dans le cyclohexane et il est très facilement disponible auprès des fournisseurs. Le spectre d'absorption est donné dans la Figure III-17B. Pour une longueur d'onde à $\lambda = 365$ nm, le coefficient d'absorption molaire est de $\kappa_{365} = 9193 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$, soit presque huit fois plus grand que celle de la forme 1.

Pour notre étude, on préparera différentes solutions de concentration fixée en composé photochimique. Puis nous ferons varier la concentration en Tinosorb®. Le Tableau III-3

regroupe les différentes solutions utilisées dans le cadre de nos essais. Avant chaque utilisation, les solutions sont laissées 30 minutes sous lumière rouge afin de s'assurer du retour complet à la forme ouverte **1** du MTMA. De plus, les solutions sont préparées dans des fioles protégées par du papier aluminium ou bien dans de la verrerie ambrée afin d'éviter que la lumière artificielle des néons de la salle ne perturbe la solution (déplacement de l'équilibre vers la forme **2**). De même, si possible, les essais auront lieu dans le noir avec une faible lumière rouge. Les solutions non utilisées pendant la durée des essais seront stockées dans le noir complet.

Tableau III-3 : Concentrations initiales en MTMA et TINOSORB pour les différentes solutions utilisées dans ce travail de thèse

Solution	#1	#2	#3	#4	#5	#6
$C_{\text{MTMA},0}$ (mg L ⁻¹)	30	30	30	30	30	30
$C_{\text{TINOSORB},0}$ (g L ⁻¹)	0.25	0.5	1	2	3	4

III.3 CARACTERISATION DES ECOULEMENTS AU SEIN DES MICROPHOTOREACTEURS TUBULAIRES

L'étude des écoulements en tube droit ne présente en soi pas d'intérêt car c'est un domaine maintenant très bien décrit dans la littérature et que ces écoulements se décrivent facilement mathématiquement. Néanmoins, en marge des travaux de thèse, l'outil microréacteur en spirale développé a permis de valider la méthodologie de calcul de coefficient de dispersion D_{ax} développé dans le cadre des travaux de thèse de Moreau (2014) effectués au LGC. Aussi, nous présentons succinctement les mesures de DTS effectuées dans le réacteur qui ont pour originalité d'utiliser le système d'acquisition en ligne présenté précédemment.

III.3.1 Intérêt et principe de la DTS

Lorsque le régime est laminaire, ce qui est le cas dans les applications de cette thèse, l'écoulement est décrit par la loi de Poiseuille qui lie la viscosité du fluide à la différence de pression entre l'entrée et la sortie du tube. On montre alors que le profil de vitesse dans le tube ne dépend que de la position radiale r avec une vitesse maximale au centre du tube (en $r = 0$) et une vitesse nulle sur les bords du tube (en $r = R$).

Une conséquence du profil parabolique de la vitesse est que les paquets de fluides (constitués de molécules) vont se déplacer dans le réacteur avec des vitesses différentes et ainsi toutes les molécules ne vont pas séjourner la même durée dans le réacteur. Ceci peut évidemment avoir un impact sur la réaction. Certaines molécules vont être trop

irradiées si elles séjournent trop longtemps et à l'inverse, certaines ne vont pas être assez irradiées. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la diffusion transverse (radiale dans le cas d'un tube) peut permettre d'homogénéiser le milieu. En effet, les molécules voyageant dans le réacteur avec des vitesses différentes, il va se créer un profil hétérogène de la concentration (des gradients de concentrations) dans la direction radiale. Ces gradients de concentration vont alors générer un flux de matière transverse par diffusion, qui va tendre à uniformiser le profil de concentration dans la direction radiale. Si le temps caractéristique de diffusion transverse défini par $\tau_d = W^2/D_m$ (où D_m est le coefficient de diffusion moléculaire) est de l'ordre ou inférieur au temps de séjour $\tau_s = L/\bar{U}$, alors on peut considérer que la diffusion est suffisamment rapide pour annihiler les gradients de concentration radiaux. En définissant le nombre de Fourier selon $\frac{1}{Fo} = \frac{\tau_d}{\tau_s}$, cela revient donc à $\frac{1}{Fo} \leq 1$ (cf. chapitre II).

Si $\frac{1}{Fo} \leq 1$, alors on peut considérer le réacteur comme piston et on peut utiliser des modèles de réacteur piston à une dimension. Dans ces modèles, le transport de matière dans le réacteur est seulement décrit par le transport convectif moyen (vitesse moyenne \bar{u}). L'équation d'un réacteur piston (sans terme de réaction) s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} + \bar{U} \frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{(III-22)}$$

Si, en revanche, $\frac{1}{Fo} > 1$, le modèle piston ne sera pas adapté pour décrire le réacteur et il faut alors modéliser le réacteur en deux dimensions (r et z) axisymétrique (dans le cas d'un tube) en tenant compte des transports convectif et diffusif. Cependant, les travaux de Aris (1956), Taylor (1953) ont montré qu'on pouvait continuer à décrire le transport de matière à l'aide d'un modèle 1D en rajoutant un terme de transport dispersif dans la direction de l'écoulement ; c'est ce qu'on appelle le modèle piston-dispersion. Le transport dispersif s'écrit de façon similaire au transport diffusif : $J_a = -D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}$ où C est la concentration moyenne dans la tranche et D_{ax} est le coefficient de dispersion égal à

$$D_{ax} = D_m + \frac{\bar{U}^2 d_i^2}{192 D_m} \approx \frac{\bar{U}^2 d_i^2}{192 D_m} \quad \text{(III-23)}$$

Le modèle piston-dispersion (sans terme de réaction) s'écrit alors :

$$\frac{dC}{dt} + \bar{U} \frac{dC}{dz} - D_{ax} \frac{d^2 C}{dz^2} = 0 \quad \text{(III-24)}$$

ou sous forme adimensionnelle suivante :

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dC}{dz^*} - \frac{1}{Pe} \frac{d^2C}{dz^{*2}} = 0 \quad \text{(III-25)}$$

où $Pe = \left(\bar{U}L_c / D_{ax} \right)$ est le nombre de Péclet axial et $z^* = z/L$. Généralement, il est communément admis que pour $Pe > 100$, le réacteur peut être considéré comme piston, de sorte que le transport par dispersion est négligeable. Notons que le nombre de Péclet peut s'exprimer en fonction du nombre de Fourier :

$$Pe = \frac{\bar{U}L_c}{D_{ax}} = \frac{\bar{U}L_c 192 D_m}{\bar{U}^2 d_i^2} = 192 \frac{\tau_s}{\tau_d} = 192 Fo \quad \text{(III-26)}$$

Aussi, si $Pe > 100$, on a alors $192 Fo > 100$ ou encore $\left(\frac{1}{Fo} \right) < 1.92$ ce qui est proche de la définition intuitive $\left(\frac{1}{Fo} \right) < 1$ que nous avons donné comme limite du réacteur piston. Lorsque $Pe > 100$, on peut, a priori, utiliser un modèle piston (équation (III-22)).

L'équation de dispersion (III-25) est en fait générale et peut s'appliquer à tout réacteur continu, qui n'est pas forcément tubulaire, moyennant la bonne valeur du nombre de Péclet.

Des méthodes expérimentales permettent de déterminer le nombre de Péclet du réacteur : ce sont les mesures de distribution de temps de séjour. Sans rentrer dans les fondements théoriques, une des procédures classiquement utilisée (dit encore la méthode des deux mesures) consiste à injecter un colorant dans le réacteur et à mesurer la concentration $C(t)$ de ce dernier à l'entrée et à la sortie du réacteur en fonction du temps. On obtient donc deux profils temporels de concentration (signal) du traceur à l'entrée et à la sortie du réacteur. De ces deux profils de concentration, on obtient ce qu'on appelle la fonction de distribution des temps de séjour $E(t)$. Cette fonction va nous renseigner sur la répartition des temps de séjour dans le réacteur : si les temps de séjour s'étalent peu ou largement autour d'un temps moyen, s'il y a présence de court-circuit etc. Pour une injection très brève de traceur dans le flux continu entrant dans réacteur (injection type Dirac), on montre que la fonction $E(t)$ est directement obtenue à partir de la courbe de concentration $C(t)$ comme suit :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^t C(t) dt} \quad \text{(III-27)}$$

En comparant ces deux signaux, on peut alors déterminer d'une part le temps de séjour moyen dans le réacteur mais aussi le nombre de Péclet. En effet, par exemple, il est maintenant facile de résoudre avec n'importe quel logiciel commercial (Matlab, Comsol) l'équation de piston-dispersion (III-24) en introduisant comme condition à la frontière

d'entrée (en $z = 0$) la fonction expérimentale $E(t)$ du traceur à l'entrée du réacteur et à optimiser ensuite le nombre de D_{ax} de façon à faire coïncider la solution numérique obtenue en $z = L_c$ (sortie du réacteur) avec la fonction expérimentale $E(t)$ obtenue en sortie (Figure III-18).

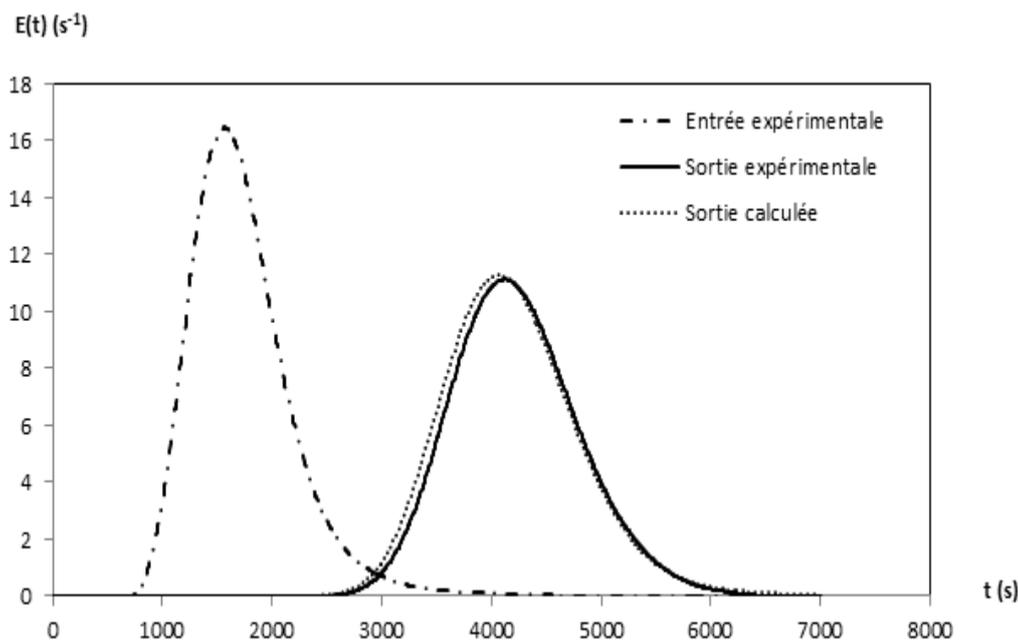


Figure III-18 : Exemple d'identification expérimentale du coefficient de dispersion D_{ax} ($d_i = 2$ mm, $L_c = 0.27$ m, $Q = 2$ ml min⁻¹) (Moreau, 2014)

III.3.2 Mesures DTS et résultats

Le microréacteur en spirale se prête particulièrement bien pour la mesure de DTS. En effet, on peut facilement mesurer l'évolution de la concentration du traceur dans le temps pour différentes positions le long du réacteur grâce au système d'acquisition en ligne (cf. section II.1.3) moyennant le choix d'un traceur coloré qui absorbe dans l'UV-Vis. Par exemple, on considèrera que le signal d'entrée est le point de mesure situé au trou 3 de la réglette et on pourra ensuite suivre l'évolution du signal dans le réacteur à différents points jusqu'à l'extrémité de la spirale (trou 8 de la réglette), en sortie du réacteur. Le traceur choisi est le bleu de méthylène, qui est miscible dans l'eau et qui est très absorbant dans le visible. Au préalable des essais, la linéarité du signal d'absorbance avec la concentration est vérifiée (étalonnage non présenté dans ce travail). Les mesures de DTS sont réalisées dans les tubes $d_i = 508$ μ m et $d_i = 2$ mm avec respectivement des injections de traceurs type dirac de concentrations $C = 1$ g L⁻¹ et $C = 0.25$ g L⁻¹. Pour l'injection, celle-ci est effectuée à l'aide d'un système de deux vannes, équivalent à une boucle d'injection utilisée en HPLC, qui permet l'envoi instantané d'un très faible volume de traceur (environ 80 μ L) dans le réacteur.

Sur la Figure III-19, on présente un exemple de profils de concentration (du traceur) en fonction du temps à différentes positions dans le réacteur et pour un débit de $Q = 0.5 \text{ ml min}^{-1}$. Pour des raisons d'uniformisation entre les différents essais, l'axe des abscisses est présenté de manière à ce que, le maximum du signal d'entrée corresponde à $t = 0$. Pour chaque position dans le réacteur, on détermine alors un D_{ax} via la procédure d'identification présentée précédemment. Puis on réitère l'expérience avec un débit différent. On obtient alors un large panel de D_{ax} en fonction du débit, donc de la vitesse moyenne dans le canal et pour différentes longueurs (résultats non présentés dans ce travail, le lecteur pourra consulter la thèse Moreau (2014) pour plus de détails).

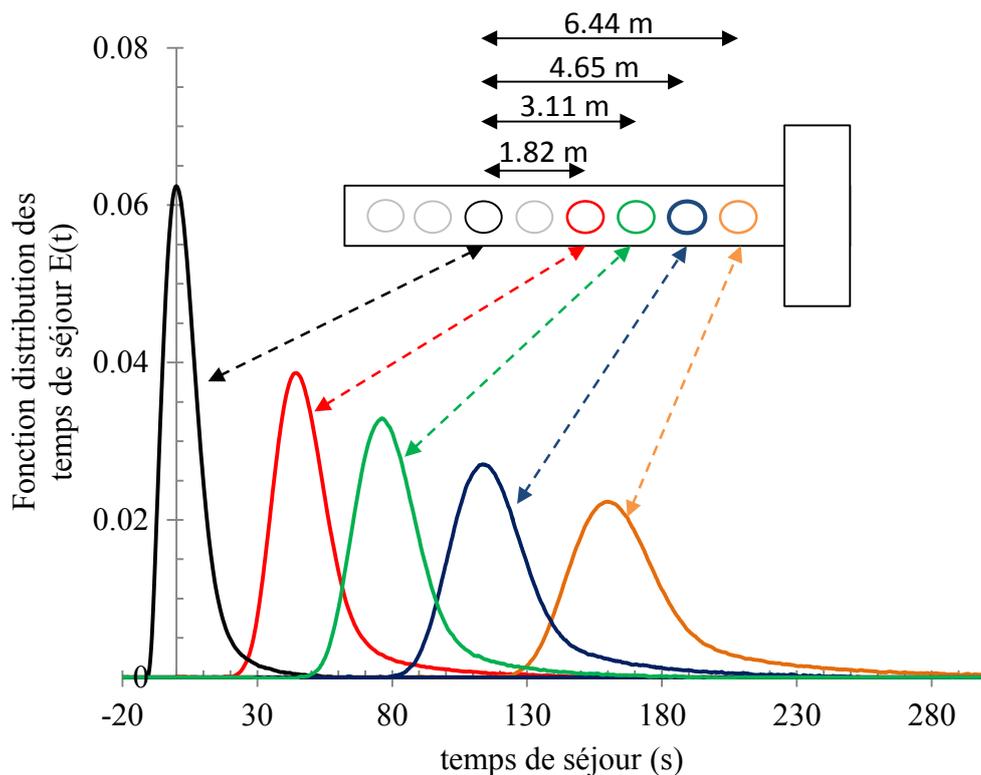


Figure III-19 : Exemple de DTS obtenues pour un débit de $Q = 0.05 \text{ mL min}^{-1}$ à différentes positions dans le réacteur ($d_i = 508 \text{ }\mu\text{m}$)

Moreau (2014) a montré que, quel que soit le diamètre et la longueur du tube, si la condition ($1/F_0 < 10$) est respectée, alors le D_{ax} déterminé expérimentalement est en parfait accord avec le D_{ax} obtenu mathématiquement avec l'équation de Taylor (III-23). Notons que lorsque $1/F_0 = 10$, alors $Pe \approx 20$, on n'est donc plus dans les conditions d'un réacteur piston et il faut utiliser le modèle de piston dispersion.

Pour ($1/F_0 > 10$), il devient difficile de déterminer expérimentalement un D_{ax} par identification avec la solution numérique. La fonction $E(t)$ obtenue en sortie du réacteur est différente de la solution calculée numériquement par le modèle de dispersion. Les D_{ax} identifiés ne correspondent plus avec ceux calculés par l'équation de Taylor (III-23). Il en

ressort que le modèle piston-dispersion n'est pas adapté pour décrire le comportement du réacteur lorsque ($1/F_0 > 10$).

La Figure III-20 représente l'évolution du nombre de Péclet en fonction du débit Q (mL min^{-1}) pour les différents microphotoréacteurs utilisés. Ce nombre de Péclet est calculé grâce aux équations (III-23) et (III-26) en considérant un coefficient de diffusion moléculaire $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Pour un $Pe > 100$, l'écoulement peut être considéré comme piston. Sur la Figure III-20, on représente les débits critiques, pour chaque réacteur, au-dessus desquels le nombre de Péclet est supérieur à 100.

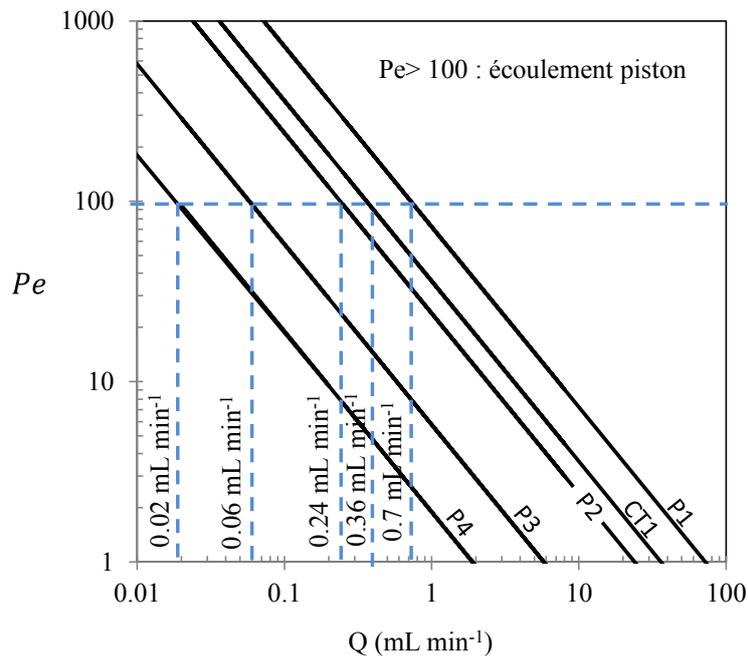


Figure III-20 : Figure représentant l'évolution du Pe avec le débit pour les différents microphotoréacteurs décrits dans le Tableau III-2

Le Tableau III-4 regroupe les plages de débits utilisés dans chaque microphotoréacteur. On voit que pour certains cas, le réacteur sera piston, tandis que pour d'autres cas, celui-ci ne le sera pas. Le microphotoréacteur opérera donc dans différentes zones de fonctionnement (cf. Chapitre II, Figure II-8).

Tableau III-4 : Plage de débits utilisés dans les différents microphotoréacteurs et nombre de Péclet associé pour chaque plage

Type de microphotoréacteur	Q (mL min ⁻¹)	Pe
SP1	[0.125 – 8]	[579 – 9]
SP2	[0.01 - 10]	[2400 - 2.4]
SP3	[0.2 - 8]	[29 - 0.72]
SP4	[0.01 - 2]	[186 - 0.95]
CT1	[0.2 - 2]	[181 - 18]

III.3.3 Conclusion sur les mesures DTS

Dans cette partie, nous avons confirmé que l'écoulement dans le microphotoréacteur de type spirale était bien celui attendu avec un écoulement de Poiseuille en tube droit. En effet, la courbure du tube de la spirale aurait pu induire des vortex de Dean et favoriser ainsi le mélange dans la direction transverse, ce qui n'est pas le cas ici d'après les valeurs de D_{ax} déterminées expérimentalement.

Nous avons également montré que la réglette développée sur le réacteur pouvait permettre de suivre la concentration du traceur en différentes positions.

Enfin, nous avons montré que si ($1/Fo < 10$), le modèle de piston-dispersion était suffisant pour décrire le comportement du réacteur. A ce stade, nous ne savons pas si, pour autant, l'application d'un modèle piston-dispersion fonctionnerait dans le cas de réactions photochimiques pour décrire la conversion dans le réacteur. Nous reviendrons sur ce point dans la partie V.

Chapitre IV : MESURE DU FLUX DE PHOTONS PAR ACTINOMETRIE

Ce chapitre a pour objectif de présenter la méthode expérimentale mise en œuvre pour mesurer le flux de photons reçus dans les (micro)photoréacteurs. La méthode est basée sur l'utilisation d'un actinomètre : le ferrioxalate de potassium. L'utilisation des actinomètres est bien connue dans la communauté des photochimistes et nous proposons, dans ce chapitre, de transposer cette méthode aux microphotoréacteurs, dans le cas de sources lumineuses polychromatique et monochromatique. Ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans la revue « International Journal of Chemical Reactor Engineering » (Aillet, T., Loubiere, K., Dechy-Cabaret, O., Prat, L., 2014. Accurate Measurement of the Photon Flux Received Inside Two Continuous Flow Microphotoreactors by Actinometry. Int. J. Chem. React. Eng. 12.) : il sera en conséquence présenté de la même façon que dans l'article publié. Certaines notations utilisées pour cet article sont sensiblement différentes de celles utilisées pour le manuscrit :

- la densité de flux de photons reçus à la paroi du (micro)photoréacteur (F_0 dans ce manuscrit) est notée L_p^W ;
- le rendement quantique (Φ dans ce manuscrit) est noté φ ;
- l'irradiance (E_λ) est notée $L_{p,\lambda}^a$;
- le rayon interne (noté R_i dans ce manuscrit) est noté R_W ;
- le rayon externe (noté R_e dans ce manuscrit) est noté R_{W+l} ;
- l'épaisseur de fluide à éclairer (notée e dans ce manuscrit) est notée l ;
- le temps de séjour (noté τ_s dans ce manuscrit) est noté τ .

Par ailleurs, le photoréacteur de type batch (noté « B1 » dans ce manuscrit) correspond au photoréacteur nommé « Batch immersion well photoreactor », le microphotoréacteur de type « capillary tower » (noté CT1 dans ce manuscrit) correspond au microphotoréacteur nommé « microphotoreactor type A » et le microphotoréacteur de type spirale (noté SP2) sera nommé « microphotoreactor type B ».

Enfin, dans cet article, tous les microphotoréacteurs de type spirale (SP1, SP3 et SP4) ne sont pas présentés, bien que la méthodologie pour la mesure reste identique. Aussi, en conclusion, nous récapitulerons tous les essais actinométriques réalisés dans chaque système.

IV.1 INTRODUCTION

Recently, microreactor technology has been successfully investigated in the organic chemistry field. The micro-scale offers several advantages, such as short molecular diffusion distances, intensified heat and mass transfers, and small amounts of reactants used. In the case of photochemistry, microreactors also allow efficient light penetration even for relatively concentrated solutions. For these reasons, microreactors are increasingly being adopted for photochemical reactions, including photocycloadditions, photooxygenations, photoisomerizations and photocatalytic reactions.[1–3] Although the benefits of microreactors for photoconversion are now accepted, there is still a lack of objective criteria for understanding and modelling the positive effect of the microspace, and thus for rigorously transposing photochemical synthesis from batch to continuous flow microreactors. This requires a modelling approach in which hydrodynamic and radiative transfer phenomena are coupled via the reaction kinetics term. In addition, microreactors are widely used for studying reactions and acquiring the associated kinetic data.[4] By analogy, we could imagine using microphotoreactors to determine some intrinsic properties of a photochemical reaction, such as the quantum yield.

In all cases, for modelling, for data acquisition purposes, or for optimizing reaction performance, it is essential to know the photon flux (einstein s⁻¹) actually received in the continuous flow microphotoreactor. Up to now, this photon flux has not been accurately measured in such systems, and most studies have estimated this parameter either by a modelling approach[5] or from the characteristics of the light source[6–8]. For example, Sugimoto et al. (2009)[6] carried out the Barton reaction of a steroidal substrate in various continuous microphotoreactors, and compared the reaction performances according to the light sources and the material of the microreactor glass top. To do this, they measured the characteristics of the light transmitted through each type of reactor top. Shvydkiv et al (2011)[7] compared the performances of a batch Rayonet reactor and various microreactors. They used the data given by the lamp manufacturer and evaluated, for example, the lamp power per unit of irradiated surface (W cm⁻²). In a recent paper[5], we deduced the photon flux from a modelling approach in which the polychromatic light source was assumed to be monochromatic, and hence pointed out the important role of this parameter when comparing different photoreactors. Thus, in all cases, the photon fluxes considered remain approximate in so far as they are not equal to the fluxes actually received in the microphotoreactor, which depend, of course, not only on the characteristics of the light source but also on the reactor exposition to the source, and on the reflectance and transmittance of the reactor material.

In classical photoreactors, the photon flux is commonly determined by direct measurements using a radiometer. However, this method cannot be applied in microreactors since their dimensions are smaller than those of the sensor and also because, in most cases, the irradiated area remains difficult to determine accurately. An

efficient alternative is to use a chemical actinometer, which involves a photochemical reaction with a known quantum yield.

In this context, this paper aims to show that the photon flux actually received in a continuous flow microphotoreactor can be accurately and easily measured by chemical actinometry. The actinometer chosen was potassium ferrioxalate, as it is a standard one recommended by IUPAC.[9–14] The photon flux was measured in two continuous flow microphotoreactors of different geometries and lit by either a polychromatic light source (high pressure mercury lamp) or a monochromatic light source (UV-LED array). Due to the reactor dimensions, some precautions were required to correctly transpose this standard method from the macro- to the micro-scale. Firstly, because part of the incident photon flux was inevitably transmitted over the reactor thickness, a kinetic model was necessary to account for this partial absorption of photons. In addition, as the measurements were, in some cases, performed under polychromatic irradiation without light filtering, the dependence of the intrinsic actinometer properties (quantum yield, napierian molar absorption coefficient) on the wavelength was considered. Through this consistent analysis, it was possible to model the experimental variation of the actinometer conversion with the irradiation time, and thus to accurately calculate the photon flux received in the microphotoreactor as a function of the wavelength emitted by the lamp. The same methodology was then used to measure the photon flux received in a batch immersion well photoreactor. Finally, the radiant power received in each photoreactor was compared to that emitted by the lamp, and some criteria based on a knowledge of the photon flux were formulated in order to compare the different photoreactors.

IV.2 MATERIAL AND METHODS

IV.2.1 Microphotoreactors and batch photoreactor

The first continuous flow microphotoreactor (type A) used in this study (Fig. 1a) had a design encountered in many different studies[5,14–16]. It was constructed by winding Fluorinated Ethylene Propylene (FEP) tubing (508 μm inner diameter d , 1587.5 μm outer diameter, 4 m length) in a single pass around an immersion well made of Pyrex, which contained a high-pressure Hg lamp. The temperature was not measured directly inside the microphotoreactor, only the stability of the temperature (8°C) of the cooling water circulating in the double jacket was checked. Aluminium foil was also used to protect the supply syringe and the inlet and outlet sections of the tubing from UV light, thus ensuring that the photochemical reaction took place only in the tubing section wound around the well. The solution to be irradiated was fed into the reactor tubing by a high pressure syringe pump (neMESYS High Pressure Module, Cetoni®) equipped with 20 mL syringes.

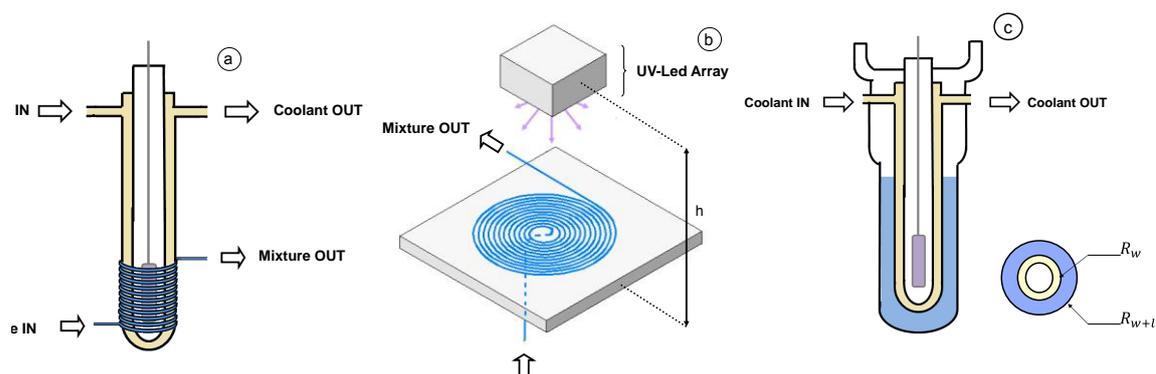


Fig. 1 : (a) Microphotoreactor type A. (b) Microphotoreactor type B. (c) Batch immersion well photoreactor

The second continuous flow microphotoreactor (type B) consisted of an FEP tube (508 μm inner diameter d , 1587.5 μm outer diameter, 2.65 m length) which was fixed in a channel carved in a flat aluminium plate (Fig. 1b). To maximize the space, in particular with respect to the surface irradiated by the light source, the FEP tube was wound in a spiral geometry, the inlet of the tube being located at the centre of the spiral. The surface was then illuminated with a UV-LED array composed of 9 LEDs emitting at 365 nm. The radiant lamp power could be changed by varying the electrical intensity I_a supplying the UV-LED array. The height h between the UV-LED source and the irradiated surface (i.e the FEP tube) was fixed at 10 cm in order to obtain uniform illumination at the reactor surface.

Some actinometry measurements were also run in a conventional batch photoreactor (Fig. 1c) having the same immersion well and the same light source as the ones used for the type A microphotoreactor. The volume of the irradiated solution, V_r , was equal to 225 mL here. The main geometrical characteristics of the photoreactors are detailed in Table 1.

Table 1 : Geometrical characteristics of the photoreactors

Parameters	Microphotoreactor		Batch photoreactor
	A	B	
Volume of Reactor V_r (mL)	0.81	0.54	225
Optical pathlength l (cm)	0.0508	0.0508	0.62
Length of tube L (m)	4	2.65	-
Inner radius R_W (cm)	-	-	2.50
Outer radius R_{W+l} (cm)	-	-	3.12
Lamp type	High pressure Hg lamp (Polychromatic)	UV-LED array (Monochromatic)	High pressure Hg lamp (Polychromatic)
Operating mode	Continuous	continuous	batch

For the two photoreactors irradiated by the mercury lamp, radiation at wavelength below 300 nm was assumed to be completely absorbed by the Pyrex material leading to:

$$T_{\lambda \leq 300} = 0, \quad T_{\lambda > 300} = 1 \quad (1)$$

where T_λ is the material transmittance ($0 \leq T_\lambda \leq 1$). Note that, rigorously speaking, the complete transmittance spectrum of the Pyrex material should be considered. Nevertheless, as the radiant energy emitted by the mercury lamp near 300 nm is weak in comparison to the other radiation participating in the actinometry reaction, this assumption remains reasonable.

In the same way, the tubing material (i.e FEP) was assumed to be completely transparent to UV radiation above 230 nm.[8,17]

IV.2.2 Light sources

Two different light sources were used in this study.

The lamp used in the type A microphotoreactor and in the batch photoreactor was a mercury vapour discharge lamp (High Pressure Hg Ba/Sr lamp, 125 W, HPK Heraeus®). According to its spectral distribution, the polychromatic behaviour of the lamp must be taken into account as no specific equipment for light filtering was used in the present experiments. Generally, manufacturers give the spectral distribution in terms of relative radiant exitance:

$$S_{e,\lambda} = \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,max}} \quad (2)$$

where the radiant exitance $M_{e,\lambda}$ represents the power emitted from the lamp per unit of source surface area (in $W m^{-2}$) at a given wavelength. $M_{e,max}$ is the maximum value observed within the spectral emission domain of the lamp. Note that the subscripts “e”

and “p” denote the physical quantities expressed in radiometric units (i.e. in watts) and in photon units (i.e. in einstein s⁻¹) respectively.

Multiplying Equation 2 by $M_{e,max}$ gives the radiant exitance of the lamp:

$$M_{e,\lambda} = M_{e,max} S_{e,\lambda} \quad (3)$$

Then, we convert this value into photon quantities, i.e. einstein s⁻¹.

$$M_{p,\lambda} = M_{e,max} S_{e,\lambda} \frac{1}{N_A \Delta E_\lambda} \quad (4)$$

where $\Delta E_\lambda = \frac{hc}{\lambda}$ is the energy of a photon (J), h the Planck constant ($6.6256 \cdot 10^{-34}$ J s), c the speed of light ($2.9979 \cdot 10^8$ m s⁻¹), and N_A the Avogadro constant ($6.02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).

Lastly, the density function of the lamp, g_λ , is expressed for each wavelength as:

$$g_\lambda = \frac{M_{p,\lambda}}{\sum_{\lambda_i} M_{p,\lambda_i}} = \frac{\lambda S_{e,\lambda}}{\sum_{\lambda_i} \lambda_i S_{e,\lambda_i}} \quad (5)$$

where $\sum_{\lambda_i} M_{p,\lambda_i}$ represents the summation of the power emitted at each wavelength. The values of the density function for the mercury lamp are presented in Fig. 2: they confirm that, for the mercury lamp, the most important lines are at 365 nm, 436 nm and 546 nm.

The second light source used (type B microphotoreactor) was a UV-LED array made by Led Engineering Development (Toulouse, France). It was built with 9 Nichia LED (models NCSU033B). The total output power was 2.925 W (325 mW per LED). According to the spectral distribution (Fig. 2), the UV-LED source can be considered as monochromatic since the output energy is narrowly (± 10 nm) distributed around the 365 nm wavelength. $S_{e,\lambda} = \frac{M_{e,\lambda}}{M_{e,max}}$

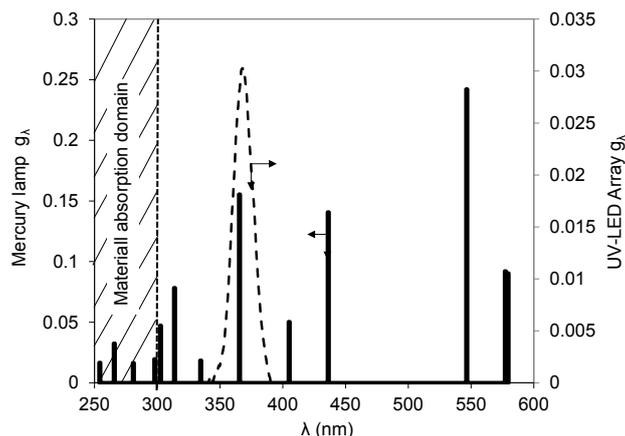
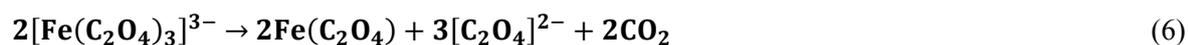


Fig. 2 : Density function g_λ of the lamps. Black bars correspond to the lines of the mercury lamp and dashed line corresponds to the spectral distribution of the UV-LED array

IV.2.3 Actinometer



The actinometer used in this study was potassium ferrioxalate. It is based on the photodecomposition of the complex $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ in water (Equation 6). This actinometer is largely described in the literature.[9–14] It absorbs in a broad spectral domain and the quantum yield is relatively constant in this domain (300-450 nm). Moreover, the quantum yield does not depend on the temperature, the presence of oxygen in the mixture or reactant concentration[8]. Despite these well-established properties, the ferrioxalate actinometer suffers from its low solubility in water and from the precipitation of the ferrous oxalate produced when it is exposed to radiation. These characteristics were particularly disadvantageous when operating in a microphotoreactor: it was impossible to work under full absorption conditions. In addition, the precipitation of the ferrous oxalate made quantitative energy measurements difficult and, in the extreme, could lead to clogging of the microphotoreactor. Lastly, some gaseous carbon dioxide could be produced, thus generating bubbles in the microphotoreactor.

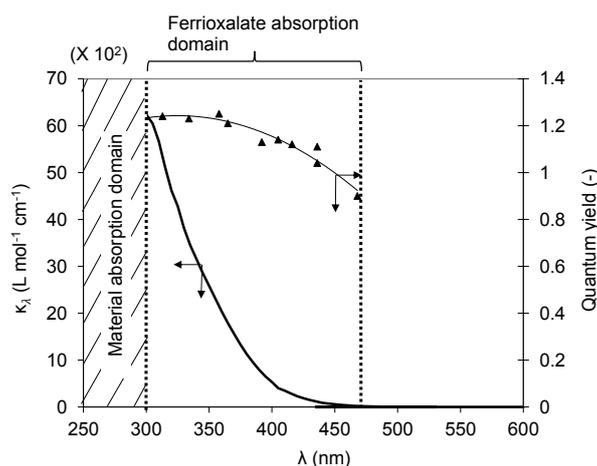


Fig. 3 : Actinometer properties (naperian absorption coefficient, quantum yield)

Consequently, to avoid significant gas generation, maintain a homogeneous solution and prevent clogging, it was imperative to operate at low conversions. In practice, this implied working with short residence times (few seconds), and thus with high flow rates Q (see Table 3). To do this, specific pumps and a high pressure syringe (neMESYS High Pressure Module, Cetoni®) were used to overcome large pressure drops (15-30 bars). Note that the range of the flow rates involved in the type A and type B microphotoreactors was not the same; this was due to the fact that the residence times required for keeping the conversions low were directly correlated to the radiant power of the lamps, which was, as will be seen later, significantly different in the two microphotoreactors.

Table 2 reports the set of experimental conditions for all the photoreactors. All the experiments were performed at an initial concentration C_{A0} of 0.16 mol L^{-1} , which corresponded to the maximum actinometer solubility observed. The conversions were always kept below 20 %.

Table 2: Operating conditions for implementing chemical actinometry in the two microphotoreactors and in the batch photoreactor (C_{A0} is the initial concentration of the ferrioxalate solution, X the actinometer conversion, τ the residence time in the microphotoreactor, t the irradiation time in the batch photoreactor)

Parameters	Microphotoreactor		Batch photoreactor
	A	B	
C_{A0} (mol L ⁻¹)	0.16	0.16	0.16
$C_{H_2SO_4}$ (mol L ⁻¹)	0.2	0.1	0.1
X (%)	$10 < X < 20$	< 10	< 10
τ or t (s)	1.125 - 2	5 - 60	30-180
Q (mL min ⁻¹)	24 - 43	0.75 - 6	-

The napierian molar absorption coefficient of the potassium ferrioxalate κ_λ was experimentally determined according to wavelength using a spectrometer (Ultraspec 1000 Pharmacia Biotech®), as shown in Fig. 3. It can be observed that κ_λ was relatively important from 300 nm and it progressively decreased from 300 nm to 450 nm. This means that, for a given concentration, the napierian absorbance A_e (see next section) was strong around 300 nm, weak near 450 nm and zero above 450 nm. Consequently, the different wavelengths emitted by the mercury lamp were not equally absorbed, thus justifying the use of the polychromatic model.

In Fig. 3, it is also interesting to note that the quantum yield of the ferrioxalate system varied little with the wavelength (data extracted from Hatchard and Parker[11]): it remained ranged between 1 and 1.2.

IV.2.4 Protocol for implementing the actinometry method

IV.2.4.1 Potassium ferrioxalate preparation

In this study, potassium ferrioxalate was first prepared by mixing 3 volumes of potassium oxalate monohydrate $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [#CAS: 6487-48-5] (1.5 mol L^{-1}) and 1 volume of ferric chloride FeCl_3 [#CAS: 7705-08-0] (1.5 mol L^{-1}). The potassium ferrioxalate precipitate was then filtered, recrystallized three times in water and dried at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 hours. Then, an appropriate mass of potassium ferrioxalate was dissolved in sulfuric acid solution to obtain a potassium ferrioxalate solution of $C_{A0} = 0.16 \text{ mol L}^{-1}$ (the concentrations in sulfuric acid are reported in Table 2). A second protocol was tested, which consisted of directly preparing the potassium ferrioxalate solution ($C_{A0} = 0.16 \text{ mol L}^{-1}$) in sulfuric acid solution by adding the appropriate amount of potassium oxalate and ferric chloride. Various actinometry experiments were performed using either the first or the second protocol. No differences were observed in terms of conversion, thus demonstrating that the two protocols were equivalent.

Finally, note that the whole procedure (potassium ferrioxalate preparation and analysis) was carried out under red light to avoid potassium ferrioxalate decomposition.

IV.2.4.1 Ferrioxalate analysis

Potassium ferrioxalate decomposition is commonly evaluated by complexation of the ferrous ions produced with o-phenanthroline, leading to a complex with a strong red colour. In our trials, for the photoreactors, 2 mL (V_0) of the samples were firstly diluted with 50 mL (V_1) of deionized water. Then 2 mL (V_2) of the diluted samples were mixed with 5 mL of o-phenanthroline ($C_{o\text{-phenanthro}} = 1 \text{ g L}^{-1}$), 5 mL of buffer solution (prepared with 36 mL of sulfuric acid 1 mol L^{-1} , 60 mL of sodium acetate 1 mol L^{-1} and completed to 100 mL with water) and finally 5 mL of water ($V_3 = 17 \text{ mL}$). Samples were stirred for

30 min. The absorbance of the samples was recorded at 510 nm. Then, conversion was calculated as follows:

$$X = \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{A_{510}}{k} \frac{V_3}{V_2} \frac{V_1}{V_0} \quad (7)$$

where A_{510} is the absorbance of the mixture, k is the slope of the calibration curve $A_{510} = f(C_{Fe^{2+}})$ obtained by using the standard solutions of Fe^{2+}/o -phenanthroline prepared according to the procedure described by Hatchard and Parker[11]. In the present study, k was found to be 10980 L mol^{-1} .

IV.3 MODELLING

IV.3.1 Case 1: monochromatic source

Potassium ferrioxalate, like many actinometers, can be described with the following reaction scheme:



If the batch photoreactor can be assumed to be perfectly mixed, the consumption rate of the compound A in the entire volume of the reactor can be expressed, for a monochromatic source of wavelength λ , as:

$$-\frac{dC_A}{dt} = T_\lambda \varphi_\lambda \langle L_{p,\lambda}^a \rangle \quad (9)$$

where C_A is the mean concentration of the compound A in the reactor, T_λ is the vessel material transmittance (Equation 1) and φ_λ is the quantum yield of the reaction (mol einstein^{-1}).

$\langle L_{p,\lambda}^a \rangle$ is the mean absorbed photon flux density by the compound A at the wavelength λ (expressed in $\text{einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$). This parameter is obtained by averaging, over the entire volume of the reactor (V_r), the absorbed local radiance $L_{p,\lambda}^a$ which, considering a collimated beam of radiation, is written as[18]:

$$L_{p,\lambda}^a = \kappa_\lambda C_A L_{p,\lambda} \quad (10)$$

κ_λ is the naperian molar absorption coefficient ($\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$) of compound A and $L_{p,\lambda}$ is the photon radiance ($\text{einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) which is determined from the radiative balance equation:

$$\nabla(L_{p,\lambda} \cdot \mathbf{u}) = -\kappa_\lambda C_A L_{p,\lambda} \quad (11)$$

where \mathbf{u} is the directional unit vector of the light beam direction.

Equation 11 requires the introduction of the incoming photon radiance $L_{p,\lambda}^w$ at the surface surrounding the absorbing volume, i.e. the incident photon radiance at the reactor wall. Note that, as we consider a collimated beam, this photon radiance $L_{p,\lambda}^w$ can also be called the flux density of photons received at the reactor wall.

Finally, considering a perfectly mixed batch photoreactor, a single absorbing species (compound A) at the wavelength of interest and a collimated beam of radiation with a direction \mathbf{u} perpendicular to the irradiated surface, the absorbed photon flux density is expressed as follows:

$$\langle L_{p,\lambda}^a \rangle = \frac{q_p}{V_r} f(\lambda) \quad (12)$$

Where q_p is the photon flux received (einstein s⁻¹) over the entire volume of reactor and $f(\lambda)$ is the fraction of the light absorbed defined as:

$$f(\lambda) = (1 - e^{-A_e}) \quad (13)$$

With A_e the napierian absorbance:

$$A_e = \kappa_\lambda C_A l \quad (14)$$

The flux density of photons $L_{p,\lambda}^w$ received at the reactor wall can be calculated from the photon flux q_p (see Table 3)[19]. For that, a parallel plate reactor model with a thickness equal to the inner tube diameter ($l = d$) and illuminated from one side is considered for the two microphotoreactors whereas a perfect annular geometry is assumed for the batch photoreactor (R_w is the inner radius of the immersion well and R_{w+l} is the outer radius, as illustrated in Fig. 1c). Finally, note that this calculation assumes that the flux density of photons received on the reactor wall is homogeneous.

Table 3: Calculations of the flux density of photons $L_{p,\lambda}^w$

Photoreactors	l (m)	L_p^w (einstein m ⁻² s ⁻¹)
Continuous flow microphotoreactors	d	$\frac{q_p d}{V_r}$
Batch photoreactor	$R_{w+l} - R_w$	$\frac{q_p (R_{w+l}^2 - R_w^2)}{2 V_r R_w}$

A practical operating condition is to work under full absorption so as to use the incident light optimally (i.e. not to waste incident photons). This situation occurs when the fraction of light absorbed $f(\lambda)$ tends to 1. In this case, q_p is determined directly from the slope of the curve of the concentration of compound A versus time. Nevertheless, as the optical pathlength l is short in the microphotoreactors ($l=d=508 \mu\text{m}$) and the actinometer solubility is low, full absorption conditions are difficult to obtain. Consequently, partial

absorption conditions ($f(\lambda) < 1$) classically occur in the microphotoreactors and thus, the exponential term in Equation 13 must be taken into account.

Finally, the use of Equations 9, 12, 13 and 14 leads to the following integrated equation:

$$\left(T_{\lambda} \varphi_{\lambda} \frac{q_p}{V_r}\right) t = C_{A0} X + \frac{1}{\kappa_{\lambda} l} \ln \left[\frac{1 - e^{-\kappa_{\lambda} C_{A0} l}}{1 - e^{-\kappa_{\lambda} C_{A0} (1-X) l}} \right] \quad (15)$$

where X is the actinometer conversion defined as:

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad (16)$$

We recall that Equation 15 is valid when the following conditions are fulfilled[5,20]: (i) a perfectly mixed batch photoreactor, (ii) a single absorbing species, (iii) a monochromatic light source, (iv) a collimated beam of radiation. The first two conditions are always satisfied when the actinometry method is implemented because the conversion is kept low (i.e. the distribution of the concentration remains close to the one initially assumed to be homogeneous and the main absorbing species is the initial reactant).

However, Equation 15 also remains true if, instead of a perfectly mixed batch photoreactor, we consider a continuous photoreactor that can be modelled as a plug flow reactor. In that case, the irradiation time t in Equation 15 should be replaced by the residence time τ defined as:

$$\tau = \frac{V_r}{Q} \quad (17)$$

We will later use Equations 15 and 17 to calculate the photon flux q_p received in the type B microphotoreactor irradiated by the UV-LED array.

IV.3.2 Case 2: polychromatic source

In the present study, the type A microphotoreactor and the batch photoreactor were irradiated by the mercury vapour discharge lamp, which was polychromatic (Fig. 2), and no radiation filters were used in our experiments. In such cases, Equation 15 is no longer valid. To overcome this limitation, a more complex model should be considered. It consists in discretizing the range of wavelengths covered by the lamp emission into several elementary intervals $\Delta\lambda$ in which the wavelength-dependent parameters (quantum yield φ_{λ} , material transmittance T_{λ} , and naperian absorption coefficient κ_{λ}) can be averaged and considered constant²¹. As the lamp has emitted line, each line corresponds to a wavelength interval.

Thus, an equation similar to Equation 9 exists for all discrete wavelength intervals, and can be written by introducing the density function g_{λ} of the lamp as:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{q_p}{V_r} \sum_{\Delta\lambda_i} \left(T_{\lambda_i} \varphi_{\lambda_i} g_{\lambda_i} f(\lambda_i) \right) \quad (18)$$

The final step is to solve Equation 18 numerically and to determine q_p by minimizing the quadratic error R (Gauss-Newton algorithm) defined as:

$$R = \sum_i [(X)_{model}^i - (X)_{exp}^i]^2 \quad (19)$$

Equation 18 will thus be used for calculating the photon flux q_p received in the type A microphotoreactor (in this case, t will be replaced by τ defined in Equation 17) and in the batch photoreactor, both being irradiated by the mercury lamp.

IV.4 RESULTS

IV.4.1 Microphotoreactor type A

IV.4.1.1 Photon flux received

Fig. 4 presents the experimental conversions in potassium ferrioxalate versus irradiation time (i.e. residence times) in the type A microphotoreactor irradiated by the polychromatic mercury lamp. Note that no experimental measurements were possible for residence times below 1.125 seconds because the pressure drop involved was too high. The experimental data reported, which correspond to several runs, are reproducible and show little dispersion (less than 10 %) despite the multiple dilutions associated with the analytical method. As already observed in the literature[1–8], the times required to reach a given conversion are very short in comparison with those found in conventional photoreactors. This is a consequence of the small reacting volume involved compared to the lamp power.

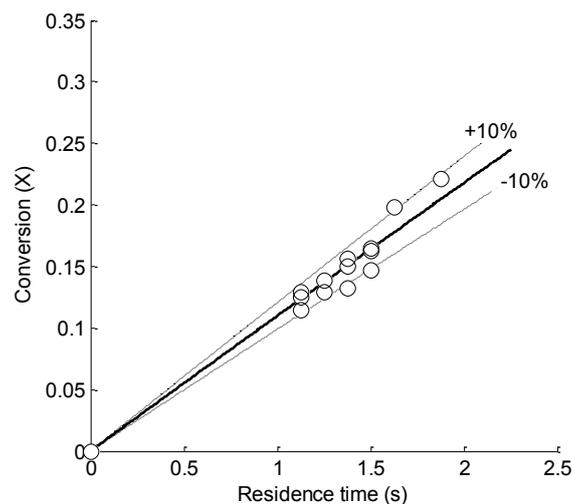


Fig. 4 : Actinometer conversion versus irradiation time in the type A microphotoreactor. Experimental conversions (○) and conversions predicted by Equation 18 (-)

Fig. 4 also shows good agreement between the conversions predicted by the polychromatic model (Equation 18) and the experimental ones, thus confirming the relevancy of the assumptions made in the modelling.

From this modelling (Equation 18), the photon flux q_p received in the microphotoreactor was found to be equal to:

$$q_p = 26.2 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1} \quad (20)$$

IV.4.1.2 Polychromatic source model versus monochromatic source model

From the received photon flux q_p calculated above (Equation 20), it is interesting to look for the power $q_{p,\lambda}$ received at each wavelength λ emitted by the mercury lamp. For this purpose, the density function of the lamp g_λ should be introduced as:

$$q_{p,\lambda} = g_\lambda q_p \quad (21)$$

Table 4 shows the associated values at each wavelength. Given the lamp density function, it is logically observed that the main photon fluxes received correspond to 365, 436 and 546 nm. However, it can be seen that despite the fact that the actinometer absorbs only in the range between 300 and 450 nm, this modelling makes it possible to determine the photon flux received at other wavelengths. In Table 4, the photon flux received for wavelengths below 300 nm are also reported but it should be borne in mind that these values will never be received in the photoreactor, unless the vessel material is changed for a transparent material such as quartz.

Table 4: Photon flux ($q_{p,\lambda}$) received at each wavelength in the type A microphotoreactor

λ (nm)	$q_{p,\lambda}$ (10^{-6} einstein s^{-1})	λ (nm)	$q_{p,\lambda}$ (10^{-6} einstein s^{-1})
254	0.44	365	4.07
265	0.85	405	1.32
280	0.43	436	3.69
297	0.51	546	6.34
302	1.24	577	2.41
313	2.05	579	2.37
334	0.48		

It is interesting to discuss the consequences on a common hypothesis that would assimilate the mercury lamp to a monochromatic source. In this framework, it is logical, considering the absorption domain of the ferrioxalate actinometer (Fig. 3) and the emission spectrum of the lamp (Fig. 2), to choose 365 nm as the main wavelength taking part in the photoreaction. The photon flux received q_p is then calculated from Equations 15 and 17 by taking the quantum yield and the napierian molar absorption coefficient at the wavelength of 365 nm. The following value is obtained:

$$q_p = 11.2 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1} \quad (22)$$

When this is compared to the photon flux calculated by Equation 20 (i.e. polychromatic model), significant differences are observed. Such findings are not surprising:

- firstly, the photon flux obtained in Equation 22 does not represent the real flux at 365 nm but is the result of the contributions of all the wavelengths, which are assumed to be absorbed equally to the wavelength of 365 nm (i.e. the naperian absorption coefficient and the quantum yield at 365 nm are considered) ;
- secondly, this photon flux of $11.2 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$ does not take account of the lamp wavelengths that are not absorbed. This can have important consequences. For example, consider a photochemical synthesis carried out in the type A microphotoreactor for which the absorption domain of the absorbing species differs from that of the actinometer species. In this case, the photon flux will not be valid. In an extreme case, let us imagine that, for this photochemical reaction, the species absorbs weakly around 365 nm but strongly at 546 nm. It is clear that the photon flux calculated at 365 nm by considering a monochromatic source will no longer be valid, as the potassium ferrioxalate actinometer does not absorb at 546 nm ;

For these reasons, it is strongly recommended to use the polychromatic modelling (Equation 18) to calculate the photon flux received q_p in a photoreactor irradiated with polychromatic light when no light filtering is used. For the continuous flow type A microphotoreactor, the received photon flux given by Equation 20 should thus be considered instead of the one given by Equation 22.

IV.4.2 Microphotoreactor type B

Fig. 5a presents the conversions in potassium ferrioxalate versus irradiation time (i.e. residence times) in the type B microphotoreactor when the UV-LED array is supplied with different current intensities (ranging from 100 mA to 400 mA). Good agreement is also observed here between the conversions predicted by the monochromatic model (Equations 15 and 17) and the experimental conversions.

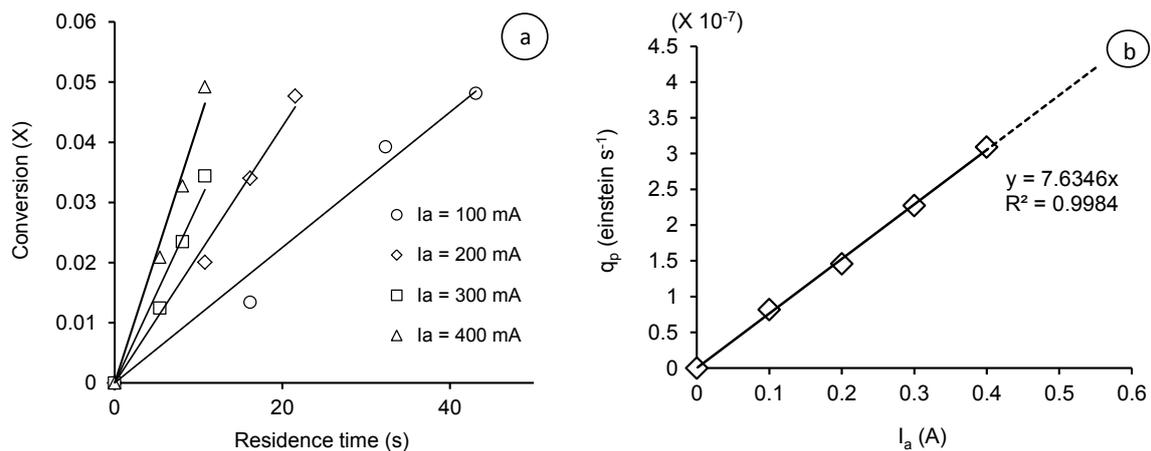


Fig. 5 : (a) Actinometer conversion versus irradiation time in the type B microphotoreactor for different current intensities supplying the UV-LED array. Experimental conversions (symbols) and conversions predicted by Equations 15-17 (straight lines). (b) Photon flux received versus the current intensity supplying to the UV-LED array

In Fig. 5b, the photon flux received in the reactor is plotted as a function of the current intensity supplying the UV-LED array. The curve $q_p = f(I_a)$ is linear with a correlation coefficient > 0.99 , which is in agreement with the LED manufacturer's data.

Finally, the maximum current intensity recommended by the LED manufacturer being 500 mA, the maximum photon flux that can be received in the type B microphotoreactor can be extrapolated from Fig. 5b:

$$q_p = 3.82 \times 10^{-7} \text{ einstein } s^{-1} \quad (23)$$

IV.4.3 Batch photoreactor

Fig. 6 presents the experimental conversions in potassium ferrioxalate versus irradiation time in the batch photoreactor irradiated by the polychromatic mercury lamp. It can be observed that the irradiation times required to reach a given conversion are significantly higher than in the type A microphotoreactor. This is linked with the fact that the reacting volume involved was larger in the batch photoreactor for approximately the same lamp power.

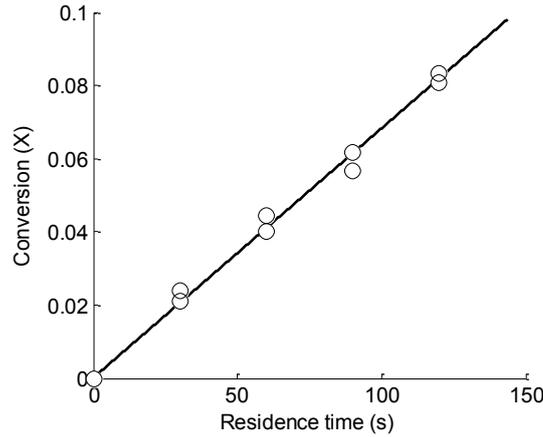


Fig. 6 : Actinometer conversion versus irradiation time in the batch photoreactor. Experimental conversions (○) and conversions predicted by Equation 18 (-)

Using the same methodology as for the type A microphotoreactor (i.e. the polychromatic model described by Equation 18), the photon flux received in the batch photoreactor irradiated by the mercury lamp was calculated:

$$q_p = 47.6 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1} \quad (24)$$

Again, we can express the above value for each wavelength emitted by the mercury lamp with the help of the emission density function of the lamp (Table 5). The same conclusions can be drawn as from Table 4.

Table 5: Photon flux ($q_{p,\lambda}$) received in the batch photoreactor at each wavelength emitted by the mercury lamp

λ (nm)	$q_{p,\lambda}$ (10^{-6} einstein s^{-1})	λ (nm)	$q_{p,\lambda}$ (10^{-6} einstein s^{-1})
254	0.79	365	7.40
265	1.55	405	2.39
280	0.78	436	6.70
297	0.93	546	11.53
302	2.24	577	4.38
313	3.72	579	4.30
334	0.87		

IV.5 DISCUSSION

IV.5.1 Comparison between the power received in the photoreactors and the radiant power emitted by the lamp

The photon fluxes received in each photoreactor (Equations 20, 23 and 24) can be also expressed in radiometric units (i.e. in watts) according to:

$$q_{e,\lambda} = q_{p,\lambda} \Delta E_\lambda N_A \quad (25)$$

In the case of a polychromatic source, the total radiant power is then obtained by summing the radiant power emitted at each wavelength:

$$q_e = \sum_{\Delta\lambda_i} q_{e,\lambda_i} \quad (26)$$

These values are reported in Table 6, together with the lamp radiant power P given by the manufacturer, for comparison purposes. Clearly, whatever the photoreactor, the power actually received inside it is less than 11 % of the lamp radiant power.

In the case of the mercury lamp, this difference can be explained by the fact that the majority of the emission is in the infrared domain (which is why a cooling system should be used in such systems).

With the UV-LED array, this value is low in comparison with the total radiant power emitted of 2.925 W, meaning that the design of the microphotoreactor is not optimal. In the future, it could be easily improved by increasing the irradiated area of the tube, e.g. by increasing the tube length or by adding some reflectors.

Finally, these findings demonstrate that the photon flux actually received in the reactor must imperatively be measured as it can be very different from a rough estimation based on the power emitted from the lamp, which does not take the reactor exposition, or the reflectance and transmittance of the reactor material into account. Such measurements would also be a useful tool for optimizing the photoreactor design and exposition with respect to the light source.

Table 6: Photon flux received (q_e) and lamp radiant power (P) for each photoreactor

Parameters	Microphotoreactor		Batch photoreactor
	A	B	
Lamp radiant power (manufacturer's data) P (W)	125	2.925	125
Power received q_e (W)	7.54	0.13	13.7

IV.5.2 Comparison of photoreactors

The objective of this last section is to compare the different photoreactors investigated in this study in terms of photon flux received. To do this, we consider the wavelength of 365 nm. In consequence, for the two photoreactors irradiated with the polychromatic mercury lamp, the values in Table 7 are calculated from the lamp density function at this wavelength of 365 nm. Rigorously speaking, the following comparison is valid only for plug flow reactors or perfectly mixed photoreactors, i.e. when the mixing phenomena inside the reactors are strong enough to ensure homogeneous concentration. Lastly, this comparison will assume that the fraction of light absorbed $f(\lambda)$ is identical in the three photoreactors.

From the photon flux received q_p at 365 nm for each photoreactor, the absorbed photon flux density $\frac{q_p}{V_r}$ and the photon flux density received L_p^w at the reactor wall (Table 3) can be calculated: they are reported in Table 7.

The comparison of the photoreactors depends on the criteria that we choose to evaluate their performances.

If the productivity (moles of compound produced per time unit) is selected as the main criterion, it is interesting to look at the photon flux received q_p because it is directly correlated with the productivity. Considering the small amount $dN = V_r C_{A0} dX$ generated in the small irradiation time interval dt , the productivity can be related to the photon flux q_p as follows:

$$\text{Productivity} = \frac{dN}{dt} = q_p \sum_{\Delta\lambda_i} (T_{\lambda_i} \varphi_{\lambda_i} g_{\lambda_i} f(\lambda_i)) = F_1(q_p) \quad (27)$$

In this case, it can be observed that the batch photoreactor was more efficient in this study (Table 7). Nevertheless, the type A microphotoreactor could easily be improved by increasing the tube length so as to receive more light. In the case of the type B microphotoreactor, the radiant power of the UV-LED array is still lower than that of the classic mercury lamp, even though some promising improvements in LED powers can be expected in the future. Moreover, from Table 6, it is clear that the design of the microphotoreactor can be optimized (for example by increasing the tube length) since only 4.5 % of the radiant lamp power is received.

The performance of each photoreactor can also be assessed using the differential Space Time Yield (*STY*). This parameter evaluates the small conversion $dX = dN/(C_{A0}V_r)$ generated in the time interval dt and is directly related to the photon flux received per unit volume, $\frac{q_p}{V_r}$ as:

$$STY = \frac{1}{C_{A0}V_r} \frac{dN}{dt} = F_2\left(\frac{q_p}{V_r}\right) \quad (28)$$

Based on this criterion, the two microphotoreactors are clearly the most efficient (Equation 28), as commonly observed in previous studies[5–8,21] :

$$\begin{cases} \frac{STY_{type A}}{STY_{batch}} = 167 \\ \frac{STY_{type B}}{STY_{batch}} = 24 \end{cases} \quad (29)$$

This parameter has made the success of microreactors as such systems enable small amounts of products to be obtained quickly, which is an undeniable advantage in the R&D field as it improves the screening of new reaction pathways.

Finally, we can look at the photon flux density received at the irradiated wall L_p^w (Table 7) in order to compare photoreactors. In this case, it is interesting to note that the type B microphotoreactor and the batch photoreactor are quite similar whereas the type A microphotoreactor exhibits a higher L_p^w . A direct comparison of the photoreactors based on this parameter is still difficult. Nevertheless, it must be kept in mind that too high a value of the photon flux density at the reactor wall L_p^w can be a drawback, in particular when the reagents are likely to decompose under excessive light or when there are several absorbing species in the medium. The mixing along the light path depth inside the reactor could be insufficiently efficient to renew the area close to the irradiated surface, and would thus cause excessive light exposure of the absorbing species present. The potential consequences are a photodegradation of the products and/or a drastic decrease in the reaction rate since the exchange of reactants out of and into the area close to the irradiated surface would be limited. In these circumstances, the reactor comparison proposed above is no longer valid and more advanced modelling becomes necessary to accurately predict reaction conversion and selectivity. Such advanced modelling is based on the resolution, in two or three spatial dimensions, of the radiative transfer equation (Equation 11) coupled with fundamental conservation equations (mass, momentum and energy). The photon flux density received at the reactor wall L_p^w that we measured previously then becomes essential data as it constitutes one of the boundary conditions of the system of equations to be solved.

Table 7: Photon flux (q_p) received, absorbed photon flux density ($\frac{q_p}{V_r}$) and photon flux density received at the reactor wall (L_p^w) in the different photoreactors

Parameters	Microphotoreactor		Batch photoreactor ⁽¹⁾
	A ⁽¹⁾	B	
q_p (10^{-6} einstein s^{-1})	4.07	0.382	7.40
$\frac{q_p}{V_r}$ (einstein $m^{-3} s^{-1}$)	5.02	0.71	0.033
L_p^w (10^{-3} einstein $m^{-2} s^{-1}$)	2.55 ⁽²⁾	0.36 ⁽²⁾	0.17 ⁽³⁾

⁽¹⁾ The values correspond to the wavelength of 365 nm when the light source is the polychromatic mercury lamp
⁽²⁾ L_p^w is calculated by assuming that the microphotoreactors can be described as parallel plate reactors ($l = d$) (see Table 3)
⁽³⁾ L_p^w is calculated by using annular geometry to describe the batch photoreactor (see Table 3)

The investigations reported in this article demonstrate that the photon flux received in a continuous flow microphotoreactor can be measured accurately and easily by chemical actinometry. To make such measurements, the conversion rate of the actinometer (potassium ferrioxalate) should be described with the help of a kinetic model taking account of the partial absorption through the reactor depth and, if necessary, the polychromatic behaviour of the lamp. Whatever the photoreactor, significant differences between the photon flux actually received and the radiant power emitted by the lamp were highlighted, thus confirming the importance of such in-situ measurements. Based

on the photon flux measured, some criteria were defined for comparing the productivity and space time yield of the different photoreactors, and some solutions for optimizing the photoreactor design were proposed. In addition, the photon flux determined is important for:

- sizing a microphotoreactor according to the photochemical reaction under test ;
- transposing a photochemical reaction from a conventional batch reactor to a continuous flow microphotoreactor.

In a future study, this photon flux will be used as a boundary condition in more advanced modelling. The associated objective will be to be achieve conversion and selectivity predictions when the photochemical reaction under test involves several compounds absorbing at the same wavelengths.

IV.6 REFERENCES AND CITATIONS

- 1 Coyle, Emma E., et Michael Oelgemöller, « Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? » *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2008;7:1313-1322.
- 2 Oelgemoeller, Michael, "Highlights of Photochemical Reactions in Microflow Reactors." *Chemical Engineering and Technology*, 2012;35:1144-1152
- 3 Knowles, Jonathan P, Luke D Elliott, et Kevin I Booker-Milburn. « Flow photochemistry: Old light through new windows ». *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2012;8:2025-2052.
- 4 Mozharov, Sergey, Alison Nordon, David Littlejohn, Charlotte Wiles, Paul Watts, Paul Dallin, et John M Girkin. « Improved Method for Kinetic Studies in Microreactors Using Flow Manipulation and Noninvasive Raman Spectrometry ». *Journal of the American Chemical Society*, 2011; 133:3601-3608.
- 5 Aillet, Tristan, Karine Loubiere, Odile Dechy-Cabaret, et Laurent Prat. « Photochemical synthesis of a "cage" compound in a microreactor: Rigorous comparison with a batch photoreactor ». *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013;64:38-47.
- 6 Sugimoto, Atsushi, Takahide Fukuyama, Yukihito Sumino, Makoto Takagi, et Ilhyong Ryu. 2009. « Microflow photo-radical reaction using a compact light source: application to the Barton reaction leading to a key intermediate for myriceric acid A ». *Tetrahedron*, 2009;65:1593-1598.
- 7 Shvydkiv, Oksana, Alexander Yavorsky, Su Bee Tan, Kieran Nolan, Norbert Hoffmann, Ali Youssef, et Michael Oelgemöller. « Microphotochemistry: a reactor comparison study using the photosensitized addition of isopropanol to furanones as a model reaction ». *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2011;10:1399
- 8 Aida, Shin, Kimitada Terao, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi, et Michael Oelgemöller. « Microflow photochemistry—a reactor comparison study using the photochemical synthesis of terebic acid as a model reaction ». *Tetrahedron Letters* 2012;53:5578-5581
- 9 Kuhn, H. J., S. E. Braslavsky, et R. Schmidt. « Chemical actinometry (IUPAC Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry*, 2004;76:2105-2146.
- 10 Parker, C. A. « A New Sensitive Chemical Actinometer. I. Some Trials with Potassium Ferrioxalate ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1953;220:104-116

- 11 Hatchard, C. G., et C. A. Parker. « A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical.pdf ». Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1956;235:518-536.
- 12 Lehóczki, Tímea, Éva Józsa, et Katalin Ósz. « Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection ». Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013;251:63-68.
- 13 Allmand, Arthur John, et Kenneth William Young. « CCCCXXIV.?The photolysis of potassium ferrioxalate solutions. Part III ». Journal of the Chemical Society, 1931;0:3079-3087.
- 14 Hook, Benjamin D. A., Wolfgang Dohle, Paul R. Hirst, Mark Pickworth, Malcolm B. Berry, et Kevin I. Booker-Milburn. « A Practical Flow Reactor for Continuous Organic Photochemistry ». The Journal of Organic Chemistry, 2005;70:7558-7564
- 15 Lainchbury, Michael D., Marcus I. Medley, Piers M. Taylor, Paul Hirst, Wolfgang Dohle, et Kevin I. Booker-Milburn. « A Protecting Group Free Synthesis of (±)-Neostenine via the [5 + 2] Photocycloaddition of Maleimides ». The Journal of Organic Chemistry, 2008;73:6497-6505.
- 16 Vaske, Yvette S. Mimieux, Maximillian E. Mahoney, Joseph P. Konopelski, David L. Rogow, et William J. McDonald. « Enantiomerically Pure trans- β -Lactams from α -Amino Acids via Compact Fluorescent Light (CFL) Continuous-Flow Photolysis ». Journal of the American Chemical Society, 2010;132:11379-11385.
- 17 Yang, Min K., Roger H. French, et Edward W. Tokarsky. 2008. « Optical properties of Teflon® AF amorphous fluoropolymers ». Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS, 2008;7: 033010-1
- 18 Cassano, Alberto E., Carlos A. Martín, Rodolfo J. Brandi, et Orlando M. Alfano. « Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications ». Industrial & engineering chemistry research, 1995;34:2155-2201.
- 19 Roger, Maurice, et Jacques Villiermaux. « Modelling of light absorption in photoreactors part II. Intensity profile and efficiency of light absorption in a cylindrical reactor experimental comparison of five models ». The Chemical Engineering Journal, 1983;26:85-93.
- 20 Zalazar, Cristina S., Marisol D. Labas, Carlos A. Martín, Rodolfo J. Brandi, Orlando M. Alfano, et Alberto E. Cassano. « The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data ». Chemical Engineering Journal, 2005;109:67-81.
- 21 Shvydkiv, Oksana, Sonia Gallagher, Kieran Nolan, et Michael Oelgemöller. « From Conventional to Microphotochemistry: Photodecarboxylation Reactions Involving Phthalimides ». Organic Letters, 2010;12: 5170-5173.

IV.7 TABLEAUX RECAPITULATIFS

Dans le cadre de ce manuscrit, d'autres mesures actinométriques, non présentés dans l'article, ont été effectuées dans les microphotoréacteurs de type spirale : SP1, SP3 et SP4. Aussi, nous reportons les valeurs de densités de flux et de flux de photons reçus dans ces systèmes dans le Tableau IV-1. Par ailleurs, la densité de flux de photons reçus à la paroi du microphotoréacteur étant proportionnelle à l'intensité électrique I_a , celle-ci est extrapolée pour différentes valeurs de I_a . Nous reportons ces valeurs dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Récapitulatif des densités de flux de photons reçus à la paroi F_0 et des flux de photons reçus q_p) pour différentes intensités I_a , dans les microphotoréacteurs de type « spirale» SP1, SP2, SP3 et SP4

	SP1		SP2		SP3		SP4	
	I_a (mA)	F_0						
F_0 (10^{-3} einstein m ⁻² s ⁻¹)	50	0.028	50	0.045	50	0.156	50	0.22
	100	0.055	100	0.09	100	0.313	100	0.44
	200	0.11	200	0.18	200	0.625	200	0.88
	400	0.22	400	0.36	400	1.25	400	1.75
	500	0.275	500	0.45	500	1.56	500	2.19
	I_a (mA)	q_p						
q_p (10^{-6} einstein s ⁻¹)	50	0.089	50	0.05	50	0.034	50	0.07
	100	1.18	100	0.095	100	0.068	100	0.15
	200	0.36	200	0.19	200	0.135	200	0.30
	400	0.71	400	0.38	400	0.27	400	0.59
	500	0.89	500	0.475	500	0.34	500	0.74

Dans le cas du photoréacteur batch à immersion et du microphotoréacteur de type « CT1 », les mesures de la densité de flux de photons reçus à la paroi à chaque longueur d'onde d'émission de la lampe sont reportées dans le Tableau IV-2. En effet, seules les valeurs de flux de photons ont été reportées dans l'article traitant de l'actinométrie et il nous est apparu nécessaire de les indiquer compte tenu qu'elles sont utilisées dans la partie VI. De plus, une erreur s'est glissée dans l'article publié. En effet, la densité de flux (notée L_p^w dans l'article) pour le photoréacteur batch à immersion n'est pas de 0.017 einstein m⁻² s⁻¹ comme cela est indiqué dans le Table 7 mais de 0.023 einstein m⁻² s⁻¹.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des densités de flux de photons reçues à la paroi F_0 et des flux de photons reçus q_p à chaque longueur d'onde d'émission de la lampe à mercure MP, pour le photoréacteur batch à immersion B1 et pour le microphotoréacteur de type « capillary tower » CT1

	Photoréacteur batch B1				Microphotoréacteur « capillary tower » CT1			
	λ (nm)	F_0	λ (nm)	F_0	λ (nm)	F_0	λ (nm)	F_0
F_0 (10^{-3} einstein m^{-2} s^{-1})	254	0.025	365	0.23	254	0.28	365	2.6
	265	0.048	405	0.074	265	0.55	405	0.85
	280	0.024	436	0.208	280	0.28	436	2.37
	297	0.029	546	0.358	297	0.33	546	4.1
	302	0.070	577	0.136	302	0.79	577	1.55
	313	0.116	579	0.134	313	1.31	579	1.52
	334	0.027			334	0.31		
q_p (10^{-6} einstein s^{-1})	λ (nm)	q_p	λ (nm)	q_p	λ (nm)	q_p	λ (nm)	q_p
	254	0.79	365	7.40	254	0.44	365	4.07
	265	1.55	405	2.39	265	0.85	405	1.32
	280	0.78	436	6.70	280	0.43	436	3.69
	297	0.93	546	11.53	297	0.51	546	6.34
	302	2.24	577	4.38	302	1.24	577	2.41
	313	3.72	579	4.30	313	2.05	579	2.37
334	0.87			334	0.48			

Chapitre V : ETUDE DES MICROPHOTOREACTEURS EN ABSENCE DE LIMITATION PAR LE MELANGE DIFFUSIF TRANSVERSE

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement de microphotoréacteurs mettant en œuvre une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ en absence de limitation par le transfert de matière diffusif (ou mélange diffusif) dans la direction transverse. Dans ce cas, le microphotoréacteur peut être décrit par un modèle de type piston.

Dans un premier temps, le comportement des microphotoréacteurs sera étudié à l'aide du modèle numérique développé dans le chapitre II. Nous montrerons, notamment, qu'il est possible d'obtenir une équation simple pour prédire la conversion en sortie de réacteur. Cette étude s'appuiera sur un formalisme basé sur des nombres sans dimension : elle permettra, par exemple, de construire des abaques reliant le nombre de Damköhler I (Da_I) ou l'efficacité photonique $\eta^{0.95}$ (pour atteindre une conversion de $X = 0.95$), en fonction de l'absorbance A_e^0 pour différentes valeurs du facteur de compétition d'absorption de photons β_A .

Dans un second temps, la réaction de photocycloaddition [2+2] décrite dans le chapitre III (cf. Figure III-12) sera mise en œuvre dans le microphotoréacteur de type « capillary tower ». Cette réaction est un système photochimique de type $A \xrightarrow{h\nu} P$, dans lequel seul le réactif A absorbe les photons incidents ($\beta_A = 1$). Nous montrerons que la variation de la conversion en fonction du temps d'irradiation peut être modélisée à l'aide des équations développées dans le cas d'un réacteur idéal de type piston (i.e. en absence de limitation par le transfert de matière diffusif transverse). Sur la base de ce modèle, les performances obtenues dans le microphotoréacteur seront comparées à celles mesurées dans un photoréacteur batch à immersion. A partir de là, nous définirons les critères pertinents à utiliser (autres que le Space Time Yield (STY) souvent utilisé dans la littérature) pour comparer deux photoréacteurs.

V.1 ETUDE NUMERIQUE DANS LE CAS D'UN

MICROPHOTOREACTEUR IDEAL DE TYPE PISTON

Dans cette partie, nous étudions numériquement le cas des microphotoréacteurs ayant un comportement idéal de type piston. Dans ce cas, $Da_{II} \rightarrow 0$, ce qui implique que pour un nombre de Da_I fixé, l'inverse du nombre de Fourier $\frac{1}{Fo}$ tend lui aussi vers 0 (cf. équation (II-64)¹. Autrement dit, le temps de diffusion transverse τ_d est infiniment petit devant les autres temps caractéristiques : le transfert de matière (ou mélange) diffusif transverse n'est jamais limitant et le réacteur fonctionne alors dans la zone idéale (zone D, cf. Chapitre II, Figure II-7). Pour la suite, nous considérerons une photoréaction du type $A \xrightarrow{h\nu} P$ où les composés A et B sont en compétition pour l'absorption des photons ($\beta_A \neq 1$).

V.1.1 Influence des paramètres opératoires sur la conversion

Dans l'équation (II-51)², le facteur $\left(\frac{1}{Da_{II}}\right)$ tend vers l'infini, ce qui implique que le terme $\left(\frac{d^2C_A^*}{dy^{*2}}\right)$ doit tendre vers 0. La seule solution physiquement envisageable est donc que la concentration soit constante dans la direction transverse, $C_A^* = C_A^*(x)$. On peut alors intégrer séparément les équations sur les irradiances E_+^* et E_-^* comme nous l'avons fait dans l'équation (II-52) et les introduire directement dans l'équation de transport.

On obtient alors :

$$\frac{6[(y^*) - (y^*)^2]}{A_e^0 \beta_A Da_I} \frac{dC_A^*}{dx^*} = -\Lambda C_A^* (e^{-A_e^0 \Lambda [\beta_A C_A^* + \beta_B C_B^*]} y^* + \nu e^{-A_e^0 \Lambda [\beta_A C_A^* + \beta_B C_B^*]} (1 - y^*)) \quad (V-1)$$

En moyennant le long de la direction transverse ($0 \leq y^* \leq 1$) l'équation (V-1), et en introduisant la conversion (équation II-6), il vient :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dx^*} = Da_I f \\ f = \frac{(1-X)}{[\beta_A(1-X) + (1-\beta_A)X]} (1 - \exp(-A_e^0 \Lambda [\beta_A(1-X) + (1-\beta_A)X])) \end{cases} \quad (V-2)$$

où, pour rappel, Da_I est le nombre de Damköhler I qui s'exprime comme :

¹ Pour rappel, l'équation II-64 s'écrit : $Da_{II} = \frac{Da_I}{Fo}$

² Pour rappel, l'équation II-51 s'écrit : $\frac{6(1+\nu)}{A_e^0 \Lambda Da_I} [(y^*) - (y^*)^2] \frac{dC_A^*}{dx^*} - \frac{(1+\nu)}{A_e^0 \Lambda Da_I} \left(\frac{d^2C_A^*}{dy^{*2}}\right) = -C_A^* E^*$

$$Da_I = \Phi(1 + \nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}W} \right) \left(\frac{L}{\bar{U}} \right) \quad (\text{V-3})$$

L'équation (V-2) est ensuite intégrée numériquement de $(x^* = 0 ; X = 0)$ à $(x^* = 1 ; X)$ en utilisant la méthode de Simpson, et ce pour une large gamme de nombre de Da_I et de facteur β_A . La conversion est donc obtenue comme une fonction de Da_I , de β_A et de A_e^0 : $X = f(Da_I, \beta_A, A_e^0)$.

Sur la Figure V-1A, le nombre de Damköhler I , nécessaire pour atteindre une conversion de $X = 0.95$, est représenté en fonction de l'absorbance A_e^0 pour différents β_A . Le choix de $X = 0.95$ est représentatif d'une conversion quasi-complète. Tout autre choix, par exemple, $X = 0.99$, aurait été possible ; les résultats et les observations auraient été similaires.

Pour de fortes absorbances, $A_e^0 > 5$, Da_I tend vers une valeur limite quelle que soit la valeur de β_A ; le nombre de Da_I devient indépendant de l'absorbance pour des milieux fortement absorbants. Le nombre de Damköhler I étant relié à la dose (einstein $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$) (cf. équation II-60)³, cela signifie que la dose nécessaire ne dépend plus de l'absorbance lorsque celle-ci est importante. Par ailleurs, on constate que le nombre de Damköhler I requis pour atteindre $X = 0.95$ augmente avec la diminution de β_A : pour $\beta_A = 1$, $Da_I \approx 1$ et pour $\beta_A = 0.1$, $Da_I \approx 2$. La dose étant proportionnelle à $\frac{Da_I}{\beta_A}$ (cf. équation II-59), dans le cas d'un milieu absorbant, la dose nécessaire entre un milieu où $\beta_A = 1$ et $\beta_A = 0.1$ doit donc être multipliée par 20.

Pour de faibles absorbances, $A_e^0 < 5$, la Figure V-1 montre que Da_I augmente significativement lorsque A_e^0 diminue. Par exemple, pour une absorbance $A_e^0 = 1$, $Da_I \approx 3.5$ (pour $\beta_A = 1$). Ceci s'explique par le fait que le temps caractéristique de la réaction a été défini pour des milieux absorbants (cf. équation (II-56)). En effet, en tenant compte de la transmittance pour les milieux faiblement absorbants, il faut ajouter le facteur $\left(1 - e^{-\frac{\Lambda A_e^0}{2}}\right)$ dans la définition du temps de réaction. Dans la Figure V-1B, nous présentons l'évolution de Da_I , nécessaire pour atteindre une conversion $X = 0.95$, corrigé par le facteur $\left(1 - e^{-\frac{\Lambda A_e^0}{2}}\right)$. On voit alors que sous cette forme, les valeurs sont beaucoup plus rapprochées, indépendamment de A_e^0 , ce qui confirme la pertinence de la définition du temps de réaction donnée dans le chapitre II. En effet, pour tous les cas traités dans la Figure V-1, la conversion est quasi complète pour

³ Pour rappel, l'équation II-60 s'écrit : $Da_I = \left(\frac{\phi}{C_{A0}}\right)\beta_A Dose$

$\left(1 - e^{-\frac{\Lambda A_0^0}{2}}\right) Da_I < 2$, ce qui permet de considérer le nombre de Damköhler I comme un critère pertinent pour estimer l'avancement de la conversion, comme c'est le cas avec les réactions thermiques.

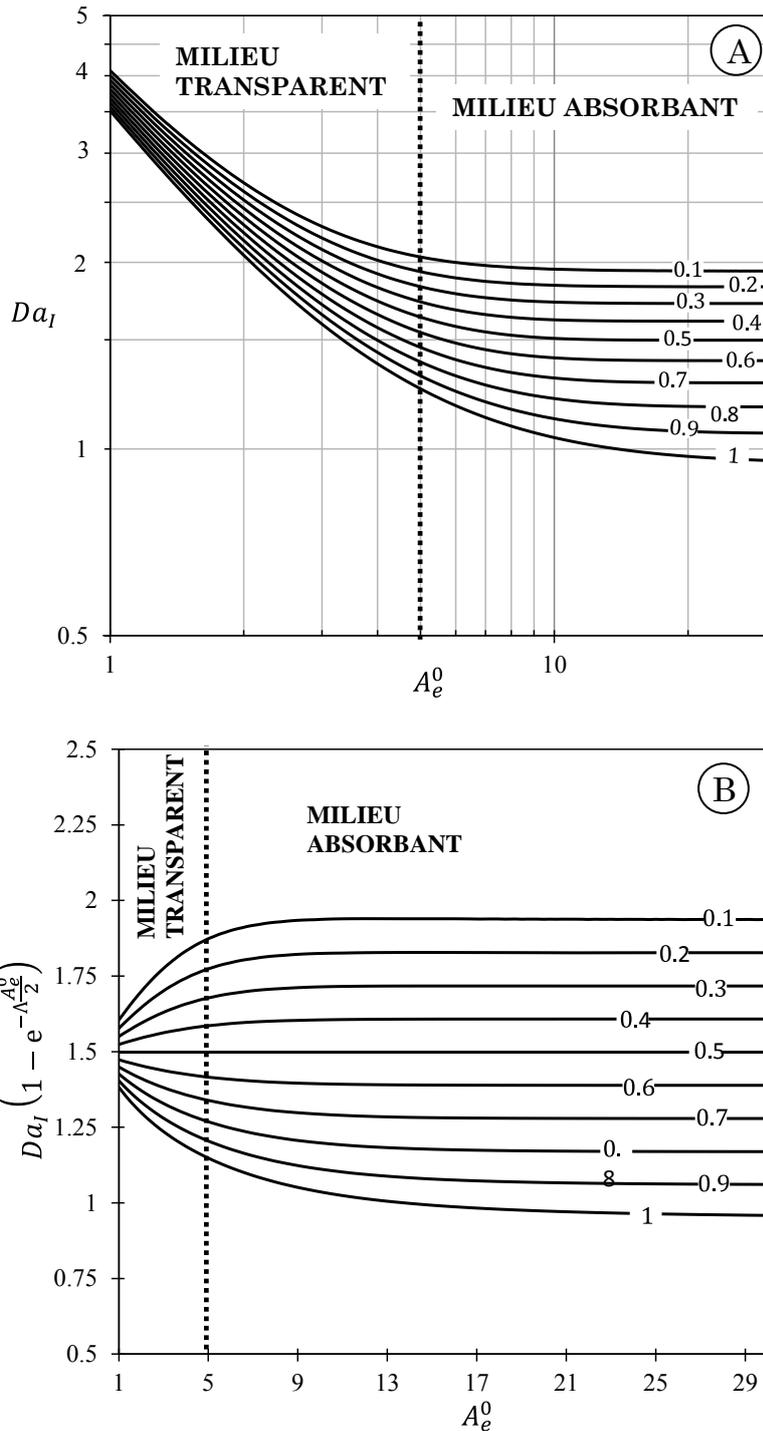


Figure V-1 : Evolution du nombre de Damköhler I (A) et du nombre de Damköhler I corrigé du terme exponentiel (B) en fonction de l'absorbance A_e^0 pour atteindre une conversion de $X = 0.95$. Chaque courbe représente une valeur du facteur de compétition d'absorption β_A

Lorsque le milieu est très absorbant, le terme exponentiel présent dans le facteur photocinétique f de l'équation (V-2) peut être négligé. Dans ce cas, il est possible d'intégrer analytiquement de $(x^* = 0; X = 0)$ à $(x^* = 1; X)$ l'équation (V-2), ce qui donne :

$$-(1 - \beta_A)(X + \ln(1 - X)) + \beta_A X = Da_l = \left(\frac{\Phi}{C_{A0}}\right) \beta_A Dose \quad (V-4)$$

Dans l'équation (V-4), on retrouve bien le fait que le Da_l ne dépend plus de l'absorbance du milieu comme on l'avait remarqué précédemment. Cette équation simplifiée permet de rapidement calculer la dose requise pour atteindre une conversion souhaitée. Pour cette raison, il est utile regarder son domaine de validité.

On introduit l'erreur relative entre la conversion X calculée par l'intégration numérique de l'équation (V-2), et la conversion obtenue par la relation (V-4), X_{approx} , qui n'est valide que pour des milieux fortement absorbants.

$$\varepsilon = \frac{X - X_{approx}}{X} \quad (V-5)$$

Sur la Figure V- 2, l'erreur ε est représentée, pour une conversion de $X = 0.95$, en fonction du facteur β_A variant de 0.1 à 1 et de l'absorbance A_e^0 variant de 1 à 25. On remarque que l'erreur croît avec la diminution de l'absorbance, ce qui est logique par rapport à l'hypothèse de validité du modèle. Pour une absorbance fixée, l'erreur augmente également lorsque β_A augmente ; ce s'explique par le fait que le milieu devient transparent et, par conséquent, l'hypothèse d'un milieu absorbant se vérifie de moins en moins à mesure que la conversion progresse. Néanmoins, l'équation (V-4) reste valide ($\varepsilon < 0.15$) pour une absorbance $A_e^0 \geq 5$, quel que soit le paramètre β_A ; elle pourra donc être utilisée dans ces conditions. Pour des absorbances plus faibles, il faudra en revanche résoudre numériquement l'équation (V-2).

Remarquons que, lorsque le milieu est fortement absorbant, pour maintenir la conversion en sortie du réacteur lors d'un changement d'échelle, il suffit de conserver la valeur du nombre de Da_l . Pour des paramètres opératoires fixés (C_{A0} , Φ , v et β_A), cela implique, d'après l'équation (V-4), de conserver la dose constante entre les échelles. **La dose apparaît donc comme un paramètre clé pour le dimensionnement des photoréacteurs.** Notons que, pour un volume fixé, d'après l'équation (II-59), la dose est ajustée soit par :

- le temps de séjour τ_s ;
- la puissance lumineuse q_p .

Pour cette raison, le maintien de la conversion (et par conséquent de la dose), entre deux photoréacteurs de taille différente, peut s'effectuer en ajustant le temps de séjour ou la puissance lumineuse. Il y a donc un degré de liberté supplémentaire dans le cas des photoréacteurs : la puissance lumineuse. En effet, dans le cas des réactions thermiques,

la conservation du point de fonctionnement, entre deux réacteurs de tailles différentes, est réalisée en maintenant le temps de séjour uniquement.

Néanmoins, soulignons que la dose ne permet pas, à elle seule, le dimensionnement d'un photoréacteur (d'autant que seul le cas du photoréacteur idéal est traité ici). Il faut aussi tenir compte de la productivité du photoréacteur qui tient compte, entre autres, de l'efficacité photonique du photoréacteur. Nous reviendrons sur cela dans le chapitre VII.

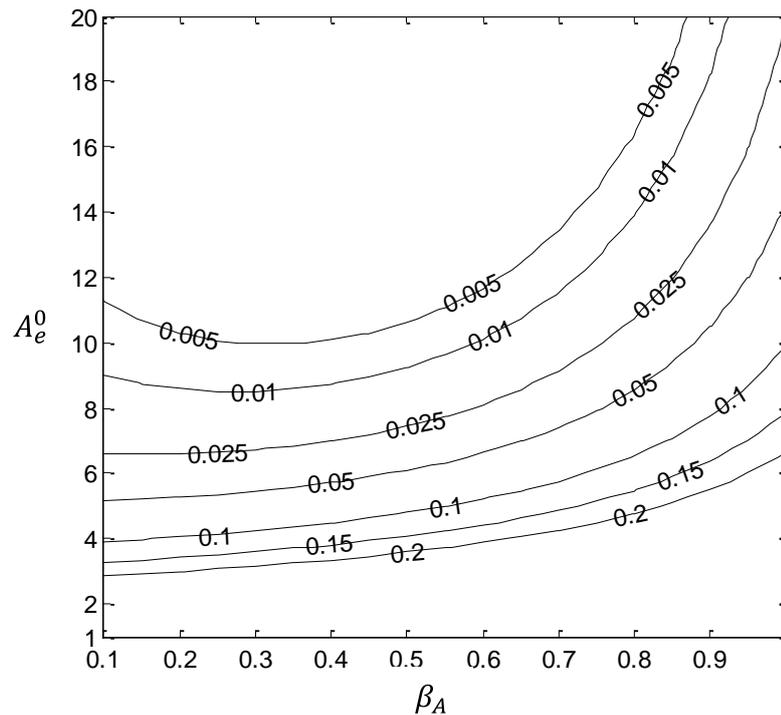


Figure V- 2 : Erreur relative entre les conversions calculées à partir des équations (V-2) et (V-4) en fonction du facteur β_A et de l'absorbance A_e^0

Enfin, un cas intéressant est celui où la conversion en sortie du réacteur est faible. Dans cette situation, il n'y a pas assez de composé P formé pour que celui-ci absorbe significativement des photons et concurrence ainsi l'absorption de photons par le composé A . On considère, alors, que seule une espèce absorbe ($\beta_A = 1$). Dans ce cas, l'équation (V-2) admet une solution analytique :

$$Da_l = \left(X + \frac{1}{A_e^0} \ln \left[\frac{1 - \exp(-\Lambda A_e^0)}{1 - \exp(-\Lambda A_e^0(1 - X))} \right] \right) \quad (\text{V-6})$$

Notons que l'équation (V-6) est similaire à l'équation (II-11) établie dans le cas d'un réacteur batch parfaitement mélangé (RPA) où seul le composé A absorbe. En effet, on a :

$$\begin{cases} Da_I = \frac{q_p}{V_r} \frac{\Phi}{C_{A0}} \tau \\ \tau = t \\ \frac{q_p}{V_r} = (1 + \nu) \frac{F_0}{W} \end{cases} \quad (\text{V-7})$$

Par ailleurs, soulignons que la mesure du flux de photons reçus par actinométrie utilise ce modèle, dans le cas d'une source lumineuse monochromatique (cf. Chapitre IV).

V.1.2 Influence des paramètres opératoires sur l'efficacité photonique

Reprenons la définition de l'efficacité photonique η^X (cf. équations (II-21) et (II-50)). En introduisant la définition de la dose (cf. équation (II-59)) et du nombre de Damköhler I (équation (II-60)), il vient :

$$\eta^X = \frac{C_{A0} X V_r}{\Phi} \frac{1}{q_p \tau_s} = \frac{C_{A0} X}{\Phi} \frac{1}{Dose} = \beta_A \frac{X}{Da_I} \quad (\text{V-8})$$

Ce nombre permet de quantifier la quantité de molécules converties par rapport à la quantité de photons reçus dans le réacteur. Dans un cas où tous les photons sont absorbés et que $\beta_A = 1$, l'efficacité photonique tend vers 1 (cf. Chapitre II, paragraphe II.1.3.2).

En remplaçant Da_I dans l'équation (V-8) par l'expression (V-4) établie pour **des milieux complètement absorbants**, l'efficacité photonique s'écrit aussi :

$$\eta^X = \frac{1}{1 - \frac{(1 - \beta_A)}{\beta_A} \left(1 + \frac{\ln(1 - X)}{X}\right)} \quad (\text{V-9})$$

L'expression (V-9) n'est valable que pour des milieux absorbants (i.e. $A_e^0 \geq 5$). Le terme $\left(1 + \frac{\ln(1 - X)}{X}\right)$ dans l'équation (V-9) est strictement inférieur à 0 pour $X > 0$; le terme $\frac{(1 - \beta_A)}{\beta_A}$ est, quant à lui, supérieur à 0 pour $0 < \beta_A < 1$. Aussi, cela montre que l'efficacité photonique est toujours inférieure à 1 pour $\beta_A < 1$. En effet, dans le cas où $\beta_A < 1$, une partie des photons reçus dans le photoréacteur est absorbée par le composé P , ce qui contribue à diminuer l'efficacité photonique.

Rappelons que, dans le cas où seule l'espèce A absorbe les photons, le nombre de Damköhler I est donné dans l'équation (V-6), ce qui conduit, une fois l'équation (V-6) introduite dans l'équation (V-8), à l'expression suivante :

$$\eta^X = \frac{X}{\left(X + \frac{1}{A_e^0} \ln \left[\frac{1 - \exp(-\Lambda A_e^0)}{1 - \exp(-\Lambda A_e^0(1 - X))} \right] \right)} \quad (\text{V-10})$$

Dans le cas général (i.e. milieu non complètement absorbant et $\beta_A < 1$), en reprenant l'ensemble de points $X = f(Da_I, \beta_A, A_e^0)$ calculés, par intégration numérique de l'équation (V-2), dans la partie précédente, on peut déterminer l'efficacité photonique comme une fonction de $\eta^X = f(A_e^0, \beta_A, X)$. Dans la Figure V-3, on représente l'efficacité photonique η^X pour une conversion de $X = 0.95$:

- il peut être observé que pour une valeur donnée de β_A , plus le milieu est absorbant et plus l'efficacité photonique est importante et tend vers une valeur limite qui dépend que du β_A . En effet, tous les photons sont absorbés dans le milieu et il n'y a pas de gaspillage par transmission à travers les parois optiques (supposées ici complètement transparentes) ;
- pour des faibles valeurs de β_A , l'efficacité photonique décroît fortement du fait que la majorité des photons sont absorbés par le produit P et non plus par le réactif A .

Soulignons que ce dernier phénomène est propre à la réaction et ne peut donc être amélioré (le facteur β_A étant une propriété intrinsèque au système réactionnel). En revanche, la diminution de l'efficacité photonique en raison de la faible absorbance du milieu peut être corrigée en augmentant la concentration C_{A0} (dans la limite de solubilité) ou l'épaisseur du fluide à éclairer e (i.e. le diamètre d ou l'épaisseur du canal W). Ceci est d'ailleurs souhaitable d'un point de vue économique car moins de photons sont utilisés pour la réaction. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre VII.

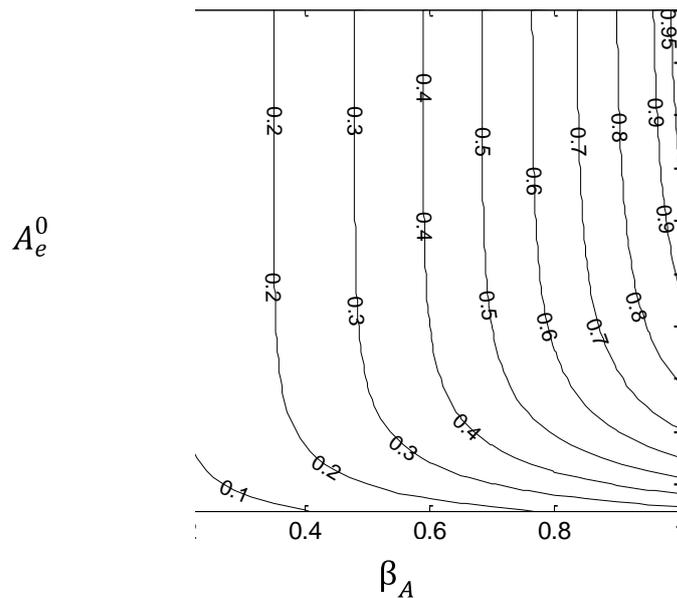


Figure V-3 : Iso-courbes représentant le rapport de l'efficacité photonique sur le rendement quantique

V.2 ETUDE EXPERIMENTALE DANS LE CAS D'UNE PHOTOREACTION AVEC $\beta_A = 1$

Les premiers travaux expérimentaux ont été effectués sur la photocycloaddition intramoléculaire [2+2]. Dans ces travaux, la réaction est menée à la fois dans le microréacteur de type « capillary tower » et dans le réacteur batch à immersion.

V.2.1 Conditions opératoires

Afin de comparer les photoréacteurs, différentes valeurs d'absorbance ont été testées dans chaque configuration. Le Tableau V-1 regroupe les conditions opératoires pour chaque essai.

Tableau V-1 : Conditions expérimentales étudiées dans chaque (micro)photoréacteur

Réacteurs	C_{A0} (mol m ⁻³)	A_e^0 (-)
	319	2.3
Microphotoréacteur type « capillary tower » (CT1)	637	4.6
	955	6.9
	16.2	1.4
Photoréacteur à immersion type batch (B1)	32.4	2.9
	48.5	4.3

Pour chacun des essais, différents prélèvements ont été effectués à différents temps dans le photoréacteur batch et à différents temps de séjour en microréacteur, puis stockés dans le noir pendant la durée des essais. L'analyse RMN effectuée sur chaque prélèvement a alors permis de déterminer la conversion dans chacun d'eux.

V.2.2 Résultats expérimentaux et modélisation

Sur la Figure V-4, la conversion obtenue expérimentalement est représentée en fonction du temps de séjour pour le microphotoréacteur et du temps d'irradiation pour le photoréacteur à immersion. Le modèle du réacteur piston avec $\beta_A = 1$ décrit par l'équation (V-6) est appliqué aux points expérimentaux pour les deux photoréacteurs. Pour le photoréacteur batch à immersion, le temps de séjour est remplacé par le temps d'irradiation. En effet, nous avons vu que l'équation (V-6) établie pour un photoréacteur de type piston est équivalente à celle établie pour un photoréacteur batch (cf. équation (II-10)). Nous rappelons ici l'écriture sous forme dimensionnelle de l'équation (V-6) :

$$t_{irrad} = \frac{V_r C_{A0}}{q_p \Phi} \left(X + \frac{1}{A_e^0} \ln \left[\frac{1 - \exp(-A_e^0)}{1 - \exp(-A_e^0(1 - X))} \right] \right) \quad (\text{V-11})$$

où $A_e^0 = C_{A0} \kappa_A W$ est l'absorbance de référence qui est ici égale à l'absorbance initiale du milieu ($\kappa_P = 0$) et t_{irrad} est le temps d'irradiation qui correspond au temps de séjour dans le cas du microphotoréacteur.

Pour chaque photoréacteur, le paramètre ($q_p \Phi$) est calculé de façon à ajuster les conversions prédites par le modèle avec les points expérimentaux (méthode des moindres carrés), pour toutes les valeurs de A_e^0 . Aussi, dans les deux photoréacteurs, on a :

$$\begin{cases} (q_p \Phi)_{immersion} = 14.50 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \\ (q_p \Phi)_{\mu PR} = 10.64 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \end{cases} \quad (\text{V-12})$$

Notons qu'il subsiste quelques écarts entre le modèle et les points expérimentaux car, en réalité, la lampe est polychromatique et le réactif absorbe sur plusieurs raies d'émission de la lampe. Or dans le modèle utilisé, nous supposons le rayonnement monochromatique et nous prenons en compte que les propriétés d'absorption (κ_A) du milieu à $\lambda = 365 \text{ nm}$. Néanmoins, ce modèle décrit particulièrement bien la conversion dans chacun des photoréacteurs et il est suffisant pour les objectifs visés.

Remarque 1 : Dans ce travail, le rendement quantique de la réaction n'est pas connu (aucune donnée disponible dans la littérature). Nous supposons, ce qui est justifié compte tenu de la définition du rendement quantique, que celui-ci reste constant dans tous les essais menés, quels que soient l'absorbance et le photoréacteur utilisé.

Remarque 2 : Les valeurs de flux calculées ($q_p \Phi$) sont relativement élevées comparées aux valeurs de q_p à $\lambda = 365 \text{ nm}$ déterminées par actinométrie dans ces deux systèmes (cf. Tableau IV-2). En réalité, le réactif absorbe sur plusieurs raies d'émission de la lampe à mercure et le flux de photons absorbés est la contribution de ces différentes raies. Compte tenu des coefficients d'absorption du réactif (cf. Chapitre III) et de la valeur des absorbances dans les essais, on peut considérer, en première approximation, que les longueurs d'ondes d'émission situées entre $300 \leq \lambda \leq 435 \text{ nm}$ sont absorbées. Dans ce cas, le flux mesuré par actinométrie (cf. Chapitre IV) serait de l'ordre de $q_{p,300 \leq \lambda \leq 435} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$ pour le microphotoréacteur et de $q_{p,300 \leq \lambda \leq 435} = 23 \cdot 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$. On retrouve donc les ordres de grandeurs observés dans l'équation (V-12) (à la valeur du rendement quantique près). On constate, cependant, que le rapport des flux, entre le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion, estimé par actinométrie, est d'environ 55%, alors qu'il est de 73% ici. Cela s'explique en partie car les deux photoréacteurs sont modélisés par un modèle 1D monochromatique, ce qui sous-entend que le réactif absorbe de façon équivalente sur toutes les longueurs d'onde, alors que ce n'est pas le cas en réalité. Cependant, au regard des objectifs visés, le modèle 1D monochromatique reste pleinement adapté.

Sur la Figure V-4, on constate que pour une même valeur de conversion, les temps de séjour nécessaires sont beaucoup plus faibles en microréacteur, et cela, même si les concentrations initiales y sont plus élevées. Nous commenterons ce point plus en détail dans la partie suivante. Par ailleurs, pour chacun des réacteurs, plus la concentration est importante et plus le temps d'irradiation nécessaire pour convertir le milieu est

grand. En effet, plus la concentration est importante et plus la quantité de matière à convertir est élevée, ce qui nécessite d'amener plus de photons dans le réacteur pour atteindre une conversion complète.

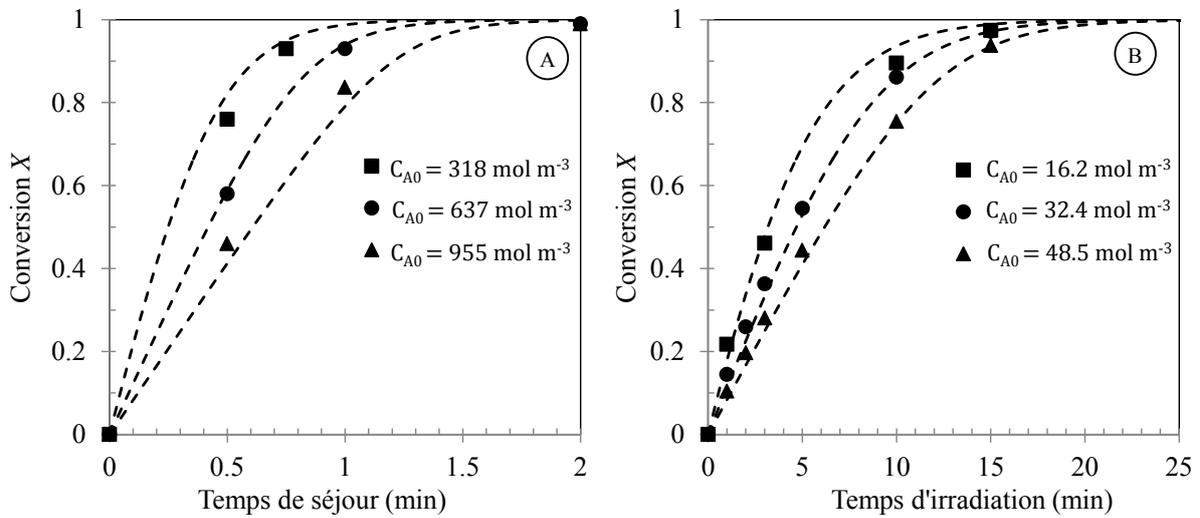


Figure V-4 : (A) Conversion en sortie du réacteur en fonction du temps de séjour dans le microréacteur de type capillary tower. (B) Conversion pour différents temps d'irradiation dans le photoréacteur à immersion. Dans les deux graphiques, les marqueurs correspondent aux points expérimentaux et les traits pointillés correspondent à la modélisation

Dans la Figure V-5, la conversion est représentée en fonction du nombre de Damköhler I calculé selon l'équation (V-7) pour chacun des réacteurs. On constate alors que pour tous les essais, la conversion est complète pour $Da_I < 2$ pour les milieux relativement absorbants ($A_e^0 = 4.6 / 6.9 / 4.3$) et jusqu'à $Da_I < 4$ pour les milieux de faible absorbance ($A_e^0 = 2.9 / 2.3 / 1.4$). De plus, plus le milieu est absorbant et plus le nombre de Damköhler I requis pour atteindre une conversion complète tend vers une valeur limite, environ $Da_I \approx 2$, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé numériquement. A l'inverse, moins le milieu est absorbant et plus le nombre de Damköhler I requis pour atteindre une conversion complète est grand. Ceci s'explique, comme déjà indiqué dans la section précédente, par la diminution de l'efficacité photonique en raison de la transmittance du milieu. La dose requise est plus importante dans le cas des milieux transparents. Notons enfin que le nombre de Damköhler I , corrigé du facteur $\left(1 - e^{-\frac{\Lambda A_e^0}{2}}\right)$, permet de retrouver l'observation générale faite sur le Da_I .

A savoir, pour $Da_I \left(1 - e^{-\frac{\Lambda A_e^0}{2}}\right) \leq 2$, la conversion est complète. Par exemple, pour un milieu de faible absorbance, $A_e^0 = 1.4$, le $Da_I = 4$ (point expérimental) corrigé par le facteur exponentiel donne $Da_I \left(1 - e^{-\frac{\Lambda A_e^0}{2}}\right) \approx 2$.

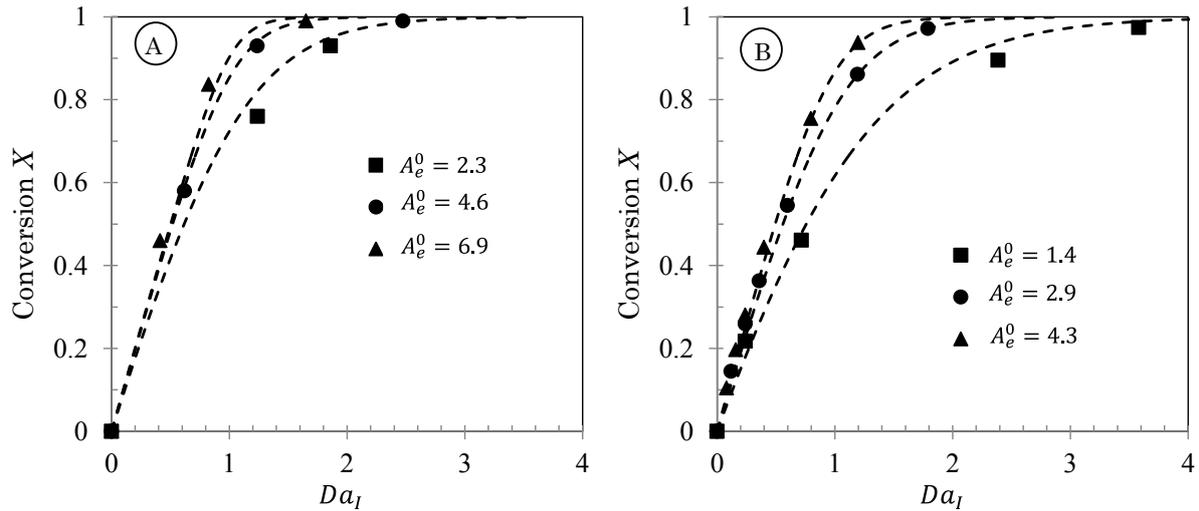


Figure V-5 : (A) Conversion en sortie du réacteur en fonction du nombre de Damköhler I pour le microphotoréacteur type capillary tower. (B) Conversion en fonction du nombre de Damköhler I pour le photoréacteur à immersion. Dans les deux graphiques, les marqueurs correspondent aux points expérimentaux et les traits pointillés correspondent à la modélisation.

Enfin il est important de remarquer que pour le microphotoréacteur, les différents temps de séjour ont été obtenus en faisant varier le débit. Pour le plus faible temps de séjour étudié ($\tau_s = 30$ s et $Da_I = 1.24$), cela correspond à un nombre de Fourier, ($\frac{1}{Fo} = 8.62$), ce qui donne un nombre de Damköhler II, $Da_{II} = \frac{1.24}{0.116} = 10.7$. Le microphotoréacteur fonctionne donc dans la zone B (cf. Chapitre II, Figure III-7), c'est-à-dire dans une zone où le temps de diffusion transverse est plus grand que le temps de séjour et que le temps de réaction. Il est alors légitime de se demander si un modèle de photoréacteur piston est adapté. Nous verrons dans le Chapitre VI que, lorsque seule une espèce absorbe dans le réacteur, le photoréacteur peut être décrit par un modèle de photoréacteur piston sans erreurs importantes.

V.2.3 Comparaison du microphotoréacteur et du photoréacteur à immersion

Sur la base de la modélisation, il est intéressant de comparer le microphotoréacteur continu et le photoréacteur batch à immersion. Le rendement quantique étant un paramètre intrinsèque au système réactionnel, celui-ci ne dépend pas du réacteur utilisé. Aussi, on peut poser χ_P comme étant le rapport entre le paramètre ($q_p \Phi$) obtenu pour le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion.

$$\chi_P = \frac{(q_p \Phi)_{\mu PR}}{(q_p \Phi)_{immersion}} = \frac{(q_p)_{\mu PR}}{(q_p)_{immersion}} = \frac{10.63}{14.5} = 73.3 \% \quad (\text{V-13})$$

On constate alors que, même si la source lumineuse est la même dans les deux photoréacteurs, le flux de photon q_p reçu dans le réacteur batch est plus important : ceci n'est pas surprenant, car le volume irradié dans le photoréacteur à immersion est plus important et capte donc plus de photons émis par la source lumineuse. En particulier, dans le photoréacteur à immersion, les volumes de fluide situés sous la lampe et au-dessus de la lampe permettent d'absorber des photons supplémentaires comparés au cas du microphotoréacteur où le tube contenant le fluide est enroulé seulement sur la zone face à la lampe. Notons, que ce rapport est corrélé aux rapports des surfaces irradiées de chaque photoréacteur. En effet, d'après les données reportées dans le Tableau III-2, le rapport des surfaces éclairées (calculées à partir des données géométriques) est :

$$\frac{(S_{irrad})_{\mu PR}}{(S_{irrad})_{immersion}} = 68 \% \quad (\text{V-14})$$

Le ratio χ_p permet donc de renseigner sur la façon dont les photoréacteurs sont exposés à la source lumineuse.

L'efficacité photonique pour chaque condition opératoire et chaque photoréacteur peut être calculée. D'après l'équation (V-12), l'efficacité photonique est inversement proportionnelle à Da_I . Le rapport des efficacités photoniques obtenues dans le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion χ_η^X se définit alors :

$$\chi_\eta^X = \frac{(\eta^X)_{\mu PR}}{(\eta^X)_{immersion}} = \frac{(Da_I)_{immersion}}{(Da_I)_{\mu PR}} \quad (\text{V-15})$$

Il est intéressant de comparer l'efficacité photonique dans les deux cas suivants :

- Cas 1 : la concentration est maintenue constante entre les deux photoréacteurs. Pour ce cas, l'absorbance va être différente entre les deux configurations. En effet, l'épaisseur de fluide à éclairer est $\left(\frac{6.2}{0.508}\right) = 12.2$ fois plus grande dans le photoréacteur à immersion, impliquant que l'absorbance est aussi 12.2 fois plus grande. D'après la Figure V-3, si on considère, par exemple, une absorbance $A_e^0 = 1$ en microphotoréacteur, cela donne une efficacité pour $X = 0.95$ d'environ $(\eta^{0.95})_{\mu PR} = 0.3$. Pour une même concentration, et donc $A_e^0 = 12.2$, l'efficacité photonique en photoréacteur à immersion est de $(\eta^{0.95})_{\mu PR} = 0.92$. On a donc $\chi_{\eta^{0.95}} = 32 \% ;$
- Cas 2 : l'absorbance du milieu est maintenue constante. Pour ce cas, la concentration va être différente. Elle sera ici 12.2 fois plus importante dans le cas

du microphotoréacteur, de façon à compenser la différence d'épaisseur du trajet optique. Dans ce cas, l'efficacité photonique restera identique dans les photoréacteurs et on a $\chi_{\eta^{0.95}} = 1$.

Il paraît donc plus approprié, dans la mesure où cela est possible, de conserver l'absorbance entre deux photoréacteurs. **L'absorbance A_e^0 apparaît donc comme un paramètre clé pour le dimensionnement des photoréacteurs.** Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre VII.

Enfin, il est intéressant de comparer les productivités de chacun des réacteurs. La productivité R^X à une conversion donnée X s'écrit, d'après l'équation (II-21), comme le produit (Φq_p) par η^X ($R^X = \Phi q_p \eta^X$).

Le rapport des productivités χ_R s'écrit donc :

$$\chi_R^X = \frac{(R^X)_{\mu PR}}{(R^X)_{immersion}} = \frac{(\Phi q_p)_{\mu PR}}{(\Phi q_p)_{immersion}} \frac{(\eta^X)_{\mu PR}}{(\eta^X)_{immersion}} = \chi_P \chi_{\eta}^X \quad (\text{V-16})$$

Pour conserver la même productivité $\chi_R^X = 1$ entre les deux photoréacteurs, il faut maintenir à la fois :

- la même puissance de photons reçue q_p ;
- la même efficacité photonique, ce qui revient à conserver l'absorbance A_e^0 entre les deux photoréacteurs.

Pour des photoréacteurs dits idéaux, q_p et A_e^0 sont deux paramètres clés lorsqu'on envisage de transposer une photoréaction d'un réacteur à un autre. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre VII. Notons tout de même que le rapport des productivités entre deux photoréacteurs est indépendant du **volume** de ces derniers dans le cas où l'efficacité photonique est maintenue constante. En effet, comme déjà indiqué dans le chapitre II (section II.1.3), la productivité ne dépend que de la puissance de la lampe et non du volume, contrairement aux réactions thermiques.

Remarque : Le volume a , néanmoins, a une influence sur l'absorbance $A_{e,0}$ du milieu car l'épaisseur de fluide à éclairer est liée au volume. Cela modifie donc l'efficacité photonique si celle-ci n'est pas réajustée par la concentration.

Les rapports des productivités entre le photoréacteur à immersion et le microphotoréacteur calculés à l'aide des points expérimentaux sont reportés dans le Tableau V-2. Ces rapports ont été calculés pour des conversions assez proches quand cela a été possible. Globalement, pour une valeur d'absorbance similaire entre les deux

photoréacteurs, on retrouve un rapport de productivité proche de celui du rapport des puissances reçues $\chi_P = 0.73$ (car pour une même absorbance, le rapport des efficacités photonique χ_η est environ égal à 1). De même, si l'absorbance A_e^0 est importante ($A_e^0 > 5$), l'efficacité photonique tend vers 1 et donc le rapport χ_η est proche de 1, la productivité tend alors vers $\chi_P = 0.73$.

Tableau V-2: Rapport des productivités entre le microphotoréacteur et le photoréacteur à immersion pour différentes valeurs d'absorbances. Les valeurs sont calculées expérimentalement. Les conversions pour chaque réacteur sont données entre parenthèses ($X_{immersion}/X_{\mu PR}$)

A_e^0 photoréacteur à immersion	A_e^0 microphotoréacteur		
	2.3	4.6	6.9
1.4	0.98 ($X = 0.895/0.930$)	1.46 ($X = 0.895/0.926$)	1.41 ($X = 0.461/0.461$)
2.8	0.54 ($0.972/0.990$)	1.01 ($0.972/0.926$)	1.03 ($0.861/0.837$)
4.3	0.47 ($X = 0.938/0.930$)	0.70 ($X = 0.938/0.926$)	0.73 ($X = 0.440/0.461$)

Enfin il est intéressant d'introduire la notion de « Space Time Yield » (STY) qui est un terme très utilisé par les (photo)chimistes pour comparer les réacteurs. Le STY pour atteindre une conversion X se définit comme :

$$STY^X = \frac{C_{A0}X}{t_{irrad}} \quad (\text{V-17})$$

qui compte tenu des définitions de la productivité (II-18) et de l'efficacité photonique (II-21), s'écrit aussi :

$$STY^X = \frac{\Phi q_p \eta^X}{V_r} = \frac{R^X}{V_r} \quad (\text{V-18})$$

On peut donc définir le rapport des STY entre chaque photoréacteur, ce qui donne :

$$\chi_{STY} = \frac{(R^X)_{\mu PR}}{(R^X)_{immersion}} \frac{(V_r)_{immersion}}{(V_r)_{\mu PR}} \quad (\text{V-19})$$

Il apparaît très clairement dans l'équation (V-19) que, pour une même productivité entre les deux photoréacteurs, χ_{STY} ne dépend que du rapport des volumes des photoréacteurs. Pour cette étude, dans le cas où la productivité serait identique entre les deux photoréacteurs, on aurait $\chi_{STY} = \frac{225}{0.81} \approx 278$. Cela signifie que la conversion s'effectuerait

278 fois plus rapidement en microphotoréacteur. La réduction du volume (miniaturisation) a donc pour effet d'augmenter significativement le STY. Ce point justifie l'utilisation des microphotoréacteurs pour obtenir rapidement de petites quantités de produit : c'est ce qui en fait un outil apprécié en recherche et développement de molécules organiques pour le screening rapide de voies de synthèse.

Cependant, il est assez restrictif de comparer les photoréacteurs sur l'unique critère du STY. En effet, bien souvent, les auteurs, sur simple appréciation du STY, décrivent les microphotoréacteurs comme une technologie intensifiée. Or, pour autant, la productivité est similaire, voire moins élevée que dans un équipement standard. Dans la suite, nous tentons de clarifier ce point en comparant la réaction photochimique étudiée au cas d'une réaction thermique équivalente.

V.2.4 Critères de comparaison des photoréacteurs

Considérons la réaction photochimique intramoléculaire précédente où seule une espèce absorbe. Par ailleurs, pour simplifier les calculs, supposons que le milieu reste très absorbant au fur et à mesure que la conversion progresse. Ceci n'est, en général, pas vraiment le cas pour une réaction où seule l'espèce réactive absorbe, car le milieu s'éclaircit à mesure que la conversion progresse. Cependant, pour des absorbances initiales relativement élevées ($A_e^0 > 10$), le milieu ne commence à devenir transparent que pour des conversions importantes. Dans ce cas, le bilan sur l'espèce A s'écrit, pour un réacteur piston (ou batch), d'après l'équation II-10 (où $f = 1$ et $\beta_A = 1$) :

$$\frac{dC_A}{dt} = \Phi \frac{q_p}{V_r} \quad (\text{V-20})$$

Cette loi est identique à celle d'une réaction thermique d'ordre zéro avec la constante cinétique $k_{th} = \Phi \frac{q_p}{V_r}$ (en mol m⁻³ s⁻¹). Néanmoins, il est important de garder à l'esprit que la constante k_{th} d'une réaction thermique est un paramètre intrinsèque qui ne dépend pas du volume du réacteur, alors que dans le cas d'une réaction photochimique, $\Phi \frac{q_p}{V_r}$ en dépend (si tous les photons sont reçus dans le volume).

L'intégration de (V-20) donne donc :

$$t = \frac{C_{A0}X}{k_{th}} \quad (\text{V-21})$$

Revenons alors à la productivité. En tenant compte de la définition de la productivité (II-21) et en utilisant l'équation (V-21), il vient pour une réaction thermique :

$$(R^X)_{th} = \frac{C_{A0}V_r X}{t} = V_r k_{th} \quad (\text{V-22})$$

et pour une réaction photochimique :

$$(R^X)_{photo} = \Phi q_p \quad (\text{V-23})$$

Contrairement au cas des réactions photochimiques, pour les réactions thermiques, la productivité dépend du volume du réacteur

De même, le STY se définit pour une réaction thermique :

$$(STY^X)_{th} = \frac{(R^X)_{th}}{V_r} = k_{th} \quad (\text{V-24})$$

et pour une réaction photochimique :

$$(STY^X)_{photo} = \frac{(R^X)_{photo}}{V_r} = \frac{\Phi q_p}{V_r} \quad (\text{V-25})$$

Pour les réactions thermiques, le STY ne dépend pas du volume contrairement aux réactions photochimiques.

De façon générale, lorsqu'on compare deux (photo)réacteurs de taille différente, il faut le faire sur un critère qui n'est pas lié au volume du réacteur. Tout critère lié à des grandeurs extensives n'a pas de sens car, par exemple, si le volume est multiplié par deux entre les deux réacteurs, la productivité $(R^X)_{th}$ est aussi multipliée par deux entre les deux réacteurs thermiques. Pour autant, on ne peut pas parler d'intensification de la réaction en soi. Aussi, pour le cas d'une réaction thermique, le critère $(STY^X)_{th}$ est adapté car c'est un paramètre intensif qui ne dépend pas du volume du réacteur. On peut alors dire qu'une technologie est intensifiée par rapport à une autre si le $(STY^X)_{th}$ est plus important dans l'une d'elle. Par exemple, dans le cas des réactions très exothermiques, les réacteurs échangeurs à plaques permettent de travailler à des températures de procédé plus élevées car ces réacteurs présentent une très grande surface d'échange et des matériaux adaptés aux transferts de chaleur (conductivité élevé). Dans ce cas, la constante cinétique et le $(STY^X)_{th}$ augmentent, justifiant le caractère intensifié.

Dans le cas d'une réaction photochimique, le $(STY^X)_{photo}$ est un paramètre non adapté car si le volume est divisé par deux entre les deux photoréacteurs, le $(STY^X)_{photo}$ est quant à lui, multiplié par deux. Il ne permet donc pas d'évaluer le caractère intensifié du réacteur. En revanche, on constate que $(R^X)_{photo}$ ne dépend pas du volume ce qui en fait

un critère plus adapté que le STY pour comparer les photoréacteurs. Dans cet exemple, la productivité est proportionnelle au flux de photons reçus dans le réacteur mais il ne faut pas oublier que nous avons considéré un milieu complètement absorbant. Comme déjà vu, la productivité $(R^X)_{photo}$ dépend aussi de l'efficacité photonique. **Aussi, seuls ces deux critères, l'efficacité photonique et le flux de photons reçus, permettent de comparer deux photoréacteurs et d'évaluer le caractère réellement intensifié.**

Nous verrons dans le chapitre VII, par exemple, que la technologie microréacteur permet de travailler avec des flux de photons incidents plus élevés sans pour autant impacter le caractère idéal du réacteur (i.e. en préservant des phénomènes de transferts de matière efficace). La productivité est ainsi augmentée, justifiant le terme de technologie intensifiée.

V.3 CONCLUSION

Nous avons vu au travers de ce chapitre que, dans le cas d'une réaction photochimiques simple $A \xrightarrow{h\nu} P$, les photoréacteurs ayant un comportement idéal (RPA ou piston), peuvent être modélisés simplement (i.e., sans couplage des équations de transferts radiatif et de transport des espèces). Ce modèle, une fois écrit sous forme adimensionnelle, **permet de construire des abaques permettant de relier le nombre de Damköhler I en fonction des nombres adimensionnels β_A et A_e^0 .** Nous avons montré que pour des fortes valeurs d'absorbance, le nombre de Damköhler I ne dépend plus de l'absorbance du milieu A_e^0 et tend vers une valeur limite inférieure à 2 quelle que soit la valeur de β_A (dans la gamme étudiée $0.1 \leq \beta_A \leq 1$). Pour de faibles absorbances, le nombre de Damköhler I , requis pour atteindre une certaine conversion, devient important car l'efficacité photonique est faible (milieu transparent). La dose de photons requise (et donc le nombre de Damköhler I) doit donc être augmentée.

Ces observations ont été validées expérimentalement sur une photocycloaddition intramoléculaire [2+2] dans un microphotoréacteur de type « capillary tower ». Les points expérimentaux et ceux prédits par le modèle s'accordent particulièrement bien. Les résultats obtenus dans le cas du microphotoréacteur ont été ensuite comparés avec ceux obtenus dans le cas du photoréacteur en batch à immersion. A partir de cette base, nous avons mis en évidence que les **deux critères importants pour comparer des photoréacteurs entre eux sont : le flux de photons reçus q_p et l'efficacité photonique η^X .** Le produit de ces deux critères permet de calculer la productivité d'un photoréacteur.

Enfin, nous avons vu que la productivité est le paramètre à utiliser, au lieu du STY, pour évaluer le caractère intensifié d'un photoréacteur, car celui-ci ne dépend pas du volume du réacteur.

Chapitre VI : ETUDE DES MICROPHOTOREACTEURS EN PRESENCE DE LIMITATION PAR LE MELANGE DIFFUSIF TRANSVERSE

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement des microphotoréacteurs lorsque leur fonctionnement est limité par le mélange transverse.

Dans un premier temps, le comportement des microphotoréacteurs sera étudié à l'aide de l'outil numérique développé dans le chapitre II sur le cas d'une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$. Pour cela, l'effet du Damköhler II sur la conversion en sortie du réacteur sera étudié. Puis, les champs de concentration et de vitesse volumétrique d'absorption des photons seront analysés pour comprendre et expliquer l'impact de ces grandeurs sur le comportement global du microphotoréacteur.

Dans un second temps, les composés photochromiques seront expérimentalement mis en œuvre dans les microphotoréacteurs afin de retrouver les phénomènes observés numériquement. Pour cela, une première réaction basée sur l'utilisation d'un composé photochromique de type T sera étudiée dans le microphotoréacteur de type « capillary tower » CT1 et dans les microphotoréacteurs de type « spirale » SP1 et SP3. Puis un deuxième système photochimique, constitué d'un composé photochromique de type P et d'une molécule inerte chimiquement mais absorbante, sera étudié dans le microphotoréacteur de type « spirale » SP4.

VI.1 ETUDE NUMERIQUE DANS LE CAS D'UN MICROPHOTOREACTEUR NON IDEAL

Dans cette partie, nous montrons, grâce aux simulations numériques, l'impact du nombre de Da_{II} sur la conversion en sortie du microréacteur. La méthode numérique utilisée a fait l'objet d'une validation qui est présentée dans l'annexe C.

VI.1.1 Effet du nombre de Da_{II} sur la conversion

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, le nombre de Damköhler II est un indicateur de l'efficacité du mélange dans la direction transverse. Ce mélange est important pour compenser la formation d'hétérogénéités de concentration liées au profil parabolique de la vitesse et à la réaction photochimique. Nous proposons dans un

premier temps d'illustrer l'impact que peut avoir ce nombre sur la conversion. Pour cela, nous nous plaçons dans un milieu où le composé P formé absorbe les photons incidents autant que le composé initial, de sorte que $\beta_A = 0.5$. Un milieu complètement absorbant est considéré, tel que $A_e^0 = 10$. Le champ de radiation est supposé collimaté, $\Lambda = 1$, et le réacteur est illuminé des deux côtés, $\nu = 1$.

Sur la Figure VI-1A, la conversion en sortie du réacteur est tracée en fonction du nombre de Damköhler I pour différentes valeurs de Da_{II} . On remarque que pour un réacteur de type piston ($Da_{II} \rightarrow 0$), la conversion est complète pour $Da_I \approx 3$. En revanche, plus le nombre de Da_{II} est grand et plus la conversion pour un même Da_I est faible. Par exemple, pour $Da_I = 1$, la conversion X est environ égale à 0.9 pour un réacteur piston ($Da_{II} \rightarrow 0$) et à 0.65 si $Da_{II} = \infty$.

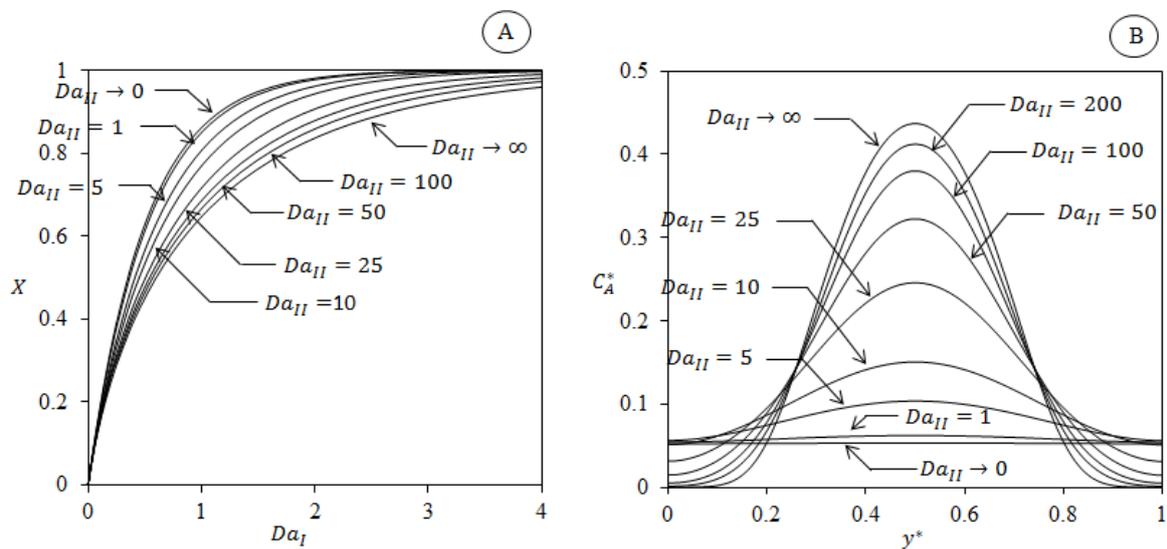


Figure VI-1 : (A) Conversion en sortie du réacteur en fonction de Da_I pour différents Da_{II} (B) Profil de concentration adimensionnel le long de la direction transverse y^* en sortie du réacteur pour $Da_I = 1.5$. Les conditions opératoires sont : $A_e^0 = 10$, $\beta_A = 0.5$, $\Lambda = 1$ et $\nu = 1$

Sur la Figure VI-1B, le profil de concentration adimensionnel du composé A est tracé au niveau de la sortie du réacteur ($x^* = 1$) pour $Da_I = 1.5$ et ce pour différentes valeurs de Da_{II} . On remarque bien que pour des valeurs $Da_{II} > 1$, le profil de concentration n'est plus homogène (i.e. prend une forme parabolique centrée en $y^* = 0.5$). Cela correspond à la zone de fonctionnement B du réacteur (Figure III-1), dans laquelle le temps de réaction τ_r et le temps de séjour τ_s sont courts devant le temps de diffusion transverse τ_d .

Sur la Figure VI-2A, l'évolution de la conversion en fonction du nombre de Da_{II} est représentée pour un Da_I fixé qui correspond à une conversion de $X = 0.95$ dans le cas d'un réacteur piston ($Da_{II} \rightarrow 0$). Le graphique présente plusieurs niveaux de compétition d'absorption β_A . Dans cet exemple, l'absorbance est fixée à $A_e^0 = 10$ de sorte que le milieu

est totalement absorbant. Lorsque $\beta_A < 1$, la conversion diminue significativement à mesure que le nombre de Damköhler II augmente. Par exemple, pour $Da_{II} = 1000$, la conversion est de $X = 0.7$ si $\beta_A = 0.1$ et de $X = 0.87$ si $\beta_A = 0.9$. De même sur la Figure VI-2B, la conversion est représentée en fonction du Da_{II} mais, cette fois-ci, pour un facteur de compétition d'absorption de photons fixé à $\beta_A = 0.5$, et pour plusieurs niveaux d'absorbance A_e^0 . Comme précédemment, on constate que la conversion diminue à mesure que le nombre de Da_{II} augmente. Par ailleurs, plus l'absorbance est élevée et plus la conversion est sévèrement impactée aux nombres de Damköhler II élevés. Par exemple, graphiquement, on peut lire que la conversion pour $A_e^0 = 30$ n'est que de $X = 0.32$ pour $Da_{II} \rightarrow \infty$ alors que pour une absorbance de $A_e^0 = 10$, la conversion est $X = 0.78$. Finalement, il apparaît que la diffusion transverse et donc le mélange ont un impact significatif sur la conversion. Dans la suite, nous tentons d'expliquer ces phénomènes en examinant ce qui se passe localement.

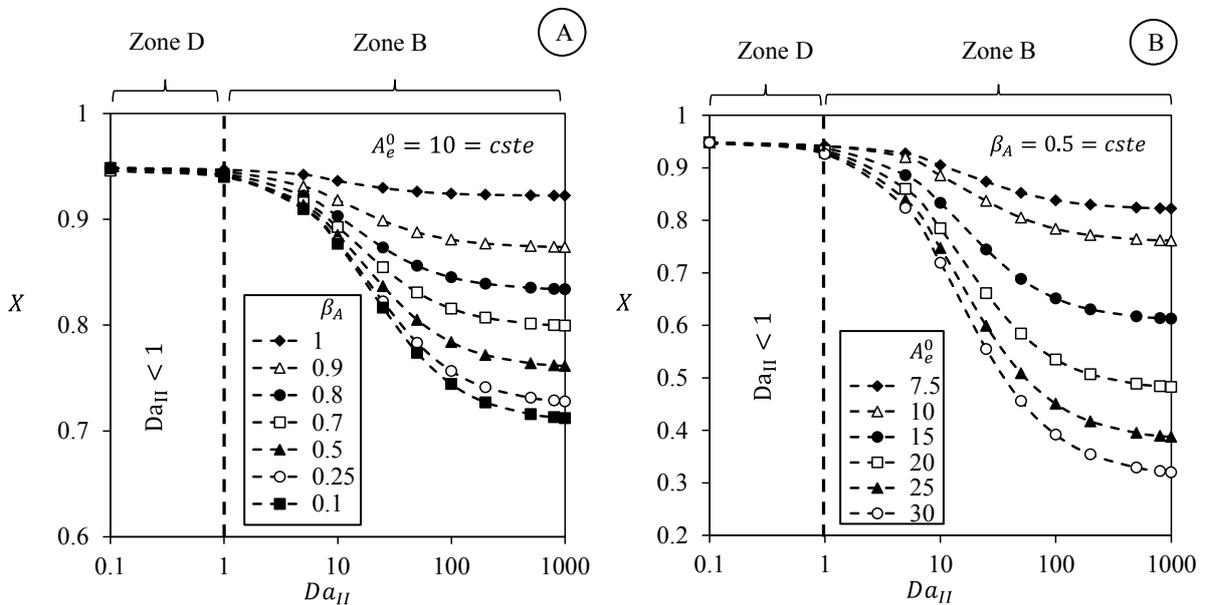


Figure VI-2 : Evolution de la conversion en fonction du Da_{II} pour différentes valeurs de β_A et pour une absorbance fixe $A_e^0 = 10$ (A) ; pour différentes valeurs de A_e^0 et pour un facteur de compétition fixe $\beta_A = 0.5$ (B). Pour tous les essais, $\Lambda = 1$ et $\nu = 1$

Au sein du microphotoréacteur, il existe une couche de fluide dite absorbante (i.e. une zone de fluide constituée de molécules absorbantes, dans laquelle la lumière pénètre). L'épaisseur de cette couche dépend de l'absorbance A_e (avec $A_e = (\kappa_A C_A + \kappa_B C_B)W$) et donc des propriétés du milieu et de la conversion. Rappelons que la lumière pénètre sur une distance de l'ordre $d_{pen} = W/A_e$ (cf. équation (II-28)). Si $A_e \leq 1$, on a $d_{pen} > W$, ce qui signifie que la lumière pénètre sur toute l'épaisseur du réacteur (et qu'une partie des photons est transmise sur les parois arrières). En revanche, si $A_e > 1$, alors $d_{pen} < W$ et le réacteur n'est pas éclairé sur toute l'épaisseur (il existe une zone sombre dans le réacteur). Cependant, ceci est à nuancer, car la distance de pénétration ainsi définie

correspond en fait à la distance de pénétration de la lumière telle que 63% de l'irradiance est absorbée (cf. équation II-29). En général, on considère que le milieu est totalement absorbant (100% de la puissance lumineuse entrante dans le milieu est absorbée) pour $A_e \geq 5$ et donc la distance de pénétration serait en fait multipliée par quatre. Néanmoins, nous resterons avec la définition classique de la distance de pénétration de la lumière et nous considérerons que l'épaisseur de la couche absorbante correspond à la distance de pénétration d_{pen} ainsi définie. Cela ne faussera pas le raisonnement dans la suite. Retenons simplement que plus le milieu est absorbant et plus la distance de pénétration est faible. Aussi, pour cette raison, l'épaisseur de la couche peut être relativement fine par rapport à la largeur W du réacteur.

L'épaisseur de la couche absorbante varie le long du réacteur car l'absorbance dépend de la concentration des espèces absorbantes et donc de la conversion. Le long du réacteur, la composition de la couche absorbante évolue. En effet, à l'entrée du réacteur, la conversion est nulle $X = 0$, et la couche absorbante est constituée seulement du réactif A . Dans ce cas, tous les photons sont absorbés par le composé A . Puis le long du réacteur, la conversion progresse et la couche s'appauvrit en composé A et à l'inverse, elle s'enrichit en composé P . Les photons sont alors absorbés à la fois par le composé A et à la fois par le composé P si $\beta_A < 1$. La répartition des photons absorbés entre le composé A et le composé P va dépendre du facteur β_A et des conditions hydrodynamiques du réacteur.

Pour illustrer le couplage entre l'hydrodynamique et la couche absorbante, considérons le cas où $\beta_A = 0.5$. Dans ce cas particulier, le réactif A et le produit P absorbent les photons incidents de façon équivalente, de sorte que, compte tenu de l'équation (II-9), l'absorbance (et donc l'épaisseur de la couche) ne dépend pas de la conversion. Sur la Figure VI-3, le champ de concentration adimensionné du composé A , C_A^* , ainsi que le champ de vitesse volumétrique locale d'absorption des photons par le composé A et le composé P , $e^{a*} = e_A^{a*} + e_P^{a*} = (e_A^a + e_P^a)/\text{Max}(e_A^a + e_P^a)$, sont représentés dans le cas où $Da_{II} \rightarrow 0$ et $Da_{II} \rightarrow \infty$ pour $\beta_A = 0.1$, $\beta_A = 0.5$ et $\beta_A = 1$ avec $A_e^0 = 20$. Finalement, la couche absorbante peut être visualisée grâce au champ de e^{a*} car on peut distinguer les zones où les photons sont absorbés dans le réacteur. Le lecteur constatera que, pour $\beta_A = 0.5$, le champ de e^{a*} est identique quelle que soit la valeur de Da_{II} ($Da_{II} = 0$ ou $Da_{II} = \infty$). L'épaisseur de la couche est donc bien constante comme on l'a indiqué plus haut. Soulignons par ailleurs que cela ne signifie pas que la composition de la couche est identique dans chacun des cas ($Da_{II} = 0$ ou $Da_{II} = \infty$). Effectivement, $e^{a*} = e_A^{a*} + e_P^{a*}$ est la somme des photons absorbés par chacun des composés A et P . La somme est constante mais la répartition entre e_A^{a*} et e_P^{a*} est différente. Nous reviendrons sur ce point ci-dessous.

Etudions l'effet du mélange couplé à la présence de cette couche absorbante :

- pour un réacteur idéal ($Da_{II} \rightarrow 0$). Dans une tranche quelconque de ce réacteur, les concentrations sont homogènes et la fraction molaire du composé A , identique dans toute la tranche, est égale à $x_A = \frac{C_A}{C_A + C_P} = (1 - X)$. Lorsque la conversion progresse, la fraction du composé A dans la tranche diminue au profit de la fraction du composé P qui n'est autre que $x_P = 1 - x_A = X$. La fraction étant homogène sur toute la tranche, c'est donc aussi la fraction dans la couche éclairée (la couche absorbante n'occupe qu'une partie du volume de la tranche dans le cas où $d_{pen} < W$). Ainsi, tant que la conversion n'est pas complète, il y a toujours des molécules de A qui occupent la zone éclairée, ce qui montre que, pour un réacteur piston, **la couche absorbante est continuellement renouvelée en molécules de A non converties** ;
- pour un réacteur où la diffusion moléculaire est très lente devant la vitesse de réaction (i.e. $Da_{II} \rightarrow \infty$), les molécules de A dans la couche éclairée sont transformées en composé P . Le long du réacteur, la couche absorbante s'enrichit en composé P car les molécules A sont converties sous l'effet de la lumière. Néanmoins, cette fois-ci, la couche n'est pas renouvelée en molécules A car les molécules de A situées à l'extérieur de la couche ne migrent pas vers la couche absorbante (diffusion très lente). La couche va donc finir par être uniquement constituée de composé P et tous les photons seront absorbés par le composé P . Sur la Figure VI-3, le champ de concentration C_A^* permet d'accéder à la composition de la couche absorbante. En effet, on peut repérer tout d'abord la forme de la couche via le champ de photons absorbés e^{a^*} et superposer, par la pensée, le champ de concentration C_A^* sur cette forme. Ainsi, pour $\beta_A = 0.5$ (au milieu sur la Figure VI-3), on constate clairement l'accumulation du réactif P (correspondant aux zones de faible concentration en A car $C_P^* = 1 - C_A^*$) à proximité de la paroi lorsque $Da_{II} \rightarrow \infty$. Cette couche constituée majoritairement du composé P va donc bloquer la lumière, ce qui entraîne qu'une partie des molécules de réactif A , i.e. celles situées à l'extérieur de la couche, ne sera pas irradiée correctement, entraînant ainsi la diminution, voire la stagnation de la réaction. C'est ce qu'on appelle classiquement l'effet écran.

La Figure VI-3 (droite) nous montre que ce phénomène est plus exacerbé lorsque la compétition d'absorption de photons est en faveur du composé P , i.e. des faibles valeurs de β_A (toutes choses étant égales par ailleurs : $A_e^0 = cst$ et $Da_I = cst$). En effet, plus β_A diminue et plus la part de photons absorbés par le composé P est importante. Il est

intéressant de remarquer que lorsque le composé P n'absorbe pas ($\beta_A = 1$), si la diffusion moléculaire est très lente dans le réacteur, alors la couche absorbante se délocalise vers le centre du réacteur ($Da_{II} \rightarrow \infty$) (dans le cas où le réacteur est éclairé des deux côtés) à mesure que la conversion progresse (cf. Figure VI-3, à gauche dans la figure). En effet, une fois que les molécules situées proche des parois optiques sont converties, la lumière pénètre plus en profondeur dans le réacteur car il n'y a plus de molécules absorbantes à proximité de la surface éclairée, le composé P n'absorbant pas. Dans ce cas, le mélange par diffusion moléculaire dans la direction transverse joue beaucoup moins car il n'est pas nécessaire que les molécules migrent à proximité des parois irradiées. De manière imagée, on pourrait dire que c'est la lumière qui va à la rencontre des molécules et non plus les molécules qui migrent vers la couche absorbante. De façon générale, l'effet du mélange est moins couplé à la couche absorbante pour des systèmes réactionnels qui s'éclaircissent et deviennent transparents avec l'évolution de la conversion. C'est le cas pour des milieux où $\beta_A \approx 1$ dans le cas des réactions étudiées ici.

Enfin, le couplage entre l'effet hydrodynamique et la couche absorbante est aussi d'autant plus accentué que le milieu est absorbant. Ainsi pour un facteur de compétition fixé et inférieur à 1, la conversion diminue considérablement lorsque l'absorbance A_e^0 augmente (cf. Figure VI-2B). En effet, cela revient à diminuer l'épaisseur de la couche écran (cf. équation (II-29)) et à restreindre la zone éclairée de fluide dans le réacteur à une fine couche proche des parois irradiées. Cette couche contient peu de réactif car son épaisseur est faible, laissant ainsi une part importante de réactif non irradié. Ainsi, la conversion évolue très faiblement, voir stagne à des faibles valeurs.

Enfin, remarquons que dans tous les cas étudiés dans la Figure VI-2, le décrochage de la conversion apparaît bien pour $Da_{II} > 1$, ce qui confirme que la définition du Da_{II} est pertinente.

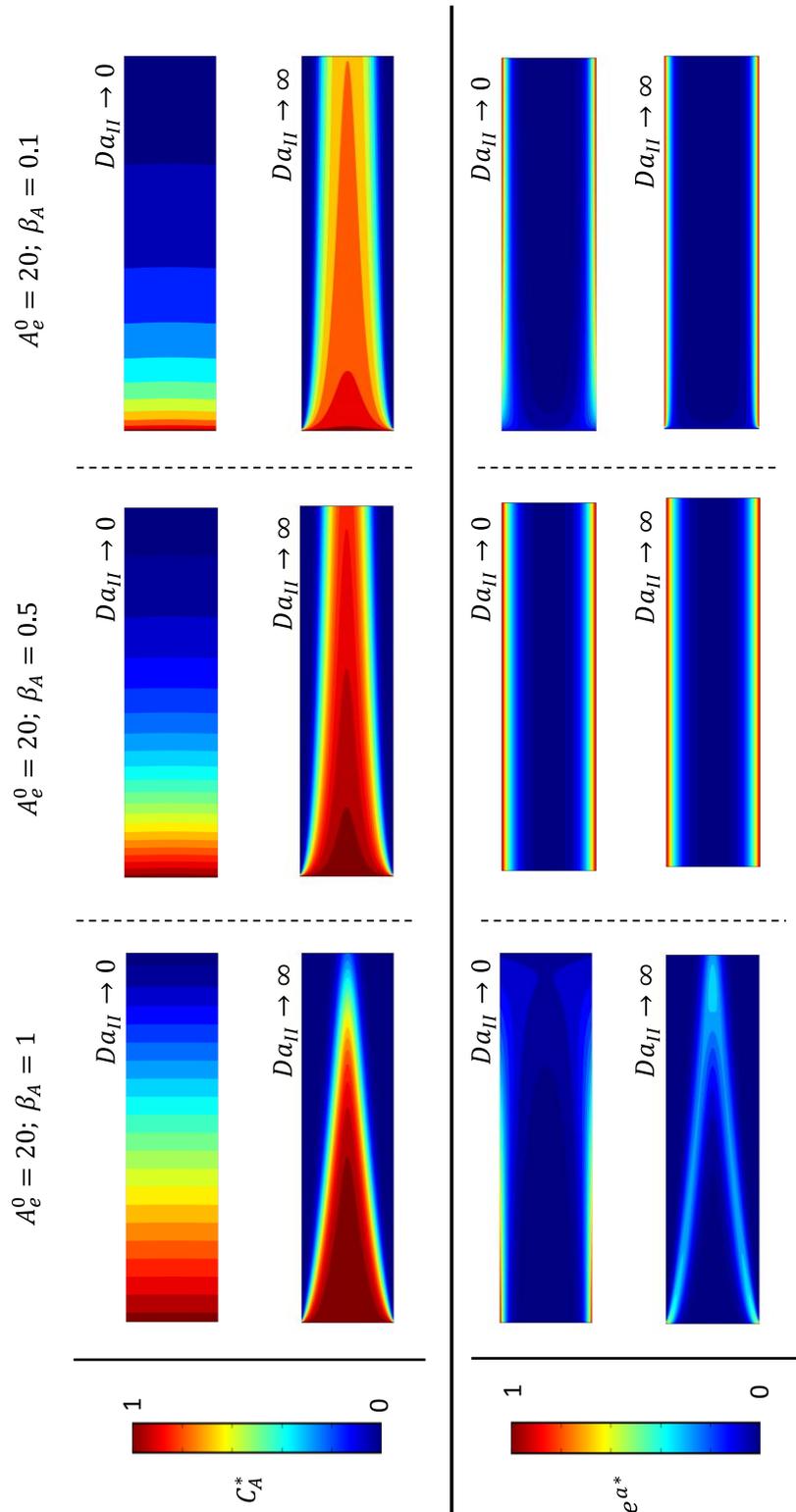


Figure VI-3 : Champs adimensionnalisés de concentration en composé A, C_A^* , et de vitesse volumétrique totale (composé A + composé P) d'absorption de photons $e^{a^*} = e_A^{a^*} + e_P^{a^*}$ pour $A_e^0 = 20$ et $\beta_A = 1$ (à gauche), $\beta_A = 0.5$ (au milieu) et $\beta_A = 0.1$ (à droite). Le réacteur est illuminé par le haut et par le bas, le flux de matière circule de gauche à droite. Le Da_I est ajusté pour chaque β_A de façon à obtenir une conversion $X = 0.95$ en sortie du réacteur dans le cas où $Da_{II} \rightarrow 0$ (réacteur piston)

Par ailleurs, il est important de mentionner que lorsque l'efficacité du mélange par diffusion transverse est faible, cela entraîne une surexposition des molécules de P à la lumière au détriment des molécules de A , ce qui peut être préjudiciable dans le cas où les molécules de P se décomposent sous une irradiation prolongée.

Le Tableau VI-1, présente la vitesse volumétrique moyenne de photons absorbés dans le réacteur par le composé A et le composé P , $\langle e_A^a \rangle$ et $\langle e_P^a \rangle$ respectivement. Il apparait clairement que plus l'efficacité du mélange par diffusion transverse est faible ($Da_{II} > 1$), plus la part de photons absorbés Γ_P par le composé P est importante comme nous l'avons indiqué précédemment. En effet, la part de photons absorbés par le composé P varie de 68% pour un réacteur piston et augmente à 75% dans le cas où la diffusion transverse est lente. Ceci explique pourquoi la conversion décroît avec l'augmentation de Da_{II} .

Tableau VI-1 : Répartition des photons absorbés entre le composé A et le composé P dans le réacteur en fonction du Da_{II} ($Da_I = 1.5$, $A_e^0 = 10$, $\beta_A = 0.5$, $\Lambda = 1$, $\nu = 1$)

Da_{II}	$\langle e_A^a \rangle$ (einstein $m^{-3} s^{-1}$)	$\langle e_P^a \rangle$	$\langle e_A^a \rangle + \langle e_P^a \rangle$	$\Gamma_P = \frac{\langle e_P^a \rangle}{\langle e_A^a \rangle + \langle e_P^a \rangle}$
0	318	675	993	0.679
1	316	677	993	0.682
5	306	687	993	0.691
10	297	696	993	0.701
25	281	712	993	0.717
50	270	723	993	0.728
100	263	730	993	0.735
200	259	734	993	0.739
500	256	737	993	0.742
800	255	738	993	0.743
∞	255	738	993	0.743

Comme nous l'avons déjà indiqué ci-dessus, plus l'absorbance dans le milieu est importante et plus l'effet de Da_{II} est accentué. Pour s'en rendre compte, sur la Figure VI-4A, le Da_I , nécessaire pour atteindre une conversion de $X = 0.95$, est tracé en fonction de l'absorbance A_e^0 dans le milieu, pour un facteur de compétition d'absorption de photon $\beta_A = 0.5$. **Pour des fortes absorbances**, lorsque le réacteur est piston ($Da_{II} \rightarrow 0$), le nombre de Da_I tend vers une valeur limite $Da_I = 1.5$ qui ne dépend plus de l'absorbance (cf. Chapitre V). En revanche, lorsque l'efficacité du mélange par diffusion transverse est faible (i.e. $Da_{II} \rightarrow \infty$), le nombre de Da_I augmente exponentiellement avec l'absorbance car la couche absorbante n'est pas renouvelée, laissant une part importante de composé A non irradiée. **Pour de faibles absorbances**, les Da_I nécessaires, pour le cas piston et avec diffusion moléculaire très limitée (i.e. $Da_{II} \rightarrow \infty$), sont proches, ce qui

s'explique car le milieu est transparent (i.e. une partie des photons est transmise à travers les surfaces optiques). La couche absorbante couvre alors l'ensemble du réacteur (tout le réacteur est éclairé de façon homogène). Les molécules n'ont alors pas besoin de migrer dans la couche absorbante étant donné qu'elles sont déjà à l'intérieur de la couche. Le couplage entre la couche absorbante et l'hydrodynamique est en conséquence atténué.

Enfin, il est intéressant de constater que lorsqu'il n'y a qu'une seule espèce absorbante, $\beta_A = 1$, le nombre de Damköhler I n'est que très faiblement impacté (Figure VI-4B) par Da_{II} quelle que soit l'absorbance A_e^0 . Comme déjà discuté précédemment, ceci est lié au fait que la couche absorbante se déplace dans le réacteur. Pour la gamme d'absorbances $1 \leq A_e^0 \leq 30$, il y a moins de 10% d'écart entre le Da_I calculé dans le cas d'un réacteur piston et d'un réacteur avec diffusion moléculaire transverse limitée. **Ainsi, lorsqu'une seule espèce absorbe dans le milieu, un modèle de réacteur piston peut être utilisé pour décrire le comportement dans le réacteur.**

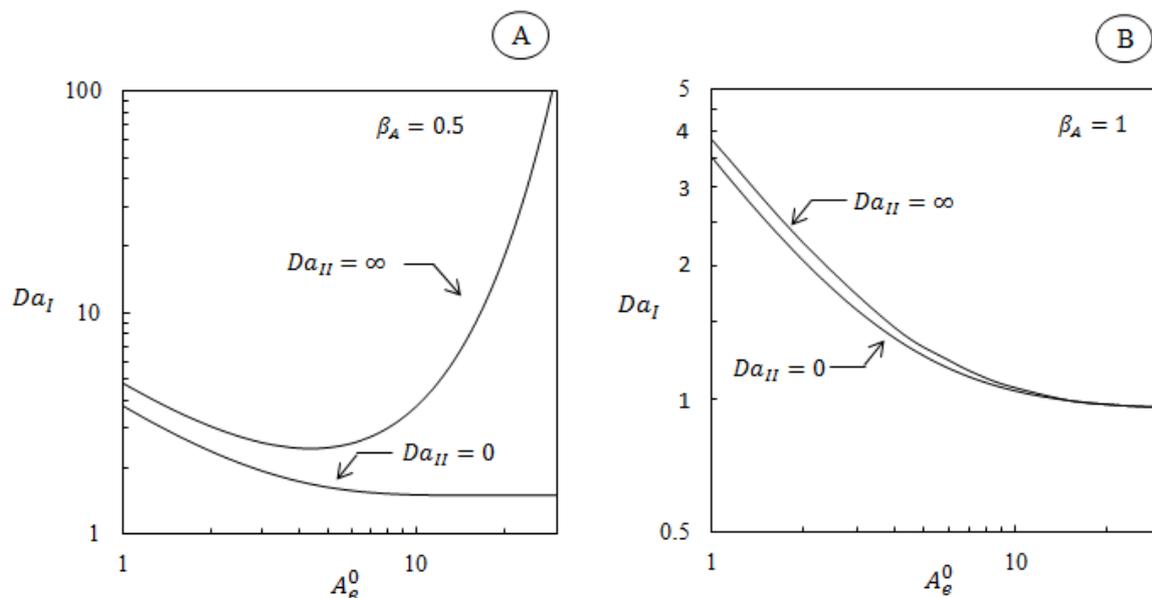


Figure VI-4 : Evolution du Da_I pour atteindre une conversion $X = 0.95$ en fonction de l'absorbance A_e^0 dans le milieu, pour (A) $\beta_A = 0.5$ et pour (B) $\beta_A = 1$. Les conditions opératoires sont ($\Lambda = 1$ et $\nu = 1$)

VI.1.2 Effet du nombre de Da_{II} sur l'efficacité photonique

L'efficacité photonique est directement reliée à la dose de photons nécessaire et donc à la valeur de Da_I :

$$\eta^X = \frac{C_{A0} X V_r}{\Phi} \frac{1}{q_p \tau_s} = \frac{C_{A0} X}{\Phi} \frac{1}{Dose} = \beta_A \frac{X}{Da_I} \quad \text{VI-1}$$

Nous avons montré, dans la partie précédente, que les conditions de mélange transverse ont une influence sur le nombre de Damköhler I requis pour atteindre une certaine conversion dans le cas où $\beta_A < 1$. L'efficacité photonique étant liée à Da_I , elle va donc être affectée de la même façon. Sur la Figure VI-5, l'efficacité photonique à $X = 0.95$ est représentée en fonction de l'absorbance A_e^0 pour les mêmes conditions que la Figure VI-4A. L'efficacité $\eta^{0.95}$ chute à 0 lorsque A_e^0 augmente pour $Da_{II} \rightarrow \infty$ alors que l'efficacité tend vers 0.3 pour $Da_{II} \rightarrow 0$. Notons que, pour le cas piston, l'efficacité ne tend pas vers 1 car le composé P absorbe, lui aussi, des photons ($\beta_A = 0.5$). Il est intéressant de remarquer que lorsque l'absorbance est faible, l'efficacité photonique est diminuée en raison de la transmittance du milieu. Cependant, il n'y a pas de différence significative de l'efficacité photonique entre un réacteur piston et un réacteur avec une diffusion moléculaire limitée. Aussi, pour un réacteur fonctionnant en régime non idéal (zone B), il sera astucieux de travailler avec des faibles absorbances. De cette façon, bien que le réacteur ne soit pas idéal, cela n'aura pas d'impact sur la conversion (pour la réaction étudiée $A \xrightarrow{h\nu} P$).

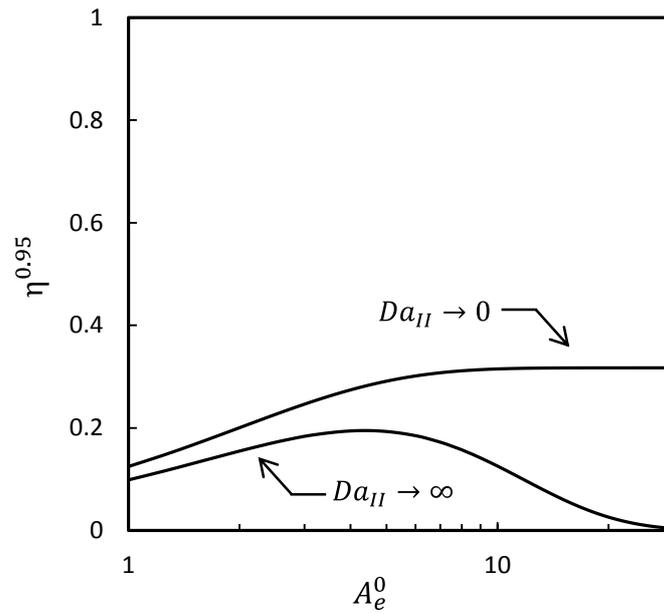


Figure VI-5 : Evolution de l'efficacité photonique en fonction de l'absorbance pour un réacteur piston $Da_{II} \rightarrow 0$ et avec diffusion moléculaire lente $Da_{II} \rightarrow \infty$ ($\beta_A = 0.5, \Lambda = \nu = 1$)

VI.1.3 Conclusion sur l'approche numérique

Les simulations numériques nous ont permis de confirmer que les performances du microphotoréacteur peuvent être altérées par le nombre de Da_{II} . En effet, la couche absorbante dans le réacteur est alors fortement couplée à l'effet du mélange dans la direction transverse. Plus l'absorbance est importante et plus l'épaisseur de la couche (liée ici à la diffusion moléculaire transverse et mesurée par Da_{II}) est faible. Dans ce cas, la capacité des molécules à migrer dans la couche agit directement sur la qualité du renouvellement de la couche et donc sur l'irradiation des réactifs. **Pour que le réacteur ait un comportement idéal, il est donc nécessaire que celui-ci opère avec un nombre de Damköhler II proche de 1.** Néanmoins, certains cas particuliers peuvent déroger à cette règle :

- si le milieu est faiblement absorbant, le réacteur est complètement illuminé et il n'y a plus de couche absorbante dans le réacteur car tout le volume est irradié. Les molécules n'ont pas besoin de migrer et, de ce fait, l'hydrodynamique a moins d'influence sur le comportement du réacteur. L'efficacité photonique reste sensiblement équivalente dans le cas piston ou avec diffusion limitée ;
- s'il n'y a qu'une seule espèce absorbante, la couche absorbante va alors se déplacer dans les zones de concentration en espèce absorbante (composé A). De ce fait, les molécules n'ont pas besoin de migrer car la lumière pénètre pour atteindre les molécules non irradiées.

VI.2 ETUDE EXPERIMENTALE : MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS PHOTOCHROMIQUES

Dans cette partie, nous étudions le comportement du microphotoréacteur en marche non idéale (i.e. en présence de limitations pour le mélange diffusif transverse). En particulier, nous regardons l'impact des paramètres opératoires sur la conversion obtenue en sortie du réacteur. L'objectif est de valider par la voie expérimentale les observations établies numériquement.

Pour cela, les résultats seront présentés en utilisant un formalisme basé sur des nombres sans dimension. La conversion en sortie du microphotoréacteur sera évaluée sur une large gamme de conditions opératoires, de façon à investiguer l'effet des différents nombres sans dimension sur la conduite de la réaction photochimique. Comme déjà présenté dans le chapitre III, le choix du système photochimique s'est porté sur les réactions de photochromisme.

Le premier système photochromique (cf. Figure III-14) est de type T (le retour de la forme **2** vers la forme **1** s'effectuant par voie thermique). Cette réaction est réalisée dans le microphotoreacteur de type « capillary tower » (microphotoreacteur CT1, cf. Tableau III-2) et dans les deux microphotoreacteurs de type « spirale » de longueur différentes avec un diamètre $d_i = 508 \mu\text{m}$ (SP1 et SP3).

Le second système photochimique est basé sur l'utilisation de composés photochromiques de type P (cf. Figure III-16) (le retour de la forme **2** vers la forme **1** s'effectuant uniquement par irradiation dans le visible) d'un composé très absorbant (Tinosorb S). Ce dernier est volontairement ajouté pour induire un phénomène de compétition pour l'absorption de photons. Cette réaction est réalisée dans le microphotoreacteur de type « spirale » avec un diamètre $d_i = 2 \text{ mm}$ (SP4).

VI.2.1 Le système photochromique de type T

VI.2.1.1 Etude de faisabilité

VI.2.1.1.A Microphotoreacteur de type « capillary tower » CT1

Des premiers essais dans le microphotoreacteur de type « capillary tower » CT1 ont été conduits afin d'observer le comportement du système photochimique et de vérifier qu'il était possible d'effectuer correctement le suivi cinétique. La concentration dans ces essais était fixée à $C_{A0} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$ dans l'éthanol.

Le suivi de la conversion est réalisé par la mesure de l'absorbance à l'aide du système de « réglette » développé pour le microphotoreacteur de type « spirale ». Dans ce cas, elle est placée en sortie du microphotoreacteur et la mesure est réalisée sur un seul trou, directement à travers le tube en FEP de diamètre $d_i = 508 \mu\text{m}$ (cf. Chapitre II). La Figure VI-6 montre les courbes d'absorbance observées pour quelques temps de séjour en ayant, au préalable, effectué un blanc sur la solution avant irradiation. Un pic apparaît de façon claire dans le domaine du visible, ce qui permet d'effectuer un suivi cinétique. Cependant, les concentrations utilisées dans ces essais sont élevées : pour des concentrations plus faibles, le signal serait significativement plus faible et son exploitation deviendrait difficile. Pour l'analyse des résultats, nous avons choisi d'observer l'absorbance à $\lambda = 550 \text{ nm}$, longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de la forme **2** est maximale.

Dans un premier temps, les temps de séjour ont été choisis arbitrairement. Nous avons observé de manière surprenante que le signal d'absorbance à $\lambda = 550 \text{ nm}$ diminuait à mesure que le temps de séjour augmentait dans le microréacteur, comme le montre la Figure VI-6B. De plus, après 24h en chambre noire, le spectre du mélange après irradiation était différent de celui avant irradiation. En parallèle, il y a apparition d'une

bande d'absorption vers $\lambda = 425$ nm comme le montre la Figure VI-6A. Ces éléments ont conduit à faire l'hypothèse que dans la gamme de débits investiguée, le produit formé (la forme ouverte **2**) était soumis à une irradiation trop importante, causant ainsi sa décomposition. Notons que des analyses plus complètes sur la nature des produits de décomposition n'ont pas été effectuées, car cela n'était pas l'objectif de l'étude.

Sur la base de cette hypothèse, la suite de l'étude a été orientée de façon à réduire les temps de séjour, c'est-à-dire la dose de photons reçus dans le microphotoréacteur. Cependant, l'utilisation des pousses seringues a été rapidement limitée à cause des pertes de charge trop élevées induites par la mise en œuvre de forts débits dans le tube. Aussi, afin de réduire la dose tout en conservant la puissance de la lampe, la longueur de tube enroulé autour de la lampe à mercure a été divisée par 4, soit $L_c = 1$ m. En effet, la dose est liée à la longueur du tube selon :

$$Dose = \frac{F_0}{W} \tau_s = \frac{F_0 L_c}{W \bar{U}} \quad \text{(VI-2)}$$

Ceci est d'autant plus avantageux que l'intensité des lampes à mercure MP n'est pas ajustable. Soulignons, cependant, que l'on suppose que la densité de flux reçue F_0 à la paroi du tube est identique quelle que soit la longueur du tube, ce qui se vérifiera par la suite.

Par ailleurs, pour un débit fixé, les pertes de charge étant proportionnelles à la longueur du tube, cela permet aussi de faire reculer le débit critique pour lequel les pertes de charge sont techniquement limitantes.

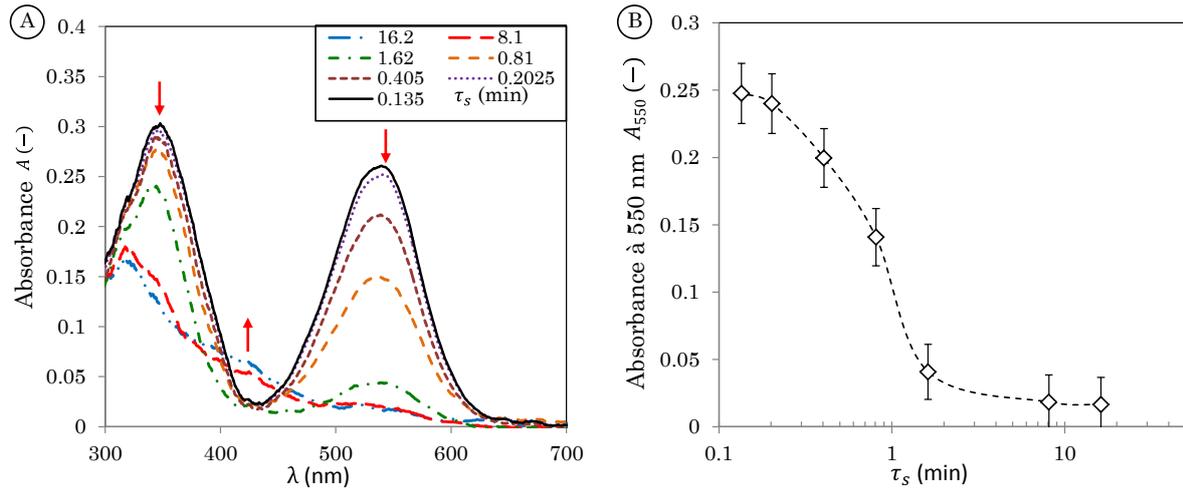


Figure VI-6 : (A) Courbes du signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents temps de séjour. (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 550$ nm en fonction du temps du séjour

La Figure VI-7 présente le signal d'absorbance mesurée à $\lambda = 550$ nm en fonction du nombre de Damköhler I . Pour le calcul du $Da_I = \Phi(1 + \nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}W}\right) \left(\frac{L}{U}\right)$, nous considérons :

- une densité de flux de photons moyenne $\bar{F}_0 = 4.92 \cdot 10^{-3}$ einstein $m^{-2} s^{-1}$. En effet, la forme initiale fermée 1 absorbe sur les raies d'émission de la lampe situées entre $300 \leq \lambda \leq 365$ nm (cf. Figure III-15). La densité de flux moyenne \bar{F}_0 est alors calculée en sommant chaque densité de flux $F_{0,\lambda}$ déterminée par les mesures d'actinométrie effectuées dans le chapitre IV :

$$\bar{F}_0 = \sum_{\lambda=300 \text{ nm}}^{\lambda=365 \text{ nm}} F_{0,\lambda} \quad (\text{VI-3})$$

- un coefficient $\bar{\beta}_A = 0.37$ moyen, tel que :

$$\bar{\beta}_A = \sum_{\lambda=300 \text{ nm}}^{\lambda=365 \text{ nm}} \left(\beta_{A,\lambda} \left(\frac{F_{0,\lambda}}{\bar{F}_0} \right) \right) \quad (\text{VI-4})$$

- un rendement quantique pris à $\Phi = 0.24$ (valeur déterminée expérimentalement, voir paragraphe suivant VI.2.1.2.C) ;
- un seul côté illuminé, $\nu = 0$.

De la même façon, l'absorbance moyenne du milieu est calculée par :

$$\bar{A}_e^0 = C_{A0}W \sum_{\lambda=300 \text{ nm}}^{\lambda=365 \text{ nm}} \left((\kappa_{A,\lambda} + \kappa_{B,\lambda}) \left(\frac{F_{0,\lambda}}{\bar{F}_0} \right) \right) \quad (\text{VI-5})$$

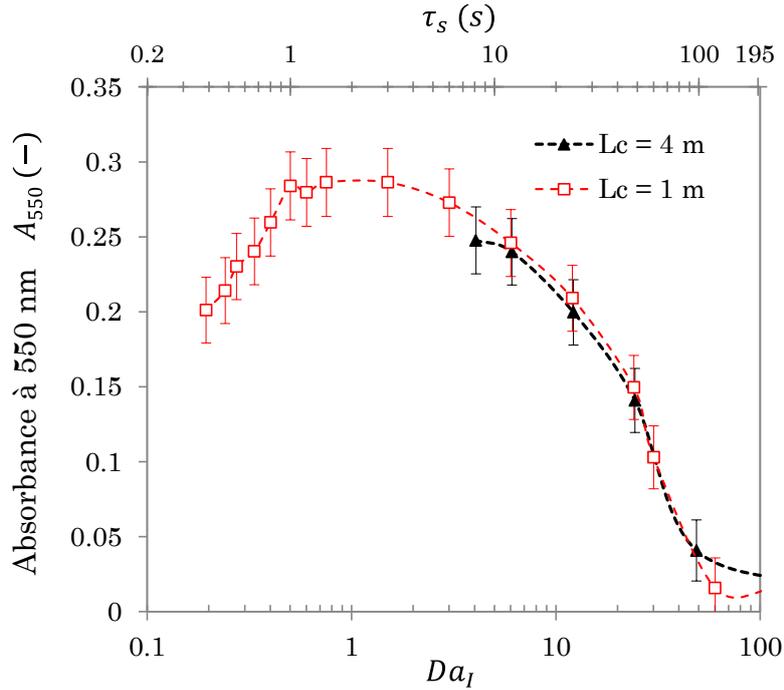


Figure VI-7 : Absorbance en fonction du nombre de Damköhler I

La Figure VI-7 permet de confirmer l'hypothèse de la décomposition du produit lorsque celui-ci est soumis à un rayonnement trop important. En effet, pour des temps de séjour très courts, on constate bien que l'absorbance A_{540} augmente avec le temps de séjour τ_s : le produit se forme alors continuellement. Soulignons qu'il n'a pas été possible de travailler avec des temps de séjour inférieurs à 0.4 s afin d'observer les débuts de la réaction (pertes de charges trop élevées). Après être passée par un maximum ($\tau_s = 2 \text{ s} \Leftrightarrow Da_I = 1$), l'absorbance diminue avec l'augmentation du Damköhler I . Cette évolution est caractéristique d'un schéma réactionnel du type $A \xrightarrow{h\nu} P \xrightarrow{h\nu} D$ où D est un produit de décomposition. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les résultats s'alignent particulièrement bien entre les deux photoréacteurs ($L_c = 1 \text{ m}$ et $L_c = 4 \text{ m}$), ce qui permet de vérifier que la densité de flux reçue à la paroi $\overline{F_0}$ est bien identique dans les deux configurations.

A l'issue de ces résultats, il a été décidé de continuer les études dans le microphotoréacteur de type « spirale ». En effet, le microphotoréacteur de type « capillary tower » n'est pas adapté pour envisager l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la conversion, pour différentes raisons :

- d'une part, il n'est pas possible de moduler la puissance lumineuse. Il est donc difficile de modifier la valeur du Da_{II} . En effet, cela impliquerait de changer le diamètre du tube $d_i = W$ ou bien la concentration C_{A0} . Ces deux paramètres ne

sont pas facilement modifiables d'un essai à l'autre et présentent l'inconvénient de modifier aussi l'absorbance du milieu ;

- d'autre part, la puissance lumineuse est trop élevée ce qui nécessite de mettre en œuvre des temps de séjour très faibles. De plus, la réaction fonctionne alors avec des nombres de Da_{II} relativement importants. Par exemple, pour les conditions décrites ci-dessus, le nombre de Damköhler II est de l'ordre de $Da_{II} = \Phi \beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}} \right) \left(\frac{W}{D_m} \right) = 130$.

VI.2.1.1.B Microphotoréacteur de type « spirale » SP1

La suite des essais pour ce système photochimique a été conduite dans le microphotoréacteur de type « spirale » SP1 ($L_c = 8$ m ; $d_i = 508 \cdot 10^{-6}$ m). La concentration a été augmentée à $C_{A0} = 4.5$ g L⁻¹ ($A_e^0 = 41$), de façon à augmenter l'intensité du signal d'absorbance et l'absorbance A_e^0 du milieu. Notons que pour ces concentrations, le mélange de départ (avant irradiation) n'est pas incolore mais a une couleur rose pâle, signe qu'il y a de la forme ouverte **2** (produit coloré) dans le mélange de départ. Nous pensons qu'il y a un équilibre entre la forme ouverte **2** et la forme fermée **1** du fait que, par le caractère ionique de la forme ouverte, celle-ci est relativement bien stabilisée par l'éthanol (solvant polaire). Sur la Figure VI-8A, le signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde est présenté pour différents temps de séjour et pour le mélange avant irradiation. La mesure d'absorbance est effectuée en sortie du microphotoréacteur, c'est-à-dire sur le trou n°8 de la réglette (extrémité de la spirale, cf. Chapitre III, paragraphe III-1.3.2). La présence de la forme ouverte **2** apparaît alors nettement, même dans le mélange avant irradiation.

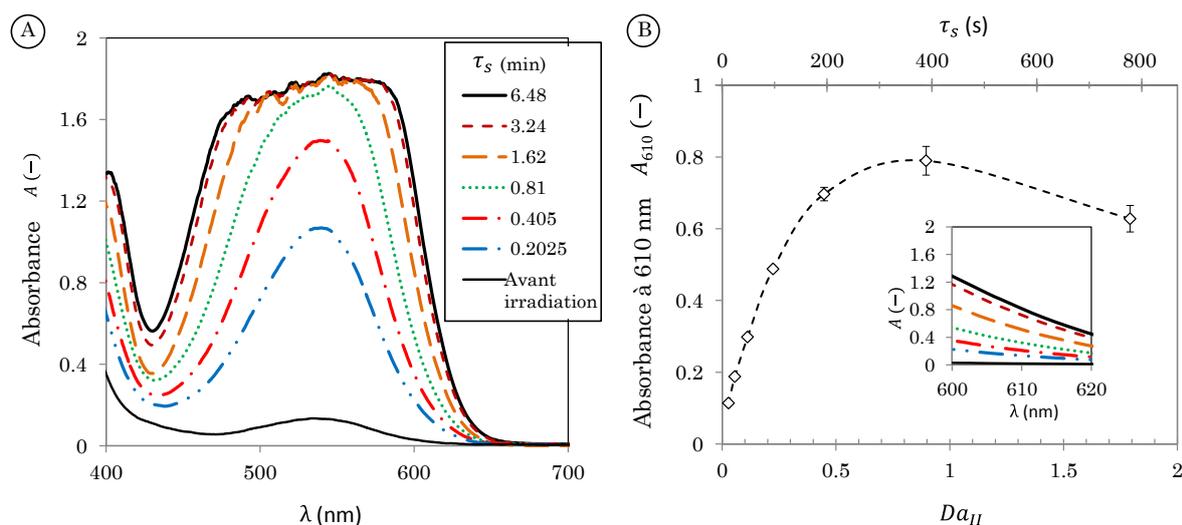


Figure VI-8 : (A) Courbes du signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents débits. (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 610$ nm en fonction du temps du séjour et du nombre de Damköhler I

En raison de la forte concentration des réactifs, le signal d'absorbance à $\lambda = 550$ nm plafonne et n'est plus linéaire. Aussi, le suivi de l'absorbance pour l'étude cinétique est décalé à $\lambda = 610$ nm, de sorte que le signal reste exploitable (linéaire et suffisamment élevé). Dans ce premier essai, l'intensité du panneau de leds est réglé à $I_A = 550$ mA, ce qui correspond à une densité de flux de $F_0 = 0.30 \cdot 10^{-3}$ einstein $m^{-2} s^{-1}$. Sur la Figure VI-8B, l'évolution de l'absorbance est représentée en fonction du temps de séjour dans le réacteur et en fonction du nombre de Damköhler I , ce dernier étant, cette fois-ci, calculé en considérant la densité de flux et la valeur du coefficient $\beta_A = 0.22$ à une seule longueur d'onde $\lambda = 365$ nm (source quasi monochromatique). D'après la Figure VI-8B, l'absorbance augmente jusqu'à une valeur seuil, puis diminue à nouveau, ce qui rappelle l'allure observée dans le cas du microphotoréacteur de type « capillary tower ». En effet, nous avons vu (cf. Figure VI-7) que dans le microphotoréacteur CT1, le signal d'absorbance A_{550} diminue à partir de $Da_I > 1$, tout comme ici dans le microphotoréacteur SP1. Remarquons que l'allure des courbes d'absorbance (en fonction du Da_I) est très similaire entre les deux réacteurs, bien que les temps de séjour, les puissances lumineuses et les concentrations soient très différents entre les deux réacteurs. Ceci montre que la définition du nombre de Damköhler I est pertinente : une même valeur du Da_I critique (décomposition de la forme ouverte 2) est obtenue dans les deux microphotoréacteurs.

Ces premiers essais semblent prometteurs. Néanmoins, à l'inverse du microphotoréacteur CT1 précédent, la densité de flux de photons reçus dans le microphotoréacteur SP1 est trop faible. En effet, $Da_{II} = \Phi \beta_A \left(\frac{F_0}{c_{A0}} \right) \left(\frac{W}{D_m} \right) = 0.6$ (en prenant $D_m = 10^{-9}$ $m^2 s^{-1}$) et il est difficilement possible de l'augmenter car, dans ces essais, la source lumineuse est déjà presque au maximum de sa puissance ($I_A = 550$ mA / $I_{A,MAX} =$

700 mA). Il aurait été possible de diminuer la concentration, mais même en divisant celle-ci par 4, le Da_{II} resterait faible. De plus, une diminution de la concentration entraîne aussi une diminution de l'absorbance, ce qui a pour conséquence de :

- réduire l'intensité du signal d'absorbance pour le suivi cinétique ;
- réduire l'impact de l'effet du Da_{II} sur la conversion, d'après ce qui a été observé numériquement dans la première partie de ce chapitre.

Afin de travailler avec des nombres de Damköhler II plus importants, nous avons décidé d'approcher la source lumineuse à 3 cm du microphotoreacteur, ce qui a pour conséquence d'augmenter significativement la densité de flux lumineux vers le centre de la spirale et de diminuer, en revanche, la densité de flux vers l'extérieur de la spirale (cf. Figure III-11). Pour cette raison, la longueur du tube éclairée a été réduite de façon à ce que le microphotoreacteur soit illuminé de manière homogène dans la zone de forte densité de flux (i.e. vers le centre de la spirale). En conséquence, le même système photochromique a été étudié dans un nouveau microphotoreacteur, nommé microphotoreacteur SP3.

VI.2.1.2 Etude de l'effet du Da_{II} dans le microphotoreacteur SP3

VI.2.1.2.A Mise en place des essais

Dans ces essais, le microphotoreacteur SP3 utilisé ($L_c = 0.55$ m, $d_i = 508$ μm) permet d'obtenir une densité de flux de photons $F_0 = 1.24 \cdot 10^{-3}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (pour $I_A = 400\text{mA}$), soit environ 5 à 6 fois plus que dans le microphotoreacteur SP1. La concentration dans ces essais est de $C_{A0} = 2.5$ g L^{-1} ($A_e^0 = 23$), soit presque deux fois moins que dans l'essai mené dans le microphotoreacteur SP1. Ces nouveaux paramètres, F_0 et C_{A0} , permettent *a priori* d'augmenter par un facteur 10 le nombre de Damköhler II .

La longueur du tube éclairée est de 55 cm et a été choisie de façon à rester dans la zone d'homogénéité (cf. Figure III-11). Le reste du tube utilisé dans le microphotoreacteur SP3 est ensuite masqué à l'aide d'un matériau absorbant. Aussi, le tube est éclairé sur les cinq premiers tours, comme le montre Figure VI-9. Le premier point de mesure accessible via la réglette se situe au-delà des 55 cm en raison de la faible distance entre le panneau et le réacteur (36 mm) qui ne permet pas de brancher les fibres optiques sur les premiers trous de la réglette.



Figure VI-9 : Photographie du microphotoréacteur SP3

Le premier point de mesure est, en conséquence, effectué sur le trou 3 de la réglette (en position 2, cf. Tableau III-1), ce qui correspond à une longueur de tube d'environ 1.20 m. Cette contrainte technique nous impose de prendre en compte la portion de tube masquée (non éclairée, noire), de longueur $L_{c,noir} = 1.20 - 0.55 = 0.6$ m ($V_{noir} = 13.2$ mL), dans laquelle la réaction de décoloration (retour de la forme ouverte **2** vers la forme fermée **1** par voie thermique) a lieu. En conséquence, les absorbances mesurées seront systématiquement corrigées de la manière suivante :

$$A_{\lambda,corrigée} = A_{\lambda,mesurée} e^{k_d \frac{V_{noir}}{Q}} \quad (\text{VI-6})$$

où k_d est la constante de décoloration. Nous montrerons dans la partie suivante qu'il est possible de la déterminer.

VI.2.1.2.B Résultats et analyse

La Figure VI-10A présente l'évolution du signal d'absorbance à $\lambda = 610$ nm en fonction du temps de séjour pour différentes intensités électriques I_A alimentant le panneau de leds. Pour chaque intensité, un blanc est réalisé au préalable sur la solution avant irradiation. La Figure VI-10A montre que, pour un temps de séjour donné, l'absorbance diminue avec la diminution de I_A . En effet, I_A étant proportionnelle au flux de photons reçus (et donc à la dose reçue), il est logique d'observer une absorbance (donc une conversion plus faible) quand la dose de photons reçue est moindre.

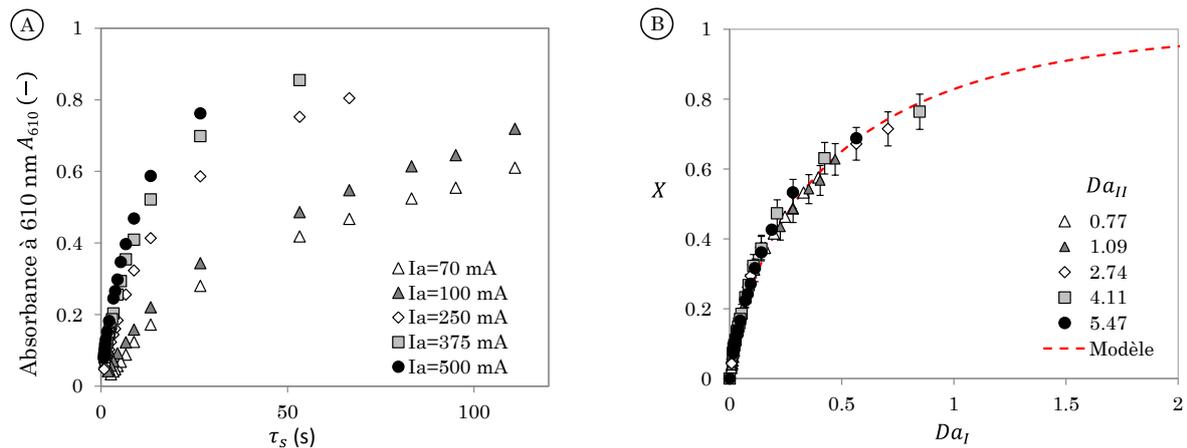


Figure VI-10 : (A) Suivi du signal d'absorbance (à la sortie du réacteur à $\lambda = 610$ nm) en fonction du temps de séjour τ_s pour différentes intensités électriques I_A . (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 610$ nm en fonction du Da_{II}

Dans la Figure VI-10B, l'évolution de la conversion est présentée en fonction du nombre de Damköhler I pour différentes valeurs de Da_{II} . La conversion est obtenue en multipliant le signal d'absorbance A_{610} par un facteur noté k_{tube} . Ce coefficient n'est rien d'autre qu'un coefficient de proportionnalité qui est classiquement déterminé en faisant une calibration avec des solutions étalon de concentration connue. Cependant, ceci n'a pas été possible ici car la forme ouverte **2** ne peut être isolée. En conséquence, k_{tube} est *a priori* un paramètre inconnu. Nous verrons dans la suite que le facteur k_{tube} peut être déterminé par identification paramétrique, en appliquant un modèle piston sur les points expérimentaux obtenus. C'est cette valeur que nous avons utilisée pour tracer ces courbes.

La Figure VI-10B montre que, pour des valeurs du nombre de Damköhler II comprises entre 0.77 et 5.47, il n'y a pas de différence significative sur la conversion. En effet, l'erreur relative sur l'absorbance mesurée (de l'ordre de 4% pour des conversions élevées) est du même ordre de grandeur que les écarts observés sur la conversion à différentes valeurs de Da_{II} .

D'après les observations numériques (cf. Figure VI-1 et Figure VI-2), la conversion aurait dû être réduite avec les paramètres étudiés dans ce microphotoréacteur ($A_e^0 = 23$ et $\beta_A = 0.22$). Néanmoins, l'analyse des résultats montre que la plage de variation de Da_{II} étudiée n'est pas suffisamment large. En effet, le Da_{II} est calculé en considérant par défaut une valeur du coefficient de diffusion moléculaire du TMINBPS dans l'éthanol de $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (dans la littérature, il n'a pas été trouvé de données sur ce coefficient). Or, Da_{II} peut varier fortement selon la valeur de D_m . En faisant l'hypothèse qu'il est compris entre $0.5 \cdot 10^{-9} \leq D_m \leq 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, cela signifie que, sur la plage de variation de Da_{II} , la plus basse valeur $(Da_{II,Min} = 0.77)$ pourrait être égale à $(Da_{II,Min})^- = 0.51$ (si $D_m = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), ou égale à $(Da_{II,Min})^+ = 1.53$ (si $D_m = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). De même, la

plus haute valeur $Da_{II,Max} = 5.47$ pourrait être égale à $(Da_{II,Max})^- = 3.65$ (si $D_m = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), ou égale à $(Da_{II,Max})^+ = 10.95$ (si $D_m = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). L'étude numérique a montré que pour observer un effet significatif de Da_{II} sur la conversion X , il faut qu'on puisse balayer une zone de Da_{II} située entre 1 et 20 ; nous nommerons cet intervalle $I^{Obs} = [1 ; 20]$ (cf. Figure VI-11). Or ici, la zone balayée se situe, en prenant l'estimation basse du Da_{II} , dans un intervalle $I^- = [0.51 ; 3.65]$, et en prenant l'estimation haute, dans un intervalle $I^+ = [1.53 ; 10.95]$. Dans les deux cas, l'intervalle $I^{Obs} = [1 ; 20]$ n'est pas couvert, ce qui peut expliquer pourquoi nous n'avons pas observé expérimentalement d'effet du nombre de Damköhler II ;

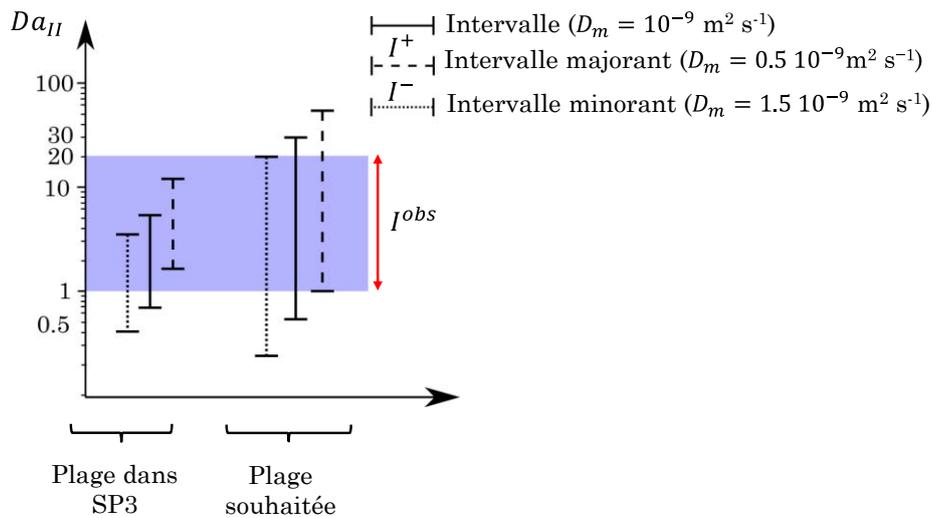


Figure VI-11 : Schéma représentant les plages de fonctionnement associées au Da_{II}

VI.2.1.2.C Détermination des paramètres cinétiques (étude en comportement piston)

Même si ce n'était pas ce qui était attendu initialement, force est de constater que dans ces essais (avec le composé photochromique de type T), la conversion n'est pas influencée par la valeur du flux lumineux et donc du nombre de Da_{II} . Aussi, on peut considérer que le réacteur se comporte comme un réacteur piston. En conséquence, un modèle piston peut être utilisé pour modéliser la conversion en sortie du réacteur. Le milieu est considéré comme complètement absorbant ($A_e^0 = 23$), de sorte que le modèle s'écrit d'après l'équation V-2 et en tenant compte de la réaction de décoloration:

$$\frac{dX}{d\tau_s} = \left(\frac{\Phi q_P}{C_{A0} V_r} \right) \frac{\beta_A(1-X)}{[\beta_A(1-X) + (1-\beta_A)X]} - k_d X \quad (\text{VI-7})$$

En posant $X = k_{tube} A_{610}$, l'équation (VI-7) devient alors :

$$\frac{dA_{610}}{d\tau_s} = \frac{\Phi}{k_{tube}} \left(\frac{q_P}{C_{A0}V_r} \right) \frac{\beta_A(1 - k_{tube}A_{610})}{[\beta_A(1 - k_{tube}A_{610}) + (1 - \beta_A)k_{tube}A_{610}]} - k_d A_{610} \quad (\text{VI-8})$$

L'équation (VI-8) a trois inconnues : k_{tube} , k_d et Φ . Nous montrons comment il est possible de les déterminer.

Le facteur $f_{tube} = \frac{\Phi}{k_{tube}} \left(\frac{q_P}{C_{A0}V_r} \right)$ peut être facilement déterminé expérimentalement. En effet, si la conversion n'est pas trop élevée ($X < 0.1$), le terme $\frac{\beta_A(1-X)}{[\beta_A(1-X)+(1-\beta_A)X]}$ est proche de 1 et le terme $(k_d X)$ est négligeable. Ainsi, f_{tube} est directement obtenu par la droite $A_{610} = f(\tau_s)$. La procédure est effectuée pour chaque intensité I_A , ce qui permet d'obtenir f_{tube} pour chaque intensité, noté $(f_{tube})_{I_A}$. Ensuite, la droite $(f_{tube})_{I_A} = f \left(\frac{(q_P)_{I_A}}{C_{A0}V_r} \right)$ est tracée et la pente de la droite permet directement d'obtenir le terme $\frac{\Phi}{k_{tube}} = 0.27$ (cf. Figure VI-12A).

Pour la détermination de la constante k_d , le mélange est irradié avec un temps de séjour de 30 s et une intensité I_A de 500 mA, puis la source lumineuse et le débit sont stoppés. Le signal d'absorbance est mesuré pendant $t = 15$ minutes. Notons qu'en réalité, le débit est réduit au minimum car l'arrêt complet perturbe la mesure. Dans ces conditions, la cinétique s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dA_{610}}{dt} = -k_d A_{610} \quad (\text{VI-9})$$

ou encore :

$$\ln \frac{A_{610}}{(A_{610})_{t=0}} = -k_d t \quad (\text{VI-10})$$

Il suffit alors de tracer la droite $\ln \frac{A_{610}}{(A_{610})_{t=0}} = f(t)$ et la pente (cf. Figure VI-12B) donne directement le coefficient $k_d = 3.31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (ou encore $\tau_R = 1/k_d \approx 50 \text{ min}$). Finalement, $\left(\frac{\Phi}{k_{tube}} \right)$ et k_d ont été déterminés. Il reste donc à dissocier Φ et k_{tube} . Pour cela, il est nécessaire d'ajuster les points prédits par le modèle et les points expérimentaux (minimisation par la méthode des moindres carrés). Le modèle de l'équation (VI-8) est tracé dans la Figure VI-10B. Celui-ci est en très bon accord avec les points expérimentaux, ce qui valide le caractère piston du microphotoréacteur dans les essais menés. Dans ces conditions, $k_{tube} = 0.9124$, ce qui permet de calculer $\Phi = 0.27 * 0.9124 = 0.24$. Notons que Görner (2001) a trouvé un rendement quantique de $\Phi = 0.17$ pour une longueur d'onde $\lambda = 354 \text{ nm}$. Il y a donc un écart d'environ 40% par rapport à **l'unique**

valeur trouvée dans la littérature. Ces valeurs restent tout de même proches et pour nos essais, nous considérerons un rendement quantique de $\Phi = 0.24$.

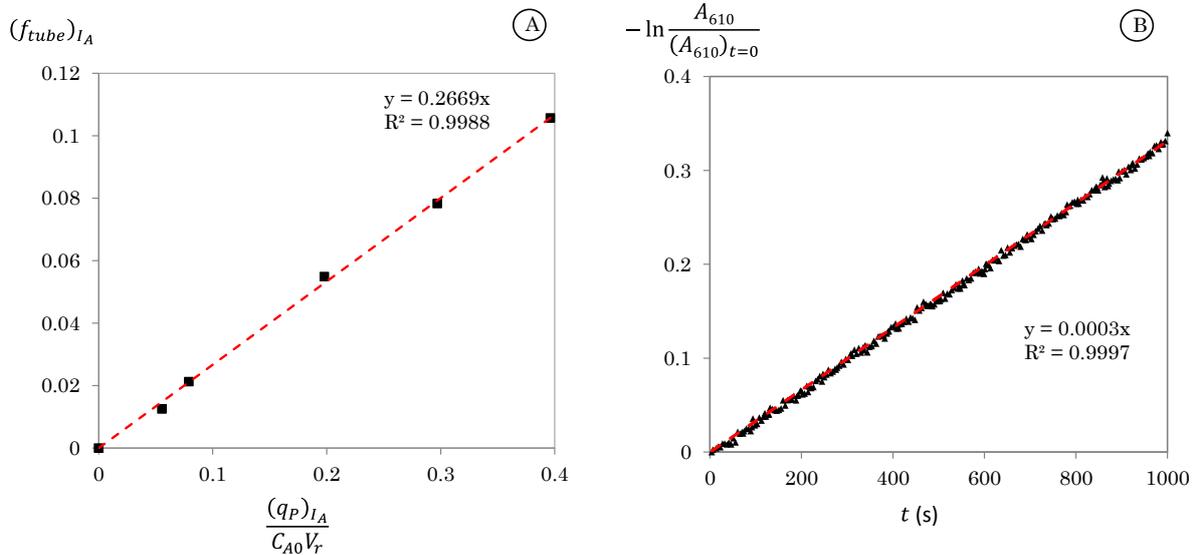


Figure VI-12 : (A) Droite représentant le facteur $(f_{tube})_{IA}$ en fonction du paramètre $\frac{(q_P)_{IA}}{C_{A0}V_r}$, afin de déterminer le rapport $\frac{\Phi}{k_{tube}}$. (B) Droite représentant $\ln \frac{A_{610}}{(A_{610})_{t=0}}$ en fonction du temps t pour déterminer la constante de décoloration

VI.2.1.2.D Conclusion et perspectives pour la suite des essais

Suite à ces essais avec le composé photochromique de type T, il apparaît qu'il est nécessaire d'augmenter la plage de variation du nombre de Damköhler II . Au regard de l'expression du nombre de Damköhler II ($Da_{II} = \Phi \beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}}\right) \left(\frac{W}{D_m}\right)$), il y a trois paramètres sur lesquels il est possible de jouer :

- la densité de flux de photons reçus à la paroi du tube F_0 ;
- l'épaisseur de fluide à éclairer W ;
- la concentration en composé photochromique initiale C_{A0} .

La densité de flux peut difficilement être augmentée. Le panneau pourrait être légèrement approché du réacteur mais cela restreindrait fortement la zone d'homogénéité. Aussi, nous estimons que ce paramètre ne peut plus être augmenté avec les moyens à notre disposition.

L'épaisseur de fluide à éclairer $e = W$ peut être augmentée, en utilisant des tubes de diamètre $d_i = 2$ mm au lieu de $d_i = 508$ μm . Ceci permet d'augmenter le nombre de Da_{II} par un facteur quatre. L'augmentation du diamètre a aussi pour effet d'augmenter l'absorbance du milieu. Pour cette raison, la concentration peut être diminuée aussi par quatre, sans pour autant que l'absorbance soit modifiée.

Finalement, en divisant le diamètre du tube par 4 et en divisant la concentration par 4, le nombre de Damköhler II pourrait être augmenté par un facteur 16. Nous allons, dans la suite, déterminer la concentration et le diamètre du tube nécessaires pour balayer au mieux la zone de Da_{II} dans l'intervalle $I^{obs} = [1; 20]$. En reprenant le même raisonnement que précédemment, compte tenu de l'incertitude sur le coefficient de diffusion, on définit $(Da_{II,Min})^+ = 1$ et $(Da_{II,Max})^- = 20$, ce qui impose les valeurs suivantes : $Da_{II,Min} = 0.5$ et $Da_{II,Max} = 30$.

Pour le choix de W et de C_{A0} , il y a plusieurs contraintes à satisfaire. En effet, il faut tout d'abord que le rapport du temps de la réaction photochimique soit beaucoup plus court que le temps de la réaction thermique de décoloration, (i.e. $\tau_{R,photo} < \tau_{R,decoloration}$). En effet, si la réaction thermique devient non négligeable (ce qui est le cas pour de faibles flux lumineux et donc pour des faibles valeurs de Da_{II}), l'évolution de la conversion est fortement impactée et il est difficile de quantifier l'effet purement hydrodynamique. On montre que si $\frac{\tau_{R,decoloration}}{\tau_{R,photo}} = 50$, la réaction de décoloration peut être négligée. Par ailleurs, il faut que les paramètres W et C_{A0} soient tels que, compte tenu de la densité de flux maximale imposable avec le système microréacteur et source lumineuse, la valeur maximum souhaitée $Da_{II,Max}$ soit atteinte. Enfin, d'après l'étude numérique, il faut que l'absorbance soit suffisamment grande ($A_e^0 > 10$) pour que l'effet de Da_{II} soit marqué.

Ces contraintes se traduisent comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\tau_{R,decoloration}}{\tau_{R,photo}} = \frac{\Phi \beta_A (F_0)_{Min}}{k_d W C_{A0}} = Da_{II,Min} \frac{D_m}{k_d W^2} > 50 \\ C_{A0} = \frac{\Phi \beta_A W (F_0)_{Max}}{D_m Da_{II,Max}} \\ A_e^0 = C_{A0} W \kappa_A \left(\beta_A + \frac{(1 - \beta_A)}{\beta_A} \right) > 10 \end{array} \right. \quad (VI-11)$$

ou encore sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} W < \sqrt{Da_{II,Min} \frac{D_m}{k_d 50}} = 0.17 \text{ mm} \\ W > \sqrt{\frac{D_m Da_{II,Max}}{\Phi \beta_A (F_0)_{Max} \kappa_A (\beta_A + (1 - \beta_A))} \frac{10}{1}} = 0.86 \text{ mm} \end{array} \right. \quad (VI-12)$$

Il est clair qu'il n'est pas possible de satisfaire les deux conditions avec le système photochromique de type T. En effet, la seconde condition de l'équation (VI-12) montre que, compte tenu des paramètres opératoires Φ , β_A , $(F_0)_{Max}$ et κ_A , l'épaisseur doit être au moins supérieure à $W = 0.86$ mm. Or, cela impose une concentration de $C_{A0} =$

$\frac{10}{W\kappa_A\left(\beta_A+\frac{(1-\beta_A)}{\beta_A}\right)} = 2.4 \text{ mol m}^{-3}$ pour que la condition sur l'absorbance soit respectée. Or, à cette concentration, pour $Da_{II,min} = 0.5$, le rapport de temps caractéristiques des réactions est de $\frac{\tau_{R,decoloration}}{\tau_{R,photo}} = 2$.

Aussi, pour la suite, nous avons cherché un nouveau système photochromique stable thermiquement (i.e. sans réaction de décoloration), de façon à pouvoir satisfaire la première condition de l'équation (VI-12).

Notre choix s'est porté sur des réactions photochromiques de type P, qui sont connues pour la stabilité du produit P avec la température. De plus, compte tenu de la seconde condition de l'équation (VI-12), nous avons développé un microphotoréacteur qui possède un diamètre $d_i = 2 \text{ mm}$.

VI.2.2 Le système photochromique de type P

Dans ces essais, le système photochromique P est étudié dans le microphotoréacteur SP4 ($d_i = 2 \text{ mm}$, $L_c = 0.21 \text{ m}$, $V_r = 0.67 \text{ mL}$). Le volume du réacteur est plus important que dans le cas précédent (microphotoréacteur SP3). Pour des raisons d'encombrement (rainures dans la plaque aluminium plus large), la longueur du réacteur est réduite. Le panneau de leds est placé à une hauteur de 30 mm : la densité de flux reçue à la surface du réacteur est de $F_0 = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($I_A = 400 \text{ mA}$). Le coefficient d'absorption de la forme ouverte **1** (forme incolore) du composé photochromique (MTMA) est du même ordre de grandeur que le composé photochromique précédent, soit $\kappa_{365} = 1214 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ (cf. Figure III-17). Cependant, commercialement, il est difficile d'obtenir de grosses quantités de produits. Aussi, nous nous sommes limités à des concentrations de $C_{A0} = 30 \text{ mg L}^{-1}$. Dans ces conditions, l'absorbance du milieu est relativement faible $A_e^0 = 0.22$ (valeur donnée sans tenir compte de l'absorbance du produit P , c'est-à-dire $\beta_A = 1$). C'est pour cette raison qu'un composé tiers a été ajouté au mélange pour augmenter l'absorbance du milieu : le Tinosorb (composé C). Ce composé est facilement disponible et possède un coefficient d'absorption important, $\kappa_{365} = 9193 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Ce composé agit comme un filtre : il permet donc d'une part d'augmenter l'absorbance du milieu, et d'autre part de modifier le coefficient β_A .

La définition du coefficient β_A est réajustée par rapport à la définition du Tableau II-2 pour tenir compte du composé C . Celle-ci s'écrit :

$$\beta_A = \frac{A_{e,A}^0}{A_e^0} = \frac{A_{e,A}^0}{A_{e,A}^0 + A_{e,P}^0 + A_{e,C}^0} \approx \frac{A_{e,A}^0}{A_{e,C}^0} = \frac{C_{A0}\kappa_A}{C_{C0}\kappa_C} \quad \text{(VI-13)}$$

avec l'indice A et P faisant référence, respectivement, à la forme ouverte **1** (forme incolore) et à la forme fermée **2** (forme colorée).

L'absorbance est majoritairement due au composé C (Tinosorb), de sorte que $A_{e,C}^0 \gg (A_{e,A}^0 + A_{e,P}^0)$. Notons que $A_{e,P}^0$ n'est *a priori* pas connu mais sous l'hypothèse que celui-ci reste du même ordre de grandeur que $A_{e,A}^0$, il peut être considéré que $A_{e,P}^0$ est négligeable devant $A_{e,C}^0$.

Remarque : Bien que la définition du paramètre β_A est différente ici, les définitions des nombres de Damköhler sont, quant à elles, toujours identiques, car le composé C est inerte et les bilans sur l'espèce A et P restent identiques.

Dans ce travail, nous étudions les mélanges donnés dans le

Tableau VI-2. Le suivi cinétique est effectué en suivant la coloration du composé P (forme fermée **2**). Cependant, la concentration du réactif A (et donc celle de P) étant faible, le signal d'absorbance est, lui aussi, faible et pour cette raison, il n'est pas possible d'obtenir un signal correct par le système de réglette (i.e. signal mesuré à travers le tube). Le suivi de l'absorbance est donc réalisé à l'aide d'une cellule en Z de chemin optique $l = 1$ cm, placée à la sortie du réacteur. L'absorbance est ensuite lue au maximum de la valeur observée sur tout le spectre, soit $\lambda = 540$ nm.

Tableau VI-2 : Paramètres opératoires des solutions étudiées dans le cas des études avec le composé photochromique P

Paramètres	Solutions					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
C_{A0} (mg L ⁻¹)	30	30	30	30	30	30
C_{C0} (mg L ⁻¹)	0.25	0.5	1	2	3	4
$A_{e,A}^0$	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
$A_{e,C}^0$	7.3	14.6	29.3	58.6	87.9	117
β_A	0.028	0.014	0.0071	0.0036	0.0024	0.0018

Dans la suite de cette étude, le système photochimique est étudié dans un premier temps dans un microphotoréacteur dont le comportement est piston afin de déterminer le rendement quantique Φ du système et la constante k_{tube} , comme cela a été fait avec le composé photochromique T. Ces paramètres permettront alors de calculer les différents nombres adimensionnels X , Da_I et Da_{II} . Pour s'assurer du caractère piston, les débits utilisés seront tels que la condition sur le nombre de Fourier soit respectée. Nous y reviendrons dans la suite.

Puis dans un second temps, le système photochimique est étudié dans le cas d'une déviation de la marche idéal sur microphotoréacteur. Dans cette partie, l'effet du nombre de Damköhler II sur la conversion en sortie du microphotoréacteur sera étudié.

VI.2.2.1 Etude en comportement piston (détermination des constantes)

Pour ce système photochimique, l'équation bilan est un peu différente de l'équation #V-2 établie pour le cas $A \xrightarrow{h\nu} P$ (avec A et P , deux espèces absorbantes). En effet, l'absorbance de référence est majoritairement due au composé C (Tinosorb), de sorte que $A_e^0 \approx A_{e,C}^0$ (cf.

Tableau VI-2). De plus, l'absorbance du composé C est fixe dans le milieu, car celui-ci ne réagit pas. En effet, une fois excité après l'absorption d'un photon, celui-ci se désactive immédiatement vers l'état fondamental. Le schéma réactionnel global peut donc s'écrire comme suit :



L'absorbance instantanée est donnée par $A_e = A_{e,A} + A_{e,C} + A_{e,P} \approx A_{e,C}^0$. Pour cette raison, on peut considérer que l'absorbance du milieu est fixe tout au long de l'essai. Le bilan local (cf. équation (II-51)) s'écrit dans le cas d'un réacteur piston ($Da_{II} \rightarrow 0$) et pour le schéma réactionnel de l'équation (VI-14) :

$$\frac{6[(y^*) - (y^*)^2]}{A_e^0 \beta_A Da_I} \frac{dC_A^*}{dx^*} = -\Lambda C_A^* (e^{-A_e^0 \Lambda y^*} + \nu e^{-A_e^0 \Lambda (1-y^*)}) \quad \text{(VI-15)}$$

En moyennant le long de la direction transverse ($0 \leq y^* \leq 1$) l'équation (VI-15), et en introduisant la conversion (équation II-6), il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dx^*} = Da_I f = \Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}} \frac{q_p}{V_r} \tau_s f \\ f = (1 - X)(1 - \exp(-A_e^0)) \end{array} \right. \quad \text{(VI-16)}$$

ou encore sous la forme suivante :

$$\frac{dX}{d\tau_s} = \Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}} \frac{q_p}{V_r} (1 - X)(1 - \exp(-A_e^0)) \quad \text{(VI-17)}$$

Dans les essais réalisés, le milieu est complètement absorbant et le terme exponentiel dans l'équation (VI-17) peut être négligé. La relation obtenue est similaire à une réaction thermique du premier ordre (avec $k_{th} = \beta_A \frac{\Phi q_p}{C_{A0} V_r}$) :

$$\frac{dX}{d\tau_s} = \Phi \frac{\beta_A q_p}{C_{A0} V_r} (1 - X) \quad (\text{VI-18})$$

Puis, en introduisant $X = k_{tube} A_{540}$, il vient :

$$\frac{dA_{540}}{d\tau_s} = \frac{\Phi}{k_{tube}} \frac{\beta_A q_p}{C_{A0} V_r} (1 - k_{tube} A_{540}) \quad (\text{VI-19})$$

Pour des faibles conversions, on a directement la relation suivante :

$$\ln(1 - k_{tube} A_{540}) = -\Phi \frac{\beta_A q_p}{C_{A0} V_r} \tau_s = -\Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}} Dose = -Da_I \quad (\text{VI-20})$$

soit après intégration :

$$X = k_{tube} A_{540} = \left(1 - e^{-\Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}} Dose}\right) = (1 - e^{-Da_I}) \quad (\text{VI-21})$$

Pour réaliser un suivi cinétique, les temps de séjour sont fixés, de sorte que la condition $\frac{\tau_d}{\tau_s} = (1/Fo) < 2$ soit respectée pour tous les essais afin que l'écoulement dans le réacteur soit considéré comme piston. Puis, de façon à augmenter la dose reçue dans le microphotoréacteur, l'intensité lumineuse est augmentée (i.e. l'intensité électrique I_A , de 5 mA à 15 mA), ce qui permet de réaliser un suivi cinétique. Pour les solutions #3-6, les points expérimentaux $A_{540} = f(Dose)$ sont modélisés par l'équation (VI-21) et les paramètres k_{tube} et $\Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}}$ sont ajustés pour minimiser l'erreur entre les points expérimentaux et les points modélisés (méthode des moindres carrés). Notons que nous raisonnons par rapport à la *Dose* et non le Da_I car celui-ci ne peut être déterminé tant que Φ n'est pas connu.

Les différents paramètres déterminés sont donnés dans le Tableau VI-3. Les valeurs du paramètre k_{tube} varient légèrement d'un essai à l'autre mais, compte tenu de l'incertitude sur l'absorbance, les valeurs trouvées sont assez proches, ce qui est satisfaisant.

Tableau VI-3 : Paramètres du modèle pour les différentes solutions

Concentration Tinosorb C_{C0} (g L ⁻¹)	k_{tube}	$\Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}}$ (10 ⁻² mol m ⁻³)
4	5.82	2.6
3	6.01	3.1
2	5.62	4.4
1	5.99	7.0

La Figure VI-13A présente l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose $X = f(Dose)$, à la fois pour les points expérimentaux et le modèle. La conversion est déterminée par $X = k_{tube}A_{540}$.

Sur la Figure VI-13B le coefficient $\Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}}$ est tracé en fonction de la concentration $\frac{\beta_A}{C_{A0}}$, ce qui permet d'obtenir une droite dont la pente correspond au rendement quantique. Pour ce travail, la pente donne $\Phi \approx 0.93$. Cette valeur sera utilisée pour le calcul des nombres sans dimension.

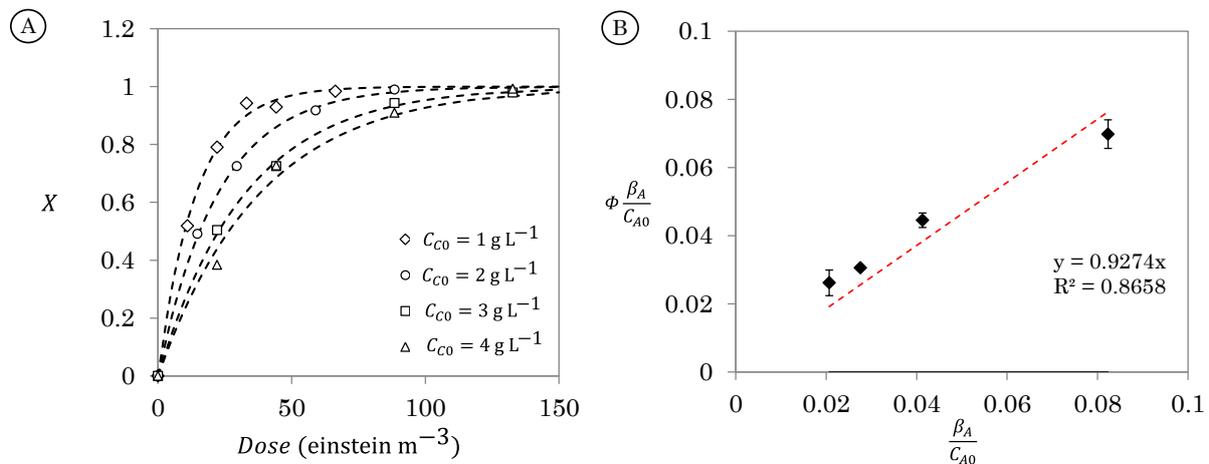


Figure VI-13 : (A) Evolution de la conversion en fonction de la Dose pour différentes concentrations en composé C (Tinosorb). (B) Droite représentant $\Phi \frac{\beta_A}{C_{A0}}$ en fonction de $\frac{\beta_A}{C_{A0}}$

Finalement, grâce aux paramètres précédemment déterminés, il est possible de tracer la conversion X en fonction du nombre de Damköhler I (cf. Figure VI-14). Les points expérimentaux s'alignent relativement bien lorsqu'ils sont tracés en fonction du nombre de Da_i quelle que soit la concentration du composé C (Tinosorb S). De plus, le modèle de l'équation (VI-21) est aussi représenté sur la Figure VI-14. Celui-ci permet de décrire avec une bonne précision la conversion dans le microphotoréacteur. Enfin, d'après la Figure VI-14, la conversion atteint 95% pour un nombre de Damköhler I d'environ

$Da_I = 3$ ce qui correspond aux valeurs observées pour le cas d'une réaction $A \xrightarrow{h\nu} B$ bien que le schéma réactionnel soit différent ici.

Pour tous ces essais, nous avons considéré que le microphotoréacteur travaillait dans la zone D car la condition $(1/F_0) < 2$ était respectée. Cependant, il faut souligner qu'avec la procédure choisie (i.e. l'augmentation de l'intensité I_A pour augmenter la *Dose*), le nombre de Damköhler II varie également. Aussi, pour les solutions #3 et #4, compte tenu du rendement quantique déterminé, le nombre de Damköhler II est respectivement de 5.06 et 6.72 pour les plus fortes intensités, ce qui correspond à un fonctionnement non idéal. Cependant, d'après les résultats obtenus (i.e. correspondance entre le modèle piston et les points expérimentaux), il semblerait que la conversion ne soit pas trop impactée. En outre, l'erreur sur l'absorbance (et donc sur la conversion) est plus élevée avec le photochromique P car le signal est relativement faible (environ de l'ordre de 0.1) Cette erreur étant du même ordre de grandeur que les écarts de conversion observés, cela conforte l'idée selon laquelle les Da_{II} mises en œuvres (5-7) n'ont pas d'effet discernable sur X .

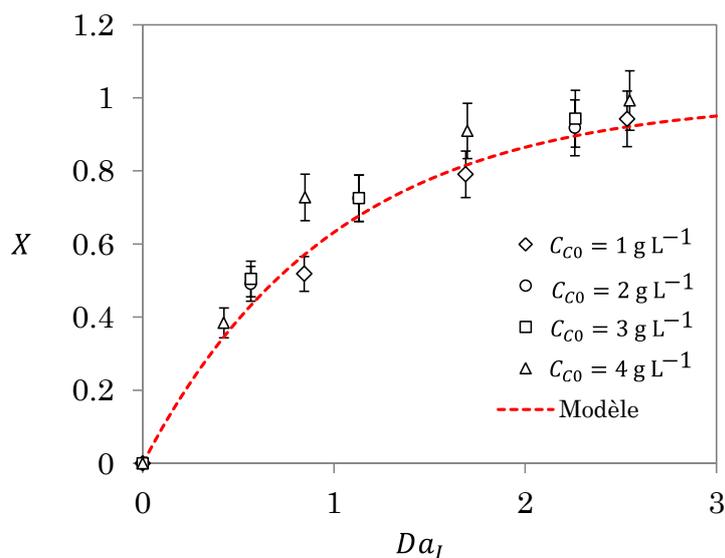


Figure VI-14 : Conversion en fonction du Da_I pour différentes concentrations

VI.2.2.2 Etude de l'impact du nombre de Damköhler II

Dans cette section, l'impact du nombre de Damköhler II est étudié pour chaque solution. Pour cela, on fixe un nombre de Damköhler I et on fait varier le nombre de Damköhler II en modifiant l'intensité I_A . A cet effet, pour chaque essai, le nombre de Damköhler I est maintenu constant en ajustant le temps de séjour, de façon à garder la dose constante.

La Figure VI-15A montre l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la solution 6 ($C_{C0} = 4 \text{ g L}^{-1}$) pour différentes valeurs d'intensité I_A . Dans ces essais, l'intensité I_A varie de 5 mA à 320 mA et le temps de séjour varie par conséquent de 1.05 min à 67 min afin de maintenir une dose constante ($Dose = 44.25 \text{ einstein m}^{-3}$ dans cet essai). La Figure VI-15B présente à titre illustratif le signal d'absorbance à $\lambda = 540 \text{ nm}$ en fonction de l'intensité I_A . Pour de faibles I_A , l'absorbance est maximum ($A_{540,Max} = 0.134$) et elle diminue avec l'augmentation de l'intensité I_A pour tendre vers une valeur limite ($A_{540,Min} = 0.089$). Entre le maximum et le minimum de l'absorbance, il y a un écart de plus de $\frac{A_{540,Max} - A_{540,Min}}{A_{540,Min}} = 50 \%$. Le système photochromique P semble donc adapté pour l'étude de l'effet du Damköhler II dans le sens où celui-ci permet d'observer un effet du nombre de Damköhler II sur la conversion en sortie du réacteur.

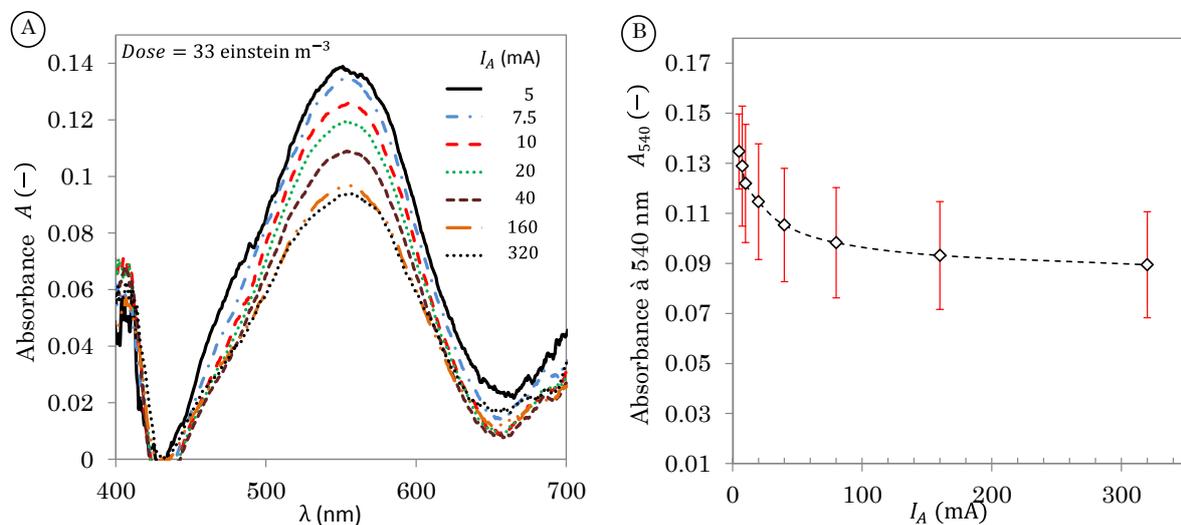


Figure VI-15 : (A) Courbes du signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes intensités I_A . (B) Suivi du signal d'absorbance en sortie du réacteur à $\lambda = 540 \text{ nm}$ en fonction de l'intensité I_A ($Dose = 44.25 \text{ einstein m}^{-3}$)

Pour étudier l'effet du Da_{II} sur la conversion, un seul Da_I est considéré pour chaque solution. La gamme des paramètres dimensionnels et adimensionnels pour chaque solution est donnée dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Gamme des paramètres dimensionnels et adimensionnels étudiée pour chaque solution

Paramètres	Solutions					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
β_A	0.028	0.014	0.0071	0.0036	0.0024	0.0018
A_e^0	7.3	14.6	29.3	58.6	87.9	1117
τ_s (min)	[6.7 ; 0.2]	[14.6 ; 0.46]	[33.5 ; 2.1]	[45 ; 1.4]	[45 ; 2.1]	[67 ; 1]
I_A (mA)	[5 ; 160]	[5 ; 160]	[5 ; 80]	[5 ; 160]	[7.5 ; 160]	[5 ; 320]
<i>Dose</i> (einstein s ⁻¹)	4.4	9.7	22.1	29.5	44.2	44.2
Da_I	1.33	1.45	1.69	1.13	1.13	0.85
Da_{II}	[13.2 ; 421]	[6.67 ; 214]	[3.36 ; 54]	[1.69 ; 54]	[1.69 ; 36]	[0.85 ; 54]

La Figure VI-16 présente l'évolution de l'absorbance A_{540} normée par la valeur maximale $A_{540,Max}$ rencontrée pour chaque essai. En effet, tous les essais n'étant pas réalisés au même Da_I , il est plus approprié de présenter les résultats sous cette forme (et non en termes de conversion) afin de les comparer. Notons que la valeur maximale est, en général, située aux faibles valeurs de Da_{II} .

Pour toutes les solutions, l'absorbance (et donc la conversion) est affectée par le nombre de Damköhler II . Pour la solution #6, dans la gamme de Da_{II} étudiée, il y a une diminution de l'absorbance de plus de 30 % entre la plus faible valeur de Da_{II} et la plus forte valeur de Da_{II} .

Pour les solutions #1-4, il n'a pas été possible de réduire le nombre de Damköhler II car le système de contrôle du panneau lumineux ne permet pas d'alimenter les leds avec une intensité inférieure à $I_A = 5$ mA. Ainsi, par exemple, pour la solution #1, la plus faible valeur de Da_{II} accessible correspond à 13.2 et le microphotoreacteur n'est donc pas dans la zone idéale (cf. Figure II-8). L'absorbance est donc, potentiellement, déjà affectée à cette valeur de Da_{II} . En considérant que le signal d'absorbance $A_{540,normée}$ n'est pas significativement impacté jusqu'à $Da_{II} = 13.2$ pour la solution #1 (ceci est raisonnable car l'absorbance n'est pas trop élevée, $A_e^0 = 7.3$), alors, la Figure VI-16 montre que $A_{540,normée}$ ne diminue pas significativement avec l'augmentation du nombre de Da_{II} (environ 5%).

De façon générale, il apparait que plus l'absorbance diminue, moins l'effet du Da_{II} est significatif, ce qui corrobore les observations numériques. Ceci est néanmoins à nuancer car le paramètre β_A augmente avec la diminution de l'absorbance A_e^0 (cf. Tableau VI-4), ce qui contribue, d'après les observations numériques, à diminuer l'effet du Da_{II} .

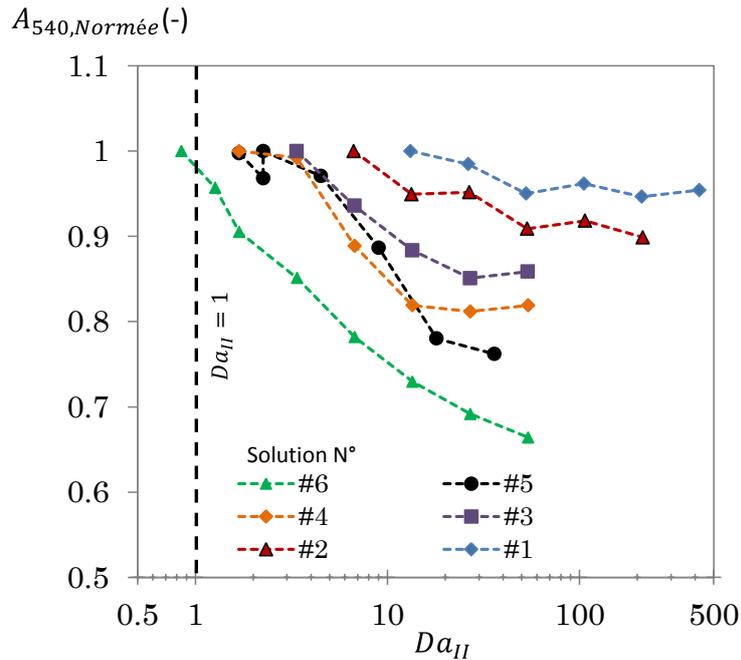


Figure VI-16 : Evolution de l'absorbance $A_{540, Normée}$ en fonction du Da_{II} pour les différentes solutions (cf. Tableau VI-4)

VI.2.2.3 Conclusion sur le système P et perspectives

Le système photochimique constitué du composé photochromique P et du Tinosorb S a permis de mettre en évidence l'impact de l'hydrodynamique sur la conversion en sortie du réacteur. En effet, le signal A_{540} (proportionnel à la conversion) en sortie du microphotoréacteur est significativement diminué avec l'augmentation du nombre de Da_{II} , jusqu'à plus de 30% pour la solution #6 ($A_e^0 = 117$, $\beta_A = 0.0118$). Par ailleurs, le rôle important de l'absorbance a été confirmé. En effet, pour des milieux faiblement absorbants, le signal A_{540} est moins influencé par l'augmentation du Da_{II} .

Bien que ces premiers résultats soient encourageants et qu'ils démontrent l'effet du nombre de Damköhler II sur la conversion en sortie du réacteur, ils ne permettent pas de valider, totalement, les résultats numériques observés :

- d'une part car le système photochimique diffère légèrement de celui étudié dans la partie numérique. En effet, un composé supplémentaire (inerte) est ajouté ici, ce qui modifie la définition du β_A et le mécanisme de formation de la couche écran (liée non plus à la formation du composé P mais à la présence de C ici) ;
- d'autre part car les conditions opératoires investiguées sont éloignées de celles étudiées dans la partie numérique. En effet, les paramètres β_A étudiés sont très faibles comparés à ceux investigués numériquement.

Néanmoins, ce système photochimique reste intéressant et prometteur pour la validation complète des résultats numériques dans une large gamme de conditions opératoires : β_A et A_e^0 . Pour ce faire, il sera nécessaire de réaliser quelques améliorations, à la fois sur le système photochimique et sur le microphotoréacteur :

- la mise au point d'un protocole opératoire pour synthétiser en quantité suffisante le composé photochromique. En effet, en raison de la difficulté pour se procurer le composé photochromique, les quantités du produit A utilisées sont faibles et il est nécessaire d'ajouter une grande quantité de composé Tinosorb S pour obtenir une absorbance importante dans le milieu A_e^0 . Pour cette raison, les paramètres β_A investigués sont petits et il n'est pas possible d'augmenter β_A sans diminuer l'absorbance du milieu ; ainsi, pour une absorbance donnée, l'augmentation de la concentration du composé A permettrait de réduire la concentration du composé C , ce qui aurait pour conséquence d'augmenter le paramètre β_A . En outre, l'augmentation de la concentration du composé A permettrait d'une part d'augmenter le signal d'absorbance pour la mesure de la conversion et d'autre part d'abaisser la limite basse du nombre de Damköhler II ;
- la modification de la source lumineuse de façon à obtenir des intensités I_A inférieures à 5 mA ; cela permettrait de diminuer la limite basse du nombre de Damköhler II ;
- l'augmentation du trajet de la cellule optique pour afin d'améliorer le signal d'absorbance et réduire ainsi le bruit de la mesure.

VI.3 CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'effet du nombre de Damköhler II sur la conversion en sortie du microphotoréacteur tout d'abord numériquement puis expérimentalement.

De façon générale, l'étude numérique a permis de montrer que la conversion X et l'efficacité photonique η^X diminuent avec l'augmentation de Da_{II} , c'est-à-dire lorsque le microphotoréacteur n'est pas dans des conditions de fonctionnement idéal. Il est donc important, pour une conduite optimale de la réaction photochimique, de travailler avec des nombres de Damköhler II inférieurs à 1. Néanmoins, certains cas particuliers peuvent déroger à cette règle :

- **si le milieu est faiblement absorbant ($A_e^0 < 5$) ;**
- **s'il n'y a qu'une seule espèce absorbante ($\beta_A = 1$).**

Nous avons voulu ensuite valider le modèle numérique expérimentalement. Cependant, il a été difficile de mettre en place un système expérimental permettant de vérifier le modèle de façon complète. Compte tenu des limites techniques des premiers microphotoréacteurs de type « spirale » SP1 et SP4 ($d_i = 508 \mu\text{m}$), le choix du système photochimique initial (composé photochromique T) s'est avéré être peu adapté pour étudier l'effet du Da_{II} sur une large gamme de conditions opératoires. En effet, il a été montré que la vitesse de réaction de décoloration était trop importante par rapport à la vitesse de la réaction photochimique. Néanmoins, ce composé photochromique a permis de montrer que les outils de modélisation développés, couplés à des expériences ad hoc, pouvaient permettre de déterminer des paramètres cinétiques de la réaction photochimique (Φ, k_d). En tant que tels, les microphotoréacteurs sont donc des outils efficaces pour l'acquisition de données cinétiques. Ceci est d'autant plus vrai que, compte tenu des conditions opératoires rencontrées dans ces systèmes, les microphotoréacteurs ont un comportement idéal, permettant de s'affranchir des effets du réacteur sur la détermination des paramètres cinétiques.

Pour pouvoir étudier l'effet de Da_{II} dans une large gamme, un deuxième système photochimique (constitué d'un photochromique de type P et d'un réactif absorbant inerte) a été mis en place dans un réacteur de diamètre plus important ($d_i = 2 \text{ mm}$). Ce deuxième système photochimique souffre de quelques inconvénients, comme, par exemple, la difficulté de disposer du composé photochromique en grande quantité. Ceci nous a amené à n'utiliser que très peu de quantité initiale de composé A, et en conséquence, à étudier des β_A très faibles et nombres de Damköhler II trop grands. Par ailleurs, ce système photochimique a nécessité des adaptations du schéma classique $A \xrightarrow{h\nu} P$ étudié.

Les essais menés ont alors permis de montrer que, dans certaines gammes, le nombre de Damköhler II avait effectivement une influence sur la conversion en sortie du microphotoréacteur, validant donc les observations établies à l'aide de l'outil numérique.

Chapitre VII : ELEMENTS DE METHODOLOGIE POUR LA CONDUITE DE REACTIONS PHOTOCIMIQUES EN REACTEURS INTENSIFIES CONTINUS

Ce chapitre a pour objectif de présenter des éléments de méthodologie pour la conduite de réactions photochimiques en microréacteurs et plus généralement en réacteurs intensifiés continus.

Dans un premier temps, une méthodologie est décrite pour déterminer les conditions opératoires à imposer afin que le microphotoréacteur fonctionne en marche idéale, c'est-à-dire sans limitation par le mélange transverse. Il a été choisi de présenter cette méthodologie sous forme d'abaques : ils offrent en effet l'avantage de trouver facilement (par simple lecture graphique) quelles sont les conditions opératoires à mettre en œuvre, en particulier le flux de photons maximal et le temps de séjour minimal. Sur la base de ces abaques, le caractère intensifié de la technologie microphotoréacteur est ensuite discuté sur deux cas d'étude.

Dans un second temps, une stratégie plus générale, basée sur des critères de productivité et de rendement énergétique global, est présentée dans le but de comparer divers microphotoréacteurs, de dimensionner un microphotoréacteur ou un photoréacteur continu intensifié

VII.1 DETERMINATIONS DES CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMALES

Le chapitre précédent a montré que le nombre de Damköhler Da_{II} influence significativement le comportement du réacteur. Pour $Da_{II} < 1$, le profil de concentration est homogène le long de la direction transverse, quelle que soit la position axiale dans le réacteur : on parle alors de comportement idéal du réacteur. Dans ce cas, un modèle piston peut être utilisé, qui offre l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre qu'un modèle en 2D. En outre, le comportement idéal du réacteur est préférable afin d'optimiser la conduite de la réaction en terme de conversion et de sélectivité. Pour cette raison, l'objectif de cette partie est de montrer comment il est possible de modifier les paramètres opératoires, de façon à ce que le microphotoréacteur fonctionne en marche idéale : $Da_{II} < 1$.

VII.1.1 Taille critique du réacteur critique et temps de séjour (abaque)

VII.1.1.1 Construction de l'abaque

Pour la construction de l'abaque, la philosophie adoptée s'est inspirée des travaux de Nagy et al. (2012).

Pour rappel, le nombre de Damköhler II se définit comme :

$$Da_{II} = \frac{\tau_d}{\tau_R} = \Phi(1 + \nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{C_{A0}}\right) \left(\frac{W}{D_m}\right) \quad (\text{VII-1})$$

Contrairement aux réactions thermiques, il est facile de modifier le nombre de Damköhler II en modulant le temps caractéristique de la réaction photochimique via la densité de flux de photons reçue F_0 sur la surface du réacteur. Aussi, il est possible de trouver la densité de flux de photons critique telle que $Da_{II} = 1$, connaissant par ailleurs l'épaisseur du réacteur, W , et les paramètres du système réactionnel, C_{A0} , β_A et Φ . La connaissance du coefficient de diffusion moléculaire D_m n'est, en général, pas triviale : dans cette étude, on considérera, en première approximation, la valeur de $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Dans le cas d'un réacteur idéal (piston), nous avons vu que, pour une réaction $A \xrightarrow{h\nu} P$, la conversion dans le réacteur était décrite (cf. équation V-2) par :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dx^*} = Da_I f \\ f = \frac{(1-X)}{[\beta_A(1-X) + (1-\beta_A)X]} (1 - \exp(-A_e^0 \Lambda [\beta_A(1-X) + (1-\beta_A)X])) \end{cases} \quad (\text{VII-2})$$

En posant $d\tau_s = \tau_s dx^*$ et d'après la définition du nombre de Damköhler I (cf. équation II-57), il vient :

$$(1 + \nu)\beta_A \frac{\Phi}{C_{A0}} \frac{F_0}{W} d\tau_s = \frac{dX}{f} \quad (\text{VII-3})$$

L'intégration de (VII-3) conduit à :

$$\frac{Da_I}{\beta_A} = k \tau_s^X = \chi^X \quad (\text{VII-4})$$

avec :

$$\begin{cases} k = (1 + \nu) \frac{\Phi}{C_{A0}} \frac{F_0}{W} = \frac{\chi^X}{\tau_s^X} \\ \chi^X = \frac{1}{\beta_A} \int_0^X \frac{1}{f} dX' \end{cases} \quad \text{(VII-5)}$$

où τ_s^X est le temps de séjour nécessaire pour atteindre la conversion X . Remarquons que k a l'unité d'une constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1.

En introduisant k dans la définition du nombre de Damköhler II , il vient :

$$Da_{II} = \Phi(1 + \nu)\beta_A \left(\frac{F_0}{WC_{A0}} \right) \left(\frac{W^2}{D_m} \right) = k\beta_A \left(\frac{W^2}{D_m} \right) \quad \text{(VII-6)}$$

Il est intéressant de calculer la valeur du coefficient k , noté k_{lim} , telle que $Da_{II} = 1$, valeur en deçà de laquelle le comportement du microphotoréacteur peut être considéré comme piston.

L'expression de k_{lim} s'écrit :

$$k_{lim} = \frac{D_m}{\beta_A} \frac{1}{W^2} \quad \text{(VII-7)}$$

Sur la Figure VII-1, on représente la dimension caractéristique du réacteur W (qui correspond à l'épaisseur du milieu réactionnel à éclairer) en fonction du coefficient k_{lim} avec $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($D_m = 6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$) pour différentes valeurs de β_A représentées par des iso-droites. Pour cela, pour une valeur donnée de β_A ($0.1 \leq \beta_A \leq 1$) et de k_{lim} ($10^{-3} \leq k_{lim} \leq 1 \text{ min}^{-1}$), la dimension caractéristique du réacteur W est calculée d'après l'équation (VII-7) selon :

$$W = \sqrt{\frac{D_m}{k_{lim} \beta_A}} \quad \text{(VII-8)}$$

Sur la Figure VII-1, nous avons volontairement choisi, au regard des dimensions rencontrées en microphotoréacteur, d'exprimer W en mm, k_{lim} en min^{-1} et D_m en $\text{m}^2 \text{ min}^{-1}$.

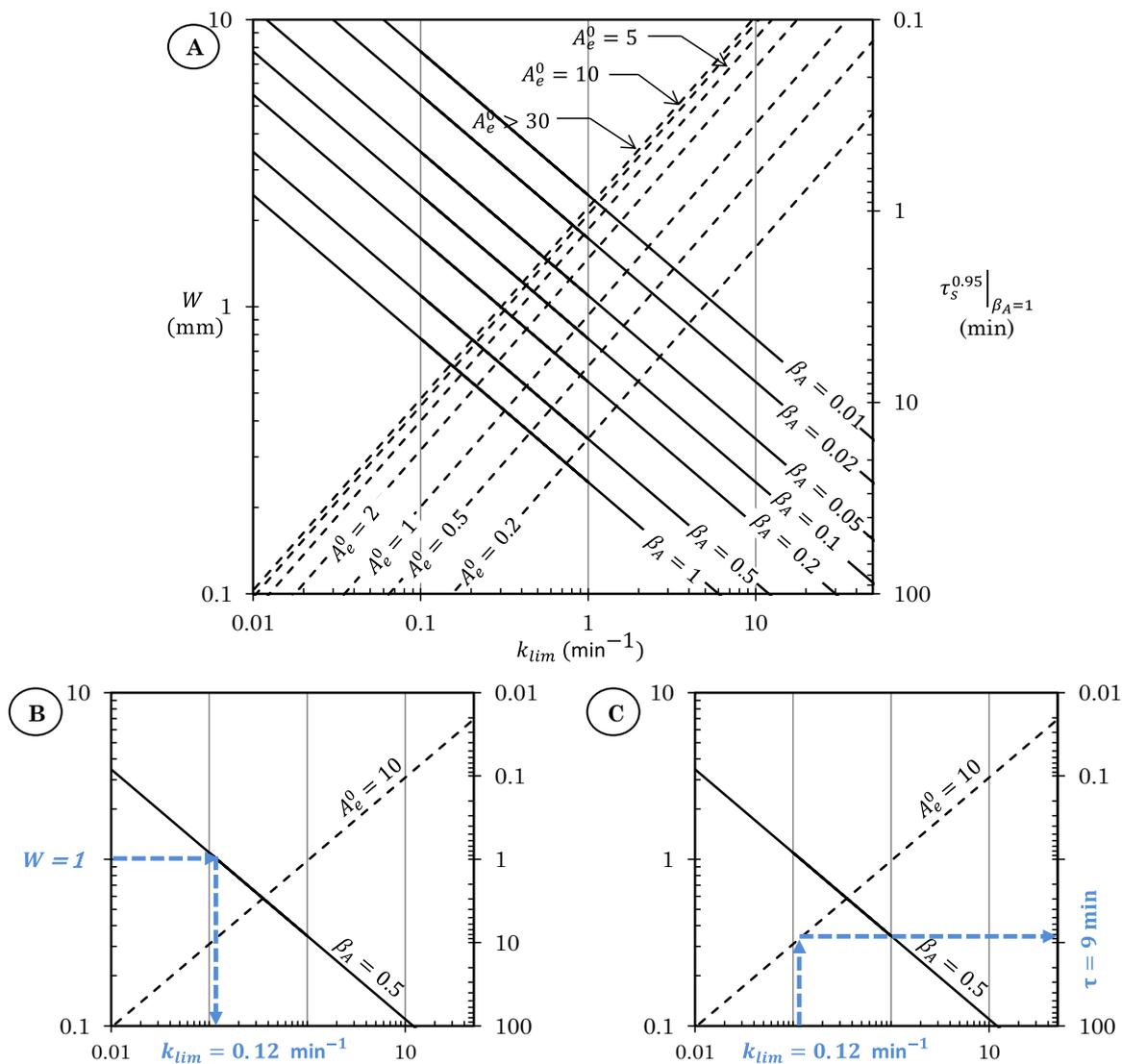


Figure VII-1 : Abaque représentant l'épaisseur du réacteur W et le temps de séjour pour atteindre $X = 0.95$ dans le cas où $\beta_A = 1$, en fonction du coefficient k_{lim}

Il est alors possible de calculer le temps de séjour correspondant pour atteindre une conversion de $X = 0.95$. Notons que le choix de $X = 0.95$ est arbitraire et que tout autre choix aurait été possible. Pour cela, la variable $\chi^{0.95}$, définie dans l'équation (VII-5) est calculée par intégration numérique de $\chi^{0.95} = \frac{1}{\beta_A} \int_0^{0.95} \frac{1}{f} dX'$, puis le temps de séjour est déduit du rapport entre $\chi^{0.95}$ et le coefficient k_{lim} (cf. équation (VII-4)). Remarquons que $\chi^{0.95}$ est une fonction de β_A et A_e^0 .

Dans la suite est introduite la fonction $H^{0.95}$, définie pour une conversion donnée (ici $X = 0.95$), selon :

$$H^{0.95}(\beta_A, A_e^0) = \frac{\chi^{0.95}|_{\beta_A < 1}}{\chi^{0.95}|_{\beta_A = 1}} \quad (\text{VII-9})$$

L'intérêt de cette fonction $H^{0.95}$ est de pouvoir exprimer le temps de séjour $(\tau_s^{0.95})_{\beta_A < 1}$, nécessaire pour atteindre une conversion de 95%, pour n'importe quelle valeur de β_A en fonction du temps de séjour $(\tau_s^{0.95})_{\beta_A = 1}$ lorsque seul le composé A absorbe les photons ($\beta_A = 1$). En effet, pour un coefficient k_{lim} fixé, on a la relation suivante :

$$\tau_s^{0.95}|_{\beta_A < 1} = H^{0.95}(\beta_A, A_e^0) * (\tau_s^{0.95})_{\beta_A = 1} \quad \text{(VII-10)}$$

Dans la Figure VII-2, la valeur de $H^{0.95}$ est représentée en fonction de β_A et A_e^0 . Plus la valeur de β_A est faible et plus la valeur de la fonction $H^{0.95}$ est grande, ce qui signifie que le temps de séjour nécessaire pour atteindre $X = 0.95$ est plus important pour les faibles β_A . Cette tendance est tout à fait logique dans la mesure où l'absorption des photons par le produit P ralentit la cinétique de la photoréaction. Par ailleurs, pour β_A donné, lorsque $A_e^0 > 10$, la fonction H évolue peu avec l'absorbance.

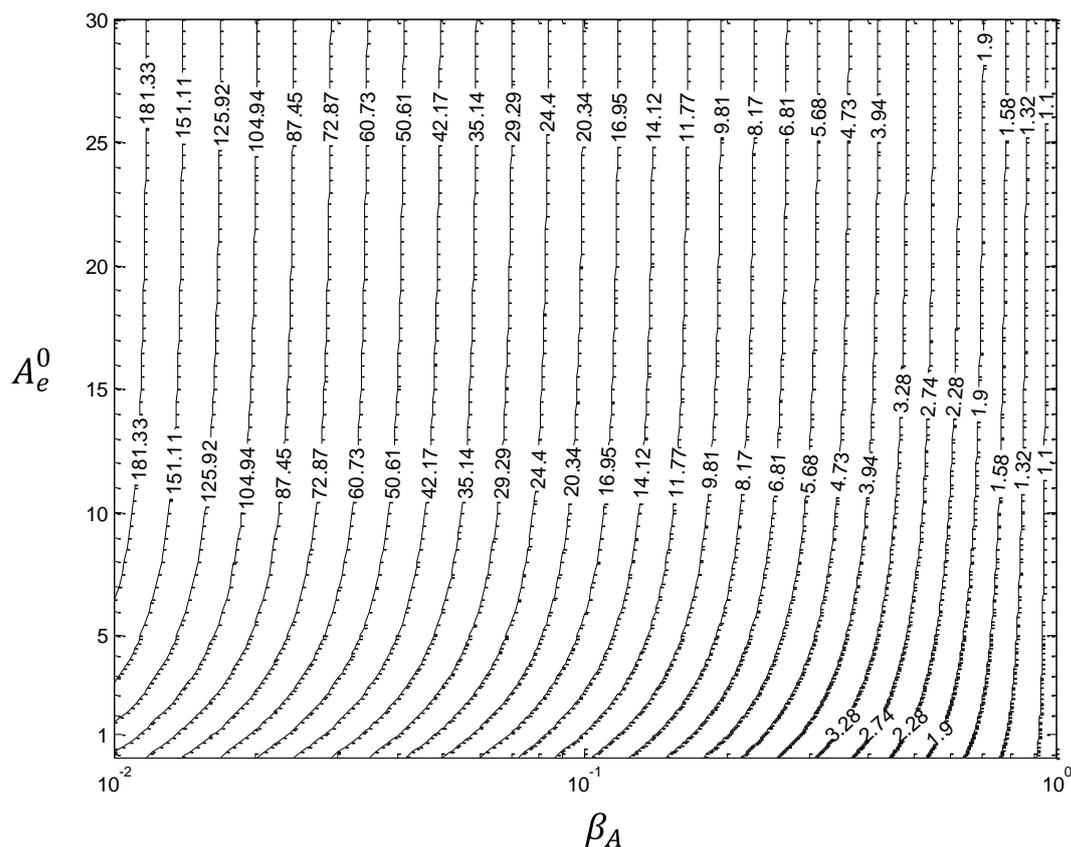


Figure VII-2 : Iso-courbes représentant la fonction $H^{0.95}$ en fonction de β_A et de A_e^0

Sur la Figure VII-1, un second axe des ordonnées est introduit, afin de représenter l'évolution du temps de séjour nécessaire pour atteindre une conversion de 95% dans le cas où $\beta_A = 1$ (i.e. le cas où seule une espèce absorbe) en fonction de k_{lim} , et cela pour différentes absorbances $A_e^0 (0.1 \leq A_e^0 \leq 30)$. Comme indiqué dans les chapitres précédents,

la dose n'évolue plus avec l'absorbance pour des milieux très absorbants : ceci explique pourquoi les iso-droites d'absorbances se resserrent et que, pour un k_{lim} donné, le temps de séjour ne dépend plus de l'absorbance. Aussi, pour des milieux dont l'absorbance est supérieure à $A_e^0 > 30$, le temps de séjour $(\tau^{0.95})_{\beta_A=1}$ peut être directement lu sur la droite correspondant à $A_e^0 = 30$. En revanche, le temps de séjour évolue significativement pour les faibles absorbances ; en effet le milieu étant transparent, il est nécessaire d'augmenter la dose de photons reçus pour atteindre la conversion de 95% comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre III.

VII.1.1.2 Utilisation de l'abaque : cas d'étude

Regardons sur deux cas d'étude comment utiliser l'abaque de la Figure VII-1 :

- dans un premier cas, connaissant la taille caractéristique W du microphotoréacteur, la densité de flux reçue F_0 à ne pas dépasser pour rester dans des conditions de marche idéale ($Da_{II} \leq 1$) et le temps de séjour associé seront déterminés ;
- dans un second cas, connaissant la densité de flux la densité de flux reçue F_0 , la taille caractéristique W maximale du microphotoréacteur à ne pas dépasser pour rester dans des conditions de marche idéale et le temps de séjour associé seront déterminés.

VII.1.1.2.A Cas 1 : Détermination de F_0 et τ_s

Considérons:

$$\left\{ \begin{array}{l} W = 1 \text{ (mm)} \\ A_e^0 = 10 \\ \beta_A = 0.5 \\ \Phi = 1 \\ \nu = 1 \\ C_{A0} = 10 \text{ (mol m}^{-3}\text{)} \end{array} \right. \quad \text{(VII-11)}$$

La pseudo constante de vitesse k_{lim} (exprimée en min^{-1}) peut être déterminée par lecture graphique comme indiqué dans la Figure VII-1B (ou par l'équation (VII-7)) : on trouve alors $k_{lim} = 0.12 \text{ min}^{-1}$.

Connaissant les paramètres opératoires, on en déduit la densité de flux reçue F_0 à ne pas dépasser pour rester dans des conditions de marche idéale ($Da_{II} \leq 1$) grâce à l'équation (VII-5). On trouve alors $F_0 = 6 \cdot 10^{-10} \text{ einstein mm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ (soit $F_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ einstein m}^{-2} \text{ min}^{-1}$).

Puis, le temps de séjour est déterminé graphiquement comme cela est fait dans la Figure VII-1C : $(\tau_s^{0.95})_{\beta_A=1} = 9 \text{ min}$. Ce temps correspond à $\beta_A = 1$; or, dans le cas considéré, $\beta_A = 0.5$: le temps de séjour doit donc être corrigé par la valeur de la fonction

$H^{0.95}$. Dans la Figure VII-2, on peut lire que pour les conditions données ($A_e^0 = 10$, $\beta_A = 0.5$), on a $H^{0.95} = 2.74$ et donc le temps de séjour est $(\tau^{0.95})_{\beta_A=0.5} = H^{0.95} * (\tau^{0.95})_{\beta_A=1} \approx 25$ min.

Ainsi, pour un fonctionnement en marche idéale, une densité de flux de photons reçus inférieure à $6 \cdot 10^{-10}$ einstein $\text{mm}^{-2} \text{min}^{-1}$ doit être choisie, et un temps de séjour supérieur à 25 min.

VII.1.1.2.B Cas 2 : Détermination de W et τ_s

Cette fois-ci, la densité de flux reçue F_0 est imposée, $F_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, les conditions restent les mêmes que dans l'équation (VII-11) (exceptée la taille W et l'absorbance A_e^0).

En introduisant l'équation (VII-5) dans l'équation (VII-7), il vient :

$$W = \frac{D_m C_{A0}}{\Phi \beta_A F_0 (1 + v)} \quad \text{(VII-12)}$$

Cette équation est utilisée pour déterminer W , ce qui donne ici $W = 0.5$ mm. Puis, on détermine alors k_{lim} graphiquement avec la Figure VII-1B, ici $k_{lim} = 0.48 \text{ min}^{-1}$. Sachant que W est deux fois plus petit par rapport à l'exemple précédent, l'absorbance A_e^0 est donc divisée par deux ici, $A_e^0 = 5$. De la même façon que précédemment, on détermine alors le temps de séjour $(\tau_s^{0.95})_{\beta_A=1} = 2.3$ min et après correction par la fonction $H^{0.95}$, le temps de séjour est $(\tau^{0.95})_{\beta_A=0.5} = 6.3$ min.

VII.1.1.2.C Conclusion sur l'abaque

Au travers des deux cas d'étude, il a été vu que l'abaque construit permet de rapidement déterminer les conditions opératoires pour satisfaire la condition $Da_{II} = 1$, qui correspond à une marche idéale du microphotoréacteur.

Cependant, il ne faut pas oublier que, lorsque le milieu est faiblement absorbant ($A_e^0 < 5$) ou que seule une espèce absorbe dans le milieu ($\beta_A = 1$), l'existence de limitations par le mélange transverse (marche non idéale) a peu d'influence sur les performances en sortie de réacteur (cf. Chapitre VI). Dans ce cas, l'abaque ne sert que pour calculer le temps de séjour dans le microphotoréacteur dans la mesure où il n'y a alors aucune limitation pour la valeur de la densité de flux reçue F_0 (hormis celle imposée par la source lumineuse). Pour cela, il suffit de calculer le coefficient k (à partir de W , D_m et β_A via l'équation (VII-5)) et de suivre la procédure décrite dans les cas d'étude pour déterminer le temps de séjour.

VII.1.2 Effet de la miniaturisation

La littérature récente a montré que les microréacteurs étaient particulièrement adaptés pour la conduite de réactions photochimiques. Plusieurs exemples de réactions sont ainsi décrits, mettant en avant une meilleure sélectivité et une meilleure conversion. Dans cette partie, nous montrons que l'abaque construit ci-dessus peut donner quelques pistes pour expliquer ces résultats.

Considérons le système réactionnel $A \xrightarrow{h\nu} P$ et supposons que l'épaisseur du réacteur W est diminuée par un facteur 2. On se propose alors de comparer les productivités obtenues entre un premier microphotoréacteur ($W = 1$ mm) et un second microphotoréacteur ($W = 0.5$ mm), les conditions opératoires C_{A0} , β_A , ν et Φ étant par ailleurs identiques et données dans l'équation (VII-11). Les productivités seront comparées dans deux cas : $C_{A0} = cst$ et $A_e^0 = cst$

VII.1.2.1.A Diminution de l'épaisseur du canal en maintenant une concentration constante, $C_{A0} = cst$

Dans ce cas, l'absorbance dans le milieu n'est pas conservée. En effet, une diminution de l'épaisseur W du canal par 2 entraîne une diminution de l'absorbance A_e^0 par 2. Graphiquement, on détermine $k_{lim} = 0.48 \text{ min}^{-1}$. D'après l'équation (VII-5), on en déduit $F_0 = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ einstein m}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Il est alors intéressant de comparer les productivités entre les deux cas à l'aide de l'équation (II-23)⁴. On suppose que les deux réacteurs ont une surface d'irradiation S_{irrad} identique, de sorte que :

$$\frac{(q_p)_{W=0.5 \text{ mm}}}{(q_p)_{W=1 \text{ mm}}} = \frac{(F_0)_{W=0.5 \text{ mm}} S_{irrad}}{(F_0)_{W=1 \text{ mm}} S_{irrad}} = \frac{(F_0)_{W=0.5 \text{ mm}}}{(F_0)_{W=1 \text{ mm}}} \quad \text{(VII-13)}$$

L'efficacité photonique dans chacun des réacteurs est obtenue grâce à la Figure V-3. On a : $(\eta^{0.95})_{W=1 \text{ mm}} = 0.31$ et $(\eta^{0.95})_{W=0.5 \text{ mm}} = 0.27$. Puis, on compare les productivités :

$$\frac{(R^{0.95})_{W=0.5 \text{ mm}}}{(R^{0.95})_{W=1 \text{ mm}}} = \frac{(F_0)_{W=0.5 \text{ mm}}}{(F_0)_{W=1 \text{ mm}}} \frac{(\eta^{0.95})_{W=0.5 \text{ mm}}}{(\eta^{0.95})_{W=1 \text{ mm}}} \approx 1.74 \quad \text{(VII-14)}$$

On voit que la productivité est augmentée d'un facteur 1.74 tout en préservant un $Da_{II} = 1$, et cela même si l'efficacité photonique est un peu plus faible dans le microréacteur de plus faible épaisseur.

⁴ Pour rappel, l'équation II-23 s'écrit : $R^X = q_p \Phi \eta^X$

VII.1.2.1.B Diminution de l'épaisseur du canal en conservant une absorbance constante, $A_e^0 = cst$

L'absorbance est maintenue constante et la concentration est donc multipliée par 2 de façon à compenser la diminution par 2 de l'épaisseur W du réacteur. Le coefficient k_{lim} reste identique au cas précédent, $k_{lim} = 0.48 \text{ min}^{-1}$. En revanche, cette fois-ci, l'efficacité photonique est la même dans les deux cas, $(\eta^{0.95})_{W=1 \text{ mm}} = (\eta^{0.95})_{W=0.5 \text{ mm}} = 0.31$ puisque l'absorbance est conservée. Si on suppose que les deux réacteurs ont la même surface irradiée, la comparaison des productivités donne :

$$\frac{(R^{0.95})_{W=0.5 \text{ mm}}}{(R^{0.95})_{W=1 \text{ mm}}} = \frac{(F_0)_{W=0.5 \text{ mm}}}{(F_0)_{W=1 \text{ mm}}} \approx 2 \quad \text{(VII-15)}$$

VII.1.2.1.C Conclusion sur l'effet de la miniaturisation

Dans les deux cas, la diminution de l'épaisseur W (miniaturisation) entraîne une augmentation de la productivité du microphotoréacteur (tout en gardant des conditions de marche idéale $Da_{II} \leq 1$). Il est cependant plus avantageux de maintenir l'absorbance constante (et non la concentration), de façon à ne pas diminuer l'efficacité photonique. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante.

Notons que le terme de technologie intensifiée prend alors tout son sens dans la mesure où la miniaturisation permet d'accroître la productivité du photoréacteur.

VII.2 MICROPHOTOREACTEUR : TECHNOLOGIE INTENSIFIEE POUR LA PRODUCTION

Dans cette partie, nous considérons les microphotoréacteurs en tant que technologies d'intensification de réactions photochimiques pour la production. Nous présenterons tout d'abord quels sont les différents critères pour caractériser un microphotoréacteur isolé. Puis nous verrons comment l'augmentation des paramètres de taille a une influence sur ces différents critères. Sur la base de cette analyse, nous donnerons quelques éléments clés pour dimensionner de façon optimale le microphotoréacteur. Enfin, nous exposerons le principe du « numbering up ».

VII.2.1 Critères d'évaluation d'un microphotoréacteur isolé

VII.2.1.1 La productivité

La productivité à une conversion donnée a été définie dans le chapitre II (cf. équation II-23). La définition est rappelée ci-dessous :

$$R^X = q_p \Phi \eta^X \quad (\text{VII-16})$$

ou encore sous la forme suivante en considérant que $q_p = F_0 S_{irrad}$:

$$R^X = F_0 S_{irrad} \Phi \eta^X \quad (\text{VII-17})$$

Notons que la productivité ainsi définie, correspond à la quantité de réactif A convertie pour une réaction $A \xrightarrow{h\nu} P$. Ce critère est pertinent dans le cas d'une photoréaction simple, mais n'est pas suffisant pour des schémas réactionnels plus complexes (réactions parallèles et/ou successives). Il faudrait, dans ce cas, tenir compte de la sélectivité de la réaction. Cependant, pour rester simple, nous n'étudierons pas ce cas ici.

VII.2.1.2 Rendement énergétique global

Le rendement énergétique global $R_{E,global}$ ($\text{mol s}^{-1} \text{W}^{-1}$) du photoréacteur se définit par le rapport de la productivité à une conversion donnée R^X (mol s^{-1}) et la puissance électrique P_e (W) consommée par la source lumineuse. Il s'écrit donc :

$$R_{E,global} = \frac{R^X}{P_e} \quad (\text{VII-18})$$

Compte tenu de la définition de la productivité (cf. équation (VII-16)), l'équation (VII-18) s'écrit aussi :

$$R_{E,global} = \Phi \frac{q_p}{P_e} \eta^X \quad (\text{VII-19})$$

Sous cette forme, le rendement énergétique global $R_{E,global}$ fait apparaître trois autres efficacités :

- le rendement quantique Φ (mol einstein^{-1}) qui compare la quantité de molécules converties sur la quantité de photons **absorbés par le composé A** à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction (dans le cas d'une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$) :

$$\Phi = \frac{n_r}{n_{A,absorbé}} \quad (\text{VII-20})$$

où $n_{A,absorbé}$ est la quantité de photons absorbés par le composé A (à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction) dans l'ensemble du réacteur pendant le temps t

et n_r est la quantité de composé A convertie dans l'ensemble du réacteur pendant ce même temps t ;

- l'efficacité photonique η^X qui a été définie dans le chapitre II (cf. équation II-21). Cette efficacité compare la quantité de molécules A converties à la quantité de photons **reçus** dans le photoréacteur (à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction), corrigée du rendement quantique. Par photons reçus dans le photoréacteur, cela sous-entend que les photons transmis (si milieu non complètement absorbant) et les photons absorbés par des composés, autres, que le composé A , sont comptabilisés dans le calcul de l'efficacité photonique (à la différence du rendement quantique où seul les photons absorbés par le composé A sont comptabilisés). Notons que cette définition se différencie de celle donnée par Braslavsky et al. (2011) dans laquelle ce sont les photons incidents (et non reçus) qui sont considérés. Pour rappel, l'efficacité photonique telle qu'elle a été définie dans ce travail s'exprime comme :

$$\eta^X = \frac{1}{\Phi} \frac{n_r}{q_p t} \quad \text{(VII-21)}$$

Compte tenu de l'équation (VII-20), l'efficacité photonique peut s'écrire aussi :

$$\eta^X = \frac{n_{A, \text{absorbé}}}{q_p t} \quad \text{(VII-22)}$$

L'équation (VII-19) montre que l'efficacité photonique correspond aussi au rapport de la quantité de **photons absorbés par le composé A** pendant le temps t et de la quantité de photons **reçus** dans le réacteur (à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction) pendant ce même temps t .

- l'efficacité $\frac{q_p}{P_e}$ (en einstein $\text{s}^{-1} \text{W}^{-1}$) qui correspond au rapport du flux de photons reçus dans le réacteur à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction et de la puissance électrique consommée par la source lumineuse.

Cette dernière efficacité peut s'écrire aussi de la façon suivante :

$$\frac{q_p}{P_e} = R_e \eta_{\text{géométrique}} \quad \text{(VII-23)}$$

où :

- R_e (en einstein $\text{s}^{-1} \text{W}^{-1}$) est le rendement électrique qui correspond au rapport entre le flux de photons émis P_r par la source lumineuse (à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction) et la puissance électrique P_e consommée par la source lumineuse ;

- $\eta_{\text{géométrique}}$ est l'efficacité géométrique (ou efficacité d'exposition du réacteur vis-à-vis de la source lumineuse) qui correspond au rapport entre le flux de photons reçus q_P et le flux de photons émis P_r , ces deux flux étant définis à la longueur d'onde d'intérêt pour la réaction.

Le rendement énergétique global s'écrit donc comme le produit de deux rendements et de deux efficacités :

$$R_{E,global} = R_e \eta_{\text{géométrique}} \Phi \eta^X \quad (\text{VII-24})$$

Regardons maintenant un peu plus en détail la signification de chacun de ces facteurs.

Le rendement électrique R_e est *a priori* une donnée intrinsèque au fonctionnement de la source lumineuse. Des valeurs types des rendements électriques ont été reportées dans la chapitre I (paragraphe I.3.2). C'est une valeur importante qui a une influence directe sur le rendement énergétique global. Pour rappel, il a été vu que la technologie LED est intéressante car elle possède un très bon rendement électrique comparé aux autres sources lumineuses : il est de l'ordre de $R_e = 0.4$ (exprimée ici en watts émis sur des watts consommés) pour les leds UV. De façon générale, le rendement sera meilleur pour les sources monochromatiques car l'ensemble de la puissance radiante sera utilisé, ce qui n'est pas forcément le cas pour les sources polychromatiques étant donné que seule une partie de la puissance radiante sera utile pour la réaction. Enfin, pour être complet, il sera également nécessaire de tenir compte de l'énergie fournie aux dispositifs de refroidissement de la source lumineuse. Par exemple, les dispositifs de refroidissement associés aux sources leds sont nettement moins énergivores, que ceux associés aux lampes à mercure MP.

L'efficacité géométrique (ou efficacité d'exposition du réacteur vis-à-vis de la source lumineuse) varie entre 0 et 1. Elle reflète l'importance d'optimiser l'éclairage du photoréacteur de façon à ce que celui-ci capte le maximum de photons émis par la source lumineuse. Il est clair que les photoréacteurs à immersion sont les plus optimisés car le flux émis de la lampe est directement délivré au sein du fluide réactif. Pour les photoréacteurs à éclairage externe, l'efficacité géométrique sera moins élevée. Néanmoins, l'exposition du photoréacteur peut être améliorée en ajoutant des panneaux réflecteurs autour du système source lumineuse / réacteur. Notons que le microphotoréacteur de type « capillary tower » est intéressant car le tube peut être enroulé sur plusieurs couches et cela, sur tout le long de la lampe, de façon à capter quasiment la totalité du flux lumineux issu de la lampe. Les sources miniaturisées sont aussi intéressantes car, en raison de leurs faibles dimensions comparées au réacteur, elles peuvent être réparties de manière optimisée sur les surfaces optiques du photoréacteur. Enfin, notons que l'efficacité géométrique inclut aussi les propriétés de

transmittance des matériaux constitutifs des surfaces optiques du réacteur. Si le matériau est relativement opaque à la longueur d'onde d'intérêt, l'efficacité géométrique sera plus faible.

Le rendement quantique est un paramètre intrinsèque au système photochimique et ne peut donc être modifié. Pour cette raison, il est clair que le rendement énergétique global du photoréacteur va dépendre du système réactionnel considéré. Pour les réactions en chaîne, le rendement quantique étant très élevé (cf. Chapitre I), le rendement énergétique global sera donc très important (quand bien même les autres efficacités et rendements seraient faibles). Ceci explique en partie pourquoi les principales applications photochimiques à l'échelle industrielle sont de ce type. Pour les photoréactions dites quasi-stœchiométriques, le rendement quantique est inférieur à 1, ce qui contribue à diminuer le rendement énergétique global du photoréacteur.

L'efficacité photonique varie entre 0 et 1 et elle est conditionnée par deux principaux phénomènes (cf. Chapitre II) :

- le phénomène d'absorption compétitive des photons entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. C'est un phénomène qui est *a priori* subi dans le cas où le produit et le réactif absorbent à la même longueur d'onde, et donc une propriété intrinsèque du système chimique étudié. Cependant, il peut y avoir des espèces absorbantes autres que le réactif ou le produit d'intérêt : des impuretés ou des produits secondaires par exemple. Il est alors judicieux, dans la mesure du possible, de mettre en place des stratégies pour éliminer ces composés (dans le cas des impuretés) ou bien de choisir des réactifs alternatifs (réactifs secondaires absorbants). Dans tous les cas, ce travail de thèse a démontré que le mélange transverse joue un rôle crucial sur l'efficacité photonique. En effet, s'il est limitant, l'efficacité photonique sera d'autant plus diminuée en présence de plusieurs espèces absorbantes. Elle pourra, cependant, être améliorée en choisissant des conditions opératoires (concentration, densité de flux de photons reçue) telles que le réacteur fonctionne en marche idéale ($Da_{II} \leq 1$) (cf. Figure VII-1) ;
- le phénomène de transmittance lié aux propriétés du milieu. Une partie des photons peut être « perdue » si ceux-ci sont transmis à travers les parois optiques (milieu faiblement absorbant) et si aucun système de réflecteurs n'est mis en place. Dans ce cas, il est alors recommandé de travailler avec une absorbance A_e^0 du milieu supérieure à 5. Pour cela, il est possible d'augmenter soit la concentration en composé A dans le milieu, soit l'épaisseur de fluide à éclairer W du réacteur.

VII.2.2 Recommandations pour le dimensionnement d'un microphotoréacteur isolé

Dans cette partie, nous étudions l'effet des paramètres opératoires sur les critères de productivité et de rendement énergétique global. L'objectif est d'établir quelques recommandations pour le dimensionnement d'un microphotoréacteur ou pour la comparaison de différents microphotoréacteurs. Pour cela, on considérera le cas d'une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ où le composé A et le composé P absorbent tous les deux à la même longueur d'onde.

Pour le rendement énergétique global, il a été vu que le rendement quantique, le rendement électrique de la source lumineuse et l'efficacité géométrique (ou d'exposition du réacteur vis-à-vis de la source lumineuse) ne sont pas des paramètres qui peuvent être ajustés par changement des conditions opératoires régnant dans le réacteur. Nous supposons donc que ces paramètres ont été préalablement optimisés. Finalement, l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement énergétique global revient à étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité photonique.

D'après les définitions de l'efficacité photonique et de la productivité, les paramètres opératoires qui peuvent être optimisés sont :

- la concentration initiale en composé A , C_{A0} ;
- la densité de flux de photons reçus à la paroi du réacteur F_0 ;
- l'épaisseur de fluide à éclairer $e = W$.

Notons que nous avons choisi de ne pas considérer la surface irradiée S_{irrad} comme un paramètre à optimiser. C'est, en effet, un paramètre qui est optimisé lors de la conception du microphotoréacteur et dont l'optimisation joue sur l'efficacité géométrique.

Dans la suite, on étudie tout d'abord le cas d'un microphotoréacteur où le transfert de matière (ou mélange) diffusif transverse n'est pas limitant, puis le cas où il est limitant.

VII.2.2.1 Sans limitation par le mélange diffusif transverse

Dans le cas où le microphotoréacteur a un comportement de type piston, la concentration initiale C_{A0} et l'épaisseur W influencent directement l'absorbance A_e^0 du milieu et donc l'efficacité photonique :

$$\eta^X = f(C_{A0}, W) = f(A_e^0) \quad \text{(VII-25)}$$

Notons que η^X dépend aussi du facteur β_A qui est un paramètre intrinsèque au système photochimique du type $A \xrightarrow{h\nu} P$. Etant donné qu'il est « subi » (non modifiable a priori), il n'a pas été mentionné dans l'équation (VII-25).

La productivité R^X est quant à elle, d'après l'équation (II-23), une fonction de l'efficacité photonique et de la densité de flux de photons reçue F_0 :

$$R^X = f(\eta^X, F_0) = f(A_e^0, F_0) \quad \text{(VII-26)}$$

La productivité R^X dépend aussi du rendement quantique Φ , paramètre intrinsèque à la réaction et il n'apparaît pas dans l'équation (VII-23).

La seule manière d'optimiser l'efficacité photonique est de travailler avec des absorbances⁵ élevées pour éviter le phénomène de transmittance. Aussi, il faudra choisir une concentration et un diamètre de tube tels que la condition $A_e^0 \geq 5$ soit respectée, ce qui donne :

$$C_{A0}W \geq \frac{5}{\kappa_A \left(\beta_A + \frac{1 - \beta_A}{\beta_A} \right)} \quad \text{(VII-27)}$$

Une autre alternative, néanmoins plus complexe, peut être aussi de mettre en place des réflecteurs pour « rapatrier » les photons transmis dans le milieu réactionnel.

Une fois l'efficacité photonique optimisée, la productivité du photoréacteur peut alors être augmentée grâce à la densité de flux de photons reçue F_0 . En marche idéale (fonctionnement piston), il n'y a pas de limite maximale imposée pour la densité de flux F_0 et généralement, celle-ci est dictée par le choix de la source lumineuse.

Ainsi, pour un microphotoréacteur en marche idéale, les seuls paramètres opératoires permettant de contrôler les deux critères, R^X et $R_{E,global}$, sont F_0 , C_{A0} , et W . Une fois les paramètres opératoires fixés et connaissant le nombre de Da_l nécessaire pour atteindre la conversion souhaitée (celui-ci peut être déterminé à l'aide de l'abaque de la Figure V-1), le temps de séjour peut être calculé via l'expression du Da_l donnée dans les équations (II-59) et (II-60).

Cette procédure de dimensionnement est synthétisée dans la Figure VII.3

VII.2.2.2 Avec limitation par le mélange diffusif transverse

⁵ Pour rappel, l'absorbance s'écrit : $A_e^0 = C_{A0}W(\kappa_A + \kappa_B) = C_{A0}W\kappa_A \left(\beta_A + \frac{1 - \beta_A}{\beta_A} \right)$

La procédure de dimensionnement est similaire au cas où le microphotoreacteur fonctionne en marche idéale. Cependant, dans cas où le transfert de matière transverse par diffusion est limitant pour la conduite optimale de la réaction photochimique, une contrainte supplémentaire est à ajouter afin de maintenir le nombre de Damköhler Da_{II} inférieur à 1 (c'est-à-dire un temps caractéristique de la réaction inférieur au temps de diffusion transverse).

En reprenant la même démarche qu'en marche idéale (sans limitation), si la condition $Da_{II} = 1$ est maintenue, l'efficacité photonique η^X dépendra toujours des paramètres C_{A0} et W (donc de A_e^0), et la productivité R^X de l'efficacité photonique η^X et de la densité de flux reçue F_0 . Cependant, cette fois-ci, la densité de flux reçue F_0 maximale est limitée par la condition sur le nombre de Da_{II} . Pour cette raison, la productivité R^X est alors considérablement limitée, non plus par la source lumineuse (comme c'est le cas en marche idéale), mais par la condition sur le $Da_{II} = 1$. Aussi, pour augmenter la productivité, il y aura alors deux façons de procéder :

- **méthode 1** : abaisser l'absorbance du milieu de façon à ce que le milieu soit faiblement absorbant. Dans ce cas, les études numériques du chapitre VI ont montré que le nombre de Damköhler Da_{II} avait une faible influence sur la conversion en sortie du réacteur. La densité de flux F_0 pourra alors être augmentée sans limite de façon à augmenter la productivité. Néanmoins, cette procédure a pour effet de diminuer l'efficacité photonique. Il y aura donc un compromis à trouver (qui dépendra des coûts du procédé et de la valeur ajoutée du produit final) à faire entre augmenter la productivité ou augmenter le rendement énergétique global ;
- **méthode 2** : diminuer l'épaisseur W , ce qui permet d'augmenter F_0 tout en restant dans des conditions idéales ($Da_{II} = 1$). C'est précisément ici que l'utilisation des microphotoreacteurs prend tout son sens. Cependant, il faudra veiller à augmenter la concentration pour maintenir l'absorbance dans le milieu, ce qui offre l'avantage de réduire la quantité de solvant utilisée. Soulignons que cette procédure peut être, tout de même, limitée par la solubilité des produits.

Si la méthode 1 est retenue, alors le temps de séjour dans le microphotoreacteur s'effectue de la même manière que dans le cas d'une marche idéale. Pour la méthode 2, une fois les paramètres W , C_{A0} (et donc A_e^0) et F_0 déterminés, le temps de séjour dans le microphotoreacteur peut être déterminé directement à l'aide de l'abaque dans la Figure VII-1. Il faut ensuite le corriger par la fonction $H^{0.95}$ selon les valeur du coefficient β_A et de l'absorbance A_e^0 .

Ces procédures de dimensionnement sont synthétisées dans la Figure VII-3.

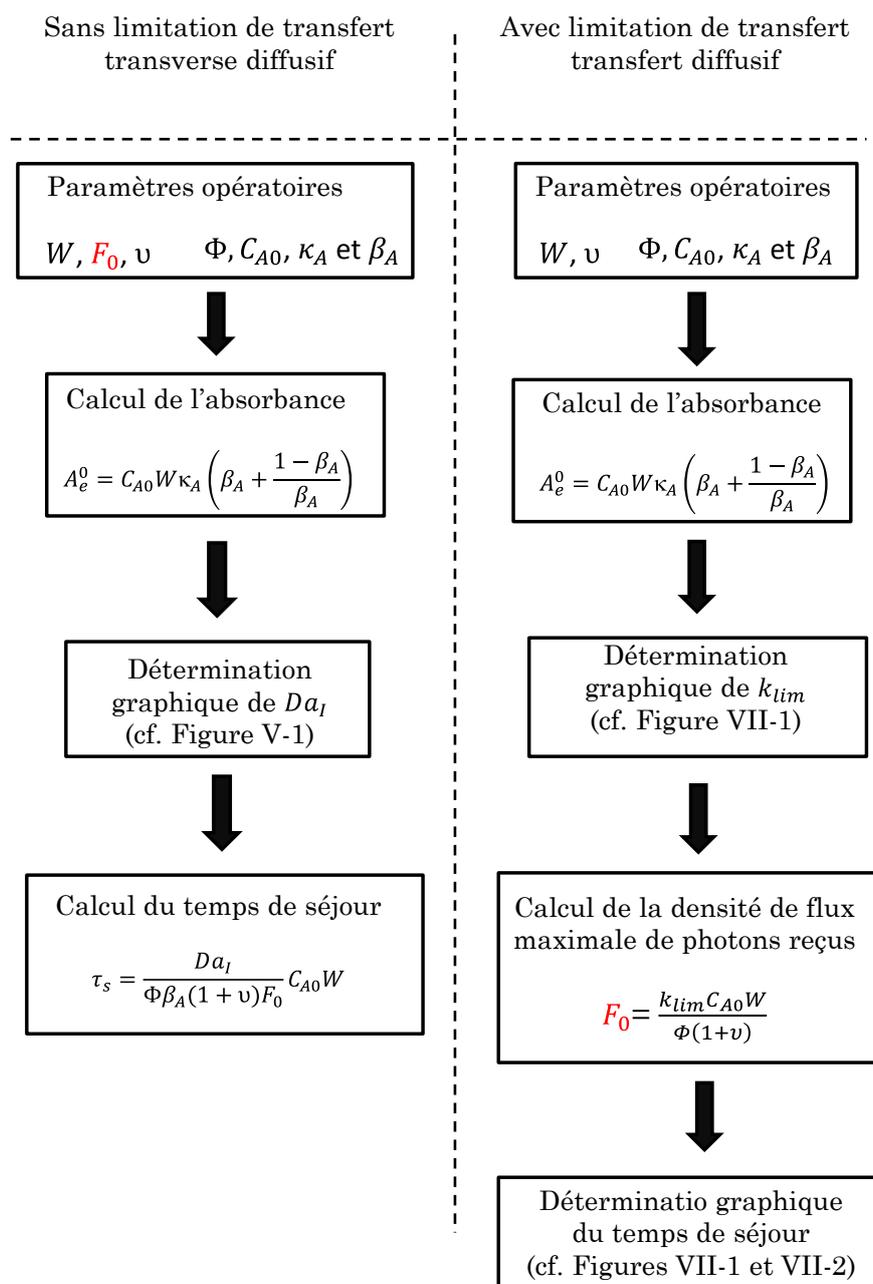


Figure VII-3 : Logigramme présentant la méthodologie pour le dimensionnement des microphotoréacteurs sans limitation par le transfert de matière diffusif transverse et avec limitation

VII.2.3 Conclusion

L'objectif final d'un procédé chimique est d'obtenir le flux souhaité de produit $F_{Process}$ (exprimé en mol s⁻¹). Généralement, ce flux est bien supérieur aux capacités d'un microphotoréacteur isolé et il est donc nécessaire de multiplier le nombre de microphotoréacteurs (unités) fonctionnant en parallèle. En effet, il a été vu dans cette

partie qu'un microphotoréacteur se caractériserait par sa productivité R^X et son rendement énergétique global $R_{E,global}$. On détermine le nombre d'unités N_{micro} par :

$$N_{micro} = \frac{F_{Process}}{R^X} \quad \text{(VII-28)}$$

Il est clair que plus la productivité de chaque microphotoréacteur isolé est importante, moins il sera nécessaire de multiplier le nombre de microphotoréacteurs. La productivité dépend de l'efficacité photonique et de la puissance de la lampe (i.e. densité de flux de photons reçus). Cependant, si le transfert de matière transverse est limitant, la densité de flux de photons reçus à la paroi du réacteur doit être limitée de façon à ce que le microphotoréacteur fonctionne en marche idéale ($Da_{II} \leq 1$). A cet effet, l'abaque proposé dans la Figure VII-1 permet de déterminer la densité de flux maximale en fonction de l'épaisseur W du microphotoréacteur.

Le rendement énergétique global du procédé est identique à celui de chaque microphotoréacteur et dépend à la fois des conditions opératoires, mais aussi de la technologie de source lumineuse utilisée, du système photochimique (rendement quantique et β_A) et de la conception du microphotoréacteur (i.e. choix des matériaux et exposition du réacteur vis-à-vis de la lampe).

Le choix final reste économique avec un compromis entre une technologie idéale en termes de mise en œuvre et des considérations liées à l'industrialisation (disponibilité technologique, maintenance, supervision et capex).

Dans ce chapitre, le microphotoréacteur a été étudié uniquement en tant qu'outil de production. Cependant, il est important de garder à l'esprit qu'il est aussi un outil de laboratoire performant et une réelle alternative au photoréacteur batch à immersion. La littérature montre que ce nouvel outil à la disposition des (photo)chimistes a désormais acquis un certain niveau de maturité dans la mesure où il permet :

- la détermination rapide des conditions opératoires optimales pour la réaction photochimique ;
- la synthèse rapide de faibles quantités.

Une autre application, peu développée actuellement, concerne l'utilisation des microphotoréacteurs pour la détermination de paramètres cinétiques de réactions photochimiques (acquisition de données). Nous l'avons illustré dans le chapitre VI (composés photochromiques)

Pour ces applications, il est clair que les deux critères de productivité et de rendement énergétique global ne sont pas adaptés. Ici, l'intérêt principal de la miniaturisation porte

sur la réduction du temps d'irradiation requis pour atteindre une conversion ou sélectivité souhaitée. En effet, dans le chapitre V (exemple de la photocycloaddition intramoléculaire [2+2]), nous avons montré que le temps d'irradiation diminuait fortement avec la réduction du volume. Cela a pour conséquence d'augmenter significativement le « Space Time Yield » (STY, exprimé en mol m⁻³ s⁻¹) qui se définit, pour rappel, comme suit :

$$STY^x = \frac{\Phi q_p}{V_r} \quad (\text{VII-29})$$

Le STY s'avère ainsi un paramètre plus approprié pour caractériser les performances d'un microphotoréacteur lorsque celui-ci est utilisé pour des applications en laboratoire. En effet, plus le STY est grand, plus le temps de séjour pour atteindre une conversion donnée en sortie du réacteur est court. Le microphotoréacteur est ainsi un outil idéal pour produire rapidement quelques milligrammes de produit nécessaire à l'étude d'une voie de synthèse. Par ailleurs, comme nous l'avons vu, la miniaturisation a aussi pour effet de diminuer le nombre de Damköhler *II*, et bien souvent le microphotoréacteur fonctionne en marche idéale, ce qui permet un bon contrôle des conditions opératoires. Enfin, soulignons que le microphotoréacteur est un outil flexible et facilement réalisable (typiquement les microphotoréacteurs de type « capillary tower »).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse avaient pour **objectifs principaux**, d'une part de comprendre et de modéliser les bénéfices de la petite échelle pour la mise en œuvre de réactions photochimiques, et d'autre part, de mettre en place les premiers éléments de méthodologie permettant :

- la conduite de réactions photochimiques en microréacteurs dans des conditions optimales ;
- le changement d'échelle vers des réacteurs continus intensifiés compatibles avec une production industrielle ;

Afin de répondre à ces objectifs, il a, tout d'abord, été nécessaire de comprendre les principes fondamentaux régissant les réactions photochimiques, et en particulier ceux relatifs à l'écriture d'une **cinétique photochimique**, point incontournable pour modéliser un (micro)photoréacteur. Nous avons vu qu'une cinétique photochimique s'écrit comme le produit du rendement quantique (ϕ) et de la vitesse volumétrique locale d'absorption de photon (e^a). Le premier terme est un paramètre intrinsèque à la réaction tandis que le second terme est calculé grâce aux équations de transfert radiatif. L'objectif de la deuxième partie du chapitre I était donc de présenter le **transfert radiatif**. Il a été notamment montré comment les équations de transferts radiatifs permettent de décrire l'atténuation de la lumière (ou plus précisément de l'irradiance) dans le milieu. Moyennant la formulation d'hypothèses simplificatrices (méthodes des deux flux), ces équations possèdent, pour un milieu purement absorbant, des expressions relativement simples qui ont été utilisées dans ce manuscrit pour décrire le champ d'irradiance.

Le modèle cinétique établi a été intégré aux **éléments du génie des réacteurs photochimiques** dans le chapitre II. Une formulation générale décrivant l'évolution de la conversion a été établie dans le cas de comportements idéaux de photoréacteurs (parfaitement mélangé, piston). Elle fait intervenir l'épaisseur de fluide à éclairer e , le flux de photons reçu dans le photoréacteur q_p , le volume du réacteur V_r et les propriétés du milieu (concentrations initiales, rendement quantique, coefficients d'absorption molaires). Il a été aussi montré comment le réacteur s'éloigne du comportement idéal selon les conditions opératoires, c'est-à-dire selon le rapport entre le temps caractéristique de la réaction photochimique et le temps caractéristique du mélange transverse. En conséquence, un **modèle en 2D** a été développé afin de décrire le couplage entre atténuation de la lumière, mélange transverse et cinétique photochimique et ainsi étudier le microphotoréacteur en marche non idéale. A cet effet, une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$ où les deux espèces sont en compétition pour

l'absorption des photons a été considérée. En outre, une formulation du système d'équations basée sur des nombres sans dimension a été utilisée de façon à accéder à une vision générique, indépendante de l'échelle de l'expérimentation. A cet effet, il a été nécessaire d'adapter les nombres sans dimension classiquement rencontrés en génie de la réaction aux spécificités des réactions photochimiques. Quatre nombres sans dimension contrôlant les performances en sortie de microréacteur ont été mis en exergue :

- le **nombre de Damköhler I (Da_I)** qui permet d'estimer le niveau de conversion en sortie du microréacteur. Il est proportionnel à la dose de photons reçus dans le microréacteur (einstein $m^{-3} s^{-1}$) ;
- le **nombre de Damköhler II (Da_{II})** qui permet d'évaluer l'efficacité du mélange transverse (par diffusion moléculaire ici) dans le microréacteur. Un comportement piston est obtenu si $Da_{II} < 1$;
- l'**absorbance dans le milieu (A_e^0)** qui caractérise le niveau de pénétration de la lumière dans le microphotoreacteur. Plus A_e^0 est élevée, plus la lumière pénètre sur une distance très faible. Pour $A_e^0 < 5$, le milieu est faiblement absorbant et une part des photons est alors transmise à travers les surfaces optiques ;
- le **facteur β_A** qui traduit le niveau de compétition entre les différentes espèces pour l'absorption des photons incidents. Pour une réaction $A \xrightarrow{h\nu} P$, si $\beta_A = 1$, seul l'espèce réactive absorbe, alors que si $\beta_A < 1$, les deux espèces A et P absorbent.

Le modèle en 2D développé dans la partie II a été ensuite utilisé pour étudier le microphotoreacteur en marche idéale dans le chapitre V et en marche non idéale dans le chapitre VI. Dans ces deux études, les résultats numériques ont été confrontés à des essais expérimentaux pour valider les observations et la pertinence du modèle. Pour cela, deux microphotoreacteurs ont été construits : le « **capillary tower** » et le **microphotoreacteur de type « spirale »**. Le microphotoreacteur de type « capillary tower » utilise une lampe à mercure MP tandis que le microphotoreacteur de type « spirale » utilise une source de LED (365 nm). Par ailleurs, **trois systèmes réactionnels photochimiques** ont été étudiés : une réaction de photocycloaddition intramoléculaire [2+2] et deux réactions de photochromisme. Les composés photochromiques ont été choisis car ils génèrent des phénomènes de compétition entre espèces pour l'absorption des photons incidents et permettent de réaliser un suivi facile de la conversion.

Dans le chapitre IV, des **mesures de flux de photons reçu par actinométrie** ont été mises en œuvre. En effet, le flux de photons reçu (et donc la densité de flux de photons reçue à la paroi) sont des paramètres importants pour modéliser les (micro)photoreacteurs. Ces mesures ont ainsi effectuées dans les différents microphotoreacteurs et dans un réacteur batch à immersion conventionnel. Pour le

réacteur à immersion et le microphotoréacteur de type « capillary tower », un modèle tenant compte de la polychromaticité de la lampe a été formulé.

Dans le chapitre V, les **microphotoréacteurs sont étudiés en absence de limitation par le transfert diffusif transverse (marche idéale, $Da_{II} < 1$)**. L'étude a été tout d'abord conduite numériquement dans le cas d'une réaction photochimique simple $A \xrightarrow{h\nu} P$. Un abaque a été construit afin de prédire le nombre de Damköhler I requis pour atteindre une conversion de 95%, en fonction de A_e^0 et de β_A . Cet abaque est particulièrement utile pour le dimensionnement des microphotoréacteurs. Pour des milieux absorbants $A_e^0 > 5$, l'étude a montré que Da_I ne dépend plus de l'absorbance A_e^0 . Dans un second temps, une étude expérimentale a été réalisée dans le microphotoréacteur de type « capillary tower » sur la réaction de photocycloaddition. Les points expérimentaux ont été modélisés avec succès à partir du modèle piston développé. Sur la base de ce modèle, différents critères de comparaison de photoréacteurs ont été proposés : la productivité, l'efficacité photonique et le STY.

Dans le chapitre VI, les **microphotoréacteurs sont étudiés en présence de limitation par le transfert diffusif transverse (marche non idéale)**.

L'étude numérique a montré que la conversion en sortie du microphotoréacteur est significativement réduite lorsque Da_{II} augmente. Ce phénomène est d'autant plus accentué que l'absorbance dans le milieu est importante et que le paramètre β_A est faible. La formation d'une couche absorbante (couche de fluide constitué des composés P et A) dans le réacteur est responsable de ce phénomène.

Dans un deuxième temps, des études expérimentales ont été réalisées dans le microphotoréacteur en « spirale ». Un premier microphotoréacteur de diamètre $d = 508 \mu\text{m}$, a été utilisé pour étudier le système photochromique de type T. Dans ce microphotoréacteur, il n'a pas été possible d'atteindre les conditions expérimentales requises pour observer l'effet du Da_{II} sur la conversion (en partie à cause de la réversibilité thermique de ce système photochromique). Néanmoins, la faisabilité d'utiliser un microréacteur comme outil d'acquisition de données cinétiques de réactions photochimiques a été démontrée. Une deuxième étude dans un microphotoréacteur en spirale de diamètre plus important $d = 2 \text{ mm}$ a été conduite en utilisant un système photochromique de type P (stable thermiquement) dans lequel est ajouté un composé inerte mais très absorbant à la longueur d'onde d'intérêt. Les résultats expérimentaux obtenus ont clairement démontré les observations numériques, à savoir l'effet négatif du Da_{II} sur la conversion. Néanmoins, une validation complète du modèle n'a pas été possible.

Le dernier chapitre avait pour objectif de **présenter des éléments de méthodologie pour choisir des conditions expérimentales à imposer pour un fonctionnement en marche idéale du microréacteur ($Da \leq 1$)**. Cette méthodologie, présentée sous

forme d'abaques, a consisté à déterminer la densité de flux de photons reçue maximale et le temps de séjour minimal en fonction de l'épaisseur du canal W . Il a été également montré que la miniaturisation du réacteur (diminution de l'épaisseur du tube/canal) permet d'augmenter la densité de flux maximale tout en maintenant la condition $Da \leq 1$. La productivité du photoréacteur étant directement proportionnelle à la densité de flux de photons reçue, cela a donc pour conséquence d'augmenter la productivité, démontrant ainsi le caractère intensifié des microréacteurs. Enfin, dans ce chapitre, des critères ont été proposés pour caractériser les microphotoréacteurs : la **productivité** et le **rendement énergétique global**.

Les différents chapitres de ce manuscrit permettent de répondre en grande partie aux objectifs initiaux de la thèse. En effet, le modèle développé nous a permis de comprendre et de quantifier les phénomènes locaux ayant une influence sur le comportement global du microphotoréacteur. Le modèle, bien que simplifié, a constitué la pierre angulaire de manuscrit. En effet, sa formulation a permis de définir les nombres sans dimension importants pour cartographier les différentes zones de fonctionnement des microphotoréacteurs et construire ainsi des méthodologies pour la conduite des réactions photochimiques dans des équipements intensifiés.

Toute la partie expérimentale (choix des équipements et des systèmes photochimiques) a été développée de façon à valider le modèle, ce qui a nécessité de développer des outils flexibles permettant de travailler sur une très large gamme de conditions opératoires. Cependant, des **améliorations expérimentales** pourraient permettre d'approfondir la validation du modèle numérique, en particulier en élargissant la gamme des conditions opératoires testées. En particulier, il nous semble approprié, dans un premier temps de :

- mettre en œuvre des essais avec le premier **système photochromique de type T** (malgré sa réversibilité thermique) dans le microphotoréacteur P4 dont le diamètre est plus important que le microphotoréacteur P3 utilisé. En effet, en diminuant la concentration pour contrebalancer l'effet de l'augmentation du diamètre, il serait possible d'augmenter significativement le nombre de Damköhler II, ce qui devrait être suffisant pour observer l'effet du Da_{II} sur la conversion ;
- modifier l'outil expérimental :
 - la **source lumineuse** afin d'augmenter sa puissance, ce qui permettrait de travailler avec des densités de flux de photons plus importantes ;
 - le **système photochromique**. Bien que le composé photochromique de type P retenu s'est avéré très prometteur, il a été difficile de se le procurer. Les faibles quantités à notre disposition nous ont empêché de travailler à

des concentrations élevées et par conséquent, il a été nécessaire d' user de moyens détournés pour augmenter l'absorbance du milieu (ajout du Tinosorb S). Pour cette raison, il serait intéressant de voir si d'autres composés existent, présentant les propriétés souhaitées, facilement disponibles commercialement ou bien synthétisables sans trop de difficultés.

Par ailleurs, dans ce travail, nous avons fait le choix de **décrire le champ d'irradiance par un modèle générique basé sur des hypothèses simplifiées**. L'avantage principal de ce modèle est de permettre le développement d'une approche globale capable de traiter les phénomènes couplés mis en jeu dans un microphotoréacteur , Néanmoins, il serait important à l'avenir de quantifier précisément l'impact des hypothèses simplificatrices réalisées. Aussi, il faudrait développer un modèle en trois dimensions qui :

- tiendrait compte de la disposition spatiale du microphotoréacteur vis-à-vis de celle de la source lumineuse ;
- utiliserait une description plus fine du champ d'irradiance, par la résolution de l'ETR dans toutes les directions à l'aide de la méthode des ordonnées discrètes ou encore de la méthode de Monte Carlo.

En ce qui concerne la **méthodologie développée** pour la conduite de réactions photochimiques, il serait intéressant de confronter cette approche :

- sur des exemples de photoréactions complexes où plusieurs espèces absorbent et qui possèdent plusieurs réactions successives et/ou compétitives. Les outils développés dans cette thèse doivent permettre de remonter jusqu'à une description complète et pertinente du système photochimique ;
- dans des microréacteurs autres que des tubes. En effet, l'utilisation de microstructures dans des réacteurs intensifiés a souvent permis d'accroître les effets de mélange et de transfert de chaleur au niveau des parois. Il serait intéressant de positionner ces différentes technologies dans la cartographie que nous avons élaborée durant ce travail.

A plus long terme, cela permettrait d'intégrer complètement les réactions photochimiques dans l'ensemble des solutions acceptables pour l'industrialisation de certaines synthèses. Notre espoir est que les outils développés dans ce travail, ainsi que la méthode mise en œuvre contribuent à redonner à la photochimie préparative la place industrielle qu'elle mérite dans la découverte de voies de synthèses propres et économes

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aida, S., Terao, K., Nishiyama, Y., Kakiuchi, K., Oelgemöller, M., 2012. Microflow photochemistry—a reactor comparison study using the photochemical synthesis of terebic acid as a model reaction. *Tetrahedron Lett.* 53, 5578–5581. doi:10.1016/j.tetlet.2012.07.143
- Aillet, T., Loubiere, K., Dechy-Cabaret, O., Prat, L., 2013a. Photochemical synthesis of a “cage” compound in a microreactor: Rigorous comparison with a batch photoreactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 64, 38–47. doi:10.1016/j.cep.2012.10.017
- Aillet, T., Loubiere, K., Dechy-Cabaret, O., Prat, L., 2014. Accurate Measurement of the Photon Flux Received Inside Two Continuous Flow Microphotoreactors by Actinometry. *Int. J. Chem. React. Eng.* 12. doi:10.1515/ijcre-2013-0121
- Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2008. Photoreactor modeling: applications to advanced oxidation processes. *Int. J. Chem. React. Eng.* 6.
- Allmand, A.J., Young, K.W., 1931. CCCCXXIV. The photolysis of potassium ferrioxalate solutions. Part III. *J. Chem. Soc. Resumed* 3079. doi:10.1039/jr9310003079
- Andre, J.-C., Viriot, M.L., 1990. Industrial photochemistry XIV: Light distribution around an external source made of a fluorescent relay. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 50, 343–360. doi:10.1016/1010-6030(90)87023-5
- André M. Braun, Maurette, M.-T., Oliveros, E., 1986. *Technologie Photochimique*. Presses Polytechniques Romandes, Lausanne.
- Aris, R., 1956. On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 235, 67–77. doi:10.1098/rspa.1956.0065
- Bertrand, S., Hoffmann, N., Pete, J.-P., 2000. Highly Efficient and Stereoselective Radical Addition of Tertiary Amines to Electron-Deficient Alkenes – Application to the Enantioselective Synthesis of Necine Bases. *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 2227–2238. doi:10.1002/1099-0690(200006)2000:12<2227::AID-EJOC2227>3.0.CO;2-8
- Bois, F., Gardette, D., Gramain, J.-C., 2000. A new asymmetric synthesis of (S)-(+)-pipercoline and (S)-(+)- and (R)-(-)-coniine by reductive photocyclization of dienamides. *Tetrahedron Lett.* 41, 8769–8772. doi:10.1016/S0040-4039(00)01549-5
- Braslavsky, S.E., Braun, A.M., Cassano, A.E., Emeline, A.V., Litter, M.I., Palmisano, L., Parmon, V.N., Serpone, N., 2011. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 83. doi:10.1351/PAC-REC-09-09-36
- Braun, A.M., Maurette, M.-T., Oliveros, E., 1986. *Technologie photochimique*. Presses Polytechniques Romandes.
- Braun, A.M., Peschl, G.H., Oliveros, E., 2012. Industrial photochemistry, in: *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. CRC Press, p. 1.
- Carlson, D.P., Schmiegel, W., 2000. Fluoropolymers, Organic, in: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Cassano, A.E., Martin, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M., 1995a. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2155–2201.
- Charles, G., Roques-Carmes, T., Becheikh, N., Falk, L., Commenge, J.-M., Corbel, S., 2011. Determination of kinetic constants of a photocatalytic reaction in micro-channel reactors in the presence of mass-transfer limitation and axial dispersion. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 223, 202–211. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.08.019
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44, 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
- Coffin, R.L., Cox, W.W., Carlson, R.G., Givens, R.S., 1979. Photochemical studies on the mechanism of the oxadi-pi-methane rearrangement. An example of a stereospecific rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3261–3272. doi:10.1021/ja00506a021
- Corbel, S., Becheikh, N., Roques-Carmes, T., Zahraa, O., 2014. Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. *Chem. Eng. Res. Des., ECCE9 – 9th European Congress of Chemical Engineering* 92, 657–662. doi:10.1016/j.cherd.2013.10.011

- Cornet, J.-F., 2010. Calculation of optimal design and ideal productivities of volumetrically lightened photobioreactors using the constructal approach. *Chem. Eng. Sci.* 65, 985–998. doi:10.1016/j.ces.2009.09.052
- Cornet, J.-F., Dussap, C.-G., 2009. A simple and reliable formula for assessment of maximum volumetric productivities in photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* 25, 424–435.
- Cornet, J.-F., Dussap, C.G., Gros, J.-B., Binois, C., Lasseur, C., 1995. A simplified monodimensional approach for modeling coupling between radiant light transfer and growth kinetics in photobioreactors. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1489–1500. doi:10.1016/0009-2509(95)00022-W
- Coyle, E.E., Oelgemöller, M., 2008. Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? *Photochem. Photobiol. Sci.* 7, 1313. doi:10.1039/b808778d
- Coyle, E.E., Oelgemöller, M., 2008. Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? *Photochem. Photobiol. Sci.* 7, 1313–1322.
- Coyle-Oelgemoller-ChemTechnol2008.pdf, n.d.
- Crimmins, M.T., Pace, J.M., Nantermet, P.G., Kim-Meade, A.S., Thomas, J.B., Watterson, S.H., Wagman, A.S., 2000. The Total Synthesis of (±)-Ginkgolide B. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8453–8463. doi:10.1021/ja001747s
- D'Auria, M., Racioppi, R., 2013. Oxetane Synthesis through the Paternò-Büchi Reaction. *Molecules* 18, 11384–11428. doi:10.3390/molecules180911384
- DeRosa, M.C., Crutchley, R.J., 2002. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coord. Chem. Rev.* 233–234, 351–371. doi:10.1016/S0010-8545(02)00034-6
- Dever, J.A., McCracken, C.A., 2003. Effects of various wavelength ranges of vacuum ultraviolet radiation on Teflon® FEP film, in: *Materials in a Space Environment*. pp. 367–373.
- Doede, C.M., Walker, C.A., 1955. *Photochemical Engineering*. Chem Eng.
- Doraiswamy, L.K., 2001. *Organic Synthesis Engineering*. Oxford University Press.
- Eaton, P.E., Cole, T.W., 1964. Cubane. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3157–3158. doi:10.1021/ja01069a041
- Eliasson, B., Kogelschatz, U., 1988. UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges. *Appl. Phys. B* 46, 299–303. doi:10.1007/BF00686452
- Elyasi, S., Taghipour, F., 2011. Performance evaluation of UV reactor using optical diagnostic techniques. *AIChE J.* 57, 208–217. doi:10.1002/aic.12251
- Fiveland, W.A., 1984. Discrete-Ordinates Solutions of the Radiative Transport Equation for Rectangular Enclosures. *J. Heat Transf.* 106, 699–706. doi:10.1115/1.3246741
- Görner, H., 2001. Photochromism of nitrospiropyrans: effects of structure, solvent and temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 416–423. doi:10.1039/b007708i
- Guenther Otto Schenck, 1998. Method of, and apparatus for, and irradiation unit for oxidative photopurification. US5753106 A.
- Hatchard, C.G., Parker, C.A., 1956. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical.pdf. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 235, 518–536.
- Hebert, M., Ollivier, J., Fremy, G., 2009. Immersing UV lamps in first zone which is completely filled with reaction medium and spills off via an overflow into a second zone, producing methyl ethyl sulphide; heat exchanging, simplified process and minimizes the equipment required. US7491299 B2.
- Heering, W., 2004. UV sources-basics, properties and applications. *IUVA News* 6, 7–13.
- Hoffmann, N., 2008. Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 108, 1052–1103. doi:10.1021/cr0680336
- Hoffmann, N., 2010. Les transformations photochimiques comme outils pour une chimie durable.
- Hook, B.D.A., Dohle, W., Hirst, P.R., Pickworth, M., Berry, M.B., Booker-Milburn, K.I., 2005a. A Practical Flow Reactor for Continuous Organic Photochemistry. *J. Org. Chem.* 70, 7558–7564. doi:10.1021/jo050705p
- Hook, B.D.A., Dohle, W., Hirst, P.R., Pickworth, M., Berry, M.B., Booker-Milburn, K.I., 2005b. A Practical Flow Reactor for Continuous Organic Photochemistry. *J. Org. Chem.* 70, 7558–7564. doi:10.1021/jo050705p
- Howell, J.R., Perlmutter, M., 1964. Monte Carlo solution of radiant heat transfer in a nongrey nonisothermal gas with temperature dependent properties. *AIChE J.* 10, 562–567. doi:10.1002/aic.690100429

- Hue, B.T.B., Dijkink, J., Kuiper, S., Larson, K.K., Guziec, F.S., Goubitz, K., Fraanje, J., Schenk, H., van Maarseveen, J.H., Hiemstra, H., 2003. Synthesis of the cyclobutanone core of solanoecepin A intramolecular allene butenolide photocycloaddition. *Org. Biomol. Chem.* 1, 4364–4366. doi:10.1039/b311415e
- Irie, M., 2000. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.* 100, 1685–1716. doi:10.1021/cr980069d
- Irie, M., 2010. Photochromism of diarylethene molecules and crystals. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* 86, 472–483. doi:10.2183/pjab.86.472
- Jansen, M., 2001. Photochemical process for the production of previtamin D3. US6180805 B1.
- Kasha, M., 1950. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14–19. doi:10.1039/DF9500900014
- Knowles, J.P., Elliott, L.D., Booker-Milburn, K.I., 2012a. Flow photochemistry: Old light through new windows. *Beilstein J. Org. Chem.* 8, 2025–2052. doi:10.3762/bjoc.8.229
- Knowles, J.P., Elliott, L.D., Booker-Milburn, K.I., 2012b. Flow photochemistry: Old light through new windows. *Beilstein J. Org. Chem.* 8, 2025–2052. doi:10.3762/bjoc.8.229
- Kockmann, N., 2008. *Micro Process Engineering*. John Wiley & Sons.
- Kockmann, N., Gottsponer, M., Roberge, D.M., 2011. Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production. *Chem. Eng. J., Special Issue - IMRET 11: 11th International Conference on Microreaction Technology* 167, 718–726. doi:10.1016/j.cej.2010.08.089
- Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E., Schmidt, R., 2004. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 76, 2105–2146. doi:10.1351/pac200476122105
- Lainchbury, M.D., Medley, M.I., Taylor, P.M., Hirst, P., Dohle, W., Booker-Milburn, K.I., 2008a. A Protecting Group Free Synthesis of (±)-Neostenine via the [5 + 2] Photocycloaddition of Maleimides. *J. Org. Chem.* 73, 6497–6505. doi:10.1021/jo801108h
- Lainchbury, M.D., Medley, M.I., Taylor, P.M., Hirst, P., Dohle, W., Booker-Milburn, K.I., 2008b. A Protecting Group Free Synthesis of (±)-Neostenine via the [5 + 2] Photocycloaddition of Maleimides. *J. Org. Chem.* 73, 6497–6505. doi:10.1021/jo801108h
- Lehóczki, T., Józsa, É., Ósz, K., 2013. Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 251, 63–68. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.10.005
- Lichtenthaler, F.W., Weimer, T., Immel, S., 2004. [4+2] and [2+2] Photocycloadditions of 1,2-diketones to glycol and hydroxyglycol esters. *Tetrahedron Asymmetry* 15, 2703–2709. doi:10.1016/j.tetasy.2004.07.019
- Maafi, M., Brown, R.G., 2007. An analytical solution for the kinetics of AB(1k,1φ) systems and its application to a spirobenzopyran. *Int. J. Chem. Kinet.* 39, 539–545. doi:10.1002/kin.20267
- Martin, C.A., Baltanas, M.A., Cassano, A.E., 1996. Photocatalytic reactors. 3. Kinetics of the decomposition of chloroform including absorbed radiation effects. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2355–2364.
- Massol, L., 2012. *Les LED pour l'éclairage* - Dunod. DUNOD.
- Matsubara, H., Hino, Y., Tokizane, M., Ryu, I., 2011. Microflow photo-radical chlorination of cycloalkanes. *Chem. Eng. J.* 167, 567–571. doi:10.1016/j.cej.2010.08.086
- Mattay, J., Griesbeck, A., 2008. *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis: An Experimental Course Book*. John Wiley & Sons.
- Meunier, S.M., Gamage, J., Duvnjak, Z., Zhang, Z., 2010. Design and Characterization of a Novel Rotating Corrugated Drum Reactor for Wastewater Treatment. *Int. J. Photoenergy* 2010, e146743. doi:10.1155/2010/146743
- Midoux, N., Roizard, C., Andre, J.-C., 1991. Industrial photochemistry XVII: Macroscopic transport effects on the performance of photochemical reactors. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 58, 71–97.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F., 2010. CFD Modeling of Metronidazole Degradation in Water by the UV/H₂O₂ Process in Single and Multilamp Photoreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 5367–5382. doi:10.1021/ie900906e
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F., 2012. Photoreactor design and CFD modelling of a UV/H₂O₂ process for distillery wastewater treatment. *Can. J. Chem. Eng.* 90, 719–729. doi:10.1002/cjce.20569
- Moreau, M., 2014. *Méthodologies pour la caractérisation hydrodynamique et l'extrapolation de réacteurs intensifiés millistructurés (phd)*. Institut National Polytechnique de Toulouse.

- Mozharov, S., Nordon, A., Littlejohn, D., Wiles, C., Watts, P., Dallin, P., Girkin, J.M., 2011. Improved method for kinetic studies in microreactors using flow manipulation and noninvasive Raman spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 3601–3608. doi:10.1021/ja1102234
- Müller, C., Bauer, A., Maturi, M.M., Cuquerella, M.C., Miranda, M.A., Bach, T., 2011. Enantioselective intramolecular [2 + 2]-photocycloaddition reactions of 4-substituted quinolones catalyzed by a chiral sensitizer with a hydrogen-bonding motif. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 16689–16697. doi:10.1021/ja207480q
- Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.L., 1993. *Handbook of Photochemistry*, Second Edition. CRC Press.
- Nagy, K.D., Shen, B., Jamison, T.F., Jensen, K.F., 2012. Mixing and Dispersion in Small-Scale Flow Systems. *Org. Process Res. Dev.* 16, 976–981. doi:10.1021/op200349f
- Oelgemoeller, M., 2012. Highlights of Photochemical Reactions in Microflow Reactors. *Chem. Eng. Technol.* 35, 1144–1152. doi:10.1002/ceat.201200009
- Oelgemöller, M., Shvydkiv, O., 2011. Recent Advances in Microflow Photochemistry. *Molecules* 16, 7522–7550. doi:10.3390/molecules16097522
- Park, C.P., Maurya, R.A., Lee, J.H., Kim, D.-P., 2011. Efficient photosensitized oxygenations in phase contact enhanced microreactors. *Lab. Chip* 11, 1941. doi:10.1039/c1lc20071b
- Parker, C.A., 1953. A New Sensitive Chemical Actinometer. I. Some Trials with Potassium Ferrioxalate. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 220.
- Penkett, C.S., Woolford, J.A., Read, T.W., Kahan, R.J., 2011. Investigating the Arenyl-Diene Double [3 + 2] Photocycloaddition Reaction. *J. Org. Chem.* 76, 1295–1304. doi:10.1021/jo101927a
- Peraiah, A., 2001. *An Introduction to Radiative Transfer: Methods and Applications in Astrophysics*. Cambridge University Press, Cambridge ; New York.
- Pfoertner, K.-H., Oppenlander, T., 2000. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Porter, G., 1967. Flash photolysis and some of its applications. *Nobel Lect.* 241–263.
- Roger, M., Villermaux, J., 1979. Modelling of light absorption in photoreactors Part I. General formulation based on the laws of photometry. *Chem. Eng. J.* 17, 219–226.
- Roger, M., Villermaux, J., 1983a. Modelling of light absorption in photoreactors part II. Intensity profile and efficiency of light absorption in a cylindrical reactor experimental comparison of five models. *Chem. Eng. J.* 26, 85–93.
- Roger, M., Villermaux, J., 1983b. Modelling of light absorption in photoreactors part II. Intensity profile and efficiency of light absorption in a cylindrical reactor experimental comparison of five models. *Chem. Eng. J.* 26, 85–93.
- Roxburgh, C.J., Sammes, P.G., Abdullah, A., 2011. Steric and substituent control on the photoreversibility of some novel N-alkyl-3,3'-disubstituted-6-nitro-indolospirobenzopyrans: Evaluation using UV spectroscopic studies. *Dyes Pigments* 90, 146–162. doi:10.1016/j.dyepig.2010.10.006
- Saber, M., Commenge, J.M., Falk, L., 2010. Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances. *Chem. Eng. Sci.*, 20th International Symposium in Chemical Reaction Engineering—Green Chemical Reaction Engineering for a Sustainable Future 65, 372–379. doi:10.1016/j.ces.2009.06.010
- Sakami, M., Charette, A., Le Dez, V., 1996. Application of the discrete ordinates method to combined conductive and radiative heat transfer in a two-dimensional complex geometry. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 56, 517–533. doi:10.1016/0022-4073(96)00082-9
- Scaiano, J.C., Charette, G., Simard, A., 2004. Apparatus for laser flash photolysis. 6741347.
- Schlögl, S., Temel, A., Schaller, R., Holzner, A., Kern, W., 2012. Characteristics of the photochemical prevulcanization in a falling film photoreactor. *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 3478–3486. doi:10.1002/app.35457
- Schuster, A., 1905. A. Radiation through a foggy atmosphere. *Astrophys. J.* 21, 1–22.
- Shvydkiv, O., Gallagher, S., Nolan, K., Oelgemöller, M., 2010. From Conventional to Microphotochemistry: Photodecarboxylation Reactions Involving Phthalimides. *Org. Lett.* 12, 5170–5173. doi:10.1021/ol102184u
- Shvydkiv, O., Yavorsky, A., Tan, S.B., Nolan, K., Hoffmann, N., Youssef, A., Oelgemöller, M., 2011a. Microphotochemistry: a reactor comparison study using the photosensitized

- addition of isopropanol to furanones as a model reaction. *Photochem. Photobiol. Sci.* 10, 1399. doi:10.1039/c1pp05024a
- Shvydkiv, O., Yavorsky, A., Tan, S.B., Nolan, K., Hoffmann, N., Youssef, A., Oelgemöller, M., 2011b. Microphotochemistry: a reactor comparison study using the photosensitized addition of isopropanol to furanones as a model reaction. *Photochem. Photobiol. Sci.* 10, 1399. doi:10.1039/c1pp05024a
- Sieburth, S.M., Hiel, G., Lin, C.-H., Kuan, D.P., 1994. Intramolecular [4 + 4] photocycloaddition of 2-pyridones tethered by a three-carbon chain: studies on the formation of cycloadducts and control of stereogenesis. 3. *J. Org. Chem.* 59, 80–87. doi:10.1021/jo00080a015
- Singh, B., Ullman, E.F., 1967. Photochemical transposition of ring atoms in 3,5-diarylisoxazoles. Unusual example of wavelength control in a photochemical reaction of azirines. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6911–6916. doi:10.1021/ja01002a018
- Snider, B.B., Busuyek, M.V., 2001. Synthesis of circumdatin F and sclerotigenin. Use of the 2-nitrobenzyl group for protection of a diketopiperazine amide; synthesis of ent-fumiquinazoline G. *Tetrahedron* 57, 3301–3307. doi:10.1016/S0040-4020(01)00208-3
- Sugimoto, A., Fukuyama, T., Sumino, Y., Takagi, M., Ryu, I., 2009a. Microflow photo-radical reaction using a compact light source: application to the Barton reaction leading to a key intermediate for myriceric acid A. *Tetrahedron* 65, 1593–1598. doi:10.1016/j.tet.2008.12.063
- Sugimoto, A., Fukuyama, T., Sumino, Y., Takagi, M., Ryu, I., 2009b. Microflow photo-radical reaction using a compact light source: application to the Barton reaction leading to a key intermediate for myriceric acid A. *Tetrahedron* 65, 1593–1598. doi:10.1016/j.tet.2008.12.063
- Takache, H., Christophe, G., Cornet, J.-F., Pruvost, J., 2010. Experimental and theoretical assessment of maximum productivities for the microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in two different geometries of photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* 26, 431–440. doi:10.1002/btpr.356
- Taylor, G., 1953. Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 219, 186–203. doi:10.1098/rspa.1953.0139
- Toepfer, B., Gora, A., Li Puma, G., 2006. Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Appl. Catal. B Environ.* 68, 171–180. doi:10.1016/j.apcatb.2006.06.020
- Turconi, J., Griolet, F., Guevel, R., Oddon, G., Villa, R., Geatti, A., Hvala, M., Rossen, K., Göller, R., Burgard, A., 2014. Semisynthetic Artemisinin, the Chemical Path to Industrial Production. *Org. Process Res. Dev.* 18, 417–422. doi:10.1021/op4003196
- Valades-Pelayo, P.J., Moreira, J., Serrano, B., de Lasa, H., 2014. Boundary conditions and phase functions in a Photo-CREC Water-II reactor radiation field. *Chem. Eng. Sci.* 107, 123–136. doi:10.1016/j.ces.2013.12.013
- Vaske, Y.S.M., Mahoney, M.E., Konopelski, J.P., Rogow, D.L., McDonald, W.J., 2010. Enantiomerically Pure trans- β -Lactams from α -Amino Acids via Compact Fluorescent Light (CFL) Continuous-Flow Photolysis. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11379–11385. doi:10.1021/ja1050023
- Wardle, B., 2010. *Principles and Applications of Photochemistry*, 1 edition. ed. Wiley, Chichester, U.K.
- Wilhelm, B., 1969. Process for carrying out photochemical reactions and apparatus therefor. US3458418 A.
- Yang, M.K., French, R.H., Tokarsky, E.W., 2008. Optical properties of Teflon® AF amorphous fluoropolymers. *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS* 7, 033010. doi:10.1117/1.2965541
- Zalazar, C.S., Labas, M.D., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2005. The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chem. Eng. J.* 109, 67–81. doi:10.1016/j.cej.2005.03.011
- Zhang, X., Stefanick, S., Villani, F.J., 2004. Application of Microreactor Technology in Process Development. *Org. Process Res. Dev.* 8, 455–460. doi:10.1021/op034193x
- Ziegenbalg, D., Kreisel, G., Weiß, D., Kralisch, D., 2014. OLEDs as prospective light sources for microstructured photoreactors. *Photochem. Photobiol. Sci. Off. J. Eur. Photochem. Assoc. Eur. Soc. Photobiol.* 13, 1005–1015. doi:10.1039/c3pp50302j

Annexe A : METHODES POUR LA RESOLUTION DE L'ETR

Cet annexe a pour vocation à détailler l'approche décrite dans l'HDR de Cornet (2007) afin d'obtenir des relations mathématiques décrivant le transfert radiatif en une seule dimension d'espace et dans deux directions privilégiées. Par ailleurs, l'annexe étend le travail de Cornet en tenant compte d'un éclairage central.

A.1 METHODE DES DEUX FLUX

A.1.1 Etablissement des équations avec les hypothèses du champ de radiation à deux flux

- ◆ Ecriture de l'ETR et du bilan radiatif avec l'hypothèse des deux flux

L'équation des transferts radiatifs, pour un milieu diffusant, absorbant et sans émission propre, s'écrit, à une longueur d'onde λ , d'après le chapitre I (équation I-48) :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = -(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(s, \mathbf{u}) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) L_\lambda(s, \mathbf{u}') d\Omega' \quad (\text{A-1})$$

où B_λ est la fonction de phase et s est la coordonnée curviligne liée à la direction \mathbf{u} du faisceau lumineux, α_λ est le coefficient d'absorption linéique népérien et σ_λ est le coefficient de diffusion linéique népérien.

L'équation (A-1) peut aussi se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \frac{dL_\lambda}{ds} = -L_\lambda(s, \mathbf{u}) + \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} B_\lambda(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u}) L_\lambda(s, \mathbf{u}') d\Omega' \quad (\text{A-2})$$

où les paramètres β_λ et ω_λ sont, respectivement, le coefficient d'extinction et l'albédo définis de la façon suivante :

$$\begin{cases} \beta_\lambda = \alpha_\lambda + \sigma_\lambda \\ \omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda} \end{cases} \quad (\text{A-3})$$

La luminance est une fonction de cinq paramètres : les trois coordonnées d'espace c_1, c_2 et c_3 qui permettent de définir la coordonnée curviligne $s(c_1, c_2, c_3)$, l'angle θ (zénith) et l'angle φ (azimuthal) comme indiqué dans la Figure A-1. Soulignons que ce choix de coordonnées des angles n'est pas celui classiquement rencontré, mais il a l'avantage

de conduire à une expression unique de l'ETR (en une dimension) dans tous les systèmes de coordonnées : cartésien, cylindrique et sphérique.

L'ETR est une équation dont la résolution nécessite des moyens sophistiqués (Cornet *et al.*, 1995). Néanmoins, l'expression peut être simplifiée dans le cas où les conditions du problème permettent d'introduire les hypothèses suivantes :

- une seule direction spatiale est privilégiée c_1 , qui correspondra à l'axe y dans le cas d'un système cartésien et de l'axe r dans le cas d'un système cylindrique ;
- la luminance sera considérée symétrique autour de l'axe c_1 , de sorte qu'elle ne dépend que du zenith θ . Aussi, l'angle solide s'exprime comme $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$.

Compte-tenu du choix de repérage et des hypothèses (i) et (ii), l'expression de la variation de la luminance, le long de la coordonnée curviligne, s'écrit, aussi bien pour le système cartésien, que pour le système cylindrique, de la façon suivante :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = l \frac{dL_\lambda}{dc_1} \quad (\text{A-4})$$

avec $l = \cos \theta$, l'angle formé entre la direction \mathbf{u} du faisceau et la direction de la coordonnée curviligne c_1 (cf. Figure A-1).

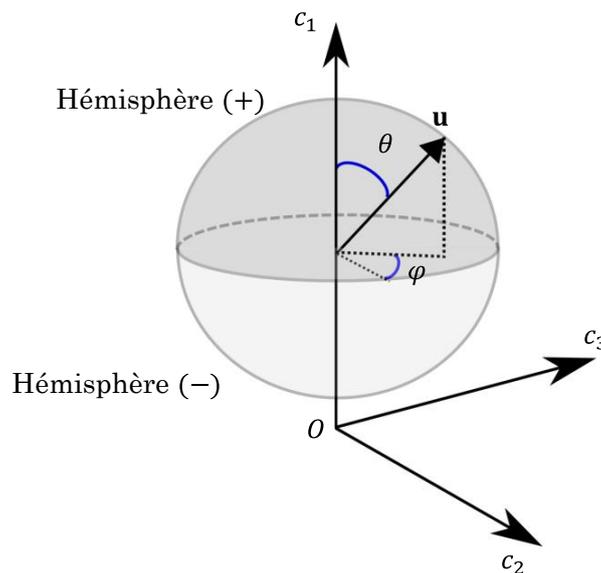


Figure A-1 : Schéma représentant les notations utilisées dans la méthode à deux flux

La méthode de résolution à deux flux consiste à séparer le champ d'irradiance en deux irradiances opposées E^+ et E^- . Les luminances provenant des hémisphères positif (+) et négatif (-) (cf. Figure A-1) seront définis comme :

$$\left\{ \begin{array}{l} (+) = \int_{\Omega^+} d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta = 2\pi \int_0^1 dl \\ (-) = 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} \sin \theta d\theta = 2\pi \int_{-1}^0 dl \end{array} \right. \quad (\text{A-5})$$

Dans le modèle initial de Schuster (1905), la luminance est considérée constante dans chaque hémisphère (et donc indépendante du zenith θ). Cornet (2010) étend ce travail à des luminances dépendant du zénith et il introduit le postulat suivant :

$$L_\lambda(s, l) = L_\lambda^\pm(s) |\cos^n \theta| = L_\lambda^\pm(s) |l^n| \quad (\text{A-6})$$

où n correspond au degré de collimation. Pour $n \rightarrow 0$ on a une luminance indépendante de θ (luminance isotrope) ce qui correspond au cas diffus. A l'inverse, pour $n \rightarrow \infty$, la luminance tendra vers 0 dans toutes les directions excepté pour le cas où $\theta = 0$. Cette formulation est intéressante car elle permet d'introduire des niveaux intermédiaires entre des champs de radiation diffus et collimaté.

Ainsi, en introduisant (A-6) dans (A-2) et en tenant compte des hypothèses (i) et (ii), on a :

$$\frac{1}{\beta_\lambda} l \frac{dL_\lambda}{dc_1} = -L_\lambda + \frac{\omega_\lambda}{2} \left(\int_{-1}^0 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl' + \int_0^1 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl' \right) \quad (\text{A-7})$$

En intégrant (A-7) sur l'angle solide, on obtient alors deux équations, une pour chaque hémisphère :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_\lambda} \frac{d \int_0^1 L_\lambda |l^n| dl}{dc_1} &= - \int_0^1 L_\lambda dl + \frac{\omega_\lambda}{2} \left(\int_{-1}^0 \int_0^1 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' + \int_0^1 \int_0^1 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' \right) \\ \frac{1}{\beta_\lambda} \frac{d \int_{-1}^0 L_\lambda |l^n| dl}{dc_1} &= - \int_{-1}^0 L_\lambda dl + \frac{\omega}{2} \left(\int_{-1}^0 \int_{-1}^0 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' + \int_0^1 \int_{-1}^0 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' \right) \end{aligned} \quad (\text{A-8})$$

On introduit les coefficients suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_\lambda^{-+} = \frac{1}{2(n+1)L_\lambda^-} \int_{-1}^0 \int_0^1 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' \\ f_\lambda^{++} = \frac{1}{2(n+1)L_\lambda^+} \int_0^1 \int_0^1 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' \\ b_\lambda^{+-} = \frac{1}{2(n+1)L_\lambda^+} \int_0^1 \int_{-1}^0 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' \\ f_\lambda^{--} = \frac{1}{2(n+1)L_\lambda^-} \int_{-1}^0 \int_{-1}^0 L_\lambda B_\lambda(l', l) |l'^n| dl dl' \end{array} \right. \quad (\text{A-9})$$

Le coefficient b_{λ}^{-+} correspond à la fraction de la luminance L_{λ}^{-} qui est rétro-diffusée par le phénomène de diffusion tandis que le coefficient f_{λ}^{--} correspond à la fraction de la luminance L_{λ}^{-} qui est anté-diffusée. De même, le coefficient b_{λ}^{+-} correspond à la fraction de la luminance L_{λ}^{+} qui est rétro-diffusée et le coefficient f_{λ}^{++} correspond à la fraction de la luminance L_{λ}^{+} qui est anté-diffusée.

On supposera que la fonction de phase est ici symétrique, c'est-à-dire que, la fraction diffusée dans la direction sortante ne dépend que de l'angle formé entre la direction incidente et la direction sortante quelle que soit la direction du rayon incident, ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} f_{\lambda}^{++} = f_{\lambda}^{--} = f_{\lambda} \\ b_{\lambda}^{-+} = b_{\lambda}^{+-} = b_{\lambda} \end{cases} \quad (\text{A-10})$$

De plus, la propriété de normalisation de la fonction de phase (cf. Chapitre I, paragraphe I.2.2) permet d'écrire :

$$f_{\lambda} = 1 - b_{\lambda} \quad (\text{A-11})$$

d'où :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Lambda \beta_{\lambda}} \frac{dL_{\lambda}^{+}}{dc_1} = -(1 - \omega_{\lambda} f_{\lambda}) L_{\lambda}^{+} + \omega_{\lambda} b_{\lambda} L_{\lambda}^{-} \\ \frac{1}{\Lambda \beta_{\lambda}} \frac{dL_{\lambda}^{-}}{dc_1} = +(1 - \omega_{\lambda} f_{\lambda}) L_{\lambda}^{-} - \omega_{\lambda} b_{\lambda} L_{\lambda}^{+} \end{cases} \quad (\text{A-12})$$

avec Λ le facteur de collimation défini comme :

$$\Lambda = \frac{n + 2}{n + 1} \quad (\text{A-13})$$

Si $\Lambda = 1$, le champ est considéré comme collimaté ($n \rightarrow \infty$) et si $\Lambda = 2$, le champ est considéré comme diffus ($n \rightarrow 0$).

En sommant les deux équations dans (A-10), on obtient :

$$\frac{d(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-})}{dc_1} = -\beta_{\lambda} \Lambda (1 - \omega_{\lambda} (1 - 2b_{\lambda})) [L_{\lambda}^{+} - L_{\lambda}^{-}] \quad (\text{A-14})$$

Par ailleurs, le vecteur densité de flux de photons (équation I-34) et l'irradiance (équation I-32) s'expriment :

$$\begin{cases} F_\lambda = 2\pi \left(L_\lambda^+ \int_0^1 |l^{n+1}| dl - L_\lambda^- \int_{-1}^0 |l^{n+1}| dl \right) = \frac{2\pi}{n+2} (L_\lambda^+ - L_\lambda^-) = F_\lambda^+ - F_\lambda^- \\ E_\lambda = 2\pi \left(L_\lambda^+ \int_0^1 |l^n| dl + L_\lambda^- \int_{-1}^0 |l^n| dl \right) = \frac{2\pi}{n+1} (L_\lambda^+ + L_\lambda^-) = E_\lambda^+ + E_\lambda^- \end{cases} \quad (\text{A-15})$$

En tenant compte des définitions de (A-15), et des hypothèses (i) et (ii), l'équation bilan d'énergie radiante (I-65) s'écrit :

$$\frac{d(L_\lambda^+ - L_\lambda^-)}{dc_1} + \frac{m}{c_1} (L_\lambda^+ - L_\lambda^-) = -\Lambda \beta_\lambda (1 - \omega_\lambda) (L_\lambda^+ + L_\lambda^-) \quad (\text{A-16})$$

où m est un paramètre qui dépend du système de coordonnées choisie :

- $m = 0$, système de coordonnées rectangulaire ;
- $m = 1$, système de coordonnées cylindrique ;
- $m = 2$, système de coordonnées sphérique.

Puis, en introduisant (A-14) dans (A-16), on obtient :

$$\frac{d^2(L_\lambda^+ + L_\lambda^-)}{dc_1^2} + \frac{m}{c_1} \frac{d(L_\lambda^+ + L_\lambda^-)}{dc_1} = \Lambda^2 \beta_\lambda^2 (1 - \omega_\lambda) (1 - \omega_\lambda (1 - 2b_\lambda)) (L_\lambda^+ + L_\lambda^-) \quad (\text{A-17})$$

Dans la suite, on cherche une expression de L_λ^+ et de L_λ^- pour le cas où $m = 0$ (système cartésien) et $m = 1$ (système cylindrique).

◆ Solution générale de l'ETR dans le système de coordonnées cartésiennes

Pour un système cartésien, on a $c_1 = y$ et $m = 0$. La résolution du système (A-17) ne pose pas de difficultés et on obtient la solution suivante :

$$\begin{cases} L_\lambda^+ + L_\lambda^- = A_1 e^{-\bar{\beta}_\lambda y} + A_2 e^{\bar{\beta}_\lambda y} \\ \frac{d(L_\lambda^+ + L_\lambda^-)}{dy} = -\bar{\beta}_\lambda (A_1 e^{-\bar{\beta}_\lambda y} - A_2 e^{\bar{\beta}_\lambda y}) \end{cases} \quad (\text{A-18})$$

où A_1, A_2 sont deux constantes d'intégration, et le paramètre $\bar{\beta}_\lambda$ est défini comme :

$$\bar{\beta}_\lambda = \beta_\lambda \Lambda \sqrt{(1 - \omega_\lambda)(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))} \quad (\text{A-19})$$

A partir de l'équation (A-14) et de l'équation (A-18), on peut écrire :

$$L_{\lambda}^{+} - L_{\lambda}^{-} = -\frac{1}{\beta_{\lambda}\Lambda(1 - \omega_{\lambda}(1 - 2b_{\lambda}))} \frac{d(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-})}{dy} \quad (\text{A-20})$$

$$= +\frac{\overline{\beta}_{\lambda}}{\beta_{\lambda}\Lambda(1 - \omega_{\lambda}(1 - 2b_{\lambda}))} (A_1 e^{-\overline{\beta}_{\lambda}y} - A_2 e^{\overline{\beta}_{\lambda}y})$$

Puis moyennant une combinaison de (A-18) et (A-20), on peut séparer les luminances comme suit :

$$\begin{cases} L_{\lambda}^{+} = A_1'(1 + k_{\lambda})e^{-\overline{\beta}_{\lambda}y} + A_2'(1 - k_{\lambda})e^{\overline{\beta}_{\lambda}y} \\ L_{\lambda}^{-} = A_1'(1 - k_{\lambda})e^{-\overline{\beta}_{\lambda}y} + A_2'(1 + k_{\lambda})e^{\overline{\beta}_{\lambda}y} \end{cases} \quad (\text{A-21})$$

où $A_1' = A_1/2$, $A_2' = A_2/2$ et k_{λ} est défini par :

$$k_{\lambda} = \frac{\overline{\beta}_{\lambda}}{\beta_{\lambda}\Lambda(1 - \omega_{\lambda}(1 - 2b_{\lambda}))} = \sqrt{\frac{(1 - \omega_{\lambda})}{(1 - \omega_{\lambda}(1 - 2b_{\lambda}))}} \quad (\text{A-22})$$

Remarquons que dans le cas où le milieu est complètement absorbant ($\sigma_{\lambda} = 0$), on a $\omega_{\lambda} = 0$, ce qui entraîne $\overline{\beta}_{\lambda} = \alpha_{\lambda}\Lambda$ et $k_{\lambda} = 1$.

◆ Solution générale de l'ETR dans le système de coordonnées cylindriques

Dans ce cas, on a $c_1 = r$ et $m = 1$. L'équation (A-17) se réduit à :

$$\frac{d^2(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-})}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-})}{dr} = \Lambda^2 \beta_{\lambda}^2 (1 - \omega_{\lambda})(1 - \omega_{\lambda}(1 - 2b_{\lambda}))(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-}) \quad (\text{A-23})$$

L'équation (A-23) est une équation de Bessel modifiée d'ordre 0. La solution de cette équation est donnée par l'équation suivante :

$$(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-}) = a_0 I_0(\overline{\beta}_{\lambda}r) + a_1 K_0(\overline{\beta}_{\lambda}r) \quad (\text{A-24})$$

Où I_0 et K_0 sont les fonctions de Bessel modifiées d'ordre 0 de première et deuxième espèces respectivement, et a_0, a_1 , sont deux constantes d'intégration. Le paramètre $\overline{\beta}_{\lambda}$ se définit de la même façon que dans l'équation (A-19).

En utilisant les propriétés des fonctions de Bessel et à partir de l'équation (A-14) et de l'équation (A-24), on peut écrire :

$$L_{\lambda}^{+} - L_{\lambda}^{-} = -\frac{1}{\beta_{\lambda}\Lambda(1 - \omega_{\lambda}(1 - 2b_{\lambda}))} \frac{d(L_{\lambda}^{+} + L_{\lambda}^{-})}{dr} = -k_{\lambda} (a_0 I_1(\overline{\beta}_{\lambda}r) - a_1 K_1(\overline{\beta}_{\lambda}r)) \quad (\text{A-25})$$

où I_1 et K_1 sont les fonctions de Bessel modifiées d'ordre 1 de première et deuxième espèces respectivement.

Puis moyennant une combinaison de (A-24) et (A-25), on peut séparer les luminances comme suit :

$$\begin{cases} L_{\lambda}^{+} = a_0' (I_0(\overline{\beta_{\lambda}r}) - k_{\lambda}I_1(\overline{\beta_{\lambda}r})) + a_1' (K_0(\overline{\beta_{\lambda}r}) + k_{\lambda}K_1(\overline{\beta_{\lambda}r})) \\ L_{\lambda}^{-} = a_0' (I_0(\overline{\beta_{\lambda}r}) + k_{\lambda}I_1(\overline{\beta_{\lambda}r})) + a_1' (K_0(\overline{\beta_{\lambda}r}) - k_{\lambda}K_1(\overline{\beta_{\lambda}r})) \end{cases} \quad (\text{A-26})$$

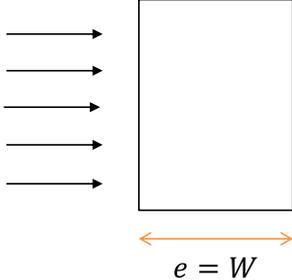
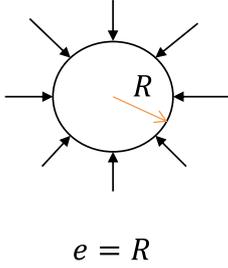
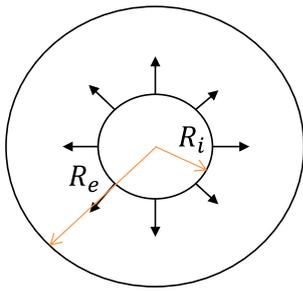
où k_{λ} est définie de la même façon que dans (A-22), $a_0' = a_0/2$ et $a_1' = a_1/2$

A.1.2 Résolution de l'ETR dans des cas particuliers (introduction des conditions aux limites)

Les équations (A-21) et (A-26) nécessitent des conditions aux limites pour être complètement résolues. Selon le système de coordonnées retenu, différentes expressions du champ de radiation sont obtenues.

Le système cartésien sera utilisé lorsque le photoréacteur est une cuve rectangulaire irradiée sur une ou deux faces parallèles. Le système cylindrique sera, quant à lui, utilisé si le photoréacteur est un cylindre irradié uniformément de l'extérieur, ou bien si le photoréacteur possède une géométrie annulaire et qu'il est alors irradié de l'intérieur (cf. Tableau A-1).

Tableau A-1 : Géométrie et caractéristiques des photoréacteurs

Cuve rectangulaire	Cuve cylindrique pleine	Cuve annulaire
		
$e = W$	$e = R$	$e = R_e - R_i$

A.1.2.1 Photoréacteur rectangulaire

On considère un photoréacteur rectangulaire dont l'épaisseur du milieu réactionnel est $e = W$, irradiée par une ou deux faces. Sur les surfaces éclairées, la densité de flux de photons reçue est notée F_0 . On considère que, si les deux faces sont éclairées, la densité

de flux de photons reçue est identique sur les deux faces. Aussi, on introduit le paramètre v tel que, si $v = 1$, les deux faces sont illuminées, et si $v = 0$, seule une face est éclairée. De cette façon, la densité de flux de photons reçue est (F_0) sur la face 1, et (vF_0) sur la face 2.

Les conditions aux frontières sont introduites grâce à l'équation (A-15). En $y = 0$, on a $F_\lambda^+ = F_0$. De même, en $y = W$, on a $F_\lambda^- = vF_0$. D'après l'équation (A-15), on a :

$$\begin{cases} y = 0, & L_\lambda^+(0) = \frac{n+2}{2\pi} (F_0) \\ y = W, & L_\lambda^-(W) = \frac{n+2}{2\pi} (vF_0) \end{cases} \quad (\text{A-27})$$

Par ailleurs, d'après l'équation (A-21), on a aussi :

$$\begin{cases} y = 0, & L_\lambda^+(0) = A_1'(1+k_\lambda) + A_2'(1-k_\lambda) \\ y = W, & L_\lambda^-(W) = A_1'(1-k_\lambda)e^{-\bar{\beta}_\lambda W} + A_2'(1+k_\lambda)e^{\bar{\beta}_\lambda W} \end{cases} \quad (\text{A-28})$$

Puis, en introduisant l'équation (A-27) dans l'équation (A-28), on peut déterminer les constantes d'intégrations A_1' et A_2' :

$$\begin{cases} A_1 = 2A_1' = \frac{n+2}{\pi} F_0 \frac{(1+k_\lambda)e^{\bar{\beta}_\lambda W} - v(1-k_\lambda)}{(1+k_\lambda)^2 e^{\bar{\beta}_\lambda W} - (1-k_\lambda)^2 e^{-\bar{\beta}_\lambda W}} \\ A_2 = 2A_2' = \frac{n+2}{2\pi} F_0 \frac{v(1+k_\lambda) - (1-k_\lambda)e^{-\bar{\beta}_\lambda W}}{(1+k_\lambda)^2 e^{\bar{\beta}_\lambda W} - (1-k_\lambda)^2 e^{-\bar{\beta}_\lambda W}} \end{cases} \quad (\text{A-29})$$

Les constantes A_1 et A_2 sont alors réintroduites dans l'expression de $(L_\lambda^+ + L_\lambda^-)$ donnée dans l'équation (A-18)

. Aussi, après introduction des expressions des luminances dans l'expression de l'irradiance E_λ de l'équation (A-15), la relation suivante est obtenue :

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{(1+k_\lambda)(e^{-\bar{\beta}_\lambda(y-W)} + ve^{\bar{\beta}_\lambda y}) - (1-k_\lambda)(e^{-\bar{\beta}_\lambda(W-y)} + ve^{-\bar{\beta}_\lambda y})}{(1+k_\lambda)^2 e^{\bar{\beta}_\lambda W} - (1-k_\lambda)^2 e^{-\bar{\beta}_\lambda W}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \bar{\beta}_\lambda = \beta_\lambda \Lambda \sqrt{(1-\omega_\lambda)(1-\omega_\lambda(1-2b_\lambda))} \\ k_\lambda = \sqrt{\frac{(1-\omega_\lambda)}{(1-\omega_\lambda(1-2b_\lambda))}} \end{cases} \quad (\text{A-30})$$

A.1.2.2 Photoréacteur à géométrie cylindrique

◆ Domaine cylindre plein illuminé de l'extérieur

Le premier cas étudié correspond à un cylindre plein éclairé uniformément de l'extérieur (cf. Tableau A-1). La densité de flux de photons reçue sur la surface extérieure du cylindre est donnée par F_0 . De la même façon, on introduit la condition F_0 à la frontière grâce à l'équation (A-15). Aussi, en $r = R$, on a $F_\lambda^- = F_0$. Par ailleurs, il est nécessaire d'introduire une deuxième condition pour la détermination des luminances. Pour cela, on introduit la condition en $r = 0$ suivante $F = F_\lambda^- + F_\lambda^+ = 0$ (condition de symétrie). L'équation (A-15) permet d'écrire :

$$\begin{cases} r = 0, & F = \frac{2\pi}{n+2}(L_\lambda^+ - L_\lambda^-) = 0 \\ r = R, & L_\lambda^- = \frac{n+2}{2\pi} F_0 \end{cases} \quad (\text{A-31})$$

Puis, en introduisant la condition en $r = 0$ de l'équation (A-31) dans l'équation (A-25), il vient :

$$L_\lambda^+ - L_\lambda^- = -k_\lambda \frac{d(L_\lambda^+ + L_\lambda^-)}{dr} = k_\lambda (a_0 I_1(0) - a_1 K_1(0)) = 0 \quad (\text{A-32})$$

$K_1(0)$ n'est pas défini en 0 et $\lim_{r \rightarrow 0} K_1 = \infty$, ce qui oblige à prendre $a_1' = 0$ pour obtenir une solution physiquement possible.

La seconde constante a_0' est obtenue en introduisant la condition en $r = R$ à l'aide de l'équation (A-26) ce qui donne :

$$a_0' = \frac{a_0}{2} = \frac{n+2}{2\pi} \frac{F_0}{(I_0(\beta_\lambda R) + k_\lambda I_1(\beta_\lambda R))} \quad (\text{A-33})$$

Les expressions des luminances de l'équation (A-26) sont donc complètement déterminées. Après avoir réintroduit ces expressions dans la définition de l'irradiance de l'équation (A-15), il vient :

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{I_0(\beta_\lambda r)}{(I_0(\beta_\lambda R) + k_\lambda I_1(\beta_\lambda R))}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \beta_\lambda = \beta_\lambda \Lambda \sqrt{(1 - \omega_\lambda)(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))} \\ k_\lambda = \sqrt{\frac{(1 - \omega_\lambda)}{(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))}} \end{cases} \quad (\text{A-34})$$

Lorsque le milieu est fortement absorbant, de sorte que $\overline{\beta}_\lambda$ est grand, on peut établir une solution approchée grâce aux développements asymptotiques des fonctions de Bessel.

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0^-} \approx \frac{2}{1 + k_\lambda} \sqrt{\frac{R}{r}} e^{\overline{\beta}_\lambda(r-R)} \quad (\text{A-35})$$

Remarquons que cette solution a l'inconvénient de donner un champ d'irradiation qui tend vers l'infini en $r \rightarrow 0$.

Cette relation reste valable pour $R_i \overline{\beta}_\lambda \geq 4$ comme le montre la Figure A-2. De plus, la présence de la racine carrée n'implique pas un effet sensible sur le champ d'irradiance lorsque l'absorbance est forte (hypothèse pour l'obtention de la solution approchée) et on peut encore écrire :

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0^+} \approx \frac{2}{1 + k_\lambda} \frac{R}{r} e^{\overline{\beta}_\lambda(r-R)} \quad (\text{A-36})$$

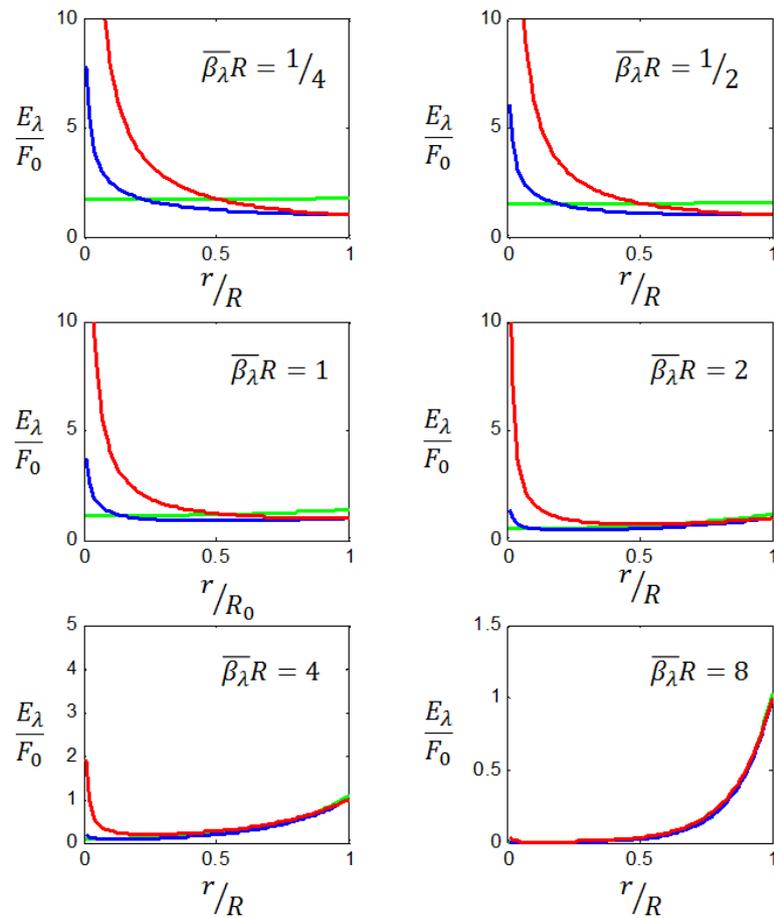


Figure A-2 : Profil d'irradiance, pour une géométrie cylindre plein, en fonction de la position dans l'espace annulaire r/R avec $r \geq R$. La courbe verte représente la solution exacte avec les fonctions de Bessel modifiées (A-34), la courbe bleue représente le cas asymptotique des fonctions de Bessel avec la présence de la racine carrée (A-35) et la courbe rouge représente le cas asymptotique sans la présence de la racine carrée (A-36)

◆ Photoréacteur annulaire irradié de l'intérieur

L'espace annulaire est défini par deux cylindres concentriques de rayon R_e pour le cylindre externe et de rayon R_i pour le cylindre interne (cf. Tableau A-1). La condition de densité de flux de photons F_0 est imposée sur la frontière du cylindre interne (lampe positionnée au centre). La condition est introduite grâce à l'équation (A-15). Aussi, en $r = R_i$, on a $F_\lambda^+ = F_0$. Une deuxième condition doit être ajoutée pour déterminer les deux constantes d'intégration, on prendra la condition en $r = +\infty$ qui permet d'écrire que la densité de flux est nulle à l'infini $F_\lambda = F_\lambda^- + F_\lambda^+ = 0$ (divergence). L'équation (A-15) permet d'écrire :

$$\begin{cases} r = +\infty, & F_\lambda = \frac{2\pi}{n+2}(L_\lambda^+ + L_\lambda^-) = 0 \\ r = R_i, & L_\lambda^+ = \frac{n+2}{2\pi} F_0 \end{cases} \quad (\text{A-37})$$

La première condition en $r = +\infty$ est introduite à l'aide de l'équation (A-24). Elle implique de prendre $a_0 = 0$ du fait que $\lim_{r \rightarrow \infty} I_0(\bar{\beta}_\lambda r) = +\infty$.

Puis la deuxième condition est introduite à l'aide de l'équation (A-26), ce qui permet d'obtenir a_1 :

$$a_1' = \frac{a_1}{2} = \frac{n+2}{2\pi} \frac{F_0}{(K_0(\bar{\beta}_\lambda R_i) + k_\lambda K_1(\bar{\beta}_\lambda R_i))} \quad (\text{A-38})$$

Une fois les deux expressions des luminances obtenues, elles sont réintroduites dans l'expression de l'irradiance de l'équation (A-15), ce qui donne :

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} = 2 \frac{K_0(\bar{\beta}_\lambda r)}{(K_0(\bar{\beta}_\lambda R_i) + k_\lambda K_1(\bar{\beta}_\lambda R_i))} \quad (\text{A-39})$$

avec
$$\begin{cases} \bar{\beta}_\lambda = \beta_\lambda \Lambda \sqrt{(1 - \omega_\lambda)(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))} \\ k_\lambda = \sqrt{\frac{(1 - \omega_\lambda)}{(1 - \omega_\lambda(1 - 2b_\lambda))}} \end{cases}$$

Si le terme $R_i \bar{\beta}_\lambda$ est important, on peut établir une solution approchée à l'aide des développements asymptotiques des fonctions de Bessel :

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} \approx \frac{2}{1 + k_\lambda} \sqrt{\frac{R_i}{r}} e^{-\bar{\beta}_\lambda(r - R_i)} \quad (\text{A-40})$$

Cette relation reste valable pour $R_i \bar{\beta}_\lambda \geq 2$ comme le montre la Figure A-3. De plus, la présence de la racine carrée n'implique pas un effet sensible sur le champ d'irradiance et on peut encore écrire :

$$\frac{E_\lambda}{\Lambda F_0} \approx \frac{2}{1 + k_\lambda} \frac{R_i}{r} e^{-\bar{\beta}_\lambda(r-R_i)} \quad (\text{A-41})$$

Cette dernière équation est souvent rencontrée dans la littérature.

Nous retiendrons cette dernière équation pour la modélisation de réacteur annulaire car elle est simple d'utilisation et permet dans certains cas d'obtenir des solutions analytiques pour exprimer la conversion dans le réacteur (cf. Chapitre II).

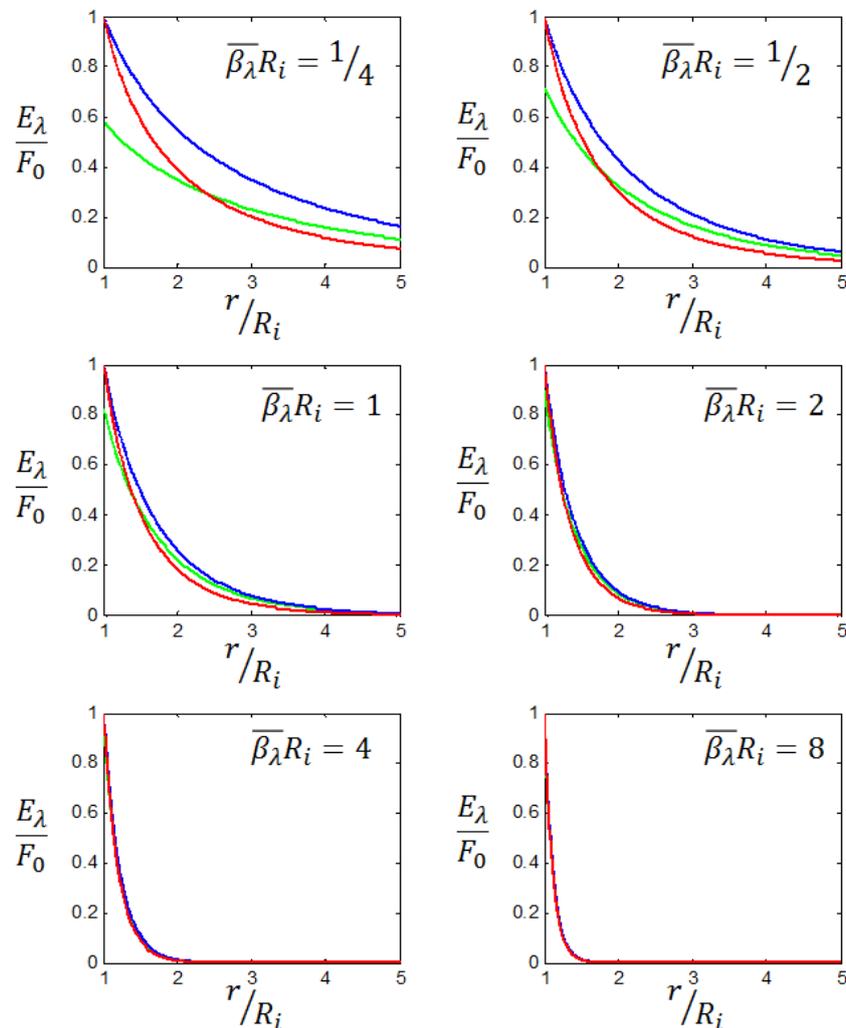


Figure A-3 : Profil d'irradiance, pour une géométrie annulaire, en fonction de la position dans l'espace annulaire r/R_i avec $r \geq R_i$. La courbe verte représente la solution exacte avec les fonctions de Bessel modifiées (A-39), la courbe bleue représente le cas asymptotique des fonctions de Bessel avec la présence de la racine carrée (A-40) et la courbe rouge représente le cas asymptotique sans la présence de la racine carrée (A-41)

A.2 METHODE DES ORDONNEES DISCRETES (MOD)

La résolution de l'ETR par la méthode des ordonnées discrètes (MOD) sera effectuée dans un système de coordonnées cartésiennes en deux dimensions.

A.2.1 Mise en œuvre en coordonnées cartésiennes

La formulation par la MOD conduit écrire l'ETR sous la forme d'un système de N_d équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{u}_1 \cdot \nabla L_\lambda = -(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(s, \mathbf{u}_1) + \alpha_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j B_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_1) L_\lambda(s, \mathbf{u}_j) \\ \vdots \\ \mathbf{u}_{N_d} \cdot \nabla L_\lambda = -(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(s, \mathbf{u}_{N_d}) + \alpha_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j B_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_{N_d}) L_\lambda(s, \mathbf{u}_{N_d}) \end{array} \right. \quad (\text{A-42})$$

A chaque équation correspond une direction \mathbf{u}_j associée du poids w_j .

Dans le système de coordonnées cartésiennes, les coordonnées du vecteur direction \mathbf{u}_j ne varie pas le long de la coordonnée curviligne (i.e. le long de la direction de la propagation de la lumière). Aussi, on peut écrire :

$$\mathbf{u}_m \cdot \nabla L_\lambda = \nabla(\mathbf{u}_m L_\lambda) \quad (\text{A-43})$$

On considère un domaine bidimensionnel divisé en volumes de contrôle rectangulaires régulièrement répartis (maillage structuré) (cf. Figure A-4). Pour chaque rectangle i , on définit un point au centre C_i . L'ensemble des points constitue le maillage.

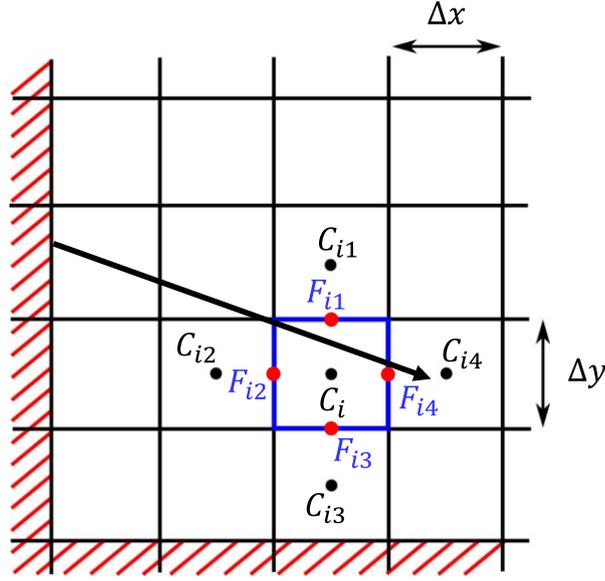


Figure A-4 : Domaine bidimensionnel sur lequel est résolu l'ETR par la méthode des ordonnées discrètes

En utilisant la notation (A-43) dans l'équation (A-42) et en intégrant chaque équation sur le rectangle i , il vient, par exemple pour l'équation sur la direction \mathbf{u}_m :

$$\sum_f^{N_f} -\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m A_f L_\lambda(F_{i,f}, \mathbf{u}_m) = \left[-(\alpha_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(C_i, \mathbf{u}_m) + \alpha_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j B_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_m) L_\lambda(C_i, \mathbf{u}_j) \right] V_i \quad (\text{A-44})$$

où \mathbf{n}_f sont les vecteurs normaux aux faces enveloppant le volume V_i , orientés de la surface vers le centre du volume C_i . A_f est l'aire de la face f . $F_{i,f}$ est le centre de la face f entourant le volume V_i et N_f est le nombre de faces entourant ce volume. Notons qu'en deux dimensions, le volume est égal à $V_i = \Delta x \Delta y$ et la surface est égale à $A_f = \Delta x = \Delta y$.

Les luminances $L_\lambda(F_{i,f}, \mathbf{u}_m)$ sur les faces f sont déterminées grâce aux luminances aux centres des volumes V_i :

- si $(\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m) < 0$, alors $L_\lambda(F_{i,f}, \mathbf{u}_m) = L_\lambda(C_i, \mathbf{u}_m)$;
- si $(\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m) > 0$, alors $L_\lambda(F_{i,f}, \mathbf{u}_m) = L_\lambda(C_{if}, \mathbf{u}_m)$ ou alors $L_\lambda(F_{i,f}, \mathbf{u}_m)$ est donné par l'équation donnant les conditions aux limites. C_{if} correspond au centre du volume élémentaire adjacent au volume V_i et qui partage la face f .

Notons que cette façon de réduire le nombre d'inconnues est appelé schéma « STEP ». Il existe d'autres façons d'exprimer la luminance aux parois, cependant le procédé STEP donne de bons résultats et nous nous contenterons de ce dernier. Aussi, il est important

de souligner que le schéma STEP ne s'applique que sur des maillages structurés. En effet, sur des maillages non structurés, l'interpolation linéaire des luminances sur les surfaces n'est plus possible. Les travaux de Sakami *et al.* (1996) présentent une méthode dite de schéma exponentiel qui permet de palier à ce problème. Néanmoins, cela revient à connaître précisément l'intersection du rayon avec le côté de la maille, ce qui nécessite des prétraitements lourds.

Finalement la luminance au point C_i s'écrit :

$$L_\lambda(C_i, \mathbf{u}_m) = \frac{\sum_{(\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m) > 0}^{N_f} (\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m) A_f L_\lambda(C_{i,f}, \mathbf{u}_m) + \left[\alpha_\lambda L_\lambda^0(T) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{j=1}^{N_d} w_j P_\lambda(\mathbf{u}_j' \rightarrow \mathbf{u}_m) L_\lambda(C_i, \mathbf{u}_m) \right] V_i}{(\alpha_{\lambda,i} + \sigma_{\lambda,i}) V_i + \sum_{(\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m) < 0}^{N_f} |\mathbf{n}_f \cdot \mathbf{u}_m| A_f} \quad (\text{A-45})$$

Initialement, seuls les luminances aux parois sont connues (conditions aux limites) et les luminances sont calculées de proche en proche aux centres des volumes élémentaires. Le processus est donc itératif et s'arrête lorsque le critère suivant est atteint :

$$Crit = \frac{\sum_m \max(|L_\lambda^k(C_i, \mathbf{u}_m) - L_\lambda^{k+1}(C_i, \mathbf{u}_m)|)}{\sum_m \sum_i L_\lambda^k(C_i, \mathbf{u}_m)} < 10^{-3} \quad (\text{A-46})$$

Où k correspond à la k -ième itération.

A.2.1 Quadratures

A.2.2 Quadratures de Gauss S_N

Les quadratures S_N sont les plus utilisées. Chaque direction \mathbf{u}_m est représentée par ses cosinus directeurs μ , η et ξ . La quadrature est construite de sorte que si la direction (μ, η, ξ) , fait partie de la quadrature, alors les directions $(-\mu, \eta, \xi)$, $(\mu, -\eta, \xi)$, $(\mu, \eta, -\xi)$, $(-\mu, -\eta, \xi)$, $(-\mu, \eta, -\xi)$, $(\mu, -\eta, -\xi)$ et $(-\mu, -\eta, -\xi)$ en font parties et toutes ces directions ont le même poids. Aussi, il suffit de connaître les directions discrètes dans un seul octant pour déterminer complètement la quadrature. Par définition, une quadrature d'ordre N correspond à $N_d = N(N + 2)$ (en trois dimensions) et à $\frac{N}{2}(N + 2)$ directions en deux dimensions. Les poids doivent satisfaire la condition suivante :

$$\sum_j^{N_d} w_j = 4\pi \quad (\text{A-47})$$

Le Tableau A-2 présente les angles (μ, η, ξ) dans un octant pour les quadratures S_N , avec $N = 2, 4, 6$ ou 8 .

Tableau A-2 : Cosinus directeurs des directions et leur poids associé pour les Quadratures S_2 , S_4 , S_6 et S_8

	μ	η	ξ	w
S_2	0.5773503	0.5773503	0.5773503	1.5707963
S_4	0.2958759	0.2958759	0.9082483	0.5235987
	0.2958759	0.9082483	0.2958759	0.5235987
	0.9082483	0.2958759	0.2958759	0.5235987
S_6	0.1838670	0.1838670	0.9656013	0.1609517
	0.1838670	0.6950514	0.6950514	0.3626469
	0.1838670	0.9656013	0.1838670	0.1609517
	0.6950514	0.1838670	0.6950514	0.3626469
	0.6950514	0.6950514	0.1838670	0.3626469
	0.9656013	0.1838670	0.1838670	0.1609517
S_8	0.1422555	0.1422555	0.9795543	0.1712359
	0.1422555	0.5773503	0.8040087	0.0992284
	0.1422555	0.8040087	0.5773503	0.0992284
	0.1422555	0.9795543	0.1422555	0.1712359
	0.5773503	0.1422555	0.8040087	0.0992284
	0.5773503	0.5773503	0.5773503	0.4617179
	0.5773503	0.8040087	0.1422555	0.0992284
	0.8040087	0.1422555	0.5773503	0.0992284
	0.8040087	0.5773503	0.1422555	0.0992284
0.9795543	0.1422555	0.1422555	0.1712359	

A.2.1 Quadrature de Fiveland

Considérons une direction, repérée, dans un système cartésien, par les angles θ (zénith) et φ (azimuthal). L'angle θ , correspond à l'angle formé entre l'axe z et la direction \mathbf{u} et l'angle φ , correspond à l'angle formé entre l'axe x et la projection de \mathbf{u} sur le plan (x, y) . L'angle θ varie de $[0, \pi]$ et l'angle φ , varie de $[0, 2\pi]$.

On peut alors, subdiviser l'intervalle $[0, \pi]$ en N intervalles de longueur $\frac{\pi}{N}$, ce qui fait $N+1$ valeurs discrètes pour l'angle θ . De même, en gardant le même intervalle pour $[0, 2\pi]$, on a, ainsi, $2N$ valeurs discrètes pour l'angle φ .

Aussi, par exemple, pour $N = 8$, le nombre de directions est de $N_d = 2N(N + 1) = 144$. Pour chaque direction, on peut considérer un poids équivalent, pris à $w = 1$ (la valeur du poids n'a pas d'impact tous les poids sont identiques). Cette quadrature correspond, alors, à une quadrature de Fiveland, notée dans ce travail F_N .

Nous utiliserons cette quadrature pour comparer les différentes méthodes numérique (cf. Chapitre I.2), avec $N = 16$, ce qui donne 544 directions.

ANNEXE B : BILAN MATIERE DANS LES REACTEURS IDEAUX

Dans cette annexe, on développe les bilans matières pour différents photoréacteurs en mode de fonctionnement batch. Les bilans sont développés pour une réaction $A \xrightarrow{h\nu} P$, pour laquelle A et P sont deux espèces absorbantes.

B.1 PHOTOREACTEUR RECTANGULAIRE

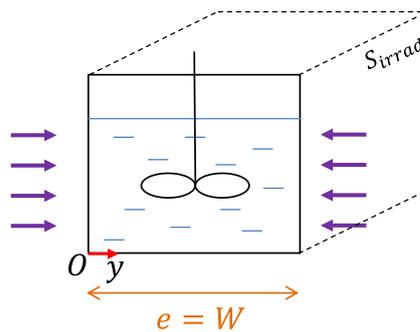


Figure B-1 : Schéma d'un photoréacteur parfaitement agité rectangulaire

Considérons un réacteur fonctionnant en mode batch et parfaitement agité. Le bilan matière local sur l'espèce A s'écrit :

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = \Phi e_A^a \tag{B-1}$$

où e_A^a , la vitesse volumétrique d'absorption de photon, dépend de la géométrie du réacteur considéré. Pour un réacteur rectangulaire, d'après les équations (I-67) et (I-81), e_A^a s'écrit :

$$e_A^a = \Lambda \kappa_A C_A F_0 (e^{-\Lambda \alpha_\lambda y} + \nu e^{-\Lambda \alpha_\lambda (y-W)}) \tag{B-2}$$

avec $\alpha_\lambda = \kappa_A C_A + \kappa_P C_P$

Le réacteur étant considéré complètement mélangé, la concentration C_A est constante en tout point du réacteur. Le bilan local peut être, alors, facilement moyenné sur tout le volume du réacteur. On a donc :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle e_A^a \rangle &= \frac{1}{V_r} \iiint_{V_r} e_A^a dV = \frac{\kappa_A C_A F_0}{W} \int_0^W (e^{-\Lambda \alpha_\lambda y} + \nu e^{-\Lambda \alpha_\lambda (y-W)}) dy \\ &= \frac{F_0}{W} \left(\frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} \right) (1 + \nu) (1 - \exp[-\Lambda(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \end{aligned} \right. \quad (\text{B-3})$$

avec $e = W$.

Puis, en introduisant l'équation (B-3) dans l'équation (B-1) :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{F_0}{W} \left(\frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} \right) (1 + \nu) (1 - \exp[-(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \quad (\text{B-4})$$

où C_A est, ici, la concentration moyenne dans le réacteur.

Le terme $\frac{F_0}{W}$ a les unités d'un flux de photons (einstein s^{-1}) par unité de volume (m^{-3}). Il peut aussi s'écrire comme :

$$\frac{F_0 (1 + \nu)}{W} = \frac{F_0 (1 + \nu) S_{irradiée}}{W S_{irradiée}} = \frac{F_0 (1 + \nu) S_{irradiée}}{V_r} = \frac{q_p}{V_r} \quad (\text{B-5})$$

où $S_{irradiée}$ est la surface irradiée du réacteur.

L'équation (B-1) se met, alors, sous la forme générale suivante :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{q_p}{V_r} \left(\frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} \right) (1 - \exp[-(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \quad (\text{B-6})$$

Cette dernière équation est identique à celle obtenue pour un photoréacteur en batch à immersion.

B.2 PHOTOREACTEUR CYLINDRE PLEIN

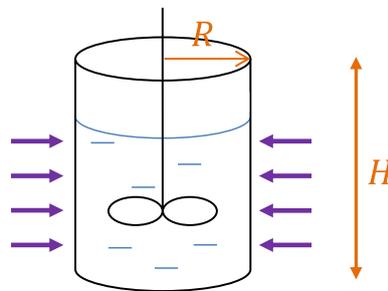


Figure B-2: Schéma d'un photoréacteur parfaitement agité de type cylindre plein

Pour un réacteur cylindrique plein de rayon R irradié de l'extérieur, en tenant compte des équations (I-67) et (I-85), le terme e_A^a s'écrit :

$$e_A^a = \kappa_A C_A F_0 \frac{R}{r} e^{\Lambda \alpha_\lambda (r-R)} \quad (\text{B-7})$$

Notons que le champ de radiation de l'équation (I-85) est solution approximée, valable que lorsque le milieu est complètement absorbant ($\alpha_\lambda R > 4$, cf. Annexe A). Nous choisissons cette approximation, plutôt que la solution exacte, car celle-ci permet d'obtenir des expressions facilement manipulables avec une bonne approximation.

En moyennant le bilan local dans tout le volume du réacteur, il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle e_A^a \rangle = \frac{1}{V_r} \iiint_{V_r} e_A^a dV = 2 \frac{\kappa_A C_A F_0}{R} \int_0^R \frac{R}{r} e^{\Lambda \alpha_\lambda (r-R)} r dr \\ = 2 \frac{\kappa_A C_A F_0}{R} \left(\frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} \right) (1 - \exp[-\Lambda(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \end{array} \right. \quad (\text{B-8})$$

avec $e = R$.

En tenant du volume du photoréacteur $V_r = \pi H R^2$ et de la surface irradiée $S_{irrad} = 2\pi R H$, le terme $2 \frac{F_0}{R^2}$ peut aussi s'écrire comme :

$$2 \frac{F_0}{R} = 2 \frac{F_0}{R} \left(\frac{H\pi R}{H\pi R} \right) = \frac{F_0 S_{irradiée}}{V_r} = \frac{q_p}{V_r} \quad (\text{B-9})$$

Finalement, le bilan dans le réacteur s'écrit de la même manière que dans l'équation (B-6) et dans l'équation II-5 :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{q_p}{V_r} \left(\frac{\kappa_A C_A}{\kappa_A C_A + \kappa_P C_P} \right) (1 - \exp[-(\kappa_A C_A + \kappa_P C_P)e]) \quad (\text{B-10})$$

ANNEXE C : VALIDATION DE LA METHODE NUMERIQUE

The numerical conversion obtained from the resolution of the set of equations (II-51) by finite element method (Comsol® software) is checked by using the two limit cases:

- (i) very fast transverse diffusion ($Da_{II} \rightarrow 0$), this condition yields conversions equivalent to the ones obtained in the case of a plug flow reactor where no transverse diffusion limitations exist (cf. equation (V-2));
- (ii) very slow transverse diffusion ($Da_{II} \rightarrow \infty$ $Da_{II} \rightarrow \infty$).

For the first limit case (no transverse diffusion limitations), the conversions calculated with Comsol ® are compared with the solutions issued from the numerical integration of equation (V-2) by using Simpson's Method.

For the second limit case (very low diffusion), it has been observed that the choice of $\beta_A = 0.5$ leads to a very specific configuration in which the light attenuation along the reactor length becomes no more affected by the conversion. This means that it only depends of the transverse position y^* and of the absorbance $\beta_A A_e A_e^0$. Under these particular conditions, it can be demonstrated that (II-51) can be rewritten as:

$$\left\{ \begin{array}{l} [(y^*) - (y^*)^2] \frac{dX}{dx^*} = f_1 * (1 - X) \\ f_1 = \frac{A_e^0 \beta_A Da_I}{6} [\exp(-\beta_A A_e^0 \Lambda y^*) + v. \exp(-\beta_A A_e^0 \Lambda (1 - y^*))] \end{array} \right. \quad (C-1)$$

Then, for a given transverse position y^* , equation (C-1) can be integrated from x^* varying from 0 to 1. The conversion is then expressed for each transverse position y^* , as

$$X(y^*) = 1 - \exp\left(-\frac{f_1}{[(y^*) - (y^*)^2]}\right) \quad (C-2)$$

The average conversion at the reactor's outlet is, then, deduced from:

$$X = \int_0^1 6[(y^*) - (y^*)^2] X(y^*) dy^* \quad (C-3)$$

Therefore, for $Da_{II} \rightarrow \infty$ and $\beta_A = 0.5$, the conversion X can be also calculated by numerically integrating equation (C-3) using the Simpson's method, and compared with

the solution obtained when solving equation (II-51) by Comsol®. In Tableau B-1 the conversions obtained by each method are presented. It can be noticed that a good agreement is obtained for both limit cases, thus confirming the accuracy and validity of the finite element method used to solve equation (II-51).

Tableau B-1 : Comparison of the conversions at the reactor's outlet calculated from different methods for two limit cases $Da_{II} \rightarrow 0$ and $Da_{II} \rightarrow \infty$ ($A_e^0 = 10$, $\beta_A = 0.5$, $\Lambda = \nu = 1$)

Da_I	$Da_{II} \rightarrow 0$		$Da_{II} \rightarrow \infty$	
	X (numerical integration of Equation 38)	X (finite element method, Comsol®)	X (numerical integration of Equation B.3)	X (finite element method, Comsol®)
0.2	0.3300	0.3292	0.2457	0.2468
0.5	0.6351	0.6308	0.4470	0.4501
1	0.8667	0.8634	0.6461	0.6467
2	0.9817	0.9814	0.8350	0.8354