

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. MAXIME MOREAU

le vendredi 14 novembre 2014

Titre :

METHODOLOGIES POUR LA CARACTERISATION HYDRODYNAMIQUE ET L'EXTRAPOLATION DE REACTEURS INTENSIFIES MILLISTRUCTURES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

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

Directeur(s) de Thèse :

M. CHRISTOPHE GOURDON

M. MICHEL CABASSUD

Rapporteurs :

M. JEAN-MARC COMMENGE, UNIVERSITE DE LORRAINE

M. LIONEL ESTEL, INSA ROUEN

Membre(s) du jury :

M. ALAIN LINE, INSA TOULOUSE, Président

M. CHRISTOPHE GOURDON, INP TOULOUSE, Membre

M. HASSAN PEERHOSSAINI, UNIVERSITE DE NANTES, Membre

M. JACQUES GROLLEMUND, SOCIETE BLUESTAR SILICONES, Membre

M. MICHEL CABASSUD, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. NATHALIE LESAUZE, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

Résumé

L'intérêt croissant pour l'intensification des procédés a conduit à l'avènement d'un nombre conséquent de nouvelles technologies. Le projet ANR PROCIP qui a financé cette thèse a pour but de développer un logiciel d'aide à la décision pour aider l'utilisateur industriel dans son choix de technologie optimale pour une application donnée. La méthodologie globale de discrimination des technologies vis-à-vis d'un système réactif est basée sur l'utilisation d'une base de données technologique et sur le calcul de critères de choix. Elle nécessite une bonne connaissance du comportement hydrodynamique des appareils et de leurs performances en termes de transfert de chaleur et de matière.

Dans cet objectif, les travaux présentés ici portent notamment sur l'étude du comportement hydrodynamique de milli-réacteurs échangeurs industriels. Des méthodologies expérimentales et numériques de caractérisation ont été mises au point. Elles ont permis d'obtenir des corrélations pour l'estimation des pertes de charge, des coefficients de dispersion axiale et des temps de mélange pour plusieurs milli-réacteurs en fonction des conditions opératoires et de la géométrie des appareils. En outre, une nouvelle méthode numérique est proposée pour la détermination des coefficients de dispersion axiale et des temps de mélange. Elle est appliquée pour prédire l'effet de l'extrapolation des caractéristiques géométriques des appareils sur ces propriétés. Dans une dernière partie, l'impact de la dispersion axiale sur le taux de conversion et la sélectivité de différents schémas de synthèses chimiques est discuté.

Abstract

The interest for process intensification has leaded to the emergence of a wide panel of new technologies. The aim of the ANR PROCIP collaborative project which has funded this work is to develop a new software program including a methodology for process choice focused on intensified technologies. The global methodology of discrimination between the different technologies with respect to a given reactive system is based on the use of an equipment database and on the evaluation of criterion of choice. This methodology implies a good knowledge of the hydrodynamics of the different reactors and their mass and thermal transfer performances.

The purpose of the present work is to develop experimental and numerical methodologies for the hydrodynamic characterization of different industrial milli-heat-exchangers reactors. Pressure drop, mixing time and axial dispersion coefficient correlations are given as function of the operating conditions and the geometrical parameters of the reactors. In particular, a new numerical method using CFD computation for the determination of axial dispersion coefficients and mixing times is presented. This method is used to predict the effect of the scale-up of the geometrical characteristics of an intensified reactor on its hydrodynamic performances. Finally, the impact of axial dispersion on the conversion rate and the selectivity for different chemical synthesis schemes is discussed.

Laboratoire ; Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse

Sommaire

Introduction 1

Chapitre 1 : Développement d'une méthodologie assistée par ordinateur pour le choix de technologies intensifiées 5

1). L'intensification des procédés 5

2). Projet PROCIP 10

2.1). Objectif du projet 10

2.2). Présentation de la méthodologie 11

2.3). Rôle des partenaires 13

2.4). Base de données « Equipements » 13

3). Présentation de quelques réacteurs intensifiés 16

3.1). Les mélangeurs statiques 17

3.2). Le réacteur Nitech 20

3.3). Les milli-réacteurs échangeurs 22

4). Application de l'outil d'aide à la décision à la nitration du toluène 30

4.1). Description de la réaction chimique 30

4.2). Application de la méthodologie 33

5). Conclusion 40

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales pour la caractérisation hydrodynamique de milli-réacteurs échangeurs: application à des réacteurs industriels 41

1). Caractérisation hydrodynamique 41

1.1). Pertes de charge 41

1.2). Distribution des Temps de Séjour (DTS) 45

1.3). DTS dans les réacteurs-échangeurs 51

2). Réacteurs étudiés et montage expérimental 54

2.1). Présentation des réacteurs 54

2.2). Mesure des pertes de charge 55

2.3). Distribution des Temps de Séjour 56

2.4). Montage expérimental 58
3). Résultats expérimentaux 59
3.1). Pertes de charge 59
3.2). Distribution des temps de séjour 62
4). Conclusion 69

Chapitre 3 : Méthode numérique de détermination du coefficient de dispersion axiale ... 71
1). Etat de l'art sur les modèles de coefficients de dispersion axiale 71
1.1). Modèles analytiques 71
1.2). Modèle basé sur les équations filaires 74
2). Présentation de la méthode numérique 77
2.1). Formulation mathématique générale 78
2.2). Application à un tube droit cylindrique 83
3). Validation expérimentale de la méthode 86
3.1). Dispositif expérimental 86
3.2). Résultats expérimentaux 89
3.3). Interprétation des phénomènes 95
3.4). Discussions sur les limites des méthodes 101
4). Conclusion 110

Chapitre 4 : Application de la méthode numérique et extrapolation 113
1). Principales caractéristiques du réacteur DeanHex 113
1.1). Caractéristiques géométriques 113
1.2). Type d'écoulement généré 115
1.3). Influence des différents paramètres sur les performances hydrodynamiques et de mélange 116
1.4). Choix des géométries étudiées 119
2). Méthodes de caractérisation 120
1.1). Dispositif expérimental 120
2.2). Méthodes numériques 122
2.3). Domaine de calcul 123
3). Résultats 130

3.1). Profils de vitesse 130
3.2). Pertes de charge 134
3.3). Dispersion axiale 139
3.4). Temps de mélange 150
4). Conclusion 152

Chapitre 5 : Application à la réaction chimique 155
1). Modèle piston-dispersion en présence de réaction(s) 155
2). Présentation des différents schémas réactionnels 156
2.1). Réactions successives 156
2.2). Réactions compétitives 157
2.3). Réactions successives compétitives 158
3). Paramètres d'étude 158
3.1). Paramètre hydrodynamique 159
3.2). Paramètre cinétique 160
3.3). Influence sur la conversion et la sélectivité 160
4). Identification de cas d'intérêt 163
5). Résultats 166
6). Application aux réacteurs industriels 169
7). Conclusion 170

Conclusion 173
Nomenclature 178
Bibliographie 185

Introduction

La naissance de la chimie moderne a coïncidé avec une période d'industrialisation forte. La demande en produits chimiques a alors considérablement augmenté, conduisant à la construction d'usines de tailles de plus en plus importantes. En ce début de vingt-et-unième siècle, les enjeux industriels ne sont plus les mêmes que ceux du début du siècle dernier. Sous la pression d'une réglementation de plus en plus exigeante et sous la contrainte d'une raréfaction des matières premières et des ressources énergétiques, au besoin accru en production s'est ajoutée la nécessité d'intégrer durablement l'usine de demain à son environnement. En effet, l'impact environnemental, la gestion des risques sont autant de facteurs, souvent négligés par le passé, dont la prise en considération s'accroit de jour en jour.

Impulsée par la recherche académique et encouragée par le monde industriel, l'intensification des procédés est née de cette nécessité très récente de produire de manière plus propre, plus sûre tout en consommant moins d'énergie. La communauté du génie chimique contribue ainsi depuis quelques années à l'émergence de diverses technologies permettant soit d'optimiser les procédés existants soit de les remplacer par des innovations de rupture.

La littérature portant sur la caractérisation des nouvelles technologies étant très riche, il est parfois compliqué pour un ingénieur en génie des procédés de synthétiser les données nécessaires au choix et à l'utilisation d'une technologie adaptée à son besoin. Le choix optimal d'un équipement passe alors par une étape de caractérisation souvent jugée trop gourmande en temps par les industriels. Force est de constater alors que pour la mise en œuvre de réactions chimiques, notamment dans le domaine de la chimie fine et de l'industrie pharmaceutique , la cuve agitée à double enveloppe, malgré des performances modestes, demeure encore trop souvent le procédé de référence.

Dans ce contexte, une collaboration entre laboratoires universitaires et industriels est née dans le but d'intensifier la méthodologie de conception de nouveaux procédés. Elle s'est concrétisée par le projet PROCIP, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Il s'agit d'un projet collaboratif regroupant de grands groupes industriels (Bluestar Silicones, Solvay) ainsi qu'une PME (Processium) et des laboratoires académiques : le Laboratoire de Génie Chimique (LGC, Toulouse), le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, Nancy) et le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC, Lyon). L'objectif est de créer un outil d'aide à la décision assistée par ordinateur permettant le choix de

technologies intensifiées pour une synthèse chimique donnée. Ainsi, en servant de guide technologique à l'ingénieur procédé ou au chercheur, le futur logiciel a pour objectif de favoriser l'implantation de technologies intensifiées dans le monde industriel.

En proposant un catalogue complet des technologies disponibles, le logiciel permet d'orienter le choix de l'utilisateur vers la technologie la plus appropriée pour une application visée. Les critères de comparaison font appel à des données issues aussi bien de la littérature que des connaissances des différents laboratoires académiques impliqués. La réussite de ce projet repose ainsi sur la qualité et l'exhaustivité de la base de données technologiques du logiciel. Cette quantité considérable d'informations se doit donc d'être la plus complète et précise possible pour proposer à l'utilisateur une alternative innovante et pertinente.

Dans le cadre de ce projet, les objectifs des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont les suivants :

- collecter les données bibliographiques permettant le remplissage de fiches technologiques pour plusieurs technologies intensifiées adaptées à la mise en œuvre de synthèses chimiques : mélangeurs statiques, colonne pulsée et milli-réacteurs échangeurs de chaleur (technologies étudiées dans notre laboratoire). Les données utiles portent sur les conditions opératoires (gammes de débit, pression et température ainsi que sur les systèmes de phases pouvant être mis en œuvre), les matériaux disponibles pour la construction de l'appareil intensifié, les performances hydrodynamiques (perte de charge et distribution des temps de séjour en fonction des conditions opératoires), les performances de transfert thermique (coefficient global et aire d'échange) et de transfert de matière notamment pour la mise en œuvre d'opérations gaz/liquide, liquide/liquide voire gaz/liquide/solide (coefficients de transfert de matière et aires interfaciales) ;

- identifier les données manquantes et proposer une stratégie pour obtenir ces données. La bibliographie sur les performances hydrodynamiques en termes de distribution des temps de séjour des technologies intensifiées compactes est apparue comme étant assez peu fournie, et les données disponibles peu précises. Les méthodologies de caractérisation proposées, généralement expérimentales, ne sont pas toujours adaptées aux appareils compacts à faibles temps de séjour. Ils requièrent des mesures rapides (détecteurs à faible temps de réponse) et non-intrusives (sans perturbation de l'écoulement) pour obtenir des données fiables. Au cours de ces travaux, des méthodes de caractérisation hydrodynamique expérimentales et surtout numériques ont été développées pour prendre en compte ces spécificités. Elles ont permis l'étude des écoulements dans plusieurs milli-réacteurs échangeurs. Cet effort de caractérisation va permettre d'alimenter en informations la base de données technologique du logiciel ;

- observer, par l'utilisation de la méthode de caractérisation numérique, l'impact d'un changement d'échelle (extrapolation des caractéristiques géométriques) sur les performances hydrodynamiques d'un appareil intensifié de type milli-réacteur échangeur à canal ondulé (réacteur DeanHex) conçu par le LGC et des partenaires tels que le CEA et la société Boostec.

Après avoir resitué le cadre des travaux de thèse, le premier chapitre a pour but de décrire le principe de fonctionnement du logiciel développé au cours du projet. En guise d'illustration, un exemple de choix de technologies intensifiées dans le cas d'une réaction exothermique en milieu diphasique liquide-liquide est présenté.

Le deuxième chapitre porte sur le développement d'une méthodologie expérimentale globale de caractérisation hydrodynamique de milli-réacteurs échangeurs commerciaux. A l'issue de ces travaux expérimentaux, des corrélations sont établies afin d'alimenter la base de données technologiques du logiciel.

Une nouvelle méthode générale basée sur des simulations numériques directes est ensuite présentée dans le chapitre pour la caractérisation de la distribution des temps de séjour dans les réacteurs. L'efficacité de cette méthode est démontrée dans un cas simple : un réacteur millimétrique de type conduite droite tubulaire.

Cette nouvelle méthode est ensuite appliquée à un milli-réacteur échangeur (réacteur DeanHex) dont les performances sont également discutées. Une caractérisation hydrodynamique complète en termes de pertes de charge, distribution des temps de séjour et temps de mélange est proposée pour ce type de réacteur. Des corrélations sont établies pour calculer la perte de charge, le coefficient de dispersion axiale et le temps de mélange en fonction des caractéristiques géométriques du réacteur et des conditions opératoires.

Enfin, le dernier chapitre propose une analyse de l'influence de la dispersion axiale sur la mise en œuvre de réactions chimiques en termes de taux de conversion et de sélectivité. Plusieurs types de schémas réactionnels sont ainsi étudiés et leur mise en œuvre dans les milli-réacteurs échangeurs est discutée.

Chapitre 1 : Développement d'une méthodologie assistée par ordinateur pour le choix de technologies intensifiées

1). L'intensification des procédés

Historiquement, le terme d'intensification des procédés a été introduit par Ramshaw (1999) comme étant une « stratégie pour réduire de façon drastique la taille d'une usine tout en conservant la production d'origine ». Le concept a été élargi par Stankiewicz et Moulijn (2000) à « tout développement en génie chimique menant à des technologies plus compactes, plus propres et plus efficaces ».

Bien sûr, le phénomène d'intensification des procédés est avant tout motivé par des questions économiques (réduction de la consommation de matières premières, meilleurs rendements, productivité accrue, consommation énergétique optimisée, réduction de l'encombrement des installations…) mais les avantages ne se limitent pas qu'aux bénéfices financiers. En effet, en réduisant la quantité de matières premières nécessaire, on diminue la quantité de matière stockée et on limite ainsi les risques en cas d'accident. Nombreux sont les exemples d'accidents industriels pour lesquels la quantité de matières dangereuses stockée est responsable de l'ampleur de la catastrophe (Flixborough en 1974, Bhopal en 1984 ou encore plus récemment l'usine AZF de Toulouse en 2001). De plus, les progrès en matière d'évacuation de la chaleur induits par la miniaturisation des appareils permettent un meilleur contrôle des réactions hautement exothermiques et donc une meilleure gestion des risques liés à d'éventuels emballements (Benaissa et al., 2008).

Dès lors, l'intérêt des industriels pour les avantages liés à l'intensification des procédés s'est traduit par un nombre toujours croissant de projets et d'études. En intensification des procédés, Stankiewicz et Moulijn (2000) ont fait la distinction entre les équipements (les nouvelles technologies) et les méthodes (nouveaux modes d'activation énergétique, nouveaux milieux réactionnels, recherche de synergie par la multifonctionnalité ou l'hybridation). Ces auteurs ont proposé la classification suivante (Figure 1-1).

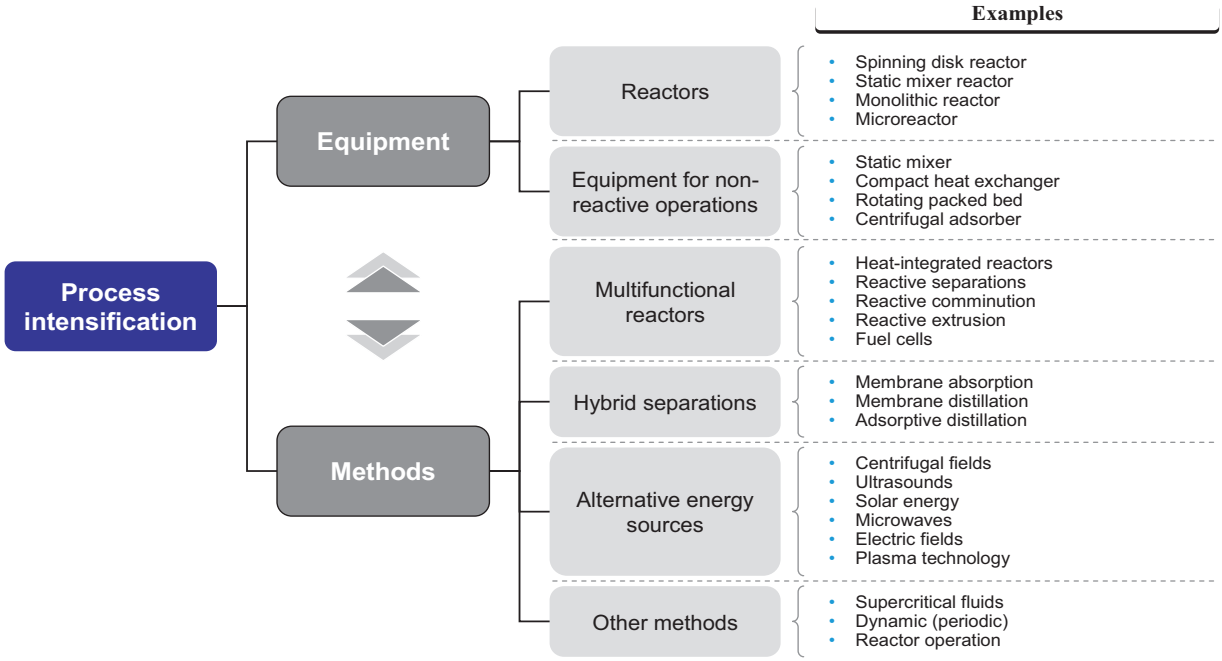


Figure 1-1: Principales catégories de l'intensification selon Stankiewicz et Moulijn (2000)

Par la suite, en s'inspirant des travaux de Stankiewicz et Moulijn (2000), Guo (2013) a proposé une classification des différentes technologies suivant six « voies d'intensification » (voir Tableau 1-1), la miniaturisation des équipements demeurant le concept originel de l'intensification des procédés.

Tableau 1-1: Technologies classées par voie d'intensification d'après Guo (2013)

La miniaturisation des équipements	**L'augmentation d'interface**
- Echangeurs à plaques compacts - Micro/milli échangeurs de chaleur - Microréacteurs - Mélangeurs statiques micrométriques	- Séparateur à membranes - Membranes absorbantes - Média poreux - Canaux ondulés
L'intégration multifonctionnelle	**Utilisation d'énergies alternatives**
- Les réacteurs échangeurs de chaleur - Les mélangeurs statiques - réacteurs - Les extractions réactives	- Champ électrique - Champ magnétique - Plasma - Micro-ondes - Ultrasons - Photo catalyse
L'utilisation de forces mécaniques	**Solutions particulières**
- Evaporateur centrifuge - Séparateur centrifuge - COBR (Réacteur continu pulsé) - Mélangeur rotatif - Echangeurs à jet impactant	- Liquides ioniques - Ecoulements « bouchons » - Fluides supercritiques - Ecoulements multiphasiques

En effet, hormis les avantages évidents liés à l'encombrement, la réduction de taille des équipements permet d'accroitre les cinétiques de transferts en augmentant les gradients des extensités (quantité de mouvement, concentration, énergie interne) et les surfaces d'échange (Squires and Quake, 2005 ; Fustier, 2012). En outre, l'apport d'énergies alternatives permet d'explorer différentes voies d'activation pour stimuler une réaction (activation photo-catalytique par exemple) de même que l'utilisation des forces mécaniques comme la force centrifuge permet d'accélérer certains phénomènes comme la séparation.

L'intégration multifonctionnelle a pour but de regrouper une ou plusieurs fonctions (réaction et séparation ou réaction et échange) dans une seule technologie. Par exemple, les réacteurs-échangeurs combinent les fonctions de réaction et d'échange de chaleur et présentent ainsi les avantages liés à la miniaturisation des canaux (encombrement, cinétiques de transfert) et ceux liés à l'augmentation d'aire d'échange entre le fluide procédé et le fluide caloporteur.

Il existe également des solutions particulières qui sont difficiles à classer dans une des catégories précédentes du fait de la particularité des phénomènes provoqués ou recherchés, comme l'utilisation de fluides supercritiques par exemple, fluides qui possèdent des

comportements totalement différents des fluides classiques (solubilités ou diffusivités notamment) et offrent aussi des conditions de fenêtres opératoires très particulières (pression-température) .

La démarche d'intensification des procédés s'est consacrée pendant de très nombreuses années à identifier dans un procédé donné les étapes limitantes et à proposer une amélioration en faisant appel à l'une ou l'autre des voies mentionnées précédemment. On parle alors d'intensification locale. Par exemple, Lakerveld et al. (2014) se sont intéressés à l'activation micro-ondes, Aillet et al. (2013) aux procédés photochimiques, Olivon et Sarrazin (2013) aux procédés catalytiques en microréacteurs et Pătruț et al. (2014) à la distillation réactive.

Mais il est clair que l'intensification de procédé ne peut se restreindre à cette seule action « locale ». La levée d'une limitation quelconque à un niveau du procédé peut avoir des conséquences sur d'autres étapes de la chaine du procédé, qui viennent réduire les effets bénéfiques escomptés. Il convient en fait de prendre en considération le procédé dans son ensemble et de s'intéresser à l'intensification globale et non plus seulement localement. Ponce-Ortega et al. (2012) ont ainsi élargi la définition de l'intensification des procédés pour mieux prendre en compte l'amélioration du procédé global. Ces auteurs redéfinissent ainsi le concept d'intensification des procédés comme s'appliquant à toute action caractérisée par au moins un des objectifs suivants :

- la recherche d'un équipement plus compact pour une production donnée,
- une plus grosse production pour une taille d'équipement donnée,
- un équipement générant moins de rétention ou nécessitant l'utilisation de moins de réactifs,
- une utilisation moindre des fluides utilités et procédés pour une production et une taille d'équipement données,
- des performances plus élevées pour une taille d'unité donnée.

La Figure 1-2 représente les différents objectifs d'intensification pour une unité donnée ou pour le procédé global (Ponce-Ortega et al., 2012).

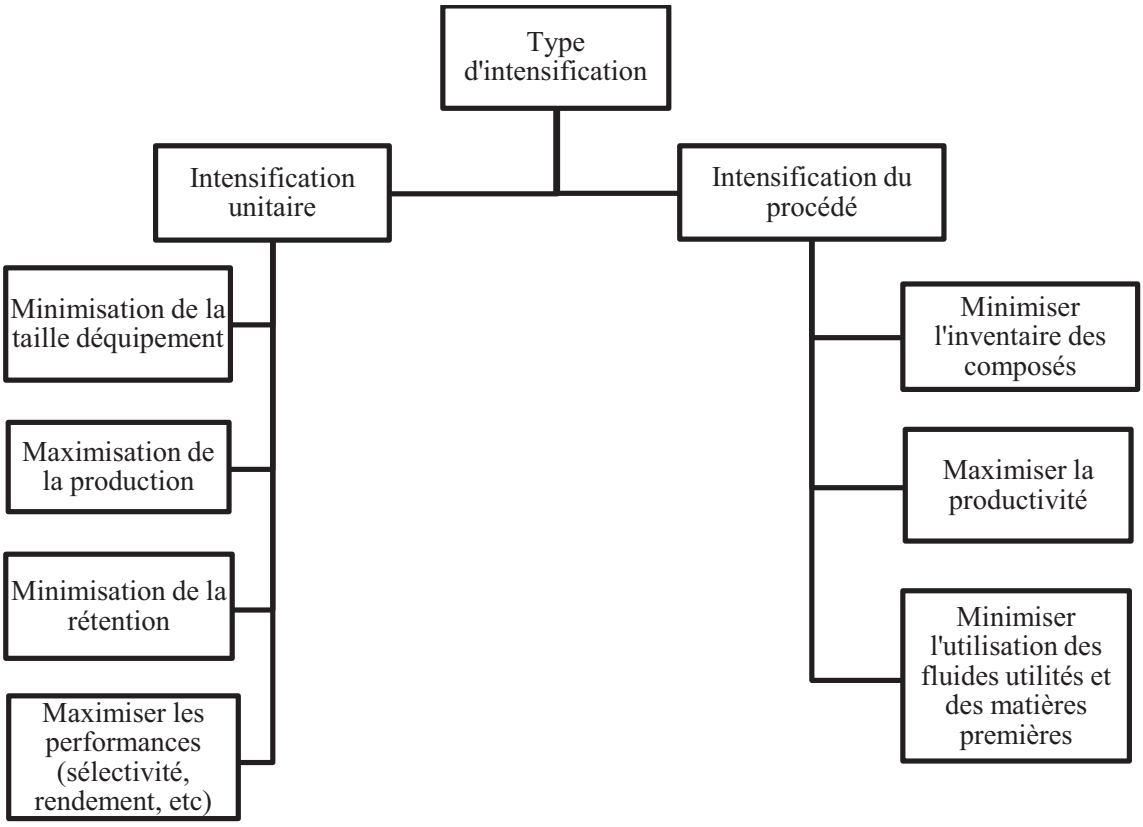


Figure 1-2: Objectifs de l'intensification des procédés selon Ponce-Ortega et al. (2012)

Portha et al. (2014) ont complété ce point de vue en proposant également une vision élargie du concept d'intensification. Les auteurs proposent notamment de mesurer l'impact d'une amélioration locale d'un équipement sur le procédé global de production en utilisant des critères aussi bien techniques (performances des équipements) que économiques et environnementaux, incluant également l'aspect sécurité des procédés. Ils proposent de comparer l'efficacité locale de l'équipement intensifié en fonction de l'efficacité globale du procédé, de réduire le nombre d'étapes, de recycler les produits et les solvants ou encore d'inclure la consommation énergétique globale.

Lutze et al. (2010) ont également développé une méthodologie systémique pour l'intensification des procédés. Ainsi, en s'appuyant sur les nombreuses options proposées par le concept (la miniaturisation, les verrous chimiques, les verrous technologiques, les objectifs) les auteurs proposent une méthodologie générale pour intensifier un procédé existant.

Récemment, Carvalho et al. (2013) ont développé un logiciel permettant d'optimiser les schémas de procédés existants. L'optimisation des flux sur la base de critères environnementaux et économiques permet de proposer de nouveaux schémas prenant en compte les différentes étapes du procédé.

Autour de la thématique de l'intensification des procédés, on constate au niveau international un réel bouillonnement de publications, de congrès, de dépôts de brevets, d'innovations, etc. Face à ce réel engouement rencontré en R&D (aussi bien dans le monde académique qu'industriel), les réussites répertoriées en industrialisation semblent être encore trop peu nombreuses. On peut bien entendu invoquer le principe de confidentialité industrielle qui viendrait minimiser ce nombre, mais plus probablement, il existe encore un fossé entre la démonstration réussie à l'échelle pilote et l'étape d'industrialisation. Cela revient à poser la question de l'intensification non seulement de la technologie mais aussi de la méthodologie (en particulier réduction du temps de développement de nouveaux procédés) et la question de l'extrapolation des appareils intensifiés.

De ce constat, partagé notamment par quelques-uns des acteurs académiques et industriels en France, est né le projet PROCIP soutenu par l'ANR et décrit dans le paragraphe suivant.

2). Projet PROCIP

2.1). Objectif du projet

Le projet PROCIP (pour PROject Chart for Intensification Process development) est un projet collaboratif financé par l'ANR depuis janvier 2011. Le projet a pour but de concevoir et développer un outil d'aide à la décision assistée par ordinateur pour le choix de technologies intensifiées.

Le projet PROCIP regroupe trois partenaires industriels : Bluestar-Silicones (Saint-Fons), Processium (Lyon) et Solvay (Saint-Fons), et trois laboratoires académiques : le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse, le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de Nancy et le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC) de Lyon.

Nous avons vu précédemment qu'il existe un nombre très important de technologies intensifiées. Chacune de ces technologies présente un potentiel d'intensification différent en fonction du type de réaction et des objectifs désirés (rendements, contraintes environnementales, production, etc.). Il est généralement très compliqué pour un industriel de faire un choix parmi ce panel de solutions dont « l'applicabilité » n'est pas toujours bien connue. Par manque de temps à consacrer à l'implantation de ces appareils ou simplement par manque de connaissances, le recours à la cuve agitée reste la solution privilégiée en milieu industriel, notamment dans les secteurs de la chimie fine et de l'industrie pharmaceutique.

PROCIP est né de la nécessité pour les industriels de réduire le risque et le temps d'implantation de nouvelles technologies visant à intensifier les procédés en cherchant les meilleurs compromis en termes de performances, consommation énergétique, sécurité, impacts environnementaux, investissements

, etc.

Un des objectifs principaux de ce projet est donc de fournir à l'industriel une approche méthodologique ainsi qu'un guide technologique pour qu'il puisse faire un choix optimal en fonction de son application parmi l'ensemble des technologies intensifiées. Le logiciel, qui s'apparente à un système expert, doit être capable d'identifier le potentiel d'intensification d'une réaction et d'orienter le choix de l'utilisateur vers la technologie la plus appropriée en fonction des objectifs définis. Cet outil propose actuellement des solutions technologiques adaptées pour la mise en œuvre de réactions chimiques. Une des perspectives de ce projet serait également d'intégrer des technologies permettant la séparation, voire évidemment le couplage réaction/séparation.

2.2). Présentation de la méthodologie

La méthodologie issue de la réflexion de l'ensemble des partenaires a inspiré l'architecture du logiciel dont la structure globale est présentée sur la Figure 1-3. A partir des contraintes et des objectifs fixés par l'utilisateur, le logiciel fait appel à la base de données « Produits » pour calculer quelques-unes des propriétés chimiques et thermodynamiques propres à l'application chimique visée (chaleurs de réaction, capacités thermiques, etc). Ces informations sont combinées à celles issues de la base de données « Equipements » pour dégager une liste d'appareils répondant à des critères de faisabilité et de performance imposés par l'application désirée.

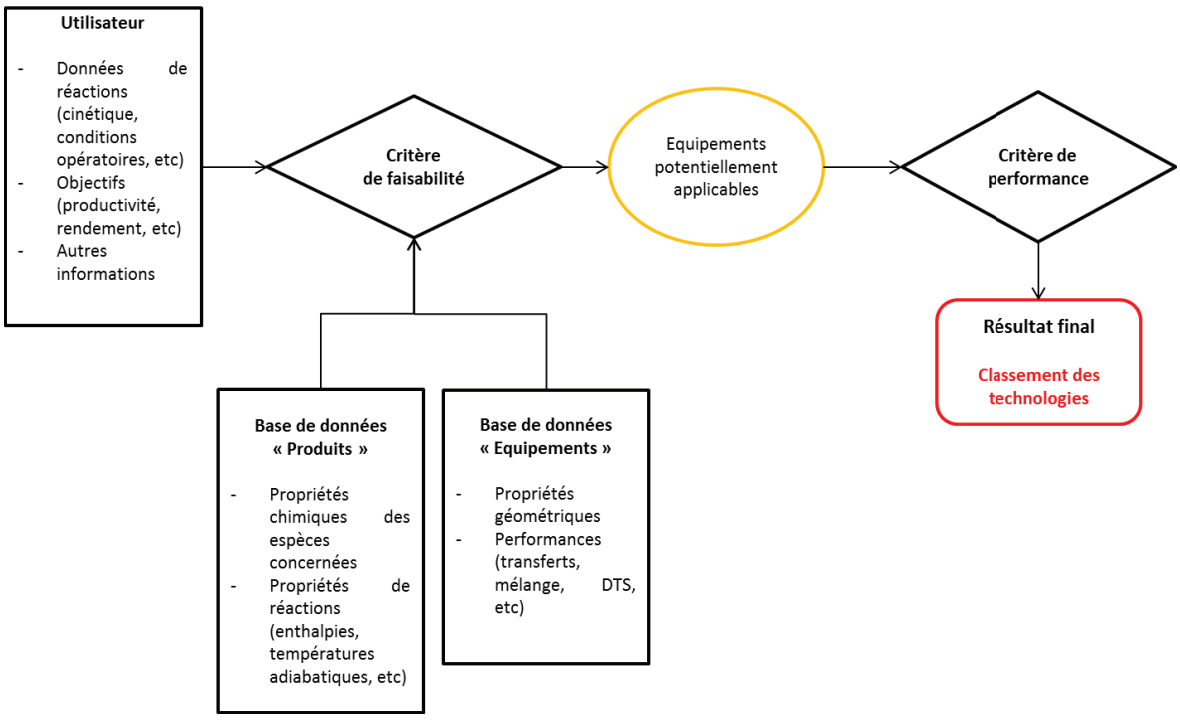


Figure 1-3: Structure générale de la méthodologie

Les critères de faisabilité sont éliminatoires et évaluent si l'appareil peut supporter la réaction en termes de :

- système de phases mis en jeu,
- pression et température opératoires,
- compatibilité des matériaux.

Les critères de performance sont ensuite appliqués afin de dégager un classement des technologies potentiellement les plus intéressantes pour l'application envisagée. Ces critères comparent :

- la quantité de chaleur globale produite par la réaction à la capacité d'échange de l'appareil par l'intermédiaire du critère suivant :

$$Da_{III} = \frac{t_t}{t_r} \tag{1}$$

Où t_r représente le temps caractéristique de la réaction. Une façon de calculer ce temps est présentée dans le chapitre 5. t_t est le temps caractéristique de transfert thermique et s'exprime suivant l'équation :

$$t_t = \frac{\rho\, Cp\, V_r + \Gamma_r}{U\, A} \tag{2}$$

Avec :

- ρ la masse volumique du fluide dans le milieu réactionnel (kg.m^{-3})
- C_p la capacité thermique massique du fluide dans le milieu réactionnel (J.kg^{-1}.K^{-1})
- V_r le volume de fluide dans le milieu réactionnel (m^3)
- Γ_r la capacité thermique du catalyseur solide (J.K^{-1})
- U le coefficient global d'échange de chaleur (W.m^{-2}.K^{-1})
- A l'aire d'échange associée au transfert de chaleur (m^2)

- la production maximale de chaleur par la réaction à la capacité d'échange de l'appareil. En supposant en première approximation un ordre 1 global de la réaction, ce critère s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\Delta T(t)}{\Delta T_{adiab}} = \frac{t_t}{t_r - t_t}\left(e^{-\frac{t}{t_r}} - e^{-\frac{t}{t_t}}\right) \tag{3}$$

Avec :

$$\Delta T_{adiab} = -\frac{\Delta_r H\, C_0\, V_r}{\rho\, Cp\, V_r + \Gamma_r} \tag{4}$$

Et :

- $\Delta_r H$ est l'enthalpie de la réaction (J.mol^{-1})
- C_0 est la concentration initiale en réactif (mol.m^{-3})

- la cinétique de transfert de matière requise pour ne pas limiter la réaction au temps caractéristique de transfert de l'appareil. Le nombre de Damköhler II est ainsi choisi comme critère pour évaluer les performances de transfert de matière

$$Da_{II} = \frac{t_M}{t_r} = \frac{1}{k_L a} \times \frac{1}{t_r} \quad (5)$$

Où t_M représente le temps caractéristique de transfert de matière associé à l'appareil, calculé à partir du coefficient de transfert de matière k_L et de l'aire interfaciale a.

- le type d'écoulement préférentiel pour la mise en œuvre de la réaction -notamment pour des questions de sélectivité- , au type d'écoulement généré dans l'appareil (caractérisation DTS)

2.3). Rôle des partenaires

Tous les intervenants du projet ont participé à la formulation mathématique des critères de choix. Ceux-ci doivent prétendre à l'universalité et être utilisables quelle que soit la technologie. Les différentes bases de données sont également au cœur du fonctionnement du logiciel. La base de données « Produits » fait partie du savoir-faire de Processium. Pour alimenter la base de données « Equipements », les laboratoires académiques s'appuient d'une part sur une recherche bibliographique approfondie et d'autre part développent des méthodes de caractérisation puis caractérisent les appareils à leur disposition.

Outre leur expertise « procédés », les industriels fournissent des exemples d'application concrète afin de tester la validité et la robustesse de la méthodologie.

2.4). Base de données « Equipements »

L'exhaustivité de la base de données est très importante pour obtenir cohérence et fiabilité du logiciel. La caractérisation systématique des différents appareils n'étant pas envisageable dans un délai aussi court que celui disponible dans le cadre d'un projet ANR, une étape de recherche bibliographique s'est avérée indispensable afin d'obtenir certaines données sur les technologies intensifiées. Les données recueillies sont placées dans des fiches technologiques. Ces fiches technologiques peuvent contenir aussi bien des corrélations (cas idéal) que des valeurs discrètes, des intervalles de valeurs ou des booléens (oui ou non).

L'alimentation de la base de données « Equipements » par la constitution des fiches technologiques peut se résumer par le schéma présenté sur la Figure 1-4.

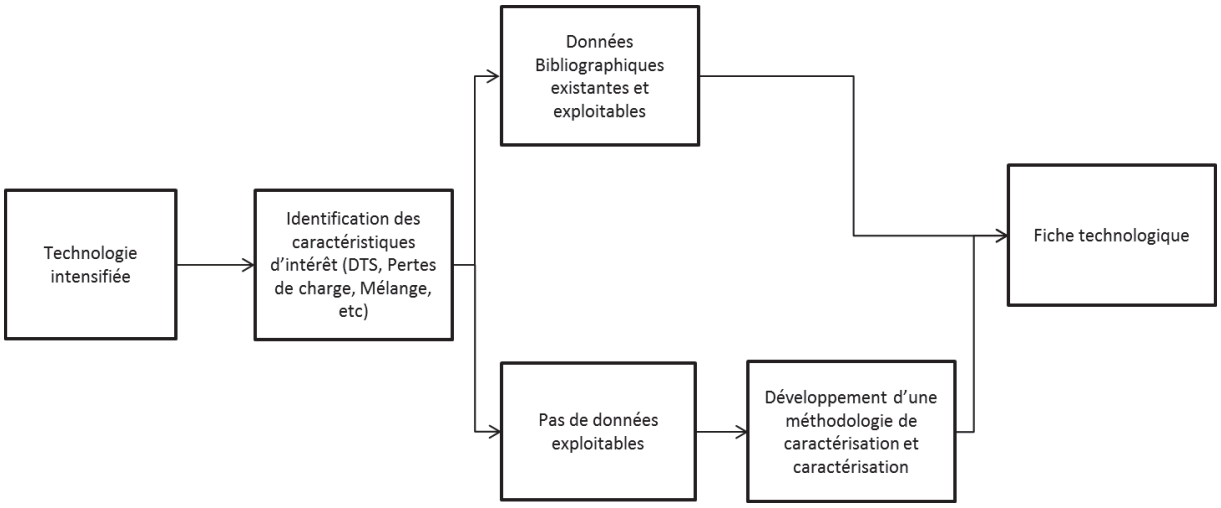


Figure 1-4: Méthodologie de remplissage des fiches technologiques

Un exemple de fiche technologique simplifiée est présenté dans le Tableau 1-2 dans le cas d'un mélangeur statique Sulzer SMV™ comprenant 10 éléments de mélange consécutifs. Cette fiche a été remplie à l'aide de corrélations et de données bibliographiques existantes.

Le débit ou la plage de débit habituel d'utilisation y est rappelé, ainsi que les caractéristiques géométriques de l'appareil. Viennent ensuite les valeurs de vitesse et de *Re* correspondante, les caractéristiques de perte de charge, les valeurs spécifiques aux calculs dans le cas d'un mélangeur statique Sulzer SMV™ comprenant 10 éléments de mélange consécutifs. Cette fiche a été remplie à l'aide de corrélations et de données bibliographiques existantes.

Tableau 1-2: Exemple de fiche technologique simplifiée pour le mélangeur statique Sulzer SMV™

	Min.	Nominal	Max.	Unités	Signification
Q	100	300	500	$L.h^{-1}$	Débit volumique
d	-	0,01	-	m	Diamètre
d_h	-	3,5	-	mm	Diamètre hydraulique
L	-	0,1	-	m	Longueur
$S_{externe}$	-	0,003	-	m^2	Surface externe
S	-	79	-	mm^2	Section de passage
τ	-	83	-	%	Taux de vide
$V_{réactionnel}$	-	6 510	-	mm^3	Volume réactionnel
$u_{0\ fluide}$	0,3	1,0	1,8	$m.s^{-1}$	Vitesse du fluide
Re_h	1 500	4 500	7 500	-	Nombre de Reynolds
$f^{(1)}$	1,3	1,0	0,9	-	Facteur de Fanning
$\Delta P^{(1)(2)}$	3 000	23 000	56 000	Pa	Pertes de charge
$We_h^{(1)}$	70	650	1 800	-	Nombre de Weber
$d_{32}^{(1)(3)}$	30	50	160	mm	Diamètre de Sauter
a	300	12 000	30 000	m^{-1}	Aire interfaciale
$\varepsilon_d^{(4)(5)}$	10	200	800	$W.kg^{-1}$	Energie dissipée
k_La L-L[6]	1	5	10	s^{-1}	Coefficient effectif de transfert liquide-liquide
k_L L-L[6]	$3e^{-4}$	$1,5e^{-2}$	$3e^{-2}$	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert liquide-liquide
k_Ga G-L[7]	0,3	1,5	6,5	s^{-1}	Coefficient de transfert gaz-liquide

(1) (Félicie Theron, 2009)
(2) (Thakur et al., 2003)
(3) (Lobry et al., 2011)
(4) (Streiff et al., 1997)
(5) (Zaldivar et al., 1995)
(6) (Safari et al., 2012)
(7) (Zhu et al., 1992)

Le logiciel dispose aujourd'hui d'une base de données « Equipements » riche contenant des technologies intensifiées mais également des technologies plus classiques :

- des mélangeurs statiques (de 1 à 5 cm de diamètre),
- des réacteurs-échangeurs millistructurés,
- des réacteurs monolithiques (de 1 cm à 5 cm de diamètre),
- des réacteurs tubulaires pour les systèmes monophasiques (de 3 mm à 5 cm de diamètre),
- des réacteurs tubulaires à films tombants pour des applications gaz/liquide (de 3 mm à 5 cm de diamètre),
- des lits fixes pour des réactions catalytiques (de 25 mm à 5 m de diamètre),
- des cuves agitées (de 1 L à 10 m^3 de volume utile).

Cette liste de technologies bien que non exhaustive permet déjà de couvrir une large gamme de réacteurs disponibles sur le marché. A cette liste pourraient s'ajouter les réacteurs intensifiés par apport d'énergie mécanique (COBR, Spinning Disk Reactor, etc). Cependant, bien qu'ayant démontré leur performance pour la mise en œuvre de réactions chimiques (Boodhoo and Jachuck, 2000; Braune et al., 2009), il y a actuellement peu de corrélations dans la littérature permettant de remplir les fiches technologiques en termes de caractéristiques de transfert thermique et de matière. Soulignons toutefois que le LGC dispose d'un réacteur COBR de marque Nitech et que cet appareil a été étudié dans plusieurs travaux de thèse au laboratoire (E. Lobry, thèse de l'INPT soutenue en 2012, A. Mazubert, thèse de l'INPT débutée en 2011).

Les appareils intensifiés qui ont fait l'objet d'une étude bibliographique et/ou qui ont été caractérisés par le LGC dans le cadre du projet sont décrits au paragraphe suivant :

- des mélangeurs statiques Sulzer (SMV™ et SMX™) et Kenics,
- le réacteur COBR de Nitech,
- plusieurs milli-réacteurs échangeurs (DeanHex, Chart et Corning).

3). Présentation de quelques réacteurs intensifiés

Intensifier un procédé, c'est chercher à améliorer ses performances pour une application donnée. Ainsi, lorsque la cinétique d'une réaction nécessite un contrôle de la température, on pourra chercher à améliorer le coefficient de transfert de chaleur en augmentant la surface d'échange avec le fluide caloporteur. Dans le cas d'une réaction limitée par le transfert de matière, on essaiera d'augmenter l'aire d'échange dans le système en diminuant la taille des inclusions par exemple. La stratégie d'intensification consiste souvent à éliminer une par une les barrières liées aux caractéristiques des réacteurs et des écoulements pour se rapprocher le plus possible des caractéristiques chimiques propres à la

réaction. Souvent, il est pratiquement impossible de s'affranchir de certaines limitations. On cherche alors à trouver un compromis entre les performances du réacteur pour chacun des critères à optimiser.

C'est le cas des technologies présentées ci-après qui ont été créées afin d'éliminer une ou plusieurs limitations liées à la mise en œuvre d'une réaction chimique. Elles présentent donc chacune des avantages et des inconvénients suivant le système considéré. On s'efforcera par la suite de présenter leur principe et les données disponibles pour calculer leurs performances. De manière cohérente avec les choix effectués pour les critères de performance appliqués dans le logiciel, nous insisterons sur la perte de charge générée, sur la caractérisation des performances thermiques, de transfert de masse ainsi que sur les caractéristiques globales de l'écoulement.

Les mélangeurs statiques ont largement été étudiés dans la littérature et ne feront pas ici l'objet d'un développement approfondi, les corrélations disponibles dans la littérature permettant de remplir les fiches technologiques. Le réacteur COBR de Nitech fait également l'objet d'une présentation succincte puisque les données bibliographiques permettent de remplir une partie conséquente de la fiche technologique. L'attention sera surtout portée sur les milli réacteurs-échangeurs, dont la caractérisation hydrodynamique -peu renseignée dans la bibliographie- sera détaillée dans les chapitres suivants.

3.1). Les mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques sont constitués d'un ensemble de motifs structurés insérés dans un tube généralement cylindrique (Figure 1-5). L'enchainement de ces motifs génère un écoulement tridimensionnel le long du tube. Ces appareils sont très couramment utilisés dans l'industrie pour effectuer des opérations de mélange de fluides miscibles ou de milieux diphasiques notamment pour créer de l'aire interfaciale (liquide-liquide, gaz-liquide). Ils sont connus pour générer des écoulements proches du piston, quel que soit le régime d'écoulement.

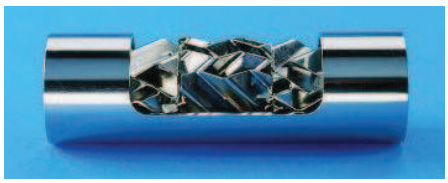


Figure 1-5: Mélangeur statique constitué de trois éléments Sulzer SMV™ inclinés successivement à 90° (Sulzer, 2014).

Les mélangeurs statiques permettent le passage en continu de la plupart des opérations de mélange tout en limitant l'utilisation d'éléments mobiles, et avec un encombrement réduit. L'énergie nécessaire au mélange est fournie par l'énergie cinétique de l'écoulement, donc par des pompes. Cette technologie pouvant générer des pertes de charge importantes dans les

canalisations, il est important d'en tenir compte au moment du choix des organes de mise en mouvement du fluide.

Les mélangeurs statiques sont connus pour générer des écoulements proche du piston, quelque-soit le régime d'écoulement.

Dans le cas de dispersion Liquide-Liquide ou Gaz-Liquide, ces mélangeurs permettent d'obtenir des répartitions granulométriques monomodales contrôlées. Capables de générer de petites gouttes ou bulles, ils sont généralement performants pour les échanges de matière (Thakur et al., 2003)

Au niveau thermique, l'utilisation des mélangeurs statiques augmente le transfert thermique par rapport au tube vide, mais leur performances restent limitées , notamment par rapport à des technologies telles que les milli-réacteurs échangeurs (Anxionnaz et al., 2008).

L'industrie pétrochimique a largement contribué à l'effort de recherche sur les mélangeurs statiques dans les années 1970 (Thakur et al., 2003). Il existe maintenant plus de trente modèles commerciaux disponibles avec chacun leurs motifs de mélange respectifs. Dans le cadre du projet PROCIP, nous nous sommes intéressés aux mélangeurs statiques Sulzer SMX™ et SMV™ ainsi qu'aux mélangeurs de type Kenics.

Sur ces trois types de mélangeurs, a littérature fournit de nombreuses données chiffrées ainsi que des corrélations donnant accès aux ordres de grandeur de certains paramètres caractéristiques. Citons par exemple pour le mélangeur statique Sulzer SMV™ Thakur et al. (2003) qui proposent une revue très complète sur ces appareils et notamment des corrélations pour le calcul des pertes de charge, Streiff et al. (1997) qui donnent des corrélations pour le calcul des diamètres de Sauter de systèmes liquide-liquide. Theron et al. (2010) ainsi que. Lobry et al. (2011) fournissent également des corrélations concernant la granulométrie, les pertes de charge ainsi que l'énergie dissipée dans le cas d'un écoulement liquide-liquide en présence de tenso-actifs. Dans le cas d'écoulement gaz-liquide, des corrélations sont également proposées pour calculer les diamètres de bulles et les coefficients de transfert gaz-liquide (Zhu et al., 1992). Les corrélations sélectionnées pour alimenter la base de données concernant le mélangeur statique Sulzer SMV™ sont regroupées dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3: Corrélations disponibles pour le dimensionnement d'un mélangeur statique Sulzer SMV™

Auteurs	**Objet**	**Corrélation**	**Conditions**
Félicie Theron (2009)	Pertes de charge	$\frac{f}{2} = \frac{1}{Re_h^{0,25}}$	$500 < Re_h < 8\,000$
Thakur et al. (2003)	Transfert de chaleur	$Nu = a'.(Re.Pr)^{1/3}$ avec $1,7 < a' < 3,6$ $Nu = 2Re^{0,4}.Pr^{0,4}$	Régime laminaire Régime turbulent
Streiff et al. (1997)	Transfert liquide-liquide	$k_L a = K_M.\left(\frac{\varepsilon_V^3}{f}.d_h\right)^{\frac{1}{6}}.$ $\varepsilon^{0,766}(\frac{\sigma(1+BVi)}{\rho_C})^{-0,9})(\frac{\rho_c}{\rho_d})^{-0,15}\sqrt{d_H}\frac{\varphi_d}{(1+k\varphi_d)^{1,5}}$	K_M ~3,4
Zhu et al. (1992)	Transfert gaz-liquide	$k_{LG}.a = 7,2.10^{-3}.\phi_G^{0,8}.d_h^{0,26}.(\frac{P}{V})^{0,69}$	Système eau-air
Lobry et al. (2011)	Taille de gouttes	$\frac{d_{32}}{d_h} = 0,91.We_h^{-0,6}.Re_h^{0,1}$	$500 < Re_h < 8\,000$

3.2). Le réacteur Nitech

Le réacteur pulsé Nitech est un réacteur faisant partie de la famille des COBR (Continuous Oscillatory Baffled Reactors). Il se présente sous la forme d'une colonne garnie d'inserts en formes d'anneaux et espacés de façon régulière (Figure 1-6).



Figure 1-6: Réacteur Nitech

Un flux oscillatoire est imposé dans le réacteur à l'aide d'un pulseur mécanique. L'oscillation du flux entraine la génération de vortex, favorables au mélange, de part et d'autre des inserts (voir Figure 1-6 et Figure 1-7).

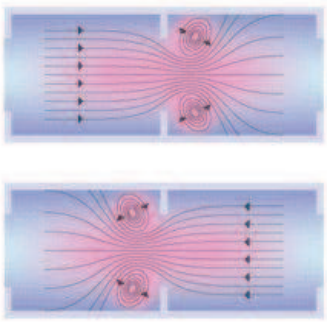


Figure 1-7: Fonctionnement d'un réacteur Nitech

Les COBR sont généralement employés pour des problématiques de mélange et/ou de temps de séjour. En effet, cette technologie permet le découplage entre la vitesse du fluide et la qualité du mélange généré. Le mélange peut être contrôlé en jouant par exemple sur la fréquence et l'amplitude des oscillations. On peut donc travailler à faibles débits tout en conservant une bonne qualité de mélange, ce qui permet de longs temps de séjour dans la colonne.

Dans la littérature, on trouve de nombreuses publications ayant trait à l'utilisation de colonnes pulsées. Les données qui suivent sont principalement issues de publications sur des appareils de la famille des COBR et adaptées selon les conditions opératoires au cas particulier du réacteur Nitech.

Les dimensions caractéristiques et conditions d'utilisation du réacteur Nitech ont été décrites par Birse (2011). Dickens et al. (1989) ont calculé des coefficients de dispersion

axiale dans une colonne pulsée. Mackley et Stonestreet (1995) ont étudié l'influence des oscillations sur le transfert de chaleur aux parois d'une colonne pulsée pour en dégager des corrélations en nombre de Nusselt en fonction des conditions d'utilisation. Dickens et al. (1989) ont calculé des coefficients de dispersion axiale dans une colonne pulsée. Pereira et Ni (2001) ont établi une corrélation permettant de calculer la taille de goutte dans le cas d'une dispersion liquide-liquide dans un réacteur Nitech en fonction de l'énergie dissipée par la pompe. Enfin, Ni et Gao (1996) ont établi des lois d'extrapolation pour le calcul de coefficients de transfert gaz-liquide dans un réacteur Nitech. Ces corrélations sont regroupées dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4: Corrélations disponibles pour le dimensionnement du réacteur COBR de Nitech

Auteurs	**Objet**	**Corrélation**	**Conditions**
Mackley et Stonestreet (1995)	Transfert de chaleur	$Nu = 0{,}0035.Re_n^{1,3}.Pr^{\frac{1}{3}} + 0{,}3\left[\frac{Re_0^{2,2}}{(Re_n+800)^{1,25}}\right]$	$100 < Re_n < 1200$ $0 < Re_0 < 800$ $0 < f < 10$ Hz $0 < x_0 < 6{,}5$ mm
Pereira et Ni (2001)	Taille de gouttes	$d_{32} = 1{,}72.10^{-2}.Re_0^{-0{,}91}.Re_n^{-0{,}42}$	$0 < f < 5$ Hz $0 < x_0 < 60$ mm $\mu = 5$ mPa.s $\sigma = 0{,}0205$ N/m
Ni et Gao (1996)	Transfert gaz-liquide	$k_{LG}.a = 0{,}0256.(\frac{P}{V})^{0{,}425}.u_g^{0{,}37}$	$d_h = 100$ mm $32 < P/V < 1\,488$ W.m^{-3} $4{,}24 < u_g < 8{,}48$ mm.s^{-1}
		$k_{LG}.a = 0{,}0186.(\frac{P}{V})^{0{,}4}.u_g^{0{,}32}$	$d_h = 50$ mm $32 < P/V < 7\,021$ W.m^{-3} $2{,}12 < u_g < 8{,}48$ mm.s^{-1}

Les travaux en cours au laboratoire (A. Mazubert, thèse INPT débutée en 2011) portent sur la caractérisation hydrodynamique de ce réacteur. Les résultats obtenus viendront à terme alimenter la fiche technologique de l'appareil.

3.3). Les milli-réacteurs échangeurs

Les milli-réacteurs échangeurs ont été conçus principalement dans l'objectif d'intensifier les transferts thermiques entre le milieu réactif et le fluide réfrigérant ou chauffant. Les échangeurs de chaleur ne permettent pas d'envisager la mise en œuvre d'une réaction chimique car ils offrent généralement des temps de séjour très courts (de l'ordre de quelques secondes). La miniaturisation et la structuration de ces appareils permet d'augmenter le rapport entre surface d'échange et volume réactionnel, tout en maintenant de bons coefficients d'échange locaux malgré des écoulements souvent peu turbulents voire laminaires (faibles vitesses pour des temps de séjour de quelques minutes) grâce à des géométries complexes ou l'ajout d'inserts.

3.3.1). Performances thermiques

Les réactions chimiques sont souvent thermo-dépendantes. Ainsi, que ce soit dans un souci de performance ou de sécurité, il est primordial dans le cas de la mise en œuvre industrielle d'une réaction de pouvoir exercer un contrôle précis de la température du système (Benaissa et al., 2008). Dans le cas d'une réaction exothermique, il faut être capable d'évacuer la chaleur générée et inversement, il faut parfois être capable de fournir de la chaleur à une réaction pour qu'elle se déroule dans les meilleures conditions. Beaucoup de cuves agitées sont ainsi équipées de systèmes de régulation de température comme des doubles enveloppes, des échangeurs externes ou internes, etc. Tous ces systèmes font appel à un fluide d'échange (fluide utilité) qui selon l'application absorbe l'énergie générée par la réaction ou au contraire apporte de la chaleur au milieu réactionnel.

L'équation générale qui décrit l'échange de chaleur s'écrit :

$$\Phi = UA\Delta T_{ml} \tag{6}$$

Le terme de flux de chaleur échangé Φ est donc proportionnel à la moyenne logarithmique des différences de température entre le milieu réactionnel et le fluide utilité ΔT_{ml}, au coefficient global d'échange de chaleur U et à l'aire d'échange A (Incropera et al., 2007).

Lorsque l'on désire augmenter le flux de chaleur échangé, on peut donc jouer sur plusieurs paramètres : A, U ou ΔT. Le degré de manœuvre sur la valeur de ΔT qui décrit la différence de température entre le fluide caloporteur et le système est limité et ne dépend pas du type de réacteur choisi. La température du milieu réactionnel est imposée par la chimie. La température du fluide utilité est généralement fixée par le système de production de ce fluide (capacité des tours aéroréfrigérées pour refroidir les eaux utilités, pression maximale de la chaudière pour de la vapeur, etc.). Le terme U est une grandeur permettant de simplifier l'expression de l'échange de chaleur entre un milieu extérieur et le système considéré. Ce coefficient dépend de nombreux facteurs comme la nature des fluides

participant à l'échange, la géométrie et le matériau du réacteur (Incropera et al., 2007). L'aire d'échange quant à elle définit simplement l'aire de contact où le transfert de chaleur a lieu.

Depuis l'avènement de l'intensification des procédés, beaucoup de nouvelles technologies ont permis de jouer sur ces paramètres pour améliorer les performances de transfert thermique. En particulier, la miniaturisation des procédés a permis d'augmenter considérablement les surfaces d'échanges ainsi que les coefficients d'échanges des réacteurs tout en réduisant leur volume *V*. Le facteur d'intensification $U.A/V$ est ainsi classiquement utilisé comme critère pour montrer la capacité des réacteurs à évacuer la chaleur produite par le volume réactionnel.

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques thermiques de différents types d'échangeur de chaleur (Di Miceli, 2008; Fustier, 2012).

Tableau 1-5 : Comparaison des caractéristiques thermiques de différents types de réacteurs (Di Miceli, 2008; Fustier, 2012)

Technologie	Micro réacteur échangeur	Réacteur Boostec SiC	Réacteur Chart Shimtec™	Corning advanced flow™ reactor	Réacteur tubulaire	Cuve agitée double-enveloppe
Aire spécifique (A/V) m^2m^{-3}	10 000	2 000	2 000	2 750	400	2,5
Coefficient d'échange (U) $W.m^{-2}.K^{-1}$	25 000	5 000	1 250	600	500	400
Coefficient d'échange par unité de volume ($U.A/V$) $kW.m^{-3}.K^{-1}$	250 000	10 000	2 500	1 650	200	1

Nous constatons donc qu'un des avantages majeurs des réacteurs échangeurs compacts réside dans leurs très bonnes performances thermiques. Celles-ci sont dues principalement aux matériaux employés ainsi qu'à leur grande aire d'échange.

Suivant le type de réaction d'autres paramètres peuvent entrer en jeu pour la sélection d'un appareil, et notamment les performances hydrodynamiques.

3.3.2). Performances hydrodynamiques

L'hydrodynamique est également un des paramètres clefs de l'intensification des procédés. En effet, selon le type de réaction, des défauts d'écoulement (volumes morts, mauvais mélange, courts-circuits, etc.) peuvent conduire à des problèmes de sélectivité, de rendement

(Nagy et al., 2012) et dans le pire des cas à des problèmes de sécurité (formation de points chauds). Tous les procédés miniaturisés tels que les réacteurs-échangeurs imposent de travailler à faible nombre de Reynolds du fait des faibles dimensions des diamètres hydrauliques et font également appel à de faibles volumes réactionnels (Squires and Quake, 2005), ce qui entraine les problématiques suivantes :

(i) ***Temps de séjour***. La miniaturisation des technologies a entrainé une diminution considérable des volumes réactionnels. Les avantages qui en découlent sont liés à la sécurité de natures environnementales puisque les quantités de réactifs, de produits et de solvants en contacts sont également diminuées. En revanche, la réduction d'échelle implique souvent une réduction du temps de séjour dans l'appareil. Or, ce dernier est un paramètre important lorsque que le procédé est limité par la cinétique de réaction. Ainsi, lorsque la constante cinétique apparente d'une réaction est très faible et qu'il est impossible de l'améliorer, le temps de séjour dans l'appareil devient un facteur limitant. Toutefois, comme mentionné précédemment, l'intensification des transferts thermiques permet d'envisager des cinétiques plus rapides (température plus élevée, milieu plus concentré). Afin d'assurer un temps de séjour suffisant pour la réaction considérée, il faut souvent travailler à des vitesses faibles, ce qui peut entrainer des problèmes de mélange notamment.

(ii) ***Mélange/DTS***. La géométrie des réacteurs a un rôle important dans la façon dont les réactifs et produits se répartissent au sein de l'écoulement. Lorsque les réactifs sont mal mélangés, il est compliqué de prévoir l'évolution d'une réaction, que ce soit en termes de sécurité ou de performances. Ainsi, en augmentant la qualité de mélange d'un écoulement, on peut améliorer les rendements et les sélectivités des réactions (Elgue et al., 2013; Nagy et al., 2012). La Distribution des Temps de Séjour (DTS) fournit beaucoup d'informations sur le comportement hydrodynamique d'un réacteur et particulièrement sur la dispersion axiale générée. Cette dernière est responsable de la dispersion des réactifs et produits le long de l'appareil, ce qui peut conduire à des problèmes de sélectivité et de conversion. Ce paramètre hydrodynamique est nécessaire à la bonne modélisation d'un réacteur puisque celui-ci permet de connaitre la concentration d'un composé à tout niveau au sein de l'appareil (Nagy et al., 2012). Malgré des écoulements à faible nombre de Reynolds, comment garantir alors un mélange suffisant au sein des appareils intensifiés ?

(iii) ***Pertes de charge.*** Afin de pallier les faibles performances de transferts dues aux faibles nombres de Reynolds des écoulements, les milli-réacteurs échangeurs sont souvent dotés de géométries internes complexes qui permettent un bon mélange des réactifs et/ou produits sur une section droite du réacteur. En contrepartie l'emploi de ces géométries structurées génère des pertes de charge, ce qui provoque une augmentation de l'énergie à consacrer à la circulation des fluides dans le cas d'une mise en œuvre industrielle. La caractérisation en termes de pertes de charge d'un réacteur donne donc une information sur le dimensionnement des pompes qui lui seront associées et permet aussi de connaître son comportement hydrodynamique.

3.3.3). Les technologies de réacteurs-échangeurs

Dans le cas de l'utilisation de réacteurs-échangeurs, on cherche à allier performances thermiques et hydrodynamiques tout en respectant les contraintes environnementales, de sécurité et de productivité. Afin de lever les verrous technologiques liés aux écoulements, les constructeurs de réacteurs-échangeurs compacts proposent aujourd'hui des appareils au design complexe pour créer des instabilités, voire de la turbulence. Anxionnaz et al. (2008) ont dressé une liste des différents types de réacteurs-échangeurs. Le Tableau 6 résume les avantages et inconvénients de quelques réacteurs et réacteurs-échangeurs de conceptions différentes ainsi que leurs domaines d'application.

C'est dans ce contexte que les milli réacteurs échangeurs compacts apparaissent comme une technologie importante pour l'intensification des procédés. En effet, ils allient les avantages des microréacteurs (confinement du volume de réaction, résistance des matériaux), ceux des mélangeurs (capacité de mélange de par leurs géométries complexes) et ceux des échangeurs de chaleurs compacts (grande surface d'échange de chaleur, grande capacité calorifique par unité de volume).

Tableau 1-6: Différents types de réacteurs échangeurs (Anxionnaz, 2009)

Technologie	Avantages	Inconvénients	Application
Spining Disk Reactors	Coefficient d'échange élevé Très bon mélange	Temps de séjour faible Eléments rotatifs	Réactions organiques rapides Précipitations Polymérisations Production de nanoparticules
Microtubes	Très bon transfert de chaleur Très bonne tenue des matériaux Très bonne tenue à la pression	Mauvais mélange Productivité faible Problèmes liés à l'extrapolation Pertes de charges élevées	Réactions dangereuses Acquisition de données cinétiques Réactions polyphasiques
Mélangeurs statiques	Excellent mélange même à faible vitesse de fluide	Pertes de charge élevées Temps de séjour faibles	Polymérisations Réactions exothermiques
COBR	Découplage temps de séjour / qualité de mélange Contrôle de la qualité de mélange et de la dispersion Temps de séjour longs	Extrapolation compliquée Rétention liquide importante	Polymérisations Cristallisations
Réacteurs échangeurs compacts	Bonne tenue en pression en température et chimique des matériaux Excellentes performances de transferts Faible volume réactionnel	Manque de caractérisations Manque de données d'extrapolation Temps de séjour parfois trop faibles	Réactions hautement exothermiques

3.3.4). Les milli-réacteurs échangeurs compacts (HEX)

Plusieurs équipementiers proposent des milli-réacteurs échangeurs de fonctionnements divers et d'applications variées. Ainsi, parmi eux, on pourra citer Boostec-Mersen, Corning, Chart, Alfa-Laval. On s'appliquera ici à énumérer un certain nombre de ces réacteurs utilisés industriellement, leurs caractéristiques techniques ainsi que leurs applications.

La société Corning commercialise une technologie basée sur une géométrie bien particulière (Advanced-Flow™ Reactor) à quatre tailles différentes (GEN1 : 5-9 mL, GEN2 : 20-25 mL, GEN3 : 50-70 mL et GEN4 : 250 mL), couvrant ainsi une gamme de débits allant de 30 à 4500 $g.min^{-1}$. Un bon mélange (Braune et al., 2009 ; Buisson et al., 2009 ; Elgue et al., 2013), mais également des distributions de temps de séjour contrôlées (Chivilikhinl et al., 2011 ; Lavric et Woehl, 2009), des coefficients d'échange thermique élevés ainsi que des coefficients de transfert de matière importants sont assurés à chacune de ces échelles (Corning, 2012). Ces réacteurs sont disponibles en verre et en carbure de silicium (pour des performances thermiques plus élevées).

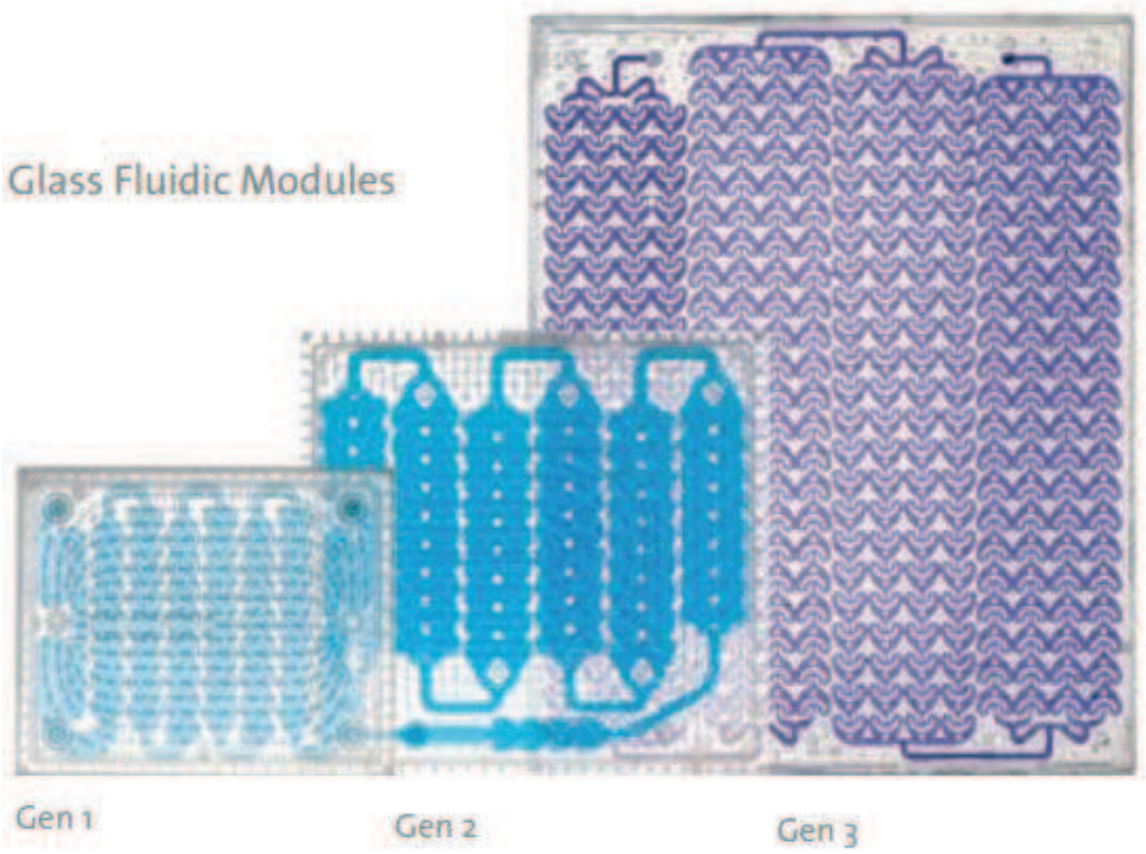


Figure 1-8: Corning Advanced-Flow ™ Reactors (Corning, 2012)

La société Alfa Laval commercialise une gamme de réacteurs de série ART® destinée à la production de produits à haute valeur ajoutée avec réactions exothermiques. Ainsi le réacteur ART® Plate Reactor 37 (Figure 1-9) (Alfa Laval, 2005a) est un réacteur à plaques en acier inoxydable qui peut traiter des débits de 3 à 32 $L.h^{-1}$ suivant le fluide circulant, ce qui correspond à des temps de séjour variant de 4 à 45 s par plaque (une dizaine de plaques peuvent être mises en série pour assurer un temps de séjour conséquent). La géométrie ondulée des canaux assure une bonne capacité de mélange dans le réacteur (Tunestal, 2012). Il existe également un réacteur destiné à la production de laboratoire (2 à 40 $mL.min^{1}$) qui présente sensiblement les mêmes caractéristiques techniques (Alfa Laval, 2005b).

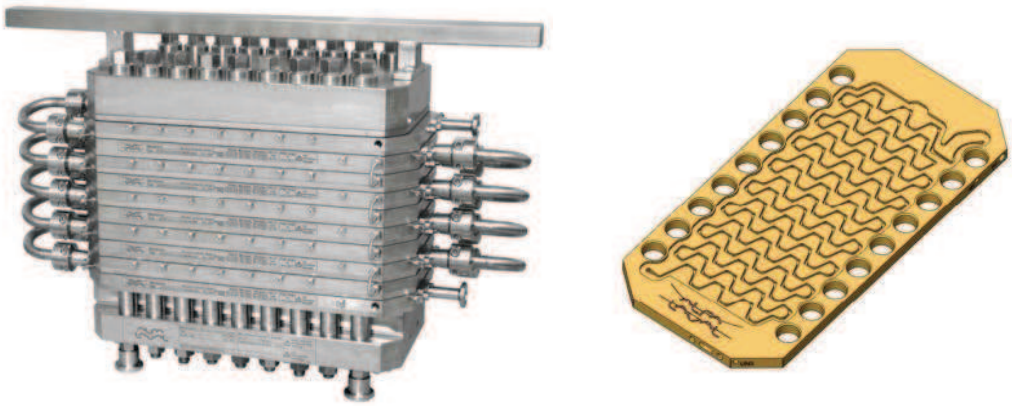


Figure 1-9: Alfa Laval ART PR37 (Alfa Laval, 2005a).

La société Boostec a également développé en partenariat avec le LGC de Toulouse un réacteur-échangeur disponible en version aluminium et carbure de silicium. Le motif DeanHex de ses canaux (Figure 1-10) a été étudié pour optimiser le mélange ainsi que le transfert thermique (Elgue et al., 2009; Anxionnaz, 2009; Fustier, 2012). Sur le même principe que le réacteur Alfa Laval, il est possible de jouer sur le nombre de plaques pour augmenter le temps de séjour dans le réacteur ou pour diminuer les pertes de charge générées. Ce réacteur est généralement utilisé pour traiter des débits variant de 0,5 à 20 $L.h^{-1}$.

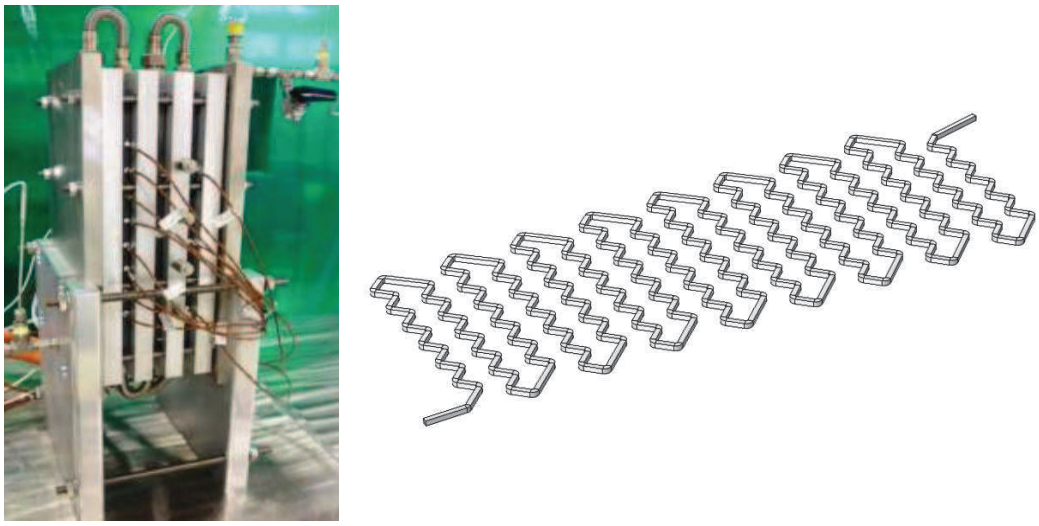


Figure 1-10: Réacteur DeanHex (Fustier, 2012).

La société Chart Reactors commercialise également toute une gamme de réacteurs échangeurs compacts en aciers inoxydables, en hastelloy ou en aluminium basés sur la technologie Shimtec™ permettant d'obtenir des débits allant jusqu'à environ 50 $L.h^{-1}$ suivant le type de fluide utilisé. Les réacteurs se déclinent sous plusieurs types suivant le fluide procédé (Chart, 2009). Le principe de circulation des fluides est explicité sur la figure suivante.

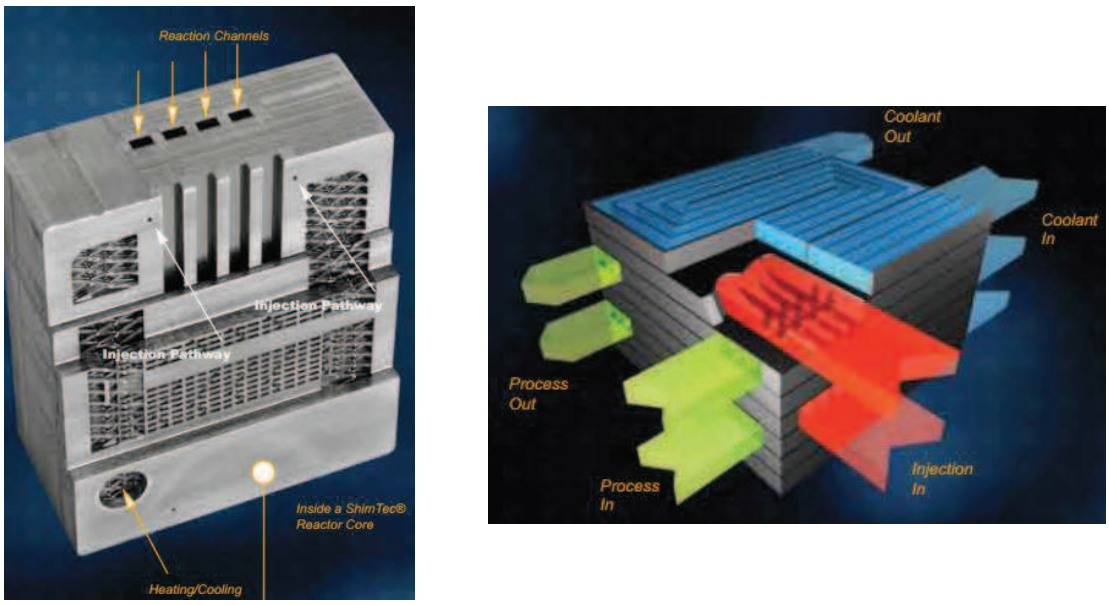


Figure 1-11: réacteur de type Shimtec™

Dans le cadre du projet PROCIP, des fiches technologiques ont été créées pour les appareils suivants :

- les réacteurs Advanced-Flow™ de Corning,
- un réacteur Chart Shimtec™,
- un réacteur de type DeanHex.

La littérature est assez riche sur les caractéristiques thermiques de ces appareils (Anxionnaz, 2009; Fustier, 2012; Lavric et Woehl, 2009). Dans le cadre de cette thèse, des méthodes de caractérisation du comportement hydrodynamique en fonction du débit ont été développées et appliquées sur ces appareils. Ce sera notamment l'objet des chapitres 2 à 4.

4). Application de l'outil d'aide à la décision à la nitration du toluène

La nitration du toluène est une réaction diphasique liquide-liquide, fortement exothermique (ΔH=-125 kJ.mol^{-1} (Di Miceli Raimondi et al., 2014)) et concurrencée par des réactions secondaires (dinitrations voire trinitration du toluène). Nous présentons ici un exemple simplifié de la méthodologie en vue de guider le choix entre différentes technologies pour la mise en œuvre de cette réaction. Ce type de méthodologie est à la base du fonctionnement du logiciel d'aide à la décision développé dans le cadre du projet PROCIP.

4.1). Description de la réaction chimique

4.1.1). Caractéristiques principales

Cette réaction de nitration est une substitution électrophile aromatique. Un atome d'hydrogène appartenant au cycle aromatique du toluène est remplacé au cours de la réaction par un groupement nitro provenant de l'acide nitrique. Cette réaction a lieu en présence d'acide sulfurique qui sert de catalyseur. La réaction est détaillée sur la Figure 1-12.

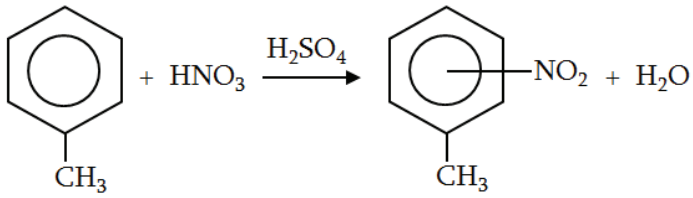


Figure 1-12: Réaction de nitration du toluène.

La nitration du toluène est souvent menée en cuve agitée en mode de fonctionnement semi-batch. Un des réactifs (le mélange acide) est généralement coulé pour maîtriser la production de chaleur due à la forte exothermicité de la réaction, et éviter l'emballement thermique. En effet, ce risque est important notamment à cause de la décomposition de l'acide nitrique qui intervient à partir de 120 °C (Chen et Wu, 1996). Le milieu est diphasique et la réaction se produit soit à l'interface entre la phase aqueuse et la phase

organique soit au cœur de la phase aqueuse suivant la qualité du transfert de matière. La phase organique comprend le toluène et le nitrotoluène. L'acide nitrique et l'acide sulfurique sont présents en phase aqueuse sous forme d'ions nitronium et hydrogénosulfate.

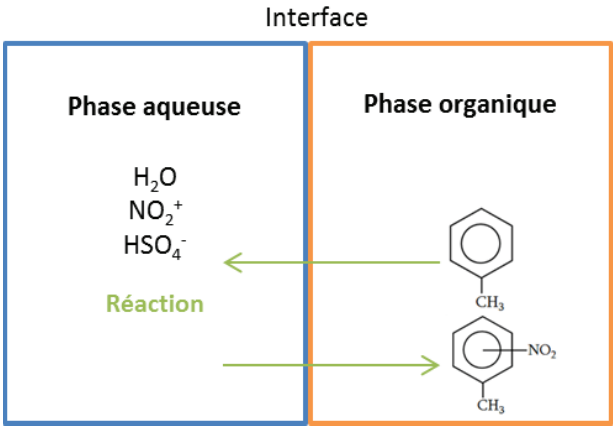


Figure 1-13: Illustration du système réactif pour la nitration du toluène.

Le toluène diffuse vers la phase aqueuse et réagit à la rencontre des ions nitronium pour former le mono nitrotoluène (MNT) (répartition entre trois isomères o-MNT, m-MNT et p-MNT). Le mono nitrotoluène produit migre ensuite vers la phase organique.

4.1.2). Modèle cinétique

Dans le cas idéal d'un milieu parfaitement homogène, plusieurs auteurs dont Coombes et al. (1968), Deno et Stein (1995) ont identifié une cinétique d'ordre 2 par rapport aux réactifs de sorte que la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$r = k[c_{toluène}][c_{HNO_3}] \quad (7)$$

Avec :

- k la constante cinétique ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
- $c_{toluène}$ la concentration en toluène en phase aqueuse ($mol.m^{-3}$)
- c_{HNO_3} la concentration en acide nitrique en phase aqueuse ($mol.m^{-3}$).

Zaldivar et al. (1995) ont montré que la constante cinétique k est fortement dépendante de la force de l'acide sulfurique W qui se calcule grâce à la formule suivante :

$$W = \frac{w_{H2SO4}}{w_{H2SO4}+w_{H2O}} \quad (8)$$

où w est la fraction massique du constituant en phase aqueuse. Les auteurs ont déterminé les valeurs de k pour une force acide comprise entre 50 et 80%. k augmente de 10^6 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ pour w = 50% à 10^3 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ pour w = 80%. En deçà de w = 50%, la

cinétique d'obtention des ions nitronium est trop faible pour obtenir une vitesse de réaction aisément mesurable. Au-dessus de w = 80% on observe la formation des composés dinitrés, voire du trinitrotoluène (explosif) en milieu anhydre. La dépendance de la réaction vis-à-vis de la température du milieu réactionnel est moindre devant la dépendance à la force de l'acide utilisé.

Dans le cas d'une application industrielle diphasique, Zaldivar et al. (1995) montrent que le régime de la réaction dépend principalement du nombre de Hatta qui représente le rapport de la cinétique de réaction sur celle du transfert de matière.

$$Ha = \frac{\sqrt{k.D_m.c_{HNO_3}}}{k_L} \quad (9)$$

Où :

- D_m est le coefficient de diffusion moléculaire du toluène dans l'eau ($m^2.s^{-1}$)
- k_L est le coefficient de transfert liquide-liquide (intrinsèque à la technologie) ($m.s^{-1}$)

Précisons que la phase continue est généralement la phase aqueuse et la phase organique est la phase dispersée.

Suivant la valeur du nombre de Hatta, on peut distinguer trois régimes (Buch et al., 2009):

- Ha < 0,3 : la réaction est limitée par sa chimie intrinsèque, le transfert de matière n'est pas limitant et n'est pas influencé par la réaction. La réaction a lieu dans toute la masse aqueuse. On parlera de régime chimique (Figure 1-14 (a))

- 0,3 < Ha < 3 : La réaction a lieu dans toute la masse aqueuse mais le transfert de matière est accéléré par la réaction chimique. Le régime est considéré comme intermédiaire.

- Ha > 3 : la réaction est limitée par le transfert de matière, la réaction n'a lieu que dans le film au voisinage de l'interface. En effet, le toluène réagit avant même d'avoir diffusé au-delà du film. On parlera alors de régime diffusionnel (Figure 1-14 (b))

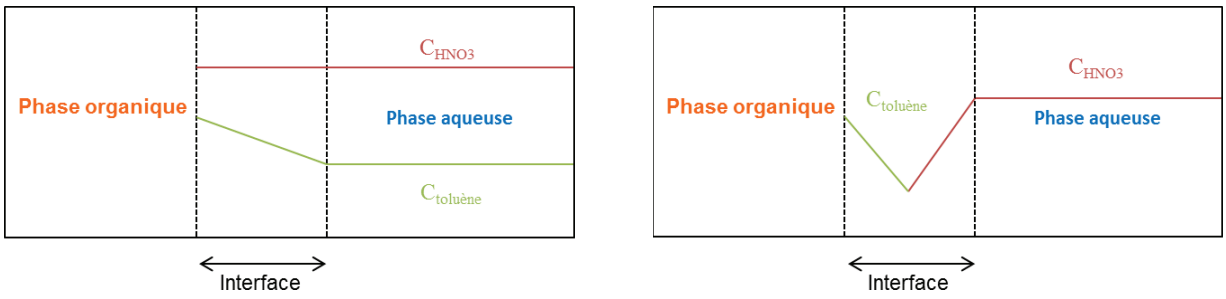


Figure 1-14: (a) Illustration des concentrations en réactifs dans le cas (a) du régime chimique et (b) du régime diffusionnel

Le nombre de Hatta dépend :

- des paramètres cinétiques de la réaction à travers la constante cinétique k,
- des conditions opératoires par l'intermédiaire de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse,
- des performances de transfert de matière de l'appareil représentées par le coefficient k_L.

A concentration initiale fixée en acide nitrique dans la phase aqueuse, on comprend que les performances de transfert de matière vont jouer un rôle important (à travers la valeur de k_L) pour la détermination du régime de la réaction.

Les performances de transfert thermique vont également être déterminantes pour des aspects de sécurité, pour maintenir la température du milieu réactionnel bien inférieure à la température de décomposition de l'acide nitrique de 120 °C.

4.2). Application de la méthodologie

Nous allons ici appliquer la méthodologie au cas de la nitration du toluène. L'objectif de l'étude est de déterminer quel appareil intensifié serait le plus performant en terme de transfert massique tout en respectant les contraintes d'évacuation de la chaleur et les objectifs de production.

En première approximation, et afin de montrer un cas simple de fonctionnement de la méthodologie du logiciel en cours de développement, nous allons substituer au nombre de Hatta le critère de performance de transfert de matière présenté dans la partie 2.2 sous forme de nombre de Damköhler. En effet, les deux nombres adimensionnels, sous des formulations différentes, reviennent à comparer des temps caractéristiques propres à la réaction chimique et au transfert de matière. Le nombre de Damköhler est cependant moins complet que le nombre de Hatta qui fait appel à des constantes cinétiques intrinsèques à la chimie pure de la réaction. Malheureusement, ce type d'information est très souvent difficile à obtenir à l'échelle industrielle, où la connaissance se limite souvent à une conversion pour un temps de réaction donnée. Le nombre de Damköhler II permet d'obtenir un premier ordre de grandeur pour caractériser les performances en termes de transfert de matière (Eq. (5)). De manière équivalente au nombre de Hatta, nous avons établi une valeur-seuil du Damköhler de façon à départager régime chimique et régime diffusionnel. Nous avons opté pour un critère un peu plus sévère en fixant cette valeur seuil égale à 0,1 :

- $Da_{II} < 0{,}1$ régime chimique
- $Da_{II} > 0{,}1$ régime diffusionnel.

Dans une première partie, nous présenterons les différentes données et objectifs utilisés dans l'interface du logiciel. Nous discuterons ensuite des résultats obtenus et enfin, nous

complèterons cette analyse par une discussion sur l'éventuel ajout de critères supplémentaires.

4.2.1). Données utilisées

Les données « Utilisateur » sont regroupées dans les Tableaux 1-7 et 1-8. Ces données sont directement fournies par l'utilisateur dans l'interface du logiciel. Dans un premier temps, nous allons étudier le cas d'une production « pilote » (10 $kg.h^{-1}$ de mono-nitrotoluène). On envisagera par la suite une production un peu plus élevée de 100 $kg.h^{-1}$.

La phase organique est introduite en excès par rapport au mélange acide suivant un ratio 1,5 en masse (Di Miceli Raimondi et al., 2014). Les données de fractions molaires, la conversion établie à 50 s et les rapports des volumes des phases sont issus d'expériences menées par Di Miceli Raimondi et al. (2014) dans un réacteur continu de type DeanHex.

Tableau 1-7: Données « Utilisateur »

Nombre de phases	2 phases liquides
Conversion χ_{HNO_3}	33,7 % en 50s
Concentration initiale C_{HNO3}	4 $mol.L^{-1}$
$\Delta_r H$	-125 $kJ.mol^{-1}$
C_P	1 700 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
T	23 < T < 30°C
Objectifs	✓ Bonnes performances de transfert massique ✓ Evacuation de la chaleur générée par la réaction ✓ Production de 10 $kg.h^{-1}$ de mononitrotoluène ✓ Production de 100 $kg.h^{-1}$ de mononitrotoluène

Tableau 1-8: Fractions molaires globales initiales dans le flux total en entrée du réacteur

Composé	**Fraction molaire globale**	**Masse molaire ($g.mol^{-1}$)**	**Masse volumique ($kg.m^{-3}$)**
Toluène	0,47	92	867
Acide nitrique	0,07	63	1 513
Eau	0,26	18	1 000
Acide sulfurique	0,20	98	1 830
Nitrotoluène	0,00	137	1 000

4.2.2). Résultats

Le logiciel fournit un classement des technologies en fonction des objectifs fixés par l'utilisateur et des données présentes dans la base de données technologiques du logiciel. Le Tableau 1-9 présente les résultats sur la mono-nitration du toluène pour une production en mono-nitrotoluène fixée à 10 $kg.h^{-1}$. Le nombre de technologies disponibles dans la base de données « Equipements » du logiciel s'élève actuellement à plus de 250. Dans un souci de synthèse, nous avons choisi de ne présenter ici que les résultats concernant les technologies les plus pertinentes pour cette application. De même, seuls les résultats concernant les critères présentés au paragraphe 2.2 sont ici explicités.

Tableau 1-9: Classement des différentes technologies pour la mono nitration du toluène pour une production de 10 $kg.h^{-1}$

Technologie	Phases	Augmentation de température	Echange de chaleur	Transfert de masse	Capacité de production	Δ T max (°C)	Da_{III}	Da_{II}	Nombre en parallèle	Nombre en série
Réacteur Corning G3 en SiC						2,33	0,018	0,048	4	15
Sulzer SMV de diamètre 1 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						0,8	0,006	0,04	2	78
Sulzer SMV de diamètre 2,5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						5,19	0,043	0,022	1	25
Sulzer SMV de diamètre 5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						6,06	0,051	0,011	1	6
Réacteur DeanHex en SiC						2,35	0,019	0,046	22	20
Réacteur Corning G1 en SiC						1,99	0,015	0,041	24	28
Réacteur Corning G2 en SiC						1,83	0,014	0,029	11	22
Réacteur Corning G4 en SiC						1,99	0,015	0,067	2	8
Kenics de diamètre 1 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						1,13	0,008	0,248	7	22
Sulzer SMX de diamètre 1 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						13	0,128	0,012	1	6
Cuve agitée 1 m3 avec double enveloppe et serpentin interne en acier inox BATCH						78,4	2,73	0,082	1	1
Cuve agitée 10 L avec serpentin externe BATCH acier inox BATCH						34,6	0,491	0,015	2	1
Cuve agitée 10 L avec serpentin interne et double enveloppe BATCH acier inox						30,8	0,409	0,015	2	1
Cuve agitée 10 L avec double enveloppe BATCH acier inox						43,5	0,726	0,015	2	1
Cuve agitée 100 L avec serpentin externe BATCH acier inox - Batch						55,6	1,17	0,008	1	1
Cuve agitée 100 L avec serpentin interne et double enveloppe BATCH acier inox						52,2	1,03	0,008	1	1
Cuve agitée 10 L avec double enveloppe BATCH acier inox						70,5	2,04	0,008	1	1
Cuve agitée 1 m3 avec double enveloppe et serpentin externe en acier inox BATCH						80,3	2,93	0,082	1	1
Réacteur Chart Shimtec en acier inox						7,16	0,062		16	19
Réacteur tubulaire 3 mm avec double enveloppe en acier inox						1,67	0,013			

Les cellules colorées en vert indiquent que le critère considéré est pleinement respecté. Lorsque la cellule est colorée en orange, le critère n'est que partiellement respecté, c'est-à-dire que le critère n'est pas respecté dans toute la gamme des conditions opératoires. Une cellule colorée en rouge indique que la technologie n'est pas capable de respecter le critère. Un indicateur de couleur gris indique qu'une information nécessaire est manquante dans la base de données du logiciel.

Les cellules non-colorées permettent de donner les résultats des calculs opérés par le logiciel sur les différents critères.

Ainsi, dans le cas d'une production en mono-nitrotoluène et en fonction des conditions opératoires décrites dans la partie 4.2.1, seules quatre technologies respectent pleinement les critères fixés : le réacteur Corning G3 « à cœurs » et trois mélangeurs statiques Sulzer SMV de longueur L = 10 cm de diamètres différents. Une indication importante est donnée concernant la capacité de production : le nombre d'appareils à mettre en parallèle pour obtenir la production donnée et le nombre d'appareils à mettre en série pour atteindre la conversion souhaitée. Par exemple, pour le réacteur Corning G3, il faudra au moins 15 réacteurs en série et 4 réacteurs en parallèle. Un calcul de pertes de charge est également opéré par le logiciel afin de permettre à l'utilisateur d'envisager l'énergie de pompage nécessaire pour la mise en œuvre de la réaction dans chaque technologie. Ce résultat n'est pas donné ici, le dimensionnement des pompes relevant plus du dimensionnement global du procédé.

Plusieurs autres technologies comme le réacteur DeanHex, différentes cuves agitées en fonctionnement discontinu et un mélangeur statique Kenics ne sont mises en défaut que sur un seul critère. Il est également important d'avoir un point de vue critique sur ce résultat. En effet, les réacteurs échangeurs, de type DeanHex par exemple, ne sont pas disponibles commercialement pour des productions élevées. Une extrapolation de ce type de réacteur, nous le verrons dans les chapitres 4 et 5, est en revanche tout à fait envisageable. Ainsi, le logiciel est capable de proposer à l'utilisateur une technologie en cours de développement et dont les performances sont en adéquation avec l'application considérée.

Passons maintenant à une production plus élevée de 100 $kg.h^{-1}$ de mono nitrotoluène, pour laquelle les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1-10 On remarque cette fois que seuls les mélangeurs statiques SMV sont à même de respecter tous les critères. De même que précédemment, plusieurs technologies permettent de respecter la totalité des critères sauf un seul. Ces technologies ne sont bien entendu pas à éliminer dans le cas de la mise en œuvre de cette réaction mais une attention particulière devra être portée sur les critères qui ne sont pas respectés.

Tableau 1-10: Classement de différentes technologies pour la mono nitration du toluène pour une production de 100 kg.h^{-1}

Technologie	Phases	Augmentation de température	Echange de chaleur	Transfert de masse	Capacité de production	Δ T max (°C)	Da_{III}	Da_{II}	Nombre en parallèle	Nombre en série
Sulzer SMV de diamètre 1 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						0,8	0,006	0,0396	16	97
Sulzer SMV de diamètre 2,5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						5,19	0,043	0,0218	10	25
Sulzer SMV de diamètre 5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						6,06	0,051	0,0114	1	62
Réacteur DeanHex en SiC						2,35	0,019	0,0462	218	20
Réacteur Corning G1 en SiC						1,99	0,015	0,0411	240	28
Réacteur Corning G2 en SiC						1,83	0,014	0,0288	105	22
Réacteur Corning G3 en SiC						2,33	0,018	0,0479	40	29
Sulzer SMX de diamètre 1 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						1,68	0,013	0,0385	63	25
Kenics de diamètre 2,5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						3,72	0,03	0,52	10	25
Kenics de diamètre 5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						6,72	0,058	0,911	3	20
Réacteur Corning G4 en SiC						1,99	0,015	0,0669	11	19
Kenics de diamètre 1 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						1,13	0,008	0,248	63	25
Sulzer SMX de diamètre 5 cm en acier inoxydable avec double enveloppe						13	0,128	0,0122	3	20
Cuve agitée 1 m3 avec double enveloppe et serpentin interne en acier inox- BATCH						78,4	2,73	0,0822	1	1
Cuve agitée 100 L avec serpentin externe BATCH acier inox - BATCH						55,6	1,17	0,0085	2	1
Cuve agitée 100 L avec serpentin interne et double enveloppe BATCH acier inox						52,2	1,03	0,0085	2	1
Cuve agitée 100 L avec double enveloppe BATCH acier inox						70,5	2,04	0,0085	2	1

4.2.3). Discussion

Comme nous venons de le voir dans la section précédente pour un cas concret de mise en œuvre d'une réaction industrielle, le logiciel est capable de proposer à l'utilisateur un panel de technologies susceptibles de répondre à ses exigences en termes de sécurité, production et performances.

Cet exemple simplifié permet d'illustrer le fonctionnement global du logiciel qui, rappelons-le, est toujours en cours de développement. Il convient de reconnaitre que par manque de données concernant certaines technologies ou par utilisation de critères trop simplifiés, on peut parfois laisser de côté des technologies qui d'expérience, se révèlent intéressantes.

Dans la suite du projet, des critères de plus en plus complexes et précis devront être développés. Ainsi, d'un ratio de temps caractéristiques qui peut être suffisant en première approximation, on pourra passer à un bilan complet matière ou thermique par exemple.

Cette perspective d'amélioration devrait conduire notamment à des résultats de plus en plus précis sur le type de technologie à envisager.

Notons également que la base de données du logiciel est aussi en développement. Ainsi, plusieurs technologies (cas du transfert de matière dans le réacteur Chart par exemple) ne sont pas encore assez caractérisées pour permettre une vue globale de ses performances. De même, des technologies telles que le réacteur NiTech qui ne ressort pas du tri réalisé à cause de données encore incomplètes, sont amenées prochainement à être caractérisées de façon plus complète (Alex Mazubert, thèse INPT en cours).

La base de données du logiciel est donc un point clef de la réussite du projet. Elle est amenée à être en perpétuelle amélioration par l'implantation des nouveaux résultats issus de la littérature ou par l'application de nouvelles méthodologies de caractérisation développées par l'un ou l'autre des partenaires du projet.

5). Conclusion

Dès le début du 21ème siècle, l'intensification des procédés a connu un essor considérable. De plus en plus d'études se sont portées sur l'amélioration des technologies en privilégiant une ou plusieurs voies d'intensification. Cet intérêt croissant a donné naissance à une multitude d'appareils intensifiés dont les applications vont aussi bien de la chimie fine à l'industrie pétrochimique, des bio-procédés à l'industrie pharmaceutique. Si bien qu'il devient quasiment impossible pour les ingénieurs et chercheurs de maitriser l'ensemble des technologies existantes.

Le projet PROCIP qui finance cette thèse a pour but d'aider l'utilisateur dans son choix de technologie optimale pour une application déterminée, à toute étape du développement d'une réaction ou d'un procédé.

Nous avons vu ci-dessus un exemple simplifié de l'application de la méthodologie de choix de technologies dans le cas de la nitration du toluène. Ainsi, nous avons pu avoir un aperçu de la façon dont fonctionne le futur logiciel PROCIP. L'exhaustivité de la base de données « Equipements » du logiciel est une des clefs de l'aboutissement du projet. Le remplissage systématique des fiches technologiques est en revanche un travail laborieux nécessitant des moyens conséquents. Certaines technologies comme les mélangeurs statiques sont bien documentées et les données bibliographiques suffisent à générer des fiches dûment complétées. A l'inverse, l'état-de-l'art sur les milli-réacteurs échangeurs ou les réacteurs pulsés de type NiTech ne permet pas encore de renseigner suffisamment précisément les fiches technologiques. Dans ce cas, la caractérisation expérimentale est une étape indispensable au développement de la méthodologie d'aide au choix.

Dans le chapitre suivant, nous avons entrepris de réaliser la caractérisation hydrodynamique de trois milli réacteurs échangeurs à vocation industrielle. Cette étude va permettre de compléter la base de données « Equipements » mais également de proposer une méthodologie générale de caractérisation hydrodynamique applicable à bien d'autres types d'appareils.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales pour la caractérisation hydrodynamique de milli-réacteurs échangeurs: application à des réacteurs industriels

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les écoulements à faible nombre de Reynolds dans les appareils intensifiés compacts peuvent engendrer des problèmes de mélange. Aussi les réacteurs-échangeurs sont généralement conçus avec des motifs complexes pour créer des instabilités, voire de la turbulence au sein du fluide. Ces écoulements particuliers influent sur la génération des pertes de charge. Le but de ce chapitre est de proposer des méthodes de caractérisation du comportement hydrodynamique global de milli-réacteurs échangeurs. Ces méthodes seront appliquées à trois réacteurs commerciaux : deux modules réactifs Corning et un réacteur Chart.

Ce chapitre présentera donc les études réalisées en termes de pertes de charge et de Distribution de Temps de Séjour (DTS) sur ces trois réacteurs industriels. Les résultats seront analysés afin de proposer des corrélations pour l'estimation de grandeurs adimensionnelles telles que le facteur de friction de Fanning pour la perte de charge et le nombre de Péclet pour la caractérisation DTS. L'impact de la géométrie de ces réacteurs sur leur comportement hydrodynamique sera également discuté.

1). Caractérisation hydrodynamique

1.1). Pertes de charge

1.1.1). Théorie

La perte de charge générée dans un canal de géométrie quelconque est fonction de la masse volumique ρ et de la vitesse moyenne u_0 du fluide, de la longueur du canal L, de sa section de passage S et de son périmètre $\mathcal{P}$.. La perte de charge dans une conduite s'exprime de la façon suivante (Bird et al., 2007) :

$$\Delta P = f\frac{1}{2}\rho {u_0}^2\frac{L}{S}\mathcal{P} \qquad (10)$$

Où f représente le coefficient de friction de Fanning.

Ou encore :

$$\Delta P = 2f.\rho {u_0}^2 \frac{L}{Re_h} \tag{11}$$

Avec :

$$Re_h = \frac{\rho u_0 d_h}{\mu} \tag{12}$$

Et pour d_h, le diamètre hydraulique :

$$d_h = \frac{4S}{\mathcal{P}} \tag{13}$$

Il existe des corrélations empiriques dépendant de la géométrie du canal et du régime considéré (laminaire, transitoire, turbulent) permettant de déterminer la valeur du coefficient de Fanning f en fonction du nombre de Reynolds hydraulique Re_h et de la rugosité des parois du tube considéré.

Ainsi, en régime laminaire ($Re_h < 2\,100$) et pour une conduite de section droite circulaire on a (Bird et al., 2007) :

$$f = 16.Re_h^{-1} \tag{14}$$

En régime transitoire/turbulent ($2\,100 < Re_h < 10\,000$) et pour une conduite lisse on a :

$$f = 0{,}01975.Re_h^{-0{,}25} \tag{15}$$

Et en régime turbulent $Re_h > 4\,000$ pour une conduite de rugosité ε :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -4.\log\left(\frac{{}^{\varepsilon}/_{d_h}}{3{,}7} + \frac{1{,}256}{Re_h\sqrt{f}}\right) \tag{16}$$

La littérature regorge de valeurs de coefficients de pertes de charge dans des canaux de géométries et de tailles différentes et les résultats sont le plus souvent comparés aux valeurs traditionnelles associées aux conduites droites cylindriques. Le diamètre hydraulique d_h d'une conduite de section quelconque permet d'assimiler cette conduite à une conduite de section circulaire et est généralement considéré comme la grandeur caractéristique pour l'analyse des pertes de charge (Du Plessis et Collins, 1992 ; Kenning et al., 2012 ; Shah, 1975).

Bahrami et al. (2006) puis Muzychka et Yovanovich (2009) ont montré que la racine carrée de la section de passage était en fait une grandeur plus appropriée que le diamètre hydraulique pour la comparaison des résultats dans des canaux de géométries différentes.

Cela revient à définir un nouveau nombre de Reynolds $Re_{\sqrt{S}}$ et à comparer les résultats à ceux d'une conduite de section carrée (Figure 2-1).

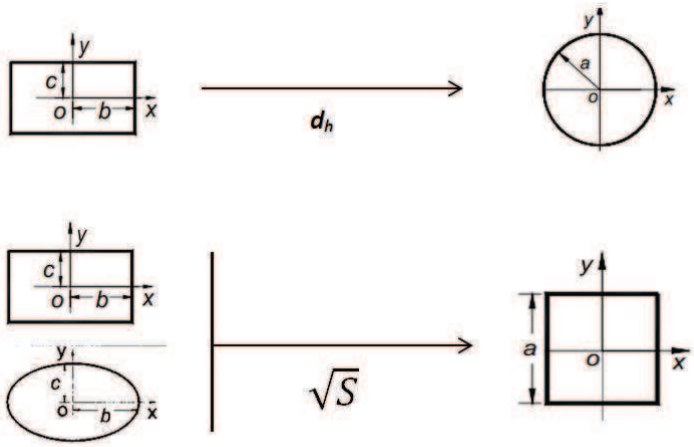


Figure 2-1: Comparaison des dimensions caractéristiques d_h et $\sqrt{S}$

Le nouveau nombre de Reynolds est ainsi défini en fonction de la section de passage S, de la vitesse moyenne du fluide u_0, de sa masse volumique ρ et de sa viscosité μ.

$$Re_S = \frac{\rho u_0 \sqrt{S}}{\mu} \tag{17}$$

La vitesse moyenne est calculée en utilisant les valeurs expérimentales des débits Q et les sections de passage S des réacteurs.

$Re_{\sqrt{S}}$ peut facilement être relié au nombre de Reynolds hydraulique Re_h en utilisant la formule suivante :

$$Re_S = \frac{\mathcal{P}}{4.\sqrt{S}} Re_h \tag{18}$$

Pour les conduites rectangulaires et ellipsoïdales, on définit également le facteur de forme :

$$FF = \frac{c}{b} \tag{19}$$

Où c et b sont respectivement la hauteur et la largeur du canal considéré (voir Figure 2-1). Le Tableau 2-1 issu des travaux de Muzychka et Yovanovich (2009) donne les valeurs des coefficients $f.Re_S$ et $f.Re_h$ pour des tubes droits de sections rectangulaires et ellipsoïdales en fonction du facteur de forme. On remarque que dans le cas de l'utilisation de $f.Re_S$, il y a une meilleure conservation du rapport des valeurs entre les deux types de section. Il est donc plus pertinent d'utiliser Re_S plutôt que Re_h pour comparer les pertes de charge générées

dans des tubes de sections de géométries différentes. Ce résultat a été démontré pour un plus grand nombre de géométries par Bahrami et al., (2006) et Muzychka et Yovanovich (2009).

Par la suite, on préférera donc utiliser le nombre de Reynolds $Re_{\sqrt{S}}$ pour caractériser les pertes de charge des milli-réacteurs échangeurs.

Tableau 2-1: Valeurs de $f.Re_S$ *et* $f.Re_h$ en conduites rectangulaires et ellipsoïdales pour différents facteurs de forme

	$f.Re_h$			$f.Re_S$		
FF	**Rectangulaire**	**Ellipsoidale**	**Rapport**	**Rectangulaire**	**Ellipsoidale**	**Rapport**
0,01	23,67	19,73	1,2	119,56	111,35	1,074
0,05	22,48	19,6	1,147	52,77	49,69	1,062
0,1	21,17	19,31	1,096	36,82	35,01	1,052
0,2	19,07	18,6	1,025	25,59	24,65	1,038
0,3	17,51	17,9	0,978	20,78	20,21	1,028
0,4	16,37	17,29	0,947	18,12	17,75	1,021
0,5	15,55	16,82	0,924	16,49	16,26	1,014
0,6	14,98	16,48	0,909	15,47	15,32	1,01
0,7	14,61	16,24	0,9	14,84	14,74	1,007
0,8	14,38	16,1	0,893	14,47	14,4	1,005
0,9	14,26	16,02	0,89	14,28	14,23	1,004
1	14,23	16	0,889	14,23	14,18	1,004

1.1.2). Pertes de charge dans des milli-réacteurs échangeurs

Les équipementiers fournissent généralement des valeurs indicatives de pertes de charge dans les réacteurs sous forme d'une valeur pour un débit nominal. Il est par contre plus difficile de trouver des corrélations précises reliant pertes de charge et débits, corrélation pourtant nécessaires à la comparaison des performances des différents réacteurs. Quelques auteurs ont étudié les pertes de charge générées dans des milli-réacteurs échangeurs. On trouve par exemple des corrélations pour le motif DeanHex (Anxionnaz-Minvielle et al., 2013 ; Fustier, 2012). Dans ces travaux, la caractérisation a été menée en utilisant de l'eau comme fluide procédé ainsi que des huiles silicones pour obtenir des nombres de Reynolds très faibles. Une interprétation des évolutions du facteur de Fanning en fonction des différentes géométries de canaux étudiées est également proposée.

Les pertes de charge ont également été étudiées dans un module de mélange Corning GEN1 par Lavric et Woehl (2009). Les expériences ont été menées avec de l'eau et les pertes de charge sont déterminées en fonction du temps de séjour dans le réacteur.

Un des buts de ce chapitre est de proposer différentes corrélations pour les trois milli-réacteurs échangeurs industriels sélectionnés dans ce travail (2 modules Corning, 1 Chart), afin de pallier au manque de données quantitatives et de corrélations concernant ces milli-réacteurs échangeurs.

1.2). Distribution des Temps de Séjour (DTS)

1.2.1). Introduction au concept de DTS

La distribution des temps de séjour est une approche statistique de la répartition des temps de séjour des molécules circulant dans un réacteur.

Dans le cas d'un réacteur idéal de type piston, toutes les molécules injectées à un temps t_0 à l'entrée du réacteur ressortent de celui-ci au temps t_0+t_s. Le temps t_s passé dans le réacteur est appelé temps de séjour. Pour un réacteur idéal piston, le temps de séjour est identique pour toutes les molécules. Dans le cas d'un réacteur réel, les mêmes molécules injectées au temps t_0 ont chacune un temps de séjour différent dans le réacteur. La répartition statistique de ces temps de séjour autour d'un temps de séjour moyen forme la distribution des temps de séjour (DTS).

En effet, les molécules empruntent toutes des chemins différents, fonction de la géométrie du réacteur et des conditions hydrodynamiques. Par exemple, dans le cas d'un écoulement laminaire en conduite droite, la vitesse d'un élément de fluide dépend de sa position par rapport aux parois : c'est le profil parabolique de vitesses de l'écoulement de Poiseuille. Certaines géométries peuvent également entrainer des chemins préférentiels, des courts-circuits, des volumes stagnants ou des volumes morts (Danckwerts, 1953). Tous ces phénomènes sont responsables de la dispersion axiale des molécules en sortie du réacteur et donc, de l'écart à l'idéalité.

La fonction généralement utilisée pour visualiser la DTS dans un réacteur est la fonction de distribution de fréquences $E(t)$. C'est une fonction normalisée de la concentration d'une espèce mesurable.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \tag{20}$$

Où $c(t)$ représente la concentration de l'espèce mesurée à l'instant t en mol.m^{-3}.

L'analyse de cette fonction permet d'obtenir des informations importantes sur l'hydrodynamique qui, couplées aux modèles cinétiques chimiques, donnent accès aux

profils de concentrations des composés dans le réacteur et permettent donc de prédire des rendements et des sélectivités de réactions (Rippin, 1983 ; Levenspiel, 1999).

Très souvent, le caractère idéal piston d'un réacteur est favorable à l'obtention de bons rendements et à une sélectivité accrue (Nagy et al., 2012). Le caractère piston suppose que la concentration en composé est homogène dans toute la section droite du réacteur. Lorsque le réacteur ne se comporte pas comme un réacteur piston, on cherche alors à quantifier son écart au comportement idéal. Il existe plusieurs méthodes de caractérisation qui permettent de juger du caractère piston ou non d'un réacteur. Toutes ces méthodes expérimentales font appel à l'injection d'un traceur et exigent l'analyse des fonctions de distributions des fréquences *E(t)*.

1.2.2). Méthodes expérimentales de caractérisation DTS

1.2.2.1). Les types d'injection

Les deux types possibles d'injection du traceur sont l'injection-impulsion et l'injection-échelon.

L'injection-impulsion (Figure 2-2) consiste à injecter une faible quantité de traceur dans un temps le plus court possible. Dans le cas d'une injection impulsion parfaite, le temps d'injection t_i est nul, la fonction d'injection est alors du type fonction de Dirac. En pratique, il est impossible de s'affranchir de ce temps d'injection, si petit soit-il. Ce type d'injection est souvent pratiqué à l'aide d'une seringue ou d'une petite boucle pré-chargée en traceur. La réponse associée prend la forme représentée sur la Figure 2-3.

L'injection-échelon (Figure 2-4) est réalisée en injectant une concentration constante de traceur sur la durée de l'analyse. En pratique, il faut un léger temps de réponse du système pour que la concentration atteigne son palier. Expérimentalement, ce type d'injection est réalisé en basculant l'alimentation du réacteur du bac initial d'alimentation à un bac chargé de solution de traceur à la concentration désirée. La réponse associée est généralement de la forme représentée sur la Figure 2-5.

Pour la caractérisation des milli-réacteurs échangeurs, nous avons privilégié une injection de type Dirac. En effet, cette technique est plus facile à mettre en œuvre, elle est moins coûteuse en produit et permet donc également de réduire le volume de déchets. De plus, il est plus facile de visualiser dans un premier temps les défauts d'écoulement dans le cas d'injections de type Dirac que dans le cas d'injections-échelon.

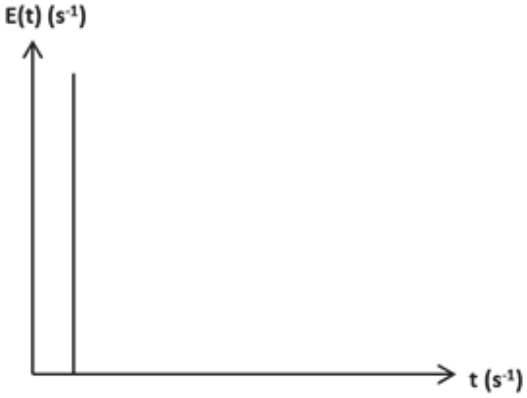


Figure 2-2: Injection Dirac

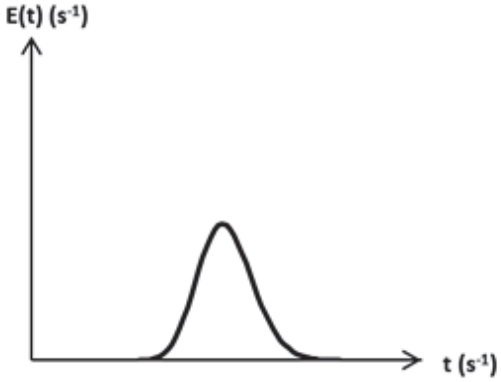


Figure 2-3: Réponse à une injection Dirac

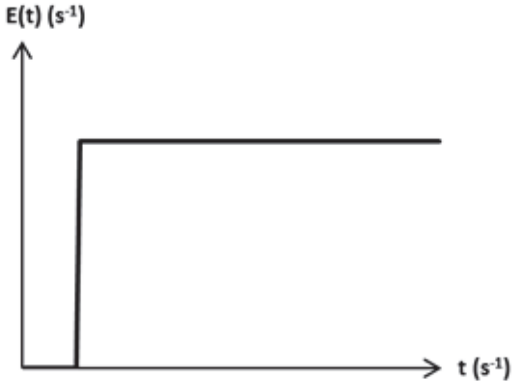


Figure 2-4: Injection-échelon

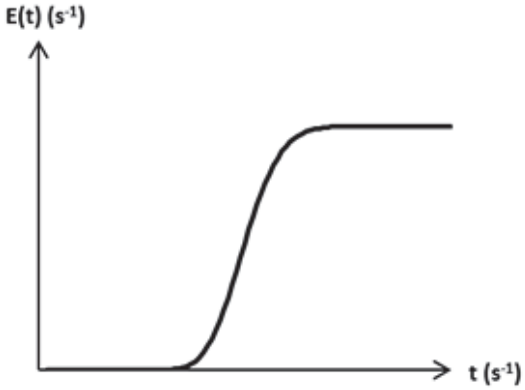


Figure 2-5: Réponse à une injection-échelon

1.2.2.2). Les méthodes de traçage

Parmi les méthodes disponibles pour mesurer la concentration en traceur, citons :

- la conductimétrie,
- la réfractométrie,
- la mesure de radioactivité,
- la thermométrie,
- la spectrophotométrie.

Les méthodes exigeant l'emploi d'un traceur radioactif sont peu souvent utilisées du fait de l'aspect peu pratique et dangereux qu'elles présentent. Le traçage thermique est une méthode intrusive puisqu'elle exige de placer des sondes dans le canal étudié et peut donc engendrer des perturbations de l'écoulement et conduire à une mesure non représentative. La réfractométrie s'applique peu facilement à des circulations de liquides puisqu'à l'usage il s'avère assez difficile de trouver un traceur adapté à la méthode (Despènes, 2010).

De fait, les méthodes couramment utilisées sont basées sur l'analyse conductimétrique ou spectrophotométrique. Les temps de réponse caractéristiques des conductimètres sont généralement supérieurs à ceux des spectrophotomètres. Ainsi, la spectrophotométrieest une méthode particulièrement adaptée aux réacteurs-échangeurs étudiés, caractérisés par des temps de passage courts.

Le traceur ne doit pas perturber l'écoulement et doit donc posséder des propriétés similaires à celles du fluide procédé (densité, viscosité, etc.). Dans le cas de l'analyse spectrophotométrique, la longueur d'absorbance du traceur doit être différente de celle du fluide principal pour pouvoir être facilement détectable. La courbe d'absorbance en fonction de la concentration doit préférentiellement être linéaire dans le domaine d'utilisation étudié.

Nous avons choisi de déterminer les DTS à partir d'une analyse spectrophotométrique pour la raison évoquée précédemment (faible temps de réponse). Le traceur choisi est le bleu de méthylène. C'est en effet un composé parfaitement soluble dans l'eau et dans plusieurs liquides polaires comme l'éthylène glycol. Il présente l'avantage de posséder une forte absorbance autour de 660 nm pour des concentrations faibles en traceur, ce qui assure de préserver les propriétés hydrodynamiques du fluide porteur. Le bleu de méthylène présente un coefficient de diffusion moléculaire de 6 e^{-10} $m^2.s^{-1}$ dans l'eau (la valeur de ce coefficient sera discutée dans le chapitre suivant). La Figure 2-6 présente le spectre d'absorbance du bleu de méthylène.

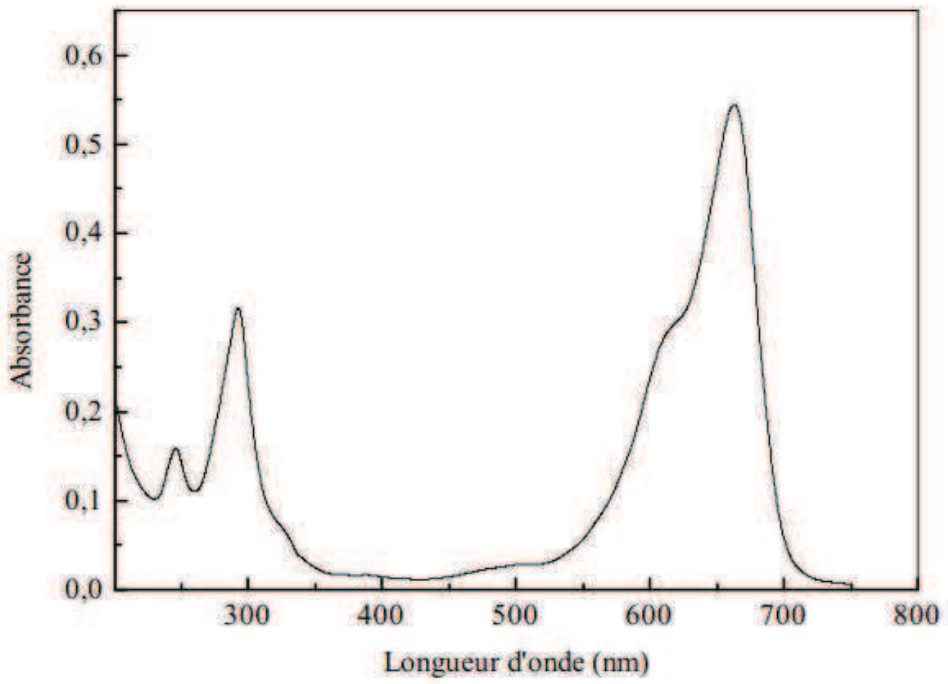


Figure 2-6: Spectre d'absorbance du bleu de méthylène

1.2.2.3). Les méthodes d'identification

Nous avons vu précédemment qu'évaluer l'écart à l'idéalité d'un réacteur permettait d'obtenir des informations précieuses pour la mise en œuvre de réactions. Plusieurs modèles classiques permettent de quantifier cet écart. Citons notamment le modèle des bacs en cascade ainsi que le modèle piston-dispersion axiale (Levenspiel, 1999 ; Villermaux, 1993). Dans le modèle des bacs en cascade, le réacteur est assimilé à une succession de bacs parfaitement agités dont la somme des volumes est égale au volume total du réacteur (Levenspiel, 1999 ; Villermaux, 1993). La Figure 2-7 offre une représentation de ce modèle.

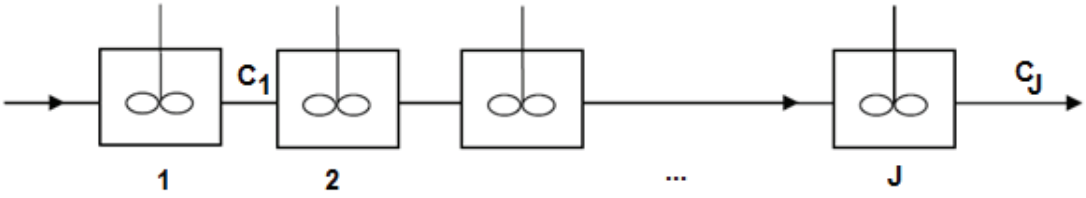


Figure 2-7: Représentation du modèle des bacs en cascade

En supposant une injection correspondant à une impulsion Dirac parfaite, on peut en déduire, à l'aide de relations simples (Levenspiel, 1999 ; Villermaux, 1993), le temps de séjour moyen dans le réacteur ainsi que le nombre de bacs en cascadepar lequel il peut être modélisé. Pour une longueur et une vitesse moyenne de fluide données, plus le nombre de bacs J est important, plus le comportement du réacteur se rapproche de l'écoulement piston. En théorie, on parle de réacteur piston pour un nombre infini de bacs.

Pour prendre en compte l'imperfection du signal d'entrée dans le réacteur, on fait appel à un traitement des données qui permet de soustraire au signal de sortie la trainée du signal d'entrée. Ceci permet donc d'affiner le calcul du nombre de bacs. Cependant, ces méthodes dites de « déconvolution » (Mills et Duduković, 1989) nécessitent de traiter les courbes expérimentales, de les lisser et de les normer, ce qui peut entrainer une perte d'informations sur les signaux.

Le modèle piston-dispersion axiale est basé sur l'équation de transport d'espèces en milieu dilué en une dimension (dans le sens privilégié de l'écoulement). Ce modèle stipule qu'une espèce présente en solution dans un écoulement est transportée par deux phénomènes : le phénomène de convection moyenne (les molécules sont transportées axialement à la vitesse moyenne dans le réacteur) et le phénomène de dispersion axiale qui englobe tous les phénomènes de transport autres que la convection à vitesse moyenne comme par exemple la diffusion moléculaire, la non uniformité du profil de vitesse sur une section du réacteur ou la turbulence (Couderc et al., 2008 ; Kronberg et al., 1996). La caractérisation DTS se

ramène alors à l'évaluation d'un coefficient de dispersion axiale D_{ax}. Plus D_{ax} est grand, plus on s'écarte de l'écoulement piston. Afin de juger du caractère piston du réacteur, on utilise également le nombre de Péclet Pe qui représente le rapport entre le temps caractéristique de transport par dispersion axiale et le temps caractéristique de transport par convection. Ce nombre adimensionnel s'écrit :

$$Pe = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \tag{21}$$

Avec L la longueur du réacteur et u_0 la vitesse moyenne du fluide dans le réacteur.

On estime qu'un réacteur peut être considéré comme piston à partir d'un nombre de Péclet supérieur à 100 (Levenspiel, 1999).

Pour la caractérisation des milli-réacteurs échangeurs, nous avons choisi d'utiliser la méthode piston-dispersion axiale. La méthode d'identification du coefficient de dispersion axiale est présentée dans la section 3.2.1.

1.3). DTS dans les réacteurs-échangeurs

Le Tableau 2-2 dresse une liste d'études de DTS qui ont été menées dans des milli-réacteurs échangeurs de conceptions variées.

Anxionnaz-Minvielle et al. (2013) ont utilisé le modèle des bacs en cascade pour étudier la dispersion axiale générée dans des maquettes de motifs similaires au motif DeanHex (canal millimétrique ondulé). Les auteurs ont étudié l'influence du facteur de forme (0,5 et 1), du diamètre hydraulique (2 mm, 2,67 mm et 4 mm) et de la longueur droite entre les coudes. Ils ont montré que le nombre de coudes par unité de longueur de réacteur est un paramètre important pour conserver le caractère piston d'un réacteur lors de la phase d'extrapolation.

Cantu-Perez et al. (2011) ont étudié la DTS dans trois réacteurs Chart basés sur la technologie ShimTec™. Des expériences ont été menées en eau pour des vitesses de fluides faibles et des résultats de simulation basés sur une méthode numérique de lâché de particules (approche lagrangienne) ont montré une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux. Les auteurs ont comparé les courbes de DTS pour trois réacteurs de géométries différentes (un réacteur à canaux ondulés et deux réacteurs à canaux droits de diamètres hydrauliques différents) en s'attachant à calculer les variances des courbes de sortie numériques. Ils ont montré un effet bénéfique des zigzags sur le caractère piston du réacteur et ont noté une augmentation de la variance (donc une diminution du caractère piston) avec la vitesse du fluide. Les auteurs n'ont en revanche pas fourni de corrélations sur le comportement de ces réacteurs.

Roetzel et Balzereit (1997) ont utilisé le modèle piston-dispersion couplé à un traitement des données expérimentales par déconvolution pour identifier des coefficients de dispersion axiale dans un échangeur à plaques. Cet échangeur a été caractérisé pour quatre configurations données dans le cas de la circulation d'eau et en utilisant un traceur chargé en sels. Les auteurs ont calculé les nombres de Péclet en fonction du nombre de Reynolds. Selon la configuration utilisée, l'échangeur s'avère suivre deux types de comportements. Soit le nombre de Péclet augmente avec le nombre de Reynolds ($50 < Re < 2\,000$), soit il reste constant. De plus, ils ont montré que certaines configurations (en U, en Z, en 2-passes ou en 4-passes) étaient plus favorables au comportement piston que d'autres. Le modèle utilisé montre une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux.

Chivilikhinl et al. (2011) ont étudié la DTS dans deux modules Corning basés sur la technologie Advanced-Flow ™ Reactors. La DTS a été caractérisée pour trois débits différents en eau (3, 6 et 15 $L.h^{-1}$) en se basant sur des résultats de simulations d'écoulement ainsi que sur des résultats expérimentaux. De l'allure des courbes obtenues, les auteurs ont déduitle caractère piston des deux modules Corning de mélange GEN1. Aucun modèle n'a en revanche été utilisé pour calculer un nombre de Péclet ou de bacs en cascade. Lavric et Woehl (2009) ont également étudié la DTS dans les modules de mélanges

Corning (GEN1 et GEN2). A partir de la courbe-réponse à une injection-échelon obtenue dans les deux modules, ils concluent à la conservation des propriétés DTS lors du passage du module GEN1 au module GEN2 lorsque le temps de séjour moyen est conservé d'un module à l'autre.

Un certain nombre d'études DTS ont donc été menées dans des milli-réacteurs échangeurs industriels. Ces études sont principalement expérimentales et réalisées en utilisant de l'eau comme fluide procédé. L'analyse des résultats est basée soit sur un modèle de bacs en cascade, soit sur un modèle piston-dispersion associé à un traitement de déconvolution. Souvent l'étude n'est que qualitative et permet seulement de conclure au caractère piston des réacteurs. Il est rare de trouver des données quantitatives précises et encore plus rare de trouver des corrélations. Peu de réacteurs échangeurs cités dans le chapitre 1 ont été pleinement caractérisés. Dans la partie suivante, nous nous attacherons donc à caractériser trois réacteurs industriels parmi ceux cités dans le chapitre 1. Des corrélations seront également proposées afin de compléter l'analyse des comportements hydrodynamiques.

Tableau 2-2: Littérature disponible sur la caractérisation DTS de milli-réacteurs échangeurs

Auteurs	Technologie	Technique de mesure	Gamme de mesure			Modèle et Traitement des données
			Re	*Q* ($l.h^{-1}$)	t_s	
(Anxionnaz-Minvielle et al., 2013)	Maquettes motif DeanHex	Spectrophotométrie	450 - 2 500	5 - 18	-	Bacs en cascades
(Cantu-Perez et al., 2011)	3 Réacteurs Chart ShimTec™	Spectrophotométrie + Simulations de lâcher de particules	0,4 - 6	0,012 - 0,12	-	Comparaison des variances
(Chivilikhinl et al., 2011)	2 modules de mélange Corning Advanced-Flow™ GEN1	Méthode de mesure non décrite + Simulations de lâcher de particules	-	3, 6 et 12	-	Pas de modélisation des résultats
(Lavric et Woehl, 2009)	2 modules de mélange Corning Advanced-Flow™ GEN1 et GEN2	Spectrophotométrie	-	-	4s	Pas de modélisation des résultats
(Alfa Laval, 2005a)	Alfa Laval ART PR37	Conductimétrie	-	~6	12s	Pas de modélisation des résultats
(Roetzel etBalzereit, 1997)	VT 4 F-16 GEA Ecoflex	Conductimétrie	50 - 2 000	5 - 200	-	Piston-dispersion avec déconvolution
(Bošković et al., 2011)	Réacteur “Split-and-combine” Réacteur serpentin Réacteurs à créneaux	Spectrophotométrie	0,3 - 111	6e-4 - 0,18	-	Variances avec déconvolution
(Guo, 2013)	Mini-échangeur multicanaux multifonctionnel	Imagerie par caméra rapide	185 - 326	16,8 - 29,6	0,6s - 1,05s	Piston dispersion + Cuve agitée

2). Réacteurs étudiés et montage expérimental

2.1). Présentation des réacteurs

Les trois réacteurs étudiés sont deux modules Corning (Figure 2-8 (a) et (b)) et un réacteur Chart Shimtec™ (Figure 2-8 (c)).

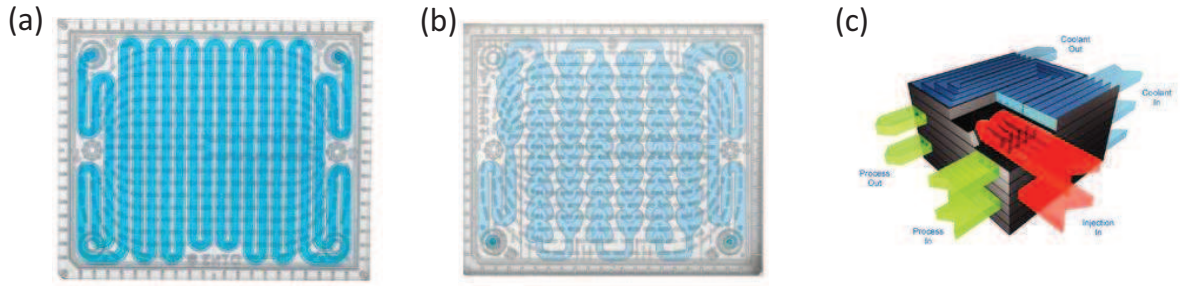


Figure 2-8: Milli-réacteurs échangeurs industriels: (a) Corning TDS, (b) Corning à cœurs et (c) Chart ShimTec® (Corning, 2012; Chart, 2009)

Les réacteurs Corning ont une structure modulaire par blocs dans lesquels les plaques réactionnelles en verre sont intercalées entre des plaques également en verre où circule le fluide utilité. Dans nos expériences, seules les deux plaques « réactionnelles » ont été testées. Les plaques utilités assurent l'étanchéité du canal réactif dans lequel circule le fluide porteur.

La plaque dite « Temps De Séjour » (TDS) (figure2-8 (a)) est constituée d'un tube de section rectangulaire coudé de manière à développer une longueur importante sur une plaque (environ 2 m pour une plaque de 17 cm x 13 cm). De géométrie simple, elle est généralement utilisée lorsque l'application ne requiert pas de performance élevée en mélange ou encore en transfert de matière pour des systèmes diphasiques. Elle est préconisée pour préchauffer des réactifs ou pour rajouter du temps de séjour à une réaction. Son volume est compris entre 8 et 11 mL suivant la plaque fournie et il est possible d'y faire circuler des débits en eau variant de 1 à 20 $L.h^{1}$.

La plaque dite à « cœurs » (figure2-8 (b)) a été développée pour des applications de mélange (Corning, 2012) et sa géométrie correspond à une structure interne très particulière, constituée d'une succession de cellules en forme de cœurs. La société Corning commercialise ce module pour quatre volumes différents (GEN1 : 5-9 mL, GEN2 : 20-25 mL, GEN3 : 50-70 mL et G4 : 250 mL), couvrant ainsi une gamme de débits allant de 30 à 4 500 $g.min^{-1}$ (1,8 à 270 $L.h^{1}$ pour de l'eau). Un bon mélange, mais également des distributions de temps de séjour contrôlées, des coefficients d'échange thermiques élevés ainsi que des coefficients de transfert de matière importants sont revendiqués à chacune de ces échelles. Le réacteur étudié dans ce travail est le réacteur GEN1. Notons que la section offerte à l'écoulement

n'est pas constante le long de ce réacteur. De même que pour la plaque Corning TDS, ce réacteur offre un volume réactionnel aux alentours de 9 mL.

Le réacteur Chart ((figure2-8 (c)) réalisé en acier inox est constitué d'un empilement de fines plaques soudées entre elles dont la géométrie intrinsèque génère différents canaux d'écoulement des fluides. Dans le cas du réacteur étudié, le flux est divisé en trois après son introduction dans le réacteur ; les trois courants sont rassemblés juste avant la sortie. Chacun des courants s'écoule dans un canal en serpentin de longueur voisine et de même section. Un distributeur en entrée permet de répartir le flux aussi équitablement que possible dans chaque canal.

Le Tableau 2-3 résume les caractéristiques géométriques des trois réacteurs ainsi que les gammes de débits correspondants.

Tableau 2-3: Dimensions caractéristiques des trois réacteurs industriels

	Corning TDS	Corning à cœurs	Chart ShimTec™
Section équivalente S (10^{-6} m^2)	3,8	4,6	4,0
Longueur équivalente	2,0	2,3	1,5
Volumes (mL)	~8,5	~8,5	~20
Gamme de débits conseillée ($L.h^{-1}$)	3-15	3-15	-

2.2). Mesure des pertes de charge

Les pertes de charge de chaque réacteur sont mesurées en plaçant un capteur de pression différentielle de marque Rosemount entre l'entrée et la sortie. La différence de pression statique peut être reliée directement à la perte de charge générée en fonction du diamètre des tubes d'entrée et de sortie.

Plusieurs fluides ont été utilisés afin de balayer une gamme de nombre de Reynolds la plus large possible : de l'eau, un mélange d'huiles silicones à 9,3 cP et 21 cP et une solution de glycérol dans l'eau à 75% en masse (40 cP). Le Tableau 2-4 présente les gammes de Reynolds balayées pour chaque réacteur étudié.

Tableau 2-4: Gammes de débits et de nombres de Reynolds pour la caractérisation des pertes de charge en fonction du fluide utilisé

		Corning TDS	Corning à "coeurs"	Chart ShimTec®
Eau	Q (L.h^{-1})	0,5-15	1-15	2-78
	$Re_{\sqrt{S}}$	85-2 000	350-1 850	600-11 000
Huiles silicones	Q (L.h^{-1})	2-12	3-14	3-15
	$Re_{\sqrt{S}}$	25-170	40-180	20-400
Glycérol	Q (L.h^{-1})	-	4-14,5	-
	$Re_{\sqrt{S}}$	-	15-63	-

2.3). Distribution des Temps de Séjour

Comme précisé précédemment, la caractérisation des DTS est basée sur des mesures de spectrophotométrie. Le colorant utilisé est du bleu de méthylène, dont l'absorbance est maximale à une longueur d'onde de 657 nm.

Expérimentalement, afin d'obtenir les signaux d'absorbance, et d'en déduire les valeurs de concentration en traceur et les fonctions de distribution des fréquences, nous avons utilisé des spectrophotomètres de marque Avasoft. Chaque spectrophotomètre est composé d'un émetteur de lumière ainsi que d'un récepteur. La transmission de la lumière entre ces deux composants est assurée par des fibres optiques de la même marque. Ces fibres optiques peuvent être vissées sur des cellules en quartz de type Swagelok dans lesquelles circule le fluide à analyser. Une cellule placée en amont du réacteur permet de recueillir le signal d'absorbance en entrée du réacteur et une autre placée en sortie permet de recueillir le signal déformé par la dispersion axiale engendrée dans l'appareil. Ces absorbances, converties en concentrations, sont ensuite utilisées pour déterminer les courbes de distribution des fréquences en entrée et sortie du réacteur. Chaque spectrophotomètre a été étalonné afin de vérifier son domaine de linéarité. La Figure 2-9 représente une des courbes d'étalonnage.

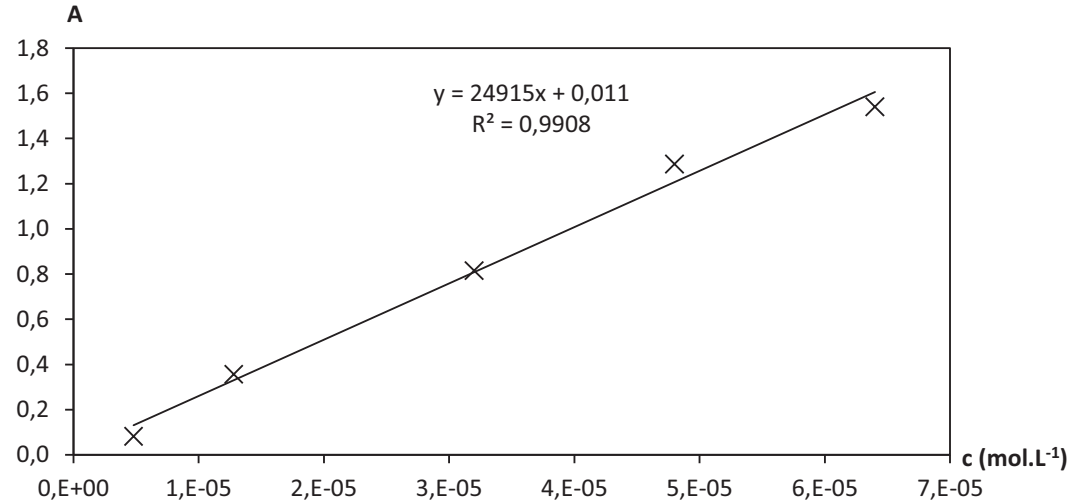


Figure 2-9: Absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène. Droite d'étalonnage d'un des spectrophotomètres pour une longueur d'onde de 657 nm.

La Figure 2-10 montre un exemple de courbe de distribution de fréquences dans le réacteur Corning TDS. On remarque l'imperfection du signal d'entrée par rapport à une injection Dirac.

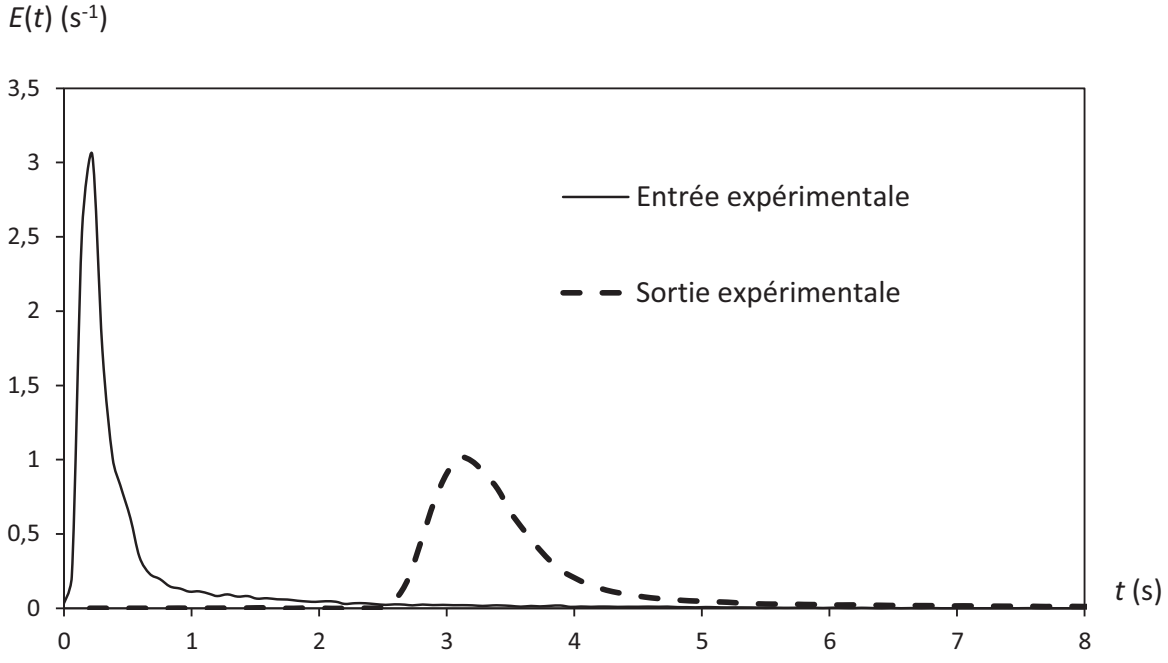


Figure 2-10: Fonction de distribution de fréquences *E(t)* obtenue dans le réacteur Corning TDS à Q = 12 L.h^{-1}

Les trois réacteurs industriels ont été caractérisés en utilisant de l'eau comme fluide procédé. Plusieurs injections de traceur ont été effectuées pour une gamme de débits donnée (voir Tableau 2-5).

Tableau 2-5: Gammes de débits et de nombres de Reynolds pour la caractérisation DTS

Réacteur	Débits ($L.h^{-1}$)	$Re_{\sqrt{S}}$
Corning TDS	6-12	850 - 1 700
Corning "à coeurs"	3-11	380 -1 420
Chart ShimTec®	4-13	180 - 600

2.4). Montage expérimental

Le schéma du montage expérimental utilisé pour la caractérisation hydrodynamique des milli-réacteurs est représenté sur la Figure 2-11.

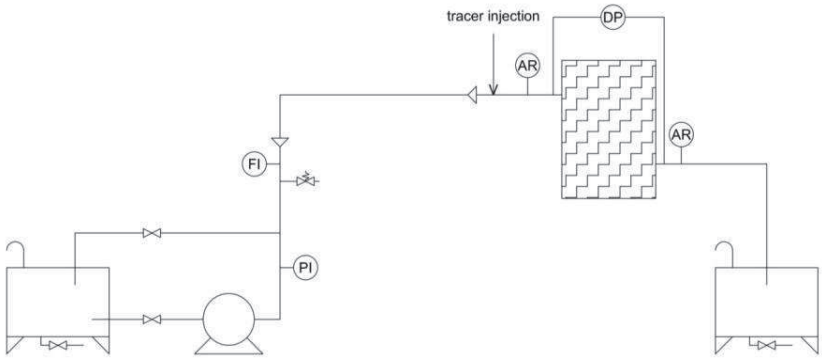


Figure 2-11: Schéma du montage expérimental

Une pompe à engrenages externes de marque Coreau achemine le fluide vers le réacteur. Un système de by-pass permet un meilleur contrôle du débit dans le circuit principal. Le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre à effet Coriolis de marque Rosemount qui permet de connaitre non seulement le débit massique mais également la masse volumique du fluide ainsi que la température. Le fluide alimente ensuite le réacteur. Un té d'injection situé en amont du réacteur permet d'introduire le traceur lors de l'étude des DTS. Les deux spectrophotomètres Avasoft sont situés en amont et en aval du réacteur. Les pertes de charge sont mesurées à l'aide du capteur de pression différentielle Rosemount.

3). Résultats expérimentaux

3.1). Pertes de charge

La Figure 2-12 rassemble les résultats obtenus pour chaque réacteur et chaque fluide utilisé.

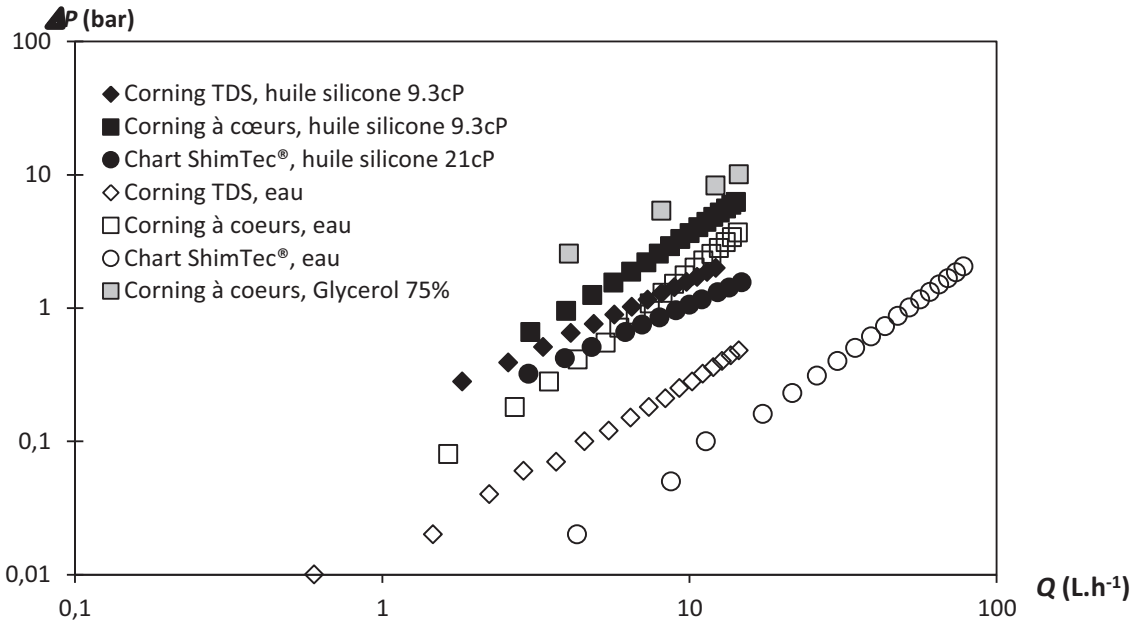


Figure 2-12: Pertes de charge en fonction du débit pour chaque fluide utilisé

Pour un même fluide, et à un débit donné, le réacteur Corning « à cœurs » génère plus de pertes de charge que les autres réacteurs. Le motif « à cœurs » du réacteur a été spécialement conçu pour générer des structures de mélange qui entrainent une dissipation d'énergie du fluide dans le canal. Ainsi, les obstacles liés au design du réacteur sont responsables de la perte de charge générée.

On sait que la perte de charge générée dans un canal est fonction de la densité ρ et de la vitesse moyenne u_0 du fluide, de la longueur du réacteur L, de sa section de passage S et de son périmètre $\mathcal{P}$. Elle est décrite par l'équation (22).

f , Le facteur de Fanning peut donc être calculé à partir de la détermination expérimentale des pertes de charge, grâce à la relation suivante :

$$f = \frac{2\Delta P S}{\rho {u_0}^2 L \mathcal{P}} \tag{22}$$

Il peut être intéressant de comparer les valeurs du coefficient de Fanning *f* obtenues dans les réacteurs ainsi que leur évolution avec celles correspondant à une conduite carrée. Dans ce cas, plusieurs expressions empiriques permettent de calculer *f* en fonction du nombre de Reynolds caractéristique de l'écoulement du fluide (Bird et al., 2007).

En régime laminaire ($Re_{\sqrt{S}}$ < 2 100) :

$$f_{carré} = \frac{k_1}{Re_{\sqrt{S}}} \tag{23}$$

En régime transitionnel (2 100 < $Re_{\sqrt{S}}$ < 10 000):

$$f_{carré} = k_2 . Re_{\sqrt{S}}^{-0,25} \text{ (équation de Blasius)} \tag{24}$$

En régime pleinement turbulent ($Re_{\sqrt{S}}$ > 10 000):

$$f_{carré} \sim k_3 \text{ (formule de Colebrook)} \tag{25}$$

Où les différents k_i sont des constantes qui dépendent de la géométrie du canal et de la rugosité. La Figure 2-13 montre l'évolution du facteur de Fanning calculé à partir des corrélations précédentes pour un canal de section carrée de 2 mm de côté pour une rugosité $\varepsilon = 1e^{-5}$ m^{-1}.

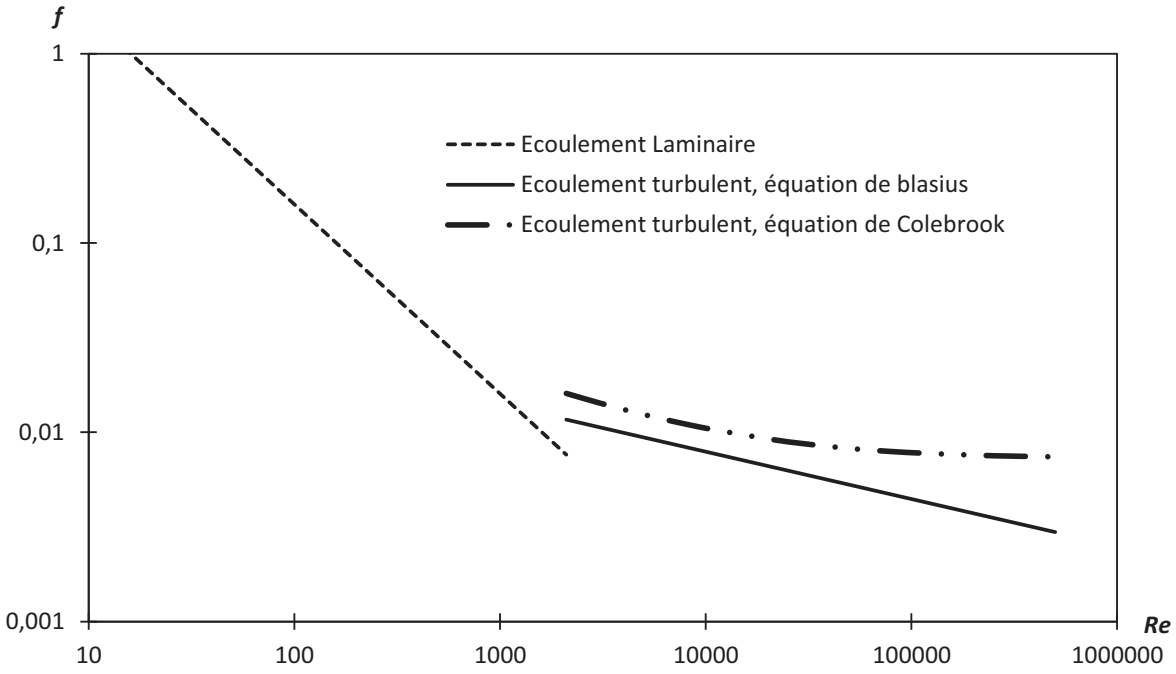


Figure 2-13: Evolution du facteur de Fanning en fonction du nombre de Reynolds dans une conduite droite carrée de dimensions 2x2 mm et de rugosité $\varepsilon = 1e^{-5}$ m^{-1})

La Figure 2-14 montre les résultats des facteurs de Fanning calculés pour chacun des réacteurs. Les données classiques pour un tube droit de section carrée ont également été rappelées.

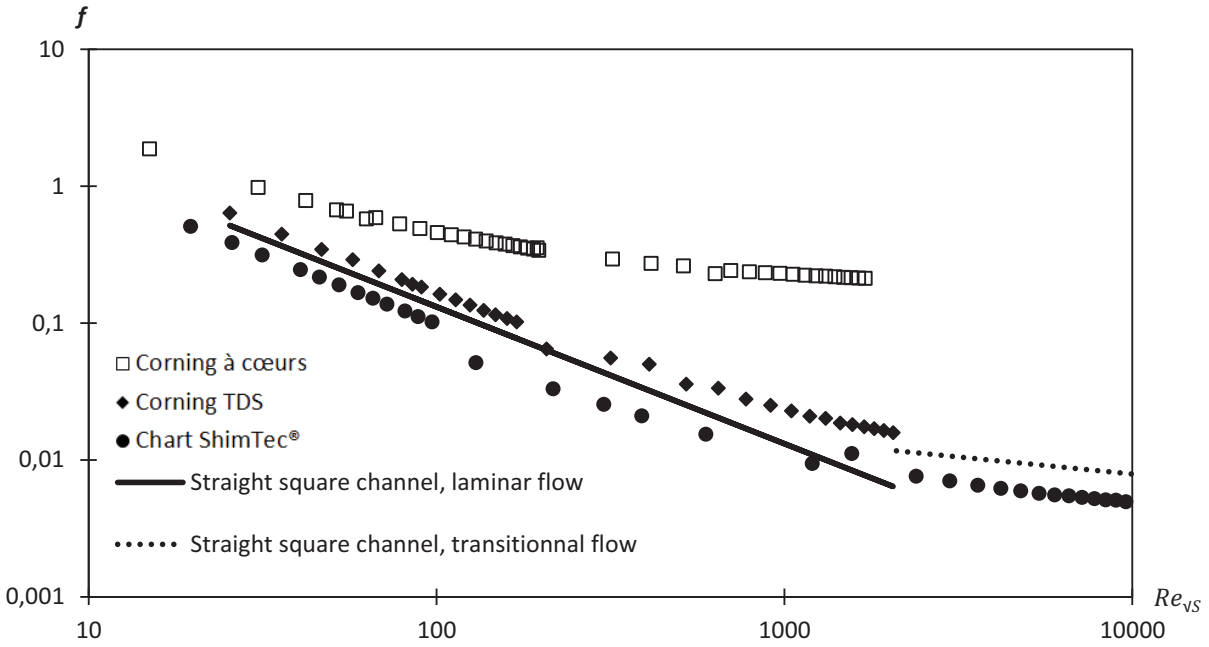


Figure 2-14 : Facteurs de Fanning en fonction du nombre de Reynolds dans chaque réacteur.

A faibles nombres de Reynolds, ($Re_{\sqrt{S}}$ < 1 000 pour le Corning TDS et le réacteur Chart ShimTec™ et $Re_{\sqrt{S}}$ < 50 pour le réacteur Corning à cœurs) l'évolution observée correspond à la tendance observée en régime laminaire pour une conduite droite (proportionnelle à $\frac{1}{Re}$).

Une évolution vers un régime transitionnel est observée à $Re_{\sqrt{S}}$ ~ 1 000 pour les réacteurs Corning TDS et Chart ShimTec®. Cette transition semble apparaître dès $Re_{\sqrt{S}}$ ~ 50 pour le réacteur Corning à cœurs. Pour des nombres de Reynolds plus élevés, les valeurs expérimentales suivent une évolution de la forme $\frac{1}{Re^{0,25}}$ correspondant à l'équation de Blasius valable en régime transitionnel-turbulent pour une conduite lisse. Le décalage entre les valeurs classiques de changement de régime ($Re_{\sqrt{S}}$ = 2 100) et nos valeurs expérimentales peut s'expliquer par la complexité géométrique des réacteurs étudiés. En effet, le flux dans le réacteur Chart Shimtec™ est réparti dans trois canaux de longueurs différentes et soumis à plusieurs virages. De même, le canal du réacteur Corning TDS est constitué d'une succession de retournements à 180° qui génèrent une dissipation d'énergie même à bas nombre de Reynolds. Cette dissipation d'énergie engendre le « saut » de pertes de charge vers le régime transitionnel plus tôt que dans un tube droit. L'évolution du coefficient de Fanning pour le réacteur Corning à cœurs peut également être expliquée par

la géométrie de son canal. En effet, la géométrie complexe du motif à cœurs a été spécialement dessinée pour générer des microstructures de mélange même à faible nombre de Reynolds. Ainsi, on sort du régime laminaire dès $Re_{\sqrt{S}}$ = 50 et on évolue vers une valeur constante du coefficient de friction au-delà de $Re_{\sqrt{S}}$ = 1 000. Cette tendance rappelle l'évolution en tube droit pour des valeurs de nombre de Reynolds supérieures à 10 000 (voir Figure 2-13). Le régime pleinement turbulent est donc atteint pour des nombres de Reynolds assez faibles dans le cas du réacteur Corning à cœurs.

On peut, à partir de cette analyse, proposer les corrélations suivantes (Tableau 2-6) pour préciser l'évolution du coefficient de Fanning en fonction du nombre de Reynolds pour chacun des réacteurs étudiés.

Tableau 2-6: Corrélations pour l'estimation du facteur de friction de Fanning

Corning TDS	Chart ShimTec®	Corning à cœurs
$Re_S < 1\,000$: $f = \frac{1,6}{Re}$	$Re_S < 1\,000$: $f = \frac{1}{Re}$	$Re_S < 50$: $f = \frac{3}{Re}$
$Re_S > 1\,000$: $f = \frac{0,08}{Re^{0,25}}$	$Re_S > 1\,000$: $f = \frac{0,03}{Re^{0,25}}$	$Re_S > 1\,000$: $f = 0,2$

3.2). Distribution des temps de séjour

3.2.1). Méthode d'identification de D_{ax}

La caractérisation des réacteurs industriels est basée sur le modèle piston-dispersion. Pour prendre en compte l'imperfection du signal d'entrée liée à l'injection expérimentale, nous avons choisi d'utiliser la méthode suivante.

On choisit de déterminer le D_{ax} en comparant les courbes expérimentales *E(t)* obtenues en sortie avec celles obtenues à partir de la résolution de l'équation de piston-dispersion (Eq. (26)).

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c}{\partial x} - D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \tag{26}$$

Avec comme condition initiale:

$$t = 0 : c(x) = 0 \tag{27}$$

Et comme conditions aux limites:

$$x = 0 : c(t) = c_{in,exp}(t) \tag{28}$$

$$x = L : \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \tag{29}$$

c est la concentration moyenne du traceur sur la section de passage du réacteur. t est le temps et x représente la coordonnée longitudinale du réacteur ($0 \leq x \leq L$). A $t = 0$, il n'y a pas de traceur présent dans le réacteur (Eq. (27)). La concentration à l'entrée est fixée égale à la concentration expérimentale $c_{in,exp}(t)$ (Eq. (28)). A la sortie du réacteur, le gradient de concentration est nul (Eq. (29)).

Pour une valeur donnée de D_{ax}, on détermine une courbe de sortie $E(t)$ calculée. En minimisant l'écart s entre la courbe calculée et la courbe expérimentale, on identifie la valeur de D_{ax} correspondant aux conditions expérimentales.

$$s = \int_0^{\infty} (E_{out,calc}(t) - E_{out,exp}(t))^2 \, . \, dt \tag{30}$$

La Figure 2-15 présente un exemple de résultat obtenu dans le cas d'une injection de traceur dans le réacteur Corning à 12 L.h^{-1}. On note une bonne adéquation entre courbe expérimentale et courbe calculée.

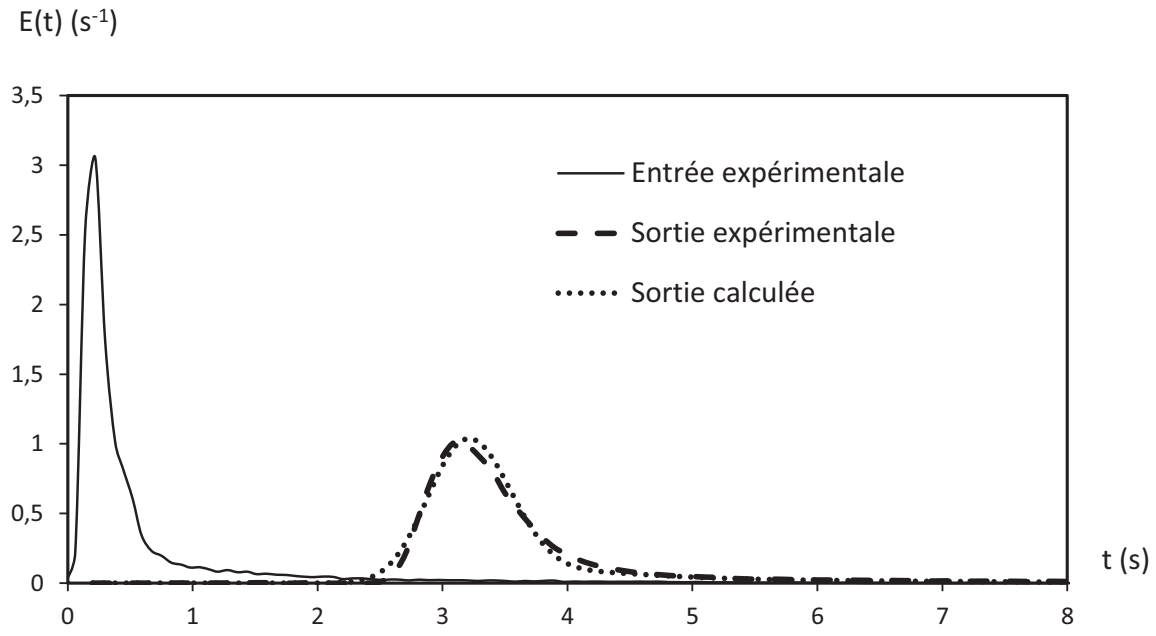


Figure 2-15: Exemple d'identification dans le réacteur Corning TDS à Q = 12 L.h^{-1}

3.2.2). Résultats

Les coefficients de dispersion axiale déterminés par la méthode d'identification décrite dans la section précédente sont rassemblés sur la Figure 2-16, qui donne D_{ax} en fonction du débit étudié pour les trois réacteurs.

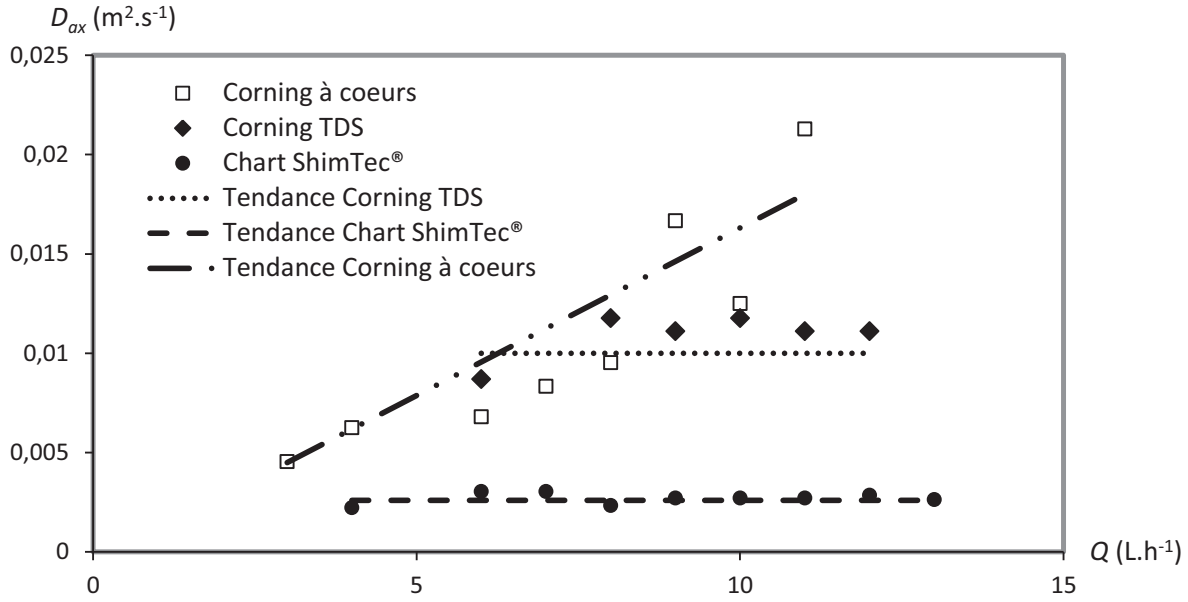


Figure 2-16: Evolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du débit

On peut distinguer deux comportements majeurs suivant le réacteur. Le coefficient de dispersion axiale reste constant en fonction du débit pour les réacteurs Corning TDS et le réacteur Chart ShimTec™. En revanche, ce coefficient semble croître avec le débit pour le réacteur Corning à cœurs.

Les valeurs de D_{ax} pour le réacteur Corning TDS et le réacteur Chart ainsi qu'une corrélation donnant D_{ax} en fonction du débit sont proposées dans le tableau suivant.

Tableau 2-7: Corrélations pour l'estimation du coefficient de dispersion axiale pour chaque réacteur avec Q en L.h^{-1}

	Corning TDS	Chart ShimTec™	Corning à cœurs
D_{ax} (m².s^{-1})	0,0100 ± 0.0020	0,0026 ± 0.0005	(0,0015 ± 0,0005)Q

Les résultats peuvent également être présentés sous forme de nombres adimensionnels. On représente alors le nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds (Figure 2-17). Pour

$Re_{\sqrt{S}}$ > 400, les valeurs de nombre de Péclet sont proches de 100 pour chacun des réacteurs, qui peuvent donc être considérés comme piston.

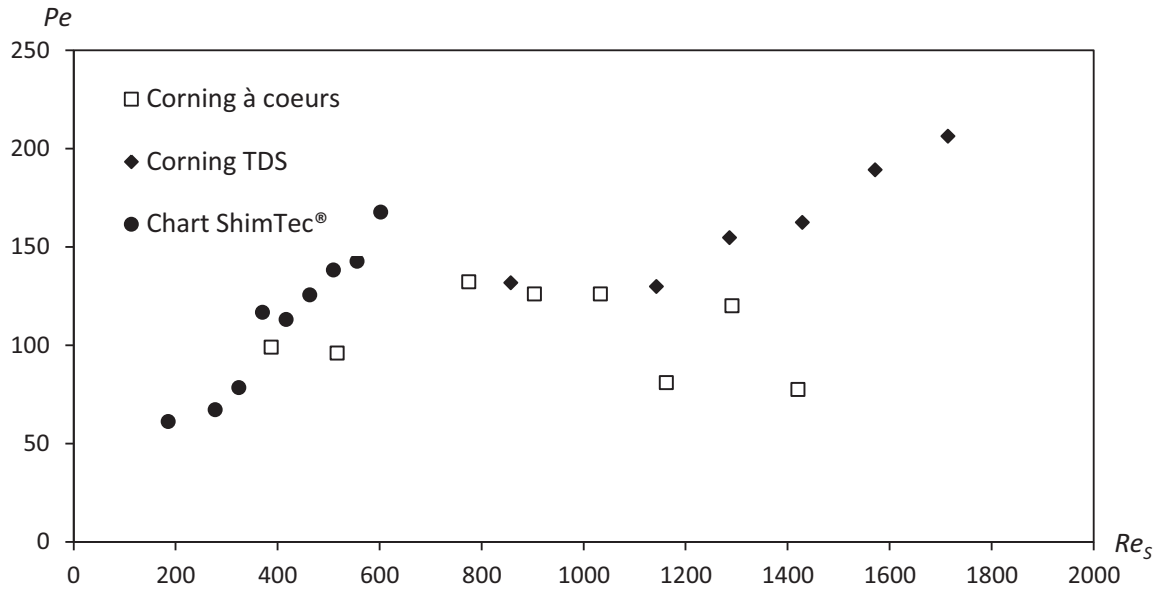


Figure 2-17: Evolution du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds pour les trois réacteurs

Dans le cas des réacteurs Corning TDS et Chart Shimtec™, le nombre de Péclet augmente avec le nombre de Reynolds. Plus le débit (et le nombre de Reynolds) augmente, plus le comportement du réacteur se rapproche de celui d'un réacteur piston. A contrario, il est important de noter qu'une diminution du débit entraine une dégradation du caractère piston des réacteurs.

Le nombre de Péclet du réacteur à cœurs semble être stable autour de la valeur 100 pour la gamme de nombre de Reynolds étudiée. Ceci peut s'expliquer par la spécificité de sa géométrie. En effet, ce motif a été créé pour générer des structures de mélange même à bas nombre de Reynolds. Ces structures de mélange entrainent l'homogénéisation de la concentration de traceur sur une section du réacteur, indépendamment du débit de fluide.

La Figure 2-18 permet de visualiser ces structures de mélange. Cette image a été réalisée à partir du logiciel COMSOL Multiphysics en résolvant les équations de Navier-Stokes. Les lignes de courants ont ici été tracées en régime stationnaire afin de visualiser la trajectoire d'une particule dans un motif « à cœurs ». On peut remarquer que suivant le point de départ initial de la particule, celle-ci emprunte des trajectoires plus ou moins perturbées. Ainsi la trajectoire de particule représentée par la ligne rouge semble épouser le contour du motif. En revanche, les trajectoires représentées par les lignes jaune et bleue suivent des lignes

déformées par des boucles de recirculation. Ces deux types de recirculations sont caractéristiques de l'écoulement dans ce motif et selon le point de départ de la particule sur la section d'entrée du motif, celle-ci empruntera une trajectoire similaire à l'une des trois lignes de courant décrites ci-dessus.

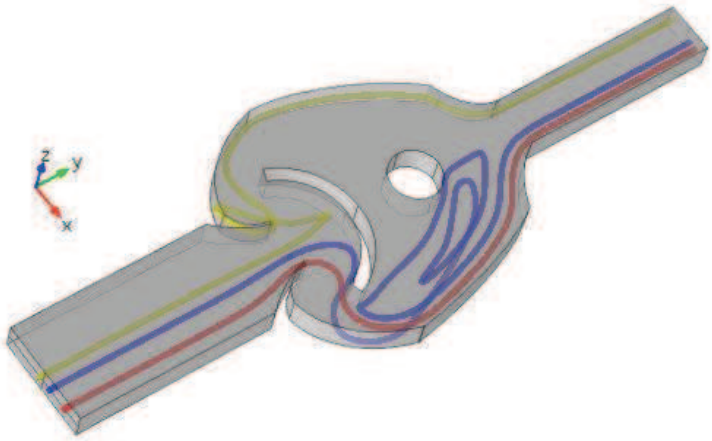


Figure 2-18: Lignes de courant dans le réacteur Corning à cœurs pour un débit de 1 kg.h^{-1}, *Re~13*Chaque motif à cœur peut donc être considéré comme un bac parfaitement agité. Le réacteur complet est composé de 51 motifs à cœurs. En utilisant l'équation (31) proposée par Villermaux (1993), on peut déterminer le nombre de Péclet à partir du nombre de bacs parfaitement agités. , on parvient alors à une valeur de *Pe* de 100 qui correspond bien à la valeur déterminée expérimentalement.

$$Pe = 2(J - 1) \tag{31}$$

Grâce à sa géométrie, ce réacteur fait état d'un comportement piston qui n'est pas dégradé aux plus faibles débits étudiés. Il peut donc être privilégié par rapport au Chart dans le cas d'utilisation à *Re*s inférieurs à 400.

Entre des nombres de Reynolds de 400 et 1200, les nombres de Péclet obtenus pour les trois réacteurs sont très proches. Enfin pour un nombre de Reynolds supérieur à 1 200, c'est le Corning TDS qui se rapprochera le plus d'un réacteur piston idéal.

3.2.3). Comparaison avec des modèles théoriques

Deux modèles permettent de calculer théoriquement les coefficients de dispersion axiale dans des tubes droits cylindriques, le modèle de Taylor (1953) valable en régime laminaire ainsi que le modèle de Levenspiel (1999) qui s'applique aux régimes turbulents.

Dans le cas d'un écoulement laminaire (Re_S< 2 100), et pour une conduite de section droite circulaire le modèle de Taylor donne une solution analytique reliant le coefficient de dispersion axiale D_{ax}, le coefficient de diffusion moléculaire D_m, le diamètre hydraulique de la conduite d_h et la vitesse moyenne du fluide u_0 :

$$D_{ax} = D_m + \frac{{u_0}^2 {d_h}^2}{192 D_m} \tag{32}$$

Cette équation a été démontrée par Taylor (1953) dans le cas d'écoulements établis. Elle donne de très bonnes approximations si on considère que le coefficient de dispersion axiale ne dépend que de paramètres géométriques et physiques (Gill et Sankarasubramanian, 1970 ; Gill, 1975).

En régime turbulent (Re_S >2 100) et toujours pour des conduites de section droite circulaire, le coefficient D_{ax} peut être évalué en utilisant l'équation suivante (Levenspiel, 1999 ; Trambouze, 1984):

$$\frac{D_{ax}}{u_0 . L} = \frac{3.10^7}{Re_h^{2.1}} + \frac{1.35}{Re_h^{0.125}} \tag{33}$$

La Figure 2-19 montre l'évolution du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds pour une conduite de section droite circulaire en utilisant les deux modèles proposés ci-dessus. La longueur de la conduite a été fixée à 2 m et le diamètre hydraulique à 2 mm afin de s'approcher des dimensions des réacteurs Chart et Corning étudiés. Les valeurs expérimentales ont également été ajoutées au graphique.

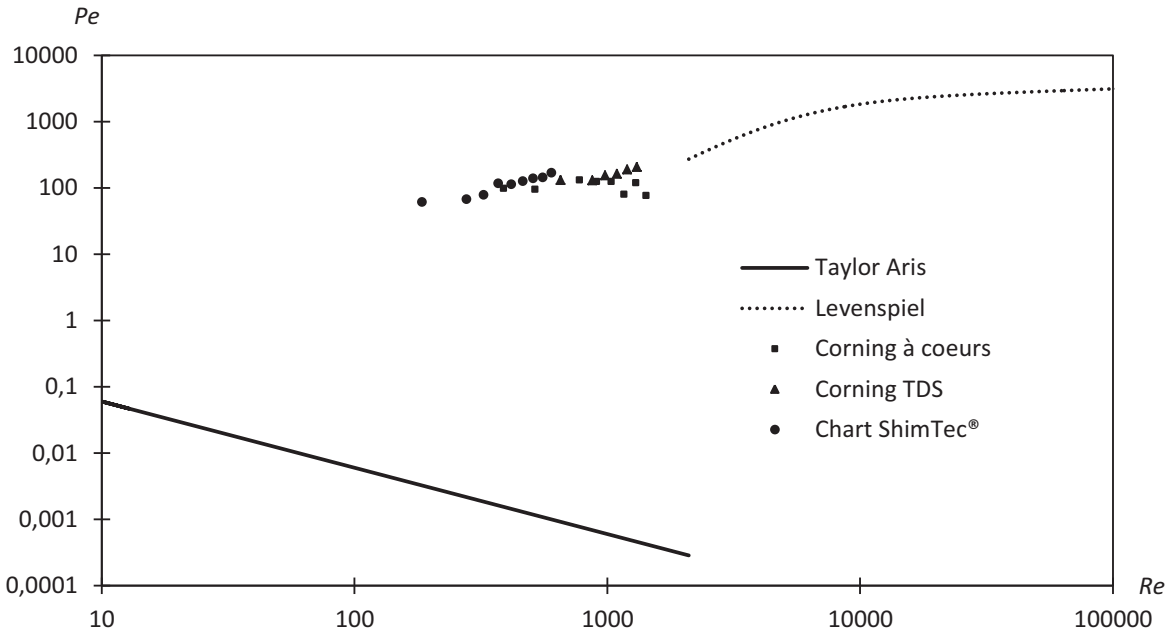


Figure 2-19: Nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds pour le modèle de Taylor et pour le modèle de Levenspiel, ainsi que les valeurs expérimentales obtenues

Le modèle de Taylor prévoit une décroissance du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds dans le cas d'un écoulement laminaire. Dans le cas d'un régime turbulent, le modèle de Levenspiel prévoit dans un premier temps une augmentation du nombre de Péclet puis une stagnation de ce dernier en régime pleinement turbulent (Re_S > 10 000).

L'augmentation du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds pour les réacteurs Corning TDS et Chart Shimtec™ correspond à ce qui est prédit par le modèle de Levenspiel dans le cas d'un écoulement transitionnel-turbulent (2 100 > Re_S > 10 000). Ce dernier résultat vient appuyer les résultats de pertes de charge évoqués en section 3.1, qui prévoyaient une transition vers le régime turbulent pour des nombres de Reynolds supérieurs à 400, ce qui correspond à la gamme de Reynolds étudiée pour notre caractérisation DTS. La valeur constante du nombre de Péclet pour le réacteur Corning à cœurs correspond à la tendance observée dans une conduite de section droite circulaire à très haut nombre de Reynolds (Re_S > 10 000), ce qui tend à confirmer les résultats de pertes de charge de la section 3.1 qui prévoient l'apparition du régime turbulent dans ce réacteur dès Re_S = 1 000.

4). Conclusion

L'hydrodynamique globale de trois milliréacteurs échangeurs industriels a été caractérisée à travers la détermination de pertes de charge et de DTS.

Concernant la DTS, une méthode originale de détermination expérimentale du coefficient de dispersion axiale a été mise au point dans ce chapitre. Cette méthode faisant appel à la résolution du modèle piston-dispersion en 1D permet de prendre en compte facilement les déformations des fonctions d'entrée de traceur dans le réacteur et ne nécessite pas de traitement complexe des signaux expérimentaux, traitement nécessaire lorsque la méthode dite de « déconvolution » est utilisée.

Plusieurs résultats importants sont à retenir concernant le comportement de ces réacteurs :

- Des corrélations permettant de connaître la perte de charge générée en fonction du débit de fluide procédé ont été explicitées.
- Les réacteurs Corning TDS ont un comportement laminaire pour des nombres de Reynolds inférieurs à 1000. Le réacteur Corning à cœurs présente le même type de comportement pour des nombres de Reynolds inférieurs à 50.
- Les réacteurs Corning TDS et Chart présentent une transition du régime laminaire vers le régime turbulent à des nombres de Reynolds inférieurs à la valeur en tube droit (2 100). Cette transition décalée peut s'expliquer par la géométrie des canaux (virages et retournements) qui entraine une dissipation d'énergie supplémentaire. Le réacteur Corning à cœurs semble atteindre le régime pleinement turbulent (facteur de Fanning constant) dès Re_S > 1 000. Sa géométrie interne singulière génère des structures de mélanges mais également beaucoup de pertes de charge.
- Des corrélations adimensionnelles liant facteur de Fanning et nombre de Reynolds ont également été fournies pour chaque réacteur.
- Tous les réacteurs étudiés présentent un comportement piston au-delà de Re_S = 400.
- Les résultats DTS comparés aux modèles disponibles dans la littérature viennent appuyer l'analyse des résultats de pertes de charges. En effet, le comportement DTS des trois réacteurs semblent correspondre à un comportement en régime turbulent pour une conduite droite pour la gamme de nombre de Reynolds étudiée (200 < Re_S < 1 400).
- C'est la vitesse du fluide qui traverse l'appareil qui engendre le caractère piston dans le cas des réacteurs Chart Shimtec™ et Corning TDS alors que c'est la géométrie interne du réacteur Corning à cœurs qui permet, même à faible nombre de Reynolds, de conserver un comportement piston.
- Des corrélations liant coefficients de dispersion axiale et débits ont été fournies pour chacun des réacteurs.

Les corrélations déterminées dans ce chapitre viendront alimenter la base de données technologique du futur logiciel dont le fonctionnement a été présenté au chapitre 1. Dans le

chapitre suivant, nous allons décrire une alternative numérique à la détermination expérimentale du coefficient de dispersion axiale.

Chapitre 3 : Méthode numérique de détermination du coefficient de dispersion axiale

Le but de ce chapitre est de présenter une méthode numérique de détermination du coefficient de dispersion axiale. Nous avons vu dans le chapitre précédent l'intérêt mais aussi les contraintes des méthodes expérimentales (questions de reproductibilité, mise en œuvre parfois délicate des injections et des capteurs, temps d'expérimentation, etc). Le recours à une méthode purement numérique vise à mettre en place un outil rapide et efficace de caractérisation des DTS aussi bien pour des géométries simples (canaux droits) que pour des réacteurs industriels plus complexes. Dans ce chapitre, la méthode numérique sera présentée dans sa globalité et sera appliquée à un cas simple : le tube droit. L'application de cette méthode à la caractérisation d'appareils milli-structurés et à leur extrapolation sera développée dans le chapitre 4.

1). Etat de l'art sur les modèles de coefficients de dispersion axiale

1.1). Modèles analytiques

1.1.1). Modèle de Taylor-Aris

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le coefficient de dispersion axiale est une grandeur introduite par (Taylor, 1953) pour caractériser un écoulement de type piston-dispersion. A partir de la connaissance du coefficient de dispersion axiale, on peut déterminer le transport d'un traceur le long du réacteur par l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle c\rangle + \frac{\partial}{\partial x}(\langle u_x\rangle.\langle c\rangle) - D_{ax}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\langle c\rangle = 0 \qquad (34)$$

Où :

- $\langle c\rangle$ représente la concentration d'un composé moyennée sur la section de passage du canal (mol.m^{-3}),
- $\langle u_x\rangle$ représente la vitesse moyennée du fluide sur la section de passage (m.s^{-1}), $\langle u_x\rangle$ sera associée à la vitesse u_0 dans le cas d'une modélisation en une dimension,
- D_{ax} le coefficient de dispersion axiale *(m².s^{-1}),*
- t le temps *(s),*
- x la coordonnée longitudinale du réacteur dans le sens de l'écoulement *(m).*

Plusieurs auteurs ont proposé une évaluation du coefficient D_a dans des cas simples. D'après Taylor (1953), la concentration moyenne sur la section d'un tube droit cylindrique évolue selon une équation analogue à la seconde loi de Fick. Le coefficient de diffusion

moléculaire y est remplacé par un coefficient de dispersion axiale dont la valeur évolue de façon asymptotique vers une valeur finie (Soltanieh et Sadraei, 1991). Les travaux de Taylor (1953) donnent l'expression asymptotique de ce coefficient de dispersion axiale en négligeant les effets de la diffusion moléculaire. A partir de ces travaux, Aris (1956) a montré que la dispersion axiale est la somme de la diffusion moléculaire et d'un terme lié au rapport convection sur diffusion moléculaire. Il propose l'équation suivante dans le cas d'écoulements laminaires établis dans des tubes droits cylindriques :

$$D_{ax} = D_m + K_\infty \frac{u_0^2 d_h^2}{D_m} \tag{35}$$

Avec :

$$K_\infty = \frac{1}{192} \tag{36}$$

Cette valeur du coefficient K_∞est valable lorsque l'équation (37) est respectée :

$$\frac{L}{u_0} \gg 0.03 \frac{d_h^2}{D_m} \tag{37}$$

Cette condition traduit le fait que l'équation (35) est valable si et seulement si on considère que le temps laissé à la convection est très supérieur au temps diffusif caractéristique qui représente le temps nécessaire à une molécule lâchée au centre du tube pour atteindre la paroi par pure diffusion moléculaire. Ce modèle est établi en régime permanent et permet de déterminer la dispersion axiale en fonction du diamètre du réacteur et des propriétés de l'écoulement, indépendamment de la longueur du réacteur si celle-ci vérifie l'équation (37).

1.1.2). Extensions du modèle de Taylor-Aris à des géométries plus complexes

Dans l'équation (35), la valeur du coefficient K_∞ dépend de la géométrie de la section de passage de la conduite considérée. Dans les cas où la section de passage est caractérisée par un facteur de forme *FF* proche de 1, avec *FF* égal au rapport des deux longueurs définissant la section de passage, la dimension caractéristique qui régit la dispersion axiale est alors la dimension la plus petite (d_h, h ou a suivant les géométries illustrées Figure 3-1).

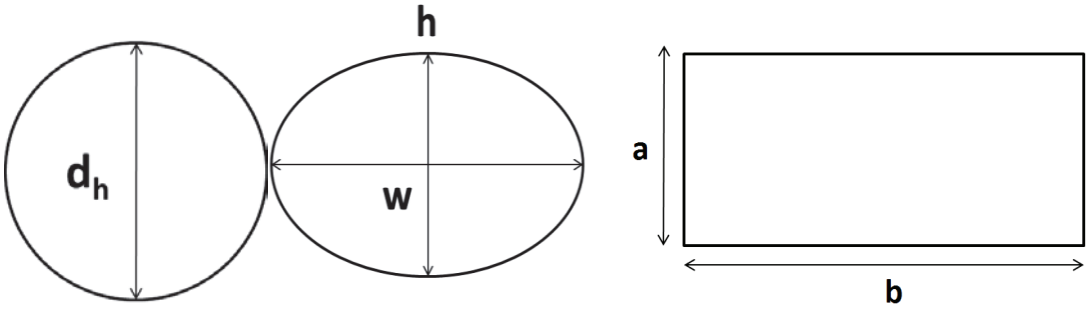


Figure 3-1: (a) section circulaire (b) section elliptique (c) section rectangulaire

A partir de la résolution analytique de l'équation de convection-diffusion, et dans le cas d'un facteur de forme proche de l'unité, Squires et Quake (2005) ont déterminé les valeurs de K_∞ suivant la géométrie de la section de passage. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1: Valeurs de K_∞ suivant la géométrie de la section de passage pour $FF \sim 1$ (Squires et Quake, 2005)

Géométrie de la section de passage	**Valeur de K_∞**
Circulaire	1/192
Rectangulaire	1/210

Dans le cas de géométries caractérisées par des facteurs de forme étendus $w \gg h$, Ajdari et al. (2006) ont montré que la dimension caractéristique contrôlant la dispersion axiale n'était plus la plus petite dimension mais au contraire la plus grande. Ainsi, les auteurs proposent une expression du coefficient D_{ax} analogue à l'équation (35) où la dimension caractéristique n'est plus représentée par le diamètre hydraulique mais par la dimension la plus grande du canal étudié w ou b (Figure 1):

$$D_{ax} = D_m + K_\infty \frac{u_0^2 w^2}{D_m} \tag{38}$$

Les valeurs de K_∞ suivant la géométrie du tube sont résumées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2: Valeurs de K_∞ suivant la géométrie de section de passage pour $FF << 1$ (Ajdari et al., 2006)

Forme de la section de passage	**Valeur de K_∞**
Circulaire	1/192
Triangulaire	1/192
Parabolique	1/323
Elliptique	1/461

Le coefficient de dispersion axiale peut donc être déterminé dans le cas de conduites droites de géométries différentes en régime établi lorsque la longueur de la conduite respecte

l'inéquation (37). Or, il arrive parfois que cette condition ne soit pas respectée, si on travaille par exemple à des débits très importants ou sur des longueurs très petites. Un certain nombre d'auteurs ont travaillé sur la dépendance temporelle du coefficient de dispersion axiale. Tous s'accordent à dire que D_{ax} peut se calculer à partir de l'équation suivante :

$$D_{ax} = D_m + K(x;t)\frac{u_0^2 {d_h}^2}{D_m} \tag{39}$$

Gill et Sankarasubramanian (1970) et Gill (1975) ont proposé des corrélations faisant appel à des modèles mathématiques complexes pour évaluer la valeur du coefficient *K(x;t)* dans le cas de conduites droites. Nunge et al. (1972) ont également proposé une façon d'évaluer le coefficient de dispersion axiale basée sur le modèle de Gill et Sankarasubramanian (1970) en élargissant le résultat à des canaux incurvés.

Grâce à ces modèles, il est donc possible de prédire la valeur du coefficient de dispersion axiale pour de faibles longueurs de réacteurs, ou encore pour des temps de convection très faibles. Cependant, ces modèles font appel à des résolutions analytiques basées sur l'utilisation de fonctions complexes. Dans un souci de simplicité et par manque de modèles adaptés à la géométrie des réacteurs étudiés ou tout simplement en première approximation, beaucoup d'études sont basées sur le modèle simple initialement développé par Taylor (1953) pour évaluer le coefficient D_{ax}. Rappelons que ce modèle n'est valable que dans le cas de conduites de géométries simples et régulières (sans ondulations par exemple). Il n'existe donc pas de méthode globale pour évaluer le coefficient de dispersion axiale en utilisant des équations générales et chaque géométrie de réacteur nécessite sa propre analyse.

1.2). Modèle basé sur les équations filaires

Couderc et al. (2008) ont proposé une approche globale qui est à la base de la méthode numérique développée dans ce chapitre. Cette méthode permet à l'instar du modèle de (Taylor,1953) de décrire le phénomène de diffusion locale par une approche globale sur tout le réacteur. Notons que cette méthode a été utilisée par Cockx et al. (2001) pour la détermination de coefficients de transfert de matière globaux et locaux dans un air-lift de laboratoire.

L'équation de transport d'une espèce diluée dans un fluide en l'absence de réaction s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}} c + \nabla[\boldsymbol{J}] + \nabla[\boldsymbol{u}.c] = 0 \tag{40}$$

Où :

- c représente la concentration locale en traceur ($mol.m^{-3}$),
- $\boldsymbol{J}$ le vecteur des flux diffusionnels ($mol.m^{-2}.s^{-1}$),
- $\boldsymbol{u}$ le vecteur vitesse ($m.s^{-1}$).

En régime turbulent, une décomposition de Reynolds permet d'exprimer chaque composante de concentration et de vitesse instantanée comme étant la somme d'un terme moyen et d'un terme de fluctuation turbulente.

Ainsi on pose :

$$u_i = \overline{u_i} + u_i' \tag{41}$$

$$c = \bar{c} + c' \tag{42}$$

Avec :

- u_i la composante du vecteur vitesse selon la direction *i,*
- $\overline{u_i}$ le terme de vitesse moyennée,
- u_i' le terme de fluctuation turbulente,
- $\bar{c}$ la concentration moyennée,
- c' le terme de fluctuation turbulente.

La moyenne des fluctuations étant nulle on obtient :

$$\overline{c u_\iota} = \bar{c}\ \overline{u_\iota} + \overline{c' u_\iota'} \tag{43}$$

En combinant les équations (40), (41) et (42), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\bar{c} + \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_i}[\,\bar{c}\overline{u_\iota}] + \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_i}[\overline{J_\iota} + \overline{c' u_\iota'}] = 0 \tag{44}$$

Dans le cas de conduites, l'écoulement a lieu dans une direction privilégiée que nous nommerons *x.* En projetant cette équation suivant cette direction et en appliquant un opérateur de moyenne sur la section de passage du canal, l'équation (44) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \bar{c} \rangle + \frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c}\ \overline{u_x} \rangle + \frac{\partial}{\partial x}\left[\langle \overline{J_x} \rangle + \langle \overline{c' u'_x} \rangle\right] = 0 \tag{45}$$

Les profils de vitesse et de concentration dans une section de passage de géométrie quelconque ne sont pas uniformes. Ainsi selon le même principe que la décomposition effectuée pour obtenir l'équation (45) on peut écrire qu'en tout point d'une section droite du réacteur, la vitesse et la concentration sont égales à la somme d'un terme moyen sur la section et d'un terme de fluctuation spatiale lié à la non uniformité du profil de vitesse ou de concentration, soit :

$$\overline{u_x} = \langle \overline{u_x} \rangle + \overline{u_x^{nu}} \tag{46}$$

$$\bar{c} = \langle \bar{c} \rangle + \overline{c^{nu}} \tag{47}$$

Avec :

- $\langle\overline{u_x}\rangle$ le vecteur vitesse projeté suivant la direction x moyenné dans le temps et sur la section de passage du canal,
- $\overline{u_x^{nu}}$ le terme de fluctuation de vitesse dû à la non uniformité du profil de vitesse,
- $\langle\bar{c}\rangle$ le terme de concentration moyenné dans le temps et sur la section de passage du canal,
- $\overline{c^{nu}}$ le terme de fluctuation de concentration dû à la non uniformité du profil de concentration,

$$\langle\bar{c}\,\overline{u_x}\rangle = \langle\bar{c}\rangle\langle\overline{u_x}\rangle + \langle\overline{c^{nu}}\,\overline{u_x^{nu}}\rangle \tag{48}$$

Ainsi en combinant les équations (45) à (48), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\bar{c}\rangle + \frac{\partial}{\partial x}(\langle\bar{c}\rangle\langle\overline{u_x}\rangle) + \frac{\partial}{\partial x}\left[\langle\overline{J_x}\rangle + \langle\overline{c'u'_x}\rangle + \langle\overline{c^{nu}}\,\overline{u_x^{nu}}\rangle\right] = 0 \tag{49}$$

Par analogie avec la loi de Fick :

$$\langle\overline{J_x}\rangle = -D_m\frac{\partial}{\partial x}\langle\bar{c}\rangle \tag{50}$$

On peut poser :

$$\langle\overline{c'u'_x}\rangle = -D_t\frac{\partial}{\partial x}\langle\bar{c}\rangle \tag{51}$$

$$\langle\overline{c^{nu}}\,\overline{u_x^{nu}}\rangle = -D_s\frac{\partial}{\partial x}\langle\bar{c}\rangle \tag{52}$$

Où :

- D_m est le coefficient de diffusion moléculaire du composé tracé dans le fluide considéré,
- D_t est défini comme le coefficient de dispersion turbulente,
- D_s est défini comme le coefficient de dispersion spatiale lié à la non uniformité du profil de concentration.

Ainsi, en réintroduisant ces termes dans l'équation (49), on obtient une équation de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\bar{c}\rangle + \frac{\partial}{\partial x}(\langle\bar{c}\rangle\langle\overline{u_x}\rangle) + \frac{\partial}{\partial x}\left[(D_m + D_t + D_s)\frac{\partial}{\partial x}\langle\bar{c}\rangle\right] = 0 \tag{53}$$

Dans le cas où les termes D_t et D_s sont indépendants de la longueur du réacteur, on retrouve l'équation de piston-dispersion du modèle de Taylor (1953) qui s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \bar{c} \rangle + \frac{\partial}{\partial x}(\langle \bar{c} \rangle \langle \overline{u_x} \rangle) + D_{ax}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\langle \bar{c} \rangle = 0 \tag{54}$$

Avec :

$$D_{ax} = (D_m + D_t + D_s) \tag{55}$$

Il est donc possible d'évaluer D_{ax} numériquement en calculant les coefficients de dispersion turbulente et de dispersion spatiale suivant les équations suivantes :

$$D_t = \frac{-\langle \overline{c' u_x'} \rangle}{\frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c} \rangle} \tag{56}$$

$$D_s = \frac{-\langle \overline{c^{nu}}\ \overline{u_x^{nu}} \rangle}{\frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c} \rangle} \tag{57}$$

Ce résultat important signifie que le coefficient de dispersion axiale dans le modèle de piston-dispersion résulte de trois contributions :

- la diffusion moléculaire d'espèces,
- la diffusion turbulente,
- la non uniformité des profils (vitesse, concentration).

2). Présentation de la méthode numérique

Nous avons choisi de développer une méthode numérique de détermination des coefficients de dispersion axiale basée sur l'exploitation des équations filaires précédemment évoquées. En effet, ces équations sont générales et vont nous permettre, à partir du calcul des coefficients de dispersion spatiale et de dispersion turbulente, de déterminer le coefficient de dispersion axiale caractéristique de l'écoulement quelle que soit la géométrie du réacteur, en s'affranchissant des contraintes de longueurs et de rapport entre les temps caractéristiques de diffusion et de convection.

Après avoir présenté la formulation mathématique générale, nous décrirons l'application en tube droit cylindrique qui va nous permettre de valider la méthode.

2.1). Formulation mathématique générale

Afin de calculer numériquement les coefficients de dispersion spatiale et de dispersion turbulente dans un réacteur de géométrie quelconque, il est nécessaire de pouvoir calculer en tout point du réacteur les champs de vitesse ainsi que les profils de concentration à un temps donné. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel commercial COMSOL Multiphysics qui est une plateforme de calcul s'appuyant sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel présente l'avantage de permettre un couplage aisé entre plusieurs phénomènes physiques (COMSOL, n.d.). Il est équipé d'un module de représentation CAO permettant de générer la géométrie souhaitée ainsi que d'un mailleur automatique paramétrable (forme de maille, taille, raffinement aux parois, etc.).

2.1.1). Calcul des champs de vitesses

En mécanique des fluides, les équations de Navier-Stokes régissent les écoulements des fluides dans le cas de l'approximation des milieux continus. Ces équations aux dérivées partielles ne présentent que quelques solutions analytiques dont une bien connue pour les écoulements en régime permanent de fluides newtoniens incompressibles dans des tubes droits de section circulaire en régime laminaire.

Les équations de Navier-Stokes généralisées pour un fluide incompressible s'écrivent :

$$\rho(\boldsymbol{u}.\nabla)\boldsymbol{u} = \nabla.(-p\boldsymbol{I} + \bar{\bar{\tau}}) + \boldsymbol{F} \tag{58}$$

$$\rho\nabla\boldsymbol{u} = 0 \tag{59}$$

Avec:

- $\boldsymbol{u}$ le vecteur vitesse ($m.s^{-1}$),
- p la pression (Pa),
- $\boldsymbol{F}$ le vecteur des forces externes (N),
- $\boldsymbol{I}$ le tenseur identité,
- $\bar{\bar{\tau}}$ le tenseur des contraintes visqueuses (Pa)
- ρ la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$).

Il est possible d'obtenir numériquement les champs de vitesse dans un réacteur de géométrie quelconque en résolvant ces équations. Les seules limitations à cette résolution sont les ressources de calcul nécessaires. Nous verrons qu'en utilisant des hypothèses simplificatrices et un maillage adapté, on obtient des solutions avec un bon degré de confiance en utilisant COMSOL. Afin de calculer un coefficient de dispersion turbulente, il est nécessaire de rajouter à ces équations un modèle de turbulence du type k-ε. Les écoulements sont considérés comme laminaires, compte tenu des dimensions et des vitesses d'écoulement rencontrées dans nos réacteurs. Le profil de vitesse est obtenu par résolution numérique des équations (58) et (59) en utilisant un solveur stationnaire.

2.1.2). Calcul des champs de concentration

Comme évoqué dans la section 1.2, l'équation de transport d'une espèce diluée dans un fluide s'écrit selon l'équation (40).

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}} c + \nabla[\boldsymbol{J}] + \nabla[\boldsymbol{u}.c] = 0 \tag{40}$$

Ou encore en remplaçant $\boldsymbol{J}$ par son expression issue de la loi de Fick (voir Eq. (50)) puis en utilisant la relation (59) qui découle de l'hypothèse d'incompressibilité des fluides, on obtient l'équation de transport sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}} c + \nabla.[-D_m \nabla c] + \boldsymbol{u}.\nabla \mathrm{c} = 0 \tag{60}$$

Cette équation fait intervenir le terme de vitesse $\boldsymbol{u}$ qui a préalablement été déterminé par résolution des équations de Navier-Stokes. Ainsi, la résolution de l'équation (60) (en fixant un terme de diffusion moléculaire D_m) permet de calculer les champs de concentration d'un traceur .

Contrairement au calcul des champs de vitesse, l'équation ci-dessus est dépendante du temps. Il est donc nécessaire d'utiliser un solveur temporel pour la résolution numérique..

2.1.3). Conditions aux limites

Les conditions aux limites permettent de définir les contraintes aux frontières pour la résolution des équations aux dérivées partielles. Celles-ci dépendent de la formulation du problème et influent grandement sur la solution finale. C'est pourquoi il est important de définir des conditions aux limites représentatives du système physique étudié.

Considérons une conduite de géométrie quelconque équipée d'une entrée de section S_e et d'une sortie de fluide de section S_s.

2.1.3.1). Equations de Navier-Stokes

Un écoulement entrant laminaire est imposé à l'entrée du réacteur. Pour ce faire, un domaine virtuel de longueur L_{entr} est ajouté en amont du domaine réel de calcul Ω. Une condition de vitesse moyenne est imposée à l'entrée de ce domaine virtuel et une équation aux dérivées ordinaires (ODE) permet au logiciel d'en déduire une pression d'entrée p_{entr}. Une illustration de ce domaine virtuel est donnée sur la Figure 3-2. Ce domaine permet l'établissement du profil laminaire avant l'entrée dans le domaine de calcul « réel ». La

longueur d'entrée L_{entr} est choisie de sorte que le régime laminaire soit établi, ce qui peut se traduire par la condition suivante établie par Du Plessis et Collins (1992) :

$L_{entr} > 0{,}0432\ Re_h . d_h$

Où $Re_h = \frac{\rho u_0 d_h}{\mu}$

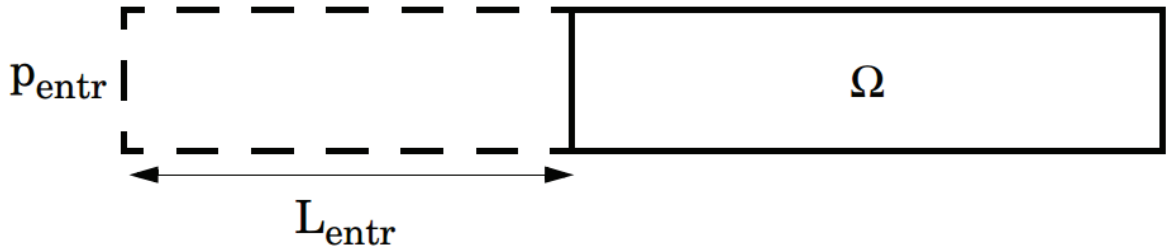


Figure 3-2: Représentation du domaine virtuel permettant l'établissement du régime laminaire. La partie pointillée représente le domaine virtuel de calcul.

Les conditions aux limites sont :

Sur la section S_e virtuelle : $L_{entr}\nabla_t.(-\mathrm{p}\mathbf{I} + \bar{\bar{\tau}}_t) = -p_{entr}.\boldsymbol{n}$ (61)

$\nabla_t.\mathbf{u} = 0$

Où :

- L_{entr} représente la longueur d'établissement (m),
- p_{entr} représente la pression à l'entrée du réacteur (Pa),
- $\boldsymbol{n}$ est le vecteur normal à la frontière considérée,
- ∇_t désigne l'opérateur de divergence tangentielle.

Sur S_s : $p = p_0$ (62)

$\bar{\bar{\tau}}.\boldsymbol{n} = 0$

Une condition initiale est également fixée afin de faciliter l'initialisation du solveur stationnaire. Ainsi on a :

A $t = 0$: $\boldsymbol{u} = \mathbf{0}$ (63)

$p = p_0$

Aux parois du réacteur : $\boldsymbol{u} = \mathbf{0}$ (64)

2.1.3.2). Equation de transport

L'injection de traceur a lieu uniformément sur la section d'entrée du réacteur suivant une fonction f*(t),* ce qui conduit à l'équation suivante :

Sur S_e : $$c = f(t) \quad (65)$$

La façon d'injecter le traceur dans le réacteur est un point très important pour l'identification du coefficient D_s du fait de la structure de l'équation (57). Si la fonction d'injection du traceur n'est pas judicieusement choisie, le gradient de concentration moyenne $\frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c} \rangle$ peut s'annuler, entrainant des instabilités numériques dans l'évaluation de D_s.

Dans le cas d'une injection classique (échelon ou Dirac par exemple), on observe un changement de signe pour $\frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c} \rangle$ qui s'accompagne d'instabilités sur l'identification du coefficient D_s comme celle observée sur la Figure 3-3.

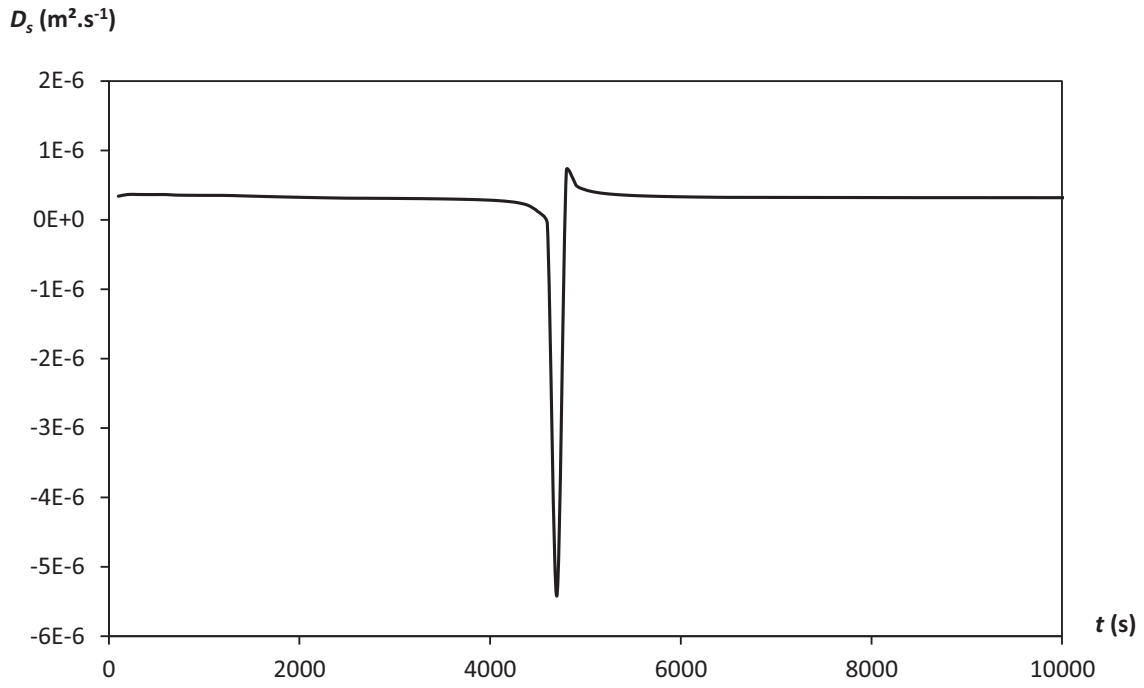


Figure 3-3: Exemple d'instabilité numérique pour une injection de type Dirac à Re = 0,2 dans un réacteur tubulaire de longueur L = 0,265 m et de diamètre hydraulique d_h = 2 mm

Dans ce travail, nous avons donc choisi d'utiliser une fonction affine du temps de type :

$$f(t) = 0.1t \quad (66)$$

Ainsi, la concentration injectée en entrée du réacteur augmente avec le temps et la concentration moyenne sur une section proche de la sortie est toujours supérieure à la concentration moyenne à la sortie. Le terme $\frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c} \rangle$ n'est donc jamais nul.

En sortie du réacteur, on impose une condition de conservation du flux de concentration. Ainsi sur S_s, on a :

$$-\mathbf{n}\, D_m \nabla c = 0 \tag{67}$$

Initialement, il n'y a pas de présence de traceur dans le réacteur :

A $t = 0$: $\qquad c(x) = 0$ (68)

Aucun flux ne traverse les parois du réacteur :

Aux parois du réacteur : $\qquad -\boldsymbol{n}.\boldsymbol{N} = \mathbf{0}$ (69)

2.2). Application à un tube droit cylindrique

Afin de valider la méthode, nous nous sommes dans un premier temps concentrés sur l'étude d'un cas simple qui présente l'avantage d'avoir déjà été étudié par Taylor (1953) : le tube droit cylindrique en régime laminaire.

2.2.1). Domaine de calcul

L'hypothèse d'un tube droit cylindrique nous permet d'utiliser une modélisation 2D-axisymétrique qui a pour avantage de nécessiter moins de ressources de calcul qu'une géométrie en trois dimensions. La Figure 3-4 schématise le réacteur modélisé sous COMSOL.

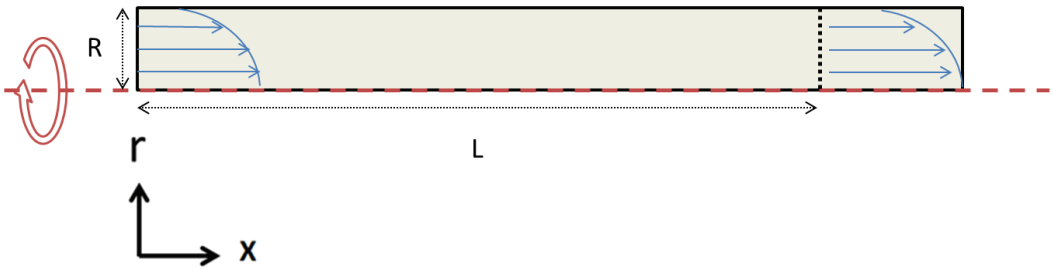


Figure 3-4: Représentation type du réacteur modélisé sous COMSOL

On appelle L la longueur du réacteur et R son rayon. r est la coordonnée radiale et x la coordonnée longitudinale.

Afin de déterminer les coefficients de dispersion spatiale, nous avons donc procédé à l'injection de traceur à l'entrée du réacteur. Le traceur possède les mêmes propriétés physiques que le fluide procédé (densité, viscosité). Suivant l'étude menée, on lui attribuera un coefficient de diffusion moléculaire de 10^{-9} m².s^{-1} qui est l'ordre de grandeur classique de diffusion d'un composé dans l'eau, ou de 6.10^{-10} m².s^{-1} qui correspond à la valeur du coefficient de diffusion moléculaire du bleu de méthylène dans l'eau.

2.2.2). Formulation mathématique simplifiée

L'hypothèse d'un régime laminaire nous permet de supprimer le terme de dispersion turbulente présent dans l'équation (53) qui se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\bar{c}\rangle + \frac{\partial}{\partial x}\left(\langle\bar{c}\rangle\langle\overline{u_x}\rangle\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(D_m + D_s\right)\frac{\partial}{\partial x}\langle\bar{c}\rangle\right] = 0 \qquad (70)$$

Avec toujours:

$$D_s = \frac{-\langle \overline{c^{nu}}\ \overline{u_x^{nu}} \rangle}{\frac{\partial}{\partial x}\langle \bar{c} \rangle} \tag{57}$$

2.2.3). Calcul des champs de vitesse

Nous évoquions précédemment l'existence d'une solution analytique des équations de Navier-Stokes dans le cas d'un écoulement incompressible en tube droit de section circulaire en régime laminaire. Ainsi, et afin de simplifier les calculs, nous avons utilisé ici cette solution analytique pour modéliser le champ de vitesse de notre écoulement au sein du réacteur. Cette solution prend la forme de l'équation (71) et est connue sous le nom de loi de Poiseuille :

$$u(r) = 2u_0(1 - \frac{r^2}{R^2}) \tag{71}$$

Un profil parfaitement parabolique laminaire est donc imposé sur toute la longueur du réacteur, ce qui nous permet, dans ce cas d'écoulement dans une géométrie simple, de nous affranchir de la résolution numérique des équations de Navier-Stokes.

2.2.4). Calcul des champs de concentration

La résolution de l'équation (60) permet la détermination du champ de concentration dans le réacteur. Le terme $\boldsymbol{u}$ ne possède ici qu'une composante en x issue de l'équation (71).

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}} c + \nabla.[-D_m \nabla c] + \boldsymbol{u}.\nabla \mathrm{c} = 0 \tag{60}$$

2.2.5). Conditions aux limites

Les conditions aux limites définies pour les équations de transport d'une espèce diluée sont celles définies pour le cas général, avec une condition supplémentaire liée à l'utilisation d'un modèle axisymétrique, où le profil de concentration est considéré comme étant symétrique par rapport à l'axe au centre du tube (r = 0) de direction x.

2.2.6). Maillage

Les maillages structurés permettent de minimiser le nombre d'éléments sur la géométrie totale (d'où un gain de temps de calcul). Ils présentent également l'avantage, comparés aux maillages non-structurés (type triangulaires par exemple), de générer beaucoup moins de

diffusion numérique lorsque l'écoulement est aligné avec le maillage (Hirsch, 2007). Notons de plus que la diffusion numérique est d'autant plus importante que la vitesse est élevée. Le profil parabolique d'un écoulement laminaire induit une vitesse élevée au centre de la conduite et une vitesse nulle aux parois. Il est donc important d'avoir une taille de maille faible au centre de la conduite. Une possibilité pour limiter le nombre de mailles serait de procéder à un élargissement progressif de la taille en partant du centre de la conduite. Malheureusement, les forts gradients de vitesses présents aux parois nécessitent également des tailles de maille faibles. C'est pourquoi la géométrie rectangulaire en 2D-axisymmétrique le permettant, nous avons choisi un maillage structuré cartésien formé de mailles carrées à taille fixée sur l'ensemble de la conduite.

La précision de la solution en fonction de la finesse du maillage étant fortement corrélée aux conditions de l'écoulement, une attention particulière sera portée par la suite à l'étude de sensibilité à la taille de la maille en fonction des conditions hydrodynamiques considérées.

2.2.7). Exemple d'identification

Afin de procéder à l'identification du coefficient de dispersion spatiale, on trace D_s suivant son expression, définie en section 1.2.

$$D_s = -\frac{\langle \overline{c^{nu}}\ \overline{u_x^{nu}} \rangle}{\frac{\partial}{\partial x}\langle \vec{c} \rangle} \tag{57}$$

La Figure 3-5 présente l'évolution de ce coefficient en fonction du temps pour L = 0,27 m, $D_m = 6.10^{-10}$ m².s^{-1} et d_h = 2 mm. On observe que le coefficient D_s évolue en fonction du temps avant d'atteindre, au bout de 4000 s, une valeur constante. Il est nécessaire que la totalité du réacteur soit remplie de traceur avant de pouvoir identifier D_s. Puisque l'un des intérêts principaux des réacteurs tubulaires est de travailler en mode continu, nous ne nous intéressons par la suite qu'à la valeur asymptotique de ce coefficient. Ainsi, dans l'exemple de la Figure 3-5, le coefficient de dispersion spatiale identifié vaut $D_s = 3{,}29.10^{-7}\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$.

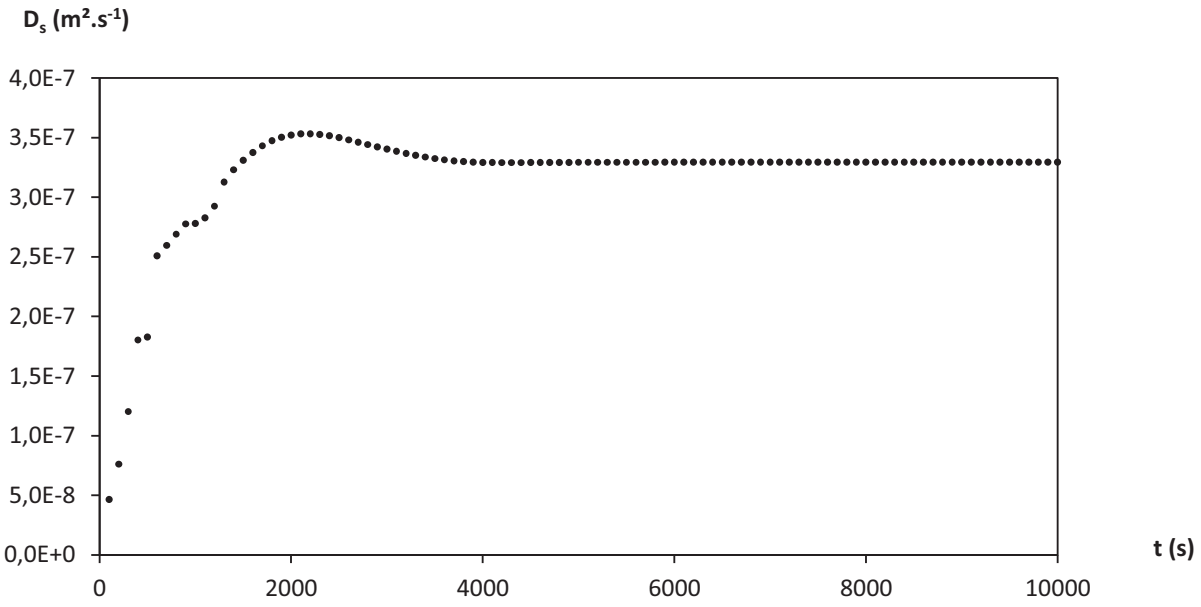


Figure 3-5: Exemple d'identification de D_s à Re = 0,2 pour un réacteur de longueur L = 0,27 m

3). Validation expérimentale de la méthode

3.1). Dispositif expérimental

Afin de valider la méthode numérique pour l'estimation du coefficient de dispersion axiale, une étude expérimentale en tube droit a été menée. Des injections de traceur (bleu de méthylène, $D_m = 6.10^{-10}$ m².s^{-1}) ont été réalisées dans deux réacteurs tubulaires de diamètre d_h = 508 µm et d_h = 2 mm. Chaque réacteur est enroulé sur lui-même suivant un guide métallique spiralé (Figure 3-6). Une réglette spécialement conçue permet de disposer des fibres optiques à différents endroits dans le réacteur, et donc d'obtenir des courbes DTS pour plusieurs longueurs de réacteur. La première position sur la réglette est située à environ 30 cm de la sortie de la boucle d'injection. Un pousse-seringue de marque Nemesis permet d'alimenter le réacteur en fluide procédé (ici de l'eau). Le traceur est injecté à l'aide d'une boucle d'injection. Cette boucle d'injection est constituée d'un tube de 3 cm (d_h = 2 mm) pré-rempli d'une solution aqueuse de bleu de méthylène. Dans un premier temps, le fluide procédé est directement acheminé dans le réacteur. En basculant les vannes de la boucle d'injection, le fluide procédé vient pousser la solution aqueuse de bleu de méthylène pour l'acheminer dans le réacteur. En procédant à l'injection du traceur de cette manière, la fonction d'injection du traceur est assimilable à un créneau de concentration.

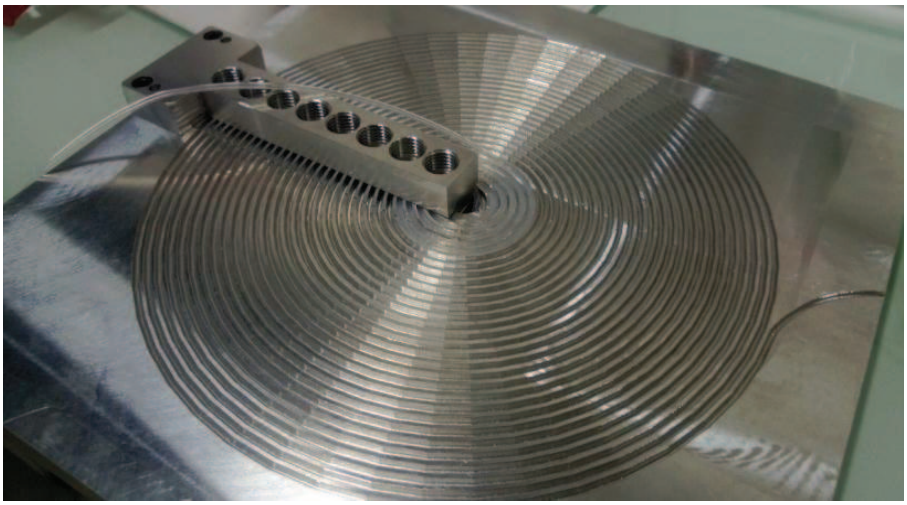


Figure 3-6: Guide métallique permettant l'enroulement du réacteur tubulaire.

La Figure 3-7 présente un exemple d'injections réalisées dans le réacteur de diamètre d_h = 508 µm dans les mêmes conditions opératoires mais pour différentes positions de la fibre optique de sortie. On remarque la bonne reproductibilité de la fonction d'injection du traceur (superposition des quatre fonctions d'entrée pour quatre injections différentes). Plus la longueur du réacteur est grande, plus le pic mesuré par la seconde fibre est étalé.

La méthode d'identification à l'aide du modèle piston dispersion 1D présentée dans le chapitre précédent a été appliquée à ces deux réacteurs tubulaires afin d'obtenir des valeurs expérimentales de D_{ax} en fonction du nombre de Reynolds pour différentes longueurs. La Figure 3-8 présente un exemple d'identification dans le réacteur de diamètre d_h = 2 mm à Re = 0,2.

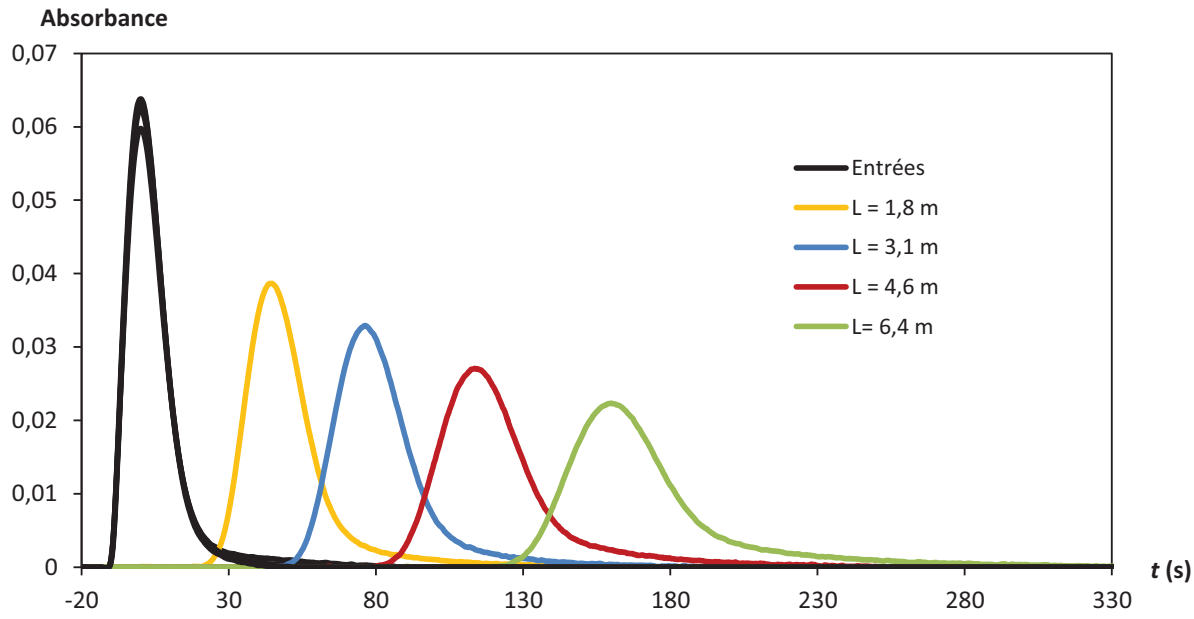


Figure 3-7: Exemple de courbes DTS dans le réacteur de diamètre d_h = 508 µm en fonction de la position de sortie à $Re = 20$

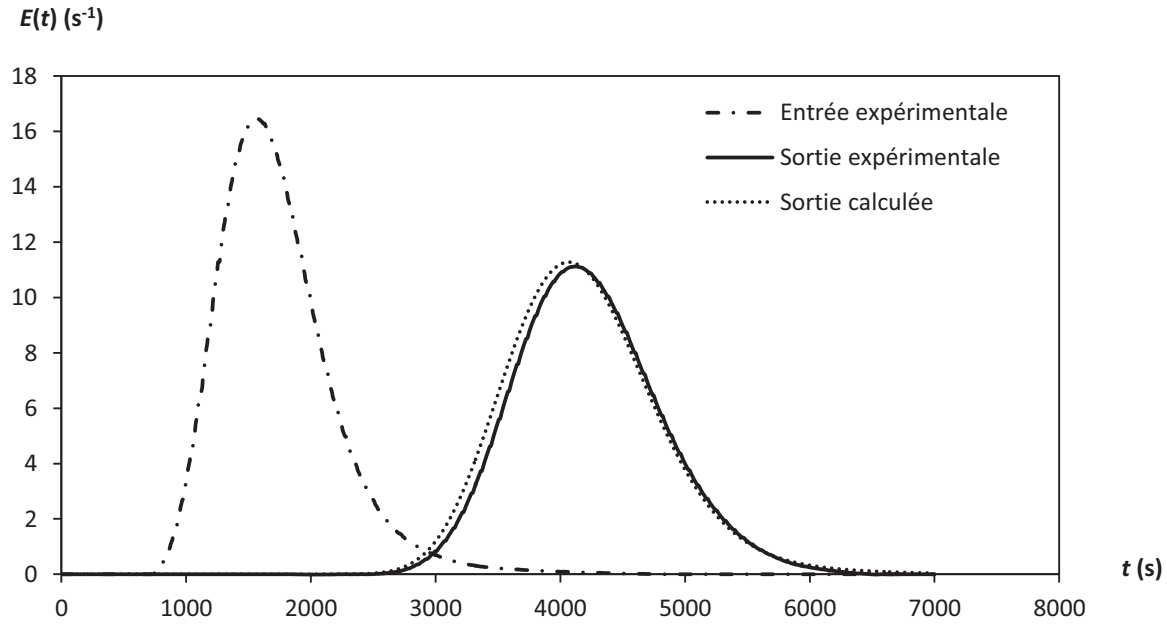


Figure 3-8: Exemple d'identification expérimentale du coefficient D_{ax} dans le réacteur de diamètre d_h = 2 mm et de longueur L = 0,27 m à Re = 0,2

La gamme de longueurs testées est présentée dans le Tableau 3-3. L'évolution du coefficient de dispersion axiale en fonction de la longueur a été étudiée dans le cas du réacteur de diamètre d_h = 508 µm. L'étude numérique d'un tel diamètre de réacteur requiert une taille

de maille très faible engendrant un nombre total de mailles trop important pour simuler des longueurs de réacteurs supérieures à 1,8 m. Ceci est dû à l'utilisation de mailles carrées dont la forme a été justifiée dans la partie 2.2.6.

Pour cette raison et pour des questions de temps de calcul, seul le réacteur de diamètre d_h = 2 mm a été simulé La comparaison des résultats expérimentaux et des résultats obtenus par simulation sera donc menée uniquement dans le cas de cette géométrie.

Tableau 3-3: Géométries des réacteurs testés et conditions opératoires

Diamètre d_h (mm)	**Longueur L (m)**	**Débit Q (mL.min^{-1})**	**Nombre de Reynolds Re**	**Objectif**
0,508	1,822	0,01 - 6	0,4 – 250	Etude de l'impact de la longueur sur D_{ax}
	3,111	0,25 - 2	10 – 85	
	4,65	0,25 - 2	10 – 85	
	6,441	0,25 - 6	10 – 250	
2	0,265	0,02 - 40	0,2 – 424	Validation de la méthode numérique
	1,696	0,125 - 1	1 – 10	

3.2). Résultats expérimentaux

3.2.1). Influence de la longueur sur le coefficient de dispersion axiale

D'après la théorie de Taylor-Aris, le coefficient de dispersion axiale augmente en fonction de la longueur jusqu'à ce que cette longueur L soit largement supérieure à la longueur limite de Taylor-Aris L_{TA} définie par l'équation suivante :

$$L_{TA} = 0{,}03\frac{d_h^2}{D_m}.u_0 \quad (72)$$

La Figure 3-9 présente l'évolution expérimentale de D_{ax} en fonction de la longueur de réacteur pour le réacteur d_h = 508 µm pour différents nombres de Reynolds. On remarque que, comme prévu par la théorie développée dans la section 1.2, le coefficient de dispersion axiale augmente avec la longueur lorsque $L < L_{TA}$ puis se stabilise lorsque $L > L_{TA}$.

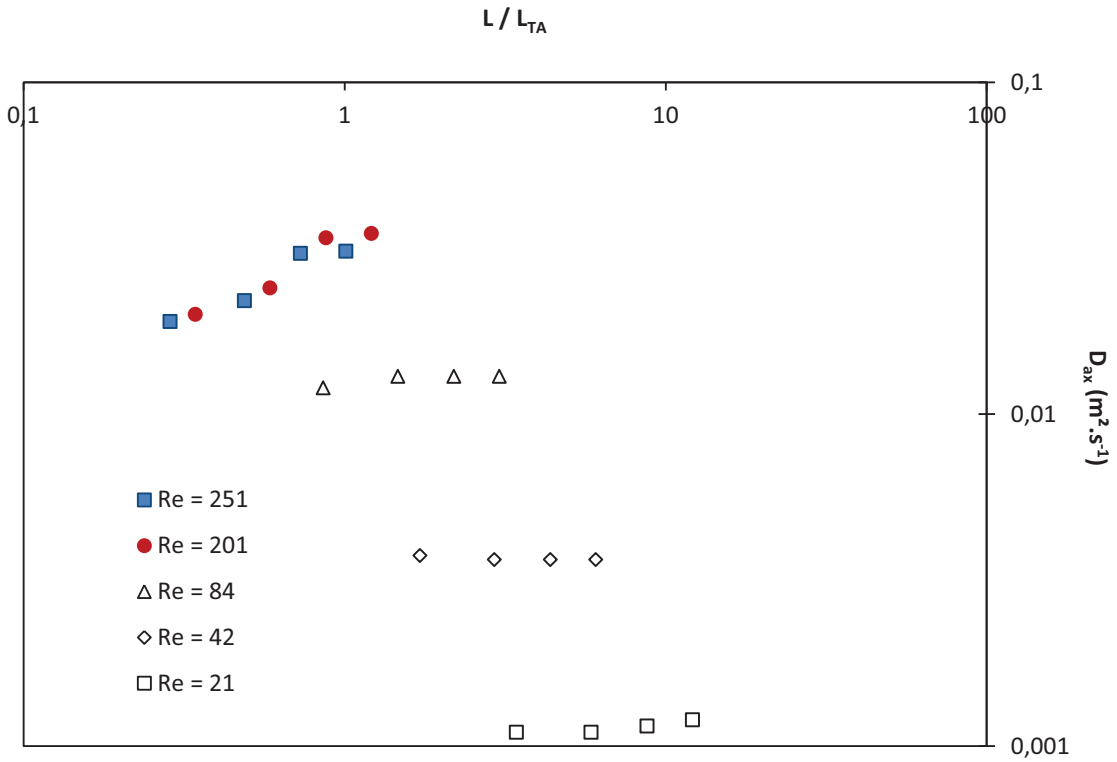


Figure 3-9: Evolution du coefficient D_{ax} en fonction de la longueur du réacteur pour le réacteur d_h = 508 µm

3.2.2). Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation

La Figure 3-10 présente les résultats expérimentaux d'identification du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds pour le réacteur de diamètre d_h = 2 mm pour deux longueurs L = 0,27 m et L = 1,70 m. On observe que D_{ax} augmente avec le nombre de Reynolds.

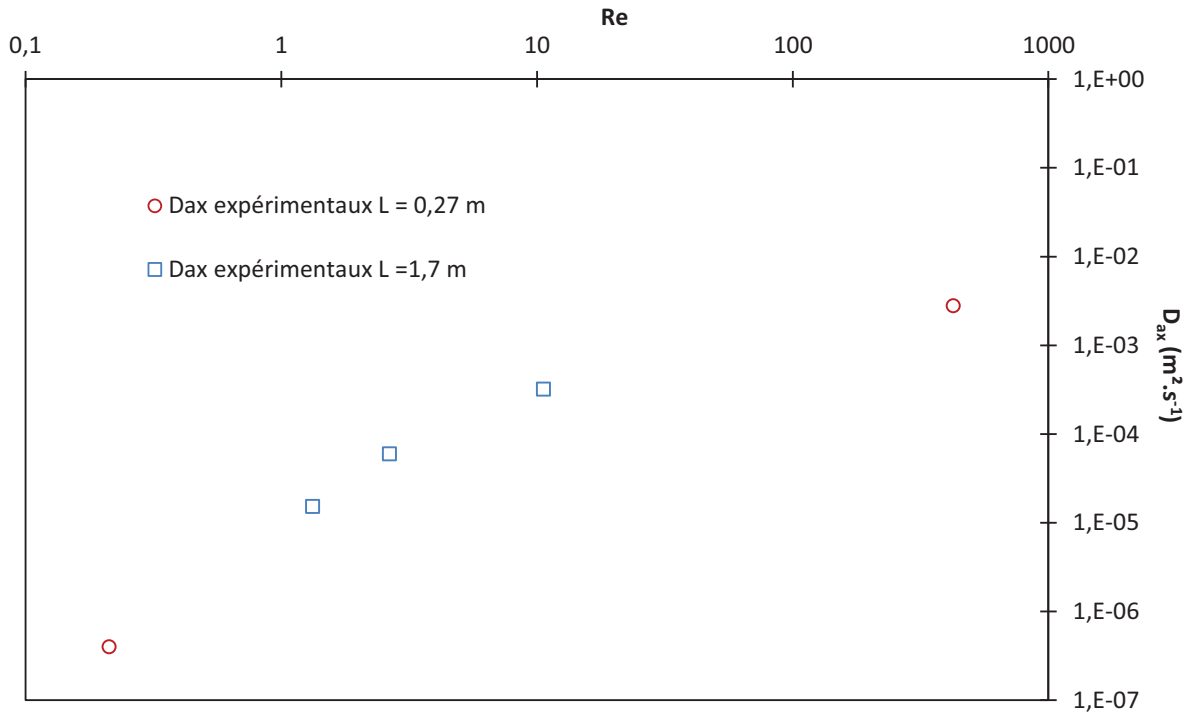


Figure 3-10: Résultats expérimentaux de D_{ax} dans le réacteur $d_h = 2\ mm$ en fonction du nombre de Reynolds

Il est à noter que l'apparition de courbes DTS déformées en sortie de réacteur n'a pas permis l'identification d'un coefficient de dispersion axiale pour le réacteur de 2 mm de diamètre dans les conditions suivantes :

- $2 < Re < 424$ pour $L = 0{,}27$ m,
- $20 < Re$ pour $L = 1{,}70$ m. Notons que pour cette longueur de réacteur, du fait de limitations expérimentales (contenance des seringues d'injection des pousse-seringues, pertes de charges générées,…) il ne nous a pas été possible d'aller au-delà de $Re = 50$.

En effet, les pics observés dans les conditions énoncées ci-dessus présentent une trainée très importante, voire deux bosses. Ce phénomène que nous qualifierons par la suite de « double-pics » est présenté en Figure 3-11 et Figure 3-12. Il est assez peu décrit dans la littérature mais a néanmoins déjà été observé par Cantu-Perez et al. (2011). Il rend impossible l'identification d'un D_{ax} puisque le modèle piston-dispersion ne sera jamais à même de représenter correctement la dissymétrie du pic observé.

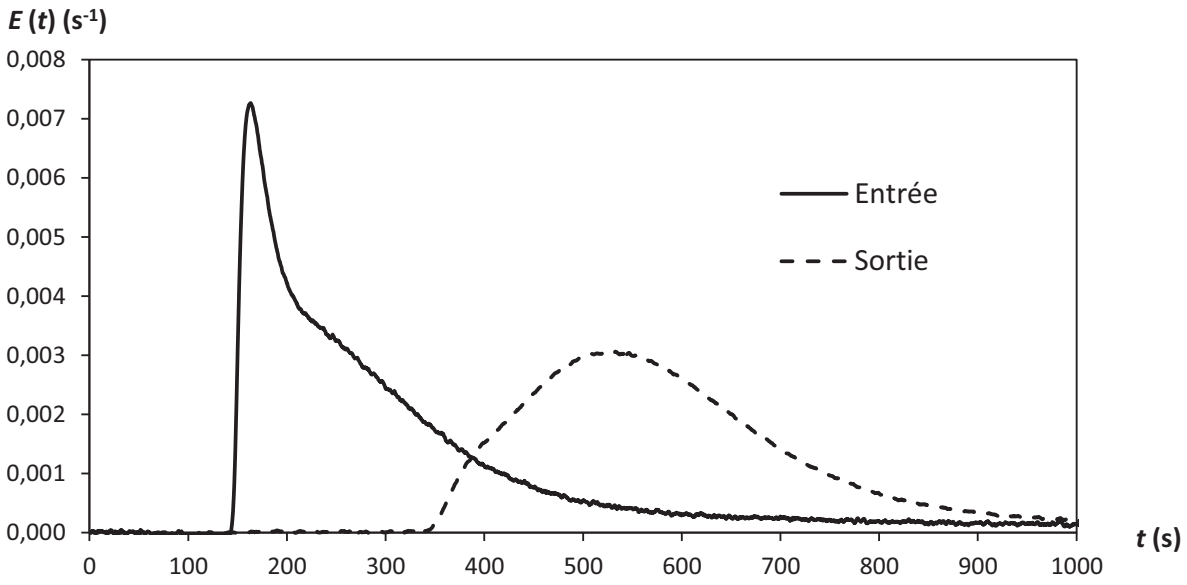


Figure 3-11: Exemple de double-pics (d_h = 2 mm, L = 1,70 m, Re = 20)

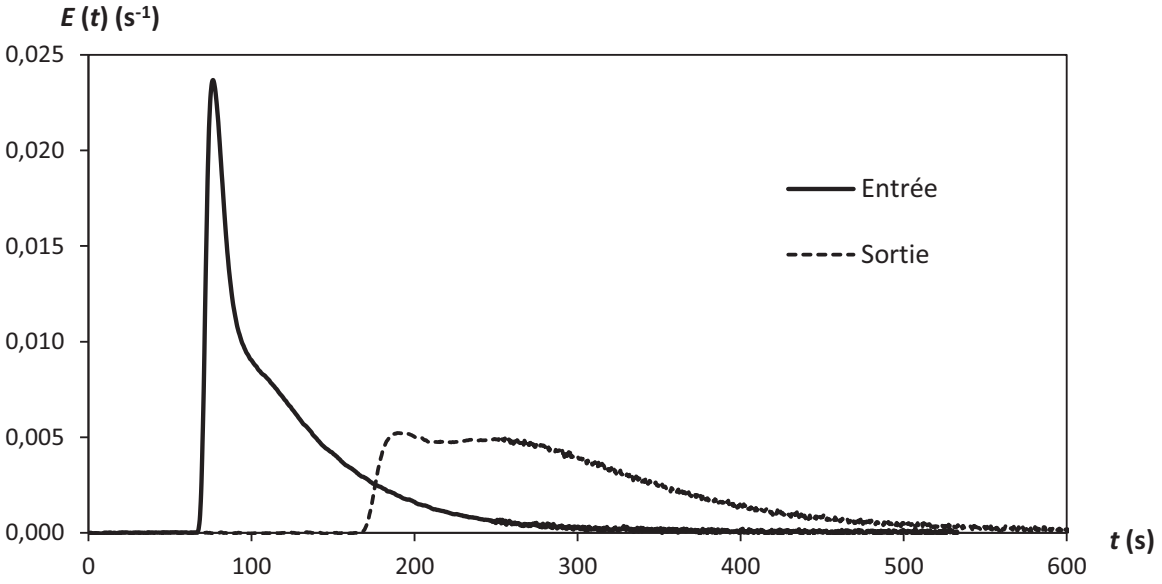


Figure 3-12: Exemple de double-pics (d_h = 2 mm, L = 1,70 m, Re = 40)

Afin de vérifier que ces doubles pics ne sont pas un artefact lié à la méthode expérimentale (notamment à la boucle d'injection qui peut perturber l'écoulement), nous avons simulé en 2D-axisymmétrique un tube droit de diamètre hydraulique de 2 mm. Désireux de nous rapprocher le plus possible des conditions expérimentales, nous avons également simulé la

boucle d'injection pour reproduire l'injection de type créneau ainsi que le tube reliant la boucle d'injection au premier point de mesure de la concentration (ce que nous considérons être l'entrée du réacteur pour la méthode d'identification en 1D). La géométrie simulée présente donc une longueur totale de L = 0,438 m, avec Re = 159. La Figure 3-13 montre qu'un double pic est également observé en simulation. Quoique légèrement différente de la courbe expérimentale, la courbe obtenue reproduit bien le double pic observé expérimentalement, ce qui confirme que l'apparition des doubles pics n'est pas liée à la méthode expérimentale. La différence observée entre les temps mesurés et calculés à partir desquels commencent les pics est liée au fait que l'injection expérimentale n'a pas lieu précisément au temps t = 0 contrairement à l'injection numérique.

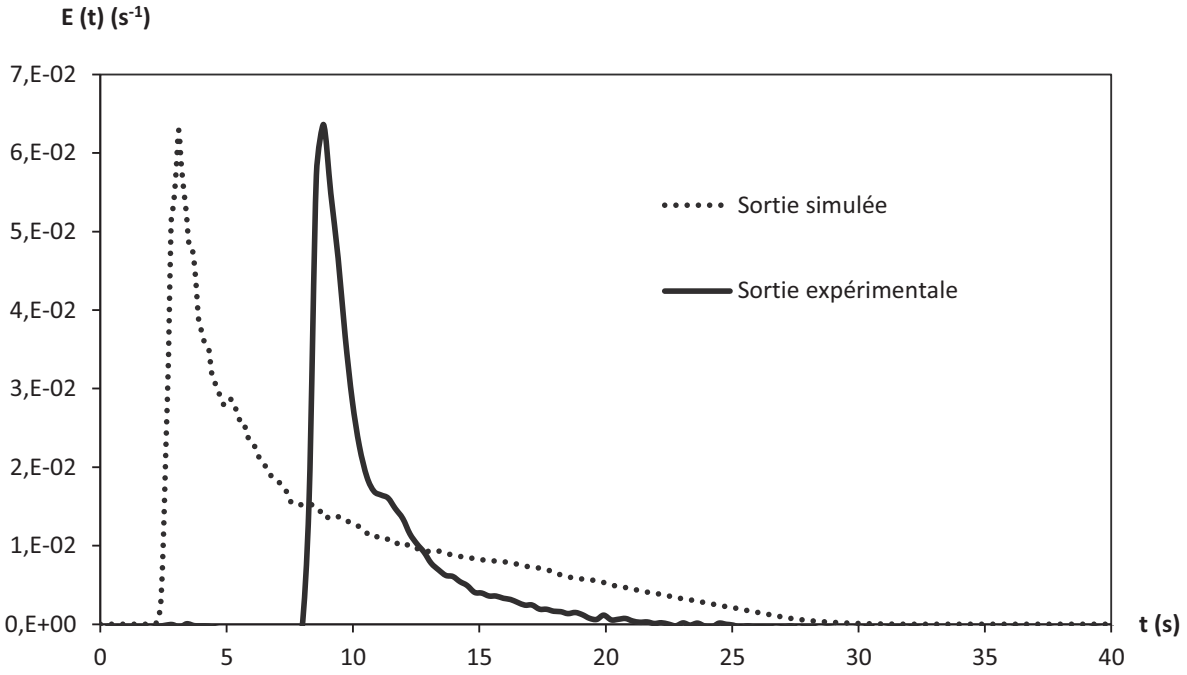


Figure 3-13: Comparaison des pics de sortie expérimentaux et numériques pour le réacteur L = 0,27 m en rajoutant la longueur de la boucle d'injection dans la géométrie simulée (d_h = 2 mm, Re = 159)

Afin de comparer les résultats expérimentaux avec ceux prédits par la méthode numérique décrite dans la partie 2, nous avons simulé le réacteur de 2 mm de diamètre dans des conditions de débit incluant les débits étudiés expérimentalement. Le Tableau 3-4décrit les gammes de nombres de Reynolds simulés pour chaque longueur de réacteur ainsi que la taille des mailles δ utilisée et l'erreur estimée sur le coefficient de dispersion axiale numérique. Cette erreur est liée à la méthode numérique de résolution de l'équation de transport et à la finesse du maillage sur le domaine de calcul. L'estimation de cette erreur en fonction des conditions opératoires est décrite en section 3.4.2.

Tableau 3-4: Tailles de maille et erreur relative estimée pour chaque condition opératoire simulée dans le réacteur de diamètre d_h = 2 mm.

***L* (m)**	***Re***	***δ* (µm)**	**Erreur estimée (%)**	**Nombre de cellules**
1,70	0,27	25	< 5	2 713 000
	0,53	25		2 713 000
	1,06	25		2 713 000
	1,33	25		2 713 000
	10,61	25		17 000 000
0,27	0,2	25	< 5	424 000
	0,27	25		424 000
	0,53	25		424 000
	1,06	25		424 000
	1,33	25		424 000
	2	25		424 000
	20	10	< 10	1 060 000
	200	10		1 060 000
	371	10		1 060 000
	424	7,5	< 7	1 413 333

La Figure 3-14 compare les résultats de D_{ax} obtenus par simulation à ceux obtenus expérimentalement. On note en général un bon accord entre simulation et expérience. Les deux méthodes montrent une augmentation du coefficient de dispersion axiale avec le nombre de Reynolds. On peut distinguer deux tendances différentes suivant la valeur du nombre de Reynolds :

- *Re* < 3 : on remarque une correspondance parfaite entre les valeurs expérimentales et numériques. De plus, ces valeurs correspondent aux valeurs prédites par le modèle de Taylor-Aris.
- *Re* > 3 : les points expérimentaux et de simulation ne concordent plus tout à fait, et s'éloignent des valeurs prédites par Taylor-Aris. Malgré une détermination possible de D_{ax} numériquement, les valeurs obtenues sont soit plus élevées que les valeurs identifiées expérimentalement, soit non représentatives des données expérimentales car elles ne traduisent pas le phénomène de double-pics observé.

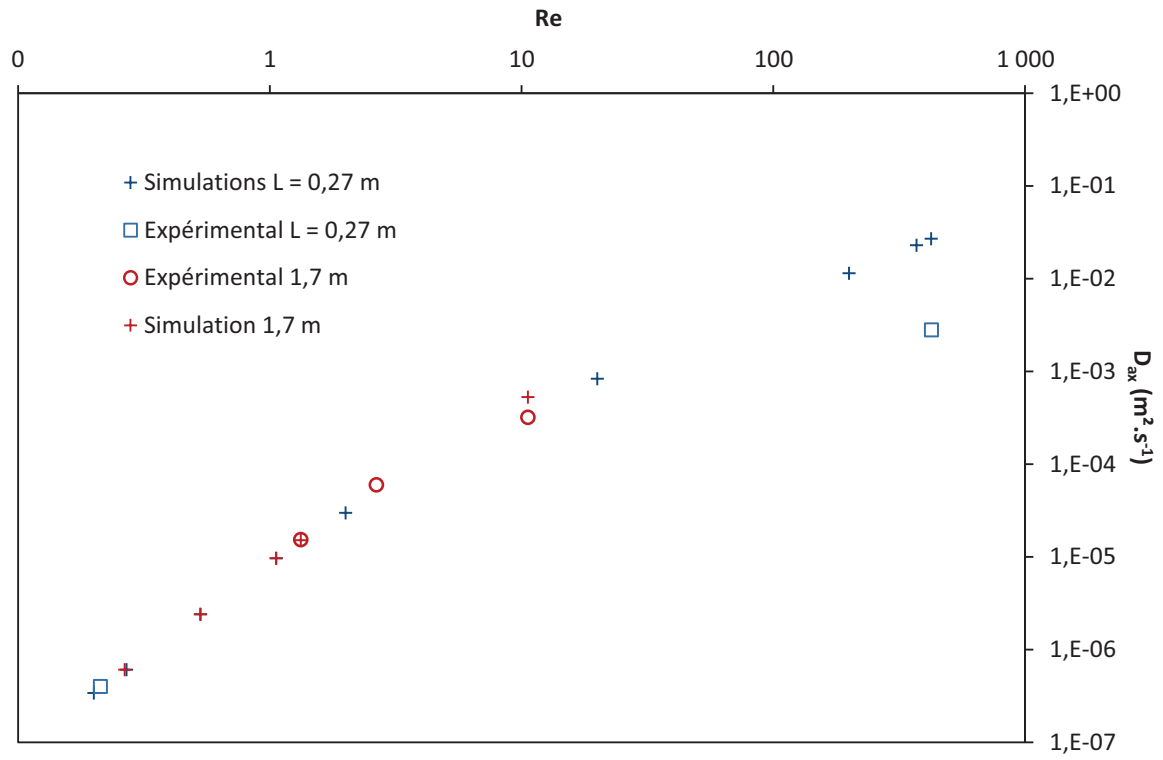


Figure 3-14:Résultats d'identifications expérimentales et de simulations dans les réacteurs de diamètre d_h = 2 mm en fonction du nombre de Reynolds

3.3). Interprétation des phénomènes

Afin de proposer une interprétation de ces résultats, nous avons tracé les coefficients de dispersion axiale en fonction du rapport des temps caractéristiques de diffusion radiale t_d (tel que défini par Taylor-Aris) et de convection t_c (temps de séjour dans le réacteur). Les résultats sont présentés sur la Figure 3-15.

Avec :

$$t_d = 0{,}03\frac{d^2}{D_m} \tag{73}$$

$$t_c = \frac{L}{u_0} \tag{74}$$

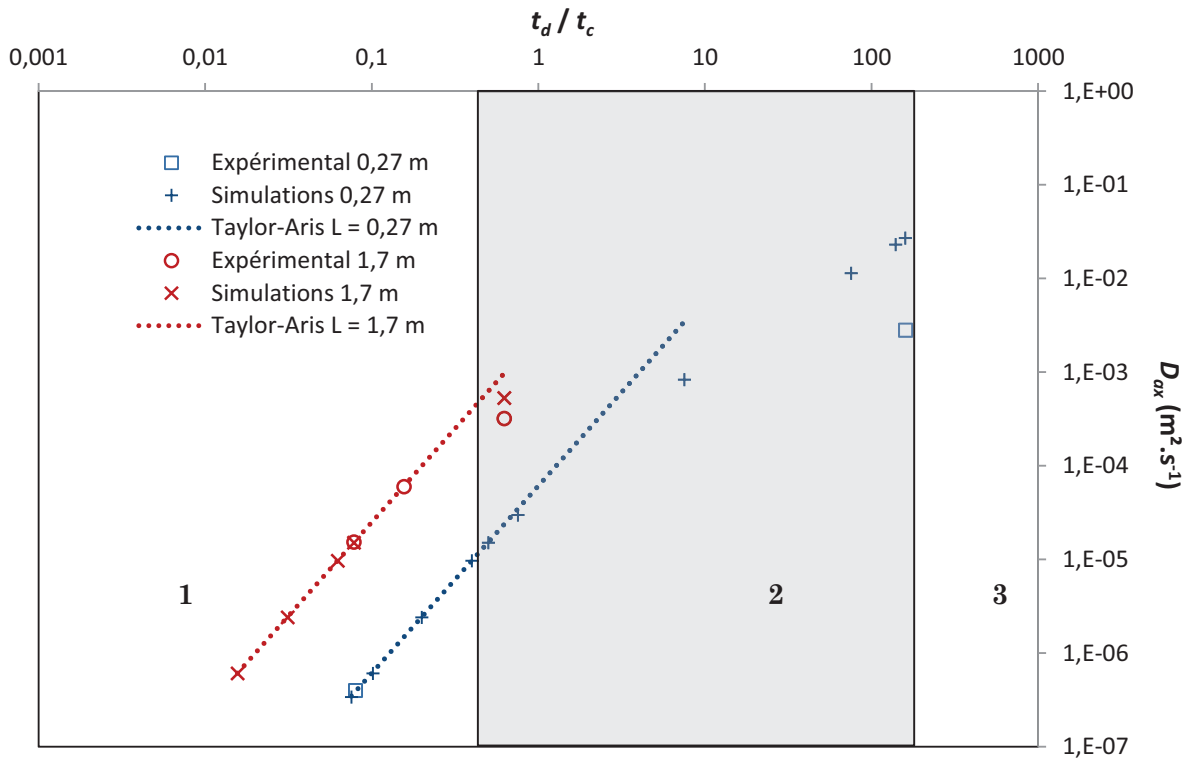


Figure 3-15: Résultats d'identifications expérimentales et de simulations dans les réacteurs de diamètre d_h = 2 mm en fonction du rapport du temps caractéristique de diffusion moléculaire radiale et du temps de convection

Il est possible d'identifier trois zones distinctes sur ce graphique :

- Zone 1 : $t_d < 0{,}3\ t_c$

Le temps caractéristique de diffusion t_d est plus faible que le temps de séjour dans le réacteur t_c. La diffusion radiale est donc rapide et permet l'homogénéisation de la concentration en traceur sur une section du réacteur. Cette zone correspond à la zone de validité du modèle de Taylor-Aris. L'équation de Taylor (Eq. (35)) est valable lorsque le temps caractéristique de diffusion radiale est suffisamment faible devant le temps laissé à la convection dans un tube droit cylindrique en régime laminaire. En d'autres termes, il faut que le temps de séjour dans l'appareil soit assez long pour qu'une molécule ait le temps d'être transportée du centre de la conduite à sa paroi simplement par diffusion. Nous appellerons par la suite cette zone : zone en régime de mélange radial, ici assuré par la diffusion moléculaire.

- Zone 2 : $0{,}3\ t_c < t_d < 100\ t_c$

Le temps caractéristique de diffusion est plus élevé que le temps de séjour dans le réacteur mais la diffusion radiale a toujours une importance non négligeable. Des doubles pics

peuvent apparaitre. Il n'est plus possible d'identifier expérimentalement un D_{ax} et même si la méthode numérique permet une identification, la valeur ne peut être utilisée pour représenter correctement l'écoulement dans le réacteur. Nous appellerons par la suite cette zone : zone en régime de transport transitoire

- Zone 3 : $t_d > 100\ t_c$

Le temps de séjour dans le réacteur est trop faible pour laisser le temps à la diffusion moléculaire d'avoir le moindre effet significatif sur les profils de concentration. La diffusion moléculaire devient négligeable. Il n'y a plus de doubles-pics et la méthode expérimentale permet d'identifier un D_{ax} tout comme la méthode numérique. Seulement, la valeur identifiée expérimentalement est plus faible que la valeur obtenue numériquement. Nous appellerons par la suite cette zone : zone en régime de convection axiale.

Bosworth (1948) a établi des corrélations permettant de savoir dans quelles conditions hydrodynamiques il est possible de négliger le phénomène de diffusion. Ainsi, d'après l'auteur il est possible de négliger la diffusion longitudinale lorsque :

$$\frac{L}{d_h} > \frac{64\,800}{Re.Sc} \tag{75}$$

où Sc est le nombre de Schmidt défini comme suit :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \tag{76}$$

De même, la diffusion radiale devient négligeable devant le phénomène de convection lorsque :

$$\frac{L}{d_h} < \frac{1}{648} Re.Sc \tag{77}$$

D'après Du Plessis et Collins (1992), on peut enfin considérer qu'un écoulement laminaire est établi dans une conduite droite lorsque :

$$\frac{L}{d_h} > 0{,}0432\ Re \tag{78}$$

La Figure 3-16 donne une cartographie de ces effets pour Sc = 1667 (D_m = 6.e^{-10} m².s^{-1}, μ = 0,001 Pa.s et ρ = 1000 kg.m^{-3}). La zone située à l'intérieur des pointillés est une zone où d'après les corrélations ci-dessus, tous les effets évoqués précédemment sont négligeables par rapport à la convection. Cette zone peut être qualifiée de « convective ». Le cas d'étude considéré dans ce travail avec le réacteur de 2 mm de diamètre est représenté par la droite horizontale (L/d_h = 132). Les trois zones identifiées précédemment ont été placées sur ce

graphique. On constate une bonne correspondance avec les théories de Bosworth (1948) et Wörner (2010).

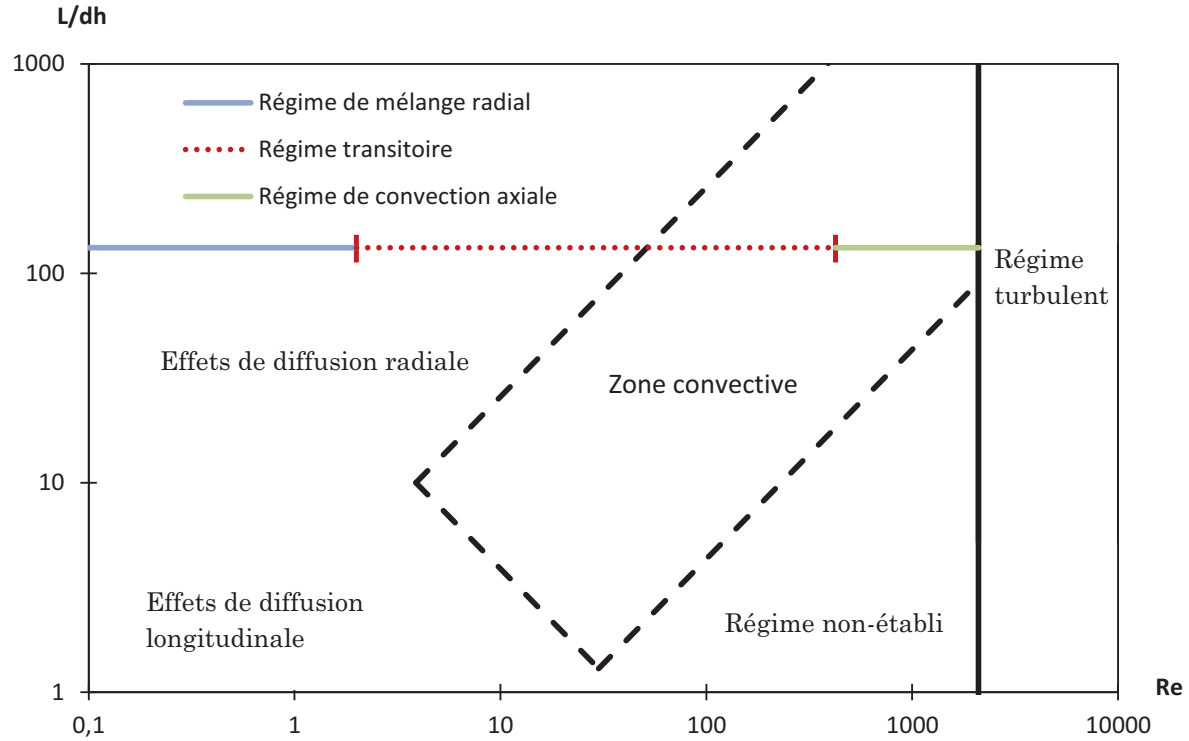


Figure 3-16: Cartographie des zones des différents effets sur le transport d'une espèce selon Bosworth (1948) et Wörner (2010)

De plus, on constate que la zone des double-pics est bien située à cheval entre la zone où les effets de la diffusion radiale prédominent et la zone dite convective. En augmentant la vitesse du fluide et donc le rapport des temps caractéristiques, nous avons constaté une évolution de la forme des double pics générés comme le montre la Figure 3-17, traduisant bien ce phénomène de transition dans la prépondérance des mécanismes de transport.

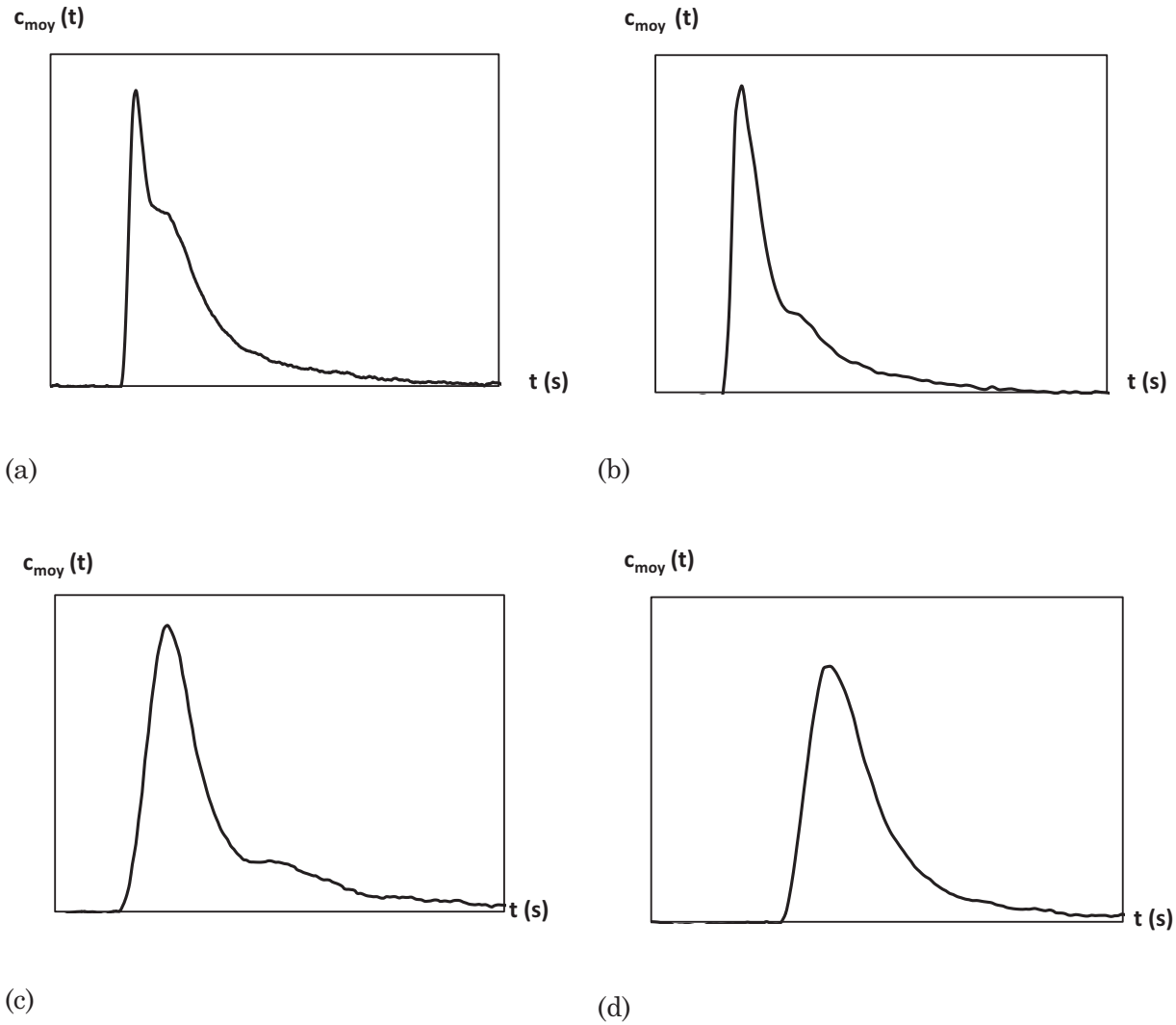


Figure 3-17: Forme du pic de sortie (d_h = 2 mm, L = 0,27 m) pour (a) t_d / t_c = 20 et Re = 53, (b) t_d / t_c = 59 et Re = 159, (c) t_d / t_c = 79 et Re = 212, et (d) t_d / t_c = 98 et Re = 265

La condition de Taylor décrit de façon globale un phénomène local en employant des temps caractéristiques qui font eux-mêmes appel à des grandeurs moyennes. Ainsi, le temps caractéristique de convection est calculé à l'aide de la vitesse moyennée sur une section. Or, dans le cas d'un écoulement laminaire, le profil de vitesse dans un tube de section circulaire est de forme parabolique. La condition de Taylor-Aris peut être respectée globalement sur la section du réacteur (en déterminant une vitesse moyenne) sans que pour autant toutes les zones d'écoulement la respectent. Des effets diffusifs peuvent être prépondérants dans les zones proches des parois (où les vitesses sont les plus faibles) alors qu'ils ne le sont pas au centre (où la vitesse est la plus élevée). On appellera par la suite les zones où la condition est respectée « zones diffusives » et les zones où la condition ne l'est plus « zones convectives ». La Figure 3-18 illustre cet effet. Ainsi, plus on augmente le nombre de

Reynolds de l'écoulement et donc la vitesse du fluide, plus on accorde de l'importance à la convection par rapport à la diffusion.

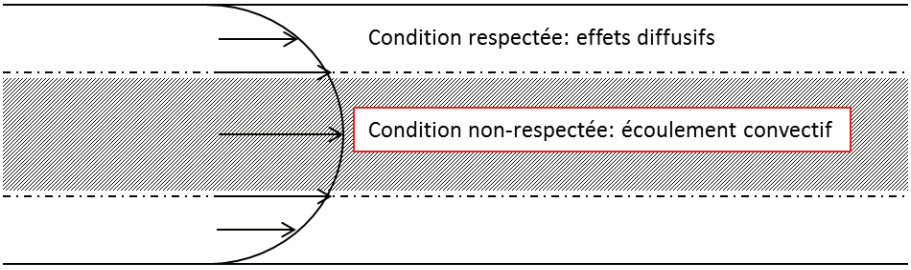


Figure 3-18: Illustration des zones locales de régime « convectif » et « diffusif ».

En effet, plus on augmente le nombre de Reynolds et donc le rapport des temps caractéristiques, plus la zone convective gagne en importance. Ainsi le premier pic observé sur les Figure 3-17 (a), (b) et (c) correspond aux molécules majoritairement soumises à la convection. Les seconds pics correspondent aux molécules subissant les effets de la diffusion radiale. Sur la Figure 3-17 (d), ce second pic correspond à la trainée. Lorsque le rapport t_d / t_c est assez élevé l'écoulement peut être considéré comme purement convectif. Il est intéressant de noter que d'un point de vue strict, il y aura toujours des molécules proches des parois qui auront des vitesses assez faibles pour respecter la condition de Taylor-Aris. Ces molécules « trainent » dans le réacteur. Celles-ci génèrent la trainée observée sur les courbes DTS. Si l'écoulement est plutôt convectif, ces molécules ne représentent qu'une très faible partie du flux total et peuvent donc être négligées dans le bilan matière.

Pour résumer, lorsque les effets diffusifs sont prépondérants, le phénomène de diffusion suffit à lisser les effets de dispersion provoqués par la non uniformité du profil de vitesse. La dispersion globale générée est donc plus faible. En revanche, lorsqu'une zone assez importante dans la conduite n'est plus soumise aux effets diffusifs, les molécules de traceur situées au centre de la conduite auront un temps de séjour notablement plus court que les molécules situées aux parois. Cela explique l'augmentation du coefficient de dispersion axiale avec la vitesse observée expérimentalement et numériquement.

Pour expliquer les écarts observés entre les résultats expérimentaux et numériques, la fiabilité des méthodes sur les différentes zones identifiées sur la Figure 3-15 est discutée dans la partie suivante.

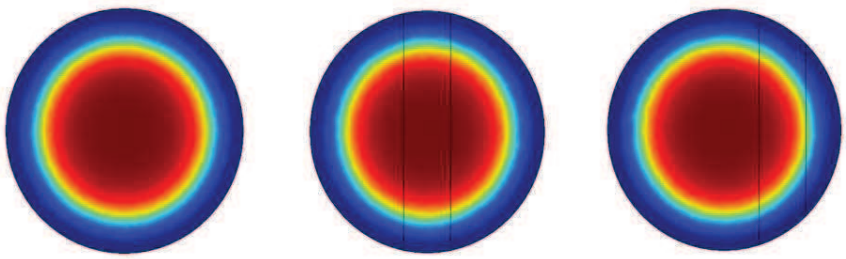
3.4). Discussions sur les limites des méthodes

En fonction des régimes de transport, les méthodes expérimentales et numériques peuvent s'avérer plus ou moins fiables pour l'estimation du coefficient de dispersion axiale. L'objet de la partie suivante est de discriminer l'une ou l'autre des méthodes pour le calcul de D_{ax} en fonction des phénomènes prépondérants dans chaque zone identifiée.

3.4.1). Limites de la méthode expérimentale

La fiabilité de la méthode expérimentale est fortement liée au mode de détection de la concentration en traceur. Notre détecteur est une fibre optique de 400 µm de diamètre. Ceci implique qu'une partie seulement de la concentration dans le tube de 2 mm de diamètre est mesurée.

Pour illustrer l'impact de la mesure optique sur l'identification expérimentale de D_{ax}, nous avons eu recours à la simulation d'une expérience de DTS dans un tube droit de 2 mm de diamètre et de longueur 1 cm. Le signal d'entrée est une impulsion Dirac (à t = 0). Les conditions opératoires sont les suivantes : u_0 = 0,01 m.s^{-1}, Re = 20. Les Figure 3-19 (a), (b) et (c) donnent une représentation de la zone de détection sur la section de passage. L'échelle de couleur montre l'hétérogénéité du champ de concentration en traceur sur une section.



a b c

Figure 3-19: Champ de concentration simulé dans le tube de 2 mm de diamètre à la section de sortie (u_0 = 0,01 m.s^{-1}, Re = 20, t = 0,5 s). Représentation d'une zone de détection (a) sur la section entière, (b) sur une zone de 400 µm centrée, et (c) sur une zone de 400 µm décalée

La Figure 3-20 illustre les courbes de DTS obtenues en sortie de réacteur en fonction de la zone de détection. On note un écart important entre ces courbes, notamment quand la zone de détection est excentrée.

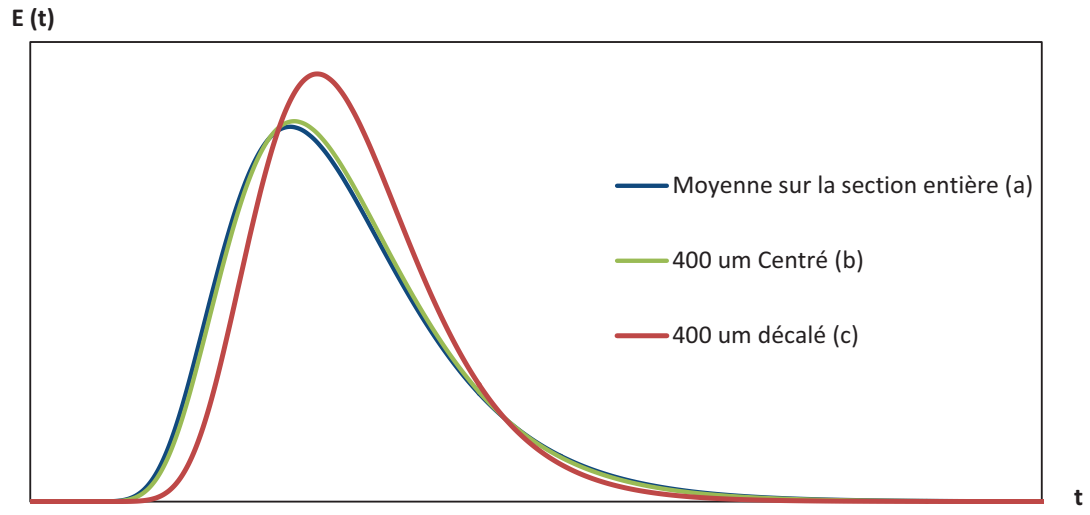


Figure 3-20: Courbe DTS en fonction de la position de la zone de détection : (a) sur la section entière du canal, (b) sur une zone de 400 µm située au centre de la conduite et (c) sur une zone de 400 µm décalée du centre de la conduite

L'identification conduit aux valeurs des coefficients de dispersion axiale présentées dans le Tableau 3-5. On remarque que la valeur est plus élevée dans le cas d'une identification sur la section totale de la canalisation que sur une zone limitée. De plus, le fait de décaler la zone de détection du traceur entraine une forte diminution de la valeur de D_{ax}. Ainsi, si la fibre optique est décalée par rapport au centre de la conduite, il est vraisemblable qu'on sous-évalue de façon conséquente la valeur réelle du coefficient de dispersion axiale, notamment car la zone de forte vitesse peut ne pas être prise en compte. Il est donc très important de placer très précisément la sonde sur la section du réacteur à étudier. En effet, nous ne sommes pas à l'abri d'un écart significatif lors de nos injections expérimentales, du fait des dimensions extrêmement faibles de l'installation.

Tableau 3-5: Valeur du coefficient de dispersion axiale en fonction de la position de la zone de détection (Figure 3-18)

Position de la fibre	Totalité de la section (a)	400 µm Centré (b)	400 µm Excentré (c)
D_{ax} **(m².s⁻¹)**	1,60 e^{-4}	1,51 e^{-4}	1,04 e^{-4}

Ce problème ne se pose pas dans le cas d'un régime diffusif car le phénomène de diffusion radiale permet une homogénéisation de la concentration en traceur sur une section du réacteur et la position de la sonde prend alors beaucoup moins d'importance par rapport à l'indentification de la valeur du coefficient de dispersion axiale. Il paraît ainsi probable de mettre en doute les valeurs obtenues expérimentalement quand $t_d > 0{,}3\ t_c$ (zones 2 et 3 identifiées sur la Figure 3-15). En effet, lorsque le rapport des temps caractéristiques est supérieur à 0,3, le phénomène de diffusion n'est plus assez important pour assurer la

parfaite homogénéisation du traceur sur la section du réacteur. Les valeurs expérimentales de D_{ax} peuvent être sous-estimées sur ces zones du fait d'une mauvaise position de la fibre optique. Cela pourrait être à l'origine de l'écart entre les valeurs identifiées expérimentalement et numériquement (Figure 3-15).

3.4.2). Limites de la méthode numérique

La méthode numérique peut présenter deux limitations d'ordre différent :

- quand le modèle piston-dispersion n'est pas adapté à l'écoulement. Cela correspond à la zone 2 (Figure 3-15) traduisant un régime de transport transitoire où le tube présente deux zones d'écoulement significatives dites « diffusives » et « convectives ».
- quand le maillage n'est pas adapté à la géométrie simulée et aux conditions opératoires considérées. Ce deuxième point nécessite de faire une étude de sensibilité au maillage des coefficients D_{ax} identifiés numériquement.

Des études de sensibilité au maillage ont été menées dans le réacteur de diamètre d_h = 2 mm pour les deux longueurs. Cette étude a consisté à progressivement diminuer la taille de maille afin de voir l'influence de la finesse du maillage sur la variation du coefficient de dispersion axiale identifié numériquement.

Le Tableau 3-6 regroupe les conditions simulées pour l'étude de sensibilité au maillage. Ces conditions incluent les vitesses minimales et maximales simulées dans cette étude pour les deux longueurs de réacteur. La Figure 3-21 présente les résultats de cette étude.

Tableau 3-6 : Conditions des simulations pour l'étude de sensibilité au maillage

***L* (m)**	***Re***	**δ (µm)**	**Nombre d'éléments sur le rayon**
1,70	0,2	10 – 200	5 – 100
	2	10 – 333	3 – 100
	10,6	25 – 200	5 – 40
0,27	0,2	10 – 200	5 – 100
	2	25 – 200	5 – 40
	424	7,5 – 50	20 – 133

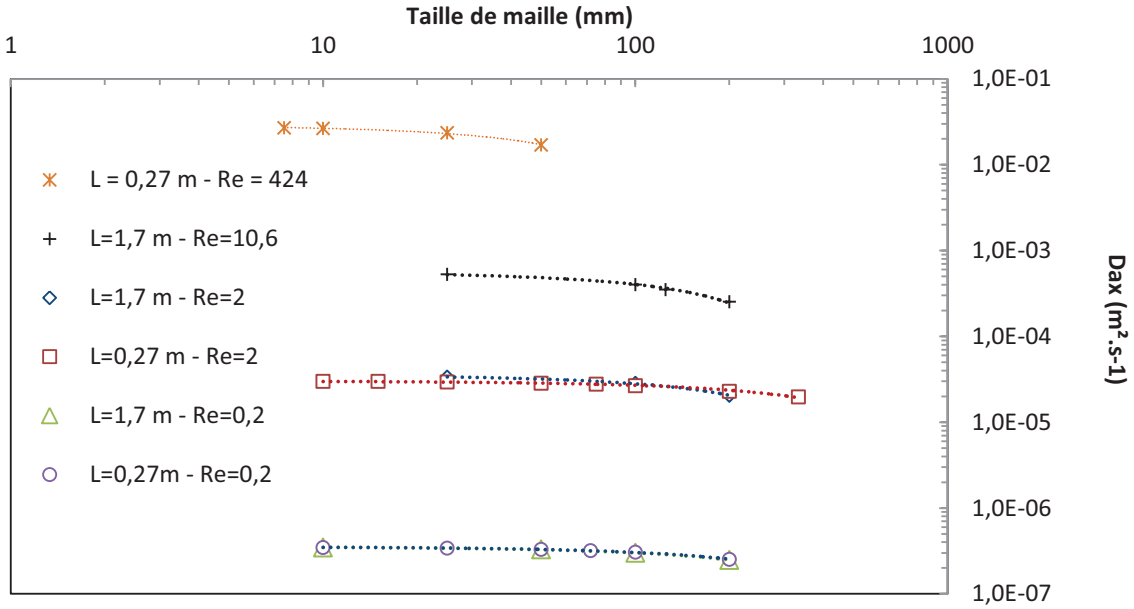


Figure 3-21: Résultats de l'étude de sensibilité au maillage pour différents nombres de Reynolds et différentes longueurs de réacteurs

On remarque que la valeur du coefficient de dispersion axiale identifié est une fonction pratiquement linéaire de la taille de maille. Ainsi, on peut écrire pour une condition hydrodynamique fixée (D_m, Re) et une géométrie donnée (d_h, L) :

$$D_{ax,simu} = a.\delta + D_{ax,\delta\to 0} \tag{79}$$

En partant de l'hypothèse raisonnable que plus on diminue la taille de maille, plus on améliore la précision de la solution, on est capable en utilisant les courbes de tendances détaillées sur la Figure 3-21 de donner la valeur finale $D_{ax,\delta\to 0}$ obtenue dans le cas idéal où $\delta \to 0$. Ces valeurs sont présentées pour chaque condition simulée dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Résultats d'identification du coefficient de dispersion axiale lorsque $\delta \to 0$. Comparaison avec les valeurs prédites par Taylor et Aris (Eq. 35 et 36).

***L* (m)**	***Re***	***t_d / t_c***	**$D_{ax,\delta\to 0}$ ($m^2.s^{-1}$)**	**$D_{ax,Taylor\text{-}Aris}$ ($m^2.s^{-1}$)**	**Ecart relatif (%)**
0,27	0,2	0,075	3,54 e^{-7}	3,47 e^{-7}	1,9
	2	0,75	3,02 e^{-5}	3,47 e^{-5}	13,0
	424	157	2,9 e^{-2}	3,47 e^{-5}	5 000
1,70	0,2	0,0125	3,53 e^{-7}	3,47 e^{-7}	1,7
	2	0,125	3,53 e^{-5}	3,47 e^{-5}	1,7
	10,6	0,663	5,63 e^{-4}	9,75 e^{-4}	42,2

$D_{ax,\delta\to 0}\delta \to 0$La valeur identifiée est égale à la valeur prédite par le modèle de Taylor-Aris (Eq. (35) et (36)) pour les conditions où t_d / t_c < 0,3 (moins de 2 % d'écart relatif). L'augmentation de l'écart pour des rapports t_d / t_c plus importants est dû au fait que l'on commence à quitter le domaine de validité du modèle de Taylor-Aris. En effet, le phénomène de diffusion moléculaire n'est plus suffisant pour assurer une homogénéisation du traceur sur une section de réacteur par rapport au temps de séjour considéré.

La Figure 3-22 présente l'erreur relative calculée entre la valeur $D_{ax,\delta\to 0}$ et la valeur identifiée à une taille de maille donnée pour chacun des réacteurs et pour toutes les conditions étudiées. A taille de maille donnée, on constate que l'erreur augmente avec le nombre de Reynolds. Cela se justifie par l'augmentation du phénomène de diffusion numérique avec la vitesse. Au final, nous avons choisi une taille de maille :

- de 25 µm pour les faibles nombres de Reynolds (Re < 11) afin d'avoir une erreur maximale sur l'identification du coefficient de dispersion axiale de 5%.
- de 10 µm au-delà (11 < Re < 424). L'erreur maximale est alors de 10 %.

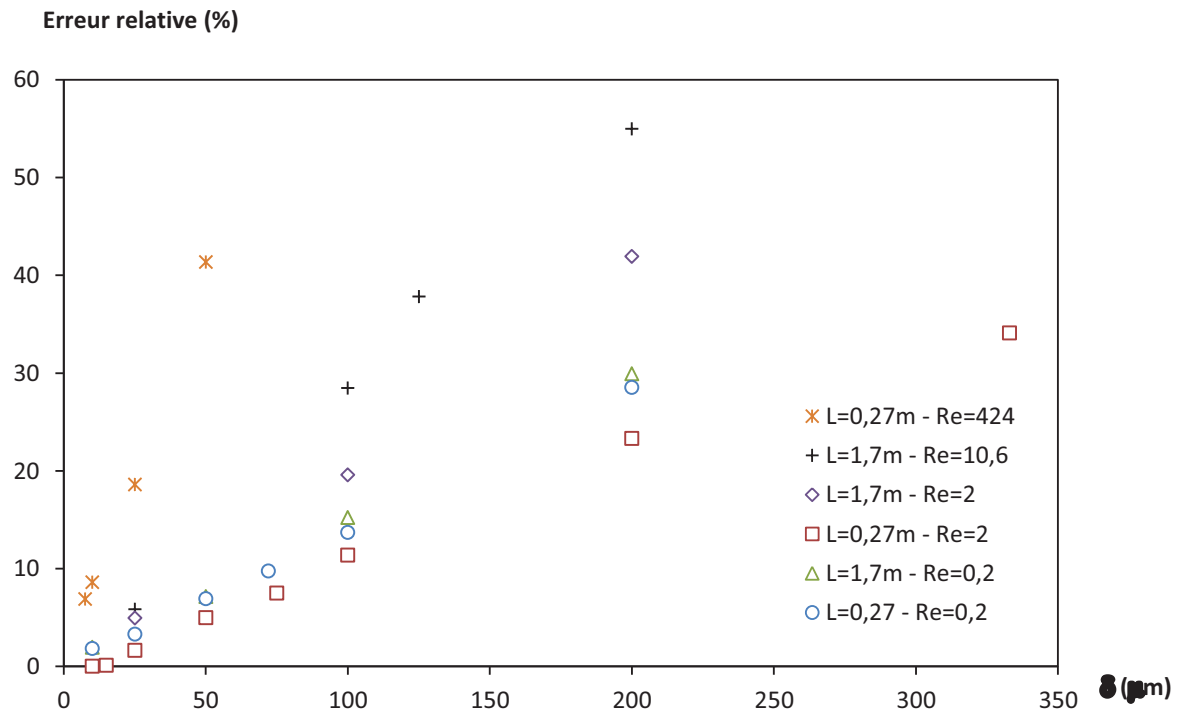


Figure 3-22: Erreur relative calculée entre $D_{ax,\delta\to 0}$ et $D_{ax,simu}$ en fonction de la taille de maille pour les conditions simulées

La méthode expérimentale ne permettant pas de valider la méthode numérique pour des nombres de Reynolds élevés, on peut se référer à un modèle purement convectif pour vérifier la pertinence des résultats numériques. En reprenant les corrélations de Bosworth (1948) et

Wörner (2010) il est possible de déterminer une zone dans laquelle le régime laminaire sera parfaitement établi et où les effets liés au phénomène de diffusion seront négligeables devant le phénomène de convection. D'après ces auteurs, les effets dus à la diffusion moléculaire peuvent être négligés dès Re = 50 soit t_d / t_c = 19 dans le cas du réacteur de diamètre d_h = 2 mm et de longueur L = 0,27 m. Or la présence de double pics dans la zone supposée convective délimitée par les corrélations (75) (77) et (78) prouve que la diffusion est encore significative. Au-delà de la zone des double pics, il redevient possible d'utiliser un modèle 1D pour identifier un coefficient de dispersion axiale. On peut raisonnablement supposer que les effets diffusifs sont alors négligeables et que la dispersion axiale est uniquement liée à la non-uniformité du profil de vitesse. L'expression du coefficient de dispersion axiale devient dans ce cas :

$$D_{ax} = D_s \tag{80}$$

Il est alors possible d'appliquer la méthode décrite en section 2.1 à un écoulement purement convectif.

Dans le cas d'un écoulement convectif sans diffusion moléculaire, l'équation de transport d'une espèce dans un fluide dans un tube cylindrique devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (c.u_x)}{\partial x} = 0 \tag{81}$$

Dans le cas d'une injection d'un traceur en entrée du réacteur sous la forme d'une rampe de concentration suivant l'équation (66) il existe une solution analytique simple pour obtenir le champ de concentration dans le réacteur :

$$c(t,x,r) = 0{,}1(t - \tau_{x,r}) \text{ lorsque } t \geq \tau_r \tag{82}$$

Et :

$$c(t,x,r) = 0 \text{ lorsque } t < \tau_{x,r} \tag{83}$$

Où τ_r représente le temps nécessaire aux molécules de traceur de la ligne de courant correspondant à la coordonnée r (sur le rayon du réacteur), circulant à la vitesse $u_x(r)$, pour atteindre la position longitudinale x. Il est défini par l'équation suivante :

$$\tau_{x,r} = \frac{x}{u_x(r)} \tag{84}$$

En considérant un écoulement laminaire dans un tube de section circulaire on sait que la vitesse en fonction de la vitesse moyenne u_0 et le rayon R s'exprime comme suit :

$$u_x(r) = 2u_0(1 - \frac{r^2}{R^2}) \tag{85}$$

D'où :

$$\tau_r = \frac{x}{2u_0(1 - \frac{r^2}{R^2})} \tag{86}$$

Il est donc possible de reconstituer le champ de concentration pour estimer le coefficient de dispersion spatiale.

Il faut toutefois noter qu'un profil laminaire parabolique implique que plus on se rapproche des parois, plus la vitesse des molécules est faible (en tendant vers $r = R$ la vitesse tend vers 0 et le temps de séjour des molécules tend vers l'infini). Numériquement, certaines molécules ne sortent donc jamais du réacteur, ce qui n'a pas de réalité physique. Ce problème ne se présente pas avec l'équation de convection-diffusion. En effet, si faible que soit le phénomène de diffusion, celui-ci permet qu'à un temps t fini, toutes les molécules soient sorties du réacteur. Ainsi dans le cas d'advection sans phénomène de diffusion, en attendant un temps assez grand, on prend en compte plus de molécules à la sortie du réacteur. Cette quantité de traceur « piégée » dans le réacteur qui augmente au cours du temps implique une évolution permanente du coefficient de dispersion axiale. C'est pourquoi il est nécessaire de définir un critère permettant de donner une valeur finie du coefficient de dispersion axiale.

Le rapport de la quantité de traceur injectée à l'entrée pendant un temps t sur la quantité sortie à ce même temps permet de rendre compte de la quantité de traceur piégée dans le réacteur en régime permanent. On estimera par la suite que le coefficient de dispersion axiale prend sa valeur finale pour un temps t_f lorsque que 99% des molécules injectées à un temps t donné sont sorties. La Figure 3-23 présente un exemple d'identification du coefficient D_s dans le réacteur de diamètre d_h = 2 mm et de longueur L = 0,27 m et à Re = 424. Dans ces conditions, (t_d / t_c) = 157.

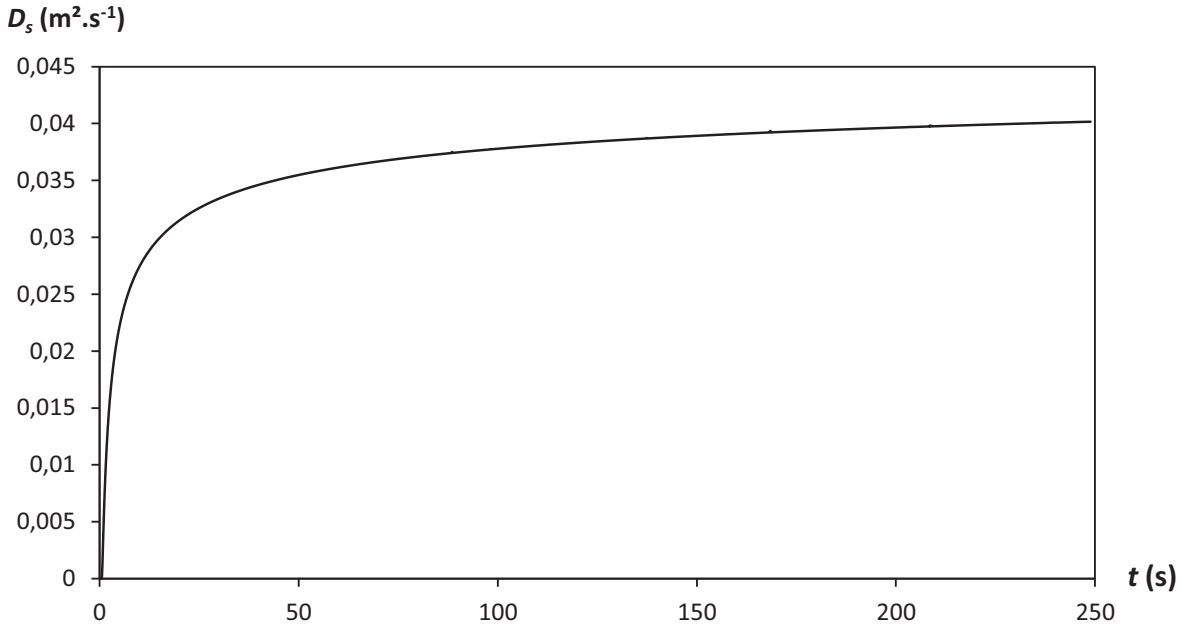


Figure 3-23 : Exemple d'identification de D_s avec un modèle purement convectif (d_h = 2 mm, L = 0,27 m, Re = 424, t_d / t_c = 157)

La valeur de D_s à t_f est égale à 4,02.10^{-2} m².s^{-1}. La méthode numérique présentée dans la partie 2.1 donne D_{ax} = 2,70.10^{-2} m².s^{-1}, soit 49 % d'écart. Toutefois, la diffusion moléculaire ayant pour impact de limiter le phénomène de traînée (rétention des molécules en paroi) il est cohérent que la méthode numérique conduise à une valeur plus faible de la dispersion axiale qu' un modèle purement convectif.

Cette tendance est confirmée par l'application du modèle convectif pour des nombres de Reynolds plus faibles. Le Tableau 3-8et la Figure 3-24 comparent les résultats obtenus avec le modèle convectif (Eq. (81)) et le modèle de convection-diffusion (Eq. (60)) pour différents nombres de Reynolds. On constate bien que l'écart entre les deux modèles diminue quand le rapport des temps caractéristiques t_d / t_c augmente.

Tableau 3-8: Résultats identification en régime convectif et avec le modèle de convection-diffusion pour le réacteur de longueur L = 0,265 m et de diamètre d_h = 2 mm

t_d / t_c	Re	Ecoulement convectif		Convection-Diffusion	Ecart (%)
		t_f (s)	D_s (m².s^{-1})	D_{ax} (m².s^{-1})	
8	21	5 300	1,90e^{-3}	8,32e^{-4}	128
74	200	530	1,89e^{-2}	1,14e^{-2}	66
137	371	285	3,51e^{-2}	2,29e^{-2}	53
157	424	249	4,02e^{-2}	2,70e^{-2}	49

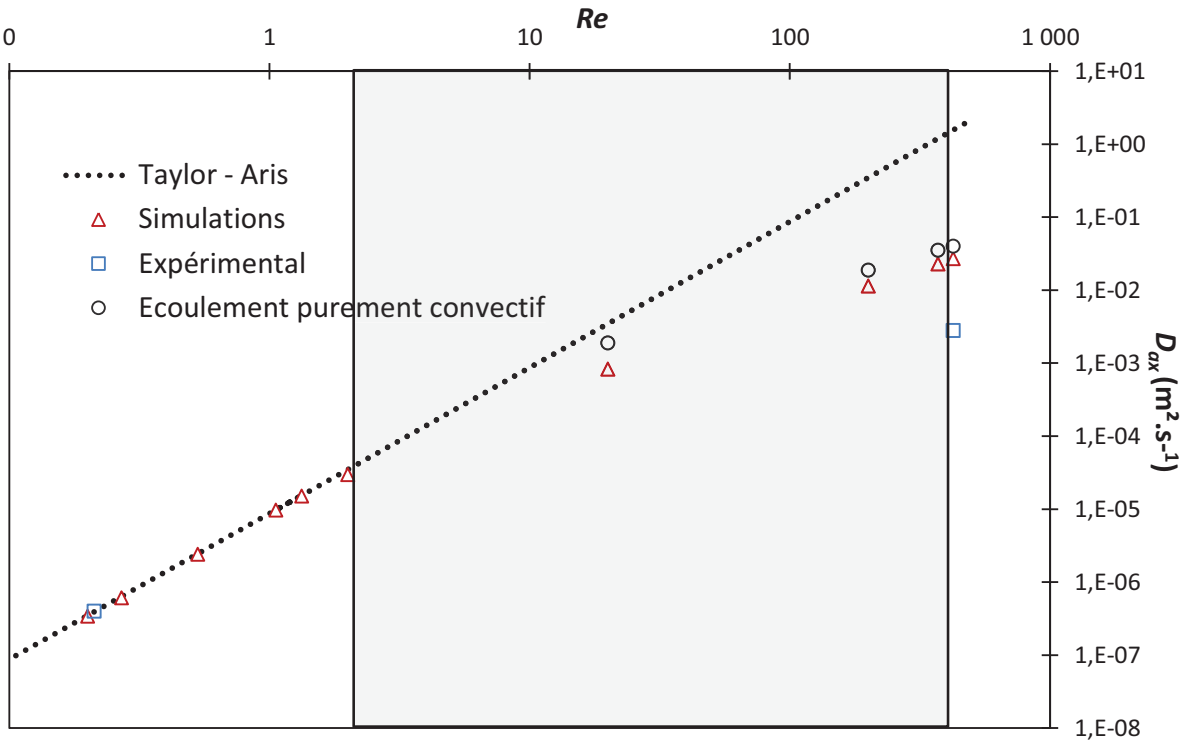


Figure 3-24 : Résultats des différentes méthodes d'identification du coefficient de dispersion axiale dans le réacteur de longueur L = 0,27 m de diamètre et d_h = 2 mm

4). Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter une nouvelle méthode numérique de détermination du coefficient de dispersion axiale. Cette alternative numérique présente un certain nombre d'avantages par rapport à la méthode expérimentale (temps, reproductibilité, mise en œuvre). De plus, la méthode expérimentale utilisée présente des problèmes de précision à rapports de temps caractéristiques élevés qui peuvent parfois conduire à une sous-évaluation du coefficient D_{ax}. Quant à elle, la méthode numérique développée peut prétendre à une bonne précision dans toute la gamme de validité du modèle de piston-dispersion.

L'application de cette méthode au cas du tube droit de section circulaire a permis d'identifier trois zones de comportements différents suivant les rapports de temps caractéristiques de diffusion et de convection. Le Tableau 3-9 résume les différentes méthodes disponibles pour la détermination du coefficient de dispersion axiale dans le cas du tube droit cylindrique en régime laminaire.

Tableau 3-9: Domaine d'applicabilité des différentes méthodes de détermination du coefficient de dispersion axiale

Méthode d'estimation de D_{ax} en tube droit pour un écoulement laminaire	**$t_d < 0{,}3\ t_c$**	**$0{,}3\ t_c < t_d < 100\ t_c$**	**$t_d > 100\ t_c$**
Modèle de Taylor-Aris	Oui	Pas adapté quand le modèle piston-dispersion n'est pas représentatif de l'écoulement	Non
Méthode expérimentale	Oui		Non
Méthode numérique	Oui		Oui

La gamme d'application de la méthode numérique par rapport à la méthode expérimentale utilisée dans cette étude est plus importante que les autres méthodes disponibles. Cependant, nous avons constaté une augmentation du phénomène de diffusion numérique pour les vitesses de fluide élevées. Ceci implique de diminuer la taille de maille pour obtenir une précision suffisante sur l'identification du coefficient de dispersion axiale. Les ressources de calculs peuvent ainsi devenir un facteur limitant.

Notons tout de même que d'autres techniques expérimentales peuvent être plus adaptées telles que le traçage de particules (Aubin et al., 2009) ou encore le suivi par fluorescence, mais sont nettement plus compliquées à mettre en œuvre (Mengeaud et al., 2002).

Nous verrons dans le chapitre suivant que dans le cas des réacteurs échangeurs millistructurés de type DeanHex, le mélange radial est provoqué sur la section du réacteur par l'intermédiaire des coudes, la vitesse du fluide accentuant ce phénomène. Ainsi, on ne parviendra pas à distinguer l'influence de la diffusion radiale du fait des mouvements convectifs radiaux qui la masquera. Le chapitre 4 a précisément pour objectif de montrer l'influence de différents paramètres géométriques sur l'intensité de ces structures de mélange, et sur la dispersion axiale qui en découle.

Chapitre 4 : Application de la méthode numérique et extrapolation

Nous avons vu dans le chapitre 1 la nécessité de caractériser les équipements pour proposer un réacteur adapté à un système chimique donné. Ceci constitue notamment un des objectifs du projet PROCIP pour alimenter la base de données « équipement » du logiciel d'aide à la décision. Plusieurs milli-réacteurs industriels ont été caractérisés et des données discrètes ou des corrélations sur leurs performances viendront alimenter cette base de données. Reste la question de l'extrapolation des différentes technologies, donnée d'importance stratégique pour l'industrialisation des équipements.

Ce chapitre a pour objectif d'exposer une méthodologie d'extrapolation, en se concentrant sur un appareil qui a fait l'objet d'un certain nombre d'études au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse : le réacteur-échangeur à plaques à motif de canal ondulé, appelé DeanHex..

La caractérisation expérimentale de ce motif a été menée à une échelle pilote en termes de pertes de charge et de DTS.

La méthode numérique, qui permet de s'affranchir des problèmes inhérents à la méthode expérimentale et qui présente l'avantage d'accéder rapidement à des données quantitatives sur une large gamme de conditions de fonctionnement, sera utilisée afin de caractériser l'écoulement dans des réacteurs de différentes tailles. Des simulations de temps de mélange sont également présentées afin de compléter l'étude hydrodynamique des différentes géométries. Enfin, des lois d'extrapolation seront proposées.

1). Principales caractéristiques du réacteur DeanHex

Il ne s'agit pas ici de proposer une bibliographie exhaustive des réacteurs DeanHex, mais simplement de rappeler les principales caractéristiques de ce type de réacteur et du type d'écoulement qu'il génère, éléments indispensables à la bonne compréhension de la suite de ce chapitre.

1.1). Caractéristiques géométriques

Le motif DeanHex a été développé par le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse en partenariat avec le CEA de Grenoble (LITEN) au sein d'un projet collaboratif ayant pour but de concevoir un milli-réacteur échangeur compact alliant performances thermiques et hydrauliques. Le canal procédé de section rectangulaire (ou carrée) est constitué d'un motif périodique en zigzag. Ce motif est représenté sur les Figure 4-1 et Figure 4-2. Le facteur de

forme $FF = \frac{a}{b}$ de la section du canal, le diamètre hydraulique d_h du réacteur ainsi que son rayon de courbure R_C sont autant de paramètres variables qui seront étudiés par la suite. Les réacteurs seront notés en fonction de la largeur (a) et de la profondeur (b) du canal (en mm). Ainsi un réacteur noté 1,2-6 a une section de largeur 1,2 mm et de profondeur 6 mm.

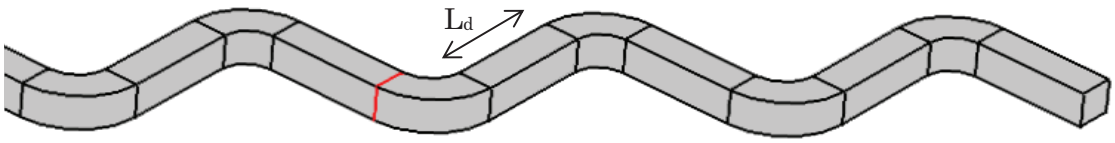


Figure 4-1 : Présentation d'un motif DeanHex 2-2 mm, R_c = 4 mm, L_d = 10 mm

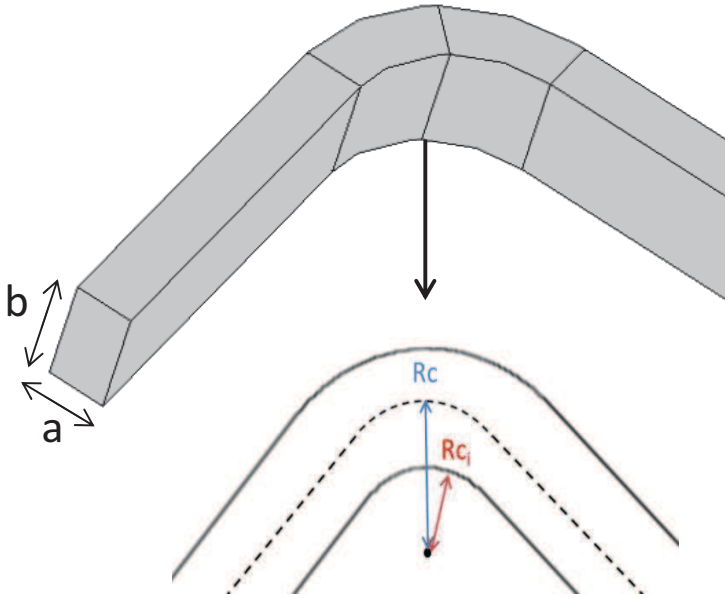


Figure 4-2 : Dimensions caractéristiques d'un motif DeanHex

1.2). Type d'écoulement généré

Cette géométrie en forme de canal ondulé permet, en régime laminaire, la création de structures de mélange appelées vortex. Un exemple de vortex généré dans ce type réacteur est fourni sur la Figure 4-3 à Re_S = 400 pour un canal carré 2 x 2 mm. Cette figure est issue de simulations CFD opérées par Anxionnaz-Minvielle et al. (2013).

Cette coupe a été réalisée en sortie d'un coude situé au milieu du réacteur. L'échelle de couleur traduit la valeur de la composante axiale du vecteur vitesse (du bleu pour les vitesses les plus faibles au rouge pour les vitesses les plus élevées) et les flèches représentent les vecteurs de vitesse radiale.

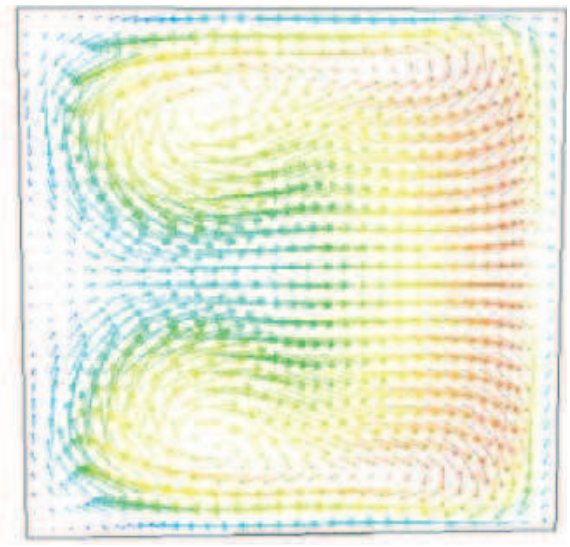


Figure 4-3: Exemple de vortex dans un réacteur DeanHex 2-2 mm à Re_S = 400. La paroi de droite (resp. gauche) correspond à la paroi externe (resp. interne) du coude.

Ces vortex sont potentiellement favorables à l'échange de chaleur puisqu'ils génèrent un renouvellement de l'interface aux parois du canal et favorisent donc l'échange thermique entre le fluide utilité et le fluide procédé. De plus, ce type de comportement est souvent compatible avec le caractère piston d'un réacteur puisque les recirculations créées permettent l'homogénéisation des concentrations sur une section droite du canal, gommant ainsi les inhomogénéités engendrées par le profil de vitesse laminaire. La contrepartie en termes de performances peut être liée aux pertes de charge générées par la structure ondulée de la conduite. Toutefois, des études internes précédentes ont montré que ce motif génère moins de pertes de charge qu'un certain nombre d'autres motifs à base de zigzags.

1.3). Influence des différents paramètres sur les performances hydrodynamiques et de mélange

Ces vortex n'apparaissent pas dans des tubes droits et sont donc intimement liés aux caractéristiques géométriques du canal ondulé qui favorisent les recirculations. Dean et Hurst (1927) ont été les premiers à mettre en évidence numériquement ce phénomène dans des conduites circulaires incurvées.

Le nombre adimensionnel généralement utilisé pour qualifier l'apparition de ces vortex est le nombre de Dean défini par l'équation (87).

$$De = Re_h \sqrt{\frac{d_h}{R_c}} \tag{87}$$

Où :

- Re_h est le nombre de Reynolds hydraulique,
- d_h le diamètre hydraulique (en m),
- R_c le rayon de courbure de la conduite considérée (en m).

Le diamètre hydraulique est donc un paramètre important régissant l'apparition des vortex, de même que le rayon de courbure et le régime d'écoulement.

Au-delà d'un certain nombre de Dean, on voit apparaitre des vortex de coin puis des vortex secondaires en fonction des caractéristiques géométriques du canal considéré. Ce propos est illustré par la Figure 4-4 issue des travaux de Fellouah et al.) 2010.

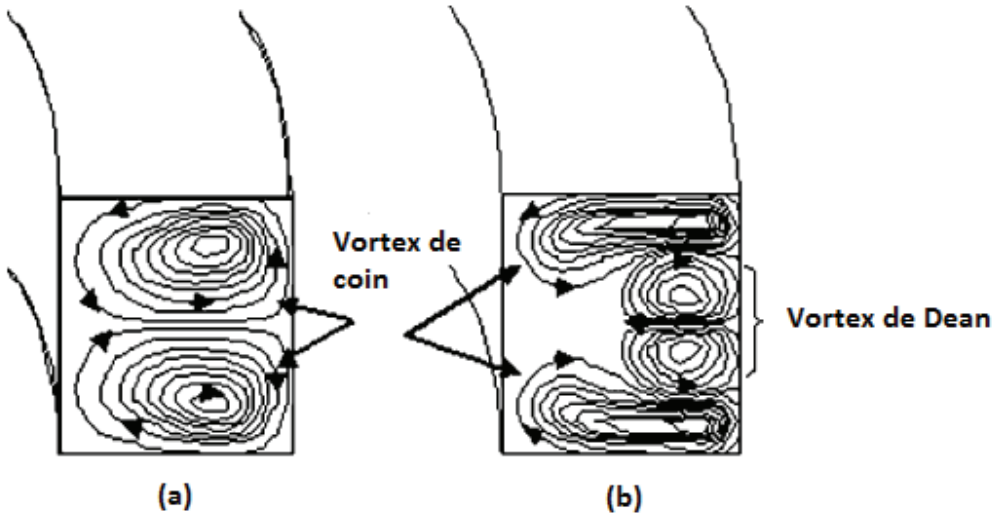


Figure 4-4 : Représentation des vortex de coin et des vortex de Dean dans un canal ondulé en sortie de coude par Fellouah et al. (2010)

Dans le cas d'un motif périodique, l'angle des coudes (θ) peut également avoir une influence sur l'apparition des vortex. Le facteur de forme *FF* ainsi que la longueur droite L_d séparant chaque coude ont aussi leur importance. En effet, la plupart du temps, l'apparition des vortex est caractérisée en sortie d'un coude (Dean et Hurst, 1927; Fellouah et al., 2010; Finlay et Nandakumar, 1990). Si la longueur droite est petite, l'écoulement n'a pas le temps de se relaminariser avant le prochain coude, ce qui peut avoir un impact sur l'apparition des vortex (Anxionnaz-Minvielle et al., 2013).

Le nombre et l'intensité des vortex dépendent donc de plusieurs paramètres à la fois géométriques et hydrodynamiques. Chaque type de vortex, apparaissant dans des conditions précises, porte un nom différent. Sur l'exemple de la Figure 4-4, on constate l'apparition de deux boucles de recirculation. Ces boucles sont qualifiées de vortex « de coin » par Fellouah et al. (2010) ou encore vortex d'Eckman par Finlay et Nandakumar (1990). Ces auteurs ont montré que des boucles de recirculation supplémentaires apparaissent lorsque l'on diminue le facteur de forme du canal. D'après ces auteurs, ce sont ces structures de mélange supplémentaires qui sont appelées vortex « de Dean ».

Anxionnaz-Minvielle et al. (2013) ont montré que dans le cas du motif DeanHex, il est plus judicieux d'utiliser le nombre de Dean interne pour caractériser l'écoulement.

$$De_i = Re_h \sqrt{\frac{d_h}{R_{c_i}}} \tag{88}$$

Les auteurs ont fait varier plusieurs des paramètres cités précédemment afin de trouver la configuration la plus favorable en termes d'hydrodynamique (pertes de charge, DTS) et de transfert de chaleur. Les différentes configurations géométriques sont présentées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1: Caractéristiques des réacteurs DeanHex étudiés par Anxionnaz-Minvielle et al. (2013) voir Figure (4-2)

Réacteur	d_h (mm)	R_{ci} (mm)	θ (°)	L_d (mm)	*FF*	Vortex de coin	Vortex de Dean
1	2	-	-	90	1		
2	2	0,5	75	6,94	1	Non-simulé	
3	2	0,5	45	6,94	1		
4	2	3	45	20,28	1	Oui	Non
5	2,67	3	45	20,28	0,5	Oui	Oui
6	4	2	45	20,28	1	Oui	Non

Une étude numérique a permis de mettre en évidence l'apparition des vortex de coins dans les réacteurs de facteur de forme $FF = 1$ et de vortex de Dean lorsque le facteur de forme vaut 0,5. Ceci correspond aux observations de Fellouah et al. (2010). En outre, les auteurs mettent en évidence la conservation du caractère piston de ces réacteurs lors du passage de d_h = 2 mm à d_h = 4 mm. De même, lors de l'étape d'extrapolation, le temps de mélange n'apparait pas comme un facteur limitant.

Cette étude permet de mettre en avant les très bonnes performances hydrodynamiques de ce type de réacteur. Ce motif, associé aux propriétés exceptionnelles de transfert de chaleur d'un matériau comme le carbure de silicium (SiC), s'est avéré particulièrement performant pour la conception de milli-réacteurs échangeurs industriels ((Despènes, 2010; Fustier, 2012)

Plusieurs aspects restent cependant à explorer. En effet, nous avons vu que les vortex sont d'autant plus nombreux que le facteur de forme du canal rectangulaire est faible. Ces vortex étant considérés comme favorables aux bonnes performances hydrodynamiques du réacteur, ceci laisse à penser que ces dernières pourraient encore être améliorées en jouant sur le facteur de forme. D'ailleurs, plusieurs auteurs s'accordent à dire que les performances DTS d'une conduite droite rectangulaire sont meilleures à facteur de forme décroissant (Aubin et al., 2009; Wörner, 2010).

1.4). Choix des géométries étudiées

L'étude présentée dans ce chapitre va nous permettre de déterminer dans quelle mesure il est possible d'augmenter la taille du canal d'un réacteur de type DeanHex sans dégrader ses caractéristiques hydrodynamiques et ses capacités de mélange. L'influence du facteur de forme sur les performances hydrodynamiques du motif DeanHex sera également quantifiée, et cela pour les différentes tailles étudiées. Suivant les géométries, les analyses proposées sont basées sur une double approche à la fois expérimentale et numérique, ou simplement sur une approche numérique.

Le Tableau 4-2 présente les caractéristiques des différentes maquettes étudiées ainsi que le type d'approche menée.

Tableau 4-2 : Détail du plan d'expériences mené sur les différentes géométries étudiées

		d_h		
		2 mm	3 mm	4 mm
FF	*1*	a = 2 mm b = 2 mm Expérimental + Simulations	a = 3 mm b = 3 mm Expérimental + Simulations	a = 4 mm b = 4 mm Expérimental + Simulations
	0,5	a = 1,5 mm b = 3 mm Expérimental + Simulations	-	-
	0,3	a = 1,3 mm b = 4 mm Simulations	-	-
	0,2	a = 1,2 mm b = 6 mm Expérimental + Simulations	-	-

Trois diamètres hydrauliques différents ont été étudiés avec quatre facteurs de forme. Le rayon de courbure R_c du coude ainsi que la longueur droite L_d entre chaque coude influence également l'écoulement dans le canal, mais leur impact n'a pas été évalué dans cette étude. Il s'agira de paramètres invariants sur toutes les configurations testées (R_c = 4 mm, L_d = 10 mm). Compte-tenu du nombre trop important d'expériences à mener et de la difficulté de mise en œuvre du dispositif expérimental, la méthode numérique mise en place dans le chapitre 3 a été systématiquement exploitée pour déterminer les coefficients de dispersion

axiale de ces différents réacteurs. Une méthode numérique pour la comparaison des performances de mélange a également été mise au point.

2). Méthodes de caractérisation

1.1). Dispositif expérimental

1.1.1). Les maquettes DeanHex

Des maquettes en PMMA ont été conçues spécialement pour la caractérisation expérimentale des différentes géométries. Les maquettes sont constituées d'une plaque en PMMA dans laquelle est gravé le canal de dimension désirée et d'une plaque vierge en PMMA qui est apposée sur la première pour venir compléter le canal. Les deux plaques sont vissées de sorte que l'étanchéité du canal soit garantie. Le fluide est injecté et évacué perpendiculairement à la direction de l'écoulement dans le canal.

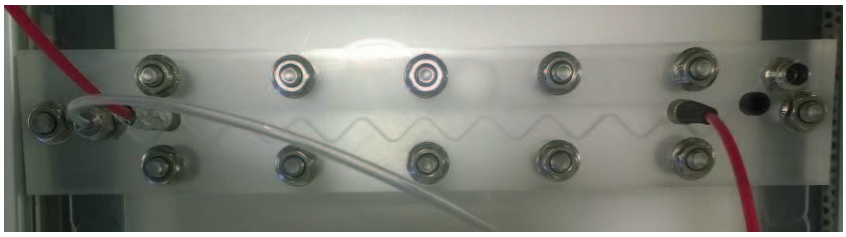


Figure 4-5 : Photo d'une maquette 2-2 en PMMA

Le motif est constitué de 19 coudes séparés par des longueurs droites L_d = 10 mm. Deux trous sont percés au-dessus et en dessous des coudes n°2 et n°18 afin de pouvoir positionner les fibres optiques nécessaires au suivi de la concentration de traceur pour les injections DTS. L'avantage majeur par rapport à l'utilisation des cellules en quartz utilisées dans le chapitre 2 est que la mesure s'effectue directement à l'intérieur du réacteur. Ainsi, on s'affranchit des effets dus à la façon d'injecter le traceur dans le réacteur. On mesure donc très exactement ici la dispersion axiale générée par le motif du canal étudié.

2.1.1). Mesures DTS

Le traceur utilisé est le bleu de méthylène et le fluide procédé reste de l'eau. L'injection de traceur se fait à l'aide de la boucle d'injection déjà utilisée pour la caractérisation du tube droit dans le chapitre précédent. La gamme de nombres de Reynolds étudiée varie de Re_S = 150 à Re_S = 1 500 suivant le réacteur. Afin de ne pas être confronté au problème d'alignement rencontré dans le dispositif expérimental utilisé aux chapitres 2 et 3, la source lumineuse utilisée ici est un panneau de LED lumineux qui émet une puissance lumineuse supérieure aux lampes Avantes et qui éclaire toute la section du canal, et ne nécessite plus l'alignement parfait de la source émettrice et du récepteur (Figure 4-6).

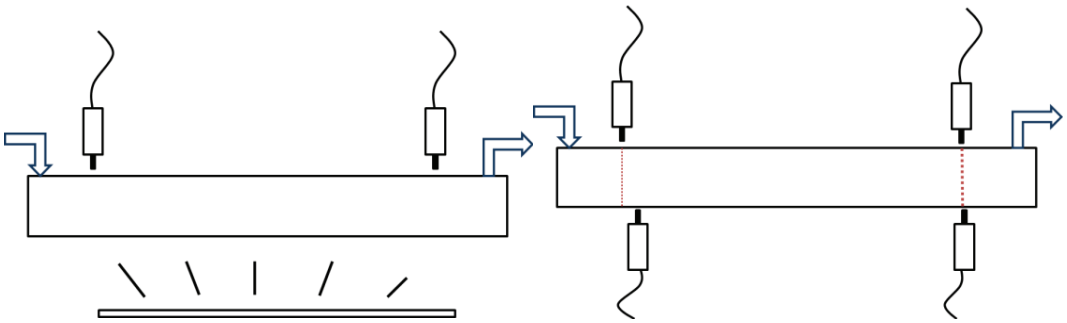


Figure 4-6 : (a) configuration avec panneau de LED (b) configuration sans panneau de LED

Le changement de source lumineuse et de chemin optique implique un nouvel étalonnage des spectrophotomètres. Afin de limiter les problèmes de bruit sur la détection, nous avons procédé à l'intégration de la fonction absorbance d'une longueur d'onde $\lambda_1 = 630$ nm à $\lambda_2 = 670$ nm (gamme linéaire d'absorbance du bleu de méthylène). Un exemple de droite d'étalonnage d'un des spectrophotomètres est donné sur la Figure 4-7. Par la suite, et pour chaque changement de maquette, on se placera en dessous de 0,01 mol.L^{-1} en bleu de méthylène pour s'assurer que même en augmentant légèrement le chemin optique, on reste dans le domaine de linéarité des spectrophotomètres.

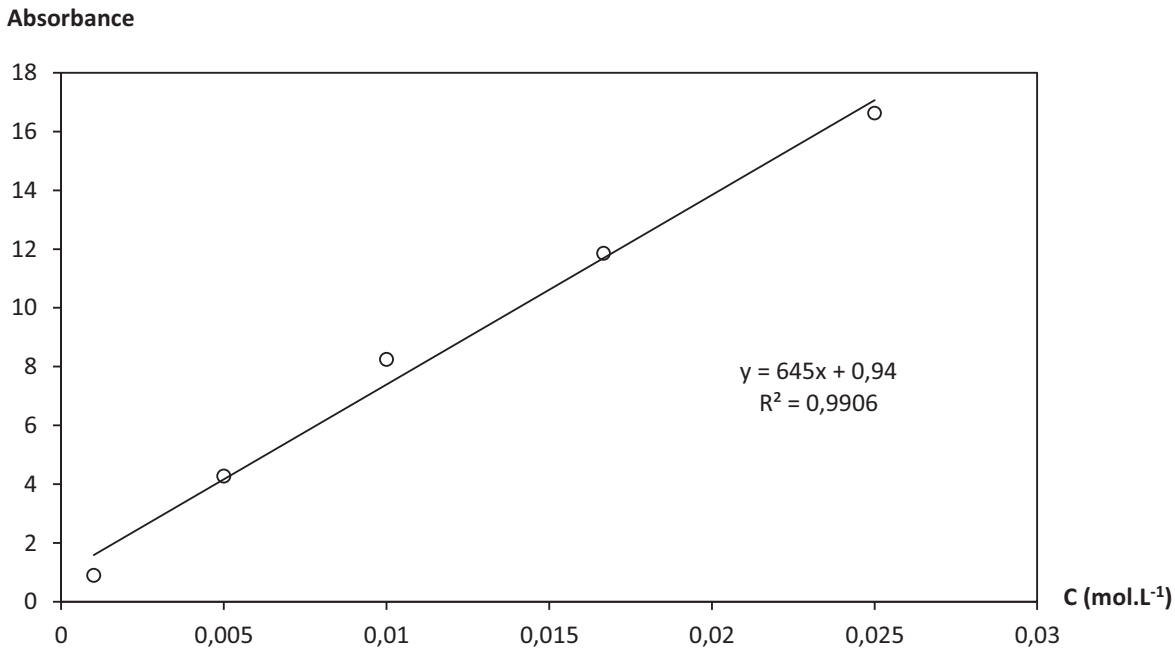


Figure 4-7 : Exemple de droite d'étalonnage d'un des spectrophotomètres

La première fibre optique donne accès au signal qui sera considéré comme le signal d'entrée dans le réacteur et la deuxième fibre mesure le signal de sortie. La longueur droite développée entre les deux fibres optiques correspond à L = 0,27 m. Les coefficients de

dispersion axiale pour chaque nombre de Reynolds testé sont calculés en utilisant la méthode 1D décrite dans le chapitre 2.

2.1.2). Mesures des pertes de charge

Le même capteur de pression Rosemount déjà utilisé dans le chapitre 2 a été placé ici entre l'entrée et la sortie de chaque maquette afin de déterminer les pertes de charge. Il est important de noter qu'ici, contrairement aux injections DTS, les pertes de charge sont mesurées sur l'ensemble de la maquette et prennent en compte l'injection dans le canal. En effet, il est difficile en pratique de mesurer la perte de charge du motif seulement.

Le fluide procédé utilisé ici est de l'eau. Les gammes de débit et de nombre de Reynolds balayées sont détaillées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Gamme de débits et de nombres de Reynolds pour les expériences de pertes de charge

Réacteur	2-2	3-3	4-4	1,5-3	1,2-6
Q (L.h^{-1})	0,6-14,9	0,9-14,7	0,9-15,2	0,9-15	1-15
Re_S	79-2070	83-1364	62-1055	118-1963	103-1557
De_{is}	65-1690	91-1595	87-1487	95-1586	89-1383

2.2). Méthodes numériques

Des simulations du canal ondulé sont effectuées pour :

- estimer le coefficient de dispersion axiale en fonction des caractéristiques géométriques du motif DeanHex et du débit,
- estimer le temps de mélange d'une espèce dans le fluide principal en fonction de ces mêmes paramètres.

Ces simulations requièrent la résolution des équations de Navier-Stokes pour l'obtention des champs de vitesse et de pression dans le canal, et de l'équation de transport d'une espèce pour obtenir le champ de concentration. Les hypothèses de calcul et les conditions aux limites dépendent de l'objectif de la simulation (caractérisation de la dispersion axiale ou du mélange) et sont décrites dans les sections suivantes.

2.3). Domaine de calcul

Les géométries simulées des canaux de motif DeanHex sont calquées sur celles des maquettes expérimentales : longueur développée totale L = 34 cm, 19 coudes séparés par des longueurs droites L_d = 10 mm (Figure 3-8).

Du fait de la structure même du canal ondulé, les simulations ont été réalisées en trois dimensions à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. La zone d'identification ainsi que la longueur à caractériser sont variables.



Figure 4-8 : Représentation d'un réacteur complet DeanHex 2-2 mm simulé sous COMSOL

La méthode numérique développée dans le chapitre précédent a donc été adaptée à la résolution des équations en trois dimensions.

2.3.1). Champs de vitesse et calcul des pressions

La résolution des équations de Navier-Stokes permet d'obtenir les champs de vitesse et de pression. Les hypothèses de calcul sont les mêmes pour la caractérisation de la dispersion axiale et du mélange, à savoir : écoulement laminaire, fluide newtonien incompressible, régime permanent.

Un écoulement entrant laminaire est imposé à l'entrée du réacteur quelle que soit sa géométrie. A la sortie du réacteur, la pression est fixée égale à la pression atmosphérique p_0 (101 315 Pa) ce qui se traduit par les équations suivantes accompagnées d'une hypothèse sur le flux sortant :

Sur S_e: $$L_{entr}\nabla_t.\left(-\mathrm{p}\mathbf{I}+\mu\left(\nabla\mathbf{u}+(\nabla\mathbf{u})^{\mathrm{T}}\right)\right)=-p_{entr}.\boldsymbol{n}$$
$$\nabla_t.\mathbf{u}=0 \quad (89)$$

Sur S_s: $$p = p_0$$
$$\left(\mu\left(\nabla\mathbf{u}+(\nabla\mathbf{u})^{\mathrm{T}}\right).\boldsymbol{n}=0\right) \quad (90)$$

Et aux parois du réacteur : $$\boldsymbol{u}=\mathbf{0} \quad (91)$$

2.3.2). Champs de concentration

2.3.2.1). Caractérisation de la dispersion axiale

La résolution de l'équation de convection-diffusion permet l'obtention des profils de concentration. La méthode d'identification du coefficient de dispersion axiale est telle que décrite dans le chapitre précédent (chapitre 3, section 2.1). Nous rappelons que le traceur est injecté dans le réacteur suivant une rampe de concentration *f(t)*.

$$\nabla f(t) = 0.1t \tag{66}$$

Afin de reproduire la configuration expérimentale, cette rampe de concentration est ici imposée sur la section du réacteur positionnée à la sortie du second coude. La longueur de réacteur caractérisée numériquement correspond, comme pour l'étude expérimentale, à 16 coudes.

2.3.2.2). Caractérisation du mélange

La méthode développée consiste à injecter un traceur sur une moitié de la section d'entrée du canal et à déterminer à partir de quelle longueur la concentration de ce traceur est homogène sur une section droite du réacteur. Si le traceur reste identique à celui utilisé pour la caractérisation en DTS du réacteur avec un coefficient de diffusion moléculaire correspondant à celui du bleu de méthylène dans l'eau (D_m = 6e^{-10} m².s^{-1}), le type d'injection réalisé est donc différent. Le fluide porteur utilisé est toujours de l'eau. On se place ici en régime permanent. L'équation de transport s'écrit alors :

$$\nabla(D_m.\ \nabla \mathrm{c}) - \nabla(\mathrm{u}.\,\mathrm{c}) = 0 \tag{92}$$

Le traceur est injecté à l'entrée du réacteur sur la moitié droite du canal S_{ebis} (divisé en deux sections équivalentes par rapport à la largeur du canal).

Sur S_{ebis}: $$\mathrm{c} = c_0 \tag{93}$$

Où c_0 représente une concentration en mol.m^{-3} arbitrairement choisie (c_0 = 1 mol.m^{-3} pour nos injections).

La condition de sortie du réacteur est la même que pour la méthode de détermination du coefficient de dispersion axiale.

La Figure 4-9 donne une illustration de la manière dont est identifiée la longueur de mélange. Pour plusieurs longueurs L_i situées en entrée et en sortie de coudes, on calcule l'écart à la moyenne sur toute la surface normale à l'écoulement. On estime que la concentration est homogène sur la section lorsque cet écart est inférieur à 2% sur toute la

section. La position de la derrière surface visualisée permet d'estimer la longueur de mélange L_m égale à la longueur développée du réacteur jusqu'à cette section.

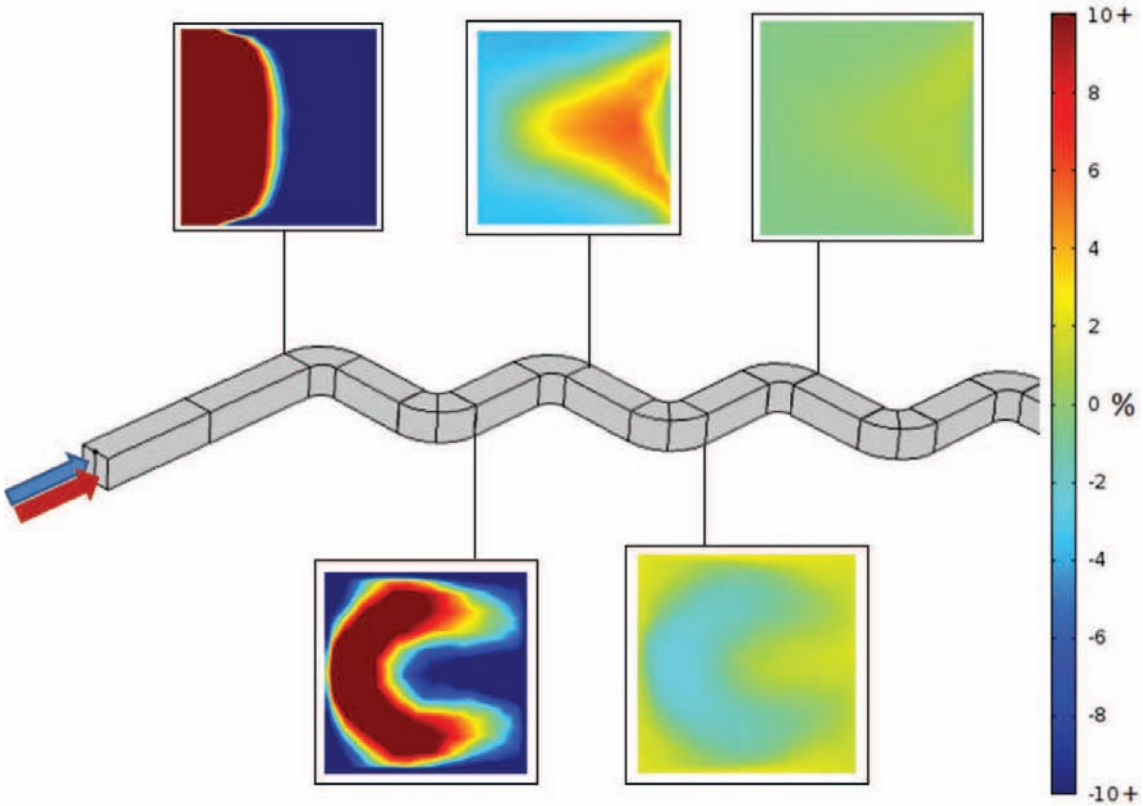


Figure 4-9 : Illustration de l'évaluation du mélange en fonction de la longueur dans le réacteur 4-4 à Re_s = 812

Cette longueur de mélange est ensuite utilisée pour calculer un temps de mélange t_m selon la formule :

$$t_m = \frac{L_m}{u_0} \tag{94}$$

On a dans cet exemple L_m = 10,1 cm, ce qui correspond pour Re_S = 812 à un temps de mélange t_m = 0,5 s.

2.3.3). Maillage

2.3.3.1). Structure du maillage

D'après Hirsch (2007), les maillages structurés sont à privilégier car ils offrent la meilleure garantie de précision sur la solution. Les maillages cartésiens tels que ceux utilisés dans le chapitre précédent offrent ainsi la solution idéale d'un point de vue précision. Lorsque les frontières de la géométrie simulée ne sont pas parallèles aux axes cartésiens, il est possible d'utiliser des maillages structurés « ajustés » aux formes du solide. Le maillage est alors généré de façon curviligne pour coller le mieux possible à la géométrie. Ce type de maillage est en revanche coûteux en ressources et demande des méthodes de génération sophistiquées pour garantir la continuité des mailles.

Si les maillages irréguliers (comme les maillages tétraédriques visibles sur la Figure 4-10) sont moins précis que le maillage structuré de même taille, ils présentent l'avantage de permettre une génération beaucoup plus rapide du maillage entier. La possibilité de procéder facilement à des raffinements aux parois est aussi un des avantages de ce type de maillage. En conséquence, ils ont pris une importance considérable dans la simulation CFD depuis quelques années.

(a) (b) (c)

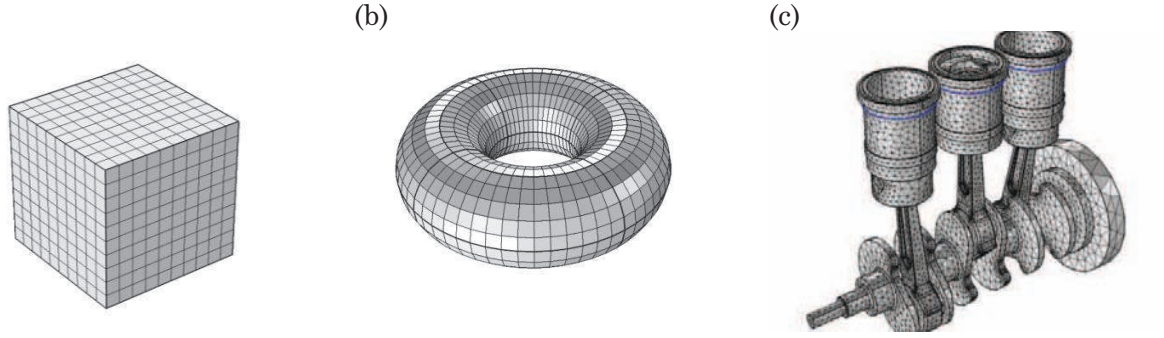


Figure 4-10: (a) maillage cartésien (b) maillage structuré « ajusté » (c) maillage tétraédrique (issu de (COMSOL, n.d.).

Dans le cas d'un réacteur à canal ondulé, il n'est pas possible d'utiliser un maillage cartésien tout le long du canal. Il est également compliqué de générer un maillage structuré ajusté sur toute une longueur de canal du fait des ressources nécessaires associées. Nous avons donc choisi un maillage hybride, basé à la fois sur une forme tétraédrique et sur une forme cubique. Les tétraèdres sont utilisés pour la majorité du canal et générés de manière automatique par COMSOL Multiphysics. Afin de garantir une plus grande précision sur l'évaluation du coefficient de dispersion axiale, nous avons eu recours à un maillage cartésien cubique à l'endroit où nous souhaitons identifier le coefficient de dispersion. En effet, l'utilisation de mailles de tailles différentes sur la surface d'identification du coefficient D_{ax} peut entrainer une erreur sur l'évaluation de la valeur du coefficient. Sans rentrer dans ces détails numériques, précisons que cette erreur provient du calcul des

gradients de concentration effectués entre deux sections (mailles) consécutives. Le maillage utilisé pour déterminer le coefficient de dispersion axiale sur la totalité du réacteur ondulé modélisé est donc finalement du type de celui représenté sur la Figure 4-11.

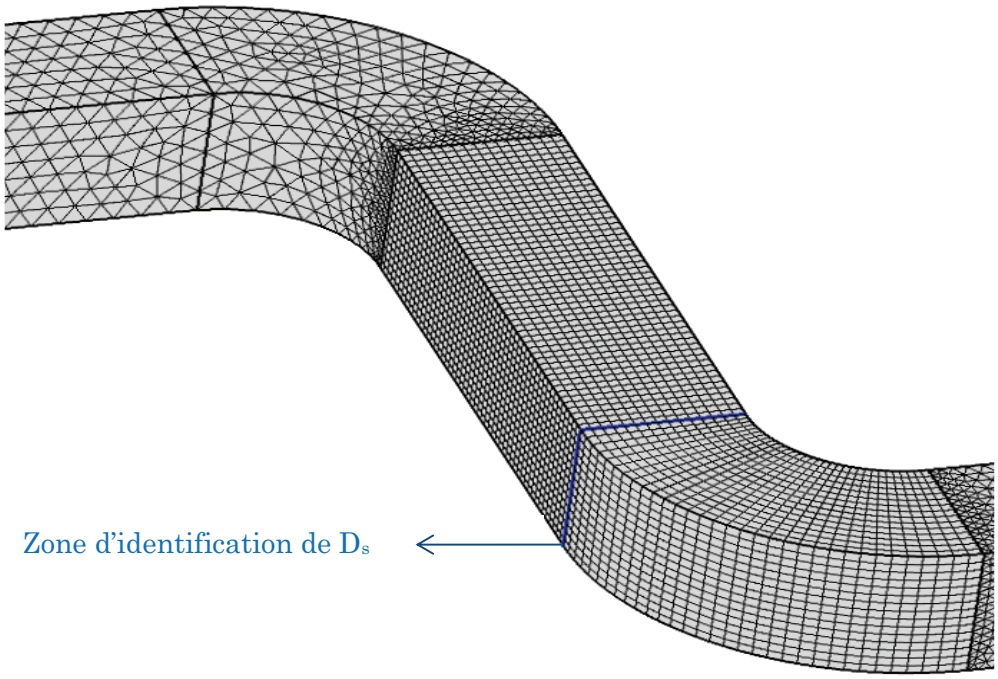


Figure 4-11 : Représentation du maillage hybride déployé pour les simulations

Pour le calcul de la longueur de mélange, seule la détermination des profils de concentration sur différentes sections du canal sont nécessaires. N'ayant pas à calculer de gradient comme précédemment, l'utilisation d'un maillage tétraédrique simple s'avère suffisante.

2.3.3.2). Sensibilité au maillage

L'étude de sensibilité à la taille du maillage a ici été menée en évaluant les valeurs du coefficient de dispersion axiale et du temps de mélange. Le principe de l'étude est le même que celui décrit dans le chapitre précédent.

Une partie du réacteur étant discrétisée à l'aide de tétraèdres et l'autre à partir de mailles cubiques, il est nécessaire d'étudier l'influence de la taille de chacun des types de mailles. Nous savons, au vu des résultats obtenus dans le chapitre précédent, que les problèmes de diffusion numérique sont plus importants lorsque la vitesse du fluide est élevée. Or plus la vitesse du fluide augmente, moins la taille de maille a d'influence sur les profils de vitesse. C'est donc la résolution de l'équation de convection-diffusion aux plus forts Reynolds qui est limitante du point de vue de la précision. Par la suite, nous avons donc décidé de mener

l'étude de sensibilité de maillage à la vitesse expérimentale la plus élevée. Les résultats sont donc donnés pour Re = 750 dans le réacteur 2-2.

La Figure 4-12 montre les valeurs de D_{ax} obtenues à différentes tailles de maille cubique, pour une taille de maille tétraédrique fixée à 250 µm. On constate que le coefficient D_{ax} devient constant pour des tailles de maille inférieures ou égales à 150 µm. Il est alors inutile de raffiner le maillage en deçà de cette valeur.

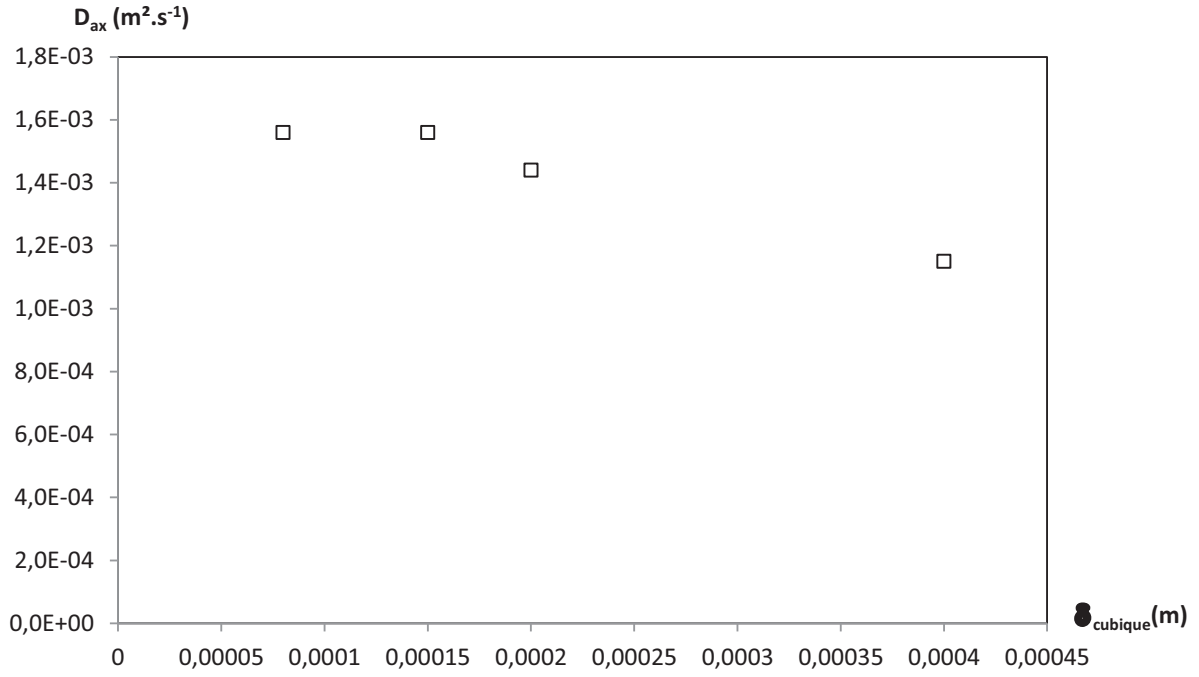


Figure 4-12: Influence de la taille de maille cubique sur la valeur du coefficient D_{ax} dans le réacteur 2-2 mm à Re = 750 et $\delta_{tétraédrique}$ = 200 µm

La Figure 4-13 montre l'évolution du même coefficient D_{ax} lorsque l'on augmente la taille de maille tétraédrique. Cette étude a été menée en utilisant une taille de maille cubique de 150 µm. On constate qu'il n'y a pas une grande variation du coefficient D_{ax} (moins de 4% d'écart) dans la gamme de tailles étudiée.

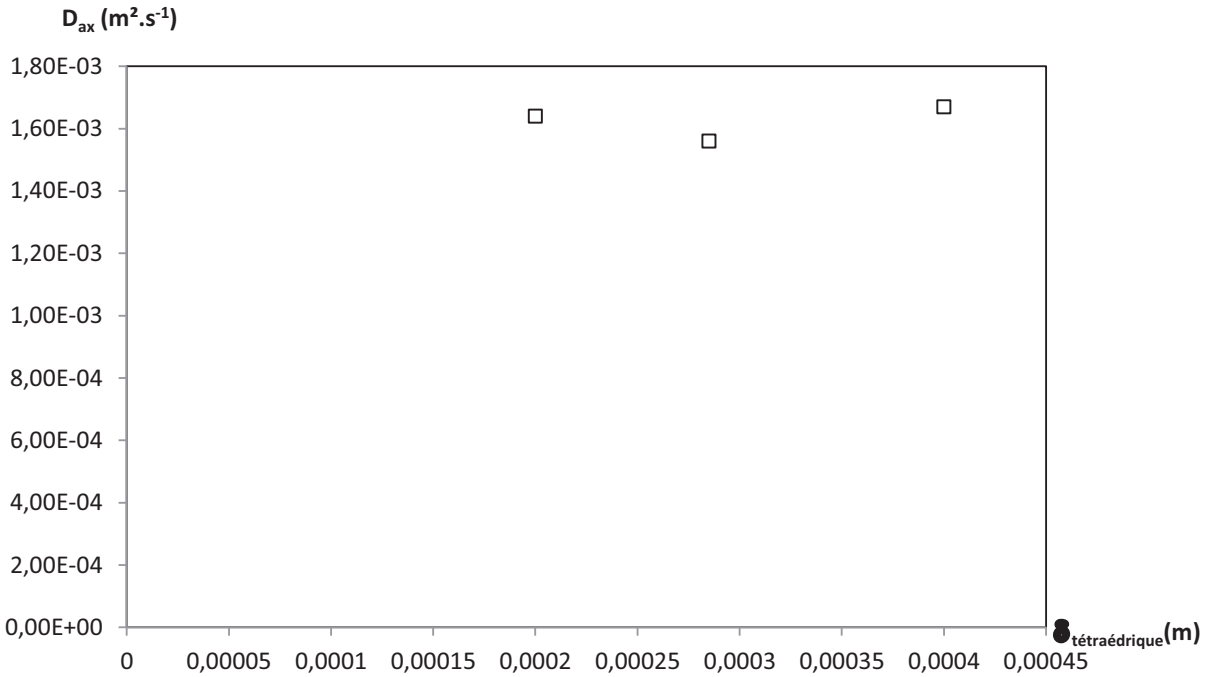


Figure 4-13 : Influence de la taille de maille tétraédrique sur la valeur du coefficient D_{ax} dans le réacteur 2-2 mm à Re = 750 et $\delta_{cubique}$ = 150 µm

Le peu d'influence de la taille de maille en amont de la zone d'identification du coefficient D_{ax} peut s'expliquer par le phénomène de mélange radial convectif. En effet, dans un tube droit, le mélange radial s'effectue par diffusion moléculaire. Or, dans le cas d'une géométrie ondulée, les profils de vitesse sont déformés sur une section de réacteur. Des vitesses radiales apparaissent et permettent le transport du traceur dans toute la section droite du réacteur. La diffusion radiale moléculaire devient alors négligeable devant le mélange radial convectif. L'influence du phénomène de diffusion numérique est alors atténuée par cet effet.

La taille de maille a été ajustée pour chaque géométrie étudiée suivant la méthode décrite précédemment. Les tailles utilisées par la suite pour chaque géométrie sont regroupées dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Tailles de mailles utilisées pour l'identification numérique en fonction de la géométrie simulée

Réacteur	2-2	1,2-6	1,5-3	1,3-4,4	3-3	4-4
$\delta_{cubique}$ (µm)	150	200	100	200	75	200
$\delta_{tétraédrique}$ (µm)	400	500	500	400	500	500

Note :

On remarque que les tailles de mailles utilisées dans ce chapitre sont largement supérieures aux tailles de mailles nécessaires dans le cas du tube droit cylindrique (chapitre 3 – section 3.2.2). L'apparition de vitesses radiales est donc bénéfique à l'application de la méthode de détermination des coefficients de dispersion axiale en trois dimensions. Paradoxalement, il est plus difficile (du point de vue des ressources de calcul nécessaires) d'obtenir des solutions précises dans un tube droit de section quelconque sans ondulations.

Une étude similaire a été menée sur la valeur du temps de mélange. La taille de maille caractéristique suffisante pour les mailles tétraédriques est de 150 µm.

3). Résultats

3.1). Profils de vitesse

Nous avons vu précédemment que l'ondulation des canaux est responsable de la formation de vortex. L'intensité et le nombre de ces structures de mélange sont également liés à la géométrie du canal considérée.

Ainsi, la Figure 4-14 permet de visualiser les vitesses axiales et radiales en milieu de coude pour différentes tailles de canal avec un facteur de forme FF = 1 et à deux nombre de Dean interne De_{iS} = 150 et De_{iS} = 1 000.

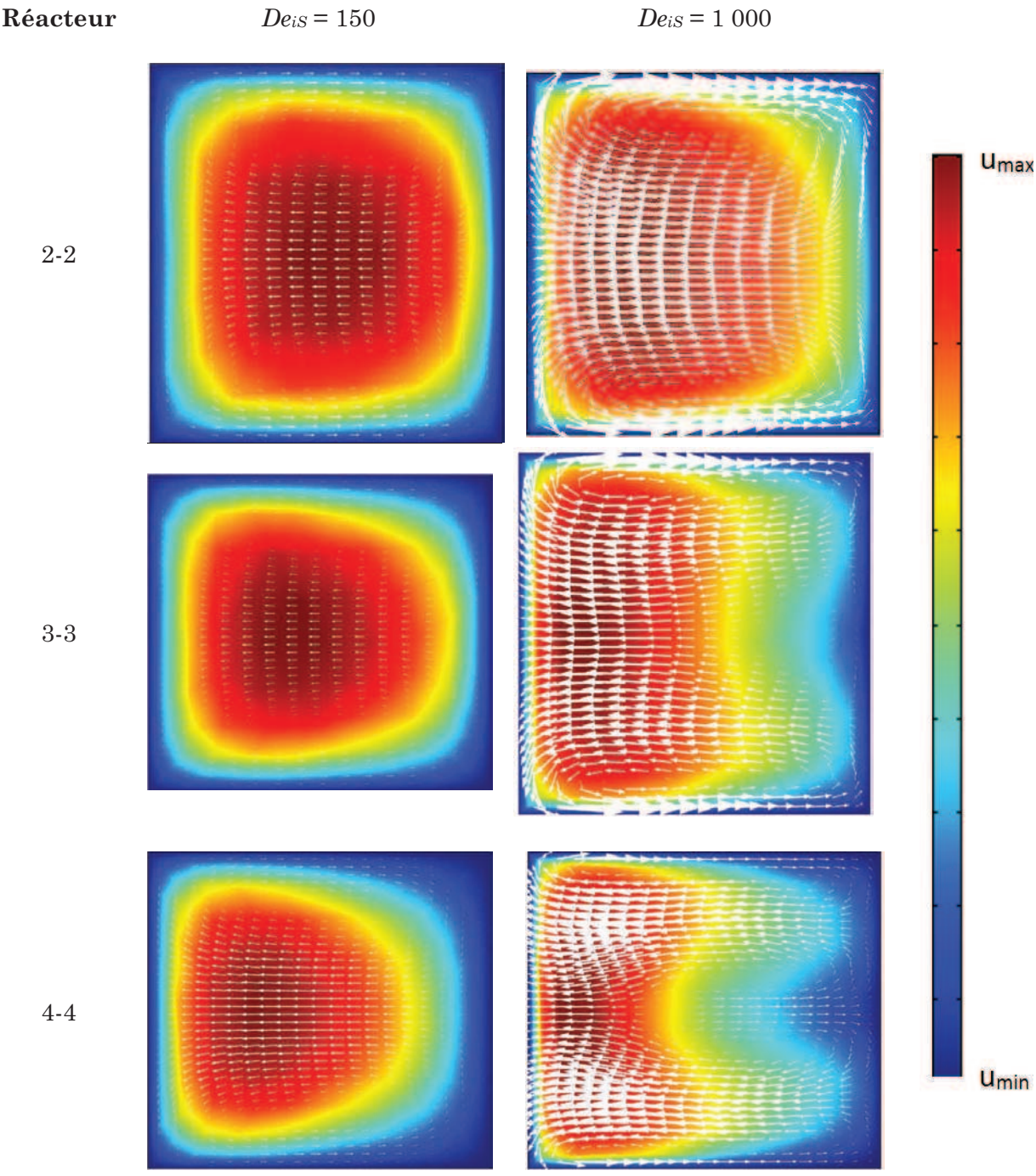


Figure 4-14 : Profils de vitesses en milieu de coude pour les réacteurs 2-2, 3-3 et 4-4 à De_{is} = 150 et à De_{is} = 1000. La paroi gauche correspond à l'extérieur du coude.

L'échelle de couleur représente la vitesse axiale du fluide procédé dans la direction privilégiée de l'écoulement (du bleu pour les vitesses les plus faibles au rouge pour les vitesses les plus élevées : $u_0 \sim 0{,}65$ m.s^{-1} pour $De_{iS} = 1\,000$ et $u_0 \sim 0{,}1$ m.s^{-1} pour $De_{iS} = 150$) et les flèches représentent les vecteurs de vitesses radiales. La paroi gauche correspond à l'extérieur du coude.

Dans le cas du réacteur 2-2, on observe une certaine symétrie des vitesses axiales entre les parties interne et externe du coude. En effet le champ de vitesse n'est pas trop perturbé par le coude. Dans le cas des réacteurs 3-3 et 4-4, on remarque que les plus fortes vitesses axiales se concentrent vers l'extérieur du coude. La déformation du profil de vitesse du réacteur 4-4 est également plus marquée que celle du réacteur 3-3.

Lorsque l'on augmente le nombre de Dean interne, on constate l'apparition de boucles de recirculation. Dans le cas du réacteur 2-2, ces boucles tournant en sens inverses sont situées en haut et en bas de la section du canal. Ces recirculations correspondent aux vortex de « coins » identifiés par Finlay et Nandakumar (1990). Le profil de vitesse axiale reste presque symétrique entre la partie interne et la partie externe du coude malgré des vitesses axiales plus élevées à gauche provoquées par l'ondulation à Dean croissant.

Dans le cas du réacteur 3-3, on observe ces mêmes vortex « de coins » dont le centre est plus décalé vers l'extérieur du coude par rapport au réacteur 2-2. On observe également une zone morte de vitesse axiale à l'intérieur du coude.

Cet effet est accentué dans le canal 4-4 et on observe cette fois-ci une paire supplémentaire de boucles de recirculation radiale au centre de la conduite. Celles-ci correspondent à des vortex de Dean. Le mouvement généré par ces vortex provoque une circulation de fluide en direction de la zone correspondant aux très faibles vitesses axiales.

A nombre de Dean fixé, l'augmentation de la taille du canal favorise donc la génération des structures de mélange supplémentaires.

En résumé, pour un nombre de Dean fixé, l'augmentation de la section de passage du canal entraine une déformation des profils de vitesses axiales par rapport à un écoulement purement laminaire. La zone de fortes vitesses axiales se déplace vers l'extérieur du coude. De plus, on favorise le mouvement rotationnel en augmentant la taille du canal.

A taille de canal fixée, plus le nombre de Dean augmente plus la taille des zones mortes en mouvement axial augmente sur l'intérieur du coude. On augmente en revanche l'intensité des vitesses tangentielles voire le nombre de vortex. En effet, on constate l'apparition de vortex de Dean pour le canal le plus grand (4-4 mm) au nombre de Dean le plus élevé ($De_{iS} = 1\,000$).

L'effet du facteur de forme sur l'écoulement est quant à lui plus difficile à isoler. La Figure 4-15 présente les profils de vitesses pour les réacteurs 2-2 (*FF* = 1), 3-1,5 (*FF* = 0,5) et 6-1,2 (*FF* = 0,2) à De_{is} = 1 000.

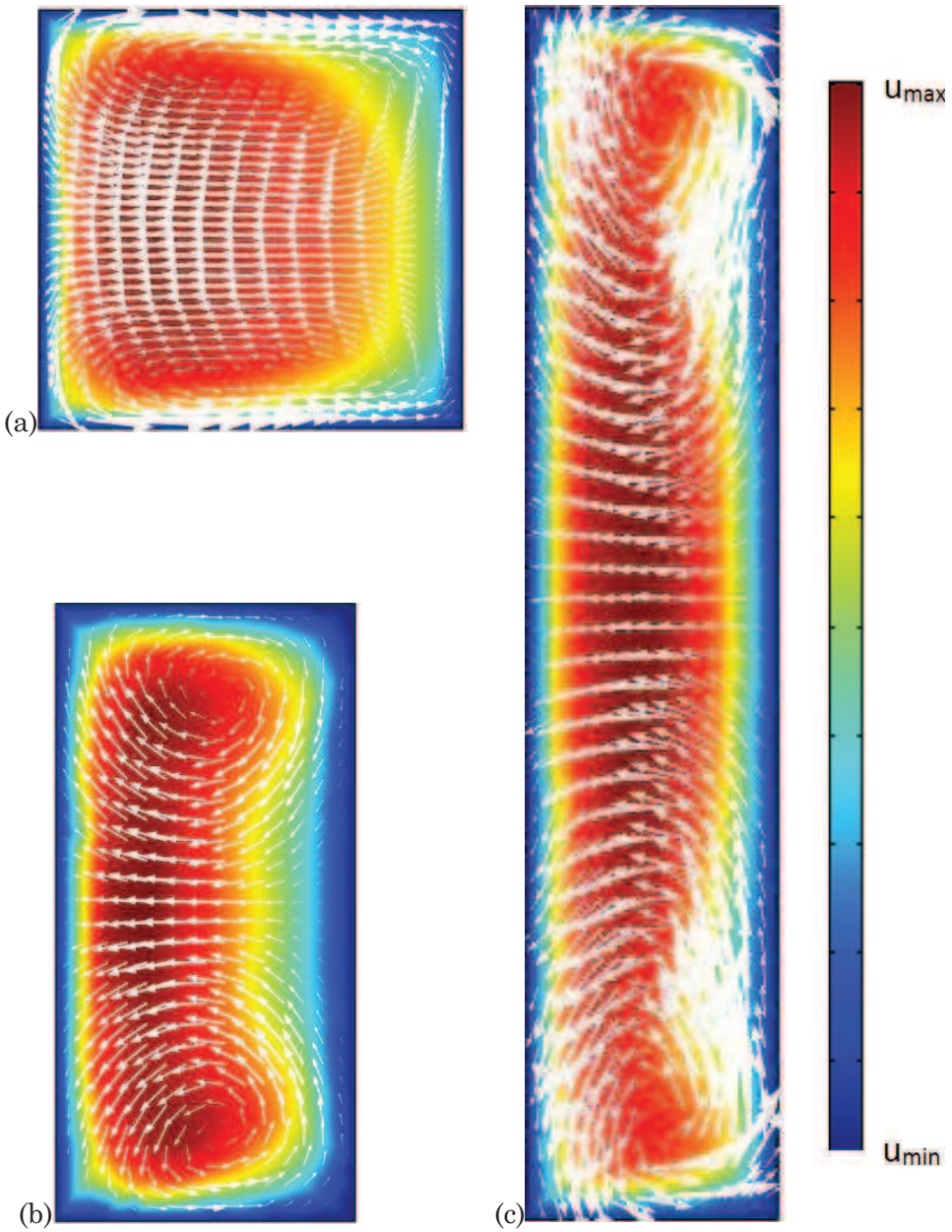


Figure 4-15 : Profils de vitesses en milieu de coude pour les réacteurs (a) 2-2, (b) 3-1,5 et (c) 6-1,2 à De_{is} = 1 000

Quel que soit le facteur de forme étudié, la symétrie horizontale des profils de vitesses est logiquement conservée. En revanche, comme ce que l'on a pu observer à De_{iS} = 1 000 dans la partie précédente, les profils de vitesses sont déformés par rapport à un axe de symétrie

vertical. Les zones de fortes vitesses axiales sont décalées vers l'extérieur du coude, laissant entrevoir l'apparition de zones mortes à l'intérieur du coude. Cependant, on remarque que cette dissymétrie est d'autant plus marquée que le facteur de forme se rapproche de la valeur 1. La zone morte de mouvement axial est d'autant plus importante que l'on se rapproche d'un canal carré.

Cette dissymétrie axiale est cependant atténuée par la géométrie globale du réacteur. En effet, l'alternance du sens des coudes implique que la zone morte dans un coude sera la zone de mouvement axial le plus élevé dans le coude suivant.

Seuls des vortex de coins sont présents pour un diamètre hydraulique de 2 mm aux nombres de Dean étudiés. La diminution du facteur de forme semble en outre provoquer une augmentation des vitesses tangentielles, et donc de l'intensité des recirculations radiales.

Une étude plus poussée permettrait sans doute de préciser l'effet du facteur de forme sur la formation et l'intensité des différents vortex.

3.2). Pertes de charge

3.2.1). Résultats généraux

La Figure 4-16 présente les résultats de pertes de charge générées dans tous les réacteurs en fonction du débit. On observe bien l'augmentation des pertes de charge avec le débit pour chaque réacteur. A débit fixé, elles augmentent lorsque le facteur de forme diminue et diminuent quand le diamètre hydraulique augmente.

Les résultats sont également donnés en perte de charge en fonction du nombre de Dean interne dans la Figure 4-17.

Figure 4-16 : Résultats de pertes de charge en fonction du débit

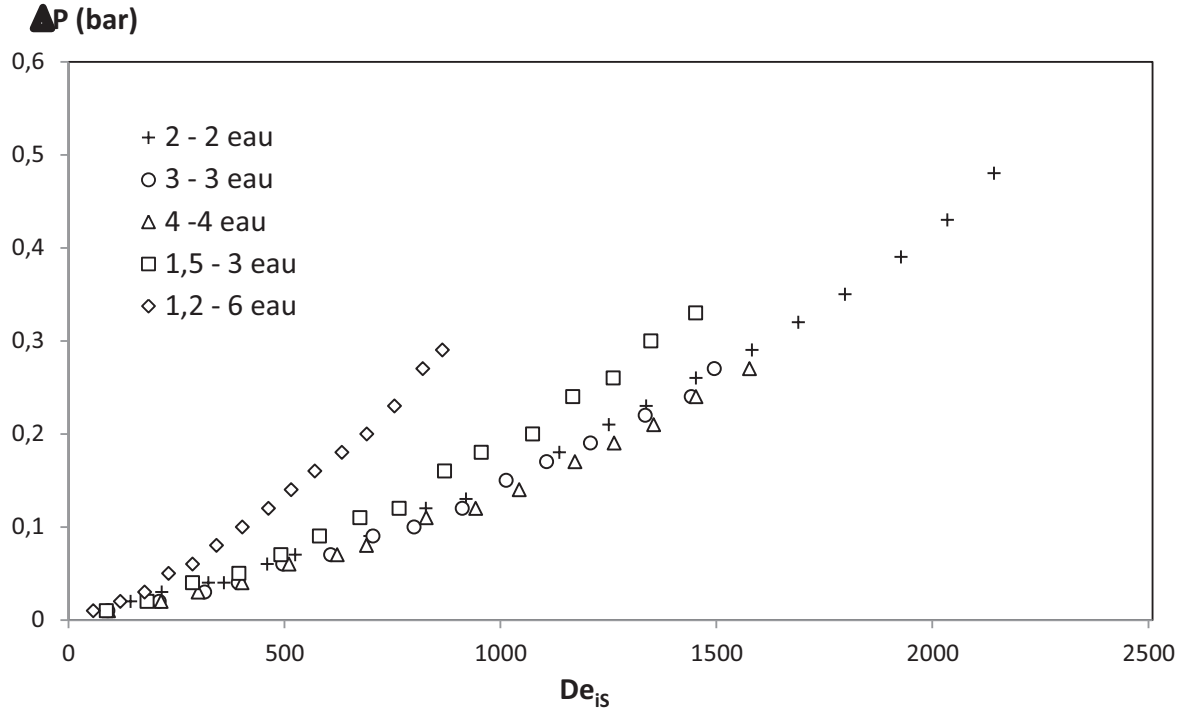


Figure 4-17 : Résultats de pertes de charge en fonction du nombre de Dean interne

Afin de prendre en compte l'influence du rayon de courbure interne l'évolution du facteur de friction de Fanning a été tracée en fonction du nombre de Dean interne « racine » défini ci-dessous (Anxionnaz-Minvielle et al., 2013) :

$$De_{iS} = Re_{\sqrt{S}} \sqrt{\frac{\sqrt{S}}{R_{c_i}}} \tag{95}$$

Les valeurs du rayon de courbure sont données pour chaque réacteur dans le Tableau 4-5

Tableau4-5: Rayon de courbure interne de chaque réacteur

Réacteur	2-2	3-3	4-4	1,5-3	1 ,3-4,4	1,2-6
Rc_i (mm)	3	2,5	2	3,25	3,35	3,4

Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 4-18. Contrairement à ce que l'on constate en tube droit lorsque l'on trace le facteur de Fanning en fonction du nombre de Reynolds, on n'observe pas, dans la gamme de De_{iS} étudiée, de « saut » brutal de l'évolution de la perte de charge mais plutôt une légère diminution de pente aux alentours de De_{iS} = 500. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par Dean et Hurst (1927). Ce phénomène peut être lié à un changement de régime dû à l'apparition des vortex de Dean ou

de coins formés par les ondulations des canaux. Rappelons qu'à de faibles valeurs de Dean, le mouvement rotationnel engendré par les coudes est pratiquement inexistant (section 3.1). Ces vortex sont à l'origine d'une dissipation énergétique qui vient s'additionner à la dissipation d'énergie par frottement à la paroi d'où une perte de charge supplémentaire. Plus on augmente la vitesse du fluide, et donc De_{iS} pour une géométrie donnée, plus l'intensité de ces vortex est importante et plus l'énergie dissipée est importante, d'où un changement de pente progressif sur l'évolution des pertes de charge pour tous les réacteurs.

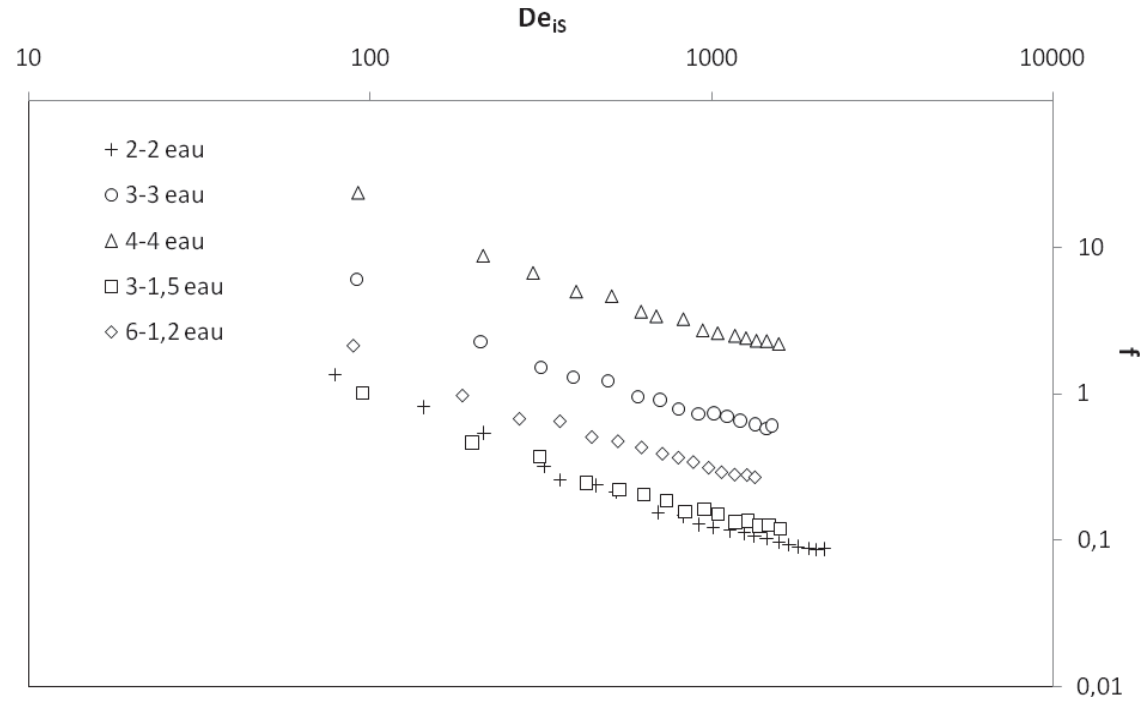


Figure 4-18 : Facteur de Fanning en fonction du nombre de Dean interne

A partir de l'évolution du facteur de Fanning en fonction du nombre de Dean interne, on peut cependant tenter d'identifier deux régimes pour tous les motifs. Un premier régime ($De_{iS} <$ 300) qui présente une évolution en De_{iS}^{-1} caractéristique d'un régime laminaire. Entre 300 < De_{iS} < 900, on observe une zone de transition vers un second régime ($De_{iS} >$ 900) qui présente une évolution en $De_{iS}^{-0,25}$ ce qui correspond à une évolution typique d'un écoulement en régime turbulent suivant la loi de Blasius (chapitre 2- section 5.1). Le Tableau 4-6 rassemble les corrélations identifiées pour chaque régime pour les différents motifs.

Tableau 4-6: Corrélations pour les différents réacteurs et les deux régimes observés

Réacteur	Laminaire (De_{iS} < 300)	Turbulent (De_{iS} > 900)
2-2	$f = 55.De_i^{-1}$	$f = 1{,}8.De_i^{-0.25}$
3-3	$f = 250.De_i^{-1}$	$f = 3{,}5.De_i^{-0.25}$
4-4	$f = 1000.De_i^{-1}$	$f = 15.De_i^{-0.25}$
3-1,5	$f = 55.De_i^{-1}$	$f = 0{,}65.De_i^{-0.25}$
6-1,2	$f = 100De_i^{-1}$	$f = 1{,}6.De_i^{-0.25}$

Si on compare les réacteurs de facteurs de forme *FF* = 1, on remarque que le facteur de Fanning augmente avec le diamètre hydraulique à nombre de Dean fixé.

En augmentant la taille du canal, on augmente la dissipation d'énergie visqueuse à nombre de Dean donné. Or, dans le cas d'un tube de section carrée en régime laminaire, le facteur de Fanning reste constant en élargissant la taille du canal (Muzychka et Yovanovich, 2009). Dans le cas des canaux ondulés, plus on augmente la taille du canal, plus l'intensité des vortex est élevée (section 3.1). Ces vortex entrainent une augmentation de la contrainte de cisaillement et donc une dissipation d'énergie supplémentaire. La perte de charge résultante est d'autant plus importante que l'effet rotationnel est intense.

A diamètre hydraulique fixé (réacteurs 2-2, 1,5-3, 1,2-6) et en régime laminaire, le facteur de Fanning est le même pour *FF* = 1 et *FF* = 0,5. A *FF* = 0,2, le facteur de Fanning est plus grand. L'effet du facteur de forme est donc indéniable.

Aux plus forts nombres de Dean (régime « turbulent »), le facteur de Fanning diminue quand le facteur de forme augmente. Cela peut s'expliquer par l'apparition d'une zone morte importante le long de la paroi interne du canal au passage des coudes. Sur une partie importante de la paroi, les frottements sont alors moindres, ce qui génère une plus faible perte de charge.

Nous avons bien conscience que l'influence du facteur de forme sur les profils de vitesse mériterait une analyse plus complète, notamment en ce qui concerne l'effet sur les pertes de charge.

3.2.2). Corrélations

Deux corrélations générales ont été établies pour le facteur de Fanning. Ces corrélations permettent d'évaluer ce facteur avec une précision de ±25%.

La première corrélation (Eq. (96)) dont les résultats calculés sont donnés en fonction des résultats expérimentaux sur la Figure 4-19 permet de déterminer le facteur de Fanning en régime « turbulent » (De_{iS} > 900).

$$f = 12{,}3.De_{iS}^{-5,6}.Re_S^{5,1}.FF^{-2.3} \quad (96)$$

La seconde corrélation (Eq. (97)) englobe les résultats expérimentaux compris dans le régime laminaire et le régime transitoire (voir Figure 4-20).

$$f = 102.De_{iS}^{-5,4}.Re_S^{4,6}.FF^{-1,6} \quad (97)$$

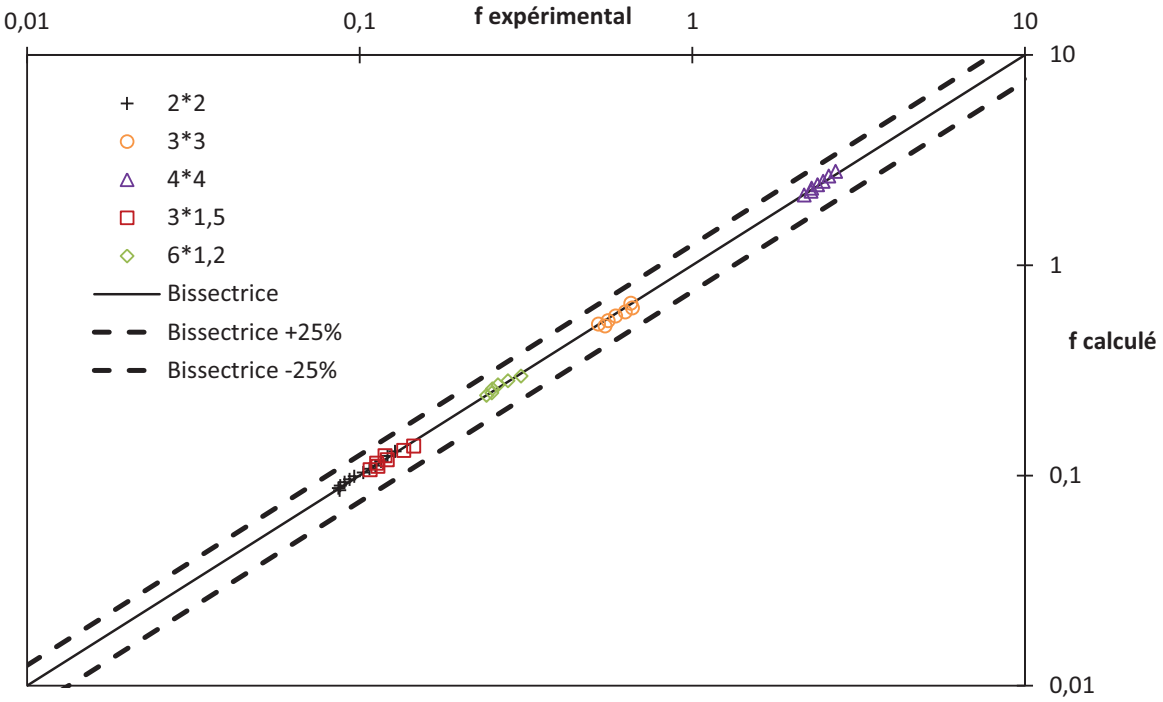


Figure 4-19 : Facteur de Fanning expérimental en fonction du facteur de Fanning calculé en régime "turbulent"

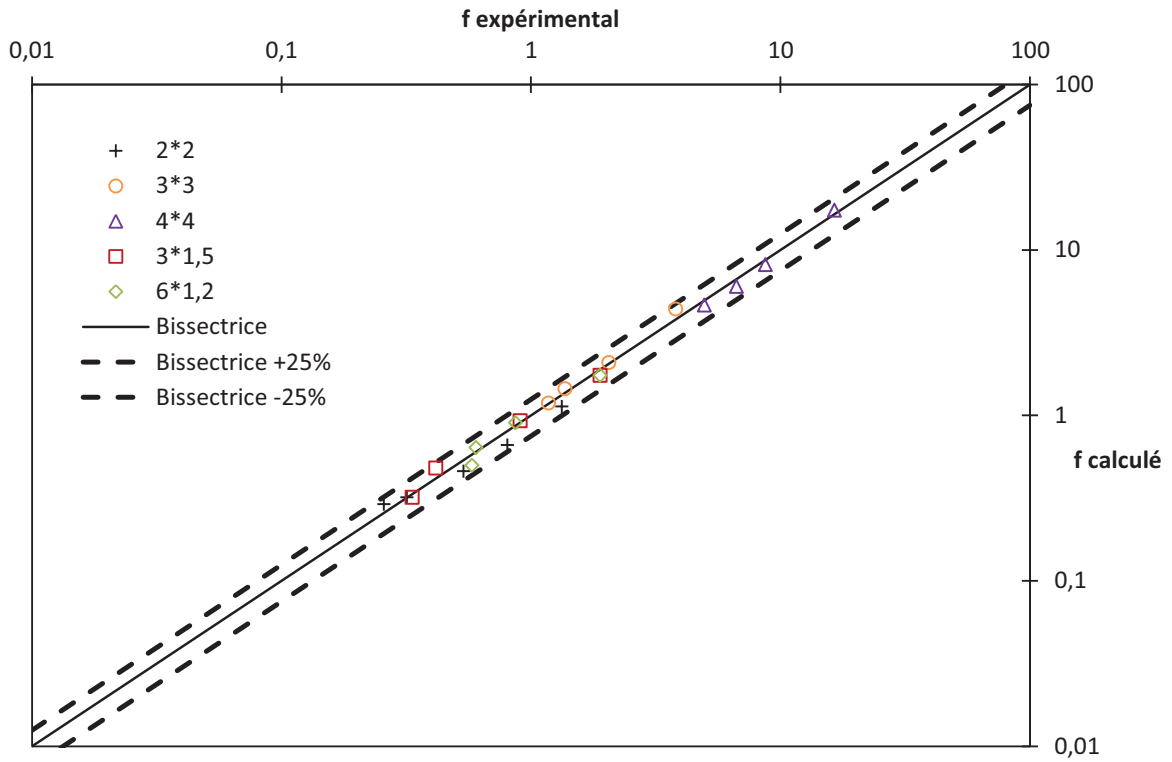


Figure 4-20 : Facteur de Fanning expérimental en fonction du facteur de Fanning calculé en régimes laminaire et transitoire

3.3). Dispersion axiale

Dans le cas du tube droit cylindrique, trois zones ont été identifiées dans le chapitre précédent lors de l'étude de caractérisation des DTS. La première zone correspond à des rapports de temps caractéristiques (temps de diffusion moléculaire par rapport au temps de convection) très inférieurs à l'unité. Des double pics présents dans la seconde zone ($0,3 < t_d / t_c < 100$) rendent improbable l'identification de coefficient de dispersion axiale. Les effets de la diffusion moléculaire deviennent négligeables dans la troisième zone ($t_d / t_c > 100$).

Pour des canaux de section rectangulaire, la racine de la section de passage S remplace le diamètre hydraulique d_h dans l'expression du temps de diffusion moléculaire pour aboutir à l'expression suivante :

$$t_d = 0,03\frac{(\sqrt{s})^2}{D_m} \tag{98}$$

Avec toujours :

$$t_c = \frac{L}{u_0} \tag{99}$$

Les gammes de nombres de Dean et de rapports des temps caractéristiques utilisées pour l'identification des coefficients de dispersion axiale sont données dans le Tableau 4-7.

Des doubles pics ont seulement été observés dans le réacteur 4-4 pour des rapports t_d / t_c inférieurs à 30 mais pas pour les autres géométries dans la gamme de t_d / t_c étudiée. On considérera donc que l'étude menée ici se situe dans la zone dominée par les effets convectifs.

Tableau 4-7 : Gamme de nombres de Dean et de rapports des temps caractéristiques pour la caractérisation DTS

Réacteur	2-2	3-3	4-4	1,5-3	1,3-4,4	1,2-6
Q (L.h^{-1})	1,2 – 10,6	2,2 – 13,9	1,0 – 17,3	0,8 – 14,2	1,2 – 7,1	1,6 – 20,7
u_0 (m.s^{-1})	0,86 – 0,73	0,07 – 0,43	0,02 – 0,3	0,05 – 0, 87	0,06 – 0,35	0,06 – 0,8
Re_S	172 – 1 470	209 – 1 290	71 – 900	100 – 1 860	150 – 825	160 – 2 100
De_{iS}	140 – 1200	230 – 1400	100 – 1700	86 – 1500	120 – 700	150 – 1900
t_d / t_c	50 – 400	90 – 570	42 – 700	30 – 1600	50 – 290	65 – 850

3.3.1). Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats numériques

Les Figure 4-21 à Figure 4-24 présentent les résultats expérimentaux et les valeurs identifiées numériquement pour les différentes maquettes testées. Il est à noter qu'il n'a pas été possible de procéder à l'identification expérimentale de coefficients de dispersion axiale dans le réacteur 1,5-3 du fait d'un mauvais alignement du trou de la fibre optique avec le canal.

La façon dont ont été calculées les barres d'erreurs expérimentales sont discutées ci-après.

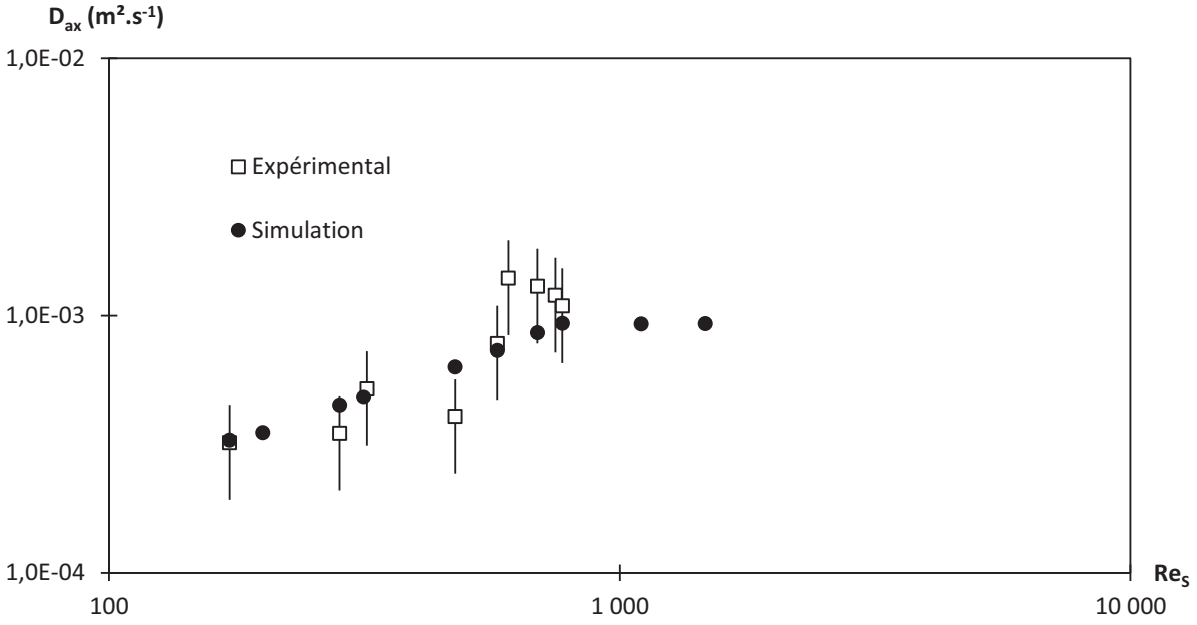


Figure 4-21 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulations pour l'identification du coefficient de dispersion axiale dans le réacteur 2-2

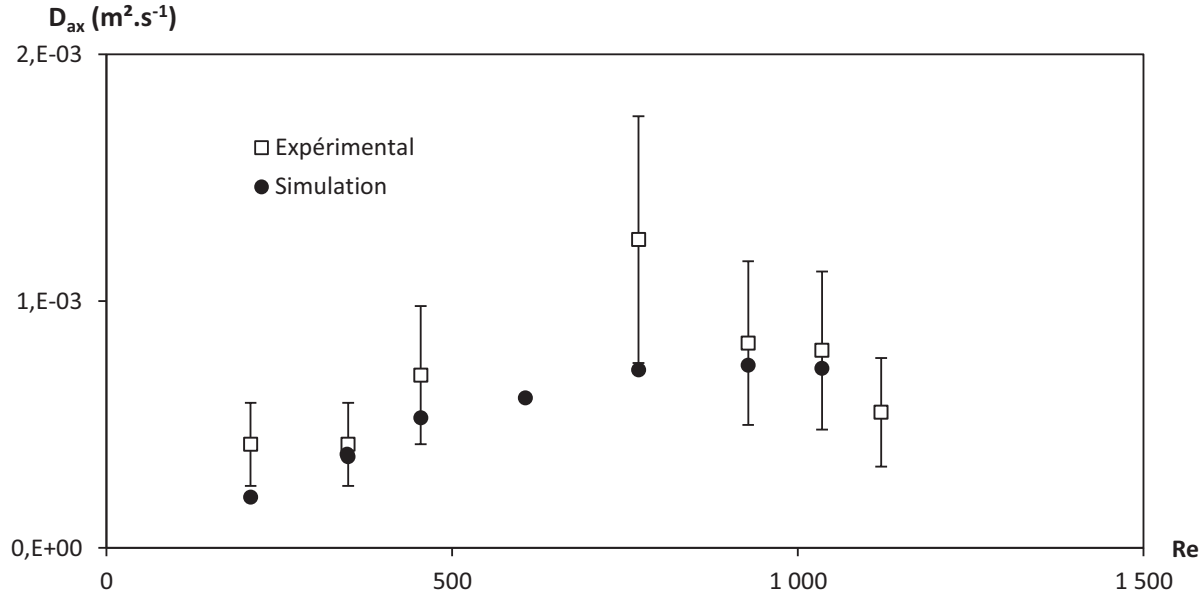


Figure 4-22 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulations pour l'identification du coefficient de dispersion axiale dans le réacteur 3-3

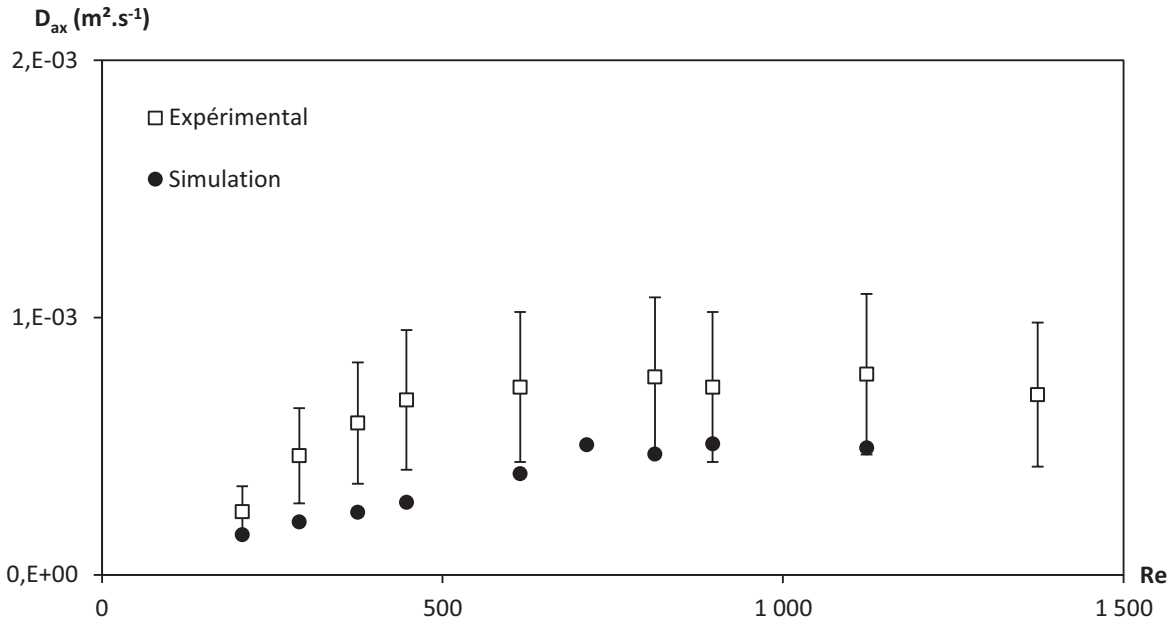


Figure 4-23 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulations pour l'identification du coefficient de dispersion axiale dans le réacteur 4-4

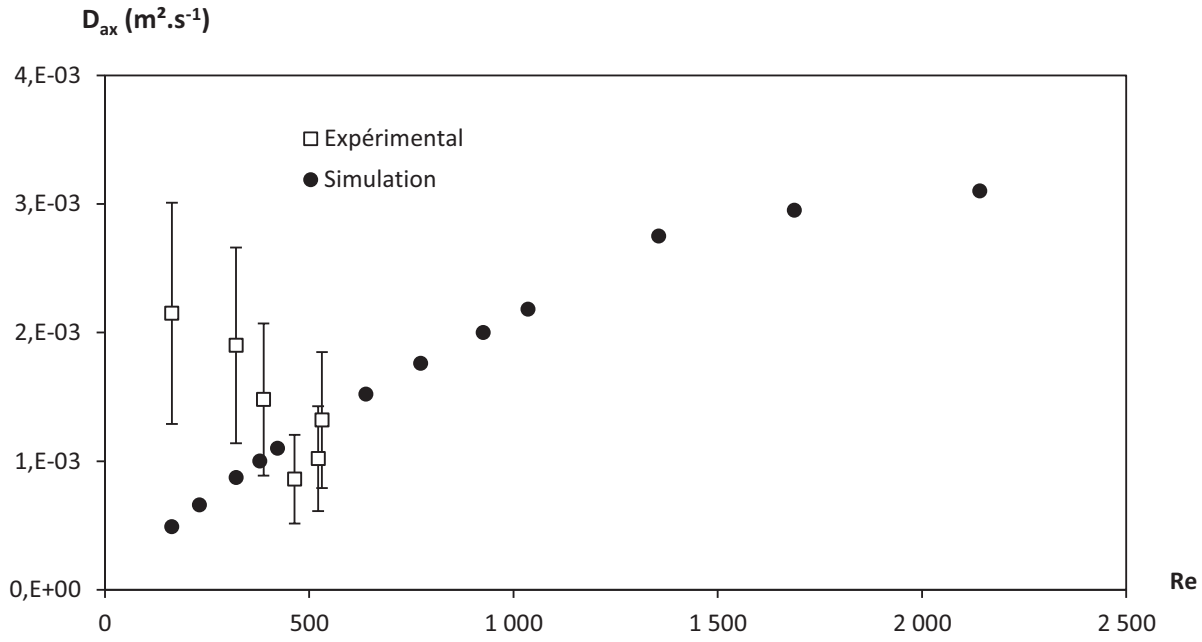


Figure 4-24: Comparaison des résultats expérimentaux et de simulations pour l'identification du coefficient de dispersion axiale dans le réacteur 1,2-6

On remarque dans un premier temps une incertitude conséquente des résultats expérimentaux. Cette non-reproductibilité peut être expliquée par les faiblesses de la méthode expérimentale. Plusieurs effets peuvent entrainer des erreurs sur l'estimation du coefficient D_{ax}. Dans un premier temps, la très faible longueur de la maquette considérée (26,5 cm entre les deux points de mesure) induit un très faible temps de passage des molécules de traceur dans le réacteur (inférieur à 1 s pour les plus forts débits). Ceci implique qu'il est nécessaire d'avoir un temps d'acquisition également très faible. Or, plus le temps d'acquisition est faible, plus le bruit est important, ce qui peut générer des imprécisions notamment sur la hauteur du pic d'entrée ainsi que sur celle du pic de sortie. La Figure 4-25 représente les pics d'entrée et de sortie dans le réacteur pour une injection de traceur à Re_S = 576. On peut facilement distinguer le bruit sur la trainée. Il est possible de l'évaluer pour la fonction d'entrée ainsi que pour celle de sortie. Ainsi, pour la courbe d'entrée on évalue un bruit équivalent à ± 0,1 s^{-1} et pour celle de sortie un bruit de l'ordre de ± 0,05 s^{-1}. Au vu de la valeur importante du bruit, il n'est pas impossible que le pic d'entrée et de sortie n'aient pas la forme escomptée. Ainsi, on peut déterminer les valeurs extrêmes du D_{ax} :

- Une valeur sous-évaluée en soustrayant le bruit au pic d'entrée et en l'ajoutant au pic de sortie
- Une valeur surévaluée en ajoutant le bruit au pic d'entrée et en le soustrayant au pic de sortie

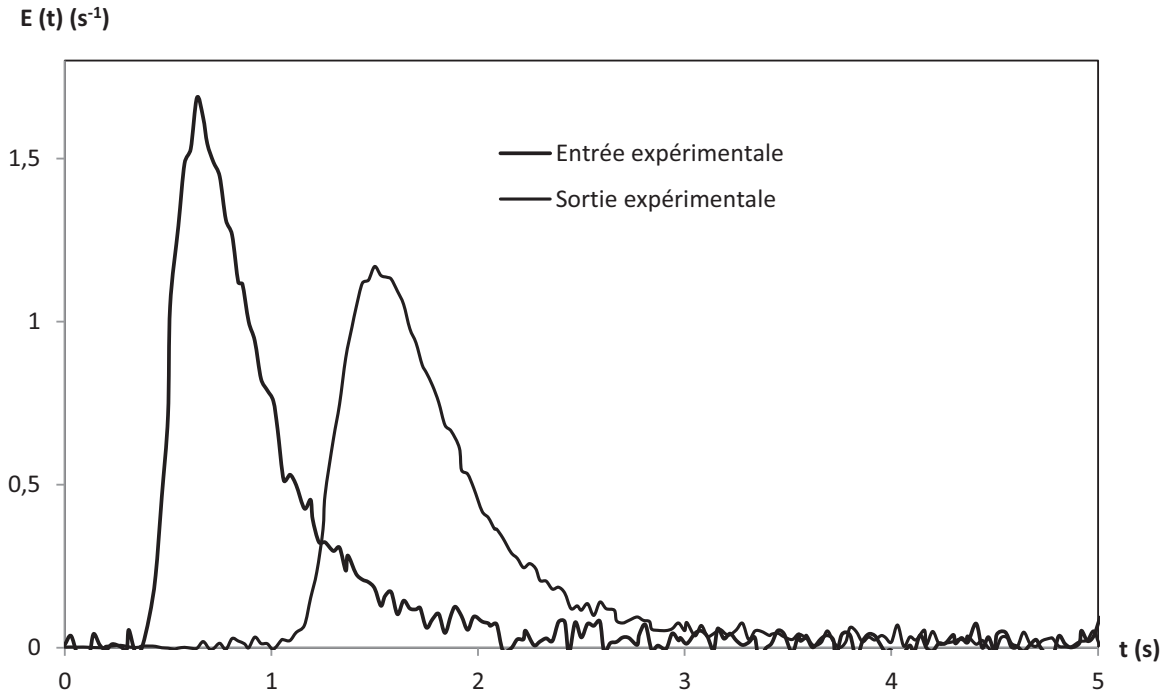


Figure 4-25 : Exemple de courbe expérimentale dans le réacteur 2-2 à Re_S = 576

Le Tableau 4-8 résume les résultats obtenus de cette étude :

Tableau 4-8 : Evaluation de l'erreur liée au bruit

	Dispersion sous-évaluée	Expérience	Dispersion surévaluée
D_{ax} ($m^2.s^{-1}$)	0,0012	0,0014	0,0017

Le bruit peut donc générer une erreur relative de ± 20 % sur l'évaluation du coefficient de dispersion axiale.

A cette erreur peut également s'ajouter l'erreur commise sur l'évaluation de la vitesse du fluide. En effet, il est impossible de s'affranchir d'une légère variation de vitesse lors de l'injection de traceur. Il est compliqué d'évaluer avec exactitude la perturbation engendrée, mais on peut, à l'aide des valeurs relevées sur le débitmètre, estimer que cette variation se situe aux alentours de 5% sur la vitesse du fluide. Ainsi, si on estime une erreur de 5% sur la vitesse, l'erreur sur l'identification du coefficient D_{ax} s'élève à environ 21%. Les erreurs dues au bruit et à l'estimation de la vitesse s'ajoutent et conduisent à une erreur expérimentale de plus de 40% sur la valeur du coefficient D_{ax} identifié. On remarque néanmoins que les tendances expérimentales et numériques sont les mêmes sauf pour le réacteur 1,2-6 (Figure 4-24) peut-être dû à un mauvais alignement des fibres optiques avec le canal.

Par la suite, seuls les résultats numériques seront discutés. La Figure 4-26 rassemble ces résultats en fonction du nombre de Dean interne De_{iS} pour toutes les géométries simulées.

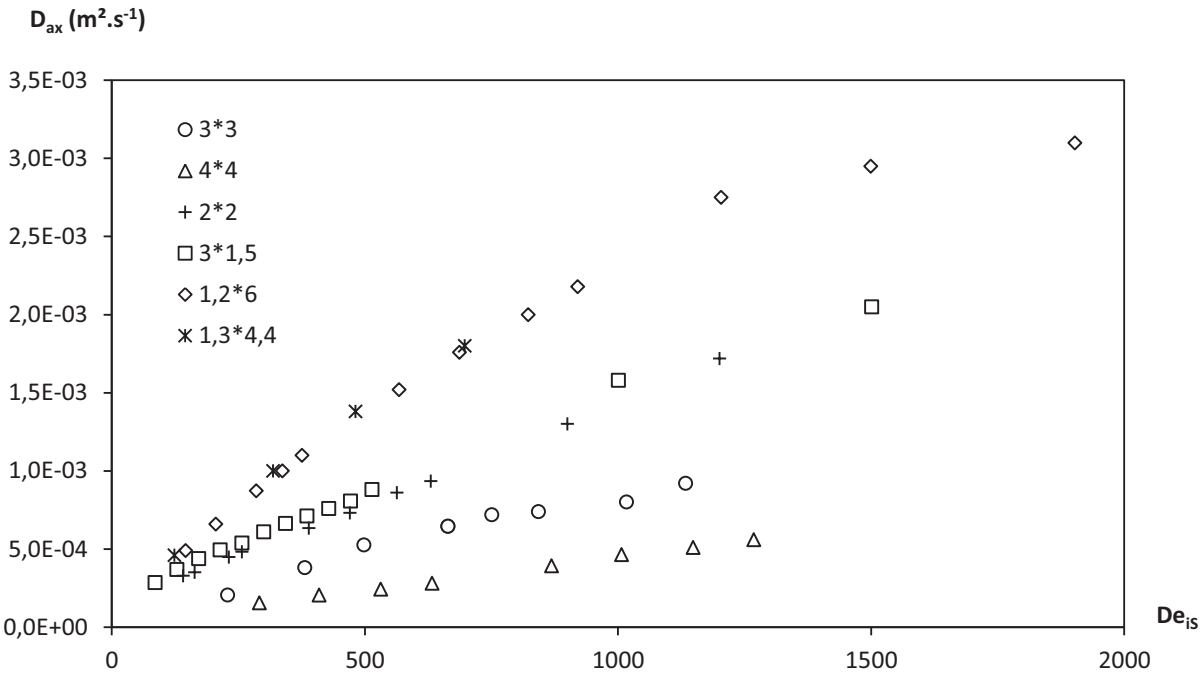


Figure 4-26 : Résultats d'identification numérique des coefficients de dispersion axiale en fonction du nombre de Dean interne

3.3.2). Etude paramétrique

3.3.2.1). Influence de la longueur du canal

L'influence de la longueur du canal sur la valeur finale du coefficient de dispersion axiale a été discutée dans le cas du tube droit cylindrique dans le chapitre 2. Dans ce cas particulier, la dispersion axiale augmente progressivement en fonction de la longueur du réacteur jusqu'à atteindre sa valeur définitive pour une longueur limite vérifiant la condition de Taylor-Aris.

L'influence de la longueur du canal sur la valeur du coefficient de dispersion axiale a également été étudiée dans le motif DeanHex. La Figure 4-27 représente l'évolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de coudes dans le réacteur 2-2 pour De_{iS} = 1 200. On remarque que dès la sortie du deuxième coude, la valeur du coefficient de dispersion axiale atteint une valeur palier. Le coefficient de dispersion axiale varie de ±10% par la suite en fonction de l'endroit où la dispersion axiale est évaluée. Ce phénomène a également été constaté pour les autres tailles de canal, quelle que soit la vitesse de fluide considérée.

Ce résultat permet de considérer les coefficients de dispersion axiale identifiés précédemment comme valables pour n'importe quelle longueur d'un réacteur d'une même géométrie de canal. Connaissant la dispersion axiale générée dans un canal DeanHex de

géométrie ondulée quelconque, il est donc possible d'extrapoler ce résultat à des longueurs plus grandes.

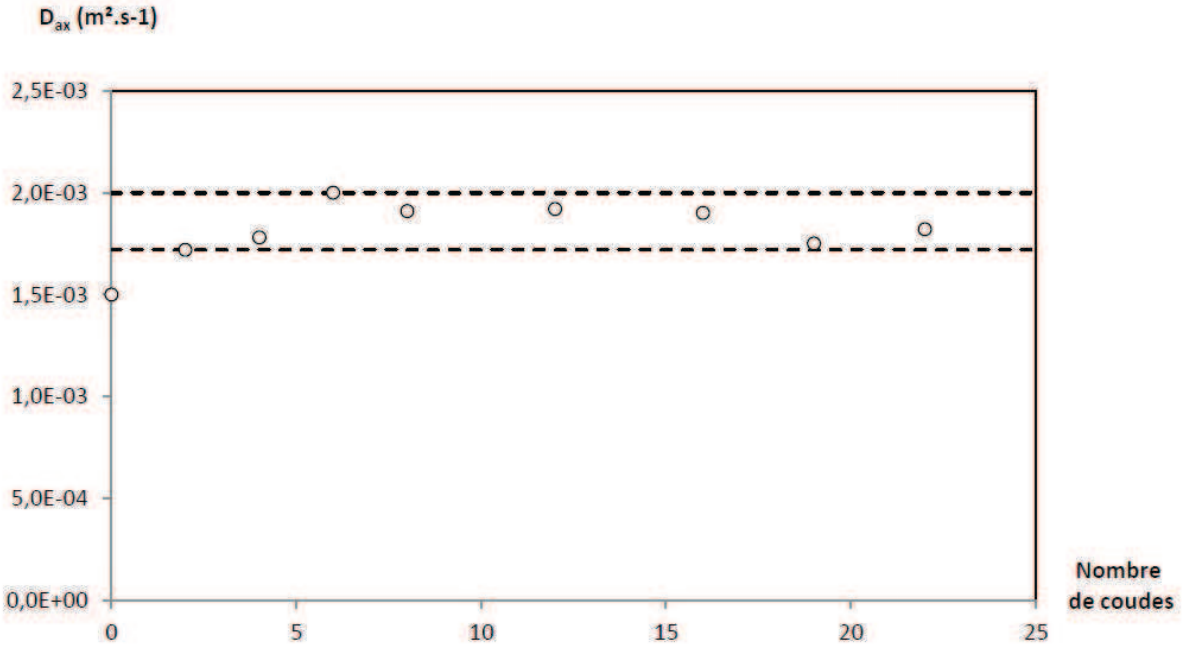


Figure 4-27: Evolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de coudes dans le réacteur 2-2 à De_{iS} = 1 200

3.3.2.2). Influence de la taille du canal

La Figure 4-28 présente l'évolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Dean interne De_{iS} selon la taille du canal pour les réacteurs de facteur de forme FF = 1. On constate une diminution du coefficient de dispersion axiale lorsque la taille du canal augmente. On remarque également que pour tous les réacteurs, l'évolution du coefficient de dispersion axiale est linéaire en fonction du nombre de Dean interne dans la gamme étudiée.

L'observation des écoulements (section 3.1) a montré que plus la valeur de Dean augmente, plus on compartimente la section d'un coude en deux zones : une zone externe au coude où les vitesses axiales sont importantes, et une zone interne au coude où les vitesses axiales sont faibles, zone dont la proportion augmente avec la taille du canal. Ce type d'écoulement devrait générer une forte dispersion axiale. N'oublions pas cependant que le réacteur est constitué d'une succession de coudes aux rayons de courbures inversés. De plus, aux plus grandes tailles, les vortex permettent d'alimenter la zone correspondant au faible mouvement axial. Le temps de séjour de chaque élément de fluide résulte alors d'une trajectoire complexe tridimensionnelle. Le mouvement rotationnel, plus intense aux grandes tailles, permet d'homogénéiser les temps de séjour et de réduire la dispersion axiale, malgré

les différences de vitesses axiales observées sur une section. Il permet donc de rapprocher le comportement des réacteurs d'un comportement piston.

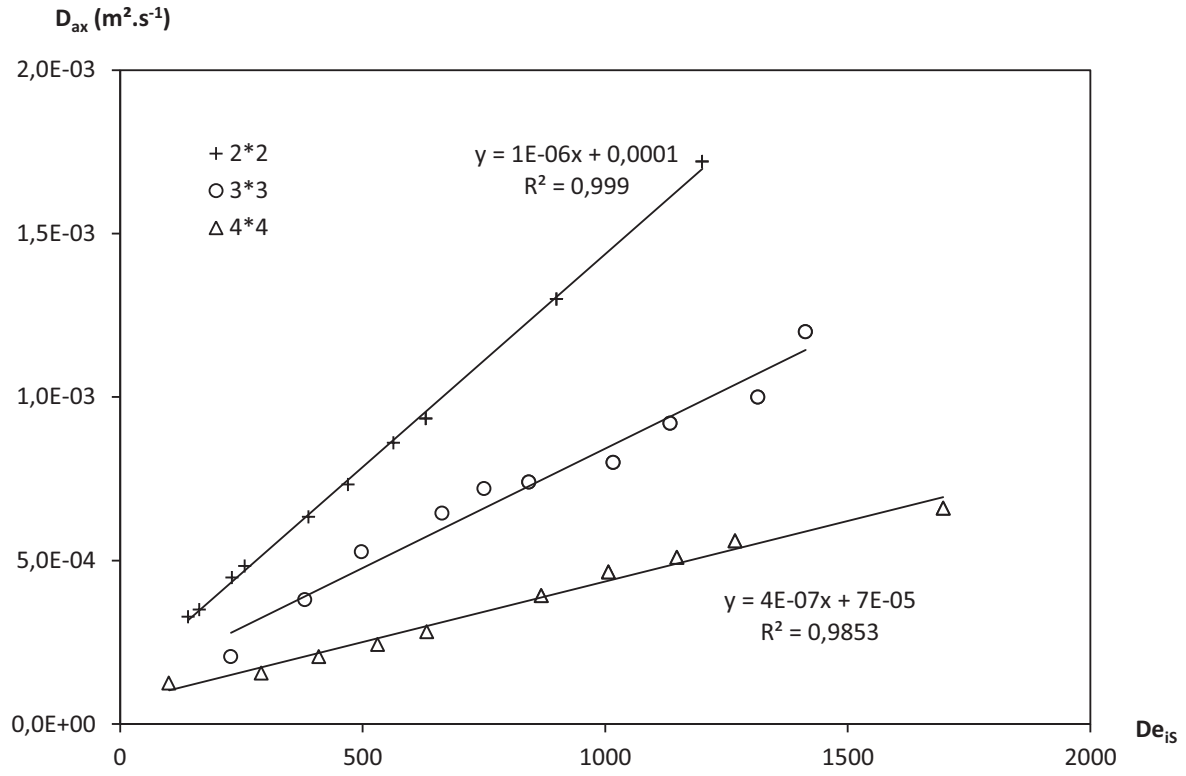


Figure 4-28: Evolution du coefficient de dispersion axiale en fonction de la taille du canal pour $FF = 1$

3.3.2.3). Influence du facteur de forme

Aubin et al. (2009) et Wörner (2010) ont montré que la dispersion axiale en tube droit de section rectangulaire diminue avec le facteur de forme. En d'autres termes, les sections de passage rectangulaires sont plus favorables à un écoulement piston que les sections carrées. Ces études, à l'inverse de l'étude présentée ici, ont été menées en absence de diffusion moléculaire. Cependant, au vu des rapports de temps caractéristiques très élevés dans la gamme de nombres de Dean étudiée, on peut aisément supposer que la diffusion moléculaire est négligeable devant le phénomène de convection.

La Figure 4-29 présente l'évolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Dean interne De_{iS} selon le facteur de forme du canal pour un diamètre hydraulique $d_h = 2$ mm. On remarque que le coefficient de dispersion axiale évolue linéairement avec la vitesse pour tous les facteurs de forme testés.

On constate également que, à l'inverse de ce qui se produit en tube droit le réacteur à facteur de forme *FF* = 1 génère moins de dispersion axiale que les réacteurs à facteur de forme plus faible (Aubin et al., 2009; Wörner, 2010). Rappelons l'observation faite sur les écoulements dans la section 3.1 : au plus faible facteur de forme, les plus fortes vitesses axiales se retrouvent au centre de la section de passage. Alors, l'alternance des coudes ne permet plus d'homogénéiser les temps de séjour des différents éléments de fluide, l'effet rotationnel ne pouvant compenser ces différences que dans les parties hautes et basses de la section.

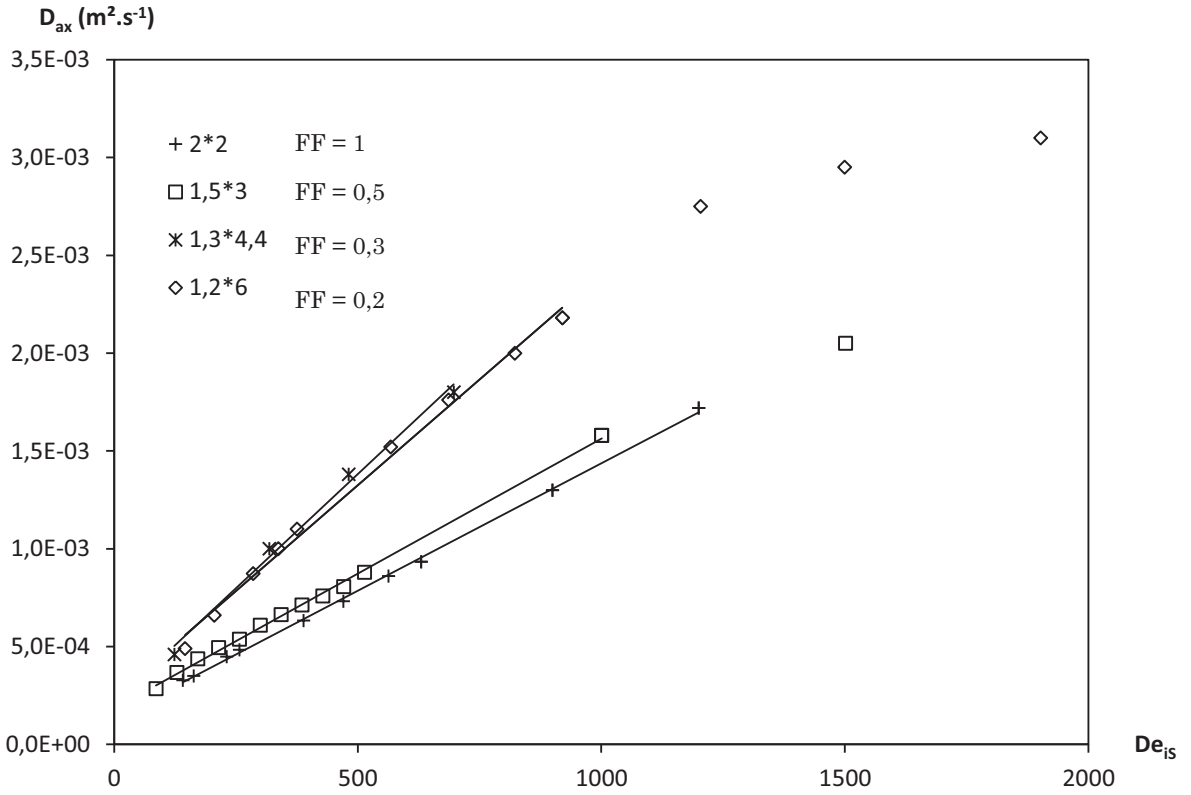


Figure 4-29: Evolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du facteur de forme *FF* pour d_h = 2 mm

3.3.2.4). Corrélations

La valeur finale de D_{ax} étant atteinte dès le deuxième coude, il est possible de donner une corrélation permettant de calculer la valeur du coefficient de dispersion axiale pour les différentes géométries testées. Cette valeur peut être considérée comme valable à ±10% pour n'importe quelle longueur au-delà de deux coudes.

La corrélation proposée fait intervenir un nombre de Péclet modifié. La dimension caractéristique n'est plus la longueur droite développée du réacteur mais le rapport entre la section et la longueur entre deux coudes et s'écrit suivant l'équation (100) :

$$Pe_m = \frac{u_0}{D_{ax}}\frac{S}{L_d} = 1{,}68.10^{-3}.Re_S^{-2{,}02}.De_{iS}^{2{,}3}.FF^{0{,}31} \qquad (100)$$

Elle permet de prédire les résultats de simulation avec ±25 % d'erreur relative (Figure 4-30).

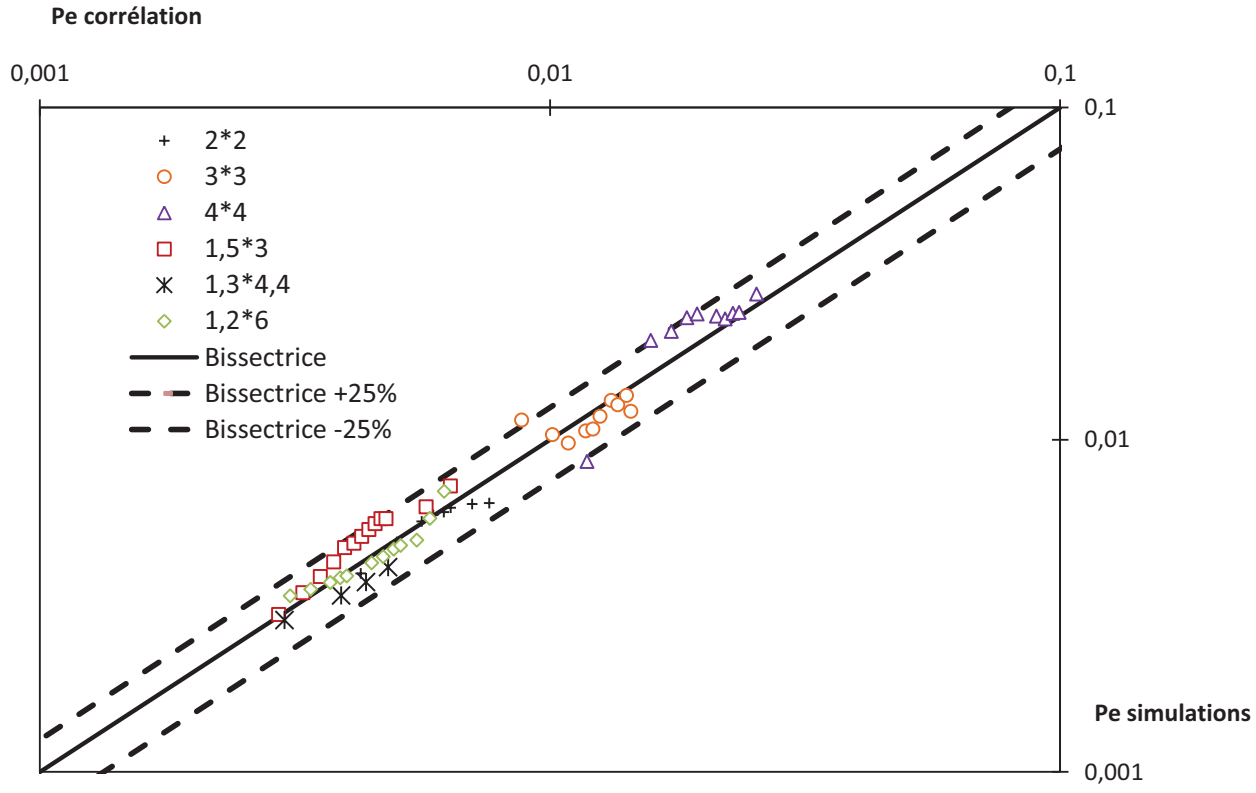


Figure 4-30 : Nombres de Péclet calculés à partir de la corrélation (100) en fonction des nombres de Péclet obtenus en simulation

3.4). Temps de mélange

La méthode numérique décrite en section 2.2 a été appliquée aux réacteurs de différentes géométries afin de compléter l'étude hydrodynamique des réacteurs. Cette méthode permet d'avoir un aperçu comparatif rapide et efficace sur les performances des différentes géométries.

La Figure 4-31 montre l'évolution du temps de mélange en fonction du nombre de Dean interne.

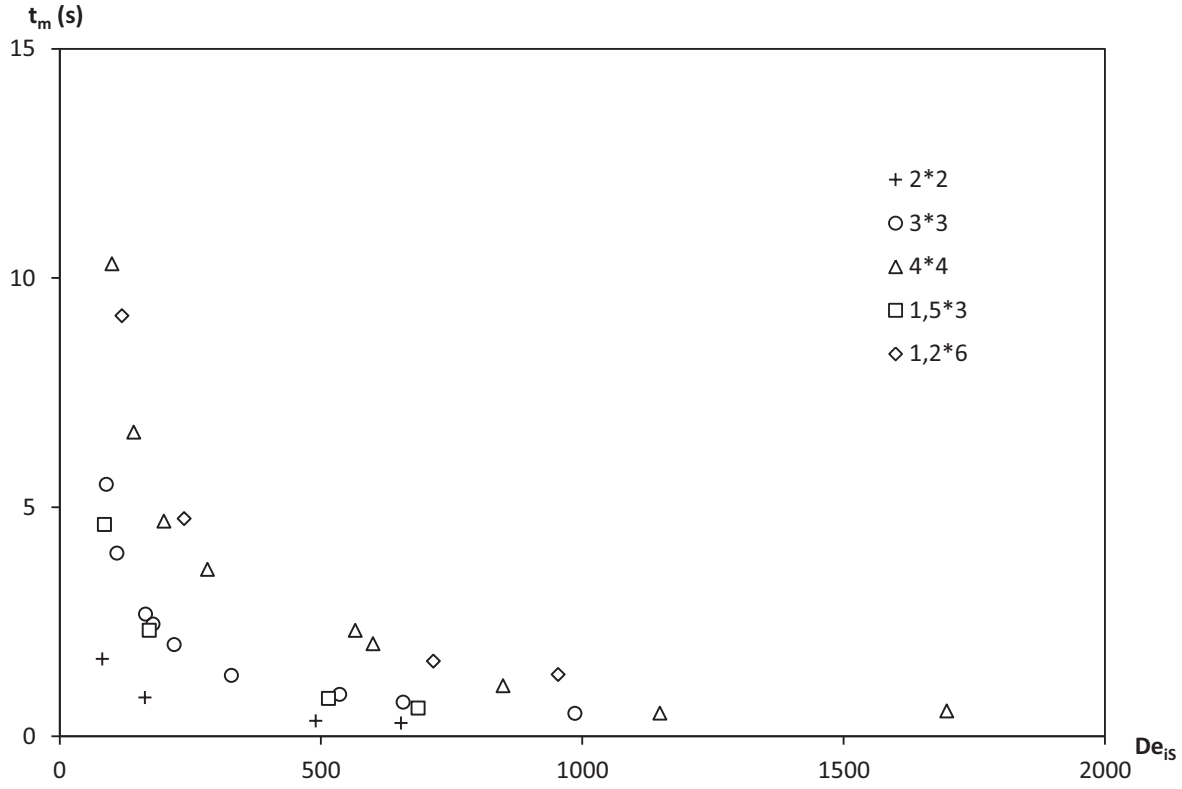


Figure 4-31: Evolution du temps de mélange en fonction du nombre de Dean interne.

On constate que les temps de mélange sont plus élevés à nombre de Dean interne donné pour les réacteurs ayant la taille de canal la plus grande.

Lors de l'étude des écoulements, nous avons montré que la proportion de zone morte sur une section du coude augmente avec la taille du canal. A trop grande taille, le coude n'assure plus sa fonction de mélangeur, et le temps de mélange augmente.

Lorsque le facteur de forme diminue, nous avons vu que l'intensité des vortex augmente (section 3.1). En revanche, la proportion de la surface concernée par le mélange radial semble diminuer. Il faut donc plus de temps dans le réacteur pour obtenir un profil de concentration homogène.

3.4.1). Corrélation

La corrélation (101) permet d'évaluer le temps de mélange dans les différents réacteurs avec une précision de ±25%. La Figure 4-32 présente les temps de mélange calculés à l'aide de la corrélation en fonction des temps de mélange obtenus par simulations.

$$t_m = 334.Re_S^{-3,06}.De_{iS}^{2,05}.FF^{-1,05} \quad (101)$$

Ce temps de mélange pourra ensuite être comparé aux valeurs des temps caractéristiques cinétiques dans le cas de la mise en œuvre d'une réaction chimique. En effet, une attention particulière doit être portée dans le cas où le temps de mélange est du même ordre de grandeur ou supérieur au temps caractéristique de la réaction. Le mélange peut alors être limitant.

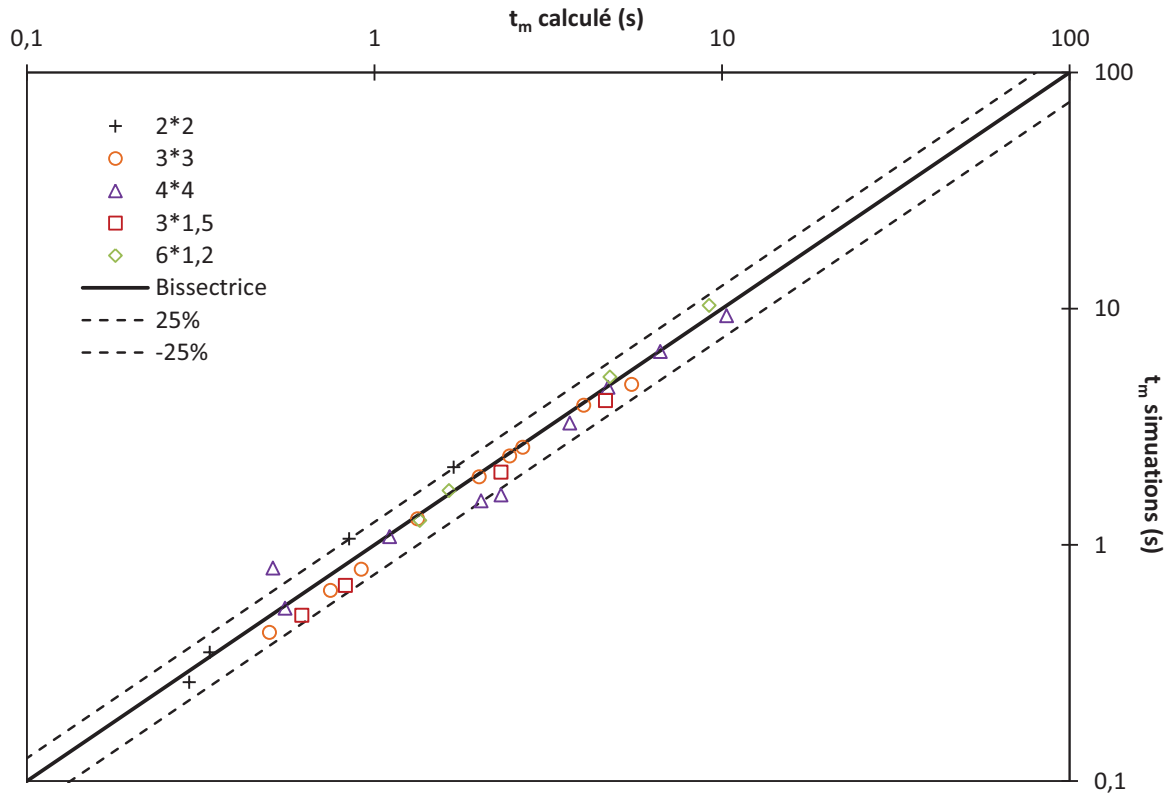


Figure 4-32 : Temps de mélange calculés à partir de la corrélation (101) en fonction des temps de mélange obtenus en simulations

4). Conclusion

La méthode numérique de détermination du coefficient de dispersion axiale a ici été appliquée à un cas concret de milli-réacteurs échangeurs. La fiabilité de cette méthode par rapport à la méthode expérimentale a également été démontrée. Elle permet une acquisition rapide de données, une reproductibilité inaccessible expérimentalement et permet notamment, par l'intermédiaire de l'outil CFD, d'obtenir des informations supplémentaires sur les profils de vitesse et de concentration.

Une caractérisation hydrodynamique complète du motif DeanHex a été effectuée et des corrélations sont données sur le temps de mélange, les pertes de charge et le coefficient de dispersion axiale. Toutes ces données viendront alimenter la base de données technologique du logiciel PROCIP.

Plusieurs résultats d'intérêt applicatif quant aux performances hydrodynamiques du réacteur DeanHex sont également à retenir :

- La dispersion axiale ne dépend pas de la longueur du réacteur. Elle est maintenue par l'ondulation du canal. Les coefficients de dispersion axiale déterminés dans ce chapitre sont donc représentatifs de la dispersion axiale générée dans des réacteurs de longueurs industrielles.
- A nombre de Dean interne fixé, le coefficient de dispersion axiale diminue avec la taille du canal. L'extrapolation de la taille du canal n'est pas un facteur handicapant pour le caractère piston de l'écoulement.
- La diminution du facteur de forme engendre une augmentation du coefficient de dispersion axiale de même qu'une augmentation de la perte de charge générée et du temps de mélange. D'un point de vue hydrodynamique, il n'est pas intéressant de travailler à des facteurs de forme faibles.
- Plus la taille du canal est élevée, plus le temps de mélange est important. Ce facteur peut être limitant dans le cas de l'extrapolation de la taille des canaux. Une attention particulière devra donc être portée sur les valeurs des temps de mélange dans le cas de la mise en œuvre de réactions chimiques dans ces réacteurs. Ces temps devront être comparés aux temps caractéristiques des réactions.

Le chapitre suivant va nous permettre d'examiner l'influence des valeurs de dispersion axiale déterminées dans ce chapitre sur la mise en œuvre de réactions chimiques.

Chapitre 5 : Application à la réaction chimique

Dans le chapitre 4, nous avons déterminé les coefficients de dispersion axiale pour différentes géométries de milli-réacteurs échangeurs de type DeanHex. Nous allons maintenant étudier l'influence que peut avoir cette dispersion sur la conversion et la sélectivité d'une réaction chimique. Pour cela, nous choisirons différents schémas réactionnels (compétitifs, successifs et successifs-compétitifs) et nous déterminerons les conversions et sélectivités pour différentes valeurs du coefficient de dispersion axiale.

Après avoir déterminé l'influence de la dispersion axiale sur l'avancement de la réaction dans différents cas simples, nous essaierons de définir des limites au-delà desquelles l'écart au piston idéal devient significatif par rapport au rendement et à la sélectivité pour ces différents schémas réactionnels types. Sur la base de cette analyse, nous comparerons également les performances des différents réacteurs caractérisés dans les chapitres précédents, et établirons des recommandations d'utilisation (réacteur à privilégier, gamme de débit à respecter par exemple) en fonction du schéma réactionnel mis en œuvre et des temps caractéristiques de réaction.

1). Modèle piston-dispersion en présence de réaction(s)

Dans le cas d'un réacteur piston, la concentration des réactifs dans une section droite de réacteur est supposée uniforme. L'application des modèles cinétiques classiques est alors aisée et permet de déterminer rapidement des rendements et sélectivités de réaction. En effet, la concentration d'un réactif ou produit évolue seulement suivant la coordonnée axiale, dans le sens de l'écoulement piston. La résolution des équations est donc plus aisée. Dans le cas d'un réacteur réel continu de type conduite s'écartant du modèle piston idéal, les profils de vitesses complexes génèrent des gradients de concentration dans une section de réacteur. La concentration des composés dépend alors des coordonnées axiales et radiales. Il devient plus complexe de prédire les profils de concentration le long du réacteur et donc d'appliquer les modèles cinétiques classiques.

Le modèle de piston-dispersion permet d'englober les phénomènes de dispersion dans un seul coefficient, le coefficient de dispersion axiale. Ce coefficient est ensuite intégré dans une équation en une dimension, dont la résolution est rapide et peu gourmande en ressources de calcul. Si le coefficient de dispersion axiale est connu, on peut donc résoudre cette équation et ainsi prédire les rendements et sélectivités des réactions d'un schéma cinétique connu.

En présence de dispersion axiale et de réactions, le bilan matière en 1D selon le modèle piston-dispersion s'écrit :

$$u_0 \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = r_i \quad (102)$$

Avec :

- D_{ax} le coefficient de dispersion axiale ($m^2.s^{-1}$),
- x l'abscisse longitudinale du réacteur modélisé (m),
- u_0 la vitesse moyenne du fluide procédé ($m.s^{-1}$),
- r_i la vitesse de réaction du composé i ($mol.m^{-3}.s^{-1}$),
- c_i la concentration du composé i ($mol.m^{-3}$).

Pour éviter des incohérences numériques liées à la discontinuité des profils de concentrations à l'entrée du réacteur (Pearson, 1959), une condition dite « de Danckwerts » est imposée en $x = 0$ (Danckwerts, 1953). Cette condition se traduit par une continuité du flux de concentration à l'entrée du réacteur et s'exprime suivant l'équation suivante :

$$x = 0 \qquad u_0 c_i - D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial x} = u_0 c_{i,0} \quad (103)$$

Où $c_{i,0}$ est la concentration en composé i en entrée du réacteur ($mol.m^{-3}$).

En sortie du réacteur de longueur L, le gradient de concentration est nul de sorte que :

$$x = L: \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad (104)$$

Afin d'étudier l'influence de la dispersion axiale sur la réaction chimique, nous avons choisi trois schémas réactionnels classiques et représentatifs d'un grand nombre de synthèses chimiques.

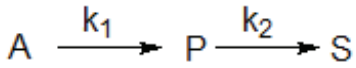
2). Présentation des différents schémas réactionnels

Dans cette partie, nous allons décrire les caractéristiques cinétiques des trois schémas réactionnels classiques choisis : réactions successives, parallèles et compétitives. Dans un désir de simplification et en première approche, l'ordre de chacune des réactions sera pris égal à un par rapport à chaque réactif.

2.1). Réactions successives

Deux réactions sont considérées comme successives (ou consécutives) lorsque les produits de la première réaction sont les réactifs de la seconde. Ce type de schéma avec formation d'intermédiaires réactionnels, est classique pour les réactions d'oxydoréduction par exemple. Le premier cas envisageable concerne une succession de deux réactions mononucléaires. Le

produit P est formé à partir du composé A et est consommé par la réaction secondaire pour former le sous-produit S.



En considérant un ordre un par rapport aux réactifs A et P, les vitesses de réaction pour chacun des constituants s'écrivent :

$$r_A = -k_1[c_A] \quad (105)$$

$$r_P = k_1[c_A] - k_2[c_P] \quad (106)$$

$$r_S = k_2[c_P] \quad (107)$$

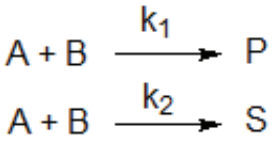
Avec k_j la constante cinétique de la réaction j en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$

2.2). Réactions compétitives

Des réactions sont considérées comme compétitives quand elles forment des produits différents à partir de réactifs communs. Les réactions de Friedel-Crafts en sont un exemple classique. De même, dans le cas de la mono-nitration du toluène étudiée dans le chapitre 1, la réaction entre les ions nitronium et le toluène est à l'origine de la formation de composés ortho, méta ou para-mononitrotoluène.

Dans cette étude, nous nous limiterons à la formation du produit désiré P et du sous-produit S à partir des composés A et B.

Le composé P est produit selon la réaction régie par la constante cinétique k_1 et le composé S est produit en parallèle par la réaction régie par la constante cinétique k_2.



En considérant un ordre un par rapport à chaque réactif, les vitesses de réaction de chaque composé s'écrivent :

$$r_A = -k_1[c_A][c_B] - k_2[c_A][c_B] \quad (108)$$

$$r_B = -k_1[c_A][c_B] - k_2[c_A][c_B] \quad (109)$$

$$r_P = k_1[c_A][c_B] \quad (110)$$

$$r_S = k_2[c_A][c_B] \quad (111)$$

2.3). Réactions successives compétitives

Enfin, nous considérerons également le cas de deux réactions successives-compétitives. Le produit P formé par la première réaction réagit avec l'un des réactifs de cette même réaction, par exemple A, pour donner le sous-produit S. La dinitration du mononitroluène est un exemple de ce type de réaction (chapitre 1). En effet, suivant la force de l'acide sulfurique utilisé, plusieurs produits dinitrés peuvent apparaitre (Zaldivar et al., 1995).

$$A + B \xrightarrow{k_1} P$$
$$A + P \xrightarrow{k_2} S$$

Nous considérerons toujours un ordre un par rapport à chacun des réactifs. Ainsi, les vitesses de réaction s'écrivent :

$$r_A = -k_1[c_A][c_B] - k_2[c_A][c_P] \quad (112)$$

$$r_B = -k_1[c_A][c_B] \quad (113)$$

$$r_P = k_1[c_A][c_B] - k_2[c_A][c_P] \quad (114)$$

$$r_S = k_2[c_A][c_P] \quad (115)$$

3). Paramètres d'étude

Dans le cas de la mise en œuvre de réactions industrielles, les objectifs sont souvent déterminés par le taux de conversion χ et la sélectivité φ. En effet, suivant le type de réaction et les moyens disponibles, on peut soit viser à maximiser le taux de conversion d'un produit (afin d'optimiser au maximum l'utilisation des matières premières par exemple), soit chercher à obtenir une meilleure sélectivité (par exemple dans le cas où la séparation des produits de la réaction est difficile). Les conditions hydrodynamiques (temps de séjour, vitesse, dispersion axiale) ont bien sûr une influence sur la valeur finale de ces deux paramètres, de même que les conditions cinétiques (rapport des concentrations initiales, rapport des constantes cinétiques). Nous présenterons ici les différents paramètres utilisés pour déterminer par la suite l'influence du coefficient de dispersion axiale sur le taux de conversion et la sélectivité pour chacun des schémas réactionnels présentés précédemment.

Rappelons dans un premier temps que dans le cas d'un réacteur continu, les conversions en A et sélectivité en P s'écrivent :

$$\chi = 1 - \frac{F_A}{F_{A,0}} \quad (116)$$

$$\varphi = \frac{F_P}{F_P + F_S} \quad (117)$$

Avec :

- F_i le flux molaire en composé i en sortie du réacteur (en mol.s^{-1})
- $F_{i,0}$ le flux molaire en composé i à l'entrée du réacteur (en mol.s^{-1})
- χ la conversion en A
- φ la sélectivité en P

3.1). Paramètre hydrodynamique

Le nombre de Damköhler, noté Da_I, correspond ici au rapport entre le flux de réactif i consommé initialement par la réaction principale et le flux de ce même constituant en entrée.

$$Da_I = \frac{k_j V \prod_{k=1}^{N} c_{k,0}^{\alpha_k}}{F_{i,0}} = \frac{k_j V \prod_{k=1}^{N} c_{k,0}^{\alpha_k}}{Q\, c_{i,0}} = \frac{L}{u_0} \frac{k_j \prod_{k=1}^{N} c_{k,0}^{\alpha_k}}{c_{i,0}} \quad (118)$$

Avec :

- α_k l'ordre de la réaction considérée par rapport au constituant k,
- V le volume réactionnel du réacteur (m^3),
- Q le débit volumique (m^3.s^{-1}),
- u_0 la vitesse du fluide (m .s^{-1}),
- L la longueur du réacteur (m),
- k_j la constante cinétique de la réaction j considérée.
- $ci, 0$ …

On en déduit alors que le Damköhler peut s'exprimer comme un rapport de temps caractéristiques t_c et de temps de réaction t_r.

$$Da_I = \frac{t_c}{t_r} \quad (119)$$

Avec :

$$t_c = \frac{L}{u_0} \quad (120)$$

$$t_r = \frac{c_{i,0}}{k_j \prod_{k=1}^{N} c_{k,0}^{\alpha_k}} \quad (121)$$

Dans le cas des schémas réactionnels envisagés on obtient les temps caractéristiques de réaction présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5-1: Expression des temps caractéristiques de réaction dans les cas d'étude considérés

Temps caractéristiques	Schéma cinétique		
	Successif	Compétitif	Compétitif-successif
t_{r1} (s)	$\frac{1}{k_1}$	$\frac{1}{k_1 C_{E0}}$	$\frac{1}{k_1 C_{E0}}$
t_{r2} (s)	$\frac{1}{k_2}$	$\frac{1}{k_2 C_{E0}}$	$\frac{1}{k_2 C_{E0}}$

Plus Da_I augmente et plus le temps laissé à la réaction augmente, le taux de conversion de la réaction tend ainsi vers sa valeur maximale. Pour un ordre un, un nombre de Damköhler égal à 1 implique une conversion de 63,2%.

3.2). Paramètre cinétique

Afin de mettre en évidence l'influence des temps caractéristiques des réactions (parallèles, compétitives, successives, etc.) sur la conversion et la sélectivité, on peut calculer le rapport entre les temps caractéristiques de chacune des réactions :

$$Z = \frac{t_{r_1}}{t_{r_2}} \tag{122}$$

Où t_{r1} et t_{r2} sont les temps caractéristiques respectifs des réactions 1 et 2.

3.3). Influence sur la conversion et la sélectivité

Toutes les valeurs de conversions et sélectivités données par la suite ont été calculées sur un réacteur modélisé de longueur L = 2 m et de diamètre hydraulique d_h = 2 mm qui correspond à des caractéristiques géométriques courantes pour des milli-réacteurs échangeurs industriels (chapitre 2).

Les appareils décrits dans le chapitre 2 sont classiquement conçus pour travailler dans des plages de débits variant d'environ 3 à 15 kg.h^{-1}. Ce qui implique dans le cas du réacteur modélisé un temps de séjour variant de la seconde à la vingtaine de secondes. Ainsi, les réactions mises en œuvre dans ces modules doivent être des réactions très rapides. Commenge et Falk (2014) ont donné les ordres de grandeur des temps caractéristiques de réaction pour différents types de réaction chimique. Les réactions dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de grandeur recherché et donc susceptibles d'être mises en œuvre dans des milli réacteurs échangeurs sont regroupées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2: Temps caractéristiques de réactions « rapides » d'après Commenge et Falk (2014)

Réaction	**Temps caractéristiques (s)**
Oxydation	20 – 200
Diazotation	10 – 100
Glycosylation	8 – 20
Réaction de Kolbe-Schmitt	9 – 9 000
Nitration	9 – 4 000
Alkylation	2 – 3 000
Saponification	2 – 20
Réaction de Grignard	2 – 9
Lithiation	2 – 6 000
Réaction de Friedel et Crafts	0,05 – 0,2
Substitution électrophile	0,02 – 9
Hydrolyse	0,002 – 20

La valeur de k_1 a été fixée égale 0,3 s^{-1} pour les réactions successives et à 0,3 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ pour les réactions compétitives et successives-compétitives, ce qui correspond à un temps caractéristique de réaction d'environ 3 s pour des concentrations initiales en réactifs fixées à c_0 = 1 $mol.L^{-1}$ (les réactifs étant introduits en rapport stœchiométrique).

Ces paramètres étant fixés, faire varier le nombre de Damköhler revient donc à modifier le temps de séjour dans le réacteur en jouant sur la vitesse moyenne du fluide dans le canal considéré. Par exemple, pour Da_1 = 1, u_0 = 0,6 $m.s^{-1}$.

En ce qui concerne le paramètre Z nous avons choisi de conserver la constante cinétique de la première réaction (k_1) constante et par conséquent une valeur de 10 pour Z équivaut à diviser la constante (k_2) de la seconde réaction par dix.

Selon le modèle des bacs en cascade, un réacteur réel continu peut être représenté par une succession de réacteurs parfaitement agités (RAC) dont le nombre J est lié à la dispersion axiale suivant la relation :

$$2(J-1) = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \tag{123}$$

Ainsi, en faisant varier le coefficient de dispersion axiale sur une gamme suffisamment large, on pourra étudier l'impact de l'écoulement sur la conversion et la sélectivité entre les deux cas extrêmes représentés par :

- Le réacteur piston dans le cas où la dispersion axiale est très faible ce qui correspond à un nombre de bacs élevé (supérieur à la valeur 100)
- Le RAC dans le cas où la dispersion axiale est très élevée, ce qui correspond à un seul bac.

Les Tableaux 5-3 à 5-5 présentent les résultats obtenus dans ces deux réacteurs idéaux pour des nombres de Damköhler variant de 1 à 50 et pour des rapports Z allant de 1 et 10.

Tableau 5-3: Valeurs de conversions et sélectivités pour les deux types de réacteurs continus idéaux en fonction des conditions opératoires pour deux réactions successives

		Damköhler			
		1	*5*	*20*	*50*
$k_1 / k_2 = 1$	**Piston**	$x = 63$ $\varphi = 58$	$x = 99$ $\varphi = 34$	$x = 100$ $\varphi = 0$	$x = 100$ $\varphi = 0$
	RAC	$x = 50$ $\varphi = 50$	$x = 83$ $\varphi = 17$	$x = 95$ $\varphi = 5$	$x = 98$ $\varphi = 2$
$k_1 / k_2 = 10$	**Piston**	$x = 63$ $\varphi = 94$	$x = 99$ $\varphi = 67$	xC = 100 φ =15	$x = 100$ $\varphi = 7$
	RAC	$x = 50$ $\varphi = 91$	$x = 83$ $\varphi = 67$	$x = 95$ $\varphi = 33$	$x = 98$ $\varphi = 17$

Tableau 5-4: Valeurs de conversions et sélectivités pour les deux types de réacteurs continus idéaux en fonction des conditions opératoires pour deux réactions compétitives

		Damköhler			
		1	*5*	*20*	*50*
$k_1 / k_2 = 1$	**Piston**	$x = 67$ $\varphi = 50$	$x = 91$ φ =50	$x = 98$ $\varphi = 50$	$x = 99$ $\varphi = 50$
	RAC	$x = 50$ $\varphi = 50$	$x = 73$ $\varphi = 50$	$x = 85$ $\varphi = 50$	$x = 90$ $\varphi = 50$
$k_1 / k_2 = 10$	**Piston**	$x = 52$ $\varphi = 91$	$x = 85$ $\varphi = 91$	$x = 96$ $\varphi = 91$	$x = 98$ $\varphi = 91$
	RAC	$x = 40$ $\varphi = 91$	$x = 65$ $\varphi = 91$	$x = 81$ $\varphi = 91$	$x = 87$ $\varphi = 91$

Tableau 5-5: Valeurs de conversions et sélectivités pour les deux types de réacteurs continus idéaux en fonction des conditions opératoires pour deux réactions successives-compétitives

		Damköhler			
		1	*5*	*20*	*50*
k1 / k2 = 1	**Piston**	$\chi = 61$ $\varphi = 71$	$\chi = 98$ $\varphi = 54$	$\chi = 100$ $\varphi = 53$	$\chi = 100$ $\varphi = 53$
	RAC	$\chi = 47$ $\varphi = 65$	$\chi = 79$ $\varphi = 48$	$\chi = 93$ $\varphi = 41$	$\chi = 97$ $\varphi = 40$
k1 / k2 = 10	**Piston**	$\chi = 51$ $\varphi = 96$	$\chi = 88$ $\varphi = 90$	$\chi = 99$ $\varphi = 87$	$\chi = 100$ $\varphi = 87$
	RAC	$\chi = 40$ $\varphi = 94$	$\chi = 69$ $\varphi = 87$	$\chi = 87$ $\varphi = 79$	$\chi = 94$ $\varphi = 76$

Ces valeurs correspondent aux extremums de conversion et sélectivité pour un schéma réactionnel donné à conditions hydrodynamiques fixées (Levenspiel, 1999). En accord avec la littérature, on peut noter que le comportement piston est favorable pour la mise en œuvre des trois schémas réactionnels étudiés (Garcia et al., 1995; Rippin, 1983), excepté dans le cas de réactions successives lorsque le temps de séjour est trop important.

4). Identification de cas d'intérêt

La différence entre sélectivités et conversions obtenues dans le cas d'un réacteur RAC et d'un réacteur piston rappelée dans la partie 3.3 nous montre l'influence de l'hydrodynamique sur l'efficacité d'une réaction donnée. Plutôt que de faire varier les trois paramètres influençant sélectivité et conversion, ce qui rendrait l'analyse complexe, nous nous proposons d'identifier des valeurs cibles pour les paramètres Da_I et Z, puis, pour ces valeurs, de déterminer l'influence de la dispersion axiale.

Les deux valeurs de rapport des constantes cinétiques k_1 / k_2 de réaction choisis sont 1 et 10. Au-delà d'un rapport 10, les effets de la réaction secondaire deviennent négligeables au regard des faibles temps de séjour dans les appareils considérés.

Pour deux valeurs de coefficient de dispersion axiale, nous allons déterminer l'évolution des conversions et sélectivités en fonction du nombre de Damköhler, et ceci pour les deux valeurs de Z choisies ainsi que pour les trois schémas cinétiques proposés dans la partie 2. Les valeurs de D_{ax} choisies sont les suivantes : $D_{ax} = 1e^{-5}$ m².s^{-1} (dispersion axiale faible) et $D_{ax} = 1e^{-1}$ m².s^{-1} (dispersion axiale élevée).

Les Figures 5-1 et 5-2 synthétisent les résultats obtenus.

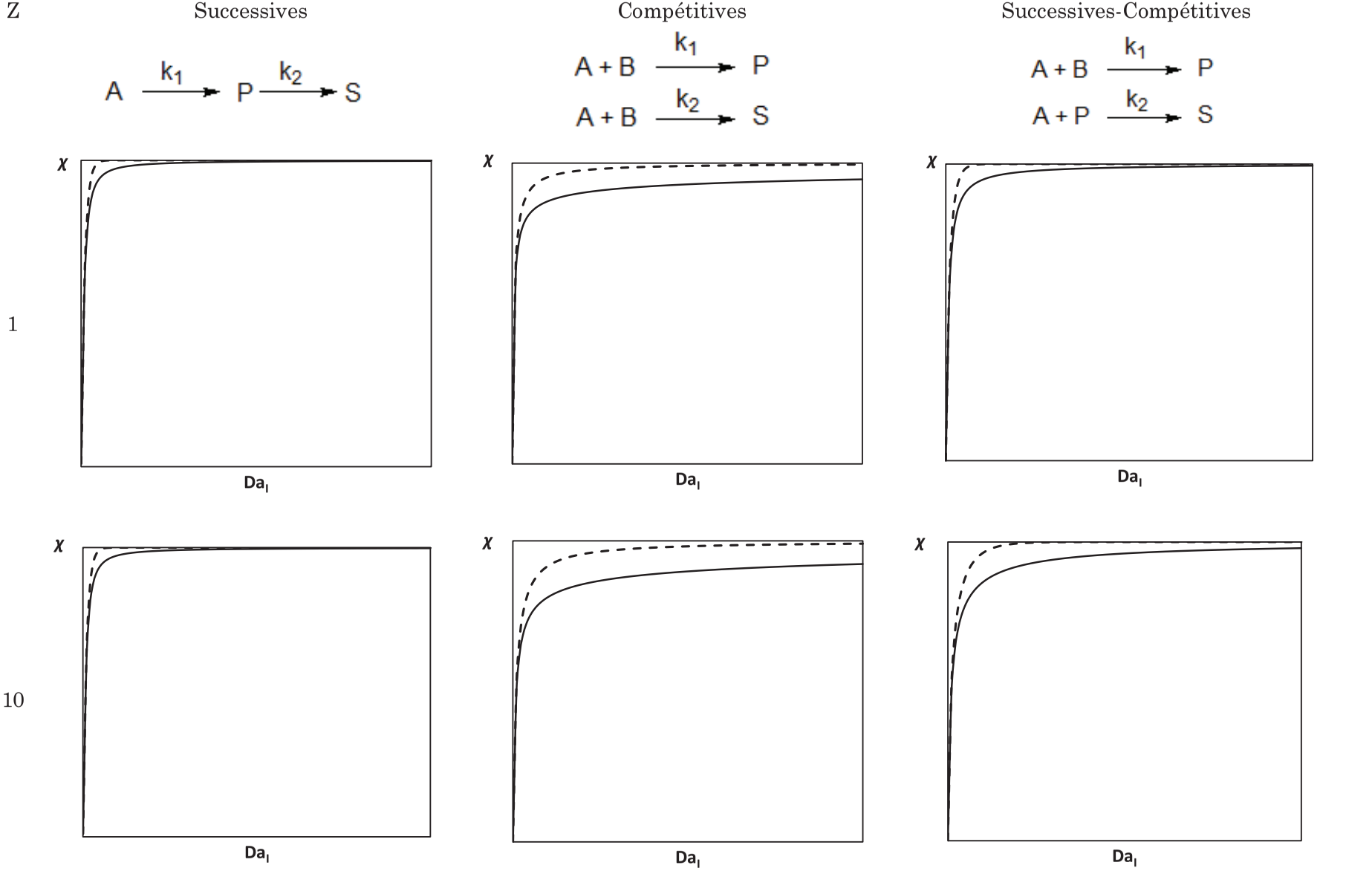


Figure 5-1 : Evolution de la conversion en fonction du nombre de Damköhler pour trois schémas cinétiques —— D_{ax} = 1e^{-1} m².s^{-1}; - - - - D_{ax} = 1e^{-5} m².s^{-1}

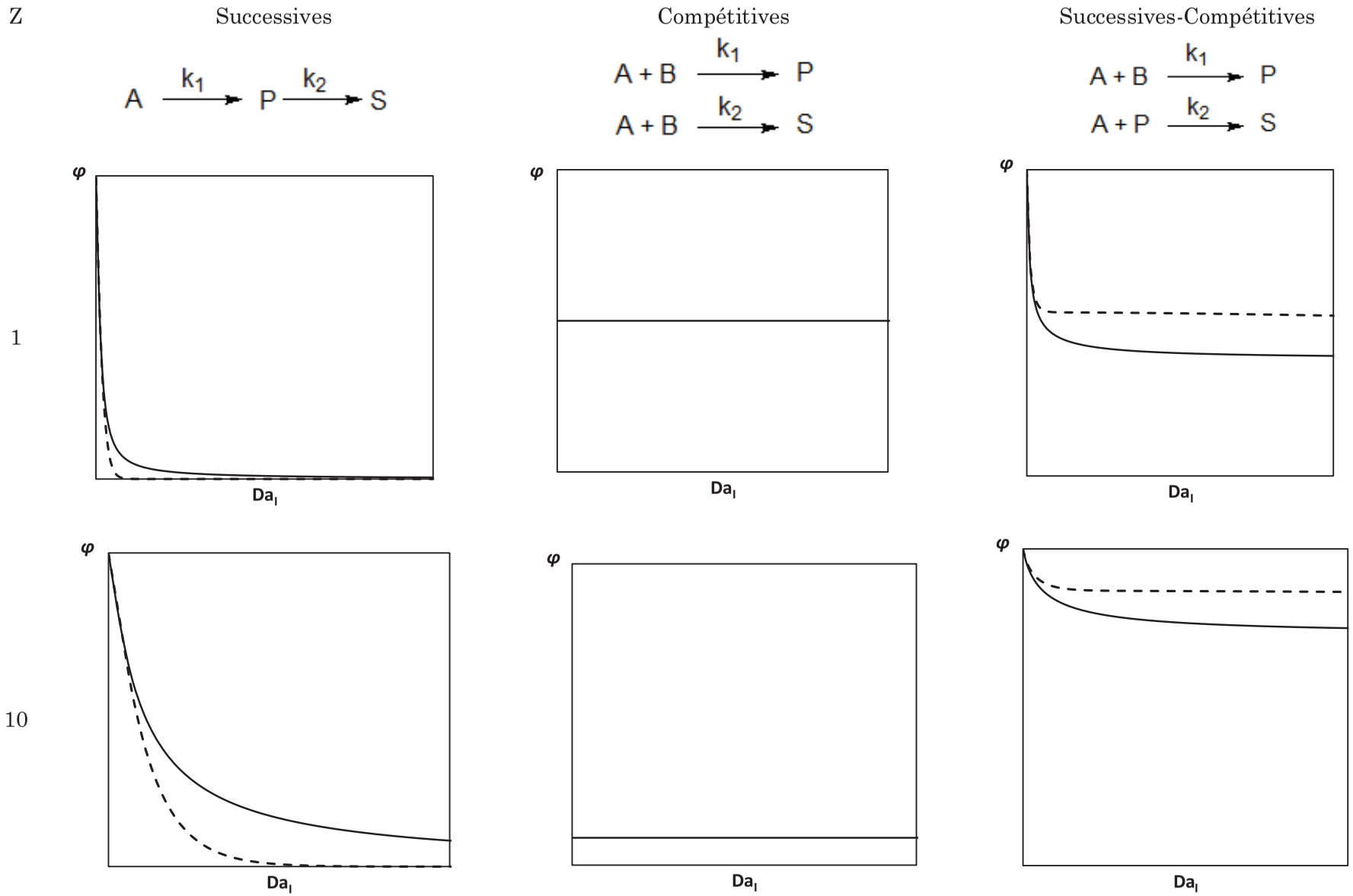


Figure 5-2 : Evolution de la sélectivité en fonction du nombre de Damköhler pour trois schémas cinétiques —— D_{ax} = 1e^{-1} m².s^{-1}; - - - - D_{ax} = 1e^{-5} m².s^{-1}

Pour les trois schémas réactionnels étudiés, la conversion augmente avec le nombre de Damköhler, ce qui est logique au vu de la définition même de ce nombre adimensionnel. Plus le réacteur est piston (D_{ax} faible) et plus la conversion est élevée. La dispersion axiale a un effet néfaste sur la conversion de ces réactions. On constate cependant une évolution différente suivant les trois schémas étudiés. En effet, dans le cas des réactions successives par exemple, la conversion atteint très vite ($Da \sim 20$) sa valeur quasi-finale alors que dans le cas des réactions compétitives, cette valeur n'est pas atteinte même pour $Da = 100$. Suivant le type de réaction et afin de maximiser la conversion, on pourra laisser plus ou moins de temps de séjour dans le réacteur. La variation du rapport Z n'a, en revanche, que peu d'influence sur les conversions déterminées.

La sélectivité des réactions compétitives dépend uniquement du rapport Z. Dans le cas de réactions successives, au-delà d'une certaine valeur de Da, la dispersion axiale limite la dégradation de la sélectivité. Par contre, pour des réactions successives-compétitives, la dispersion axiale nuit à la sélectivité. L'augmentation du rapport Z conduit logiquement à de meilleures sélectivités.

A partir de ces courbes, nous avons déterminé trois nombres de Damköhler par schéma cinétique pour lesquels seront étudiées les évolutions de conversions et sélectivités en fonction du coefficient de dispersion axiale. Ces valeurs ont été choisies dans la gamme où χ et φ évoluent encore pour chaque schéma cinétique et sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 5-6 : Nombres de Damköhler choisis suivant le schéma réactionnel considéré

Schéma	**Successives**	**Compétitives**	**Successives-Compétitives**
Da	1 – 5 – 20	1 – 20 – 50	1 – 5 – 50

5). Résultats

La Figure 5-3 présente les résultats obtenus pour les différents nombres de Damköhler identifiés dans la section précédente pour $Z = 1$ et $Z = 10$ et pour les trois schémas réactionnels considérés.

Si la sensibilité au coefficient de dispersion axiale est très variable suivant le type de schéma étudié, l'augmentation du coefficient de dispersion axiale a pour effet une baisse de conversion globale. Ce qui confirme l'intérêt de se rapprocher du comportement d'un réacteur piston.

Dans le cas des réactions compétitives, le paramètre D_{ax} n'a aucune influence sur la sélectivité de la réaction. En effet, seul le paramètre Z détermine le ratio entre les produits P et S. Pour les réactions compétitives-successives, l'augmentation du coefficient de

dispersion axiale a pour effet d'abaisser la sélectivité en produit P. Un réacteur ayant un comportement proche du comportement piston donnera une meilleure sélectivité, quel que soit le rapport *Z*. La diminution de la constante cinétique de la réaction 2 aura bien entendu un effet bénéfique sur la sélectivité puisqu'elle conditionne la consommation du produit P recherché.

L'effet du coefficient de dispersion axiale sur la sélectivité des réactions successives est moins intuitif. En effet, pour un nombre de Damköhler faible, on aura tout intérêt à se rapprocher d'un réacteur piston pour maximiser la sélectivité alors qu'inversement, pour des nombres de Damköhler plus élevés (20 et 50), l'augmentation du coefficient de dispersion axiale lissera la perte de sélectivité entrainée par la consommation du produit P . Il n'est toutefois pas pertinent de travailler à nombre de Damköhler élevé pour ce type de schéma réactionnel.

L'augmentation du paramètre *Z* a pour effet une augmentation de la sélectivité en produit P pour les réactions compétitives et successives-compétitives. En effet, dans ces deux cas, le réactif A est consommé par la réaction secondaire. En revanche, dans le cas des réactions successives, le réactif A n'est consommé que par la réaction 1, ce paramètre n'a donc aucune influence sur la conversion finale puisque k_2 est baissé pour obtenir un ratio de 10 et la valeur de k_1 est conservée.

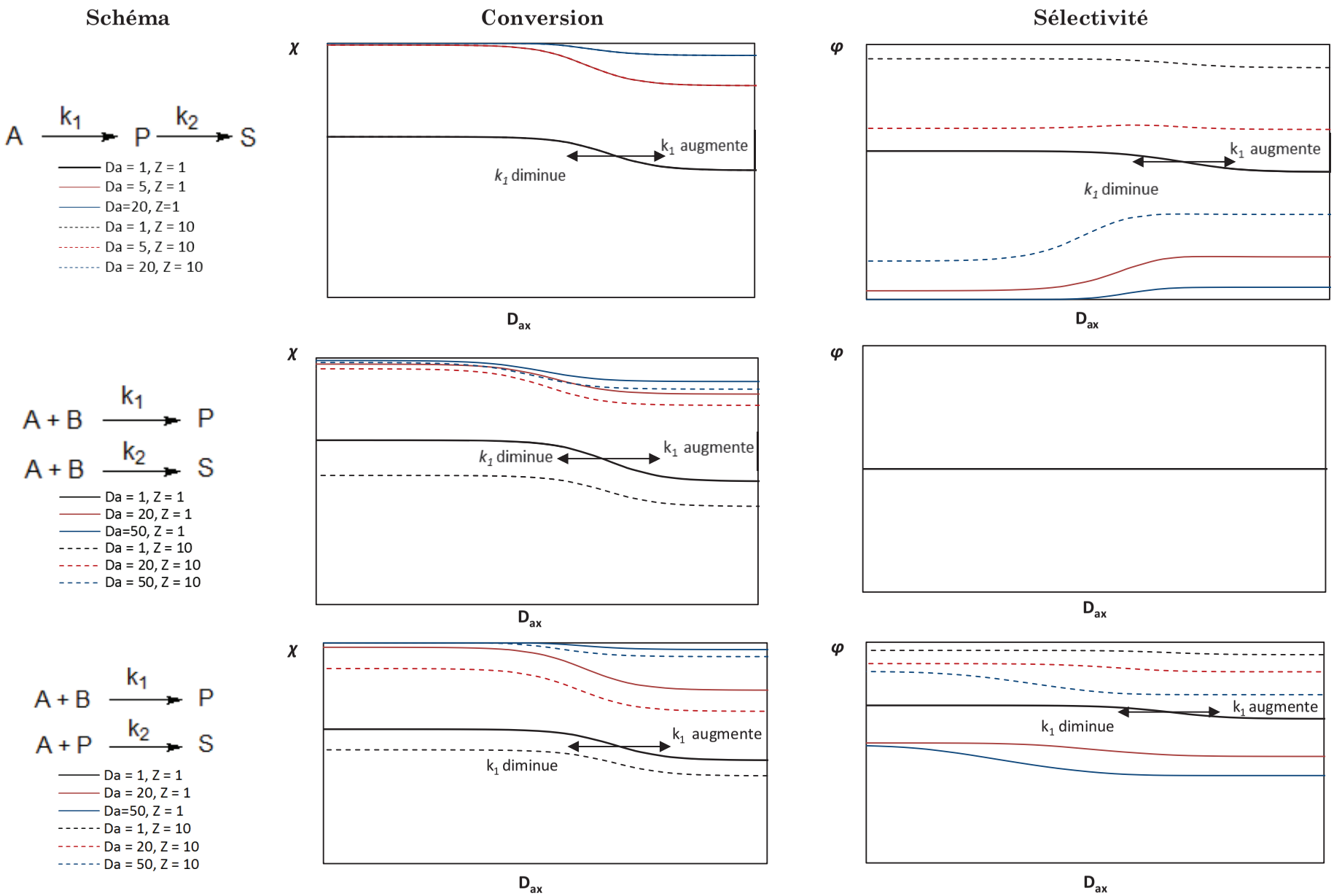


Figure 5-3 : Evolution des conversions et sélectivités en fonction du coefficient de dispersion axiale pour les trois schémas cinétiques considérés

6). Application aux réacteurs industriels

Dans la gamme de variation de vitesse considérée dans le chapitre 4 (Tableau 5-7) la valeur du coefficient de dispersion axiale oscille entre $1{,}5e^{-4}$ et $3e^{-3}$ $m^2.s^{-1}$. Au vu des courbes décrites dans la section précédente, la plus grosse variation potentielle sera de ±6 % de sélectivité dans le cas extrême de deux réactions successives-compétitives à Da_I = 50. Globalement, tous les motifs étudiés ont un comportement très proche du réacteur piston et ce quelle que soit la taille du canal considéré. L'extrapolation de la taille de canal dans ce type de réacteur ne peut donc pas être perçue comme un facteur limitant pour la mise en œuvre de réactions industrielles.

Tableau 5-7: Conditions opératoires de travail étudiées pour les réacteurs de type DeanHex avec L = 2 m

Réacteur	2-2	3-3	4-4	1,5-3	1,3-4,4	1,2-6
Q ($L.h^{-1}$)	1,2 – 10,6	2,2 – 13,9	1,0 – 17,3	0,8 – 14,2	1,2 – 7,1	1,6 – 20,7
u_0 ($m.s^{-1}$)	0,09 – 0,73	0,07 – 0,43	0,02 – 0,3	0,05 – 0, 87	0,06 – 0,35	0,06 - 0,8
D_{ax} ($m^2.s^{-1}$)	$3e^{-4}$ – $1{,}7e^{-3}$	$2{,}0e^{-4}$ – $1{,}2$ e^{-3}	$1{,}6e^{-4}$ – $6{,}6e^{-4}$	$2{,}8e^{-4}$ – $2{,}0e^{-3}$	$4{,}6e^{-4}$ – $6{,}6e^{-4}$	$4{,}9e^{-4}$ – $3{,}1e^{-3}$
t_s (s)	3 - 23	4,5 - 28	6,5 - 28	2 - 40	5.5 - 33	2.5 - 33

On peut en revanche constater l'effet bénéfique du motif DeanHex sur la mise en œuvre de réactions chimiques par rapport à des motifs générant une dispersion axiale plus élevée. En effet, pour des réacteurs industriels sans motifs de mélange ou pour un tube droit, on peut s'attendre à une dispersion axiale plus importante. Au-delà de valeurs de D_{ax} = $1e^{-2}$ $m^2.s^{-1}$ (ordre de grandeur mesuré en tube droit) on pourra observer des chutes de conversions et de sélectivités suivant le type de schéma considéré. Une attention particulière doit également être portée dans les cas extrêmes où le temps de séjour dans le réacteur est nettement supérieur au temps caractéristique de la première réaction.

7). Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu voir l'influence de la dispersion axiale sur plusieurs schémas cinétiques représentatifs de réactions industrielles (successifs, compétitifs et successifs-compétitifs). Malgré de rares cas extrêmes (réactions successives à nombre de Damköhler très élevé), les résultats de cette étude montrent, en accord avec la littérature, l'intérêt quasi-systématique d'avoir un écoulement proche de celui d'un réacteur piston.

Les valeurs de coefficients de dispersion axiale calculées dans le chapitre 4 nous permettent également de montrer le caractère piston des réacteurs de type DeanHex dans leur gamme d'utilisation caractéristique. Quelles que soient les valeurs de vitesses et la géométrie du canal, l'impact sur la conversion et la sélectivité de la dispersion axiale générée dans ces canaux est peu significative pour les trois schémas réactionnels étudiés.

De plus, nous avons montré dans le chapitre 4 l'invariance de la dispersion axiale avec la longueur de réacteur. Ce résultat important nous permet de souligner le bon comportement de ce motif par rapport à des réacteurs dont la dispersion serait plus élevée ou augmenterait avec la longueur de réacteur (cas du tube droit par exemple).

L'extrapolation de la largeur des canaux n'est également pas un facteur limitant pour la mise en œuvre de l'un de ces trois schémas réactionnels dans des réacteurs de type DeanHex.

En revanche, nous avons vu dans le chapitre précédent que le temps de mélange augmente avec la taille du canal. On risque alors, en élargissant les canaux, d'être confrontés à des problèmes de mélange en entrée de ce type de réacteur. De même, des études doivent encore être menées pour comprendre l'influence des paramètres géométriques sur les performances thermiques de ce type de réacteur.

Afin de compléter ce travail, une étude de schémas réactionnels plus complexes devra être menée. L'influence de la dispersion axiale sur des réactions auto-catalysées ou réversibles pourra également être étudiée.

Conclusion

Au cours des dernières années, on a assisté à une augmentation considérable du nombre de technologies relevant de l'intensification des procédés. L'effort de recherche lié à ces nouvelles technologies a permis de lever des verrous intrinsèques aux appareils (performances en termes de transferts thermiques et de matière, réduction des défauts d'écoulement, etc.) pour une mise en œuvre des réactions chimiques plus propre, plus sure et plus économique.

Bien que leurs performances ne soient plus à démontrer, ces nouvelles technologies ne sont que très peu utilisées à l'échelle industrielle, souvent par manque de données sur les caractéristiques des appareils, voire même par méconnaissance des appareils disponibles. Le but principal du projet ANR PROCIP dans lequel se sont inscrits ces travaux de thèse est d'apporter, par le biais d'un logiciel expert, un outil de choix et d'implantation industrielle de technologies intensifiées.

En proposant à l'utilisateur un panel de technologies correspondant à ses critères de production, de performances chimiques ou de sécurité, le logiciel permet à l'ingénieur en génie chimique de s'orienter vers des solutions innovantes. La robustesse du logiciel et la qualité des résultats reposent notamment sur l'exhaustivité de sa base de données « équipements » (plus de deux cent cinquante fiches technologiques renseignées par les partenaires du projet, associées à plusieurs familles identifiées de réacteurs). Ces données sont proposées sous forme de grandeurs qualitatives, de valeurs discrètes ou même de corrélations. Un travail de veille continu a été mené pour exploiter les résultats provenant de la littérature. Des méthodologies de caractérisation ont également dû être mises au point pour fournir les données manquantes, en particulier pour la caractérisation de milli-réacteurs échangeurs.

Directement en lien avec cette problématique, ce travail a permis de présenter différentes méthodologies de caractérisation hydrodynamique de technologies intensifiées. Ces méthodologies aussi bien expérimentales que numériques ont été développées sur des milli-réacteurs échangeurs industriels mais sont potentiellement applicables à un champ plus étendu de technologies.

Après avoir expliqué le principe de fonctionnement du logiciel, basé sur l'établissement de critères de choix entre technologies, nous avons donné un exemple de fiches technologiques illustrant les informations requises pour discriminer les appareils par rapport à une synthèse chimique donnée : caractéristiques géométriques, conditions opératoires, coefficients de transfert thermique et de matière, etc. Un travail bibliographique a permis de renseigner certaines d'entre elles de façon satisfaisante (mélangeurs statiques, cuves agitées, etc.) et d'identifier les appareils pour lesquels il manquait des données. Une étude de cas sur la mono-nitration du toluène est également donnée. Cette réaction a été choisie

pour ses caractéristiques particulières : elle s'effectue en milieu diphasique liquide-liquide, en présence d'une phase acide corrosive et présente un fort risque d'emballement thermique. Des tableaux comparatifs de résultats issus du logiciel permettent une vue d'ensemble des technologies intensifiées applicables à cette réaction. Suivant la production désirée en mono-nitrotoluène visée (10 ou 100 $kg.h^{-1}$), l'utilisateur pourra orienter son choix vers une association en parallèle de réacteurs échangeurs de type Corning ou DeanHex ou de mélangeurs statiques de type Sulzer SMV.

L'utilisateur a donc à sa disposition un outil d'aide au choix de ces technologies, choix reposant sur la comparaison des performances.

Parmi les données nécessaires à la caractérisation des appareils, on retrouve des problématiques de transferts (matière, chaleur), de mélange ainsi que les performances hydrodynamiques. Le travail effectué dans le cadre de la thèse a notamment consisté à mettre au point des techniques de caractérisation hydrodynamique de milli-réacteurs échangeurs. Un premier travail de caractérisation expérimentale a permis de distinguer le comportement de trois milli-réacteurs échangeurs industriels en termes de pertes de charge et de distribution des temps de séjour (DTS). L'utilisation d'un modèle piston-dispersion pour la caractérisation DTS a mis en évidence le comportement piston de ces trois réacteurs et plusieurs corrélations ont été données afin de calculer le coefficient de dispersion axiale dépendant de la structure des différents canaux. Cette méthode d'identification, d'utilisation rapide, présente l'avantage majeur par rapport à d'autres méthodes de n'exiger que peu de traitement de signal. La mise en place expérimentale est en revanche laborieuse et peut induire un manque de reproductibilité des résultats.

Afin de palier à ces inconvénients, une alternative numérique a été développée dans le chapitre 3. Cette méthode basée sur la simulation des écoulements et du transport d'une espèce diluée permet d'identifier numériquement des coefficients de dispersion axiale. Elle présente l'avantage d'être applicable à toute sorte de géométrie de canal et permet une bonne reproductibilité des résultats. Cette nouvelle méthode est un outil puissant et rapide d'acquisition de données pour la caractérisation DTS d'appareils intensifiés continus.

L'application de cette méthode à un type de milli réacteur échangeur (réacteur DeanHex) a fait l'objet du chapitre 4. Il s'agit d'un appareil de type échangeur à plaques compact où le fluide réactif circule dans un canal ondulé gravé dans les plaques. La facilité de mise en œuvre de la méthode a permis de calculer des coefficients de dispersion axiale pour des largeurs de canal et des facteurs de forme différents. Des tendances d'extrapolation ont été dégagées pour ce type de réacteur. Pour compléter leur caractérisation hydrodynamique, ces canaux ont également été caractérisés numériquement en termes de temps de mélange et expérimentalement en termes de pertes de charge. Ainsi, en alliant résultats numériques et expérimentaux, plusieurs corrélations ont été établies. Ces travaux ont permis une meilleure compréhension de l'influence de la géométrie des canaux ondulés sur les différents phénomènes hydrodynamiques. En effet, nous avons montré que le motif DeanHex génère

très peu de dispersion axiale et ce quelle que soit la taille du canal considéré. Inversement, nous avons pu constater une augmentation du temps de mélange avec la taille du canal.

Enfin, le dernier chapitre a permis de montrer l'influence du coefficient de dispersion axiale sur la mise en œuvre de schémas réactionnels simples. Grâce à cette analyse, nous avons pu voir que quelles que soient la longueur et la largeur du canal d'un réacteur DeanHex, les taux de conversion et de sélectivité n'y sont pas dégradés par rapport à un réacteur piston. Ce résultat est important car il montre que dans ce type de réacteur, la dispersion axiale n'est pas un phénomène limitant pour l'extrapolation de la taille des canaux. Une attention particulière devra alors être portée au temps de mélange associé à la géométrie extrapolée. En effet, lorsque le temps de mélange est du même ordre de grandeur ou supérieur au temps caractéristique de réaction, les performances de cette dernière peuvent être dégradées.

Dans une logique d'amélioration du logiciel, des études sont en cours quant à la complexification des critères de différenciation entre les technologies. En apportant des données de plus en plus évoluées sur les performances des réacteurs, le logiciel sera à même de fournir des résultats de plus en plus précis pour le choix de la technologie la plus appropriée pour une application donnée. Toujours dans une optique d'amélioration, le logiciel sera soumis à des tests sur des réactions industrielles existantes.

Les réacteurs de type DeanHex présentent des performances hydrodynamiques très intéressantes. Des études quant à leurs performances thermiques ont déjà été menées par Anxionnaz-Minvielle et al. (2013). A l'avenir, les efforts de caractérisation de cet appareil devront surtout porter sur la mise en œuvre de milieux visqueux et de milieux polyphasiques.

La méthode numérique développée dans ce travail de thèse présente l'avantage d'être applicable à de nombreuses technologies. Ainsi, elle pourra être utilisée pour la caractérisation DTS de différents réacteurs. L'utilisation de fluides visqueux ne présente à priori pas de problème quant à son application. Des études supplémentaires pourront donc être effectuées pour conforter cette idée.

Enfin, l'influence de la dispersion axiale dans le cas de schémas réactionnels plus complexes que ceux évoqués dans le chapitre 5 pourra être déterminée. En effet, dans le cas de réactions auto-catalysées ou réversibles par exemple, la dispersion axiale générée pourra entrainer une difficulté supplémentaire quant au choix de la technologie appropriée ou pour le dimensionnement des appareils.

L'intégralité de ce travail de thèse a donc permis à la fois d'alimenter la base de données du logiciel mais aussi de mieux comprendre l'influence des paramètres géométriques de différents réacteurs-échangeurs sur leurs performances hydrodynamiques. Les méthodologies de caractérisation développées dans les chapitres 2, 3 et 4 permettront

également de poursuivre le travail de détermination des performances hydrodynamiques de technologies intensifiées.

Nomenclature

Lettres grecques

ε	m^{-1}	Rugosité
δ	m	Taille de maille
$\Delta_r H$	$J.mol^{-1}$	Enthalpie de réaction
ΔT_{ml}	K	Moyenne logarithmique des différences de températures
ε_d	W/kg	Energie dissipée
ρ_c	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de la phase continue
ρ_d	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de la phase dispersée
$\bar{\bar{\tau}}$		Tenseur des contraintes visqueuses
Δp	Pa	Pertes de charges
μ	$Pa.s$	Viscosité
λ	m	Longueur d'onde
τ	%	Taux de vide
φ	-	Sélectivité
φ_d	-	Rapport de phase dissipée
X	-	Conversion

Opérateurs

<>	Moyenne spatiale sur une section de canal
∇	Opérateur Nabla
–	Opérateur de moyenne temporelle

Indices et exposants

adiab	Adiabatique
carré	Section de passage carrée
GL	Gaz-Liquide
LL	Liquide-Liquide
ml	Moyenne logarithmique
nu	Non-Uniformité
x	Projection sur l'axe x

Nombres adimensionnels

Da_I	Damköhler dispersion
Da_{II}	Damköhler transfert de matière
Da_{III}	Damköhler transfert de chaleur
De	Nombre de Dean
De_i	Nombre de Dean interne
De_{iS}	Nombre de Dean interne « racine »
f	Facteur de Fanning
Ha	Nombre de Hatta
Nu	Nombre de Nusselt
Pe	Nombre de Péclet
Pr	Nombre de Prandtl
Re_h	Nombre de Reynolds hydraulique
Re_n	Nombre de Reynolds particulaire
Re_0	Nombre de Reynolds oscillatoire
We_h	Nombre de Weber hydraulique
Z	Rapport des temps caractéristiques des réactions 2 et 1

Lettres

A	-	Absorbance
a	m^{-1}	Aire interfaciale dans le chapitre 1
a	m	Largeur du canal dans les chapitres 2, 3, 4 et 5
b	m	Hauteur du canal
c	$mol.m^{-3}$	Concentration
c_0	$mol.m^{-3}$	Concentration initiale
Cp	$J.mol.K^{-1}$	Capacité thermique molaire du milieu réactionnel
d	m	Diamètre
d_{32}	m	Diamètre de Sauter
D_{ax}	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de dispersion axiale
d_h	m	Diamètre hydraulique
D_m	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion moléculaire
D_s	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de dispersion spatiale
D_t	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de dispersion turbulente
$E(t)$	s^{-1}	Fonction de distribution des temps de séjour
$\boldsymbol{F}$	N	Vecteur des forces externes
$\boldsymbol{I}$	-	Tenseur unité
J	-	Nombre de bacs
$K(x\ ;t)$	-	Fonction de dispersion axiale suivant Taylor-Aris
K_∞	-	Constante de dispersion axiale de Taylor-Aris
k_G	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert gaz-liquide
k_j	*Dépend du schéma réactionnel*	Constant cinétique de la réaction j

k_L	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert liquide-liquide
K_M	-	Constante (voir Streiff et al., (1997))
L	m	Longueur du réacteur
L_d	m	Longueur droite entre deux coudes
L_{entr}	m	Longueur d'entrée
L_{TA}	m	Longueur limite de Taylor-Aris
$\boldsymbol{n}$	-	Vecteur normal au plan considéré
$\boldsymbol{N}$	$mol.s^{-1}.m^{-2}$	Flux molaire surfacique
P	W	Puissance
p	Pa	Pression
$\mathcal{P}$	m	Périmètre mouillée
Q	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique
R	m	Rayon
r	m	Coordonnée radiale
Rc	m	Rayon de courbure
Rc_i	m	Rayon de courbure interne
r_i	$mol.m^{-3}s^{-1}$	Vitesse de réaction du composé i
S	m^2	Section de passage
s	s^{-1}	Fonction erreur
$S_{externe}$	m^2	Surface externe
T	K	Température
T_{adiab}	K	Température adiabatique
t_c	s	Temps caractéristique de convection

t_d	s	Temps caractéristique de diffusion moléculaire selon Taylor-Aris
t_M	s	Temps caractéristique de transfert de matière
t_m	s	Temps de mélange
t_s	s	Temps de séjour
U	$W.m^{-2}.K^{-1}$	Coefficient global d'échange de chaleur
u	$m.s^{-1}$	Vitesse
u_0	$m.s^{-1}$	Vitesse moyenne du fluide
u_g	$m.s^{-1}$	Vitesse de la phase gazeuse
V	m^3	Volume réactionnel
V_r	m^3	Volume réactionnel
$V_{réactionnel}$	m^3	Volume réactionnel
w	$\%$	Force acide
x	m	Coordonnée longitudinale
y	m	Coordonnée radiale 1
z	m	Coordonnée longitudinale

Bibliographie

Aillet, T., Loubiere, K., Dechy-Cabaret, O., Prat, L., 2013. 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

Ajdari, A., Bontoux, N., Stone, H.A., 2006. Hydrodynamic Dispersion in Shallow Microchannels: the Effect of Cross-Sectional Shape. Anal. Chem. 78, 387–392. doi:10.1021/ac0508651

Alfa Laval, 2005a. Alfa Laval, ART PR 37.

Alfa Laval, 2005b. Alfa Laval, LabPlate.

Anxionnaz-Minvielle, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., Tochon, P., 2013. Influence of the meandering channel geometry on the thermo-hydraulic performances of an intensified heat exchanger/reactor. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 73, 67–80. doi:10.1016/j.cep.2013.06.012

Anxionnaz, Z., 2009. Etude de l’influence de la géométrie des canaux sur les performances d’un réacteur/échangeur.

Anxionnaz, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., Tochon, P., 2008. Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 47, 2029–2050. doi:10.1016/j.cep.2008.06.012

Aris, R., 1956. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. Dispers. Solute Fluid Flow. Tube 67–77.

Aubin, J., Prat, L., Xuereb, C., Gourdon, C., 2009. Effect of microchannel aspect ratio on residence time distributions and the axial dispersion coefficient. Eff. Microchannel Asp. Ratio Resid. Time Distrib. Axial Dispers. Coefficient 554–559.

Bahrami, M., Yovanovich, M.M., Culham, J.R., 2006. Pressure Drop of Fully-Developed, Laminar Flow in Microchannels of Arbitrary Cross-Section. J. Fluids Eng. 128, 1036. doi:10.1115/1.2234786

Benaissa, W., Elgue, S., Gabas, N., Cabassud, M., Carson, D., Demissy, M., 2008. Dynamic behaviour of a continuous heat exchanger/reactor after flow failure. Int. J. Chem. React. Eng. 6.

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007. Transport Phenomena, in: Transport Phenomena. John Wiley & Sons. Inc, New York, pp. 179–184.

Birse, 2011. The assessment of a continuous oscillatory baffled reactor for processing slow reacting, non-aqueous and viscous materials under pressure.

Boodhoo, K.V.K., Jachuck, R.J., 2000. Process intensification: spinning disk reactor for styrene polymerisation. Appl. Therm. Eng. 20, 1127–1146.

Bošković, D., Loebbecke, S., Gross, G.A., Koehler, J.M., 2011. Residence Time Distribution Studies in Microfluidic Mixing Structures. Chem. Eng. Technol. 34, 361–370. doi:10.1002/ceat.201000352

Bosworth, R.C.L., 1948. Distribution of reaction times for laminar flow in cylindrical reactors. Distrib. React. Times Laminar Flow Cylind. React. 847–862.

Braune, S., Pöchlauer, P., Reintjens, R., Steinhofer, S., Winter, M., Lobet, O., Guidat, R., Woehl, P., Guermeur, C., 2009. Selective nitration in a microreactor for pharmaceutical production under cGMP conditions. Chem. Today 27, 26–29.

Buch, A., Rakib, M., Stambouli, M., 2009. Transfert de matière - Extraction liquide-liquide avec réaction chimique. Techniques de l’ingénieur j1078, 1–8.

Buisson, B., Donegan, S., Wray, D., Parracho, A., Gamble, J., Caze, P., Jorda, J., Guermeur, C., 2009. Slurry hydrogenation in a continuous flow reactor for pharmaceutical application. Chim Oggi 27, 12–14.

Cantu-Perez, A., Bi, S., Barrass, S., Wood, M., Gavriilidis, A., 2011. Residence time distribution studies in microstructured plate reactors. Appl. Therm. Eng. 31, 634–639. doi:10.1016/j.applthermaleng.2010.04.024

Carvalho, A., Matos, H.A., Gani, R., 2013. SustainPro—A tool for systematic process analysis, generation and evaluation of sustainable design alternatives. Comput. Chem. Eng. 50, 8–27. doi:10.1016/j.compchemeng.2012.11.007

Chart, 2009. Chart. Compact Heat Exch. React.

Chen, Wu, 1996. Thermal hazard assessment and macrokinetics analysis of toluene mononitration in a batch reactor. J. Loss Prev. Process Ind. 9.

Chivilikhinl, M.S., Kuandykovl, L., Lavric, E.D., Federation, R., Avon, F., 2011. Residence Time Distribution in Corning® Advanced-FlowTM Reactors. Experiment and Modelling. Chem. Eng. Trans. 25, 791–796.

Cockx, A., Do-Quang, Z., Audic, J.M., Liné, A., Roustan, M., 2001. Global and local mass transfer coefficients in waste water treatment process by computational fluid dynamics. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 40, 187–194.

Commenge, J.-M., Falk, L., 2014. Methodological framework for choice of intensified equipment and development of innovative technologies. Chem. Eng. Process. Process Intensif. doi:10.1016/j.cep.2014.03.001

COMSOL, M., n.d. http://www.comsol.fr/comsol-multiphysics.

Coombes, R.G., Moodie, R.B., Schofield, K., 1968. Electrophilic aromatic substitution. Part I. The nitration of some reactive aromatic compounds in concentrated sulphuric and perchloric acids. J. Chem. Soc. B Phys. Org. 800–804.

Corning, 2012. Corning. Corning® Adv.-FlowTM G1 React.

Couderc, J.P., Gourdon, C., Liné, A., 2008. Phénomènes de transfert en génie des procédés, in: Phénomènes de Transfert En Génie Des Procédés. Lavoisier, Paris, pp. 230–232.

Danckwerts, P.V., 1953. Continuous flow systems: distribution of residence times. Chem. Eng. Sci. 2, 1–13.

Dean, W.R., Hurst, J.., 1927. Note on the motion of fluid in a curved pipe. Philos.Mag. 4, 208–223.

Deno, N.C., Stein, R., 1995. Carbonium Ions. 111. Aromatic Nitration and the Co Acidity Function. J. Am. Chem. Soc. 78, 578–581.

Despènes, L., 2010. Intensification et passage en continu d'une synthèse pharmaceutique en réacteur-échangeur (Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse). Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.

Dickens, A.W., Mackley, M.., Williams, H.R., 1989. Experimental residence time distribution measurements for unsteady flow in baffled tubes. Chem. Eng. Sc. 44, 1471–1479.

Di Miceli, N., 2008. Transfert de matière liquide-liquide en micro-canal: application à la réaction chimique.

Di Miceli Raimondi, N., Olivier-Maget, N., Gabas, N., Cabassud, M., Gourdon, C., 2014. Safety enhancement by transposition of the nitration of toluene from semi-batch reactor to continuous intensified heat exchanger reactor. Chem. Eng. Res. Des. doi:10.1016/j.cherd.2014.07.029

Du Plessis, J.P., Collins, M.R., 1992a. A new definition for laminar flow entrance lengths of straight ducts. NO J. Sept. 11–16.

Du Plessis, J.P., Collins, M.R., 1992b. A new definition for laminar flow entrance lengths of straight ducts. NO J. Sept. 11–16.
Elgue, S., Conte, A., Marty, A., Condoret, J.S., 2013. Two-phase enzymatic reaction using Process Intensification technologies. Two-Phase Enzym. React. Using Process Intensif. Technol. 6.
Elgue, S., Ferrato, M., Gourdon, C., Jolivet, C., Meille, V., Ramdani, K., 2009. Silicon carbide equipments for process intensification of silicon reactions.
Fellouah, H., Castelain, C., Ould-El-Moctar, A., Peerhossaini, H., 2010. The Dean instability in power-law and Bingham fluids in a curved rectangular duct. J. Non-Newton. Fluid Mech. 165, 163–173. doi:10.1016/j.jnnfm.2009.10.009
Finlay, W.H., Nandakumar, K., 1990. Onset of two-dimensional cellular flow in finite curved channels of large aspect ratio. Phys. Fluids Fluid Dyn. 2, 1163. doi:10.1063/1.857617
Fustier, C., 2012. Développement d'un réacteur intensifié en Carbure de Silicium pour la transposition en continu de réactions d'hydrosilylation.
Garcia, V., Cabassud, M., Le Lann, M.V., Pibouleau, L., Casamatta, G., 1995. Constrained optimization for fine chemical productions in batch reactors. Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 59, 229–241.
Gill, W.N., 1975. Unsteady tubular reactors-Time variable flow and inlet conditions. Unsteady Tubul. React.-Time Var. Flow Inlet Cond. 1123–1128.
Gill, W.N., Sankarasubramanian, R., 1970. Gill W.N., Sankarasubramanian R., Exact analysis of unsteady convective diffusion, Proc. Roy. Soc. Lond. A., 1970, 316, p. 341-350. Exact Anal. Unsteady Convect. Diffus. 341–350.
Guo, X., 2013. Intensification des transferts dans un mini-échnageur multicanaux multifonctionnel. Université de Grenoble, Grenoble.
Hirsch, C., 2007. Numerical computation of internal & external flows, in: Numerical Computation of Internal & External Flows. Butterworth-Heinemann, Burlington, pp. 250–251.
Incropera, F.P., De Witt, D.P., Bergman, T.L., Lavine, A.S., 2007. Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley, Hoboken, NJ.
Kenning, D.B.R., Lewis, J.S., Karayiannis, T.G., 2012. Pressure drop and heat transfer characteristics for single-phase developing flow of water in rectangular microchannels, in: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, p. 012085.
Kronberg, A.E., Benneker, A.H., Westerterp, K.R., 1996. Wave model for longitudinal dispersion: Application to the laminar-flow tubular reactor. AIChE J. 42, 3133–3145.
Lakerveld, R., Sturm, G., Stankiewicz, A., Stefanidis, G., 2014. Integrated design of microwave and photocatalytic reactors. Where are we now? Curr. Opin. Chem. Eng. 5, 37–41. doi:10.1016/j.coche.2014.04.002
Lavric, E.D., Woehl, P., 2009. Advanced-FlowTM glass reactors for seamless scaleup. Chem. Today 27, 45–48.
Levenspiel, O., 1999. Chemical reaction engineering, in: Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons. Inc, New York, pp. 293–320.
Lobry, E., Theron, F., Gourdon, C., Le Sauze, N., Xuereb, C., Lasuye, T., 2011. Turbulent liquid–liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration. Chem. Eng. Sci. 66, 5762–5774. doi:10.1016/j.ces.2011.06.073
Lutze, P., Gani, R., Woodley, J.M., 2010. Process intensification: A perspective on process synthesis. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 49, 547–558. doi:10.1016/j.cep.2010.05.002
Mackley, M.., Stonestreet, P., 1995. Heat transfer and associated energy dissipation for oscillatory flow in baffled tubes. Chem. Eng. Sc. 50, 2211–2224.

Mengeaud, V., Josserand, J., Girault, H.H., 2002. Mixing Processes in a Zigzag Microchannel: Finite Element Simulations and Optical Study. Anal. Chem. 74, 4279–4286. doi:10.1021/ac025642e
Mills, P.L., Duduković, M.P., 1989. Convolution and deconvolution of nonideal tracer response data with application to three-phase packed-beds. Comput. Chem. Eng. 13, 881–898.
Muzychka, Y.S., Yovanovich, M.M., 2009. Pressure Drop in Laminar Developing Flow in Noncircular Ducts: A Scaling and Modeling Approach. J. Fluids Eng. 131, 111105. doi:10.1115/1.4000377
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
Ni, X., Gao, S., 1996. Scale-up correlation for mass transfer coefficients in pulsed baffled reactors. Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 63, 157–166.
Nunge, R.J., Lin, T.S., Gill, W.N., 1972. Laminar dispersion in curved tubes and channels. J Fluid Mech 51, 3–5.
Olivon, K., Sarrazin, F., 2013. Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow millifluidic device. Chem. Eng. J. 227, 97–102. doi:10.1016/j.cej.2012.08.098
Pătruț, C., Bîldea, C.S., Kiss, A.A., 2014. Catalytic cyclic distillation – A novel process intensification approach in reactive separations. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 81, 1–12. doi:10.1016/j.cep.2014.04.006
Pearson, J.R.A., 1959. A note on the "Danckwerts" boundary conditions for continuous flow reactors. Chem. Eng. Sci. 10, 281–284.
Pereira, N.E., Ni, X., 2001. Droplet size distribution in a continuous oscillatory baffled reactor. Chem. Eng. Sci. 56, 735–739.
Ponce-Ortega, J.M., Al-Thubaiti, M.M., El-Halwagi, M.M., 2012. Process intensification: New understanding and systematic approach. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 53, 63–75. doi:10.1016/j.cep.2011.12.010
Portha, J.-F., Falk, L., Commenge, J.-M., 2014. Local and global process intensification. Chem. Eng. Process. Process Intensif. doi:10.1016/j.cep.2014.05.002
Ramshaw, C., 1999. Process intensification and green chemistry. Green Chem 1, G15–G17.
Rippin, D.W., 1983. Simulation of single-and multiproduct batch chemical plants for optimal design and operation. Comput. Chem. Eng. 7, 137–156.
Roetzel, W., Balzereit, F., 1997. Determination of axial dispersion coefficients in plate heat exchangers using residence time measurements. Rev. Générale Therm. 36, 635–644.
Safari, A., Safdari, J., Abolghasemi, H., Forughi, M., Moghaddam, M., 2012. Axial mixing and mass transfer investigation in a pulsed packed liquid–liquid extraction column using plug flow and axial dispersion models. Chem. Eng. Res. Des. 90, 193–200. doi:10.1016/j.cherd.2011.06.017
Shah, R.K., 1975. Laminar flow friction and forced convection heat transfer in ducts of arbitrary geometry. Int. J. Heat Mass Transf. 18, 849–862.
Soltanieh, M., Sadraei, S., 1991. A simplified model for prediction of time-dependent axial dispersion coefficient. Chem. Eng. Sci. 46, 301–305.
Squires, T.M., Quake, S.R., 2005. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. Rev. Mod. Phys. 77, 977.
Stankiewicz, A.., Moulijn, J.., 2000. Process Intensification: Transforming Chemical Engineering. Chem.Eng.Proc. 22–34.
Streiff, F.., Mathys, P., Fischer, T.U., 1997. New fundamentals for liquid-liquid dispersion using static mixers. Récent progrès en Génie des Procédés 11, 307–314.
Sulzer, 2014. Sulzer.

Taylor, G., 1953. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Dispers. Soluble Matter Solvent Flow. Slowly Tube 186–203.
Thakur, R.., Vial, C., Nigam, K.D.P., Nauman, E.B., Djelveh, G., 2003. Static mixers in the process industrie - a review. Trans IChemE 81, 787–808.
Theron, F., 2009. Conception et mise en œuvre d'un procédé intensifié continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale. Université de Toulouse, Toulouse.
Theron, F., 2009. Conception et mise en œuvre d'un procédé intensifié continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale. Toulouse, Toulouse.
Theron, F., Le Sauze, N., Ricard, A., 2010. Turbulent Liquid−Liquid Dispersion in Sulzer SMX Mixer. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 623–632. doi:10.1021/ie900090d
Trambouze, P., 1984. Les réacteurs chimiques - De la conception à la mise en oeuvre, in: Les Réacteurs Chimiques, de La Conception À La Mise En Oeuvre. Technip, Paris, pp. 7–10.
TUNESTÅL, E., 2012. Investigations of Micromixing In Alfa Laval's ART® Plate Reactors.
Villermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique, in: Génie de La Réaction Chimique. Tec&Doc, Paris, pp. 190–193.
Wörner, M., 2010. Approximate residence time distribution of fully develop laminar flow in a straight rectangular channel. Chem. Eng. Sci. 65, 3499–3507. doi:10.1016/j.ces.2010.02.047
Zaldivar, J.M., Molga, E., Alos, M.A., Hernandez, H., Westerterp, K.R., 1995. Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. Chem.Eng.Proc. 34, 543–559.
Zhu, Z.M., Hannon, J., Green, A., 1992. Use of high-intensity gas-liquid mixers as reactors. Chem. Eng. Sc. 47, 2847–2852.