THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. MAHMOUD KAMALEDDINE

le mercredi 16 décembre 2020

Titre :

Transposition de tests de catalyse homogène en microréacteur

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

M. LAURENT PRAT

MME JOELLE AUBIN

Rapporteurs :

M. JEAN-MARC COMMENGE, UNIVERSITÉ LORRAINE

M. PASCAL FONGARLAND, UNIVERSITE LYON 1

Membre(s) du jury :

M. JULIEN LEGROS, UNIVERSITE DE ROUEN, Président

M. CHARLES BONNIN, IFPEN, Membre

M. LAURENT PRAT, TOULOUSE INP, Membre

Mme FLAVIE SARRAZIN, SOLVAY PESSAC, Membre

Mme JOELLE AUBIN, TOULOUSE INP, Membre

Mme TYPHENE MICHEL, IFPEN, Membre

Résumé

L'accélération du développement de procédés d'oligomérisation de l'éthylène par catalyse homogène nécessite une caractérisation complète du système catalytique. Ces travaux proposent d'utiliser la micro-échelle et les écoulements gaz-liquide segmentés (Taylor) pour atteindre des hauts débits d'expérimentation.

Dans le réacteur mis au point, l'écoulement gaz-liquide a été étudié avec une caméra rapide pour valider le montage expérimental et étudier les caractéristiques de l'hydrodynamique. A partir de ces résultats, une étude du transfert de matière a confirmé la possibilité de réaliser la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en régime chimique en agissant sur le coefficient de transfert de matière.

Enfin, plusieurs tests d'oligomérisation de l'éthylène ont été réalisés dans le microréacteur avec une analyse en ligne des produits. Les résultats des tests en terme de conversion, sélectivité et productivité sont comparables à ceux réalisés dans des réacteurs agités et permettent de valider le concept.

Mots clés

Oligomérisation, microréacteur, écoulement de Taylor, catalyse homogène, transfert de matière

Abstract

The acceleration of the development of ethylene oligomerization processes by homogeneous catalysis requires a complete characterization of the catalytic system. This work proposes to use segmented gas-liquid flow (Taylor flow) in microchannels to achieve high experimental throughput for catalyst testing.

Gas-liquid flow was studied with a high-speed camera in order to validate the experimental microreactor setup and to study the hydrodynamic characteristics. Based on these results, a study of mass transfer confirmed the possibility of conducting the oligomerization reaction of ethylene in the chemical regime by acting on the mass transfer coefficient.

Finally, several ethylene oligomerization tests were carried out in the microreactor with an on-line analysis of the products. The results of the tests in terms of conversion, selectivity and productivity are comparable to those carried out in stirred tank reactors and allow the transposition of the batch process to a continuous miniaturized process to be validated.

Key words

Oligomerization, microreactor, Taylor flow, homogeneous catalysis, mass transfer

Remerciements

Je commence par remercier les membres du jury avec qui j'ai mené une discussion très enrichissante. Je remercie Julien Legros pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance, Flavie Sarrazin pour avoir accepté de faire partie de ce jury et Jean-Marc Commenge et Pascal Fongarland pour le temps consacré à la lecture de ce manuscrit en tant que rapporteurs.

Je remercie Laurent Prat mon directeur de thèse pour le temps qu'il a consacré à ce projet de recherche et pour ces nombreux conseils durant ces trois ans de travail. Un remerciement à ma co-directrice de thèse Joëlle Aubin, qui m'a accompagné durant mes séjours au LGC. Je la remercie pour son suivi de près des travaux et pour son grand aide pour la rédaction de mon premier article scientifique.

J'adresse un remerciement particulier à mes encadrants de l'IFPEN, Charles Bonnin et Typhène Michel qui étaient toujours présents pour apporter leur aide aux niveaux scientifique et expérimental. Je les remercie pour leur suivi de près des différentes étapes du travail, pour leur lecture et relecture des chapitres de thèse et leur grand aide pour sortir un manuscrit de qualité.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel IFPEN qui m'ont accueilli pour la réalisation de cette thèse, en particulier le personnel de la direction R15 « Expérimentation Procédés » et le département R062 « Catalyse Moléculaire ». Je remercie Léna Brunet-Errard qui a initié ce sujet de thèse et qui a continué à porter un intérêt pour le travail durant toute la durée de la thèse. Je remercie les équipes techniques des deux départements R151 et R062 qui m'ont apporté un grand aide pour la préparation des manipes, et un remerciement pour les techniciens du LGC à Toulouse, en particulier Alain Pontier qui était toujours présent pour me donner un coup de main quand j'en avais besoin.

Un grand merci aux doctorants et stagiaires que j'ai rencontrés à l'IFPEN et au LGC et avec qui j'ai passé des bons moments.

Finalement, j'adresse mes sincères remerciements à ma famille et en particuliers à mes parents qui m'ont élevé sur le trajet du savoir et qui m'ont offert et ont continué à m'offrir tout ce qu'ils peuvent pour que je poursuive mon chemin et devenir la personne qui je suis aujourd'hui.

Nomenclature

Symboles

a	$m^2.m^{-3}$	Surface spécifique
A_{ch}	m^2	Aire de la section du canal principal
A_T	m^2	Aire de la section de la jonction en T
$C_{2,4,6,8...}$	-	Coupe d'oléfine
$C1$	-	Constante
C_L	$mol.m^3$	Concentration dans la phase liquide
D	m	Diamètre interne
D_{diff}	$m^2.s^{-1}$	Diffusivité en phase liquide
d_h	m	Diamètre hydraulique
d	m	Epaisseur du col d'une bulle en formation, au début de la phase de compression
E_a	$J.mol^{-1}$	Energie d'activation
f	-	Coefficient de frottement
f_B	s^{-1}	Fréquence de génération de bulle
h	m	Hauteur du canal principal
k	$(mol.m^{-3})^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique
k_{ref}	$(mol.m^{-3})^{-1}.s^{-1}$	Facteur de fréquence de référence de la réaction
k_L	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière volumique local
K_L	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière volumique global
L	m	Longueur
m	kg	Masse
M	$g.mol^{-1}$	Masse molaire
P	bar	Pression
ΔP	bar	Perte de charge
Q	$mL.h^{-1}$	Débit volumique
r	m	Rayon

r'	mol.m^3.h^{-1}	Vitesse de la réaction
R	J.K^{-1}.mol^{-1}	Constante universelle des gaz parfaits
T	K	Température
t	s	Temps
T_s	h	Temps de séjour
U	m.s^{-1}	Vitesse superficielle
U_B	m.s^{-1}	Vitesse de bulle
V	m^3	Volume
w	m	Largeur du canal principal
w_{in}	m	Largeur du canal d'injection de la phase dispersée
z	m	Position
X	%pds	Conversion

Lettres grecques

$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$	-	Constantes
β	-	Constante
δ	m	Epaisseur du film liquide
ε	-	Fraction volumique
θ	°	Angle de contact
μ	Pa.s	Viscosité dynamique
v	m^3.mol^{-1}	Volume molaire
ρ	kg.m^{-3}	Masse volumique
σ	N.m^{-1}	Tension de surface
τ	%pds	Fraction massique
Φ	mol.h^{-1}	Flux molaire

Indices et exposants

0	Etat juste après la formation de la bulle
B	Bulle

c	Critique
Cap	Parties hémisphériques d'une bulle
e	Entrée
F	Film liquide
G	Phase gaz/ phase dispersée
i	Initial
in	Canal d'injection de la phase gaz
L	Phase liquide/ phase continue
s	Sortie
S	Slug
SP	Valeur consigne
TP	Deux phases
UC	Unité cellulaire (bulle + slug)

Nombres adimensionnels

Ca	Nombre capillaire
Re	Nombre de Reynolds
We	Nombre de Weber

Abréviations

$EtAlCl_2$ (EADC)	Dichlorure d'éthylaluminium (activateur)
FEP	Ethylène-propylène fluoré
FID	Détecteur à ionisation de flamme
GC	Chromatographe en phase gazeuse
LIF	Fluorescence induite par laser
MS	Spectroscopie de masse
$Ni(2\text{-}EH)_2$	2-ethylhexanoate de nickel(II) (Précurseur catalytique de Nickel)
PEEK	Polyether ether ketone
PFA	Perfluoroalkoxy

PIV	Vélocimétrie par images de particules
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

Table des matières

NOMENCLATURE 5
LISTE DES FIGURES 12
LISTE DES TABLEAUX 17
INTRODUCTION 19

CHAPITRE I CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE 21

1 OLIGOMERISATION D'OLEFINES PAR CATALYSE HOMOGENE 21
2 LA REACTION MODELE 22
3 DEVELOPPEMENT DES CATALYSEURS D'OLIGOMERISATION A L'IFP ENERGIES NOUVELLES 22
3.1 Processus standard de développement d'un procédé de catalyse homogène 22
3.2 Limitations des unités à réacteurs agités 24
3.3 Bilan et points d'amélioration 25
4 TRANSPOSITION DE TESTS DE CATALYSE HOMOGENE DANS UN MICROREACTEUR 26
4.1 Spécificité des microréacteurs 26
4.2 Tests réactionnels employant des catalyseurs homogènes en microréacteurs dans la littérature . 26
4.3 Perspectives des tests de catalyse homogène en microréacteur 30
5 CONCLUSION ET OBJECTIFS 30

CHAPITRE II ETAT DE L'ART SUR LES MICROREACTEURS 33

1 INTRODUCTION 33
2 ECOULEMENTS GAZ-LIQUIDE DANS LES MICROCANAUX 33
2.1 Nombres adimensionnels caractéristiques 33
2.2 Ecoulement gaz-liquide en microcanal à section circulaire 34
2.3 Conclusion sur les écoulements gaz-liquide 41
3 L'ECOULEMENT DE TAYLOR 42
3.1 Recirculation dans le slug liquide 42
3.2 Courants dans le film liquide 43
3.3 Epaisseur du film liquide 43
3.4 La vitesse de bulle en écoulement de Taylor 44
3.5 Conclusion sur l'écoulement de Taylor 45
4 GENERATION DU TRAIN DE BULLES 46
4.1 Géométrie du contacteur 46
4.2 Régimes de formation de bulles 48
4.3 Estimation de la taille de bulle 49
4.4 Estimation de la taille de slug 51
4.5 Effet de la pression 52
4.6 Effet de la mouillabilité 53
4.7 Conclusion sur la génération de bulles 54
5 TRANSFERT DE MATIERE 54
5.1 Méthodes de mesure 54
5.2 Coefficient de transfert de matière volumique gaz-liquide K_La 59
5.3 Conclusion sur le transfert de matière en écoulement de Taylor 62
6 CONCLUSION 62

CHAPITRE III CONCEPTION DE L'OUTIL DE TEST 65

1 INTRODUCTION 65
2 CHOIX DE LA REACTION MODELE 65
3 MODELISATION DU REACTEUR 66
4 CAS DESIGN ET CONTRAINTES 68
5 CONCEPTION DE L'UNITE MICROREACTEUR 72
5.1 Dimensions des lignes 73
5.2 Systèmes d'alimentations de fluides 74
5.3 Section réactionnelle 76
5.4 Régulation de la pression 76

5.5 Analyse par GC ... *77*
5.6 Rinçage et inertage de l'unité ... *78*
6 CONCLUSION ... 78

CHAPITRE IV ETUDE HYDRODYNAMIQUE ... 81

1 OBJECTIFS DE L'ETUDE ... 81
2 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL ... 82
2.1 Choix des fluides et des modes d'injection ... *82*
2.2 Régulation de la pression ... *83*
2.3 Contrôle de la température ... *84*
2.4 Acquisition d'images ... *84*
3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ... 84
3.1 Conditions opératoires des tests ... *85*
3.2 Traitement des données ... *86*
4 RESULTATS ... 90
4.1 Régime d'écoulement ... *90*
4.2 Stabilité du train de bulles ... *90*
4.3 Vitesse de bulle et épaisseur de film liquide ... *91*
4.4 Longueurs de bulle et de slug ... *92*
4.5 Volume de bulle et de slug ... *96*
4.6 Injection latérale ... *100*
4.7 Effet de la pression et de la température ... *103*
5 CONCLUSION ... 106

CHAPITRE V ETUDE DE TRANSFERT DE MATIERE ... 109

1 OBJECTIF DE L'ETUDE ... 109
2 MONTAGE EXPERIMENTAL ... 109
3 CONDITIONS OPERATOIRES ... 110
4 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE ... 110
5 RESULTATS ... 112
5.1 Equilibre thermodynamique ... *113*
5.2 Coefficient de transfert de matière volumique ... *114*
5.3 Estimation d'un K_La minimum ... *119*
6 COMPARAISON AUX REACTEURS AGITES ... 120
7 CONCLUSION ... 121

CHAPITRE VI ETUDE DE L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE DANS UN MICROREACTEUR ... 123

1 OBJECTIF DE L'ETUDE ... 123
2 GENERALITES ... 123
2.1 Rappel de la réaction étudiée ... *123*
2.2 Présentation du montage expérimental ... *124*
2.3 Données du test catalytique ... *126*
3 RESULTATS ET DISCUSSION ... 128
3.1 Conduite d'une réaction d'oligomérisation de l'éthylène ... *128*
3.2 Stabilité des différents paramètres opératoires ... *131*
3.3 Bilan carbone ... *132*
3.4 Impact des conditions opératoires ... *133*
3.5 Comparaison aux tests en fed-batch ... *136*
4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES ... 139
4.1 Conclusion ... *139*
4.2 Perspectives ... *141*
5 DIFFICULTES EXPERIMENTALES ET POINTS D'AMELIORATION ... 142
5.1 Passivation de l'unité ... *142*
5.2 Détermination du temps de séjour ... *143*
5.3 Amélioration de l'analyse en ligne ... *144*
6 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ... 144

6.1 Préparation des solutions 144
6.2 Préparation de l'unité de test catalytique 145
6.3 Conduite d'un test 150
6.4 Analyse des produits 151

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 153

CONCLUSION 153
PERSPECTIVES 154
Réalisation de l'étude cinétique 154
Adaptation du modèle du réacteur 155

RÉFÉRENCES 157

Liste des Figures

Figure I.1 – Réaction de dimérisation de l'éthylène en butène en présence d'un système catalytique à base de Nickel 22

Figure I.2 – Unités de test de catalyse homogène basées sur des réacteurs agités fed-batch a) monoréacteur b) 6 réacteurs en parallèle 23

Figure I.3 – Unités de test de catalyse homogène basées sur des réacteurs agités continues .. 24

Figure I.4 – Schéma de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle (MO) avec un catalyseur au Ruthénium dans un microréacteur [3]. 28

Figure I.5 – Dispositif expérimental pour l'évaluation de catalyseur et/ou d'additifs pour l'oxydation d'alcools primaires dans un microréacteur [8]. 29

Figure I.6 – Schéma général du système de microréacteur à haute pression pour le test de catalyse homogène [2]. 29

Figure II.1 – Plages de vitesses superficielles couvertes par différentes études d'écoulement gaz-liquide dans un microcanal à section circulaire [9,12–22] 35

Figure II.2 – Carte type pour l'écoulement gaz-liquide dans les microcanaux (adaptée par Völkel [24] de Triplett et al. [12]). 37

Figure II.3 – Carte d'écoulement basée sur le nombre de Weber réalisée par Akbar et al. [23] pour $dh \leq 1$ mm 38

Figure II.4 – Carte d'écoulement basée sur le nombre de Weber réalisée par Akbar et al. [23] pour $dh > 1$ mm 38

Figure II.5 – Carte de régimes d'écoulement gaz-liquide a) air-eau, D = 180 µm [22] b) air-eau et vapeur-eau, D = 20-100 µm [15] 40

Figure II.6 – Carte de régimes d'écoulement observés par Zeguai et al. [21] à l'entrée et à une distance z = 420 D de l'entrée 41

Figure II.7 – Les 3 modèles de courant dans un slug liquide proposés par Taylor [26]. 43

Figure II.8 – Variation de l'épaisseur du film liquide en fonction du nombre de Reynolds pour des simulations à des différents nombres capillaire [33]. 44

Figure II.9 – Formation de bulles par flux coaxiaux 46

Figure II.10 – Formation de bulles dans une jonction en croix [39]. 47

Figure II.11 – Formation de bulles par concentration de flux avec orifice [40]. 47

Figure II.12 – Différentes formes de la jonction en T 48

Figure II.13 – Génération de bulles dans une jonction en T, régime dripping [43] 48

Figure II.14 – Génération de bulles dans une jonction en T, régime squeezing [43] 49

Figure II.15 – Génération de bulles dans une jonction en T, régime jetting [44]. 49

Figure II.16 – L'étape de blocage pour des canaux avec a) $w>w_{in}$ et b) $w<w_{in}$..... 51

Figure II.17 – Schéma du rétrécissement de la bulle de gaz avec une représentation graphique de la réduction nette du volume de bulles (en rouge) après avoir pris en compte l'expansion due à la perte de charge [60] 57

Figure II.18 – Profils de coefficient de transfert de matière local k_La à l'arrière (figure gauche) et à l'avant (figure droite) d'une bulle de CO2 [62]..... 58

Figure II.19 – Champ de concentration d'oxygène [61]..... 59

Figure II.20 – Influence de la vitesse, des longueurs de slugs liquides (LSL) et des longueurs de bulles gaz (GSL) sur les coefficients k_La. [56]..... 61

Figure III.1 – Mécanisme de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en présence d'un système catalytique à base de Nickel 65

Figure III.2 – Schéma simplifié de l'unité de test ; a) système d'injection : source de gaz et 4 pousses seringue pour injection des liquides b) zone de réaction : microréacteur avec jonctions en T et croix de mélange placé dans une plaque en PMMA avec une circulation d'eau c) système de régulation de pression d) système d'analyse en ligne par chromatographie en phase gaz (GC) 73

Figure III.3 – Régulateur de pression à cartouche 75

Figure III.4 – Représentation des injections de solutions liquides dans le système de microréacteur..... 75

Figure III.5 – Vue en coupe transversale du régulateur de pression. a) entrée de l'écoulement b) sortie de l'écoulement c) diaphragme d) arrivée du gaz de pression pilote..... 77

Figure IV.1 – Schéma du montage pour l'étude hydrodynamique - a) système d'injection : source de gaz et 2 pousses seringue pour injection des liquides b) zone de réaction : microréacteur avec jonctions en T placé dans une plaque en PMMA avec une circulation d'eau c) système d'acquisition d'images d) système de régulation de pression 82

Figure IV.2 – Géométrie et dimensions du Té de génération et du capillaire en silice 83

Figure IV.3 – Le circuit d'azote dans l'unité de test..... 85

Figure IV.4 – Les différentes étapes de traitement d'image pour un train de bulle ($\mathrm{UG} = 5.17 \times 10 - 3m/s$, $\mathrm{UL} = 1.26 \times 10 - 3m/s$, $\mathrm{P} = 26.9\ barg$, $\mathrm{T} = 39.5°C$) 87

Figure IV.5 – Représentation schématique de la longueur de bulle, la longueur de slug et la vitesse de bulle 87

Figure IV.6 – Variation de la longueur moyenne de bulle en fonction de nombre de bulles (P=20.8 barg, T=40°C, U_G=6.9 mm/s, U_L=1.3 mm/s) 88

Figure IV.7 – Positionnement des points expérimentaux sur la carte d'écoulement de Triplet et al. [12], (P=10-27 barg, T=30-50°C, U_G=3.4-21.0 mm/s, U_L=0.6-1.9 mm/s). Les lignes en tirets représentent une extrapolation des limites slug/bubbly et slug/slug-annular 90

Figure IV.8 – La position de 8 bulles différentes en fonction du temps ($P = 19.9$ barg, $T = 40°C$, $UG = 6.9 \times 10 - 3m.s - 1$ et $UL = 1.3 \times 10 - 3m.s - 1$) 91

Figure IV.9 – Vitesse de bulle en fonction de la vitesse superficielle totale des deux phases (T=40°C, 3.4<U_G<20.9 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 92

Figure IV.10 – Variation de la longueur de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 94

Figure IV.11 – Variation de la longueur de slug en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 95

Figure IV.12 – Variation de la longueur de bulle par rapport à la longueur de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 96

Figure IV.13 – Variation du volume de bulles en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 98

Figure IV.14 – Variation du volume de slug en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 99

Figure IV.15 – Variation du volume de bulle par rapport au volume de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 100

Figure IV.16 – Augmentation du volume de slugs en fonction de la fraction de liquide rajoutée par injection latérale (T=40°C, P=20 barg, 50<Q_G<200 NmL/h, 1<Q_L<1.7 mL/h) 102

Figure IV.17 – Variation du volume de bulle et de slug (avec et sans injection latérale) en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s, 0.13<U_{L_2}<0.25 mm/s) 103

Figure IV.18 – Variation du volume de bulle (tests avec et sans injection latérale) par rapport au volume de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s, 0.13<U_{L_2}<0.25 mm/s) 103

Figure IV.19 – Effet de la pression sur la fréquence de génération de bulles (T=40°C, 3.4<U_G<20.9 mm/s, □ : Q_L=1.5 mL/h, U_L=1.9 mm/s, Δ: Q_L=1 mL/h, U_L=1.3 mm/s) 104

Figure IV.20 – Variation du volume de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles pour 3 différentes pressions (*T*=40°C, 4<U_G<20.9 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s) 105

Figure IV.21 – Variation du volume de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles pour 3 différentes températures (P=20 barg, 3.4<U_G<14.2 mm/s, 0.6<U_L<1.9 mm/s) 106

Figure V.1 – La jonction en T de génération et la fenêtre d'acquisition..... 110

Figure V.2 – Unité cellulaire composée d'une bulle de gaz et d'un slug liquide 111

Figure V.3 – La distribution des points expérimentaux sur le diagramme de phases pour le mélange cyclohexane-éthylène 113

Figure V.4 – Ecoulement éthylène-cyclohexane (P=20 barg, T=40°C, Q_G=50 NmL/h, Q_L=1 mL/h)..... 114

Figure V.5 – Calcul du coefficient de transfert de matière volumique global (P=27 barg, T=40°C, débits consignes Q_G = 370 NmL/h – ○ : Q_L = 3 mL/h, □ : Q_L = 2 mL/h, ◊ : Q_L = 1.5 mL/h)..... 115

Figure V.6 – Variation du volume d'une slug en fonction de sa position dans le canal (P=27 barg, T=40°C, débits consignes : Q_G = 370 NmL/h, Q_L = 3 mL/h)..... 115

Figure V.7 – Calcul du coefficient de transfert de matière volumique dans la zone visible (P=27 barg, T=40°C, débits consignes Q_G = 370 NmL/h – ○ : Q_L = 3 mL/h, □ : Q_L = 2 mL/h, ◊ : Q_L = 1.5 mL/h)..... 116

Figure V.8 – Variation du coefficient de transfert de matière volumique local en fonction de a) le rapport des débits volumiques des deux phases, b) la vitesse superficielle des deux phases (○ : Q_G=12.80 mL/h; ◊ : Q_G=14.17 mL/h) 118

Figure V.9 – Comparaison des k_La locaux avec les corrélations de Vandu et al. [53] et Yue et al. [74] 119

Figure VI.1 – Mécanisme de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en présence d'un système catalytique à base de Nickel 124

Figure VI.2 – Schéma simplifié de l'unité de test ; a) système d'injection : source de gaz et 4 pousses seringue pour injection des liquides b) zone de réaction : microréacteur avec jonctions en T et croix de mélange placé dans une plaque en PMMA avec une circulation d'eau c) système de régulation de pression d) système d'analyse en ligne par chromatographie en phase gaz (GC)..... 125

Figure VI.3 – Mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène..... 135

Figure VI.4 – Variation de la sélectivité des différentes coupes en fonction de la conversion 136

Figure VI.5 – Variation de la sélectivité en isomères de la coupe C4 en fonction de la conversion 136

Figure VI.6 – Schéma d'injection d'azote pour le balayage de l'unité..... 145

Figure VI.7 – Installation des seringues sur l'unité de test 146

Figure VI.8 – Schéma des schlenks utilisés pour la préparation et le stockage des solutions. a) Shlenck fermé b) schlenk sous azote avec canule d'aspiration installé 147

Figure VI.9 – Chromatographe d'une analyse GC des effluents (test 3) 152

Liste des Tableaux

Tableau II.1 – Les paramètres d'une études engageante un écoulement gaz-liquide, avec une solution organique pour la phase liquide 35

Tableau III.1 – Distribution des produits de la réaction d'oligomérisation 66

Tableau III.2 – Résultats de l'étude paramétrique (réacteur de 1m, T=40°C, P=20 bar) 70

Tableau III.3 – Résultats de la seconde étude paramétrique (réacteur de 1m x 0.5 mm) 71

Tableau III.4 – Gamme de fonctionnement préconisée pour l'outil de test 72

Tableau III.5 – Seringues et pousses seringues utilisés pour l'injection de liquide 76

Tableau IV.1 – Propriétés physiques du cyclohexane pour P=20 barg (NIST) 83

Tableau IV.2 – Conditions opératoires des tests d'écoulement N_2-cyclohexane 86

Tableau IV.3 – Comparaison de la taille de bulles et de slugs avec et sans injection latérale 101

Tableau V.1 – Comparaison entre les coefficients de transfert de matière volumiques globaux et locaux 117

Tableau V.2 – Coefficient de transfert de matière minimal K_La_{min} 120

Tableau VI.1 – Distribution des produits de la réaction d'oligomérisation 124

Tableau VI.2 – Les conditions opératoires des premiers tests catalytiques 129

Tableau VI.3 – Les conditions opératoires des tests catalytiques 130

Tableau VI.4 – Résultats des tests catalytiques 131

Tableau VI.5 – Test d'oligomérisation d'éthylène réalisé dans un réacteur fed-batch 138

Introduction

Les alpha-oléfines linéaires sont des intermédiaires importants dans l'industrie chimique et pétrochimique. Les alpha-oléfines courtes (1-butène, 1-héxène ou 1-octène) sont principalement utilisées comme co-monomère dans la formation du polyéthylène. La croissance constante du marché du polyéthylène conduit à une augmentation de la demande en procédés sélectifs d'oligomérisation de l'éthylène et par conséquent à un besoin d'intensification de la recherche de nouveaux systèmes catalytiques et procédés plus performants.

A l'IFP Energies Nouvelles, les études sur l'oligomérisation d'oléfines et le développement de catalyseurs dédiés à cette réaction sont réalisés sur des unités de réacteurs agités fed-batch ou continues. Ces unités présentent un certain nombre de limitations qui, en fonction du type de l'unité, peuvent être liées, entre autres, au niveau du contrôle thermique, de la capacité de mélange ou de la durée d'expérimentation.

La présente thèse propose le développement d'un microréacteur associé à une nouvelle méthodologie de tests permettant de réaliser les tests d'oligomérisation de l'éthylène en continu, de manière accélérée et avec un meilleur contrôle des conditions opératoires.

Les tests d'oligomérisation en microréacteur sont réalisés avec un écoulement segmenté qui consiste en une alternance de bulles de gaz et de slugs liquides, usuellement nommé l'écoulement de Taylor. La réalisation de tests de catalyse homogène dans ce type d'équipement miniaturisé présente de nombreux avantages tels que le fonctionnement en continu avec une durée d'expérimentation fortement réduite, un fonctionnement quasi isotherme grâce à un ratio surface/volume élevé qui améliore l'échange thermique avec l'extérieur, l'amélioration du transfert de matière entre les deux phases grâce à la grande surface interfaciale et aux courants de recirculations créés par l'écoulement de Taylor, la réduction de l'encombrement et du risque d'accident et enfin la faible consommation de produits.

Cependant, la transposition de tests d'oligomérisation dans un microréacteur gaz liquide soulève de nombreux défis. Pour pouvoir évaluer correctement un système catalytique, il est nécessaire que la réaction ne soit pas limitée par le transfert de matière entre la phase gaz et la phase liquide. Il est également impératif de maintenir une température constante dans le réacteur. Ces aspects sont d'autant plus délicats que la vitesse de l'écoulement diminue dans le réacteur en raison de la consommation de la phase gaz. Enfin, l'écoulement dans le réacteur doit rester en régime de Taylor afin de faciliter l'interprétation des résultats et assurer un mélange adéquat de la phase liquide. La longueur du réacteur, sa section, sa géométrie, le matériau qui le compose, sont autant de paramètres sur lesquels jouer afin d'atteindre l'objectif voulu. Ces contraintes seront à concilier avec celles qui sont intrinsèques au système catalytique étudié : sensibilité aux impuretés telles que l'eau, incompatibilité avec certains matériaux…

Répondre à ces différentes questions amène à réaliser en premier lieu une étude hydrodynamique du microréacteur afin de déterminer la structure de l'écoulement et le transfert de matière gaz liquide. Des tests réactifs devront ensuite être réalisés afin d'évaluer le microréacteur en conditions réelles et acquérir des données cinétiques dans cet outil.

Ce manuscrit présente les travaux sur ces différents axes de recherche. Dans le premier chapitre le contexte général et les enjeux du projet sont présentés. Le chapitre 2 est consacré à l'état de l'art des microréacteurs en focalisant sur l'aspect hydrodynamique et le transfert de matière. Le chapitre 3, présente la première étape de dimensionnement du microréacteur et la détermination de la gamme opératoire nécessaire à la réalisation de l'étude réactionnelle. Dans cette gamme opératoire, l'écoulement gaz-liquide dans le microréacteur a été caractérisé ainsi que le transfert de matière entre les deux phases. Ces résultats présentés dans les chapitres 4 et 5 serviront de base pour la réalisation des tests d'oligomérisation de l'éthylène dans le microréacteur. Les résultats de ces tests d'oligomérisation présentés dans le chapitre 6 représentent une preuve de concept et permettent d'identifier les axes d'amélioration et les perspectives de travail pour la réalisation d'une étude cinétique complète en microréacteur et la consolidation du modèle de réacteur.

Chapitre I Contexte et objectifs de la thèse

1 Oligomérisation d'oléfines par catalyse homogène

Les réactions d'oligomérisation sont largement utilisées à l'échelle industrielle pour valoriser des flux d'oléfines légères provenant de différents procédés de formation d'hydrocarbures (vapocraquage, FCC, Fischer-Tropsch…) en oléfines plus lourdes qui trouvent des applications dans le domaine de l'énergie ou de la pétrochimie. Ces réactions sont réalisées de manière catalytique à l'aide de différentes technologies telles que la catalyse acide hétérogène, pour la production de carburants, ou par des systèmes catalytiques homogènes, principalement pour fournir des produits chimiques à haute valeur ajoutée tels que les alpha-oléfines linéaires. Ces dernières sont obtenues par oligomérisation de l'éthylène par catalyse homogène. Elles possèdent des applications variées mais sont utilisées principalement en tant que co-monomères dans la production de diverses qualités de polyéthylène.

De nombreuses unités de production d'alpha oléfines linéaires par l'oligomérisation d'éthylène ont été commercialisées depuis les années 60 [1]. Ces procédés d'oligomérisation de l'éthylène peuvent être partagés en deux catégories :

- **Les procédés « full range »,** dont le rôle est de produire à partir d'une oléfine légère une large distribution d'alpha oléfines linéaires avec pour objectif principal d'atteindre une conversion maximale, sans viser une alpha oléfine particulière. Ces procédés utilisent en général des systèmes catalytiques à base de nickel ou de zirconium.
- **Les procédés sélectifs,** dont le rôle est de produire sélectivement une alpha oléfine, comme par exemple la conversion de l'éthylène en 1-hexène avec un système catalytique à base de chrome ou la conversion de l'éthylène en 1-butène à l'aide d'un système catalytique à base de titane. La tendance vers les procédés sélectifs est tirée par le marché du polyéthylène qui oriente la demande vers les alpha-oléfines courtes (1-butène, 1-héxène ou 1-octène) et par une disponibilité accrue du gaz naturel dans le monde.

Basés sur le nickel, le titane, le zirconium ou le chrome, les systèmes catalytiques de tels procédés et leurs générations suivantes font l'objet de recherches continues dans lesquelles l'adaptation de l'architecture du ligand à la nature du métal et son mode d'activation jouent un rôle crucial dans le contrôle de la sélectivité de la réaction et la durée de vie du catalyseur. Des outils de recherche allant de l'échelle laboratoire jusqu'aux unités pilotes existent afin d'accéder aux performances de ces systèmes catalytiques, et d'optimiser les conditions opératoires pour atteindre leurs meilleures activités et sélectivités.

2 La réaction modèle

Pour cette étude, le choix s'est porté sur la dimérisation sélective de l'éthylène en butènes (Figure I.1). Le système catalytique choisi pour réaliser cette réaction est composé d'un précurseur catalytique à base de nickel (le (2-ethylhexanoate de nickel(II) noté $Ni(2\text{-}EH)_2$), activé in situ par un excès de dichlorure d'éthylaluminium ($EtAlCl_2$ ou EADC).

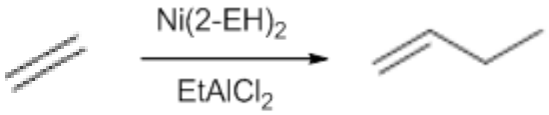

Figure I.1 – Réaction de dimérisation de l'éthylène en butène en présence d'un système catalytique à base de Nickel

La réaction se déroule sous une pression de 10-30 bar et une température de 30-50°C. L'éthylène est introduit en phase gaz et le système catalytique est introduit en phase liquide dans un solvant organique (cyclohexane). Compte tenu de la sensibilité du système catalytique, cette réaction doit être réalisée en absence de toute trace d'humidité.

3 Développement des catalyseurs d'oligomérisation à l'IFP Energies Nouvelles

3.1 Processus standard de développement d'un procédé de catalyse homogène

Le développement d'un système catalytique commence par le screening d'un grand nombre de compositions catalytiques dans des réacteurs agités fed-batch. Ce premier screening permet d'identifier les compositions catalytiques d'intérêt ainsi que leurs plages de fonctionnement. Une première information sur le comportement cinétique du système catalytique peut également être obtenue lors de cette première étape. Ensuite, les compositions présentant les meilleures performances sont mises en œuvre dans les unités continues. Cette seconde étape permet, entre autre, d'ajuster les conditions optimales d'opération des systèmes catalytiques identifiés et d'obtenir les informations nécessaires à l'établissement du modèle cinétique.

3.1.1 Tests dans des réacteurs agités fed-batch

Actuellement, à l'IFP Energies Nouvelles, la première étape de screening de catalyseur se fait dans des réacteurs agités fed-batch. Dans ces réacteurs, le catalyseur et le solvant sont introduits au tout début, tandis que l'éthylène est ajouté en continu par contrôle de pression afin de couvrir la consommation. En fonction de la pression dans le réacteur, une partie de

l'éthylène est dissous dans le solvant et participe à la réaction avec le système catalytique. Les produits de la réaction s'accumulent dans le réacteur et sont récupérés en fin de test. La présence du solvant aide à absorber l'exotherme de la réaction et à diluer les produits pour minimiser les réactions secondaires.

Ces unités de laboratoire existent à l'IFP Energies Nouvelles sous la forme de mono-réacteurs (Figure I.2(a)) ou de multi-réacteurs (Figure I.2(b)) avec des volumes inférieurs à 1L. Le test dans ces unités dure entre 0.5 et 1 jour, ainsi les unités ayant 6 réacteurs en parallèle sont capables de donner 6 à 12 points par jour. Ainsi, un grand nombre de compositions catalytiques est testé sur ces unités avant de passer aux unités continues.

Les objectifs principaux de cette première étape de screening sont :

- Tester différentes compositions catalytiques
- Tester, pour chaque composition, plusieurs ratios entre le précurseur catalytique, l'activateur et les ligands.

Dans un second temps, et en fonction du volume du réacteur, ces tests permettent d'accéder à des informations sur la plage de conditions opératoires favorables pour la réaction. Ces tests peuvent aussi donner une idée sur la stabilité du système catalytique dans le cas où la durée de vie du catalyseur est faible.

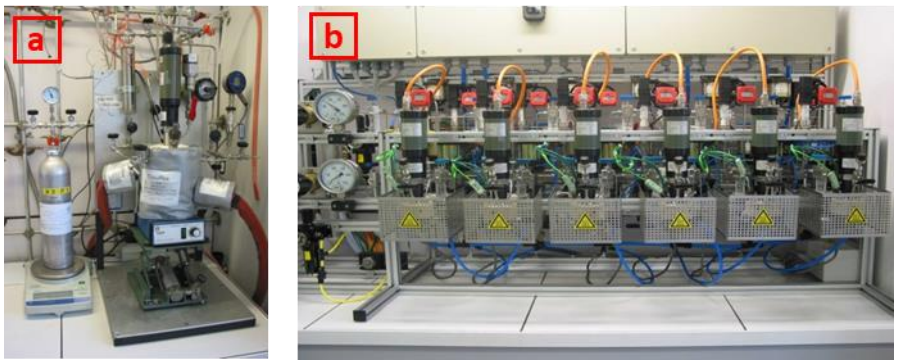

Figure I.2 – Unités de test de catalyse homogène basées sur des réacteurs agités fed-batch a) monoréacteur b) 6 réacteurs en parallèle

3.1.2 Tests dans des unités continues à réacteur agité

Après le screening de catalyseurs, les compositions catalytiques sélectionnées sont testées sur des unités continues afin d'accéder aux performances en régime établi. Dans ces unités, le système catalytique est introduit en continu dans le réacteur agité avec l'éthylène et le solvant, la consommation de l'éthylène est suivie dans le temps et l'effluent est soutiré en continu. Dans un premier temps, les tests sont réalisés sur une unité continue de petite taille (Figure I.3) qui permet de réaliser 1 test par semaine. L'objectif de ces tests est d'affiner les ratios des composants du système catalytique et de réaliser un screening de conditions opératoires. Ces unités permettent d'accéder à des informations sur l'impact du taux de solvant, de réaliser une

première estimation du temps de séjour minimum du système catalytique dans le milieu réactionnel, et de construire le modèle cinétique de la réaction.

À la suite de ces tests, une seule composition sera choisie pour la tester sur une unité continue de plus grande taille. Cette unité permet de s'approcher du schéma industriel, elle comporte un réacteur de volume plus important et d'une section de séparation contenant plusieurs colonnes qui permettent de récupérer le solvant, l'éthylène et la coupe C4 en phase gazeuse et les oléfines plus lourdes en phase liquide. La durée moyenne de test sur cette unité est de 1 mois. L'unité permet également d'accéder à des temps de séjour plus longs, de tester le système catalytique dans le schéma procédé, avec les recycles si besoin, et de dimensionner l'unité industrielle.

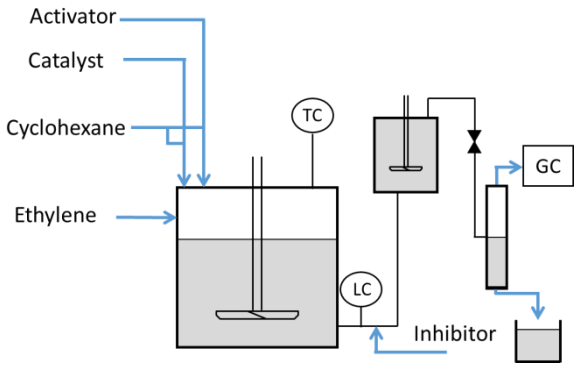

Figure I.3 – Unités de test de catalyse homogène basées sur des réacteurs agités continus

3.2 Limitations des unités à réacteurs agités

Les unités de tests de catalyse homogène actuellement utilisées à l'IFP Energies Nouvelles présentent plusieurs limitations liées à la mise en œuvre en réacteur agité :

- Pour les unités fed-batch :
  - Le contrôle de la température, effectué via la double paroi du réacteur et de l'huile chaude, n'est pas suffisant. La réaction est fortement exothermique et, au début de la réaction, une élévation de 50°C en moins de 2 minutes peut être observée, ce qui peut impacter la stabilité et les performances du système catalytique.
  - La durée totale de test est relativement longue car les réacteurs fed-batch nécessitent un redémarrage pour chaque test.
- Pour les unités continues :
  - Le démarrage du test demande un protocole spécifique et délicat qui dure entre 4 à 6 h. En effet, le réacteur étant préalablement rempli de solvant, il faut un certain temps pour atteindre la concentration en catalyseur dans le milieu nécessaire au démarrage de la catalyse. Une fois la réaction accrochée, l'obtention d'un régime stable prend également du temps.
  - La durée du test est importante. Après chaque changement de condition opératoire, il est nécessaire d'attendre le renouvellement du liquide présent

dans le réacteur avant de pouvoir mesurer des performances en conditions stabilisées. Il est considéré qu'un temps minimum de 3 fois le temps de séjour est nécessaire pour renouveler le contenu du réacteur.

- La consommation de produits. Pour opérer en continu des unités avec des réacteurs de volume de plusieurs centaines de mL et pour des longues durées de tests, une quantité importante de composés catalytiques et de solvant est consommée.

3.3 Bilan et points d'amélioration

Le processus de développement du catalyseur passe par deux étapes principales, le screening rapide de compositions catalytiques, réalisé dans des réacteurs fed-batch, et le screening de conditions opératoires, réalisé dans des réacteurs agités continus. Ce processus a permis de développer plusieurs systèmes catalytiques actuellement industrialisés. En revanche, dans le contexte actuel d'accélération des demandes en développement de procédés sélectifs en oligomérisation de l'éthylène, l'intensification de l'expérimentation rencontre certaines limites avec les unités de test actuelles :

- Le contrôle thermique à l'accroche de la catalyse. Le contrôle thermique est mieux maitrisé sur les unités continues, cependant, dans les deux cas, le moment de l'accroche de la catalyse est délicat et peut aboutir à la perte d'un test en raison du non contrôle de la température dans le réacteur.
- Le temps de test. Même si la durée des tests en réacteur agité fed-batch est satisfaisante en raison du grand nombre de réacteurs à disposition, elle gagnerait à être diminuée. Pour les réacteurs agités continus, cette durée de test liée aux contraintes de stabilisation nécessite d'avoir sélectionné le système catalytique d'intérêt en amont du passage sur ces réacteurs au risque d'éliminer un candidat potentiellement pertinent sur la base des tests catalytiques en fed-batch.
- La consommation des produits. Pour les unités continues des quantités relativement importantes de solvant et de composés catalytiques sont consommés et gagneraient à être diminuées.

Améliorer ces différents points permettrait de gagner à la fois sur l'étape de screening catalytique et sur l'acquisition de données cinétiques, accélérant ainsi le développement des procédés de catalyse homogène.

Les microréacteurs présentent de nombreux avantages et pourraient être à-même de pallier aux problèmes des réacteurs agités, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Cependant, transposer des tests réalisés en réacteur agité à une mise en œuvre en microréacteur soulève de nouvelles questions et pose de nouveaux défis.

4 Transposition de tests de catalyse homogène dans un microréacteur

4.1 Spécificité des microréacteurs

La technologie de microréacteur consiste en l'utilisation de dispositifs structurés à petite échelle ayant des dimensions caractéristiques de l'ordre de plusieurs centaines de microns à 1-3 millimètres pour effectuer diverses opérations (mélange, réaction, transfert de matière et de chaleur…) dans l'industrie chimique et les industries connexes. Ces microréacteurs fonctionnent en continu et ont un comportement généralement de type piston, ce qui permet une stabilisation plus rapide du système que les réacteurs agités continus.

Les microréacteurs présentent une surface spécifique élevée qui prend des valeurs 10 à 50 fois plus importantes que celles des réacteurs conventionnels en laboratoire. Ce grand rapport surface/volume permet d'améliorer l'échange thermique avec l'extérieur, facilitant ainsi le contrôle de température. Les transferts thermiques et de matière au sein du microcanal sont aussi améliorés grâce à la diminution des distances caractéristiques imposée par le confinement des fluides. D'un point de vue sécurité, les faibles en-cours des fluides présents dans les microsystèmes limitent les dommages causés par un éventuel accident.

Le développement d'un microréacteur, associé à une nouvelle méthodologie de tests permettra de s'appuyer sur des outils fonctionnant en continu, offrant un meilleur contrôle des conditions opératoires (température, hydrodynamique et transfert de matière) et d'acquérir des données cinétiques de manière intensifiée en réduisant nettement le temps d'expérimentation. Ce pas en avant est permis par les petits volumes mis en jeu et la possibilité de changer rapidement les conditions opératoires, contrairement aux réacteurs agités batch qui nécessitent un redémarrage de l'ensemble du système pour chaque test.

4.2 Tests réactionnels employant des catalyseurs homogènes en microréacteurs dans la littérature

L'utilisation des microréacteurs pour les procédés multiphasiques a augmenté rapidement les dernières années grâce aux avantages présentés par ces systèmes miniaturisés. Plusieurs études ont porté sur des réactions de catalyse homogène mettant en jeu un réactif en phase gaz et un catalyseur en phase liquide dans des microréacteurs. Certaines d'entre elles avaient comme objectif la transposition de tests batch vers des microréacteurs [2–6]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur les réactions d'oligomérisation en microréacteur gaz-liquide. Il est donc intéressant de se pencher sur les études déjà publiées afin de prendre la mesure des défis à relever et orienter les travaux de recherche de cette thèse.

De Bellefon et al. [4] étaient parmi les premiers à proposer l'utilisation des microsystèmes pour le screening de catalyseurs pour les réactions multiphasiques. De Bellefon et al. [5] ont étudié la cinétique d'une réaction d'hydrogénation asymétrique du methyl-Z-acetamidocinamate (MAC) avec un catalyseur à base de Rhodium ($[Rh((S,S,l\text{-}BDPPTS)]^+$), soluble dans l'eau. Le système étudié par De Bellefon et al. [5] consiste en un micromélangeur statique suivi d'un microréacteur. Le gaz et une phase liquide sont injectés dans le micromélangeur pour former une mousse avant de passer dans le microréacteur. Ensuite, le MAC et le catalyseur sont injectés par pulse dans le micromélangeur à l'aide d'une vanne HPLC. A la sortie du réacteur l'échantillon est récupéré et analysé. Ce montage leur a permis de déterminer la constante cinétique et l'énergie d'activation pour la réaction étudiée. Les valeurs trouvées étaient plus faibles que celles obtenues avec les réacteurs batch (différence de l'ordre de 100% pour la constante cinétique et de l'ordre de 25% pour l'énergie d'activation). D'après les auteurs, cette différence montre la difficulté de mener des expériences avec un très faible inventaire de produit. Cependant, De Bellefon et al. [5] trouvent une enantiosélectivité qui était plus en accord avec les résultats des tests en réacteur batch. Finalement, cette étude montre que pour la réaction gaz-liquide étudiée, la quantité de produits utilisée pour un test était réduite d'environ 100 fois par rapport à un test en mini-batch et le nombre de tests réalisés par jour était augmenté d'environ 7 à 20 fois.

Park et al. [3] ont utilisé un microréacteur pour la réalisation de la réaction d'éthénolyse de l'oléate de méthyle avec un catalyseur à base de Ruthénium. En réacteur batch, ce système catalytique présente l'avantage d'être plus actif que les catalyseurs traditionnels au molybdène, au tungstène et au rhénium. Cependant, la sélectivité de ce système est limitée à cause de la faible vitesse de transfert de l'éthylène dans la phase liquide, ce qui favorise la réaction secondaire d'homométathèse. En microréacteur, Park et al. [3] ont fait le choix d'un écoulement de Taylor formé par une succession de slugs liquides et de bulles de gaz. Par rapport à un réacteur batch, cette mise en œuvre permet une meilleure diffusion de l'éthylène gazeux dans l'oléate de méthyle liquide grâce à l'augmentation de la surface de contact. Un test en microréacteur à 60 psi conduit donc à des résultats comparables aux résultats des réactions en batch à 150 psi d'éthylène.

Pour réaliser cette réaction en évitant la formation de produits secondaires, Park et al. [3] voulaient dans leurs premiers essais injecter le catalyseur après la génération du train de bulles avec le substrat liquide et l'éthylène gazeux, mais la distribution du catalyseur n'était pas homogène dans les slugs de substrat à cause de petites variations de vitesse du train de bulles. La solution était alors de mélanger le catalyseur et le substrat sans éthylène tout en abaissant la température dans la section située entre les deux jonctions en T pour éviter les réactions secondaires (Figure I.4). Cette solution fonctionne à l'échelle du micro-réacteur car les temps caractéristiques de transfert de chaleur en paroi sont courts, permettant ainsi une montée rapide de l'écoulement à la température du test.

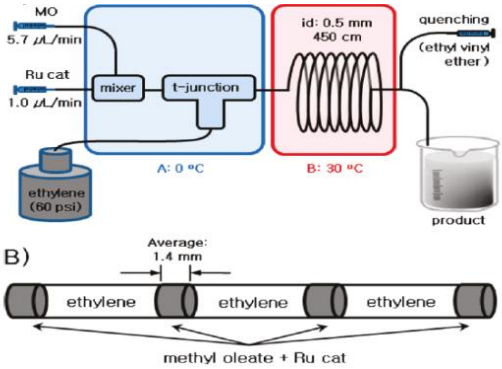

Figure I.4 – Schéma de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle (MO) avec un catalyseur au Ruthénium dans un microréacteur [3].

Des réactions d'oxydation aérobie ont également été étudiées dans des microréacteurs avec un écoulement de Taylor. Vanoye et al. [7] ont étudié l'oxydation aérobie des aldéhydes en présence de différents catalyseurs et additifs. Un screening de compositions catalytiques réalisé en utilisant une large gamme de catalyseurs métalliques a montré une activité particulière du catalyseur à base de Mn (II). De plus, l'association de l'additif 2-ethylhexanoate de sodium au catalyseur à base de Mn(II) a conduit à maintenir une sélectivité élevée (>95%) à un niveau de conversion élevé (>95%).

Vanoye et al. [8] ont également étudié la cinétique de l'oxydation aérobie d'alcools primaires avec le système catalytique Cu/TEMPO. D'après Vanoye et al. [8] l'oxydation d'alcools primaires est souvent limitée par le transfert de matière quand elle est réalisée dans les réacteurs agités. L'utilisation d'un microréacteur avec un écoulement de Taylor permet de s'affranchir de cette limitation de transfert de matière. Le microréacteur utilisé pour ces études consiste en un tube en PFA (Perfluoroalkoxy) de diamètre interne de 1 mm pour [7] et 1.6 mm pour [8]. Le solvant, le système catalytique et le substrat ont été mélangés avant la mise en contact avec l'oxygène (cf. Figure I.5). La régulation de la pression a été réalisée en séparant les deux phases gaz et liquide et en régulant la pression du ciel gazeux avec injection d'azote. La phase gaz est analysée avec un GC en ligne et la phase liquide par GC/MS hors ligne. Vanoye et al. [8] ont ainsi pu réaliser une étude cinétique de l'oxydation de l'alcool benzylique en variant la pression de l'oxygène dans le réacteur et en variant la concentration initiale des différents composés du système catalytique.

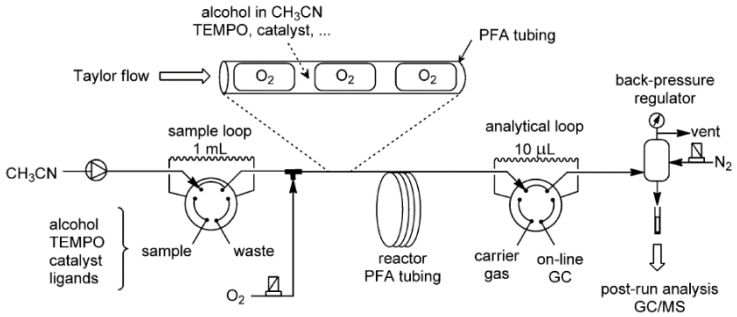

Figure I.5 – Dispositif expérimental pour l'évaluation de catalyseur et/ou d'additifs pour l'oxydation d'alcools primaires dans un microréacteur [8].

Keybl et Jensen [2] ont étudié la réaction d'hydroformylation du 1-octène pour démontrer l'utilité du microréacteur en tant qu'outil de test pour les mesures cinétiques. L'hydroformylation du 1-octène en présence d'un catalyseur à base de rhodium est une réaction réalisée sous des conditions de pression et de température modérées (>10 bar et >85°C). Le microréacteur utilisé dans cette étude consiste en un canal, de section carrée de 400 µm de côté, gravé dans une plaque de silice (Figure I.6). La température dans le réacteur a été assurée à l'aide de résistances électriques placées au-dessous du système. Le réacteur était considéré isotherme grâce à la conductivité importante de la silice. Le volume interne de la partie chauffée est 220 µL. En sortie du réacteur, une membrane poreuse en téflon sépare les phases gaz et liquide. La phase liquide est analysée en ligne par spectroscopie infrarouge et hors ligne par un GC ou HPLC. La pression du réacteur est régulée par un déverseur fonctionnant en diphasique placé après la recombinaison des phases gaz et liquide. Un débit d'azote a été ajouté dans la phase gaz en entrée de réacteur pour garantir le maintien des bulles et réduire la dispersion axiale dans le cas où tout le gaz réactif était consommé. A noter que, comme dans le cas de Park et al. [3], Keybl et Jensen [2] procèdent au mélange du catalyseur avec la phase liquide avant la génération du train de bulles.

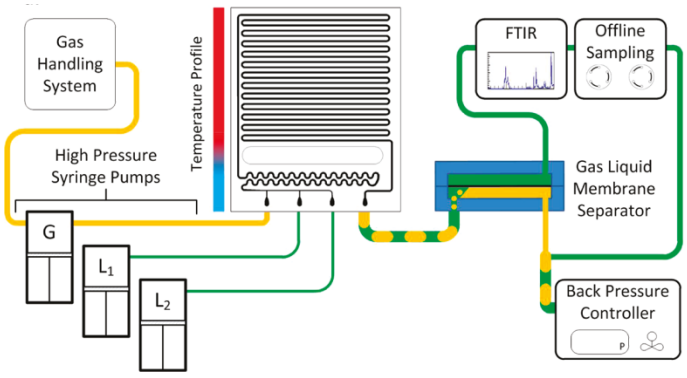

Figure I.6 – Schéma général du système de microréacteur à haute pression pour le test de catalyse homogène [2].

En faisant varier la pression, la température et les concentrations d'espèces gazeuses et liquides, il était possible de déterminer les paramètres cinétiques. Ce dispositif opéré avec un

écoulement de Taylor a montré de nombreux avantages, tel que l'amélioration du transfert de matière, la réduction de la dispersion axiale et une cadence de tests élevée. En effet, il était possible de faire varier les conditions opératoires avec peu de temps entre les expériences en comparaison avec les techniques classiques en réacteurs agités qui nécessitent un redémarrage de l'ensemble du système pour chaque modification de paramètre.

4.3 Perspectives des tests de catalyse homogène en microréacteur

Le microréacteur a été utilisé avec succès pour étudier la cinétique de plusieurs réactions de catalyse homogène. L'écoulement de Taylor est l'écoulement le plus favorable pour ce type de réactions lorsqu'une phase gaz et une phase liquide doivent être mises en contact. La comparaison des tests en microréacteur avec ceux réalisés en batch a montré une meilleure maitrise du transfert de matière [3,7,8] et une augmentation du nombre de tests réalisés sur une durée déterminée [5].

Une des problématiques de l'écoulement de Taylor, soulevée par Keybl et Jensen [2], est la disparition de la phase gaz en raison de sa consommation par la réaction. Ceci se traduirait par de moins bonnes performances hydrodynamiques dont un éloignement du comportement piston, compliquant l'interprétation. Un gaz inerte comme l'azote peut être ajouté en phase gaz pour maintenir l'écoulement de Taylor quand le réactif gazeux risque d'être complètement consommé.

Il est à noter que toutes les études procèdent au mélange des phases liquides avant la génération de l'écoulement gaz-liquide. Park et al. [3] ont essayé d'injecter le catalyseur liquide après la génération du train de bulles, mais sans succès en raison de la non homogénéité de la distribution du catalyseur dans les slugs liquides.

La stabilité de l'écoulement n'est pas amplement évoquée dans les études de catalyse homogène en microréacteur. Cependant, dans certaines de ces études la stabilité de l'écoulement était limitante, comme dans l'étude de Vanoye et al. [7] qui disent ne pas pouvoir mettre en œuvre un écoulement de Taylor stable avec tous les solvants en raison des différences de propriétés physiques. Ce sont également les variations de vitesse d'écoulement qui ont empêché Park et al. [3] d'injecter le catalyseur liquide après la génération du train de bulles. En effet, la variation de la vitesse du train de bulle ne permet pas aux différents slugs de recevoir la même quantité de catalyseur. Cependant, Park et al. [3] n'ont pas expliqué à quoi est due cette variation de vitesse d'écoulement et son impact sur le temps de séjour dans le réacteur et sur la conversion.

5 Conclusion et objectifs

La croissance constante du marché du polyéthylène conduit à une augmentation de la demande en procédés sélectifs d'oligomérisation de l'éthylène et par conséquent à un besoin d'intensification de la recherche de nouveaux systèmes catalytiques et procédés plus

performants. Les outils IFP Energies Nouvelles actuels présentent des contraintes qui limitent une caractérisation complète du système catalytique avec un haut débit d'expérimentation.

L'écoulement de Taylor en microréacteur pourrait remplir les missions de screening de système catalytique et d'étude cinétique, jusqu'ici dévolues aux réacteurs agités fed-batch et continus, en raison de ses nombreux avantages :

- Meilleur contrôle de la température, en particulier au moment de l'accroche de la catalyse
- Temps d'expérimentation plus court, plus de réactivité dans le changement des conditions opératoires en raison du fonctionnement piston
- Faibles quantités de matière mises en jeu.

Quelques études reflétant les avantages de la transposition de tests de catalyse homogène en microréacteur avec la mise en œuvre d'un écoulement de Taylor sont décrites dans la littérature. Cependant, aucune ne traite de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans un microréacteur. La réaction mise en jeu se distingue des études de la littérature à plusieurs points de vue :

- La phase liquide est une phase organique hydrophobe avec une faible tension de surface. Cette particularité dictera le choix des matériaux à utiliser pour que l'écoulement de Taylor soit généré correctement
- Le système choisi (mais c'est le cas de tous les systèmes catalytiques pour cette application) impose que le catalyseur et son activateur soient mélangés en présence d'éthylène. L'écoulement de Taylor est donc généré avant que le système catalytique ne soit introduit, ce que seuls Park et al. [3] ont réalisé, sans succès cependant. La maitrise de la stabilité de l'écoulement et de l'injection du système catalytique dans l'écoulement seront primordiaux
- La présence d'eau ou d'oxygène dans le système mène instantanément à la désactivation du système catalytique.

Aussi, il existe des interrogations auxquelles il est impératif d'apporter une réponse afin de garantir la transposition de ces tests en microréacteur.

- Les tests de catalyseurs requièrent de ne pas être limités par le transfert de matière gaz liquide. Les microréacteurs sont connus pour présenter des coefficients de transfert de matière gaz-liquide élevés, mais les réacteurs agités aussi. De plus, la réaction mise en œuvre est considérée comme rapide. Le transfert de matière en microréacteur sera-t-il suffisant ?
- L'écoulement de Taylor requiert de se trouver dans une certaine fenêtre de ratios de débits gaz et liquide. Ce besoin impose une limite à la quantité d'éthylène qui sera injectée dans le réacteur et in fine à la proportion éthylène / solvant qui pourra être utilisée. Quelle est cette limite, et est-elle problématique pour le screening des catalyseurs ?

- Une particularité de l'écoulement de Taylor est que la longueur des bulles d'éthylène va diminuer le long du réacteur en raison de la réaction, impactant la vitesse d'écoulement et impactant le temps de séjour et par suite le taux de conversion. Comment déterminer et contrôler le temps de séjour dans le réacteur ?

Ces particularités sont autant de défis à relever et de questions auxquelles il faut apporter une réponse afin de permettre la transposition de tests de catalyseurs d'oligomérisation en microréacteur. Bien que le microréacteur pourrait à la fois remplir les missions de screening de système catalytique et d'acquisition de données cinétiques, c'est cette première étape de screening qui est visée dans la présente thèse. Elle peut se décomposer en quatres objectifs listés ci-dessous :

- Mettre en place un outil de test de catalyseurs d'oligomérisation de l'éthylène en microréacteur fonctionnel, en respectant les contraintes inhérentes à ces systèmes catalytiques
- Valider que le fonctionnement hydrodynamique est en adéquation avec les besoins du système (génération de l'écoulement de Taylor, injection du système catalytique, contrôle des paramètres opératoires)
- Vérifier de la cinétique de transfert de l'éthylène vers la phase liquide dans les conditions opératoires choisies pour opérer le microréacteur
- Proposer une interprétation des résultats de tests catalytiques obtenus en microréacteur permettant de les comparer à ceux obtenus en réacteur agité fed-batch.

L'étude bibliographique du chapitre suivant permettra de mieux situer les contraintes hydrodynamiques, et apportera une partie des réponses aux problématiques soulevées.

Chapitre II Etat de l'art sur les microréacteurs

1 Introduction

Le microréacteur représente une des formes d'intensification les plus connues dans le domaine du Génie de réacteur et permet d'augmenter la conversion et de réduire le temps de séjour. Cette réduction de la taille du réacteur implique des changements au niveau de l'hydrodynamique et des phénomènes de transfert dans cet équipement. Pour ces raisons, les microréacteurs ont été le sujet d'un grand nombre d'études depuis plusieurs décennies.

Pour les systèmes binaires gaz-liquide, plusieurs régimes d'écoulement sont identifiés en fonction des conditions opératoires et des propriétés des fluides. Plusieurs paramètres peuvent influencer le régime d'écoulement gaz-liquide dans les microréacteurs, tels que la géométrie du canal, le matériel utilisé et sa mouillabilité par le liquide, les propriétés physiques des fluides, les vitesses de chaque phase, la température ou encore la pression de l'écoulement

L'objectif de cette étude bibliographique est de faire l'état de l'art de l'écoulement gaz-liquide dans les microréacteurs, tout en mettant l'accent sur l'écoulement de Taylor qui est le régime d'écoulement le plus intéressant à priori pour notre système réactif car il présente une aire interfaciale élevée et des conditions hydrodynamiques propices au transfert de matière.

Ensuite, seront abordées les études qui ont été réalisées sur le transfert de matière dans les microréacteurs afin de mieux comprendre les paramètres qui l'affectent, et pour faire le point sur les méthodes expérimentales utilisées pour étudier ce phénomène et les principaux modèles et corrélations mis en place pour le décrire.

2 Ecoulements gaz-liquide dans les microcanaux

2.1 Nombres adimensionnels caractéristiques

Les paramètres qui affectent l'écoulement diphasique en microfluidique, tels que la géométrie du canal, les propriétés physiques des phases et les vitesses d'écoulement, peuvent être décrits par plusieurs paramètres adimensionnels.

Le nombre de Reynolds (Re) décrit l'importance relative entre les forces d'inertie et les forces visqueuses et représente l'un des nombres adimensionnels les plus couramment utilisé :

$$Re = \frac{\rho U d_h}{\mu} = \frac{inertie}{viscosité} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec ρ : masse volumique (kg.m^{-3}), U: vitesse superficielle (m.s^{-1}), μ : viscosité dynamique de la phase liquide (Pa.s), et d_h : diamètre hydraulique (m). Un autre nombre adimensionnel représentatif est le nombre de Weber (We) comparant les forces d'inertie aux forces interfaciales.

$$We = \frac{\rho U^2 d_h}{\sigma} = \frac{inertie}{tension\ interfaciale} \quad \text{(II-2)}$$

Avec σ la tension de surface de la phase liquide ($N.m^{-1}$).

En général, les valeurs du nombre de Reynolds et du nombre de Weber sont inférieures à 1 à l'échelle microfluidique. Les forces d'inertie sont donc négligeables à l'échelle micrométrique, et les forces qui régissent les écoulements microfluidiques sont les forces interfaciales et les forces visqueuses.

Par conséquent, le nombre capillaire (Ca) représentant l'effet relatif des forces visqueuses sur les forces interfaciales constitue l'un des paramètres les plus importants dans les applications microfluidiques :

$$Ca = \frac{\mu U}{\sigma} = \frac{viscosité}{tension\ interfaciale} \quad \text{(II-3)}$$

2.2 Ecoulement gaz-liquide en microcanal à section circulaire

2.2.1 Recensement des études d'écoulement

La Figure II.1 représente les domaines de vitesses étudiés, dans la littérature, pour des écoulements gaz-liquide dans des petits tubes de section circulaire avec un diamètre interne entre 50 et 3000 µm. La plage de vitesses couverte par les études d'écoulement est comprise entre 10^{-3} et 3.10^{2} m/s, avec une majorité d'études qui se focalisent sur la gamme 10^{-2} à 10^{2} m/s pour la phase gaz et 10^{-2} à 10 m/s pour la phase liquide.

Dans ces études, des capillaires en verre (pyrex, quartz, silice) sont généralement utilisés mais des matériaux polyfluorés sont aussi employés, comme le FEP (fluorinated ethylene propylene) dans l'étude de Barajas et Panton [9] ou celle de Hecht et al. [10]. En comparant les régimes d'écoulement dans les tubes en FEP avec ceux en verres, les deux études ont trouvé des changements non négligeables sur la carte d'écoulement. Ces changements sont dus principalement à la faible mouillabilité entre les solutions aqueuses et le FEP.

La plupart des études d'écoulement diphasique gaz-liquide sont réalisées avec l'eau comme phase liquide et comme phase gazeuse l'air, l'azote ou le CO_2. Il est rare de trouver dans la littérature une étude d'écoulement gaz-liquide dans un microcanal avec une phase organique comme liquide. Le Tableau II.1 résume les paramètres d'une étude qui réalise un écoulement gaz-liquide dans des microcanaux avec une phase liquide organique. Dans cette étude des microcanaux en verre étaient utilisés, permettant une bonne mouillabilité de la phase organique sur la paroi. L'écoulement diphasique de l'air a été étudié avec trois liquides : l'eau, l'éthanol et un mélange d'huiles. Les mêmes régimes d'écoulement (bubbly, slug-bubbly, Taylor, et churn, cf. §2.2.2) ont été constatés dans les trois cas à l'exception du régime slug-bubbly qui n'a pas été constaté pour le mélange d'huile.

Tableau II.1 – Les paramètres d'une étude engageant un écoulement gaz-liquide, avec une solution organique pour la phase liquide

Etude	Géométrie de la conduite	Diamètre hydraulique (mm)	Matériau	Fluides utilisés	Vitesses	
					U_L (m/s)	U_G (m/s)
Liu et al. (2005) [11]	circulaire, carrée	0.9 - 3	Pyrex	air - eau air - éthanol air - mélange d'huiles	0.008 - 1	0.008 - 1

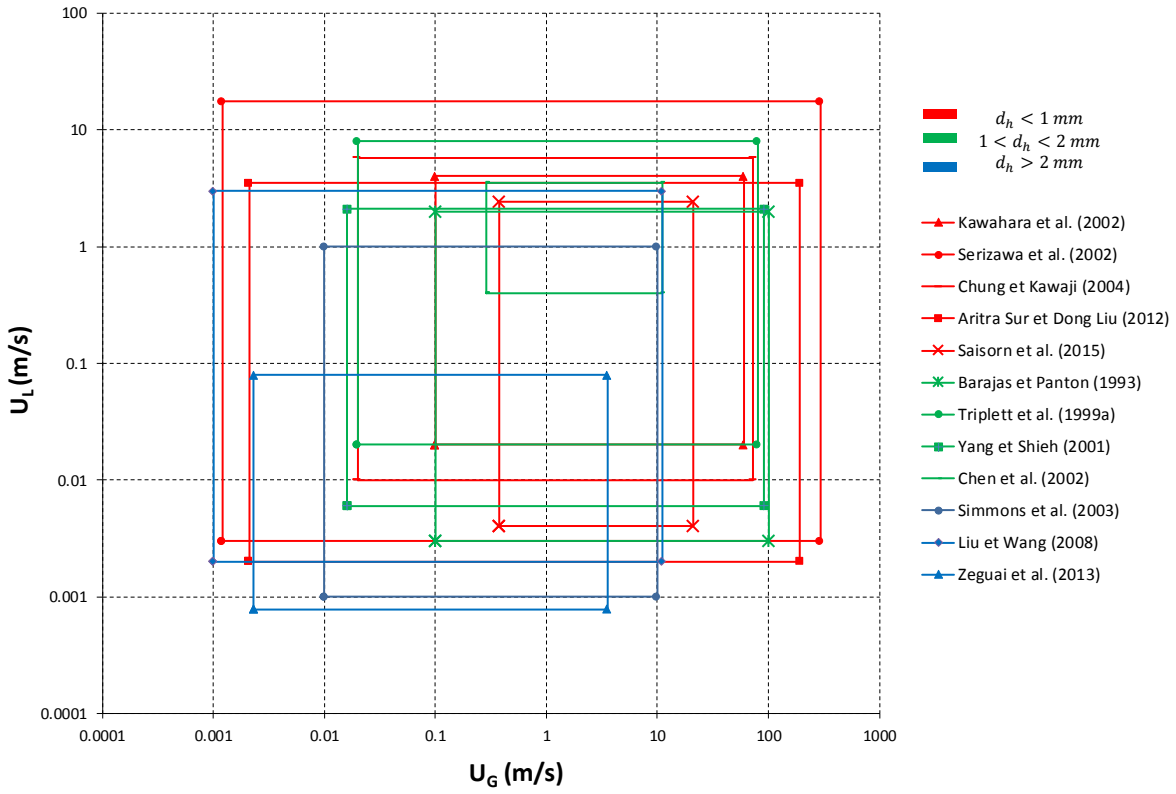

Figure II.1 – Plages de vitesses superficielles couvertes par différentes études d'écoulement gaz-liquide dans un microcanal à section circulaire [9,12–22]

2.2.2 Cartographie des régimes d'écoulement gaz-liquide

Les régimes d'écoulement sont en général représentés sur des cartographies en fonction de certaines conditions opératoires. La plupart des cartes de régimes d'écoulement sont faites en fonction de la vitesse superficielle des deux phases [12,13,17,18,21], mais certaines ont été réalisées en fonction de nombres adimensionnels, notamment le nombre de Weber comme dans l'étude de Akbar et al. [23].

Triplett et al. [12] étaient parmi les premiers à réaliser une carte d'écoulement pour les microcanaux. Dans cette étude, l'air et l'eau ont été mis en contact dans des petits tubes de

sections circulaires de diamètres allant de 1,088 mm à 1,493 mm. La Figure II.2 montre les régimes d'écoulement identifiés par Triplett et al. [12] pour un canal circulaire avec un diamètre de 1,097 mm.

Les régimes d'écoulement généralement rencontrés dans un microcanal sont les suivants :

- L'écoulement à bulles, « Bubbly flow » : caractérisé par des bulles de gaz distinctes, en général non sphériques et distordues, plus petites que le diamètre du canal. Ce régime est obtenu pour des vitesses superficielles du liquide plus importantes que celles du gaz.

- L'écoulement à poches, « Slug flow » ou écoulement de Taylor : en augmentant la vitesse de la phase gaz, des grosses bulles de gaz se forment avec une longueur similaire ou supérieure au diamètre (ou largeur) du canal, et séparées de la paroi par un mince film liquide. L'écoulement aura alors la forme d'un train de bulles séparées par des slugs liquides. L'écoulement est très régulier. Pour des nombres de capillaire relativement faibles ($Ca < 10^{-3}$), la tête et la queue de la bulle ont une forme hémisphérique. Avec l'augmentation du nombre capillaire, la tête des bulles devient de plus en plus allongée et la queue de plus en plus aplatie.

- L'écoulement hétérogène, « Churn flow » : ce régime est établi pour des vitesses superficielles liquide et gaz élevées, généralement supérieures à 1 m/s pour la phase gaz et supérieures à 0.5 m/s pour la phase liquide. Ce régime peut être identifié par l'un des deux aspects suivants. Dans certains cas, les bulles allongées dans l'écoulement de Taylor deviennent instables près de leurs extrémités arrières, entraînant leur rupture. Dans d'autres cas, ce régime d'écoulement est caractérisé par une interface très irrégulière avec un détachement de gouttelettes dans le courant gazeux et un entraînement de bulles dans la phase liquide.

- L'écoulement annulaire et poche-annulaire, « Annular » et « Slug-Annular flow » : Pour des vitesses superficielles liquides relativement faibles, l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz conduit à des bulles plus longues et à des slugs liquides plus courts, conduisant finalement à la fusion des bulles allongées, et au développement du régime slug-annulaire. Avec une augmentation supplémentaire de la vitesse superficielle du gaz, le régime d'écoulement annulaire est obtenu. Le régime annulaire est caractérisé par une phase gazeuse continue présente au centre du canal et séparée de la paroi par un mince film liquide.

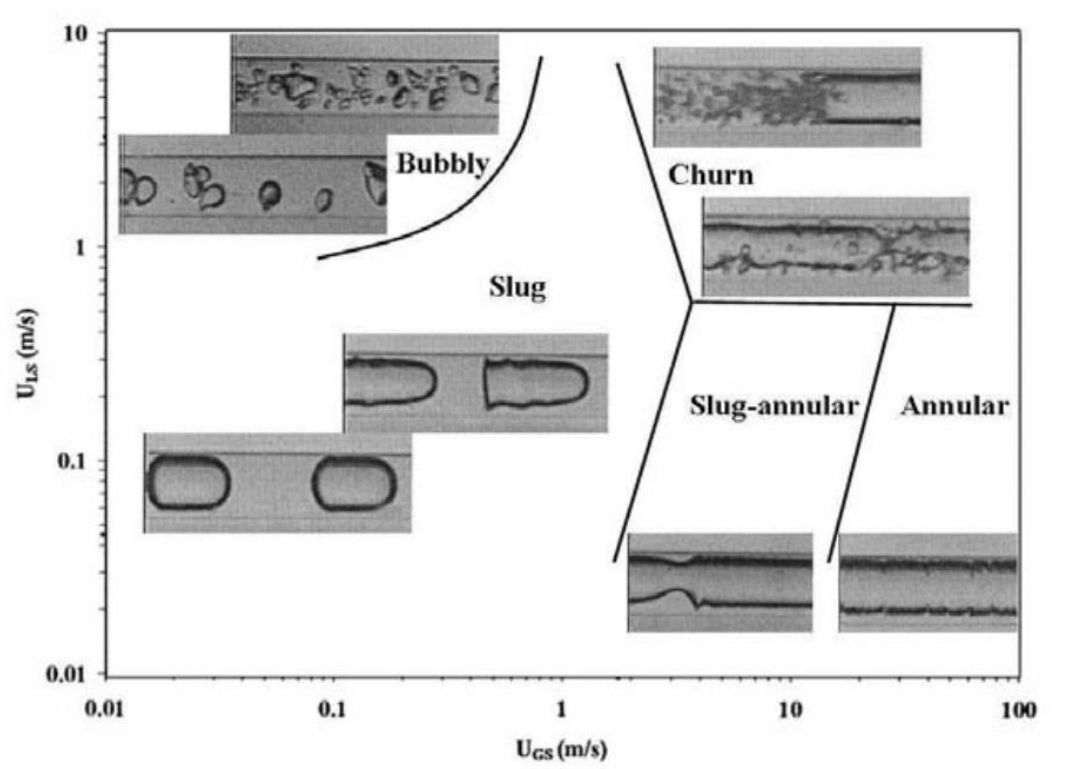

Figure II.2 – Carte type pour l'écoulement gaz-liquide dans les microcanaux (adaptée par Völkel [24] de Triplett et al. [12]).

La structure générale de la carte de Triplett et al. [12] est similaire à celle généralement décrite dans la plupart des études d'écoulement gaz-liquide dans les microréacteurs [18,19,25]. Le décalage de frontières entre les régimes d'écoulement est dû essentiellement à la différence de la géométrie du canal et des propriétés physiques des fluides utilisés.

Akbar et al. [23] ont collecté des données obtenues par plusieurs études et ont utilisé le nombre adimensionnel de Weber pour créer une carte d'écoulement généralisée. Le nombre de Weber défini par rapport à chaque phase, représente une mesure de l'importance relative de l'inertie du fluide par rapport à la tension de surface :

$$We_L = \frac{U_L^2 d_h \rho_L}{\sigma} \tag{II-4}$$

$$We_G = \frac{U_G^2 d_h \rho_G}{\sigma} \tag{II-5}$$

où les indices L et G représentent les phases liquide et gaz respectivement.

Akbar et al. [23] ont choisi d'analyser des études réalisées dans des conditions ambiantes avec des microcanaux ayant une section circulaire ou presque circulaire (triangulaire avec un coin lissé) et un diamètre hydraulique $0.8 \leq d_h \leq 1.6$ mm. Pour toutes ces études, l'air et l'eau ont été utilisés pour générer l'écoulement gaz-liquide. Akbar et al. [23] ont divisé les données en deux parties pour faire deux cartes d'écoulement, une pour les microcanaux ayant un

diamètre $d_h \leq 1$ mm (Figure II.3) et l'autre pour les microcanaux ayant un diamètre $d_h > 1$ mm (Figure II.4).

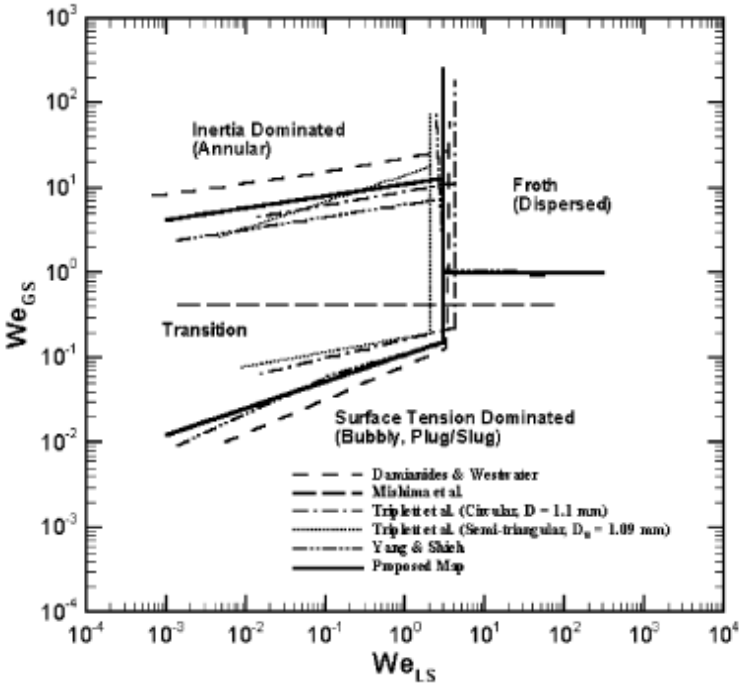

Figure II.3 – Carte d'écoulement basée sur le nombre de Weber réalisée par Akbar et al. [23] pour $d_h \leq 1$ mm.

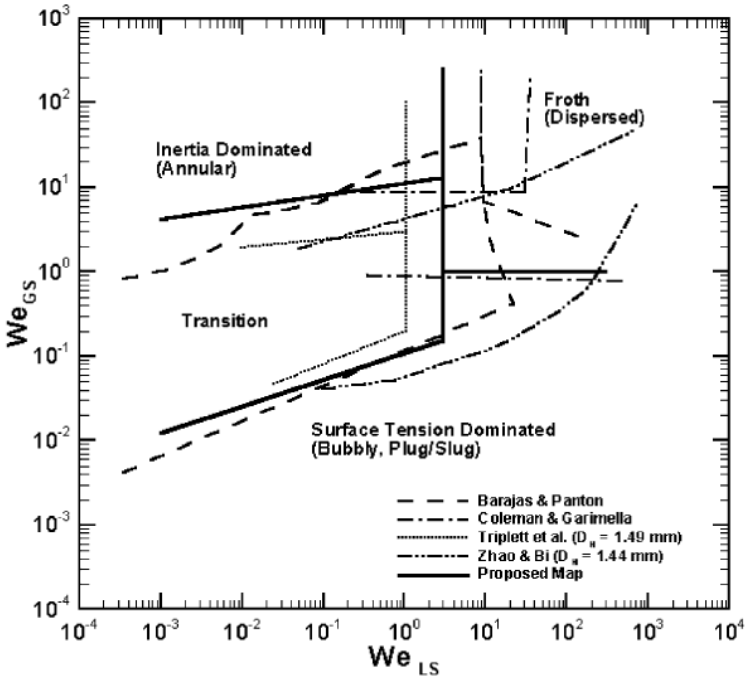

Figure II.4 – Carte d'écoulement basée sur le nombre de Weber réalisée par Akbar et al. [23] pour $d_h > 1$ mm.

Chaque carte a été divisée en quatre régions, une région où la tension de surface domine, deux régions où les forces d'inertie dominent et une région de transition. La région de transition couvre un certain nombre de régimes d'écoulement complexes et subtils, y compris l'écoulement de pseudo-poches et l'écoulement à poches aérées qui ressemble à l'écoulement hétérogène (Churn flow) dans l'étude de Triplett et al. [12]. La région dominée par la tension de surface couvre les écoulements à bulles, à poches et à poche-annulaire (Bubbly, Slug and slug-annular flow). Pour les régions dominées par les forces d'inertie, la première zone couvre l'écoulement annulaire (Annular flow), alors que la deuxième zone couvre l'écoulement dispersé (Dispersed flow) qui couvre en partie l'écoulement hétérogène (Churn flow) dans l'étude de Triplett et al. [12].

L'avantage de la carte présentée par Akbar et al. [23] est la prise en compte du diamètre et de la géométrie du tube, ce qui n'est pas possible avec une simple carte basée sur les vitesses superficielles des fluides. Par contre, il est clair que pour le cas où d_h > 1 mm, les différentes données ne coïncident pas, surtout pour les limites de la zone du régime dispersée. Pour le cas où $d_h \leq 1$ mm, la carte de régimes d'écoulement réalisée par Akbar et al. [23] est plus en accord avec les données des autres études. Cependant, certains auteurs ont trouvé que leurs résultats ne sont pas en parfait accord avec ceux de Akbar et al. [23].

D'un autre côté, la carte de Akbar et al. [23] ne peut pas être considérée universelle car toutes les données étudiées étaient basées sur des paires de fluide air-eau dans des conditions ambiantes, ce qui ne permet pas de prendre en compte les effets potentiels des propriétés des fluides.

Malgré les efforts pour trouver une carte d'écoulement « universelle », les transitions entre les différents régimes d'écoulement restent valables pour une paire de fluides et un microsystème (dimensions propres). En particulier, les caractéristiques des bulles obtenues sont très fortement liées à la géométrie de mise en contact des fluides et à la méthode de génération de l'écoulement (cf. §4)

2.2.3 Régimes d'écoulement gaz-liquide à faibles vitesses superficielles

Les écoulements gaz liquide à faible vitesse superficielle (U_L≈0.01m/s, U_G≈0.1 m/s) ont été globalement moins étudiés, comme l'atteste la Figure II.1. La majorité de ces études ont été réalisées soit avec des tubes de diamètre interne D > 2 mm ou bien des tubes de diamètre interne $D \leq 324$ µm comme dans l'étude de Serizawa et al. [15] et celle de Sur et Liu [22].

Dans l'étude de Sur et Liu [22], l'écoulement diphasique air-eau a été étudié expérimentalement dans des micro-canaux circulaires de diamètre interne de 100, 180 et 324 µm. L'impact de la taille du canal et des vitesses superficielles des phases sur le régime d'écoulement diphasique a été étudié. Quatre régimes d'écoulement ont été identifiés : l'écoulement à bulles, l'écoulement à poches ou écoulement de Taylor, l'écoulement annulaire et l'écoulement poche-annulaire (Figure II.5-a). Sur et Liu [22] ont constaté que lorsque la

dimension du canal diminue, les lignes de transition entre les régimes d'écoulement se déplacent, ce qui est dû principalement à la compétition entre les forces d'inertie et la tension de surface. Cependant, d'après les 3 cartes d'écoulement construites par Sur et Liu [22], un écoulement de Taylor est trouvé pour des faibles vitesses superficielles des deux phases.

Serizawa et al. [15] ont étudié l'écoulement diphasique air-eau dans des tubes circulaires de diamètre interne de 20, 25 et 100 µm et l'écoulement vapeur-eau dans un tube circulaire de diamètre interne de 50 µm. Pour des faibles vitesses superficielles gaz et liquide, Serizawa et al. [15] ont trouvé un écoulement à bulles (Figure II.5-b), ce qui n'était pas en cohérence avec l'étude de Triplett et al. [12]. Il apparait qu'à faible vitesse d'écoulement, la paroi du tube n'était pas parfaitement mouillée par la phase liquide. En effet, Serizawa et al. [15] montrent dans leur étude des zones sèches entre les bulles de gaz et la paroi du tube.

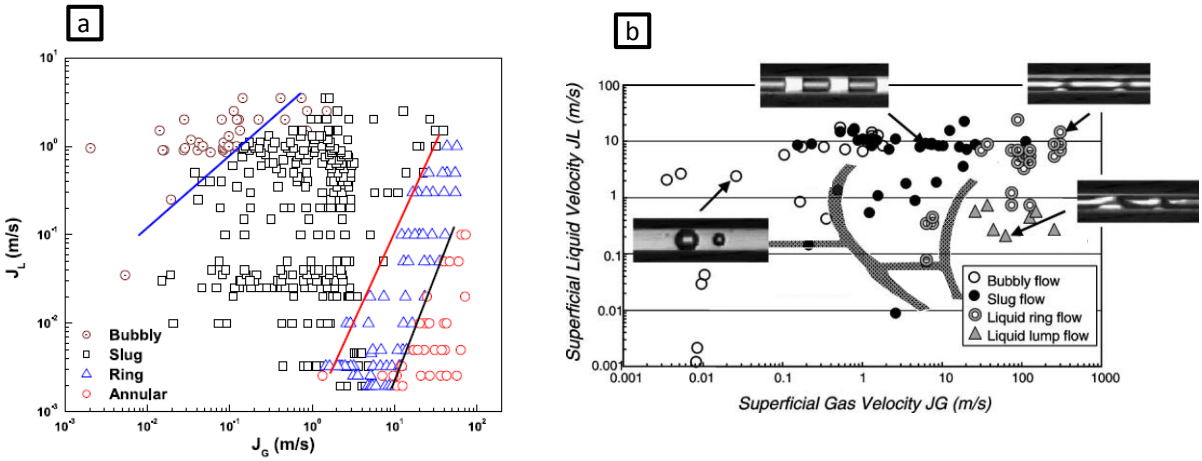

Figure II.5 – Carte de régimes d'écoulement gaz-liquide a) air-eau, D = 180 µm [22] b) air-eau et vapeur-eau, D = 20-100 µm [15]

Simmons et al. [17], Liu et Wang [19] et Zeguai et al. [21] ont étudié les régimes d'écoulement gaz-liquide dans des tubes circulaires de diamètre interne D > 2 mm. Pour un écoulement ascendant air-eau dans des tubes de diamètre 1.47, 2.37 et 3.04 mm, Liu et Wang [19], ont trouvé un écoulement de Taylor pour des faibles vitesses superficielles gaz et liquide. Les cartes d'écoulement trouvées dans leur étude pour les différents tubes étaient très similaires à celle trouvée par Triplett et al. [12]. Par contre, en étudiant l'écoulement descendant air-eau dans des tubes de diamètre 2 et 3 mm, Simmons et al. [17] ont trouvé un écoulement annulaire pour des faibles vitesses superficielles gaz et liquide. Cette différence de régime d'écoulement à faible vitesse entre l'étude de Simmons et al. [17] et celle de Liu et Wang [19] peut indiquer un effet potentiel de la gravité pour la dimension de tubes étudiée.

Zeguai et al. [21] ont visualisé les régimes d'écoulement pour des faibles vitesses superficielles liquide et gaz (de l'ordre de 10^{-3} m/s pour la phase liquide et 10^{-2} m/s pour la phase gaz). Ils ont pu identifier plusieurs régimes d'écoulement dans cette région de faible vitesse. Ces nouveaux régimes peuvent être considérés comme des phases de transition entre les deux régimes à bulles et à poches (Figure II.6). Ces régimes sont constatés essentiellement

près de la zone de mise en contact des fluides. En effet, à une distance $z = 420D$ de l'entrée du canal (avec D le diamètre interne du tube), les auteurs ont constaté que l'écoulement a tendance ensuite à se stabiliser ; ces régimes disparaissent et la région du régime slug devient plus large (Figure II.6).

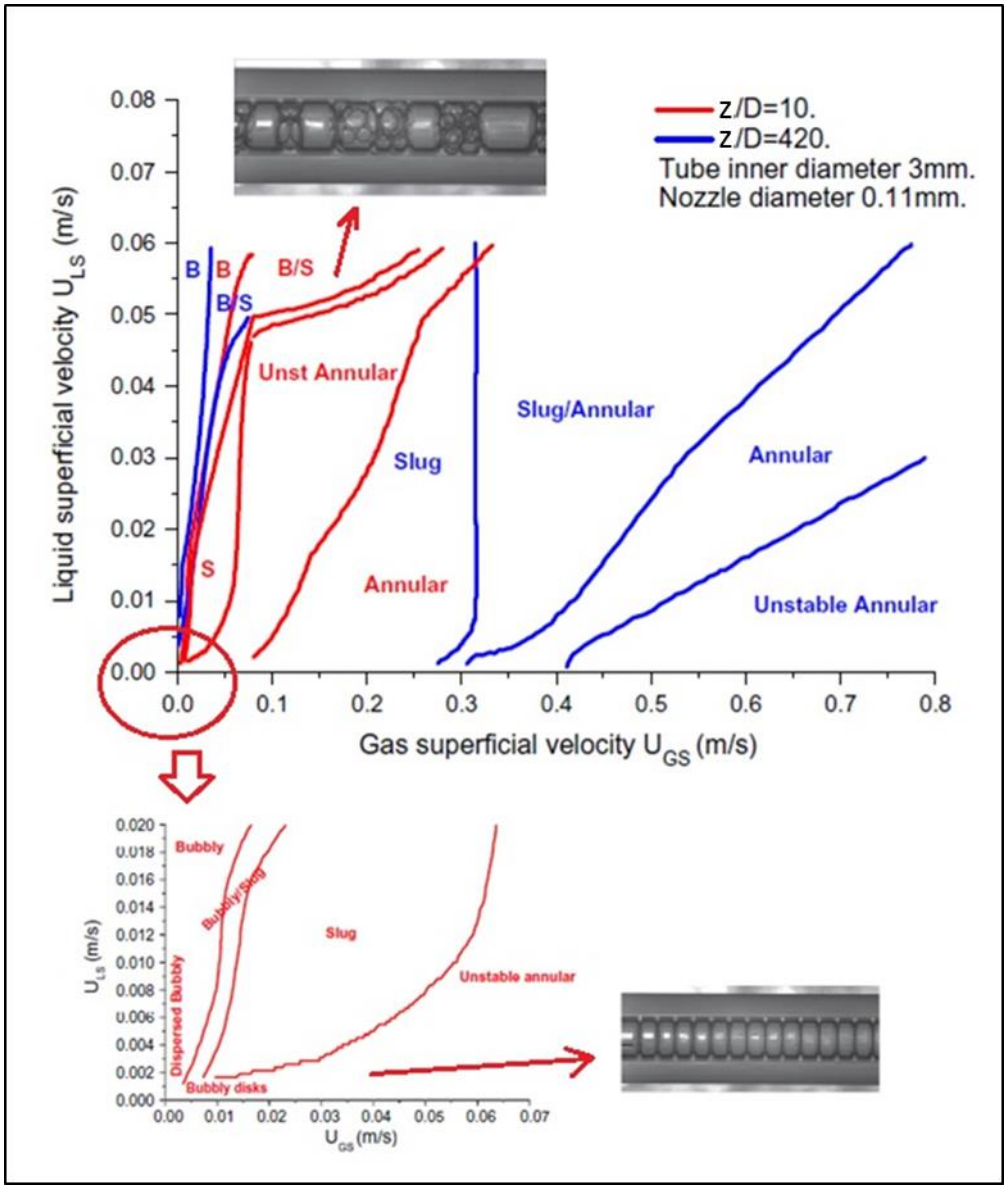

Figure II.6 – Carte de régimes d'écoulement observés par Zeguai et al. [21] à l'entrée et à une distance z = 420 D de l'entrée

2.3 Conclusion sur les écoulements gaz-liquide

Dans la littérature, de nombreuses études traitent les régimes d'écoulement gaz-liquide dans les microcanaux. Généralement ces études mènent à une cartographie de régimes d'écoulement en fonction des vitesses superficielles des deux phases. Certaines études ont proposé des cartes à partir de nombres adimensionnels afin de prendre en compte d'autres paramètres tel que la géométrie du canal et le diamètre hydraulique [23]. Par contre, la mise

en place d'une carte universelle est une tâche complexe dans la mesure où les régimes d'écoulement sont liés aussi à la méthode de génération de l'écoulement et aux propriétés physiques des fluides.

Un manque d'études d'écoulement gaz-liquide en phase organique a été constaté, et les plages de vitesses traitées dans la littérature ne couvrent pas complètement la gamme des faibles vitesses superficielles. Plusieurs études qui ont couvert des faibles vitesses superficielles des deux phases ont montré que l'écoulement est en régime de Taylor. Par contre, un écoulement à bulles et un écoulement annulaire ont été aussi trouvés dans d'autres études pour la même gamme de vitesses superficielles gaz et liquide.

3 L'écoulement de Taylor

L'écoulement de Taylor, également connu sous le nom de l'écoulement slug ou train de bulles, est un écoulement caractérisé par la présence de bulles de gaz allongées avec des longueurs égales ou supérieures au diamètre hydraulique du canal. Ces bulles sont séparées les unes des autres par des bouchons liquides (slugs) et séparées de la paroi du canal par un mince film liquide.

Pour les surfaces hydrophobes, le film liquide autour des bulles de gaz peut être absent. L'écoulement, dans ce cas, sera moins stable, les bulles auront une forme différente (queue concave). Cet écoulement ne sera plus considéré comme un écoulement de Taylor.

3.1 Recirculation dans le slug liquide

La première représentation des courants dans le slug liquide a été proposée par Taylor (1961) [26]. Taylor a identifié trois modèles de courants à l'intérieur d'un slug liquide, dépendant du rapport entre la vitesse de la bulle et la vitesse du mélange ($U_B \,/\, U_{TP}$) avec U_{TP} la somme des vitesses superficielles de la phase gaz et de la phase liquide. Pour $U_B \,/\, U_{TP} > 2$, le liquide s'écoule autour des bulles sans recirculation dans le slug liquide. Pour $U_B \,/\, U_{TP} < 2$, l'écoulement est divisé en deux parties, une partie qui s'écoule autour des bulles de gaz en passant par le film liquide et une autre partie qui forme un courant fermé, créant une zone de recirculation. Le courant de recirculation peut se former à proximité de la bulle créant un anneau de stagnation sur la tête de la bulle (Figure II.7(b)), ou bien il peut se former au milieu du slug liquide, avec deux points de stagnation, un point sur la tête de la bulle de gaz et un autre au sein du slug liquide (Figure II.7(c)).

Dans des études ultérieures, ces caractéristiques de l'écoulement de Taylor ont été confirmées en utilisant des photographies et des analyses PIV [27–30].

La présence des courants de recirculation est très importante pour une réaction chimique, parce que d'une part ces courants améliorent le transfert de matière entre les deux phases et

d'autre part assurent le mélange des différents réactifs et composés catalytiques présents dans la phase liquide.

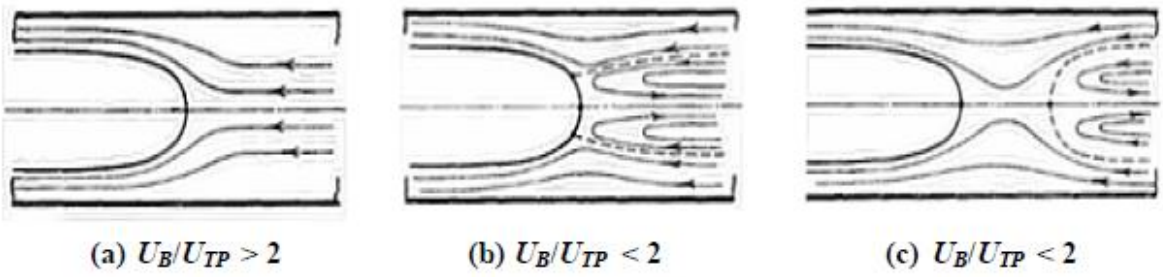

Figure II.7 – Les 3 modèles de courant dans un slug liquide proposés par Taylor [26].

3.2 Courants dans le film liquide

Le mouvement des courants dans le film liquide est beaucoup moins étudié du fait de sa faible épaisseur (généralement <10 µm) ce qui rend les mesures difficiles. Certaines études considèrent que le film liquide est stagnant [31], d'autres considèrent que le profil de vitesse dans le film liquide est pleinement développé mais sans condition limite de cisaillement à l'interface gaz-liquide [32]. Cette hypothèse a été confirmée numériquement par Kreutzer et al. [33] qui ont montré que, pour des faibles vitesses d'écoulement (U_G et U_L < 0.3 m/s), la pression au long de la bulle de gaz est constante. Cela signifie que de l'autre côté de l'interface la pression dans la phase liquide est identique entre le début et la fin de la bulle, et qu'il n'y a donc pas de mouvement de la phase liquide dans le film.

Fouilland et al. [34] ont étudié le comportement du film et du slug liquide dans un écoulement allant du régime slug jusqu'au régime annulaire en utilisant la µPIV. Leur écoulement était réalisé avec un binaire eau-azote, dans un tube en verre de section circulaire et de diamètre interne de 1.73 mm. Ils ont trouvé que la vitesse du film liquide est faible lors du passage d'une bulle de gaz (~100 fois plus petite que la vitesse superficielle du gaz), et que cette vitesse augmente rapidement à chaque passage de slug liquide, tout en restant dans l'ordre de grandeur de la vitesse superficielle du liquide. Ces résultats indiquent que le film liquide en contact avec la bulle de gaz se renouvelle au cours de l'écoulement.

3.3 Epaisseur du film liquide

L'épaisseur du film liquide a été bien étudiée dans la littérature [29,33,35,36]. Plusieurs corrélations pour l'estimation de l'épaisseur du film liquide ont été mises en place. Ces corrélations dépendent de la géométrie du microcanal. L'épaisseur du film liquide est généralement décrite en fonction du nombre capillaire. Cette épaisseur augmente avec l'augmentation du nombre capillaire. Pour un nombre capillaire relativement faible (Ca < 0.01), l'effet de l'inertie est négligeable, mais pour des Ca plus importants, l'inertie

commence à impacter l'épaisseur du film liquide, comme il a été montré par Kreutzer et al. [33] dans la Figure II.8.

Bretherton [37], a étudié l'épaisseur du film liquide autour des bulles en canaux circulaires pour proposer une estimation de cette épaisseur en fonction du nombre de capillaire de bulle :

$$\frac{\delta}{r} = 1.34\, Ca_B^{2/3} \tag{II-6}$$

Avec δ l'épaisseur du film liquide et r le rayon du canal circulaire, et $Ca_B = \frac{\mu_L U_B}{\sigma_L}$ le nombre capillaire basé sur la vitesse de bulles.

Cette corrélation n'est valable que pour des faibles nombres capillaires ($Ca_B < 10^{-2}$). Elle a été ensuite modifiée par Aussillous et Quéré [35] pour couvrir les écoulement gaz-liquide dans des canaux circulaires ayant un nombre capillaire de bulle allant jusqu'à 1.4 :

$$\frac{\delta}{r} = \frac{1.34\, Ca_B^{2/3}}{1 + 2.5\, \times 1.34\, Ca_B^{2/3}} \tag{II-7}$$

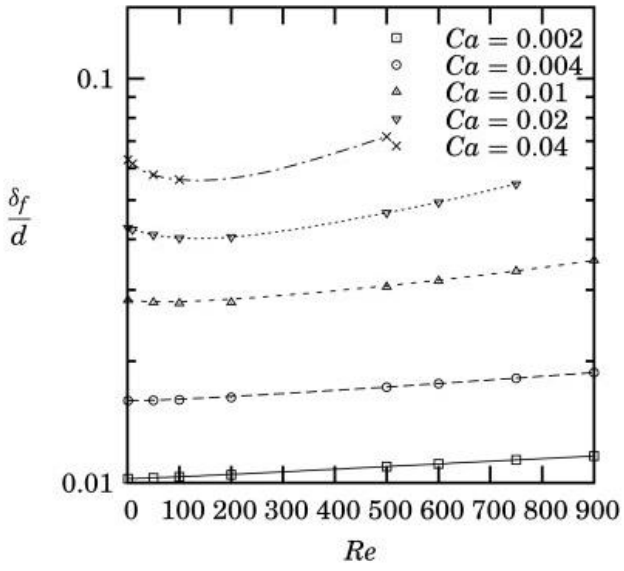

Figure II.8 – Variation de l'épaisseur du film liquide en fonction du nombre de Reynolds pour des simulations à différents nombres capillaires [33].

3.4 La vitesse de bulle en écoulement de Taylor

La partie précédente montre une estimation de l'épaisseur du film liquide en fonction de la vitesse de bulles et du nombre capillaire de bulle. Cependant, il est intéressant de lier cette épaisseur aux paramètres de contrôle de l'écoulement, en particulier les vitesses superficielles des deux phases gaz et liquide.

Dans les tubes circulaires, la pression dans la bulle est uniforme en raison de la faible viscosité de la bulle et le film liquide autour de la bulle a une épaisseur constante. En conséquence, la pression dans le film liquide est uniforme et la vitesse est nulle. Le film stagnant permet de calculer la vitesse de la bulle à partir de la vitesse des deux phases et de l'épaisseur du film liquide par un bilan matière en volume. Ainsi Völkel [24] a établi l'expression suivante :

$$\frac{U_B}{U_{TP}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\delta}{r}\right)^2} \tag{II-8}$$

Pour de faibles nombres capillaires des deux phases, l'épaisseur du film est extrêmement petite, il est donc possible de considérer que $\frac{U_B}{U_{TP}} \sim 1$ et donc $Ca_B \sim Ca_{TP}$ avec Ca_{TP} le nombre capillaire des deux phases $Ca_{TP} = \frac{\mu_L U_{TP}}{\sigma_L}$.

Alors, pour de faibles nombres capillaires des deux phases ($Ca_{TP} < 2 \times 10^{-2}$) la corrélation d'Aussillous et Quéré [35] peut être écrite avec Ca_{TP} au lieu de Ca_B :

$$\frac{\delta}{r} = \frac{1.34\ Ca_{TP}^{2/3}}{1 + 2.5\ \times 1.34\ Ca_{TP}^{2/3}} \tag{II-9}$$

Pour relier la vitesse de bulles aux paramètres de contrôle de l'écoulement, Abadie [38] propose d'exprimer U_B en fonction de la vitesse superficielle des deux phases et du nombre capillaire des deux phases Ca_{TP} :

$$\frac{U_B}{U_{TP}} = \left(1 - \frac{1.34\ Ca_{TP}^{2/3}\left(1 + \frac{4}{3} \times 1.34\ Ca_{TP}^{2/3}\right)}{1 + 1.34\ Ca_{TP}^{2/3}\left(1.2 + \frac{4}{3} \times 1.34\ Ca_{TP}^{2/3}\right)}\right)^{-2} \tag{II-10}$$

3.5 Conclusion sur l'écoulement de Taylor

L'écoulement de Taylor est donc caractérisé par une succession de bulles de gaz, séparées les unes des autres par des slugs liquides, et séparés de la paroi par un mince film liquide. Les slugs liquides sont caractérisés par des courants de recirculation qui améliorent le transfert de matière entre les deux phases et assurent le mélange dans la phase liquide. De plus, la séparation des slugs liquides par des bulles de gaz réduit le mélange axial gaz et liquide. Toutes ces caractéristiques sont idéales pour la mise en œuvre de réactions gaz-liquide en microréacteur.

Pour des faibles nombres capillaires ($Ca < 10^{-2}$) l'épaisseur de film liquide est négligeable et peut être estimée avec l'équation de Bretherton [37] (équation (II-6)). L'épaisseur du film liquide peut être aussi estimée à travers le rapport $\frac{U_B}{U_{TP}}$ comme proposé par Völkel [24] (équation (II-8)).

4 Génération du train de bulles

Comme la coalescence et/ou la rupture des bulles de Taylor après leur formation sont rarement observées dans les microcanaux, la longueur des bulles et des slugs dépend fortement de la dynamique du contact entre les deux phases à l'entrée. Par conséquent, une bonne compréhension des mécanismes de formation de bulles de Taylor dans les microcanaux devient importante pour une bonne estimation de la longueur de bulle et des slug.

4.1 Géométrie du contacteur

Il existe plusieurs types de contacteur pour la génération d'un écoulement diphasique : contacteur coaxial, contacteur de concentration de flux, jonction en T, etc. Dans le contacteur coaxial, la phase dispersée est injectée à travers un canal central et la phase continue est injectée à travers la section annulaire formée par les deux tubes interne et externe (Figure II.9).

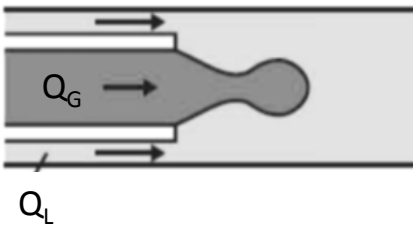

Figure II.9 – Formation de bulles par flux coaxiaux

La concentration de flux peut se faire avec plusieurs géométries. Elle est souvent réalisée avec une simple jonction en croix qui consiste en une intersection de deux canaux sous la forme d'une croix. La phase dispersée circule dans le canal central, et rencontre la phase continue qui circule des deux côtés de la croix comme montré dans la Figure II.10. Parfois, un petit orifice est ajouté à cette géométrie pour réduire la taille de la bulle générée. La phase continue est injectée à travers deux canaux externes et la phase dispersée est injectée à travers un canal central dans un orifice étroit. C'est au niveau de cet orifice que les deux phases se rencontrent et les bulles se forment (Figure II.11).

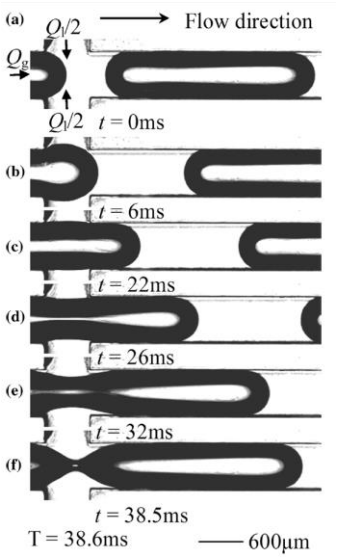

Figure II.10 – Formation de bulles dans une jonction en croix [39].

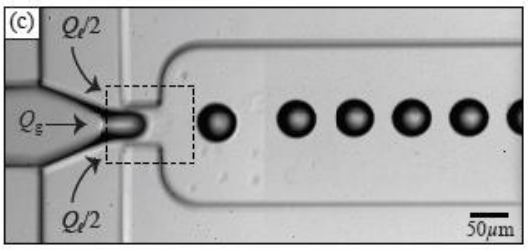

Figure II.11 – Formation de bulles par concentration de flux avec orifice [40].

Les jonctions en T sont largement utilisées en écoulement diphasique. La phase dispersée et la phase continue sont injectées à partir de deux branches du Té. Il existe trois possibilités pour injecter les deux phases et générer les bulles :

- Les deux phases circulent dans les deux côtés opposés du Té (Figure II.12 a).
- La phase continue circule dans la branche principale du Té (Figure II.12 b).
- La phase dispersée circule dans la branche principale du Té (Figure II.12 c).

La taille de bulles et de slugs change selon la configuration utilisée. Généralement, la configuration (b) est la plus utilisée, et la configuration (c) est souvent évitée car elle donne des longues bulles et slugs parce que le détachement devient plus difficile quand la phase dispersée circule dans le canal principal.

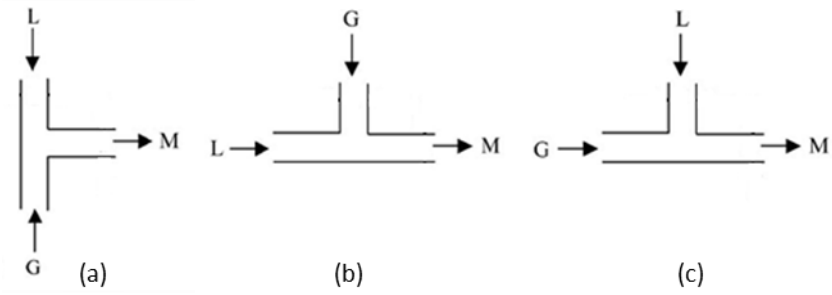

Figure II.12 – Différentes formes de la jonction en T

4.2 Régimes de formation de bulles

Menech et al. [41] ont identifié trois régimes principaux de formation de bulles : dripping (goutte à goutte), squeezing (pincement) et jetting (de jet). Ces régimes de formation peuvent être distingués par le nombre capillaire pour la phase continue $Ca_L = \frac{\mu_L U_L}{\sigma_L}$.

Régime de 'dripping' (goutte à goutte) : Dans ce régime, la formation de bulles commence à l'ouverture du canal de la phase dispersée (Figure II.13). Avec le temps, la bulle naissante se développe et se déforme sous l'effet de la force d'inertie de la phase continue, jusqu'à la formation d'un col mince. La bulle naissante se détache lorsque le col se brise légèrement en aval de la jonction. Le régime dripping se produit généralement à des nombres capillaires pour la phase continue compris entre 0.01 et 0.3 [42].

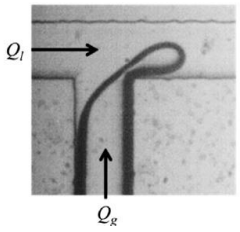

Figure II.13 – Génération de bulles dans une jonction en T, régime dripping [43]

Régime de 'squeezing' (pincement) : Ce régime est très similaire au régime dripping. La différence principale entre ces deux régimes est que dans le régime squeezing, la bulle naissante bloque complètement le canal de la phase continue (mécanisme de rupture confinée) (Figure II.14), tandis que dans le régime dripping, la phase continue coule le long de la bulle naissante (mécanisme de rupture non confinée). Le régime de 'squeezing' se produit généralement à des nombres capillaires pour la phase continue assez faibles ($Ca_L < 0.002$) [42]. A l'issu de ce mécanisme, un écoulement de Taylor est obtenu, avec des longueurs de bulles supérieures au diamètre du canal.

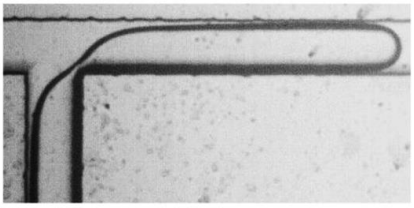

Figure II.14 – Génération de bulles dans une jonction en T, régime squeezing [43]

Régime de 'jetting' (de jet) : Dans ce régime, la formation de bulles commence en aval de la jonction, avec un filament de phase dispersée ou « jet » parallèle à la direction d'écoulement de la phase continue. La bulle naissante croît à l'extrémité de ce filament et se détache lorsque le col qui maintient la bulle attachée au « jet » se casse (Figure II.15). Le régime de 'jetting' se produit généralement à des nombres capillaires élevés pour la phase continue ($Ca_L > 0.1$) [43].

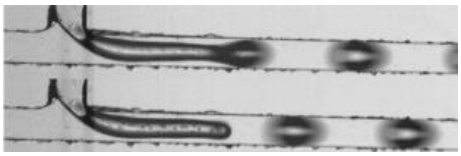

Figure II.15 – Génération de bulles dans une jonction en T, régime jetting [44].

4.3 Estimation de la taille de bulle

La taille de bulle est un élément décisif pour la conception des contacteurs. La taille de bulles dépend principalement de la géométrie des canaux et des débits des deux phases. Ainsi, il est important de connaitre la relation entre la taille de bulles et ces deux paramètres afin de pouvoir les adapter en fonction de l'application souhaitée. Dans cette partie, on s'intéresse à l'estimation de la taille de bulles générées dans une jonction en T, qui est le contacteur le plus utilisé pour les écoulements microfluidiques gaz-liquide. Dans la littérature, la section rectangulaire est la plus étudiée. En général, pour ce type de contacteur, la phase continue est injectée dans le canal principal et la phase dispersée est injectée dans le canal latéral, ce qui est le cas pour toutes les études mentionnées dans cette partie.

Garstecki et al. [45] ont proposé un modèle pour l'estimation de la taille de bulle dans un écoulement diphasique. Ce modèle décrit la génération en régime de pincement (squeezing) où les forces interfaciales dominent les contraintes de cisaillement (nombre capillaire $Ca < 10^{-2}$) et l'effet d'inertie est négligeable (nombre de Reynolds $Re<1$). Garstecki et al. [45] identifient deux étapes du processus de formation de la bulle : le blocage et le pincement. Lors de la première étape, la phase dispersée circulant dans le canal perpendiculaire arrive dans le canal principal et le bloque. Garstecki et al. [45] estiment que la longueur initiale de la bulle à la fin de la première étape est approximativement égale à la largeur du canal principal w. Après le blocage du canal principal, le flux de la phase continue va comprimer le col de la bulle d'une largeur caractéristique d jusqu'au détachement de cette bulle. Pendant la

compression, la bulle en formation continue de grandir à une vitesse égale à la vitesse superficielle de la phase discontinue. En considérant t_{col} le temps entre le début de la phase de pincement et le détachement de la bulle, et en considérant que les deux étapes de blocage et de pincement sont indépendantes, la longueur de la bulle peut être écrite avec l'expression suivante :

$$L_B \simeq w + t_{col} U_G \tag{II-11}$$

Le temps de compression sera proportionnel à la vitesse superficielle de la phase continue, alors :

$$t_{col} \simeq d/U_L \tag{II-12}$$

Ainsi, la longueur finale de la bulle peut être exprimée par l'équation suivante :

$$L_B \approx w + d\frac{U_G}{U_L} \tag{II-13}$$

Le modèle de Garstecki et al. [45] s'exprime en forme adimensionnelle :

$$\frac{L_B}{w} = 1 + \alpha\frac{U_G}{U_L} \tag{II-14}$$

avec $\alpha \approx d/w$ une constante, dont la valeur dépend de la géométrie de la jonction en T. La largeur caractéristique de la bulle peut être approximée à la largeur du canal d'injection de la phase dispersée w_{in} comme montré dans la Figure II.16. Compte tenu du fait qu'une partie du flux de la phase continue contournera la bulle pendant la phase de compression et ne contribuera pas au pincement de la bulle, Garstecki et al. [45] considèrent qu'il sera raisonnable de traiter α comme un paramètre d'ajustement. Ainsi le modèle de Garstecki et al. [45] sera mieux exprimé comme suit :

$$\frac{L_B}{w} = 1 + \alpha\frac{w_{in}}{w}\frac{U_G}{U_L} \tag{II-15}$$

L'approximation de la longueur de bulle à la fin de l'étape de blocage par la largeur du canal principal est raisonnable dans le cas où cette largeur est supérieure à celle du canal d'injection de la phase dispersée ($w > w_{in}$) qui est la configuration la plus courante (Figure II.16-a). Cependant, dans le cas où ($w < w_{in}$), la longueur de bulle à la fin de l'étape de blocage sera plus proche de w_{in} (Figure II.16-b). Dans ce cas le modèle de Garstecki et al. [45] s'écrit comme suit :

$$\frac{L_B}{w_{in}} = 1 + \alpha\frac{U_G}{U_L} \tag{II-16}$$

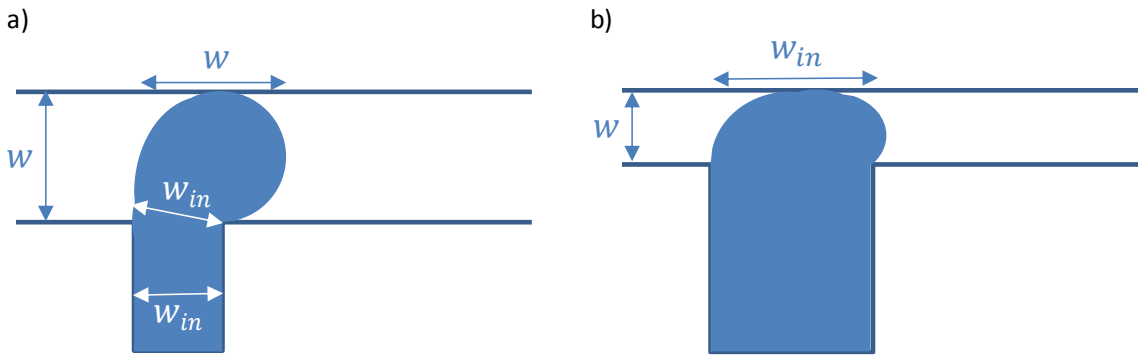

Figure II.16 – L'étape de blocage pour des canaux avec a) $w>w_{in}$ et b) $w<w_{in}$

Van Steijn et al. [46] ont confirmé l'existence d'un courant de fuite qui ne contribue pas à la compression de la bulle lors de la génération. Les auteurs ont montré que la bulle ne bloque pas toute la section du canal principal pendant la formation et qu'au moins 10 % du débit de la phase continue fuit par les espaces entre la bulle en formation et la paroi du canal. Van Steijn et al. [46] ont aussi proposé de considérer un coefficient α_1 pour le premier terme de l'équation (II-15), au lieu de 1. Ce coefficient prend en compte l'écart de la longueur de bulle à la fin de l'étape de blocage par rapport à la valeur hypothétique w. Ainsi l'équation d'estimation de la taille de bulle est écrite :

$$\frac{L_B}{w} = \alpha_1 + \alpha_2 \frac{w_{in}}{w} \frac{U_G}{U_L} \tag{II-17}$$

Avec α_1 et α_2 deux constantes.

4.4 Estimation de la taille de slug

En considérant un film liquide négligeable et des extrémités plates pour les bulles, le rapport de longueur de bulle et de slug sera égal au rapport de vitesses superficielles gaz et liquide :

$$\frac{L_S}{L_B} = \frac{U_L}{U_G} \tag{II-18}$$

En combinant les équation (II-17) et (II-18), la longueur de slug peut être exprimée en fonction du rapport de vitesses superficielles en utilisant les mêmes coefficients α_1 et α_2:

$$\frac{L_S}{w} = \alpha_2 \frac{w_{in}}{w} + \alpha_1 \frac{U_L}{U_G} \tag{II-19}$$

Pour prendre en compte l'épaisseur du film liquide et la forme de bulle et de slug, Abadie [38] a proposé de représenter la proportion de la longueur de bulle par rapport à la longueur totale de l'unité cellulaire (bulle + slug) en fonction du rapport des vitesses superficielles des deux phases (équation (II-20)). Cela permet aussi de regrouper tous les résultats expérimentaux en fonction uniquement du rapport de vitesses superficielles.

$$\frac{L_B}{L_B + L_s} = \frac{\frac{U_G}{U_L}}{\beta + \frac{U_G}{U_L}} \quad \text{(II-20)}$$

Avec β une constante qui dépend de la forme des bulles et de l'épaisseur du film liquide entre les bulles et la paroi du canal, Abadie [38] trouve $\beta = 0.6$. Pour un film liquide négligeable et des bulles à extrémités aplaties, β tend vers 1.

4.5 Effet de la pression

D'un point de vue industriel, les systèmes gaz-liquide sous des pressions et des températures élevées possèdent des meilleures caractéristiques hydrodynamiques et favorisent les cinétiques [2]. L'étude des écoulements gaz-liquide dans les microcanaux fonctionnant sous une pression élevée n'a toutefois pas reçu une grande attention malgré le fait que de nombreuses applications (ex. de réactions gaz-liquide : hydrogénation, oxydation, oligomérisation, ainsi que des procédés d'absorption et d'extraction) doivent être effectuées à des pressions élevées. Plusieurs études ont démontré l'intérêt des microréacteurs fonctionnant à haute pression pour obtenir une plus grande conversion chimique [47,48], des propriétés contrôlées et reproductibles des nanoparticules [49] ou des procédés d'extraction améliorés [50]. Cependant, la caractérisation de l'hydrodynamique des écoulements opérés sous pression élevée a reçu beaucoup moins d'attention.

Les travaux de Zhao et al. et Yao et al. [25,51] visaient à acquérir une compréhension fondamentale de l'effet de la pression sur les régimes d'écoulement gaz-liquide et sur l'écoulement de Taylor, pour des pressions allant jusqu'à 50 bar. Ils ont choisi de travailler avec de l'azote et de l'eau car, aux pressions considérées, il est possible de supposer que le comportement de l'azote suit la loi des gaz parfaits et car la solubilité de l'azote dans l'eau est faible (0.685 cm^3/g à 20°C et 50 barg) et, par conséquent, la variation du volume de gaz due à la dissolution peut être négligée.

Zhao et al. [25] ont cartographié les schémas d'écoulement de l'azote et de l'eau et ont constaté que les mêmes régimes d'écoulement – écoulement à bulles, écoulement Taylor, écoulement parallèle, écoulement annulaire-poches, écoulement annulaire et écoulement hétérogène – sont rencontrés à pression atmosphérique comme à pression élevée, mais que les vitesses superficielles des lignes de transition entre ces régimes passent à des valeurs plus faibles avec l'augmentation de la pression. Alors, pour un écoulement de Taylor, il a été constaté que pour les mêmes vitesses superficielles gaz et liquide, la longueur de bulle diminue avec l'augmentation de la pression. Zhao et al. [25] ont expliqué cette observation par le fait que la stabilité de l'interface gaz-liquide diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui augmente la fréquence de formation et favorise la génération de bulles de gaz plus petites.

Yao et al. [51] ont étudié l'effet de la pression sur la dynamique des bulles dans un microcanal rectangulaire à jonction en T, en faisant varier la pression de 0.1 à 3.0 MPa et le nombre de Reynolds des deux phases de 120 à 580. Les auteurs ont comparé la fréquence de génération de bulle à différentes pressions et ont trouvé que pour les mêmes vitesses superficielles des deux phases cette fréquence diminue avec l'augmentation de la pression. En effet, Yao et al. [51] ont montré que le débit de fuite augmente avec l'augmentation de la pression, ce qui réduit les forces de cisaillement appliquées sur la bulle en formation et par suite le temps nécessaire pour arracher la bulle sera plus long.

Cependant, Yao et al. [51] ont trouvé que la tendance observée sur la longueur de bulle n'était pas en cohérence avec celle de la fréquence de génération de bulle. En effet, une diminution de la fréquence de génération de bulle à iso-vitesse superficielle gaz et liquide est censée mener à une augmentation du volume de bulles générées et donc une augmentation de la longueur de bulle. Cependant, les auteurs n'ont pas trouvé un effet significatif de l'augmentation de la pression sur la longueur de bulle. Ils ont expliqué cette incohérence par le fait que le changement de la pression peut induire un changement de la section de la bulle, ce qui fait qu'une augmentation du volume de bulle n'induit pas une augmentation de la longueur de bulle.

Il est clair que plus d'études sont nécessaires pour arriver à une meilleure compréhension de l'hydrodynamique de l'écoulement gaz-liquide dans les microcanaux à pression élevée. De plus, les résultats obtenus avec des microcanaux à section rectangulaire ne peuvent pas être généralisés sur d'autres géométries, parce que le phénomène d'augmentation de flux de fuite ne sera pas le même, surtout pour les sections circulaires qui ne présentent aucun coin, et où les fuites liquides autour des bulles sont fortement réduites.

4.6 Effet de la mouillabilité

La mouillabilité des parois du canal est un des facteurs importants influençant le mécanisme de formation et le mouvement des bulles. Pour évaluer la mouillabilité d'un liquide sur une paroi solide, on se réfère généralement à l'angle de contact θ qui est l'angle entre la paroi solide et la tangente à l'interface gaz-liquide au niveau de la ligne triple (où les phases gaz liquide et solide se rencontrent). Pour $0° < \theta < 90°$, le liquide est considéré comme un liquide partiellement mouillant, pour lequel la paroi est toujours en contact avec le liquide. Pour $90° < \theta < 180°$, le liquide est considéré comme un liquide partiellement non mouillant, pour lequel il sera difficile de produire un écoulement de Taylor stable à cause de l'absence du film liquide.

Ben Abdelwahed et al. [52] ont utilisé un mélange glycérol + eau pour avoir un liquide avec une faible mouillabilité ($\theta \simeq 90°$) dans les capillaires en verre. En utilisant ce liquide pour la génération d'un écoulement de Taylor et en appliquant l'équation proposé par Van Steijn et al. [46] (équation (II-17)), ils ont trouvé des coefficients ($\alpha_1 \simeq \alpha_2 \simeq 3$) assez loin de

ceux obtenus dans la littérature. Les auteurs expliquent que pour les mêmes conditions d'écoulement, le gaz pénètre plus facilement et plus rapidement dans le flux avec un liquide mouillant que dans le cas où le liquide est non mouillant.

4.7 Conclusion sur la génération de bulles

Il existe trois régimes principaux de formation de bulles : goute à goute (dripping), pincement (squeezing) et de jet (jetting). Les régimes de formations peuvent être distingués par le nombre capillaire de la phase continue. En général, c'est le régime de pincement (squeezing) qui mène à la formation d'un écoulement de Taylor.

L'écoulement de Taylor a été le sujet de nombreuses publications qui cherchaient à caractériser cet écoulement et à étudier les facteurs qui peuvent l'impacter. Le modèle le plus connu pour l'estimation de la taille de bulle est celui de Garstecki et al. [45], qui décrit la longueur de bulles comme fonction du rapport des vitesses superficielles des deux phases.

Les études de l'impact de la pression sur l'écoulement de Taylor ne sont pas suffisantes et montrent des effets contradictoires. La majorité de ces études étaient réalisées avec des canaux de section rectangulaire, où le débit de fuite du film liquide joue un rôle essentiel, au contraire des capillaires à section circulaire où le débit de fuite est beaucoup moins important.

La mouillabilité est un élément essentiel pour la génération d'un écoulement de Taylor stable. Pour générer un écoulement de Taylor, le liquide doit se répandre facilement sur toute la paroi du canal.

5 Transfert de matière

La quantification du transfert de matière dans les microréacteurs est nécessaire afin d'optimiser les performances du réacteur. En effet, pour les réactions limitées par le transfert, l'amélioration du transfert de matière mène à une augmentation de la conversion et à l'amélioration des rendements de la réaction. La quantification du transfert est aussi importante pour la réalisation des études cinétiques des réactions, elle permet de déterminer les conditions opératoires adaptées pour conduire une réaction en régime chimique sans limitation de transfert.

Dans cette partie, on présente les méthodes et les techniques de mesure pour le calcul du coefficient de transfert ainsi que les paramètres essentiels qui affectent le transfert dans un écoulement gaz-liquide en microréacteur.

5.1 Méthodes de mesure

De nombreuses méthodes et techniques ont été employées dans la littérature pour la quantification du transfert de matière gaz-liquide dans les microcanaux. Ces méthodes

peuvent être divisées en deux catégories principales : Méthodes de mesures globales et méthodes de mesures in situ.

5.1.1 Méthodes de mesures globales

Ces méthodes consistent en la détermination de la quantité de gaz absorbée en phase liquide, en comparant la composition de cette phase à deux positions (entrée et sortie). La concentration du gaz dans la phase liquide peut être mesurée en continu, à l'aide d'un analyseur placé en sortie de réacteur, ou de manière discontinue par des analyses délocalisées. Dans le second cas, une attention particulière doit être portée à l'échantillonnage afin que le gaz reste dissout dans la phase liquide.

Vandu et al. [53] ont utilisé une électrode pour mesurer en continu l'évolution de la concentration de l'oxygène dans l'eau à la sortie du microcanal. Ils ont étudié le transfert de matière dans un écoulement eau-air dans des microcanaux de sections circulaire et carrée, de diamètre 1, 2 et 3 mm. À la sortie du canal, l'eau est récupérée dans une cuve ouverte appelée la « zone de dégagement » et ensuite recyclée vers le microcanal. Le volume de liquide dans la zone de dégagement a été maintenu constant à 10 mL. Cette eau circule en boucle fermée entre le canal et la zone de dégagement et est strippée avec de l'azote au début de chaque essai afin d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau.

Yue et al. [54] ont étudié le transfert dans un écoulement gaz-liquide entre le CO_2 et l'eau. La phase liquide récupérée dans un séparateur est analysée avec la technique standard consistant à ajouter l'échantillon liquide dans un excès de solution de NaOH et la titrer avec une solution de HCl. Afin d'empêcher l'air de rentrer dans le séparateur, à la sortie de ce dernier, le CO_2 non absorbé a été guidé à travers un capillaire suffisamment long avant d'être évacué à l'atmosphère.

En général, les mesures de la composition de la phase liquide à la sortie du microcanal ne prennent pas en compte la quantité de gaz absorbée dans le microcanal seulement, mais aussi dans d'autres parties, tel que la zone de mélange à l'entrée et la zone de séparation à la sortie du microcanal. Afin d'éliminer cet effet, certaines études sont réalisées avec plusieurs essais pour chaque condition opératoire, dont au moins une est réalisée sans le microcanal afin de déterminer la quantité de gaz absorbée dans les autres parties du montage [54–56]

Le principal inconvénient des méthodes de mesures globales est le temps de retard lié à la nécessité d'accumuler un certain volume à la sortie du système, surtout quand il s'agit de faibles débits. De plus, ces méthodes ne permettent pas de détecter la saturation quand le transfert est rapide et l'équilibre est atteint avant la sortie du réacteur. Par conséquent, ces méthodes restent limitées aux systèmes à faibles vitesse de transfert. La nécessité de séparer les deux phases complique aussi le système. Le séparateur doit être fermé pour empêcher le dégazage de la phase liquide, et l'évacuation de la phase gaz doit être adéquate afin d'éviter

toute pollution. Enfin, ces méthodes ne donnent que des valeurs de K_La qui sont une moyenne sur la longueur du réacteur.

5.1.2 Méthodes de mesures in situ

Ces méthodes plus récentes sont généralement des méthodes visuelles reposant sur un traitement d'images prises en différents points du canal à l'aide d'une caméra rapide. Le transfert de matière est constaté par plusieurs techniques, qui peuvent être une simple analyse de l'évolution de la taille de bulles [57–60], ou bien un changement de couleur [61] ou de fluorescence [62].

Une autre méthode in situ récemment employée est la spectroscopie Raman, qui a été utilisée par Deleau et al. [63] pour mesurer la fraction de gaz dissoute dans la phase liquide à différents points le long du capillaire [23]. Le coefficient de transfert de matière a ensuite été déduit de l'évolution spatiale des valeurs de concentration.

Le principe de prise et de traitement d'images est presque toujours le même. L'écoulement est éclairé avec une source de lumière homogène (généralement LED) et la prise d'image est faite avec une caméra rapide. Les images acquises sont ensuite traitées avec un logiciel tel que MATLAB. Les informations extraites des images sont essentiellement la longueur de bulle de gaz L_B, la longueur de slug liquides L_S et la vitesse de bulle U_B.

L'évolution de la taille d'une bulle de gaz qui circule avec un solvant physique à travers un microcanal isotherme est causée par deux effets contraires ; le transfert de matière des molécules de gaz dans les slugs liquides adjacents réduit la longueur des bulles le long du microcanal, cependant, comme la pression que subit localement la bulle diminue lors de son passage dans le microcanal, la taille des bulles augmente (le microcanal étant isotherme). En général, l'expansion est plus lente et de moindre ampleur en comparaison avec la dissolution.

Afin de pouvoir quantifier la diminution de la taille de bulles due à la dissolution, il est nécessaire d'estimer l'augmentation de la taille de bulles due à la perte de charge. L'expansion est généralement exprimée à l'aide de la loi des gaz parfaits : $PV = P_0V_0$, ainsi l'expansion du volume sera exprimé par : $(\Delta V)_P = \frac{P_0V_0}{P} - V_0$. Dans certains cas, la loi des gaz parfaits ne peut pas être appliquée. Une équation d'état doit alors être utilisée [64].

- **Analyse de changement de taille de bulles**

Abolhasani et al [60] ont étudié le transfert du CO_2 dans différents solvant à partir du suivi de la diminution de la taille de bulle dans un microcanal. Dans cette étude, les auteurs prennent en compte l'expansion de la bulle due à la perte de charge tout au long du canal (Figure II.17). La perte de charge a été estimée à l'aide de la corrélation proposée par Kreutzer et al. [33,65] (équations (II-21) et (II-22)) , et l'expansion de volume de bulle due à cette perte de charge a été calculée en se basant sur la loi des gaz parfaits.

$$\frac{\Delta P}{z} = \varepsilon_L f\left(\frac{2\rho U_B}{d_h}\right) \tag{II-21}$$

$$f = \frac{16}{Re}\left[1 + 0.17\frac{w}{L_s}\left(\frac{Re}{Ca}\right)^{0.33}\right] \tag{II-22}$$

avec ΔP la perte de charge, z la position dans le microréacteur, ε_L la fraction volumique liquide dans le microréacteur et f le coefficient de frottement.

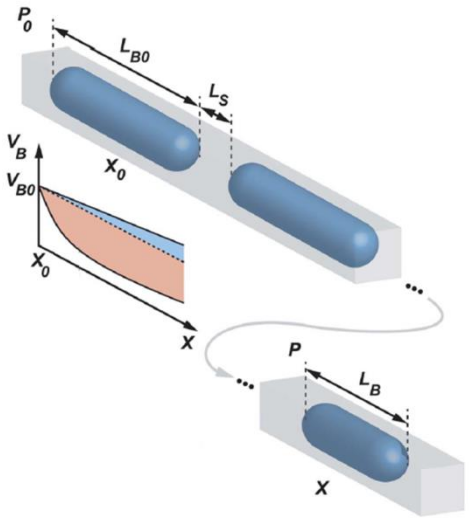

Figure II.17 – Schéma du rétrécissement de la bulle de gaz avec une représentation graphique de la réduction nette du volume de bulles (en rouge) après avoir pris en compte l'expansion due à la perte de charge [60]

Dans certaines études l'expansion due à la perte de charge a été négligée. Yao et al. [59] ont utilisé la même technique afin d'étudier le transfert de matière entre le CO_2 et un mélange eau-éthanol dans un microcanal de section rectangulaire. Les photos ont été traitées avec un programme sur Matlab, afin de déterminer la longueur, la vitesse et l'emplacement des bulles de gaz. Dans leur étude, Yao et al. [59] ont considéré que l'expansion due à la perte de charge est négligeable par rapport à la diminution de la taille de bulle à cause de la dissolution. Pour le démontrer, les auteurs ont mesuré l'évolution de la longueur de bulles pour un écoulement azote-eau (transfert négligeable) et ont montré que l'augmentation de la longueur de bulle est négligeable.

- **Méthodes colorimétriques**

D'autres techniques de visualisation consistent à capter les changements de fluorescence ou de couleur liés au changement de concentration ou de la composition de la phase liquide. L'avantage principal de ces techniques, c'est qu'elles permettent d'étudier le transfert de matière local.

Kuhn et Jensen [62] ont utilisé une technique de fluorescence induite par laser (LIF) sensible au pH pour étudier le transfert de matière dans les écoulements réactifs. En tant que colorant fluorescent, ils ont utilisé du 5-(et -6)-carboxy SNARF-1, qui, lorsqu'il est excité avec un laser Nd: YAG pulsé à 532 nm, présente une bonne sensibilité dans la gamme $4 \leq pH \leq 12$. Les mesures de pH-LIF ont été effectuées à l'aide d'un microscope à fluorescence inversé, et les images enregistrées à l'aide d'une caméra CCD à double image.

Les auteurs ont étudié le transfert de matière dans un écoulement de Taylor avec le CO_2 en phase gaz et une solution d'hydroxyde de sodium avec un pH=12 en phase liquide. Un gradient de couleur et donc un gradient de pH autour de la bulle indique une dissolution d'une quantité de CO_2 dans la solution alcaline. En utilisant ces pH il est possible de calculer des concentrations et en déduire le profil de coefficient de transfert (Figure II.18)

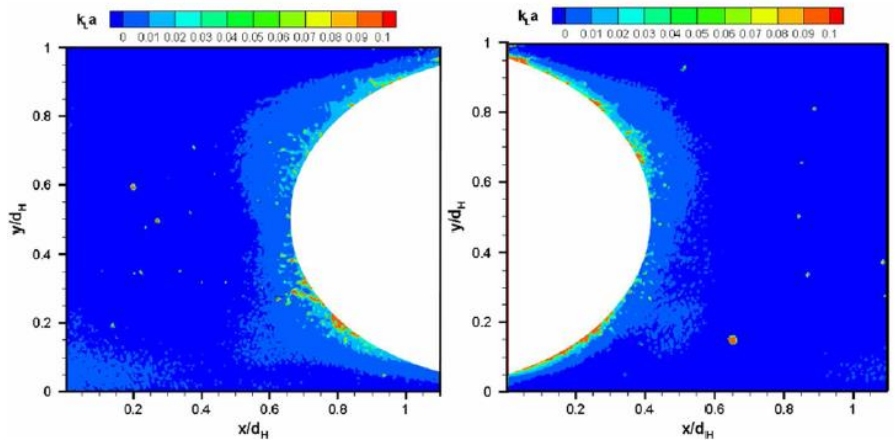

Figure II.18 – Profils de coefficient de transfert de matière local k_La à l'arrière (figure gauche) et à l'avant (figure droite) d'une bulle de CO2 [62].

Dietrich et al. [61] ont mis en place une nouvelle technique colorimétrique, utilisant un colorant sensible à l'oxygène, pour étudier le transfert de matière gaz-liquide dans des fluides aqueux transparents. Cette technique est basée sur la réduction d'un indicateur colorimétrique en présence d'oxygène. Dietrich et al. [61] ont choisi dans leur étude, la résazurine comme indicateur colorimétrique car elle offre un bon compromis entre une cinétique suffisamment rapide par rapport au transfert de la bulle vers la phase liquide et une bonne intensité de couleur ainsi qu'un bon gradient de couleurs qui vont d'incolore (en absence de l'oxygène) à rose (en présence de l'oxygène). Les images enregistrées sont traitées avec un algorithme spécifique pour calculer la longueur et la vitesse de bulles et la distance entre les têtes de deux bulles consécutives.

De plus, pour chaque condition, les images des bulles se déplaçant dans le canal ont été enregistrées et traitées numériquement par une procédure développée dans le logiciel Matlab. La caméra étant monochromatique, les différents niveaux de coloration rose pris par la solution de colorant (en fonction de la quantité d'oxygène présente) étaient représentés par 253 niveaux de gris sur les images acquises. Le gradient de couleurs autour de la bulle a

permis la détermination de la distribution de l'oxygène transféré dans le liquide comme montré dans la Figure II.19.

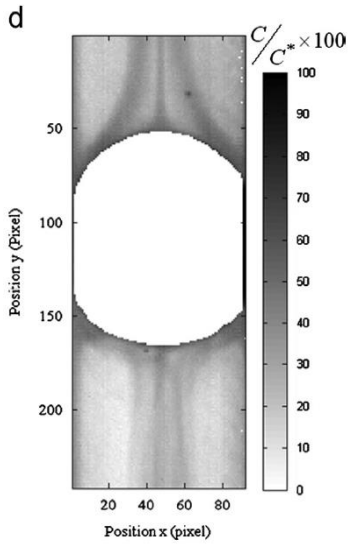

Figure II.19 – Champ de concentration d'oxygène [61].

Cette technique a été appliquée à un écoulement gaz-liquide pour quantifier le transfert de matière entre les bulles d'air et la phase liquide. Pour différentes conditions hydrodynamiques, les champs de concentration en oxygène ont été comparés et, à partir de ceux-ci, les coefficients de transfert de matière côté liquide ont été calculés. Il était également possible de séparer la contribution du film liquide de celle de la région de recirculation.

5.2 Coefficient de transfert de matière volumique gaz-liquide K_La

Le transfert de matière global gaz-liquide peut être décomposé en un transfert de gaz de la bulle vers le slug liquide à travers les parties hémisphériques de la bulle, et un transfert du gaz de la bulle vers le film liquide entourant la bulle.

Van Baten et Krishna [66] étaient les premiers à mettre en place un modèle qui prend en compte la contribution du transfert au niveau des parties hémisphériques de la bulle mais également au niveau du film liquide. Ils se sont basés sur la « pénétration de Higbie » pour exprimer le transfert dans chacune de ces parties :

$$K_{LCap} = 2\sqrt{\frac{2D_{diff}\ U_b}{\pi^2 d_h}} \tag{II-23}$$

$$K_{LF} = \sqrt{\frac{D_{diff}\ U_b}{\pi\ t_F}} \tag{II-24}$$

Avec K_{LC} et K_{LF} les coefficients de transfert au niveau de la partie hémisphérique de la bulle et au niveau du film respectivement, D_{diff} la diffusivité en phase liquide, U_b la vitesse

de bulles, d_h le diamètre hydraulique du canal et t_F le temps de contact au niveau du film liquide.

Le temps de contact du film liquide avec la bulle de gaz peut être approximé par la relation $L_{UC}\varepsilon_G/U_b$. L'aire interfaciale des deux parties hémisphériques est donnée par $a_{Cap} = 4/L_{UC}$ et celle du film par $a_F = 4\varepsilon_G/d_h$, avec L_{UC} la longueur de l'unité cellulaire (bulle + slug) et ε_G la rétention du gaz. En intégrant les expressions des aires interfaciales, l'expression du coefficient de transfert volumique global sera la somme des deux coefficients de transfert volumique :

$$K_L a = K_{LCap} a_{Cap} + K_{LF} a_F = 2\,\frac{\sqrt{2}}{\pi}\,\sqrt{\frac{D_{diff}\,U_b}{d_h}}\,\frac{4}{L_{UC}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\sqrt{\frac{D_{diff}\,U_b}{\varepsilon_G\,L_{UC}}}\,\frac{4\varepsilon_G}{d_h} \qquad \text{(II-25)}$$

Vandu et al. [53] ont simplifié ce modèle en considérant que le transfert avec le film liquide est dominant pour $\left(\frac{U_{TP}}{L_S}\right)^{0.5} > 3\ s^{-0.5}$ avec L_S la longueur de slug liquide. Dans cette condition, Vandu et al. [53] ont écrit l'expression du coefficient de transfert de matière volumique comme suit :

$$K_L a = C_1\sqrt{\frac{D_{diff}\,U_G}{L_{UC}}}\,\frac{1}{d_h} \qquad \text{(II-26)}$$

Avec C_1 un paramètre de régression égal à 4.5 dans l'étude de Vandu et al. [53] pour un écoulement air-eau (cf. §5.1.1)

Yue et al. [54] ont trouvé que les valeurs expérimentales de $K_L a$ dans le microcanal d'un diamètre hydraulique de 400 µm (cf. §5.1.1) étaient en mauvais accord avec celles estimées avec le modèle de Van Baten et Krishna [66]. D'après les auteurs cela revient principalement à un faible mélange entre le film liquide et le slug liquide. Une nouvelle corrélation empirique a été alors proposée pour décrire les données de transfert de matière dans leur microcanal.

$$K_L a = \frac{2}{d_h}\left(\frac{D_{diff} U_B}{L_{UC}}\right)^{0.5} + \left(\frac{L_B}{L_{UC}}\right)^{0.3} \qquad \text{(II-27)}$$

Les travaux relatifs à l'étude du transfert sont très nombreux [67,68] et aboutissent à des corrélations basées sur des hypothèses correspondant à des caractéristiques précises du système fluidique étudié. Afin de pouvoir comparer ces corrélations, il faut savoir dans quelle gamme opératoire elles ont été obtenues et comprendre l'effet des différentes conditions sur le coefficient de transfert global.

Si des longs temps de contact sont réalisés, le film peut être saturé avec le composant gazeux et devient par conséquent inactif pour un transfert de matière. Dans ce cas, la région du film ne contribue que partiellement au transfert de matière et des plus faibles coefficients de transfert globaux sont observés [68]. Pour améliorer le transfert de matière, il est donc

conseillé de travailler avec de faibles longueurs de bulles. Par contre, dans le cas d'une réaction où le réactif est en phase gaz, comme dans notre étude, les bulles de gaz seront consommées et, par conséquent, des bulles suffisamment longues doivent être générées pour maintenir un écoulement de Taylor tout au long du réacteur.

Il est généralement admis que le coefficient de transfert volumique gaz-liquide augmente avec l'augmentation de la vitesse des deux phases et avec la diminution de la longueur du slug liquide à longueur de bulle de gaz fixe [56]. Cela revient au fait que la recirculation dans le slug augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement et la diminution de la taille de slug.

La Figure II.20 montre les résultats expérimentaux de Bercic et Pintar [56]. Il est clair que le coefficient $K_L a$ est influencé par la vitesse de l'écoulement et par la longueur de slugs liquides. Par contre, la figure montre que pour une longueur de slug et une vitesse donnée, le coefficient de transfert volumique est presque le même quelle que soit la longueur de la bulle de gaz.

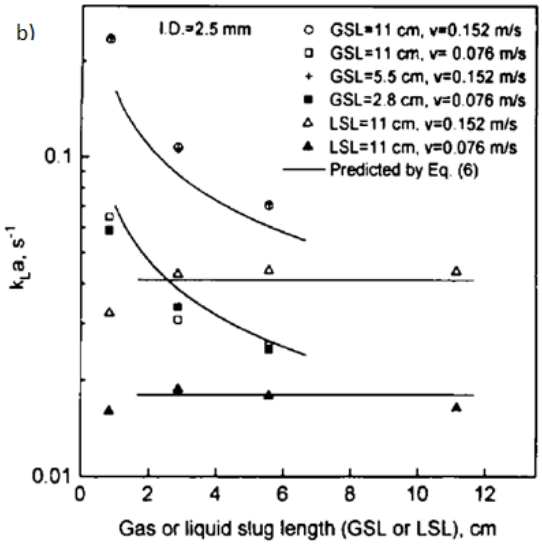

Figure II.20 – Influence de la vitesse, des longueurs de slugs liquides (LSL) et des longueurs de bulles gaz (GSL) sur les coefficients $k_L a$. [56].

Un autre paramètre influant sur le transfert dans les écoulements de Taylor est l'épaisseur du film liquide entourant les bulles de gaz. Les simulations de van Baten et Krishna [66] ont montré une diminution du coefficient de transfert volumique à travers le film liquide avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Pour cette raison, les valeurs du $K_L a$ estimées avec des corrélations basées sur des tubes de section circulaire seront légèrement supérieures à celles estimées avec des corrélations basées sur des canaux de section carrée. En fait, pour les canaux à section carrée, le liquide s'accumule dans les coins et crée un film plus épais. Le diamètre du canal joue un rôle aussi sur le transfert. En effet, les diamètres les plus

importants, donnent des coefficients de transfert volumique plus faibles [53,66]. Afin de montrer la dépendance de $K_L a$ sur le diamètre du canal d_h, Vandu et al. [53], ont choisi un ensemble de données sur trois capillaires circulaires de diamètre 1, 2 et 3 mm, pour lesquels les longueurs d'unité cellulaire L_{UC} varient dans une plage relativement étroite, 0.017 – 0.021 m. Ensuite, ils ont tracé le $K_L a$ expérimental en fonction de $U_B^{1/2}$ pour cet ensemble de données. Les données ont démontré clairement la forte diminution de $K_L a$ avec une plus grande dimension de canal.

Certaines études montrent un effet de la zone de génération à l'entrée du réacteur sur le transfert de matière. Cet effet a été d'abord étudié par Tan et al. [57] pour un canal de 0.5 × 0.4 × 300 mm^3 utilisant une méthode volumétrique. Dans leurs expériences, ils ont trouvé que la phase de formation contribue à environ 30 à 40% du transfert de matière dans le canal. Une contribution encore plus importante, qui peut aller jusqu'à 64%, a été observée par Yang et al. [69] dans un canal de 0.5 × 0.5 × 150 mm^3 utilisant la technique colorimétrique proposée par Dietrich et al. [61]. Les auteurs ont expliqué ces résultats par des débits plus élevés qui améliorent généralement les processus de transfert de matière. La même tendance a été aussi observée par Deleau et al. [63] qui ont trouvé qu'environ 20% de la concentration d'équilibre a été atteinte pendant la génération de la bulle. La relation entre le mécanisme de génération de bulles et le transfert de matière n'est pas encore suffisamment étudiée. Ce sujet mérite d'être étudié davantage en utilisant des méthodes colorimétriques qui ont montré une bonne capacité dans l'estimation du transfert local.

5.3 Conclusion sur le transfert de matière en écoulement de Taylor

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la quantification du transfert de matière dans un microréacteur. Les méthodes in situ sont les méthodes les plus récentes. Leur avantage principal est de permettre le suivi du transfert de matière à travers le réacteur, et donc de donner accès à une valeur locale du coefficient de transfert de matière.

Le transfert de matière dans un microréacteur peut être affecté par plusieurs paramètres, tels que la géométrie du canal, la vitesse des fluides, la longueur de slug liquide et l'épaisseur du film liquide entourant la bulle de gaz. Plusieurs corrélations existent pour l'estimation du coefficient de transfert de matière $K_L a$. Même si ces corrélations sont généralement basées sur des hypothèses correspondant à des caractéristiques précises du système fluidique étudié, il est toujours possible de les utiliser comme base de comparaison mais en tenant compte des gammes opératoires dans lesquelles elles ont été obtenues.

6 Conclusion

La microfluidique représente une excellente opportunité en tant qu'outil d'acquisition de données pour les systèmes réactionnels gaz-liquide. L'écoulement de Taylor est le régime hydrodynamique de choix pour l'étude de réactions gaz-liquide en microréacteur en raison de

son caractère piston et de la faible dispersion axiale induite par la séparation des slugs liquides par des bulles de gaz. Ce régime d'écoulement est obtenu pour des faibles vitesses superficielles gaz et liquides U_G et U_L < 1 m/s avec un ratio U_G/U_L typiquement compris entre 0.02 et 50.

Les cartes d'écoulements préétablies à pression atmosphérique sont d'une grande utilité pour la mise en place d'un écoulement gaz-liquide dans des conditions opératoires données. Cependant, la gamme de faibles vitesses superficielles (de l'ordre de 10^{-3}) n'a été couverte que par quelques études d'écoulement en microréacteur et mérite d'être davantage explorée.

Les équations basées sur le modèle de Garstecki et al. [45] pour l'estimation de la taille de bulle sont d'un grand intérêt pour le dimensionnement du microréacteur et pour la mise en place du modèle du réacteur. Cependant, la majorité des études d'écoulement en régime Taylor, sont réalisées à pression atmosphérique et l'effet de la pression sur la génération de bulle n'est pas encore clair, ce qui nécessite un effort expérimental pour identifier l'impact de la pression sur la génération de l'écoulement dans notre système microfluidique.

Le transfert de matière représente aussi un point clé pour la mise en œuvre du système réactionnel d'oligomérisation. En effet, afin de réaliser des tests catalytiques, il est important que le système ne soit pas limité par le transfert de matière. Les dimensions du microréacteur et sa gamme opératoire doivent alors être adaptés pour opérer le système en régime chimique. De nombreuses corrélations pour l'estimation du coefficient de transfert de matière existent dans la littérature et peuvent aider dans le dimensionnement. Cependant, étant donné que les corrélations sont basées sur des hypothèses qui correspondent à des caractéristiques précises du système fluidique étudié, il est important de vérifier expérimentalement les capacités de transfert du microréacteur. Pour ce faire, plusieurs méthodes existent dans la littérature. Les méthodes de mesures in situ semblent les plus intéressantes car elles permettent un suivi du transfert local.

Chapitre III Conception de l'outil de test

1 Introduction

Ce chapitre présente l'outil de test conçu pour répondre aux besoins d'expérimentation. Un modèle simplifié du micro réacteur d'oligomérisation est présenté, et est utilisé afin de définir la plage des vitesses superficielles gaz et liquide ainsi que les dimensions du système. Les choix concernant certains point critiques tels que la stratégie d'injection des réactifs, la régulation des débits et de la pression, et l'analyse en ligne sont également abordés.

2 Choix de la réaction modèle

Afin de développer cet outil et de valider le modèle qui sera mis en place, une réaction d'oligomérisation de l'éthylène doit être choisie, qui répond à plusieurs critères :

- Pas de polymérisation afin d'éviter de boucher le réacteur
- Conditions opératoires douces
- Réaction connue et maitrisée afin d'avoir une base de comparaison pour les résultats de tests avec ce nouvel outil

Dans ces conditions, le choix se porte sur la dimérisation sélective de l'éthylène en butènes dont le mécanisme de la réaction principale est détaillé dans la Figure III.1. Cette réaction peut être réalisée avec un système catalytique à base de nickel, ou avec un métal de titane qui présente une meilleure sélectivité pour le 1-butène. En revanche, dans des conditions opératoires dégradées, le système catalytique à base de titane forme du polymère en produit secondaire et ne peut donc pas être retenu pour le développement de l'outil miniaturisé.

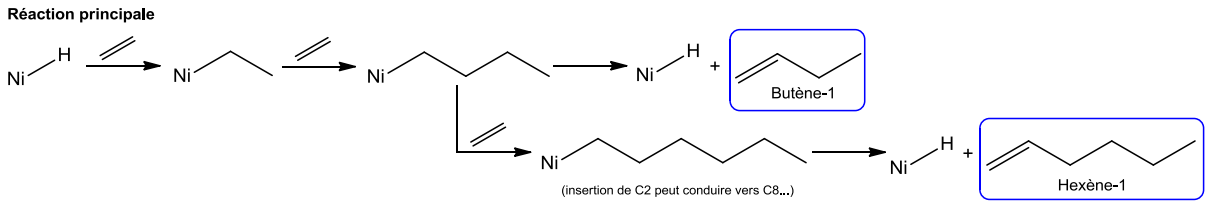

Figure III.1 – Mécanisme de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en présence d'un système catalytique à base de Nickel

Le système catalytique choisi pour réaliser la dimérisation de l'éthylène en butènes dans cette thèse est donc composé d'un précurseur catalytique à base de nickel (le (2-ethylhexanoate de nickel(II) noté $Ni(2\text{-}EH)_2$), activé in situ par un excès d'éthylaluminium dichloride ($EtAlCl_2$ ou EADC).

L'éthylène est introduit en phase gaz, sous une pression de 10-30 bar et une température de 30-50°C. En phase liquide, le système catalytique est introduit dans un solvant organique qui sera le cyclohexane pour cette étude. Afin d'éviter une désactivation potentielle du système

catalytique, le précurseur catalytique et l'activateur doivent être rajoutés dans le solvant en présence de l'éthylène. Compte tenu de la sensibilité du système catalytique, cette réaction doit être réalisée en absence de toute trace d'humidité.

Cette réaction est considérée comme étant très rapide (activité de l'ordre de 400.10^3 gC2/gNi/h) et est par ailleurs exothermique (environ - 25-30 kcal/mol de C_2H_4 transformé). Si les conditions opératoires sont parfaitement contrôlées, la durée de vie du système catalytique peut atteindre 3h.

Le Tableau III.1 présente la distribution des produits de cette réaction et en isomères de la coupe C4.

Tableau III.1 – Distribution des produits de la réaction d'oligomérisation

Distribution oléfines (%pds)		
C4	C6	C8, C10, C12+
70-80	20-30	5-10
Distribution Coupe C4 (%pds)		
Butène-1	Butène-2 (trans)	Butène -2 (cis)
60	20	20

3 Modélisation du réacteur

Afin de dimensionner l'outil de test, un travail de modélisation a été réalisé. Le rôle de ce modèle est de définir les paramètres tels que le diamètre du réacteur, sa longueur, les débits gaz et liquide mis en jeu et leur positionnement par rapport à la littérature. Il est librement inspiré d'un travail préalable ayant fait l'objet d'une note technique interne IFP Energies Nouvelles. Le modèle se veut simple et repose sur plusieurs hypothèses :

- Le réacteur, siège de l'écoulement de Taylor, est de type piston
- La phase gaz (éthylène) et la phase liquide (cyclohexane) traversent le réacteur à vitesse égale (hypothèse de l'épaisseur de film liquide négligeable)
- Le liquide est en tout point à la concentration de saturation en éthylène à l'entrée du réacteur. Le transfert de l'éthylène dans la phase liquide est instantané (pas de limitation au transfert de matière gaz-liquide)
- Le réacteur est parfaitement isotherme
- La pression est constante dans le réacteur
- La phase gaz répond à la loi des gaz parfaits

Une seule réaction globale de dimérisation de l'éthylène est considérée :

$$Ni - C_2 + 2\,C_2 \rightarrow\ Ni - C_2 + C_4$$

L'écoulement diphasique gaz-liquide dans le réacteur est en écoulement de Taylor. Les deux phases gaz et liquide se déplacent avec la même vitesse, et chaque unité cellulaire

composée par une bulle de gaz et un slug liquide représente un réacteur batch fermé. Le bilan matière de l'éthylène sur la phase liquide s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial V_{liq}[C_2]}{\partial t} = -r'_{C_2}.V_{liq} + \Phi_{GL} \quad \text{(III-1)}$$

Avec V_{liq} le volume du slug liquide, $[C_2]$ la concentration en éthylène, Φ_{GL} le flux d'éthylène transféré à l'interface gaz liquide et r'_{C_2} la vitesse de réaction, donnée par la relation suivante :

$$r'_{C_2}(t) = k\,.[C_2].[Ni] \quad \text{(III-2)}$$

Où $[Ni]$ est la concentration en nickel. La constante cinétique k de la réaction dépend de la température en suivant une loi d'Arrhenius :

$$k = k_{ref}.\exp\left(-\frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad \text{(III-3)}$$

Avec E_a l'énergie d'activation, k_{ref} le facteur de fréquence de la réaction correspondant à la température de référence T_{ref}. Ces grandeurs ont été régressées sur des tests batch pour le système catalytique considéré et sont des données internes IFP Energies Nouvelles.

Par hypothèse, la concentration $[C_2]$ en éthylène dans la phase liquide est constante et égale à la concentration d'équilibre en entrée de réacteur. Seule la concentration en nickel va varier du fait de l'augmentation du volume de la phase liquide :

$$[Ni](t) = \frac{[Ni](t=0).V_{liq}(t=0)}{V_{liq}(t)} \quad \text{(III-4)}$$

Ce volume de phase liquide croît avec l'apparition de C_4, et, si l'on néglige l'augmentation de volume induite par l'éthylène dissout et les effets de mélange, se détermine ainsi :

$$V_{liq}(t+dt) = V_{liq}(t) + \frac{r'_{C_2}(t).V_{liq}(t).dt.M_{C_2}}{\rho_{C_4}} \quad \text{(III-5)}$$

Avec M_{C_2} la masse molaire de l'éthylène et ρ_{C_4} la masse volumique de la coupe C_4. L'évolution du débit gaz est quant à elle calculée à partir de l'équation des gaz parfaits :

$$V_{gaz}(t+dt) = V_{gaz}(t) - \frac{\Phi_{GL}(t).dt.R.T}{P} \quad \text{(III-6)}$$

Où T est la température du réacteur, supposé isotherme, et P la pression du réacteur. La résolution des équations (III-1) à (II-6) permet la détermination des volumes de slug liquide et de bulle de gaz en fonction du temps. Les vitesses des phases gaz et liquide permettent de relier un temps de réaction à une position dans le réacteur. Compte tenu de l'hypothèse d'un déplacement des phases gaz et liquide à la même vitesse, la vitesse globale de l'écoulement s'écrit comme suit :

$$U_{TP}(t) = U_G(t) + U_L(t) = \frac{Q_{gaz}(t)}{A_{ch}} + \frac{Q_{liq}(t)}{A_{ch}} \quad \text{(III-7)}$$

Les débits de gaz et de liquide à l'instant t sont simplement obtenus à partir des débits et volumes initiaux et des volumes à l'instant t :

$$Q_{gaz}(t) = Q_{gaz}(t=0) \times \frac{V_{gaz}(t)}{V_{gaz}(t=0)} \quad \text{(III-8)}$$

$$Q_{liq}(t) = Q_{liq}(t=0) \times \frac{V_{liq}(t)}{V_{liq}(t=0)} \quad \text{(III-9)}$$

La position moyenne $z(t)$ de l'unité cellulaire en fonction du temps est directement déduite de cette expression de vitesse des deux phases :

$$z(t+dt) = z(t) + U_{TP}(t).dt \quad \text{(III-10)}$$

La conversion à l'instant t est obtenue en considérant l'éthylène en phase gaz et dissous dans la phase liquide :

$$X_{C_2}(t) = 1 - \frac{m_{gaz}(t) + m_{C2,liq}(t)}{m_{gaz}(t=0)} \quad \text{(III-11)}$$

Le taux de solvant doit également être pris en compte car il a une influence sur la sélectivité. Il est défini comme le rapport de la masse de solvant dans le slug liquide et de la masse de solvant et de produit de réaction (C4) dans le slug. L'éthylène n'est pas considéré dans cette définition :

$$\tau_{solvant}(t) = \frac{[C_6].M_{C_6}}{[C_4].M_{C_4} + [C_6].M_{C_6}} \quad \text{(III-12)}$$

Il est à noter que les volumes de bulle et de slug initiaux sont à renseigner dans le modèle. Cependant, ces données d'entrée n'ont pas d'impact sur les résultats de conversion.

Dans le cas où la bulle de gaz est consommée entièrement, l'écoulement de Taylor disparait au profit d'un écoulement monophasique. Le volume de la bulle de gaz est fixé à 0 et la concentration d'éthylène en phase liquide $[C_2]$ est résolue via l'équation (III-1).

4 Cas design et contraintes

Le dimensionnement doit prendre en compte plusieurs contraintes :

- Le ratio volumique gaz/liquide doit être suffisamment élevé afin de conserver le régime d'écoulement segmenté au cours de la réaction et la consommation de la phase gaz. Il doit cependant permettre la génération de l'écoulement de Taylor, ainsi ce ratio doit rester entre 5 et 20, au-delà de 20, l'écoulement s'approche du régime slug-annulaire (Chapitre II2.2.2)

- Le débit liquide doit être de l'ordre de 1 mL/h pour permettre une autonomie de la seringue sur une journée d'expérience
- La conversion de l'éthylène doit être entre 20 et 90%
- Le temps de séjour doit être inférieur à 60 minutes afin de pouvoir enchainer plusieurs conditions opératoires par jour
- La concentration en Nickel doit être supérieure à 10 ppm afin de compenser la désactivation du catalyseur
- Le coefficient de transfert de matière K_La doit être de l'ordre de 0.2 s^{-1} (K_La moyen dans les réacteurs agités) pour que la réaction soit en régime chimique.

Le choix de tubing classique avec une section circulaire a été fait par souci de simplicité. C'est un design simple offrant de meilleures performances que les sections rectangulaires, et qui autorise l'utilisation de tubes standards dont le remplacement est facile en cas de bouchage. Dans une première étape :

- Les paramètres suivant ont été fixés :
- La longueur du réacteur : 1 m
- La température : 40°C
- La pression : 20 bar

Les paramètres suivants ont été étudiés :

- Le diamètre du réacteur : avec une valeur de 0.5 ou 1 mm
- Le débit liquide
- Le débit gaz

Les paramètres ont été variés de sorte à avoir une conversion entre 20 et 99% et tout en conservant une concentration de catalyseur entre 10 et 15 ppm. Les coefficients de transfert de matière (K_La) ont été estimés avec l'équation proposée par Vandu et al. [53], cette équation a été validée pour des tubes de section circulaire et de diamètre interne 1 mm (Chapitre II5.2).

Les résultats de l'étude paramétrique réalisée avec le modèle sont présentés dans le Tableau III.2 :

Tableau III.2 – Résultats de l'étude paramétrique (réacteur de 1m, T=40°C, P=20 bar)

# Cas		1	2	3	4	5	6
Diamètre interne	(mm)	0.5	0.5	1	1	0.5	0.5
Débit liquide total	(mL/h)	1.08	1.08	1.08	1.08	0.88	1.42
Concentration catalyseur	(ppm)	12.5	12.5	12.5	12.5	15.3	11.1
Débit éthylène	(NmL/h)	200	300	400	500	300	300
Conversion	(pds/pds)	0.97	0.25	0.96	0.36	0.24	0.33
Temps de séjour	(min)	4.0	0.9	6.1	2.2	0.9	1.1
Ratio G/L (entrée)	(vol/vol)	7.5	12.9	18.3	23.7	16.6	9.1
Ratio G/L (sortie)	(vol/vol)	0	7.4	0	9.6	9.7	4
Taux de solvant (sortie)	(pds/pds)	0.78	0.9	0.64	0.79	0.89	0.90
K_La estimé (Vandu et al. [53])	(s^{-1})	0.62	0.64	0.12	0.12	0.59	0.73

En fixant un débit liquide total de 1.08 mL/h et en variant le débit de l'éthylène, il est possible de trouver les valeurs limites de débit gaz pour avoir une conversion entre 20 et 99%. Pour un réacteur de diamètre interne 0.5 mm ces limites sont 200 et 300 NmL/h (cas 1 et 2), et pour un réacteur de diamètre interne de 1 mm, ces limites sont 400 et 500 NmL/h (cas 3 et 4). Pour les 4 premiers cas, le temps de séjour est inférieur à 7 minutes. Les cas 1 et 2 présentent un ratio gaz/liquide entre 7 et 13 alors que ce ratio est plus important dans les cas 3 et 4 où l'écoulement s'approche du régime slug-annulaire avec des ratios gaz/liquide entre 18 et 24. Dans les cas 1 et 3 le ratio gaz/liquide à la sortie est 0 vue le niveau de conversion élevée. En augmentant la quantité d'éthylène injectée, le taux de conversion diminue, et l'écoulement de Taylor est maintenu jusqu'à la sortie du réacteur, comme dans les cas 2 et 4.

Comme le débit d'éthylène injecté dans les cas 3 et 4 est plus important que celui dans les cas 1 et 2, la quantité des produits est plus importante dans ces deux cas, et par suite le taux de solvant à la sortie du réacteur est plus faible. En effet, l'augmentation de la concentration des produits dans la phase liquide peut favoriser les réactions secondaires d'isomérisation et de co-oligomérisation, ainsi, un taux de solvant plus élevé sera préféré. De plus, les résultats montrent qu'un diamètre de 0.5 mm est plus favorable pour le transfert de matière qu'un diamètre de 1 mm.

Dans les deux cas 5 et 6, le débit liquide total a été varié. En gardant une concentration de catalyseur du même ordre de grandeur, et pour un même débit d'éthylène, la variation du débit liquide affecte légèrement le taux de conversion et le temps de séjour dans le réacteur (cas 3, 5 et 6). Le coefficient de transfert K_La augmente légèrement en augmentant le débit liquide total. Le changement du débit liquide impacte essentiellement le ratio gaz/liquide à l'entrée du réacteur.

Le diamètre choisi est 0.5 mm car il permet un meilleur transfert de l'éthylène dans la phase liquide, et associé à une gamme de débit liquide entre 0.5 et 1.5 mL/h et une gamme de

débit d'éthylène entre 200 et 300 NmL/h, le taux de solvant à la sortie du réacteur reste supérieur à 75%.

Dans une seconde étape, le débit liquide total, le débit d'éthylène et le diamètre interne du réacteur ont été fixés, et les paramètres de pression et de température ont été étudiés. Alors pour un débit liquide total de 1.08 mL/h, un débit d'éthylène de 250 NmL/h et un diamètre interne de 0.5 mm, les résultats de la deuxième étude paramétrique sont présentés dans le Tableau III.3 :

Tableau III.3 – Résultats de la seconde étude paramétrique (réacteur de 1m x 0.5 mm)

# Cas		7	8	9	10	11
Température	(°C)	40	40	40	30	50
Pression	(bar)	20	15	25	20	20
Débit liquide total	(mL/h)	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
Concentration catalyseur	(ppm)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Débit éthylène	(NmL/h)	250	250	250	250	250
Conversion	(pds/pds)	0.53	0.19	0.96	0.59	0.35
Temps de séjour	(min)	1.7	0.8	3.9	1.7	1.2
Ratio G/L (entrée)	(vol/vol)	10.2	14.7	7.5	9.5	10.9
Ratio G/L (sortie)	(vol/vol)	1.8	10.2	0.0	0.7	4.7
Taux de solvant (sortie)	(pds/pds)	0.84	0.94	0.74	0.82	0.88
K_La estimé (Vandu et al.[53])	(s^{-1})	0.63	0.64	0.62	0.64	0.64

Le Tableau III.3 montre qu'en gardant les mêmes conditions de débits et de concentration en catalyseur, la variation de la température ou de la pression impacte légèrement le coefficient de transfert de matière. L'augmentation de la pression ou la diminution de la température conduisent à la diminution du volume de gaz et par suite la diminution du ratio gaz/liquide. De plus, la cinétique de la réaction est accélérée en raison de l'augmentation de la solubilité de l'éthylène dans la phase liquide. Ainsi, pour ces conditions un débit de gaz plus important est nécessaire.

En conclusion, le diamètre interne du réacteur choisi pour cette étude est de 0.5 mm. Pour une concentration de catalyseur entre 10 et 15 ppm, et un débit liquide de l'ordre de 1 mL/h, le débit d'éthylène doit varier entre 200 et 300 NmL/h quand les conditions de température et de pression sont respectivement 40°C et 20 bar. Pour une température plus basse ou une pression plus élevée, le débit d'éthylène doit être augmenté pour avoir une conversion qui varie entre 20 et 90%. Pour une pression < 20 bar, le débit d'éthylène doit être réduit afin d'atteindre un niveau de conversion élevé. Le Tableau III.4 résume la gamme de conditions opératoires à mettre en œuvre sur le microréacteur.

Tableau III.4 – Gamme de fonctionnement préconisée pour l'outil de test

	Min	Max
Débit liquide total, mL/h	0.5	1.5
Débit d'éthylène, NmL/h	50	500
Pression, bar	10	30
Température, °C	30	50

Pour un microréacteur de diamètre interne de 0.5 mm, et dans la plage de conditions opératoires de pression et de température déterminée, la plage de débits choisis pour mettre en œuvre dans le microréacteur correspond à des faibles vitesses superficielles ($6\times10^{-4}<U_L<3\times10^{-3}$ m/s et $3\times10^{-3}<U_G<9\times10^{-2}$ m/s). Par rapport à ce qui est connu dans la littérature (Figure II.1) et avec une phase liquide organique, ce domaine n'est pas encore suffisamment étudié. Quelques études ont couvert partiellement ce domaine, avec une majorité réalisée avec des tubes de diamètre supérieur ou égal à 2 mm. Un effort supplémentaire doit être donc apporté afin de comprendre l'interaction gaz-liquide et le régime d'écoulement dans un microréacteur de diamètre 0.5 mm et dans la gamme de conditions opératoires déterminée.

Pour conclure, un premier dimensionnement du réacteur a permis d'identifier les gammes de fonctionnement et de soulever de nombreuses questions quant à l'évolution de l'écoulement et du transfert en fonction de la conversion. Toutes ces interrogations sur l'hydrodynamique du système peuvent avoir un impact sur les performances du catalyseur. Ainsi, une étude hydrodynamique pour affiner la compréhension des résultats de tests catalytiques, et une étude de transfert de matière pour vérifier que la réaction sera en régime chimique sont présentées dans les chapitres suivants.

5 Conception de l'unité microréacteur

Plusieurs contraintes et besoins ont été pris en compte pour la conception de l'outil de test, tels que la réduction des volumes morts, garantir l'absence d'humidité et d'air, établir un écoulement stable, etc. Les paragraphes qui suivent détaillent les choix réalisés afin de tenir compte de ces spécificités.

Une contrainte additionnelle est la compatibilité chimique de l'activateur, le dichlorure d'éthylaluminium ($EtAlCl_2$) (l'activateur) avec le PEEK (Polyether ether ketone). Il est en revanche compatible avec le PTFE (polytétrafluoroéthylène). Tous les équipements installés sur l'unité (vannes, détendeurs, déverseurs et autres) ne contiennent pas de PEEK.

Le schéma simplifié de l'outil de test est présenté dans la Figure III.2. Il est composé de 4 parties principales :

- L'alimentation avec des systèmes d'injection de gaz et des différentes solutions liquides
- La section réactionnelle avec un contrôle de la température
- La régulation de la pression
- La section analyse avec une injection de méthane et une vaporisation des produits

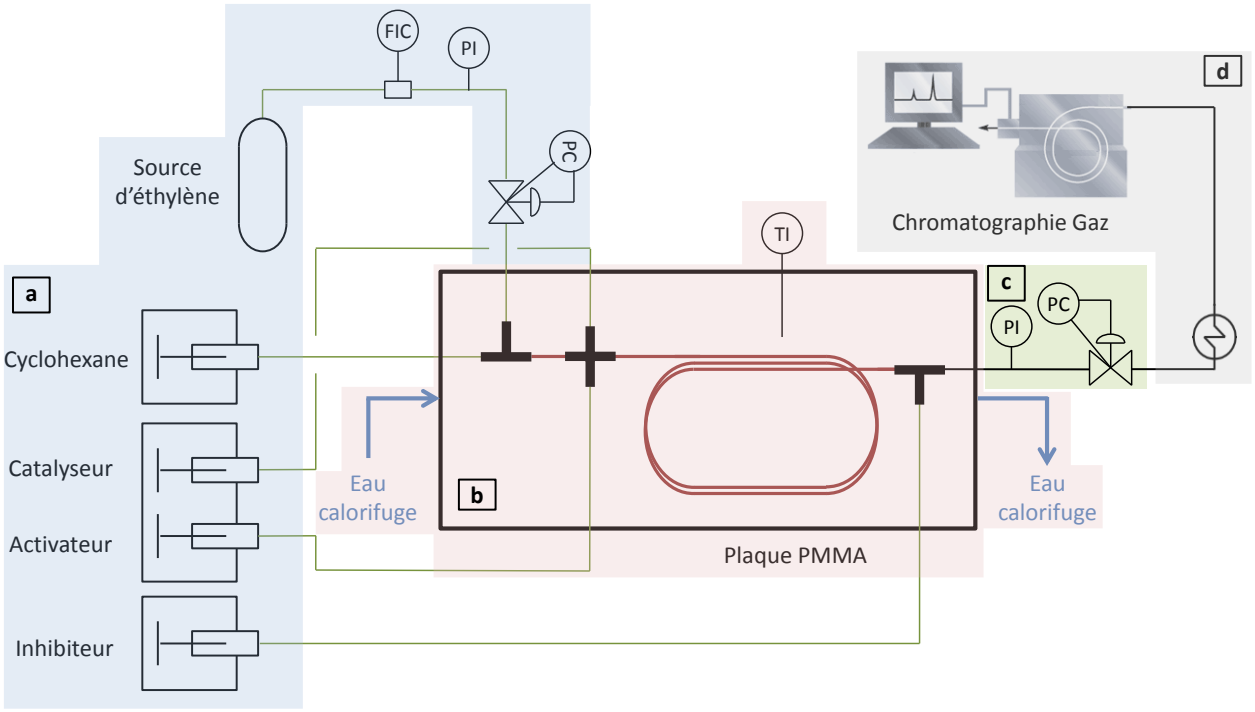

Figure III.2 – Schéma simplifié de l'unité de test ; a) système d'injection : source de gaz et 4 pousses seringue pour injection des liquides b) zone de réaction : microréacteur avec jonctions en T et croix de mélange placé dans une plaque en PMMA avec une circulation d'eau c) système de régulation de pression d) système d'analyse en ligne par chromatographie en phase gaz (GC)

5.1 Dimensions des lignes

Une attention particulière a été portée aux lignes du pilote. En effet, il est nécessaire de réduire au maximum les volumes morts pour les raisons suivantes :

- Vue la plage de débits relativement faibles, la réduction de volume mort contribue à la réduction de la durée de la montée en pression de l'unité en amont du régulateur de pression ;
- La réduction du volume mort sur les lignes d'injection de liquide contribue à la prolongation de la durée de service d'une seringue ;
- La réduction du volume à la sortie du réacteur, contribue à la réduction des délais entre la fin de la réaction et l'arrivée de l'échantillon à la GC.

Ainsi, des tubes de diamètre externe 1/16'' sont utilisés pour toutes les lignes, avec un diamètre interne de 0.5 mm pour les lignes d'injection de liquide permettant de minimiser davantage le volume mort et d'augmenter la résistance mécanique de ces lignes.

5.2 Systèmes d'alimentations de fluides

5.2.1 Choix de la méthode de génération du train de bulles

La génération de l'écoulement gaz-liquide est réalisée dans une jonction en T en inox de diamètre interne de 0.5 mm. La phase continue est injectée du côté droit tandis que la phase dispersée est injectée perpendiculairement à la phase continue. Dans la plage de débits gaz et liquide choisie, la formation de bulles aura lieu en régime de pincement (squeezing) donnant lieu à un écoulement de Taylor avec des longueurs de bulles supérieures au diamètre du canal. Ce mécanisme de génération de bulles a été adressé dans la littérature et permet de trouver une équation d'estimation de la longueur de bulle selon le modèle de Garstecki [45].

Etant donné que la solution de catalyseur et la solution d'activateur ne doivent pas être mélangées en absence de l'éthylène, ces deux solutions sont injectées en aval du Té de génération à travers une croix de mélange en inox de diamètre interne de 0.5 mm, de part et d'autre de l'écoulement (Figure III.4). Vu les faibles débits d'injection des solutions de catalyseur et d'activateur, une déstabilisation du train de bulles dans cette croix de mélange n'est pas attendue. Cependant, il est nécessaire de vérifier par une étude hydrodynamique que le liquide rajouté est réparti de manière égale sur les slugs tout au long du réacteur, afin d'avoir une concentration de catalyseur homogène sur l'ensemble de la phase liquide.

Enfin, pour arrêter la réaction, une solution d'inhibiteur est injectée à la sortie du réacteur à travers une jonction en T en inox et de diamètre interne de 0.5 mm.

5.2.2 Alimentation d'éthylène

L'éthylène délivré par le réseau est détendu en amont d'un contrôleur de débit massique à effet Coriolis de « Bronkhorst ». Ce débitmètre contrôle le débit de l'éthylène injecté dans le système avec une gamme de débit 0-5 g/h, soit 0-4 NL/h.

La génération d'un écoulement de Taylor requiert des débits stables à l'endroit où se crée l'écoulement. Ceci peut s'avérer problématique pour la phase gaz. En effet, les petites variations de pressions créées par le régulateur de pression en aval du réacteur (environ 0.1 bar) se répercutent sur l'ensemble du réacteur et sur les lignes d'injection en amont, notamment sur le volume de gaz qui se trouve dans la ligne entre le débitmètre et l'entrée du réacteur. Ce volume, de l'ordre de quelques mL (qui est subi en raison de la longueur des lignes), se contracte et se dilate au gré de ces variations de pression, ce qui induit localement dans le Té de génération des fluctuations de débit gaz. Ceci se traduit par une grande variabilité de taille de bulles dans l'écoulement de Taylor. À noter que la phase liquide n'est pas sujette à ce problème car incompressible. Pour pallier ce problème, un petit élément générant une ΔP calibrée à 7 bar (appelé régulateur de pression à cartouche) a été positionné sur la ligne gaz juste avant l'arrivée dans le Té de génération (Figure III.3). La ΔP générée par l'élément est grande comparée aux oscillations induites par le déverseur, ce qui stabilise

grandement le débit gaz à cet endroit, favorisant ainsi la formation d'un train de bulles régulier. Seul le volume entre le régulateur de pression à cartouche et le Té reste sujet aux oscillations de pression, mais étant donné que ce volume est faible (quelques microlitres), le débit n'est que peu affecté.

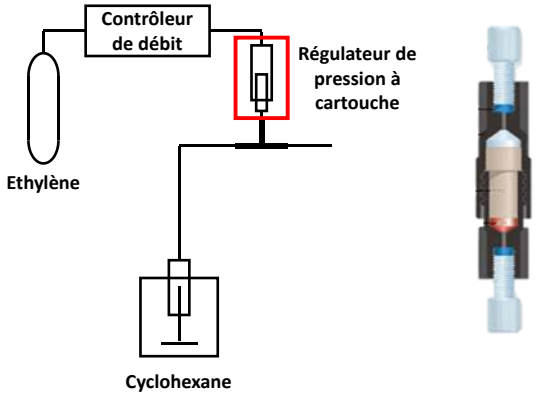

Figure III.3 – Régulateur de pression à cartouche

A noter que l'azote peut être injecté dans le système en utilisant le contrôleur de débit d'éthylène afin de purger les lignes si nécessaire.

5.2.3 Alimentation du liquide

Le solvant (cyclohexane) est le premier liquide injecté dans le système. Il passe dans le premier Té où il entre en contact avec l'éthylène pour former le train de bulles. Ensuite, deux solutions préparées au préalable, formant le système catalytique (précurseur + activateur), sont injectées simultanément dans le train de bulles à travers une croix de mélange. La dernière injection de liquide est l'injection de l'inhibiteur à la sortie du réacteur afin d'arrêter la réaction (Figure III.4).

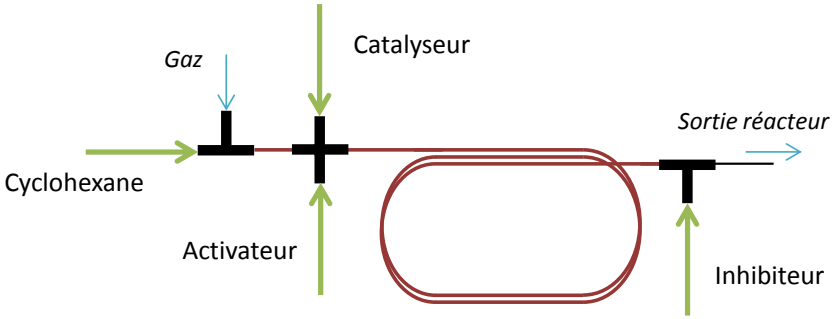

Figure III.4 – Représentation des injections de solutions liquides dans le système de microréacteur

Ces injections sont réalisées au moyen d'une série de seringues/pousses seringue dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.5. Les volumes de seringues choisis permettent une autonomie d'environ 8 heures, ce qui permet de réaliser des tests sur la journée.

Tableau III.5 – Seringues et pousses seringues utilisés pour l'injection de liquide

	Modèle de pousse seringue	Modèle de seringue	Pression max (barg)	Débit min (µL/h)	Débit max (mL/h)
Solvant	Harvard PHD ULTRA™ CP 4400	8 mL inox	124	0.8	~815
Catalyseur	Harvard pump 33 dual syringe	8 mL inox	35	0.8	~400
Activateur		8 mL inox	35	0.8	~400
Inhibiteur	Harvard PHD ULTRA™ CP 4400	8 mL inox	124	0.8	~815

5.3 Section réactionnelle

Un accès optique est privilégié pour le réacteur, ce qui exclut l'utilisation de tubing inox. Un tube en PFA (perfluoroalkoxy), un fluoropolymère avec des propriétés similaires au polytétrafluoroéthylène (PTFE), a un temps été envisagé comme réacteur. Cependant, la génération d'un écoulement de Taylor stable dans les conditions opératoires envisagées s'est révélée impossible en raison de la faible mouillabilité du PFA avec le cyclohexane.

Le choix s'est donc porté sur des capillaires en silice fondue de 0.53 mm de diamètre interne, qui de plus présentent une tolérance de fabrication sur le diamètre interne de 10 µm soit 2% du diamètre et 4% de la section. Ceci réduit l'incertitude sur le volume réel du réacteur par rapport à d'autres matériaux, tout en offrant une transparence suffisante pour le suivi visuel de l'écoulement. Le risque de casse reste cependant un inconvénient de ce type de matériel.

Toute la partie comprise entre la génération du train de bulles et l'injection de l'inhibiteur est placée dans une plaque en PMMA transparente dans laquelle circule de l'eau (Figure III.2). Cette solution permet une régulation homogène de la température du réacteur et des éléments de mélange entre 20 et 80°C via un bain thermostaté. Un thermocouple placé dans la plaque à proximité du réacteur assure un suivi de la température dans la plaque en temps réel. Le rapport surface/volume élevé du système permet l'évacuation rapide de la chaleur générée par la réaction, et donc d'éviter les points chauds dans le réacteur. En plus de ces avantages sur le contrôle de température, la plaque en PMMA donne un accès optique au réacteur et à l'écoulement qui y siège.

5.4 Régulation de la pression

La pression du réacteur est régulée par un dôme piloté. Il est constitué d'une membrane souple, ici en PTFE sur une face de laquelle est appliquée une pression à l'aide d'un gaz

inerte (Figure III.5). Cette pression imposée par le gaz inerte d'un côté de la membrane va imposer la pression côté réacteur, ce qui permet un réglage fin de la pression du système. Dans notre cas, la pression sur la membrane est fournie par de l'azote via un détendeur manuel.

Ce système permet de réguler la pression directement sur un écoulement gaz-liquide et pour des faibles débits. Cela évite de séparer les deux phases, ce qui est délicat vu le faible en-cours du dispositif utilisé. En effet, l'utilisation d'un séparateur rajouterait du volume mort et allongerait énormément les temps de stabilisation. Le modèle de dôme piloté utilisé est le « LVF » de chez « Equilibar ». Il s'agit d'un modèle compact à faible volume mort conçu spécifiquement pour des applications microfluidiques.

Cependant, des difficultés ont été rencontrées pour obtenir un écoulement stable, même avec ce système, et des ajustements du pilote ont été nécessaires. C'est pour cette raison que l'étude hydrodynamique n'a pas été réalisée dans cette configuration, mais en utilisant une cuve tampon dont la stabilité ne fait pas de doute. La solution finalement retenue pour résoudre en partie ce problème a été l'ajout du régulateur de pression à cartouche (cf. §5.2.2).

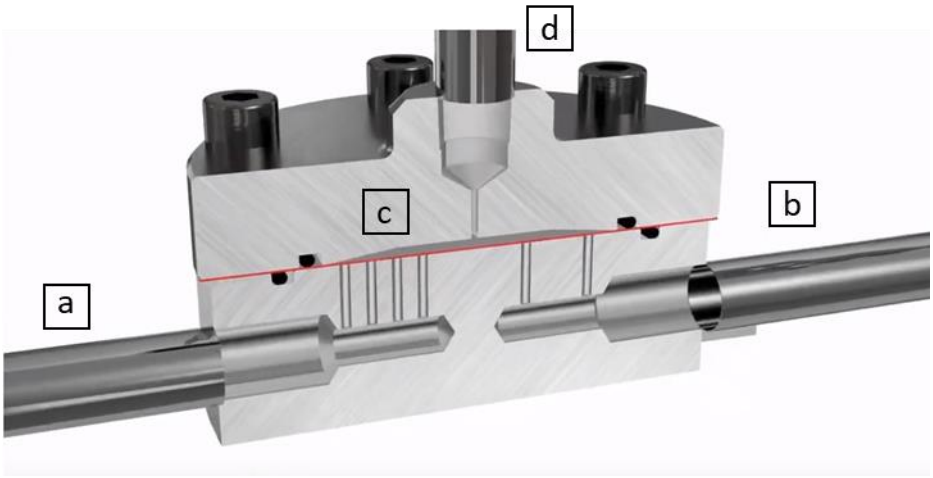

Figure III.5 – Vue en coupe transversale du régulateur de pression. a) entrée de l'écoulement b) sortie de l'écoulement c) diaphragme d) arrivée du gaz de pression pilote

5.5 Analyse par GC

A la sortie du dôme piloté, l'effluent détendu à une pression proche de l'atmosphérique traverse un Té de diamètre 1/4''et positionné à la verticale. Ce dernier est chauffé à 140°C à l'aide d'un traceur électrique afin de vaporiser la quasi-totalité des produits avant leur envoi en GC. Le Té agit comme un micro-séparateur, et piège les éventuels produits non volatils dans sa branche basse. Une vanne permet d'échantillonner ces produits, s'il y en a. Le système catalytique ne sera pas piégé sous forme liquide mais plutôt sous forme solide, et se déposera sur les parois internes du séparateur (qui sera remplacé régulièrement).

Pour l'analyse en ligne, le choix s'est porté sur un chromatographe gaz classique avec détecteur FID. La colonne utilisée est du type GasPro, de longueur 60 m et de diamètre interne 0.32 mm, qui permet de bien séparer les composés légers du mélange à la sortie du réacteur. La méthode analytique mise en place permet de mesurer les concentrations d'éthylène, de la coupe C4 avec une séparation du butène-1 et du butène-2 cis et trans, de la coupe C6 avec une séparation du cyclohexane et de la coupe C8. La durée totale de la méthode est de 45 minutes.

5.6 Rinçage et inertage de l'unité

Afin d'éviter toute contamination qui peut impacter les performances catalytiques ou conduire à la formation de particules qui peuvent boucher le réacteur, l'unité a été conçue de sorte à permettre le rinçage et l'inertage des lignes et à éviter toute entrée d'air ou d'humidité. Sur chaque ligne d'injection de liquide, deux vannes trois voies sont installées. Une première vanne, installée au plus proche de la seringue, permet soit l'aspiration de la solution correspondante (ou solvant en cas de rinçage), soit l'injection du liquide vers le réacteur. Les solutions sont aspirées à partir d'un schlenk étanche placé sous atmosphère inerte grâce à une arrivée d'azote. La deuxième vanne trois voies, installée au plus proche du réacteur, permet soit de diriger le liquide vers le réacteur, soit de l'envoyer à la purge.

Cette configuration est utilisée pour inerter les lignes avec un balayage à l'azote et pour rincer les lignes avec du solvant. La procédure complète d'inertage et de rinçage est détaillée dans le protocole opératoire du Chapitre VI6.2.

6 Conclusion

Un modèle simplifié du microréacteur pour l'oligomérisation de l'éthylène a été mis en place. Ce modèle permet d'estimer plusieurs paramètres tels que le temps de séjour, la conversion, le taux de solvant, le coefficient de transfert de matière… en fonction des conditions opératoires et des dimensions du microréacteur. Une étude paramétrique a été réalisée en se basant sur ce modèle afin de déterminer ces dimensions et la plage des conditions opératoires à mettre en œuvre dans le réacteur. Les choix ont été faits en tenant compte des points suivants :

- Le respect des différentes contraintes techniques et réactionnelles
- Le maintien d'un écoulement de Taylor tout au long du réacteur
- Les meilleures conditions pour les performances catalytiques
- Un transfert de matière suffisant pour mettre en place la réaction d'oligomérisation en régime chimique

Ainsi, le choix s'est porté sur un microréacteur de section circulaire, de longueur 1 m et de diamètre interne de 0.5 mm. Le microréacteur sera opéré à une pression entre 10 et 30 bar et à une température entre 30 et 50°C avec des débit gaz et liquide dans les plages suivantes :

- Débit d'éthylène : 50 – 500 NmL/h
- Débit liquide total : 0.5 – 1.5 mL/h

Ces gammes de vitesses superficielles, qui plus est avec ces fluides, sont peu documentées dans la littérature. Il est donc primordial de mener une étude hydrodynamique et une étude de transfert de matière dédiées afin de s'assurer du bon fonctionnement du système dans son ensemble et d'acquérir des données pour l'interprétation des tests catalytiques.

Partant de ces débits et des conditions opératoires, l'unité de test a été conçue en prenant en compte les contraintes techniques suivantes :

- **La réduction des volumes morts et compatibilité chimique ;** toutes les lignes ont un diamètre externe de 1/16'', toutes les lignes susceptibles de recevoir un débit de liquide sont en inox, PFA ou PTFE, tous les équipements de l'unité (vannes, détendeurs, déverseurs et autres) ne contiennent pas de PEEK qui est incompatible avec la solution d'$EtAlCl_2$.
- **Le rinçage et l'inertage de toutes les parties du pilote ;** deux vannes trois voies sont installées sur les lignes d'injection de liquide afin de permettre le balayage de l'unité à l'azote et le rinçage avec le solvant. Une procédure de rinçage et d'inertage a été mise en place pour éliminer toute trace d'air et d'humidité.
- **La stabilité du train de bulles généré ;** un débitmètre à effet de Coriolis a été choisi pour une meilleure stabilité du débit d'éthylène. L'utilisation du régulateur de pression à cartouche sur la ligne d'éthylène pour assurer un débit continu de gaz va aussi dans ce sens. Le choix du matériel du réacteur (en silice fondu) est aussi un point critique pour la stabilité du train de bulles.
- **Une régulation adaptée de pression et de température ;** La régulation de la pression dans le réacteur se fait à l'aide d'un dôme piloté dont le modèle est adapté aux applications microfluidiques. La température du réacteur est contrôlée en le mettant dans un bain thermostaté dans une configuration permettant l'accès visuel au milieu de la réaction.
- **L'analyse en continu des produits à la sortie du réacteur ;** L'utilisation du GC permettra d'identifier les produits à la sortie du réacteur et de quantifier la conversion et les sélectivités. Le temps de réponse réduit du système associé à la mise en place d'une méthode d'analyse relativement rapide, permettra d'enchainer plusieurs tests catalytiques sur une même journée.

Chapitre IV Etude hydrodynamique

1 Objectifs de l'étude

Comme vu dans les chapitres précédents, le nouvel outil de test repose sur la génération d'un écoulement gaz liquide alterné et l'injection du système catalytique dans les slugs liquide de cet écoulement. La littérature étant insuffisante à l'heure actuelle pour s'assurer du bon fonctionnement du système et pour fournir les données nécessaires à son utilisation, une étude hydrodynamique a été mise en place. Cette étude met l'accent sur plusieurs points clés du système :

- **La génération du train de bulles et la stabilité de l'écoulement :** La première étape est de vérifier que dans la gamme de conditions opératoires visées, et avec les fluides utilisés, le régime d'écoulement obtenu est de type Taylor, et ensuite vérifier la stabilité de cet écoulement. Plusieurs paramètres tels que la stabilité des débits d'injection, la régulation de pression, la mouillabilité des matériaux par la phase liquide peuvent influer sur la stabilité de l'écoulement.

- **L'injection latérale :** Comme expliqué au Chapitre III, le précurseur catalytique et l'activateur doivent être mélangés en présence d'éthylène afin d'optimiser la stabilité du système catalytique. Pour satisfaire cette contrainte, ces injections (séparées) seront faites après le mélange de l'éthylène et du solvant, autrement dit au sein de l'écoulement de Taylor. Il est alors nécessaire de vérifier que cette injection ne va pas affecter la stabilité du train de bulles et entrainer une dissociation des bulles de gaz, ce qui serait dommageable pour la réaction. De plus, cette injection doit se répartir équitablement entre les slugs liquide afin d'obtenir une concentration en catalyseur identique dans tous les slugs.

- **Acquérir des données expérimentales** qui permettent de caractériser l'écoulement gaz-liquide dans le nouvel outil de test et de déterminer l'effet des conditions opératoires sur l'écoulement et sur la taille de bulles et de slugs. Ces données permettront de définir les conditions opératoires des tests de catalyse

Afin d'être aussi représentatif que possible des tests réactifs, cette étude hydrodynamique est réalisée en pression et température, mais avec des fluides modèle. Ce travail faisant essentiellement appel à des visualisations, une méthodologie de mesure de taille de bulles et de slugs liquides à l'aide de caméra rapide a été mise en place.

2 Présentation du montage expérimental

La Figure IV.1 présente le schéma du montage expérimental. Le montage est une version simplifiée du dispositif qui sera utilisé pour réaliser les tests d'oligomérisation.

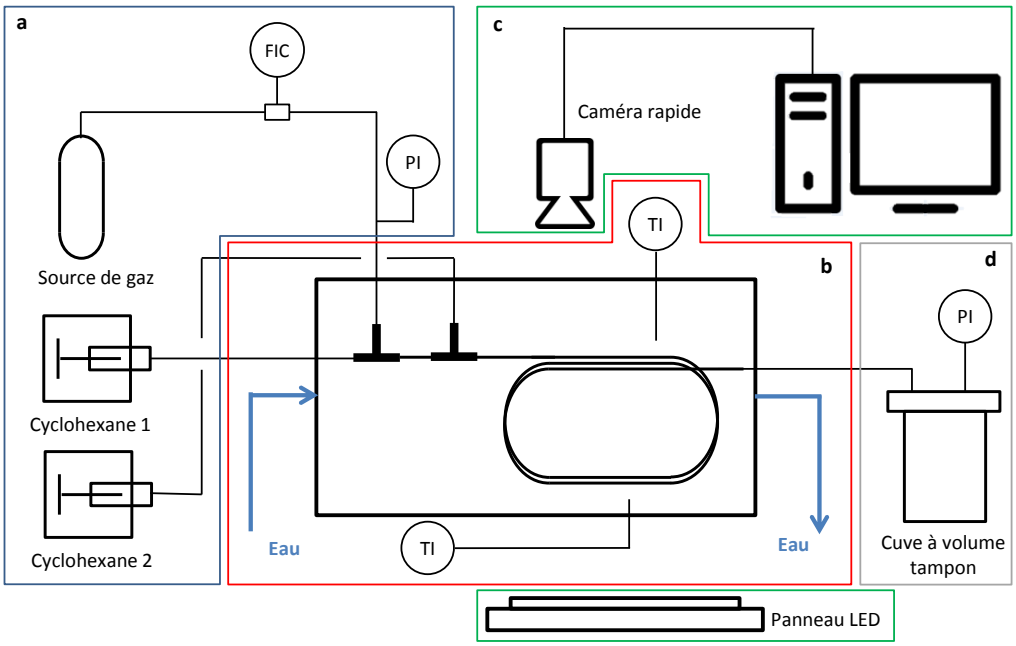

Figure IV.1 – Schéma du montage pour l'étude hydrodynamique - a) système d'injection : source de gaz et 2 pousses seringue pour injection des liquides b) zone de réaction : microréacteur avec jonctions en T placé dans une plaque en PMMA avec une circulation d'eau c) système d'acquisition d'images d) système de régulation de pression

2.1 Choix des fluides et des modes d'injection

Dans cette étude hydrodynamique, conduite en pression et en température, des fluides modèle sont employés afin d'éviter toute réaction et tout transfert gaz-liquide (ou liquide-gaz) qui seraient dommageables à l'interprétation des résultats.

Pour la phase gaz, l'azote est choisi car facilement disponible et possédant la même masse molaire que l'éthylène (28 g/mol), et parce qu'il possède une faible solubilité dans le cyclohexane (~ 4 NmL d'azote dans 1 L de cyclohexane à P=20 barg et T=40°C). Cela permet d'étudier l'écoulement dans le système indépendamment des phénomènes de transfert qui peuvent avoir lieu en utilisant l'éthylène. Le débit d'azote est contrôlé avec un débitmètre massique thermique (Brooks 5850E), d'une gamme 0-500 NmL/h. Un régulateur de pression à cartouche est installé juste avant le Té de génération afin d'atténuer les potentielles fluctuations de débit qui peuvent survenir par le contrôleur de débits (cf. Chapitre III5.2.2).

Le cyclohexane est le solvant utilisé pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Comme il représente la majorité de la phase liquide dans les tests catalytiques et que c'est avec ce liquide que le train de bulles est généré, il a été choisi pour la réalisation de l'étude

hydrodynamique. Les propriétés physiques du cyclohexane dans les conditions de la réaction d'oligomérisation sont présentées dans le Tableau IV.1.

Pour les injections de cyclohexane (principale et latérale), le banc d'essai est équipé de deux pousses seringues haute pression neMESYS contrôlés par ordinateur. Les seringues en acier inoxydable de volume 8 mL ont été achetées chez Harvard Apparatus et sont destinées aux applications à haute pression (124 barg maxi).

Tableau IV.1 – Propriétés physiques du cyclohexane pour P=20 barg (NIST)

	Masse Volumique ρ (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique μ (mPa.s)	Tension de surface gaz-liquide σ_L (N.m^{-1})
30°C	771	0.84	0.0241
40°C	761	0.72	0.0229
50°C	752	0.63	0.0217

La génération de train de bulles est réalisée avec une injection d'azote (phase gaz) et une injection de cyclohexane (phase liquide). Le cyclohexane est injecté du côté droit d'un Té en inox de diamètre interne de 0.5 mm, tandis que l'azote est injecté perpendiculairement à l'écoulement comme présenté dans la Figure IV.2. L'écoulement gaz-liquide créé passe ensuite dans un capillaire en silice fondue avec un diamètre interne de 0.53 mm et une longueur de 8 cm. Un deuxième Té en inox ayant le même diamètre interne que le premier est utilisé pour réaliser la seconde injection de cyclohexane (injection latérale). L'écoulement passe ensuite dans un capillaire en silice fondue ayant un diamètre interne de 0.53 mm et de longueur de 1.5 m.

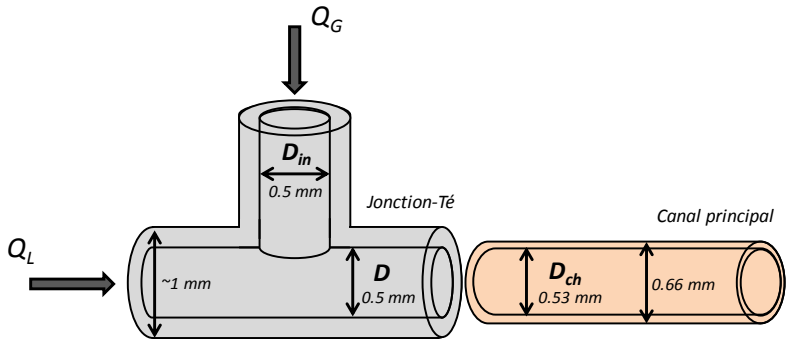

Figure IV.2 – Géométrie et dimensions du Té de génération et du capillaire en silice

2.2 Régulation de la pression

A la sortie du microréacteur, les deux phases gaz et liquide sont collectées dans une cuve tampon remplie d'azote à la pression opératoire (10-27 barg). L'avantage principal de l'utilisation de la cuve est d'éviter les oscillations de pression dues à la régulation par des

systèmes actifs tels que les dômes pilotés, ce qui garantit une meilleure stabilité de l'écoulement.

La cuve utilisée représente un volume de 300 mL et peut tenir une pression de 100 barg. Sur cette cuve, un capteur de pression Keller est installé afin de mesurer la pression dans le système. Comme le débit de l'écoulement est très faible (inférieur à 500 NmL/h), la pression dans la cuve, et donc dans le système, est presque constante au cours d'un test. Pour un débit maximal de 500 NmL/h et à 25°C, l'augmentation de la pression est de l'ordre de 0.03 bar/min. Pour une durée moyenne d'acquisition de données d'1 minute, l'augmentation de la pression est négligeable et inférieure à la précision des capteurs de pression du système (0,1 bar).

2.3 Contrôle de la température

Afin de contrôler la température du système, les deux Tés et les deux capillaires sont placés dans une plaque creuse en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dans laquelle circule un fluide caloporteur qui est, dans cette étude, l'eau distillée. L'eau est chauffée dans un bain thermostaté et circule entre le bain et la plaque à travers deux tuyaux.

2.4 Acquisition d'images

Un panneau LED de 30 × 20 cm est placé sous la plaque en PMMA afin d'assurer l'éclairage nécessaire à l'observation et à la prise d'images. L'acquisition se fait avec une caméra rapide haute résolution (EoSens CL MC 1362). Pour une pleine résolution de 1280 × 1024 pixels, cet appareil permet une vitesse d'acquisition de 500 images par seconde.

Cela permet entre autres d'observer le déplacement de bulles jusqu'à des vitesses de plusieurs dizaines de centimètres par secondes sur de très courtes distances. Pour cette partie du travail, la résolution a été réduite à 600 × 800 pixels, pour une fenêtre d'observation de dimensions d'environ 13.5 × 18.0 mm, ce qui correspond à une résolution de 22.5 × 22.5 μm^2/pixel.

3 Protocole expérimental

Au début des tests, la cuve est remplie d'azote pour l'amener à la pression opératoire. La cuve est remplie en ouvrant la vanne 2 sur la ligne qui relie la sortie du détendeur d'azote à la cuve (Figure IV.3).

La mise en température du système se fait en mettant le bain thermostaté en route et en surveillant la température dans la plaque à l'aide de deux thermocouples jusqu'à atteindre la température souhaitée.

Puis, l'azote et le cyclohexane sont injectés des deux côtés de la jonction en T pour générer un écoulement de Taylor. Lorsque l'écoulement est stabilisé, le deuxième pousse seringue est

démarré pour, le cas échéant, réaliser l'injection latérale de cyclohexane à travers le deuxième Té.

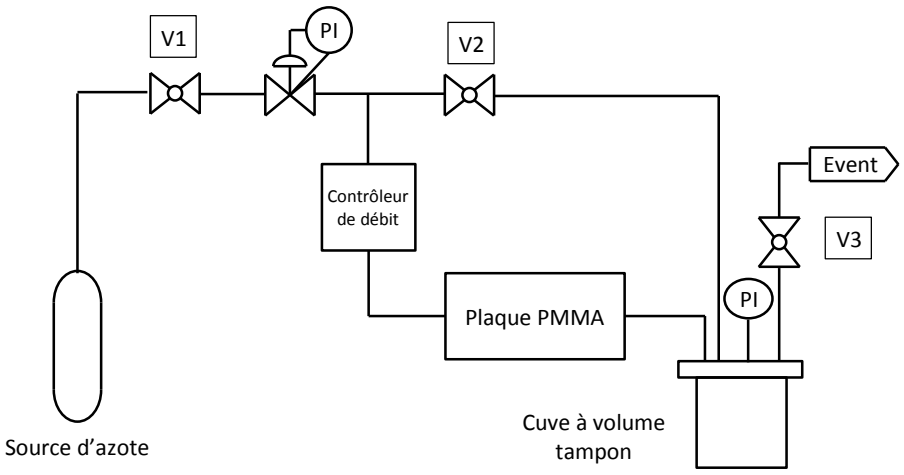

Figure IV.3 – Le circuit d'azote dans l'unité de test

Une fois les conditions opératoires établies, l'acquisition d'images avec la caméra rapide peut être réalisée. Plusieurs points sont à prendre en considération avant la prise d'images :

- S'assurer de ne pas avoir d'obstacles dans le champ de vision de la caméra, surtout les bulles d'air qui peuvent s'accrocher sur la paroi de la plaque ou du tube
- Vérifier l'éclairage et la mise au point de la caméra
- Ajuster la fréquence d'acquisition d'images en fonction de la vitesse d'écoulement de sorte à avoir un maximum de bulles tout en conservant une bonne résolution de déplacement du train de bulles.

Pour arrêter l'unité, il faut :

- Couper le débit d'éthylène
- Couper le débit de cyclohexane sur les deux seringues
- Arrêter le bain thermostaté
- Dépressuriser la cuve à volume tampon, en ouvrant à petit pas la vanne 3 (vanne pointeau). L'unité doit être dépressurisée doucement avec une vitesse de l'ordre de 0.1 bar/sec. Une dépressurisation brutale peut conduire à la casse du réacteur.

3.1 Conditions opératoires des tests

Le Tableau IV.2 résume les plages des conditions opératoires des tests d'écoulement N_2-cyclohexane.

La plage de débits choisie pour cette étude est celle des débits à utiliser sur le nouvel outil de test dans les conditions de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Pour la phase gaz, ce débit varie entre 50 et 400 NmL/h, alors que pour la phase liquide c'est un débit total (somme

des deux injections) entre 0.5 et 1.7 mL/h. Pour un capillaire de diamètre interne de 0.53 mm et dans les conditions opératoires de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, ces débits correspondent à des faibles vitesses superficielles de l'ordre de 3 – 21 mm/s pour la phase gaz et de 0.6 – 2.1 mm/s pour la phase liquide.

La réaction d'oligomérisation pour laquelle ce microréacteur a été conçu est réalisée à une pression modérée entre 10 et 30 bar et dans une plage de température entre 30 et 50°C. Ainsi, 3 pressions (10, 20 et 27 barg) et 3 températures différentes (30, 40 et 50°C) ont été testées afin de compléter l'étude paramétrique.

Tableau IV.2 – Conditions opératoires des tests d'écoulement N_2-cyclohexane

	Débits		Vitesse superficielle		Nombre capillaire Ca_{TP}	Pression (barg)	Température (°C)
	Gaz (NmL/h)	Liquide (mL/h)	Gaz (mm/s)	Liquide (mm/s)			
Min	50	0.5	3.4	0.6	10^{-4}	10	30
Max	400	2	21.0	2.1	7.10^{-4}	27	50

3.2 Traitement des données

3.2.1 Traitement des images

Les images prises avec la caméra rapide sont traitées avec le logiciel Fiji (imageJ). Une procédure de traitement a été mise en place afin d'extraire les caractéristiques et les dimensions des bulles et des slugs (Figure IV.4).

Tout d'abord, un filtre médian est appliqué afin de réduire le bruit (Figure IV.4 (1)). Puis l'image est seuillée afin d'isoler les interfaces (en blanc, Figure IV.4 (2)) et finalement un plugin permettant de détecter les formes (« Analyze particles ») est employé (Figure IV.4 (3)). Ce dernier renvoie les informations relatives à chaque forme repérée, telles que le centre géométrique, la longueur, la hauteur, la surface, etc. À noter que les objets qui touchent le bord de l'image seront exclus, parce qu'ils représentent des bulles ou des slugs incomplets.

Ce traitement est appliqué à chaque image dans une séquence vidéo. La calibration pour la conversion du pixel en unité métrique est effectué à l'aide d'une règle qui apparaît au bas des images. Cette calibration est ajustée pour chaque série d'images.

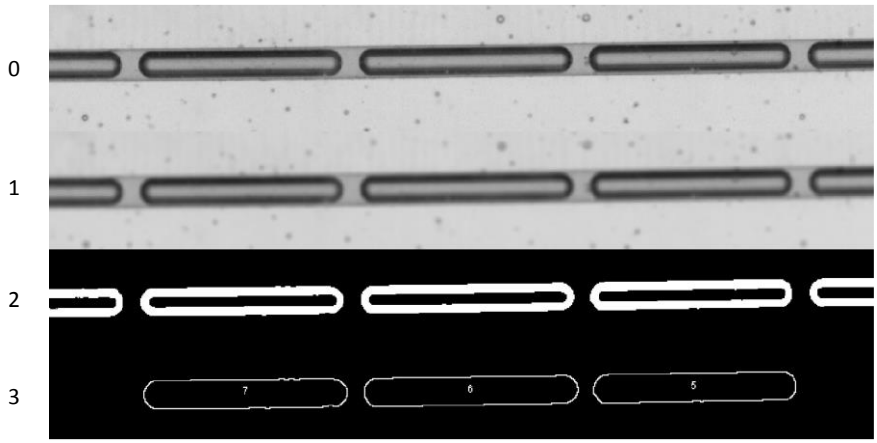

Figure IV.4 – Les différentes étapes de traitement d'image pour un train de bulle ($U_G = 5.17 \times 10^{-3} m/s$, $U_L = 1.26 \times 10^{-3} m/s$, $P = 26.9\ barg$, $T = 39.5°C$)

3.2.2 Traitement des données Fiji

- **Détermination des longueurs de bulle et de slug**

La longueur de bulle est mesurée entre le sommet de la tête de bulle et le sommet de la queue de bulle, directement sur les images. La longueur de slug est quant à elle calculée en considérant la distance entre les centres géométriques de deux bulles consécutives et en déduisant les demi-longueurs de ces deux bulles (Figure IV.5).

Les longueurs de bulles considérées dans cette figure sont les longueurs dans la jonction en T où se produit la génération du flux. Comme le diamètre de la jonction en T est légèrement différent du diamètre du canal principal où la longueur de la bulle a été mesurée (comme le montre la figure 1), une correction a été appliquée aux longueurs de bulles mesurées.

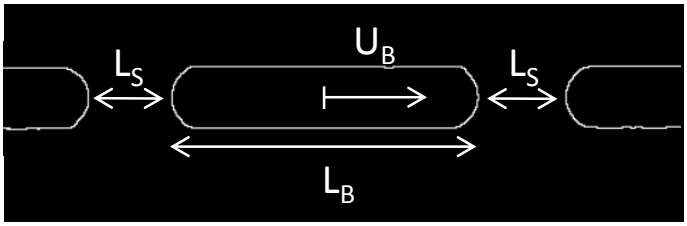

Figure IV.5 – Représentation schématique de la longueur de bulle, la longueur de slug et la vitesse de bulle

Ces longueurs de bulle et de slug sont obtenues pour chaque position dans la partie du canal apparaissant dans le champ de vision de la caméra. Plusieurs longueurs peuvent en être déduites :

- La longueur d'un objet à un instant donné. Cette donnée est utilisée pour les mesures de transfert de matière au Chapitre V, mais pas dans ce chapitre dédié à l'étude hydrodynamique
- La longueur moyenne d'un même objet lors de sa traversée de la fenêtre d'observation
- La longueur moyenne sur N objets traversant la fenêtre d'observation

Pour chaque condition, il y a donc un nombre conséquent de mesures qui permettent d'apprécier la variabilité de la longueur de bulle et de la longueur de slug. Cette variabilité est illustrée par la Figure IV.6 pour une condition opératoire donnée. Sur cette figure sont représentées la moyenne mobile de la longueur de bulles (symboles pleins, moyenne mobile prise sur 5 bulles) ainsi que la moyenne cumulée en fonction du nombre de bulles. La moyenne mobile montre des oscillations plutôt périodiques de la longueur de bulle, résultat de micro instabilités dans les régulations des débits au moment de la génération. Ces oscillations engendrent des écarts type importants sur les grandeurs mesurées. La moyenne cumulée se stabilise quant à elle après 80 bulles. Un nombre minimum de bulles est donc nécessaire pour garantir une valeur moyenne représentative de la longueur de bulle. Ainsi, pour chaque condition, la fréquence d'acquisition et le nombre d'images ont été adaptés afin d'obtenir un nombre minimum de 100 bulles. A partir de ce nombre de bulles, l'élargissement de l'échantillon ne changera pas de manière significative la valeur moyenne de la longueur des bulles. L'écart-type relatif pour la majorité des tests est inférieur à 10% pour la longueur de bulle et inférieur à 6% pour la longueur de slug.

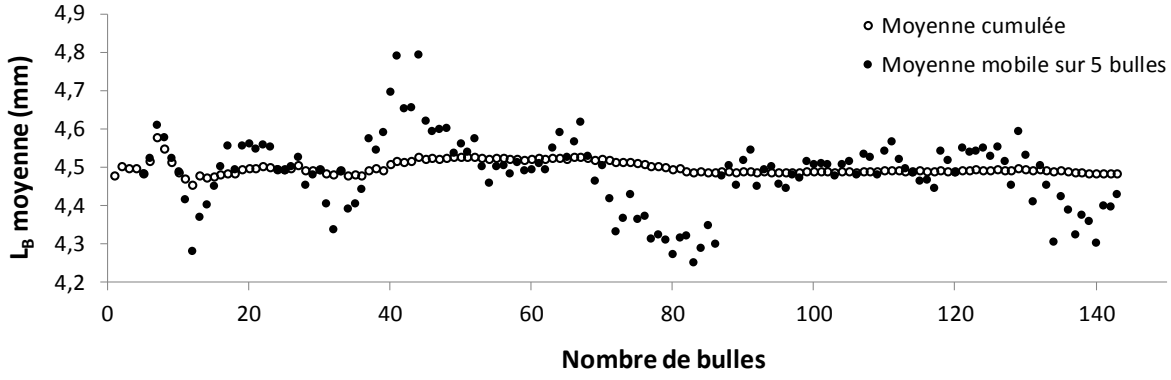

Figure IV.6 – Variation de la longueur moyenne de bulle en fonction de nombre de bulles (P=20.8 barg, T=40°C, U_G=6.9 mm/s, U_L=1.3 mm/s)

- **Détermination des volumes de bulle et de slug**

Pour un faible nombre capillaire (<0.01), Bretherton [37] a estimé l'épaisseur du film liquide entre la bulle et la paroi par l'équation suivante :

$$\frac{\delta}{r} = 1.34\, Ca_B^{2/3} \qquad \text{(IV-1)}$$

avec $Ca_B = \frac{\mu_L U_B}{\sigma_L}$ le nombre capillaire basé sur la vitesse de bulles.

Dans cette étude Ca_B varie entre 10^{-4} et 7.10^{-4}. En utilisant l'équation de Bretherton [37], l'épaisseur du film liquide est estimée entre 0.8 et 2.8 µm, ce qui représente 0.3 à 1.1% du rayon du canal et 0.6 à 2.2% de la section du canal. Cette faible épaisseur, valable pour toute l'étude, permet de considérer que la bulle de gaz occupe toute la section du canal afin de calculer son volume.

Les faibles nombres capillaires impliquent également que les extrémités de la bulle (la tête ainsi que la queue) ont une forme hémisphérique, dont le rayon de sphère est égal au rayon du canal. Cette particularité (qui se vérifie via les observations), combinée à la faible épaisseur du film liquide, permet de calculer en première approximation le volume de bulle de manière simple, en considérant un cylindre de longueur $L_B - D$ et de diamètre D et deux hémisphères de diamètre D :

$$V_B = \frac{\pi D^2}{4}(L_B - D) + \frac{\pi D^3}{6} \quad \text{(IV-2)}$$

Le volume de slug se déduit de cette expression en considérant le motif de répétition de longueur $L_B + L_S$:

$$V_S = \frac{\pi D^2}{4}(L_B + L_S) - V_B \quad \text{(IV-3)}$$

Le calcul des volumes de bulles et de slugs a été utilisé afin de vérifier la validité des données issues des essais d'écoulement. Pour chaque condition, la fraction gazeuse et la fraction liquide dans le capillaire principal ont été comparées aux débits de gaz et de liquide injectés. Seuls les essais qui ont satisfait au bilan matière dans la limite de ±5% ont été pris en compte pour l'analyse des données.

- **Détermination de la vitesse de bulle**

Le centre géométrique de chaque bulle est également obtenu expérimentalement. En utilisant ces données, et connaissant le temps passé entre deux positions (la fréquence d'acquisition d'images), il est possible de calculer la vitesse de bulle de différentes manières :

- La vitesse instantanée, correspondant à la vitesse mesurée entre deux images consécutives
- La vitesse moyenne, correspondant à la vitesse mesurée sur la largeur de la fenêtre d'acquisition

Ces mesures permettent de déterminer la vitesse moyenne de bulle pour une condition donnée et la comparer à la vitesse superficielle des deux phases pour estimer l'épaisseur du film liquide.

4 Résultats

4.1 Régime d'écoulement

Pour les différentes conditions opératoires testées, le régime d'écoulement était de type Taylor.

En effet, en revenant à la carte de Triplet et al. [12] et en extrapolant les limites de la zone de l'écoulement de Taylor (appelé écoulement de slug par Triplet et al. [12]), tous les points testés dans cette études se retrouvent dans la zone de l'écoulement de Taylor comme montré dans la Figure IV.7.

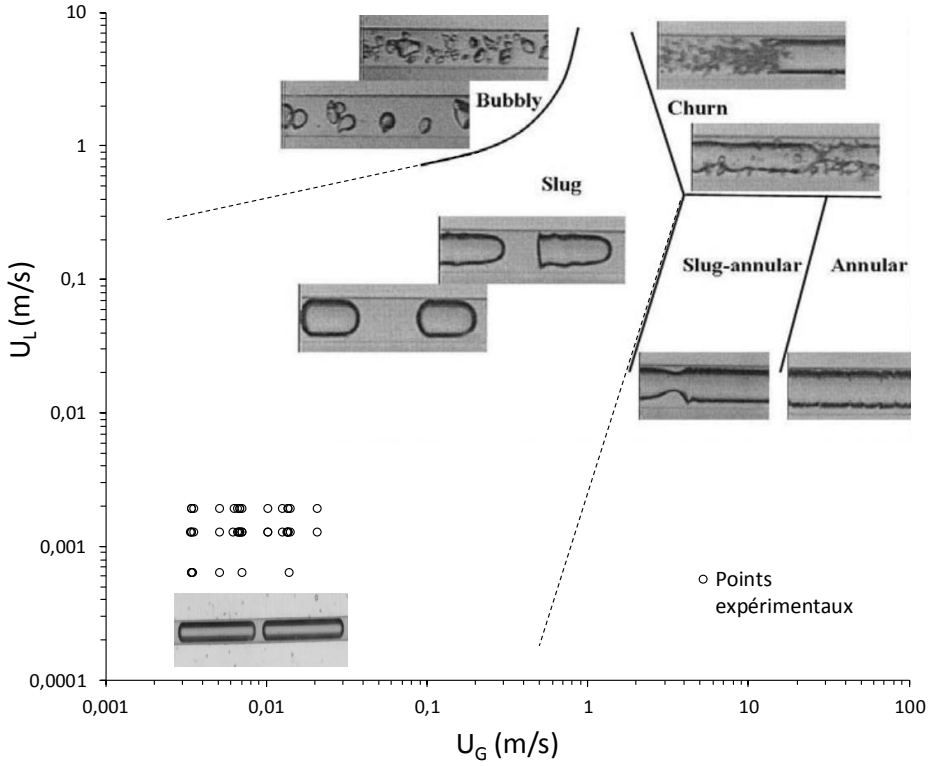

Figure IV.7 – Positionnement des points expérimentaux sur la carte d'écoulement de Triplet et al. [12], (P=10-27 barg, T=30-50°C, U_G=3.4-21.0 mm/s, U_L=0.6-1.9 mm/s). Les lignes en tirets représentent une extrapolation des limites slug/bubbly et slug/slug-annular

4.2 Stabilité du train de bulles

Durant les tests, la stabilité de l'écoulement a été évaluée. Pour ce faire, la position du centre de bulles a été tracée en fonction du temps. La Figure IV.8 montre le déplacement de 8 différentes bulles en fonction du temps. La pente de la courbe du trajet de chaque bulle donne la vitesse, environ 8 mm/s pour ces conditions. Le coefficient de détermination (R^2) est

supérieur à 0.99 ce qui indique une vitesse d'écoulement constante sur l'intervalle de temps considéré, et donc un écoulement stable.

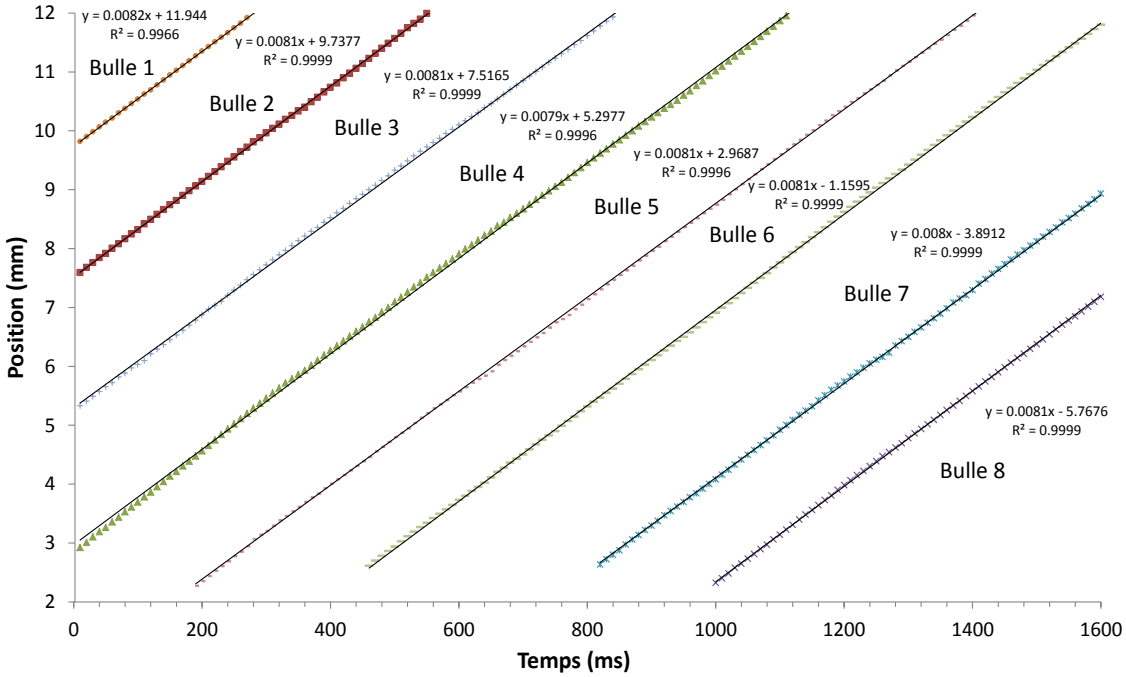

Figure IV.8 – La position de 8 bulles différentes en fonction du temps (P = 19.9 barg, T = 40°C, $U_G = 6.9 \times 10^{-3} m.s^{-1}$ et $U_L = 1.3 \times 10^{-3} m.s^{-1}$)

4.3 Vitesse de bulle et épaisseur de film liquide

La Figure IV.9 représente la vitesse de bulle U_B en fonction de la vitesse superficielle des phases gaz et liquide U_{TP}. Pour les différentes conditions opératoires, la vitesse de bulle est égale à la vitesse superficielle totale des deux phases dans la limite de ±5%

Comme vu au Chapitre II3.4, Völkel [24] a établi un lien entre la vitesse de bulle, la vitesse superficielle des deux phases et l'épaisseur de film (considéré statique). Cette équation indique que pour des vitesses de bulle supérieures de 5% à la vitesse superficielle des deux phases (soit le maximum observé ici), l'épaisseur du film statique est au maximum de 6 µm. Cette estimation de l'épaisseur de film est cohérente avec celle obtenue via l'équation de Bretherton [37], mais il est à noter que les incertitudes de mesure sont importantes et rendent difficile une estimation réaliste de cette épaisseur via la relation entre U_B et U_{TP}.

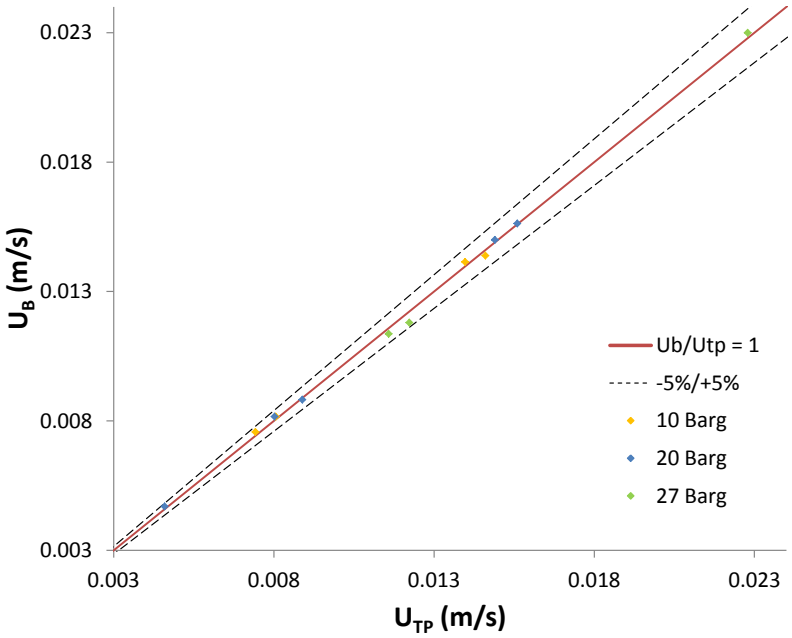

Figure IV.9 – Vitesse de bulle en fonction de la vitesse superficielle totale des deux phases (T=40°C, $3.4<U_G<20.9$ mm/s, $1.3<U_L<1.9$ mm/s)

L'épaisseur de film est donc toujours considérée comme négligeable. Par conséquent, la fraction volumique de gaz sera égale à la fraction de vitesse superficielle du gaz (idem pour le liquide). Ainsi, le rapport des volumes de slugs et de bulles sera égal au rapport des vitesses superficielles liquide et gaz :

$$\frac{V_S}{V_B} = \frac{U_L}{U_G} \tag{IV-4}$$

4.4 Longueurs de bulle et de slug

Le modèle de Garstecki [45] pour l'estimation de longueur de bulle repose sur des temps caractéristiques de formation de la bulle qui dépendent des débits des deux phases et de la géométrie de la zone de contact. Dans cette étude les mesures de longueur de bulles sont faites dans le canal principal dont le diamètre interne est légèrement supérieur à celui de la jonction en T où le train de bulles est généré (Figure IV.2). Ainsi une correction était nécessaire pour trouver la longueur de bulle dans la jonction en T à partir des mesures dans le canal principal. Une correction similaire a été appliquée pour trouver la longueur de slug dans la jonction en T. De plus, dans cette étude le diamètre du canal d'injection de liquide est égal à celui du canal d'injection de gaz, ainsi le rapport de largeurs de ces deux côtés dans les équations d'estimation de longueur de bulle et de slug sera toujours égal à 1.

La Figure IV.10 montre la variation de la longueur de bulle en fonction du rapport des vitesses superficielles des deux phases. La longueur de bulle augmente linéairement avec l'augmentation du rapport des vitesses superficielles des deux phases, conformément au

modèle de Garstecki et al. [45]. En remplaçant la largeur du canal w par le diamètre interne de la jonction en T, D_{in} ($D_{in} = D$ dans cette étude) dans l'équation (II-17) proposée par Van Steijn et al. [46], les coefficients obtenus ici sont $\alpha_1 = 1.67$ et $\alpha_2 = 1.38$.

Ces coefficients sont très proches de ceux trouvés par Van Steijn et al. [46] qui ont obtenu des coefficients $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.5$. Selon le modèle de Garstecki et al. [45], α_1 est une constante qui tend vers 1. Or, dans la plupart des études, cette valeur est supérieure à 1, ce qui montre que la longueur du volume du gaz qui bloque le canal principal au début de la génération est généralement supérieure à la largeur w.

Van Steijn et al. [46] ont également montré qu'après la phase de blocage, le canal principal ne sera pas complètement bloqué par la phase gaz, et qu'il restera un certain espace permettant une fuite de liquide au-delà de la bulle en formation. Le flux de fuite entraînera un temps de compression plus long, donc une bulle de gaz plus longue, et donc un coefficient α_2 supérieur à 1. La valeur trouvée par Van Steijn et al. [46] est $\alpha_2 = 1.5$. Leclerc et al. [70] ont également travaillé sur une section rectangulaire et ont testé différents injecteurs à jonction en T pour la génération d'un écoulement de Taylor N_2-eau et ont trouvé $\alpha_1 = 1.25$ et $\alpha_2 = 2.27$ pour la configuration classique où le gaz est injecté perpendiculairement au débit liquide avec un canal d'injection de la phase gaz $w_{in} = w$.

Même si la valeur de α_2 trouvée dans cette étude est cohérente avec ce qui a été trouvé dans la littérature, elle reste néanmoins légèrement inférieure. Elle indique un débit de fuite plus faible, ce qui est cohérent avec la géométrie circulaire du canal utilisé. Une section circulaire est en effet moins sujette au débit de fuite car la bulle épouse naturellement les contours du canal, contrairement à une section rectangulaire où les arêtes restent plus facilement remplies de liquide, et sont donc sujettes au débit de fuite.

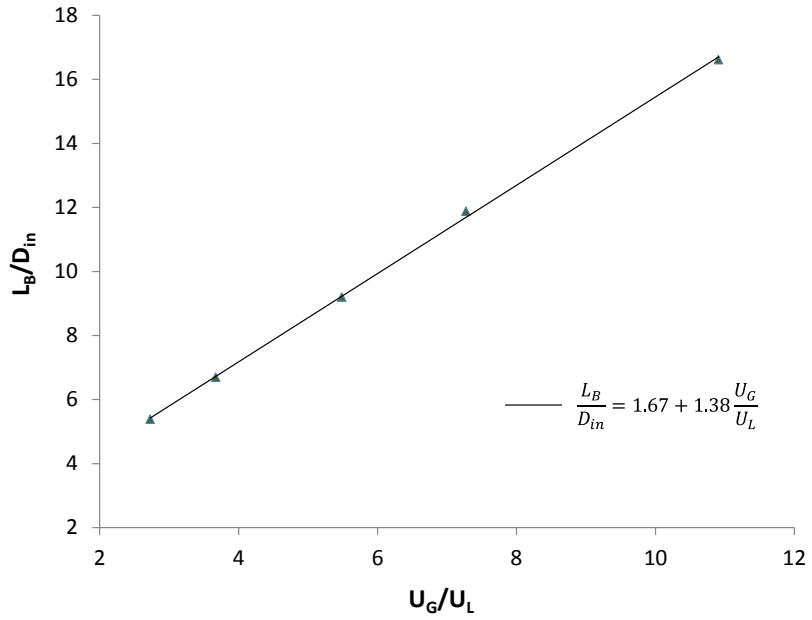

Figure IV.10 – Variation de la longueur de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

Völkel [24] propose d'utiliser le même modèle que pour la longueur de bulle afin de décrire la variation de la longueur de slug en fonction du rapport de vitesses superficielles :

$$\frac{L_S}{D_{in}} = \alpha_2 + \alpha_1 \frac{U_L}{U_G} \tag{IV-5}$$

Ce modèle requiert l'hypothèse d'un film liquide négligeable et des extrémités plates pour les bulles. On retrouve dans cette expression les mêmes coefficients α_1 et α_2 que pour la longueur de bulle, mais permutés. La Figure IV.11 montre cependant que les coefficients trouvés pour la longueur de slug sont différents de ceux trouvés pour la longueur de bulle. Völkel [24], Abadie et al. [71] et Martin et al. [64] sont également arrivés à ce constat. Une explication crédible est que ce modèle repose sur des hypothèses fortes, dont une desquelles est le fait que les bulles ont des extrémités plates. Le volume liquide autour de la tête et de la queue de bulle est donc compté dans le volume de bulle plutôt que dans le volume de slug. Par ailleurs, le film liquide autour du corps de la bulle de gaz pourrait aussi expliquer cette déviation, bien qu'il soit ici supposé négligeable (cf. §3.2.2).

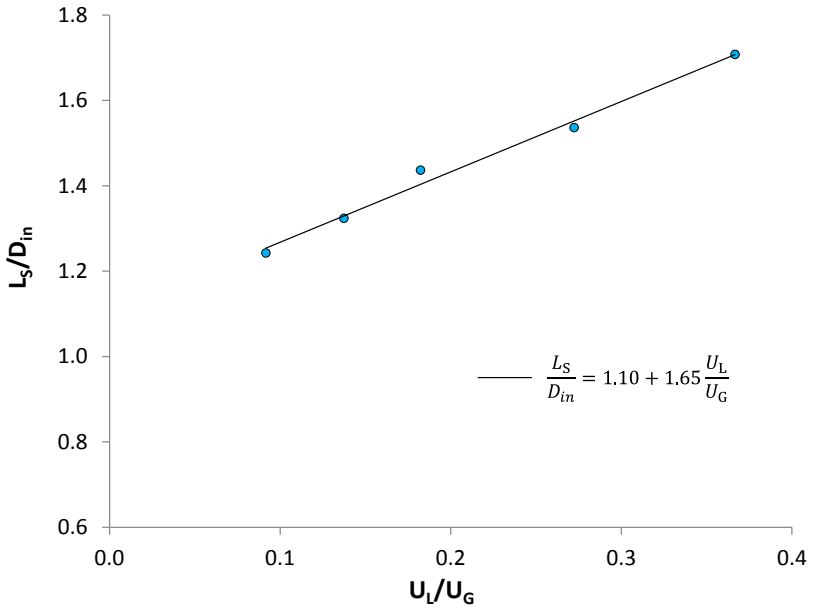

Figure IV.11 – Variation de la longueur de slug en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

En complément du modèle de Garstecki [45] reposant sur la dimension du canal d'injection, Abadie [38] a utilisé une expression reliant la longueur de bulle relative à la longueur de l'unité cellulaire (composée d'une bulle et d'un slug) aux ratios des vitesses superficielles des deux phases :

$$\frac{L_B}{L_B + L_s} = \frac{\frac{U_G}{U_L}}{\beta + \frac{U_G}{U_L}} \tag{IV-6}$$

Avec β un coefficient, qui tient compte de l'épaisseur du film liquide autour du corps de la bulle et le volume liquide entourant les têtes et les queues de bulles. La Figure IV.12 montre qu'en appliquant le modèle de l'équation (IV-6) aux données expérimentales de cette étude, la valeur de $\beta = 0.84$ régressée est proche de la valeur trouvée dans l'étude Martin et al. [64] dans des canaux carrés ($\beta = 0.83$), mais légèrement supérieure à celle obtenue par Abadie [38] dans des canaux rectangulaires ($\beta = 0.6$). Ces écarts sont dus au fait que dans cette et étude et dans celle de Martin et al. [64], une gamme de nombres capillaires relativement étroite a été explorée : $10^{-4} < Ca_{TP} < 7.10^{-4}$ dans cette étude et $1.6.10^{-2} < Ca_{TP} < 4.5.10^{-2}$ dans l'étude de Martin et al. [64], menant à des extrémités de bulles quasi hémisphériques et un film liquide négligeable. Tandis que l'étude de Abadie [38] a porté sur une plage de nombres capillaires plus vaste : $6.10^{-4} < Ca_L < 10^{-1}$, menant à des formes de bulles plus variées et à des épaisseurs de film non négligeables.

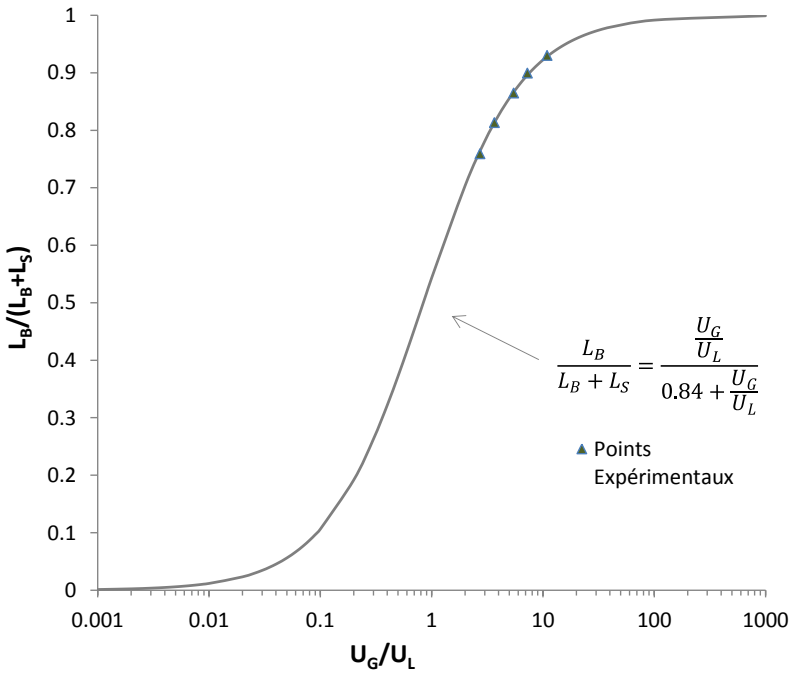

Figure IV.12 – Variation de la longueur de bulle par rapport à la longueur de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

4.5 Volume de bulle et de slug

Dans la majorité des études d'écoulement gaz-liquide dans la littérature, la longueur de bulle est le paramètre utilisé pour évaluer la taille de bulle et de slug et pour établir un modèle d'estimation de cette taille. Le défaut de cette approche, comme par exemple dans le cas de Garstecki et al [45], est qu'elle assimile la longueur à un volume et ne tient pas compte des formes de tête et de queue de bulle. Considérer le volume au lieu de la longueur permet une prise en compte plus juste des volumes aux extrémités de bulle, évitant ainsi la surestimation du volume de bulle et la sous-estimation du volume de slug. Il est cependant évident que cette approche n'est pas applicable dans tous les cas, et qu'elle est grandement facilitée dans le cas d'un capillaire circulaire à faible nombre capillaire, où les bulles ont un corps cylindrique et des extrémités quasi hémisphériques, permettant d'estimer facilement le volume de la bulle.

En se référant à la démonstration de Leclerc et al. [70] pour le modèle de Garstecki [45] et en rajoutant les coefficients α_1 et α_2 proposés par Van Steijn et al. [46], le volume de bulle peut être exprimé en fonction du rapport de débit des deux phases par l'équation suivante :

$$\frac{V_B}{W_{in}A_{ch}} = \alpha_1 + \alpha_2 \frac{Q_G}{Q_L} \qquad \text{(IV-7)}$$

Ce modèle peut être adapté pour un canal à section circulaire en remplaçant la largeur du canal d'injection de gaz W_{in} par le diamètre du canal d'injection de gaz D_{in} et la section du

canal A_{ch} par la section A_T du Té où l'écoulement est généré. Ainsi, en remplaçant les termes de débits par les vitesses superficielles de chaque phase, l'équation (IV-7) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{V_B}{D_{in}A_T} = \alpha_1 + \alpha_2 \frac{U_G}{U_L} \tag{IV-8}$$

Comme attendu, la Figure IV.13, montre une croissance linéaire du volume de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles des deux phases. Cette pente $\alpha_2 = 1.38$ a une valeur identique à celle obtenue en utilisant les données de longueur de bulles. Ce résultat est normal étant donné que l'accroissement en volume ΔV_B, compte tenu de la méthode de calcul de volume utilisée, s'obtient directement à partir de l'accroissement en longueur ΔL_B via la relation :

$$\Delta V_B = \Delta L_B \times A_T \tag{IV-9}$$

Par conséquent, dans les deux représentations (en volume et en longueur), la pente obtenue est identique. Cette particularité permet une comparaison directe aux résultats de la littérature obtenus via les longueurs.

Par contre, la valeur de α_1 a diminué ($\alpha_1 = 1.39$ pour le modèle de volume de bulle, contre $\alpha_1 = 1.69$ pour le modèle en longueur). Ce résultat était également attendu : l'approche en longueur considère des extrémités de bulle plates, ce qui revient à surestimer le volume de bulle. L'approche en volume tenant compte des extrémités hémisphériques, il y a un décalage systématique entre les deux représentations. Cette valeur $\alpha_1 = 1.39$ est plus proche de la valeur théorique de 1 proposée par Garstecki (dont le modèle repose sur des considérations en volume, rappelons-le), mais reste toutefois supérieure. La conclusion est donc identique à celle de la section 4.4 : le volume de la bulle bloquant le canal principal au début de la phase de génération est supérieur à $D_{in} \times A_T$.

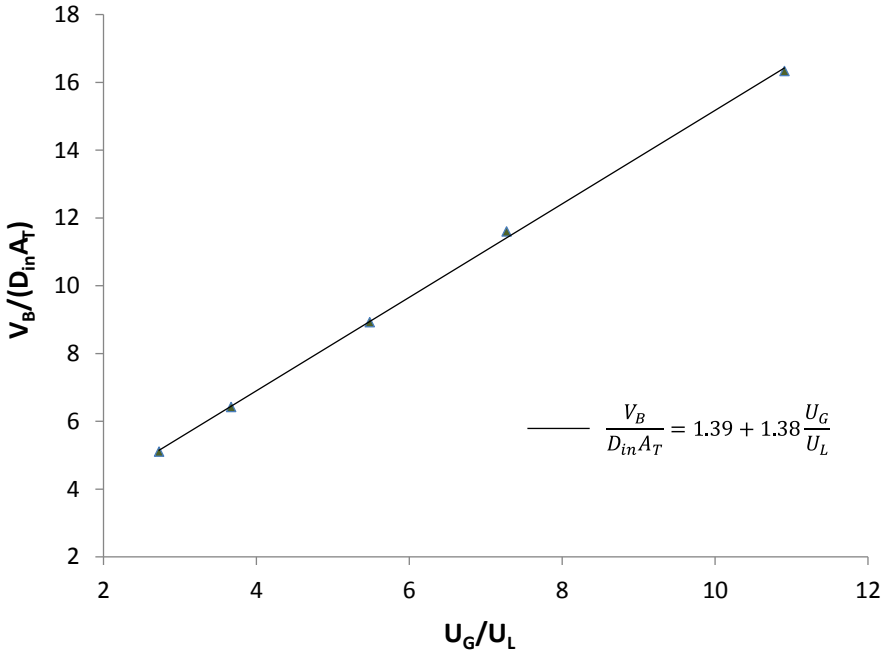

Figure IV.13 – Variation du volume de bulles en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

En utilisant la relation entre le volume de bulle et le volume de slug dans l'équation (IV-4) et en la combinant à l'équation (IV-8), il est possible de montrer que le volume normalisé de slugs aura également une évolution linéaire en fonction du rapport U_L/U_G avec les mêmes coefficients α_1 et α_2 que pour les bulles :

$$\frac{V_S}{D_{in}A_T} = \alpha_2 + \alpha_1 \frac{U_L}{U_G} \qquad \text{(IV-10)}$$

La Figure IV.14, montre la variation linéaire du volume de slug en fonction du rapport de vitesses superficielles des deux phases. Pour le volume de slug, on trouve des coefficients $\alpha_1 = 1.65$ et $\alpha_2 = 1.38$. Comme dans le cas de bulle, le volume de slug augmente avec la même pente α_1 que la longueur de slug. La raison en est identique. Par contre, dans le cas de slug, le volume va augmenter en prenant en compte le liquide autour de la tête et de la queue de la bulle, ainsi le coefficient α_2 de l'équation de volume de slug est supérieur à celui obtenu avec l'approche en longueur de slug.

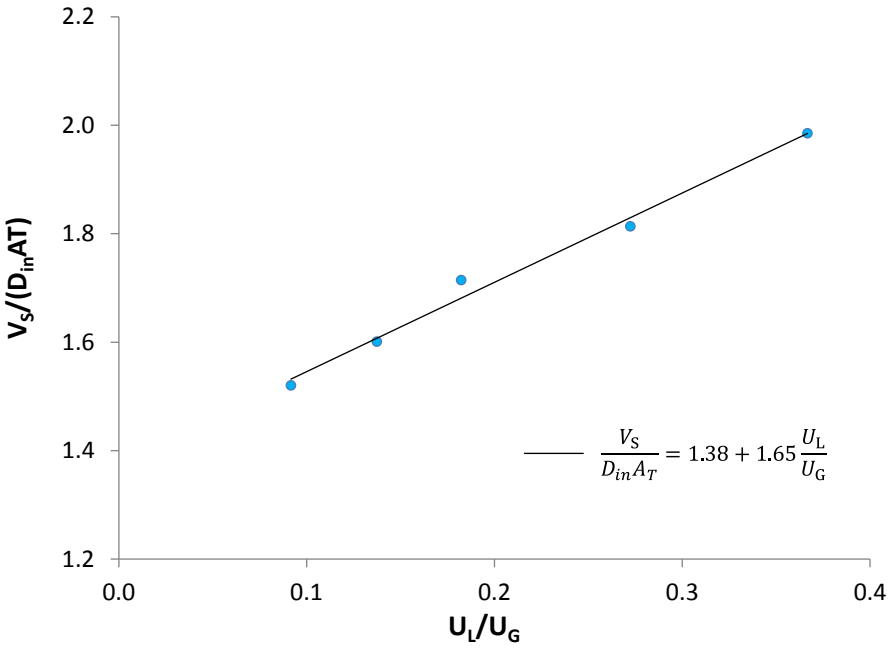

Figure IV.14 – Variation du volume de slug en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

Les valeurs des coefficients α_1 et α_2 sont proches de celles trouvées avec le modèle de volume de bulles (équation (IV-8)), mais il existe toujours une différence. L'explication apportée pour l'approche en longueur, et incriminant la non prise en compte des volumes réels de la bulle et du slug, n'est plus valable ici. La raison serait donc plutôt la mise en défaut de l'hypothèse du film liquide négligeable et par conséquent de l'équation (IV-4).

La Figure IV.15 montre qu'en appliquant l'équation aux données de volume de slug, un coefficient $\beta = 1.04$ est trouvé. Cette valeur, supérieure à 1, est différente de celle obtenue avec l'approche en longueur (0.84) et de celles obtenues par Abadie [38] et Martin et al. [64]. Rappelons que, avec cette approche en volume, les volumes gaz et le liquide sont correctement évalués aux extrémités de bulles. Par conséquent, ce coefficient β ne représente plus que la contribution du film liquide. Le film liquide n'est donc pas tout à fait négligeable, car si tel était le cas, ce coefficient vaudrait 1. Concrètement, ce résultat signifie que le hold-up gaz du réacteur est inférieur à la fraction de débit volumique gaz, et donc que le temps de séjour du gaz est inférieur au temps de séjour du liquide. Ou autrement dit, que la vitesse de bulle U_B est plus grande que la vitesse superficielle gaz liquide U_{TP}.

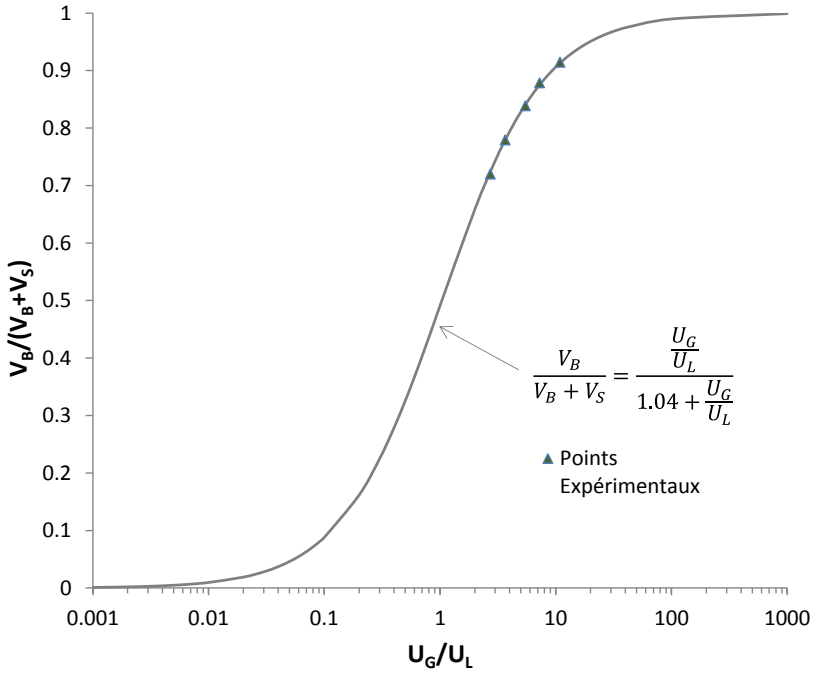

Figure IV.15 – Variation du volume de bulle par rapport au volume de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

L'approche en volume proposée dans ce paragraphe permet, en tenant compte des volumes gaz et liquide réels aux extrémités des bulles, une meilleure compréhension des résultats que l'approche en longueur usuellement employée. La conclusion principale est que le film liquide, bien que son épaisseur soit faible et considérée négligeable, a une contribution dans les modèles d'écoulement présentés.

4.6 Injection latérale

L'impact d'une injection latérale sur la stabilité de l'écoulement a été étudié en réalisant des tests à P=20 barg et T=40°C avec une injection latérale de cyclohexane. L'injection latérale est réalisée à travers la deuxième jonction en T avec deux débits différents (0.1 et 0.2 mL/h). La plage de débits de gaz et de débit liquide (injection principale) est similaire à celle de la partie précédente de cette étude (Tableau IV.3).

Le Tableau IV.3 présente le volume de la bulle et du slug avec et sans injection latérale. Le volume de la bulle est sensiblement le même avec et sans injection latérale. De faibles variations peuvent être notées dans les essais 2 et 4. Ces variations sont de l'ordre de ±6%, ce qui reste inférieur au coefficient de variation du volume de la bulle qui est d'environ 8% pour l'essai 2 et 15% pour l'essai 4.

Le Tableau IV.3 montre également une augmentation du volume de slug lorsqu'un liquide supplémentaire a été injecté dans l'écoulement, comme attendu. La Figure IV.16 montre que le rapport entre le volume de slug avec injection latérale et le volume de slug sans injection latérale est égal au rapport entre le débit total de liquide avec injection latérale et le débit de

liquide sans injection latérale, à ±5% près. Il est donc clair que la quasi-totalité du liquide ajouté va dans le slug liquide. En effet, l'augmentation du nombre capillaire due au liquide ajouté est comprise entre 2 et 5%, donc selon l'équation de Bretherton [37] (Equation (IV-1)), l'augmentation de l'épaisseur du film liquide sera de l'ordre de 3%, ce qui explique le fait de retrouver la majorité de la quantité de liquide injecté dans les slugs.

De plus, la comparaison du coefficient de variation pour le volume de slug des tests avec injection latérale à ceux sans injection latérale, montre que ce coefficient reste approximativement le même (test 1 et 3) ou diminue (test 2 et 4), ce qui signifie que le volume de liquide rajouté par injection latérale a été distribué d'une manière égale sur les slugs du train de bulle. Ce résultat est important pour la réaction d'oligomérisation car il signifie que la concentration du catalyseur dans les slugs liquides sera approximativement la même le long du microréacteur et donc une activité catalytique homogène pendant un test d'oligomarisation sera attendue. Comme montré dans le Chapitre II, Park et al. [3] ont essayé d'ajouter leur catalyseur en phase liquide à l'écoulement de Taylor par une injection latérale avec la même configuration que celle proposée dans cette étude. Cependant, ils ont constaté que le liquide ajouté n'était pas distribué uniformément dans les slugs liquides car l'écoulement de Taylor n'était pas suffisamment stable dans leur cas. En réponse, Park et al [3] ont mélangé le catalyseur avec la phase liquide à une température réduite afin d'éviter les réactions indésirables. La phase gazeuse a ensuite été dispersée dans le mélange en phase liquide. Le prémélange du catalyseur avec la phase liquide n'est pas une solution envisageable dans cette étude car le contact du catalyseur et de l'activateur en l'absence d'éthylène peut avoir un impact sur la performance catalytique.

Tableau IV.3 – Comparaison de la taille de bulles et de slugs avec et sans injection latérale

Test	P (barg)	T (°C)	Q_G (NmL/h)	Q_L (mL/h)	Q_{L_2}* (mL/h)	V_B (mm^3)	V_S (mm^3)	Coef. Variation V_S (%)
1	20.0	39.7	50	1	0	0.50	0.19	4.24
	20.0	39.8			0.1	0.50	0.21	4.63
	20.1	39.8			0.2	0.50	0.22	4.77
2	19.9	39.9	100	1	0	0.88	0.17	4.50
	20.0	39.8			0.1	0.93	0.19	2.43
	20.1	39.8			0.2	0.88	0.20	1.86
3	19.8	39.7	100	1.5	0	0.63	0.18	2.51
	20.0	39.7			0.2	0.61	0.20	2.48
4	20.0	39.7	200	1	0	1.60	0.15	3.43
	20.0	39.7			0.2	1.69	0.18	2.60

** Q_{L_2} est le débit de la phase liquide injectée latéralement*

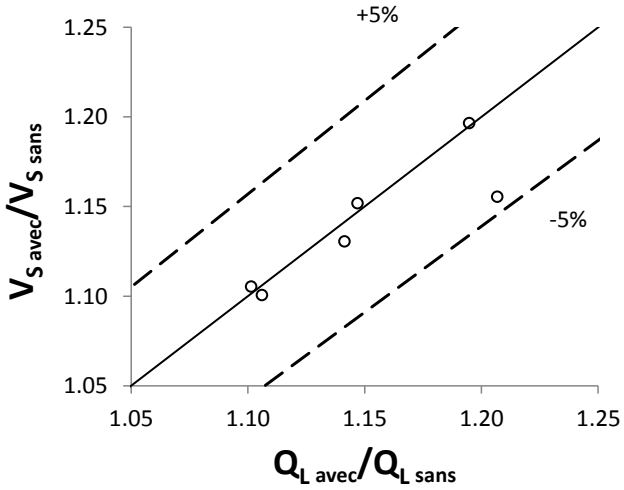

Figure IV.16 – Augmentation du volume de slugs en fonction de la fraction de liquide rajoutée par injection latérale (T=40°C, P=20 barg, $50<Q_G<200$ NmL/h, $1<Q_L<1.7$ mL/h)

Les résultats présentés dans le Tableau IV.3 et la Figure IV.16 montrent que le film liquide conserve une épaisseur négligeable après l'injection latérale. Donc, le rapport entre le volume de bulle mesuré après injection latérale et le volume de slug à la génération est toujours égale au rapport de vitesses superficielles des deux phases (Equation (IV-4)). Ainsi, sur les essais avec injection latérale, il est possible de corriger le volume de slug en soustrayant le volume de liquide rajouté lors de l'injection latérale, pour retrouver le même modèle d'estimation du volume de bulle et du volume de slug présenté dans les équations (IV-8) et (IV-10). Sur la Figure IV.17, le volume de bulle et le volume de slug ont été tracés en rajoutant les points des essais avec injection latérale. Les points avec injection latérale suivent la même variation linéaire en fonction du rapport des vitesses superficielles dans la limite de ±5%. De plus, la variation du volume de bulle par rapport au volume de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles a été tracé à nouveau en rajoutant les données des tests avec injection latérale. La Figure IV.18 montre que le même coefficient β = 1.04 a été retrouvé.

Ces résultats montrent que l'ajout de liquide avec des vitesses relativement faibles ne perturbe pas la génération de train de bulles dans un écoulement Taylor, et les équations d'estimation de volume de bulle et de volume de slug restent valables dans le cas d'injection latérale. Ainsi, pour les parties suivantes, les données des tests avec injection latérale seront intégrées dans l'analyse des résultats.

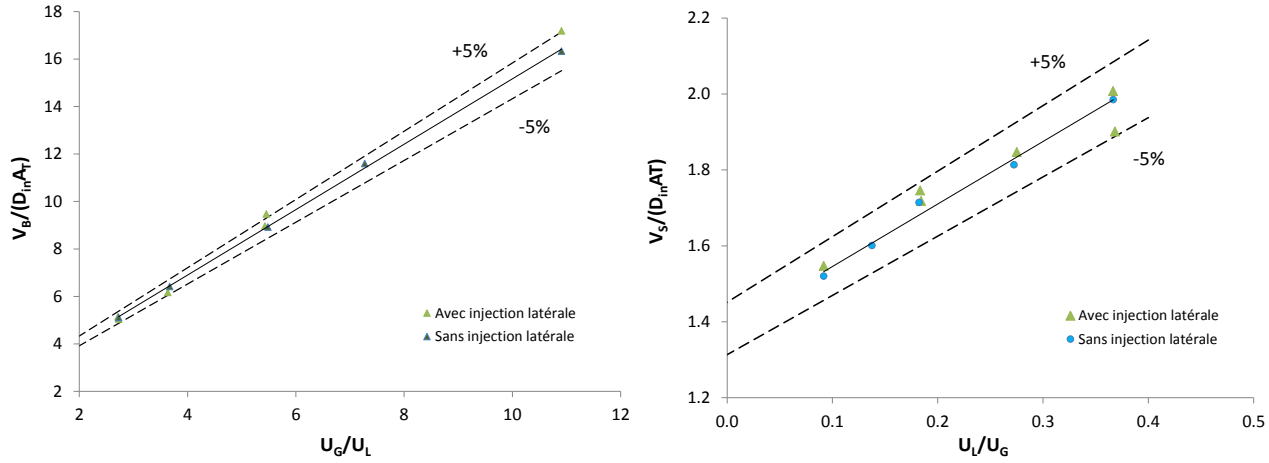

Figure IV.17 – Variation du volume de bulle et de slug (avec et sans injection latérale) en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s, 0.13<U_{L_2}<0.25 mm/s)

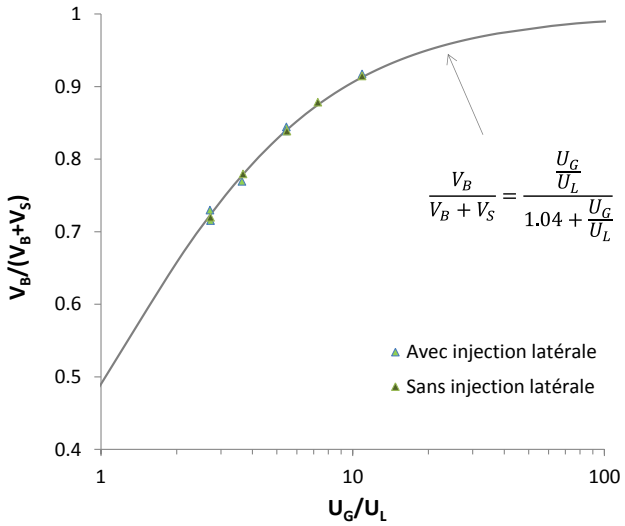

Figure IV.18 – Variation du volume de bulle (tests avec et sans injection latérale) par rapport au volume de l'unité cellulaire en fonction du rapport de vitesses superficielles (T=40°C, P=20 barg, 3.4<U_G<13.7 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s, 0.13<U_{L_2}<0.25 mm/s)

4.7 Effet de la pression et de la température

Des pressions de 10, 20, et 27 barg ont été testées afin d'étudier l'impact de la pression sur la génération de l'écoulement. La même chose a été faite pour la température avec des tests à 30 et 50°C à comparer aux tests réalisés à 40°C. Les plages de débits de gaz et de débits liquides restent les mêmes tout en intégrant les données obtenues avec des injections latérales de liquide.

Pour comprendre l'effet de la pression sur l'écoulement de Taylor et la formation de bulles, deux paramètres ont été étudiés : le volume de la bulle calculé à partir de la mesure de la longueur de bulle, et la fréquence de génération de bulle. Ce second paramètre a son intérêt car la pression peut avoir un effet sur la forme et la section de la bulle, surtout dans un canal à

section rectangulaire où le film liquide est moins négligeable que dans le cas d'un canal à section circulaire. Dans ce cas, la fréquence de bulle est plus pertinente car de cette fréquence découle directement un volume de bulle (le débit de gaz étant fixé). Cette représentation a été préférée par Yao et al. [51] et Arias et al. [72].

La Figure IV.19 montre la variation de la fréquence de génération des bulles pour trois pressions différentes et deux débits de liquide. À un débit de liquide fixe, la fréquence de génération des bulles augmente avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz. En comparant les fréquences de génération de bulles à des rapports de vitesse superficielle égaux, la Figure IV.19 montre une légère augmentation de la fréquence avec l'augmentation de la pression du système, ce qui correspond à une diminution du volume de la bulle avec la pression, comme le montre la Figure IV.20. L'augmentation de la pression de fonctionnement entraîne une légère diminution de la tension superficielle, ce qui entraîne à son tour une diminution de la stabilité interfaciale, facilitant ainsi le détachement de la bulle. Ainsi, on peut s'attendre à ce que des bulles plus courtes soient générées puisque le temps de compression des bulles est plus court. Yao et al [51] ont cependant trouvé une tendance opposée et ont montré que la période de formation des bulles pour une dispersion N_2-eau était relativement plus longue à des pressions plus élevées. Les auteurs ont expliqué cette observation par le fait que la quantité de flux de fuite augmente avec la pression, comme ils l'ont montré expérimentalement. À noter que Yao et al [51] ont utilisé un canal de section rectangulaire où les fuites peuvent facilement se produire dans les coins. Cependant, pour un canal de section circulaire comme celui utilisé dans cette étude, une quantité plus faible de flux de fuite est attendue, rendant ainsi l'effet de tension de surface dominant.

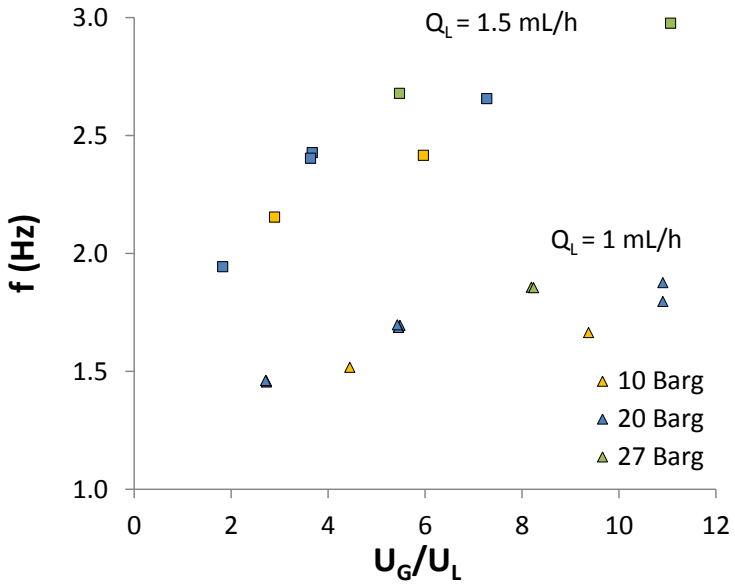

Figure IV.19 – Effet de la pression sur la fréquence de génération de bulles (T=40°C, 3.4<U_G<20.9 mm/s, □ : Q_L=1.5 mL/h, U_L=1.9 mm/s, Δ: Q_L=1 mL/h, U_L=1.3 mm/s)

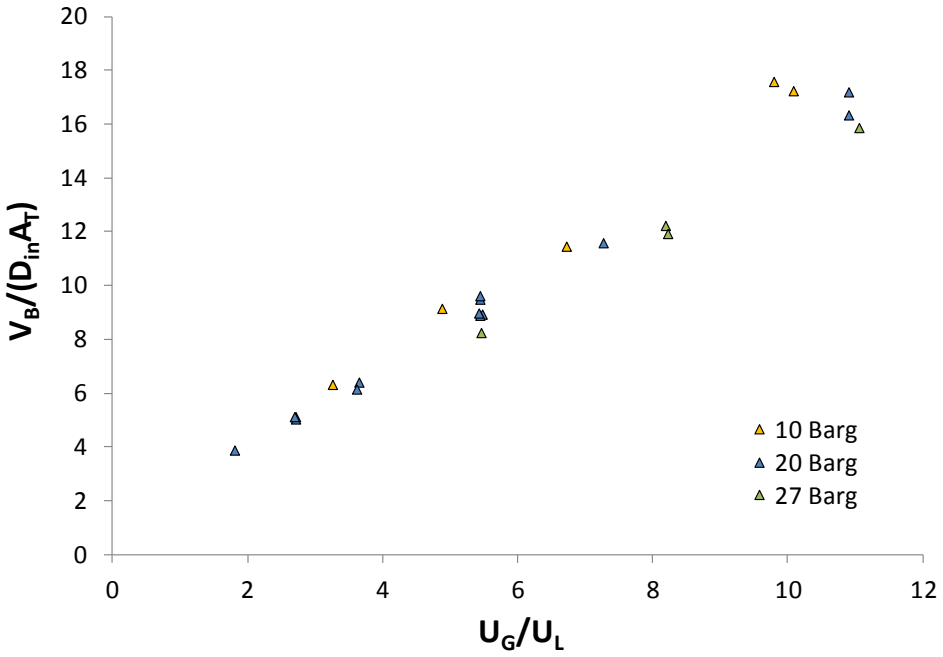

Figure IV.20 – Variation du volume de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles pour 3 pressions différentes (T=40°C, 4<U_G<20.9 mm/s, 1.3<U_L<1.9 mm/s)

La variation du volume de bulle en fonction du rapport de vitesse superficielle pour trois températures différentes a également été étudiée. La Figure IV.21 ne montre aucun effet significatif de la température sur le volume de la bulle dans la gamme de cette étude malgré le fait que la tension superficielle diminue avec une augmentation de la température (cf. Tableau IV.1). L'augmentation de la température entraîne également une diminution de la viscosité de la phase continue, et donc une diminution de la contrainte de cisaillement exercée sur la bulle en cours de génération, ce qui peut compenser l'effet de la diminution de la tension superficielle.

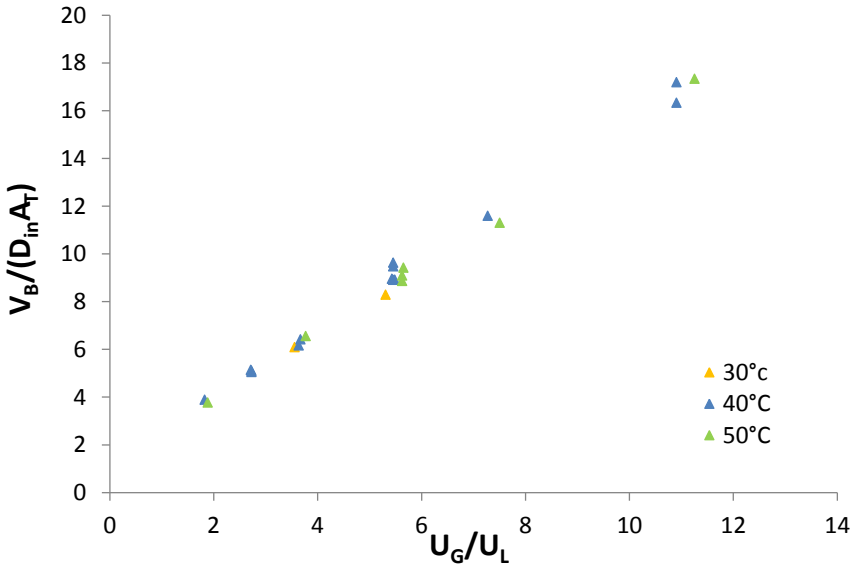

Figure IV.21 – Variation du volume de bulle en fonction du rapport de vitesses superficielles pour 3 températures différentes (P=20 barg, 3.4<U_G<14.2 mm/s, 0.6<U_L<1.9 mm/s)

5 Conclusion

Une série de tests d'écoulement N_2-cyclohexane a été réalisée sous différents conditions opératoires. Plusieurs aspects importants en vue de la réalisation de tests de catalyse homogène ont pu être validés durant cette étude :

- La possibilité de générer un écoulement de Taylor stable dans les gammes de vitesses superficielles, pression, et température
- La stabilité de la vitesse d'écoulement avec le montage de l'étude hydrodynamique. Il s'agit d'un point clé lors de tests de catalyse dans la mesure où une vitesse stable indique un temps de séjour stable dans le réacteur
- L'injection latérale se passe comme attendu dans les gammes de vitesses superficielles considérées : il n'y a pas de scission de bulle de gaz, et le liquide injecté latéralement se répartit équitablement dans les slugs liquide. Il s'agit également d'un point clé pour la conduite des tests de catalyse homogène, car si le liquide n'est pas réparti équitablement, il y aura des variations de concentration de catalyseur d'un slug à l'autre, menant in fine à des variations de conversion et de sélectivité.

Les bulles sont de forme cylindrique avec des extrémités hémisphériques, en accord avec les faibles nombres capillaires. L'estimation de l'épaisseur du film liquide à partir de ces nombres capillaires et de la corrélation Bretherton donne une épaisseur maximum de 2.8µm, ce qui peut être considéré comme négligeable. Le tracé de la vitesse de bulle expérimentale en fonction de la vitesse superficielle des deux phases tend à confirmer cette particularité, bien

que les incertitudes de mesure ne permettent pas d'obtenir une estimation plus fine de l'épaisseur de film.

Deux approches du modèle de Garstecki ont été évaluées dans ce chapitre. La première est celle systématiquement rencontrée dans la littérature et considère les longueurs de bulle (et de slug, le cas échéant), tandis que la seconde propose de considérer les volumes de bulles et de slugs. Cette seconde approche n'est pas applicable dans tous les cas, car il n'est pas toujours possible de mesurer un volume de bulle à partir d'une image 2D. Dans le cas d'un capillaire à section circulaire et pour des écoulements à faible nombre capillaires, le volume de bulle se déduit de la longueur de bulle en considérant un corps de bulle cylindrique, des sommets hémisphériques, et l'absence de film liquide.

Les deux approches mènent à un coefficient α_2 identique pour les bulles. En revanche, le coefficient α_1 est plus faible mais toujours supérieur à l'unité, indiquant la présence d'un débit de fuite au moment de la phase de génération. L'approche en volume est néanmoins plus pertinente car elle permet une prise en compte beaucoup plus juste des volumes liquides et gaz au niveau des extrémités de bulle. Le coefficient α_1 obtenu pour les slugs est différent de celui obtenu pour les bulles. Cette déviation est attribuée à la présence du film liquide, qui, bien que considéré négligeable, a une influence.

Cette contribution du film liquide est également observée avec le modèle de la fraction de volume de bulle. Un coefficient $\beta = 1.04$ est obtenu et cette valeur supérieure à 1 indique la présence d'un film liquide et un temps de séjour de la phase liquide plus long que le temps de séjour de la phase gaz. Il est à noter qu'avec l'approche en longueur de bulle, le coefficient trouvé est inférieur à 1, mais tient compte à la fois du film liquide et des contributions des extrémités de bulle. L'approche en volume permet de percevoir cette contribution du film liquide, ce que ne permet pas l'approche en longueur.

La pression influe très légèrement sur les mécanismes de génération de bulle, et l'effet observé est opposé à ce qui a été observé dans des canaux à section rectangulaire. En capillaire à section circulaire, l'augmentation de pression réduit la stabilité de l'interface gaz-liquide lors de la phase de génération, et mène à la génération de bulles plus petites (pour un même ratio de vitesses superficielles). Les variations observées sont cependant très limitées. Les variations de température dans la fenêtre opératoire des réactions d'oligomérisation (entre 30 et 50°C) n'ont pas une influence perceptible sur les tailles de bulle et de slug générés.

Chapitre V Etude de transfert de matière

1 Objectif de l'étude

Avant de commencer une étude cinétique, il est important de vérifier que la réaction ne sera pas limitée par le transfert de matière. La réaction d'oligomérisation a lieu dans la phase liquide qui contient le système catalytique. L'éthylène, en phase gaz, doit être dissout dans la phase liquide pour réagir et donner des oléfines plus lourdes. La vitesse de transfert de l'éthylène en phase gaz vers la phase liquide doit être alors suffisamment importante pour ne pas limiter la cinétique de la réaction.

Ainsi, des tests d'écoulement éthylène-cyclohexane ont été réalisés afin d'étudier le transfert de l'éthylène dans le cyclohexane en utilisant le nouvel outil de test et en se positionnant dans la même gamme de conditions opératoires de la réaction d'oligomérisation. Le coefficient de transfert de matière a été calculé pour chaque condition testée, en se basant sur la mesure de diminution de la taille de bulle. Ces mesures ont été réalisées en utilisant la même technique de caméra rapide utilisée pour l'étude hydrodynamique.

2 Montage expérimental

Le montage utilisé pour l'étude de transfert de matière est une adaptation du montage de l'étude hydrodynamique.

La seconde injection liquide est supprimée, car une seule injection de liquide est nécessaire pour l'étude de transfert.

Le système de contrôle du débit de gaz a été adapté pour permettre l'injection de l'éthylène. La particularité de l'éthylène est qu'il est proche de l'état supercritique, au niveau du régulateur de débit (T_c=9.2°C, P_c=50.6 bar). Dans ce domaine, de faibles oscillations de la pression ou de la température induisent des variations importantes de la capacité calorifique. Or, une capacité calorifique constante est nécessaire pour qu'un contrôleur de débit massique thermique fonctionne correctement et délivre un débit juste et stable. Deux solutions ont été utilisées, suivant la gamme de débit :

- Entre 137 et 370 NmL/h, c'est un contrôleur de débit à effet Coriolis qui est utilisé (mini CORI-FLOW de Bronkhorst). Sa pleine échelle est de 5 g/h, mais il est utilisé ici au maximum à 0.5 g/h soit 10% de la pleine échelle. Un étalonnage préalable a permis de valider son fonctionnement entre 0.2 et 0.5 g/h, mais pas en dessous.

- Pour des débits inférieurs à 137 NmL/h, un débitmètre massique thermique est employé (Brooks 5850E, gamme 0-123 NmL/h sous éthylène). Il n'existe malheureusement pas de débitmètre à effet Coriolis pour une gamme si basse. Le débitmètre est placé dans une enceinte refroidie à 5°C afin de s'éloigner du domaine supercritique de l'éthylène et permettre l'injection d'un débit stable. Un étalonnage du débitmètre dans ces conditions a également été effectué.

3 Conditions opératoires

Les essais de transfert de matière ont été réalisés dans la gamme de conditions de la réaction d'oligomérisation d'éthylène. Les pressions testées dans cette étude sont les mêmes utilisées pour l'étude hydrodynamique (10, 20 et 27 barg) et la température opératoire était principalement 40°C sauf pour certains tests où la température du système était réglée à 30°C.

Pour les débits d'injection, les débits de cyclohexane testés étaient dans la plage (0.5 – 4 mL/h) ce qui correspond à des vitesses superficielles liquide entre 0.6 et 5 mm/s. Pour la phase gaz, les débits testés sont compris entre 50 et 370 NmL/h, soit des vitesses superficielles gaz entre 2.9 et 26.6 mm/s.

4 Détermination du coefficient de transfert de matière

Pour chaque condition opératoire, la longueur de bulle a été mesurée à 3 positions différentes dans le capillaire ($z/D = 53$, $z/D = 1250$ et $z/D = 2500$) où z est la position axiale dans le canal avec $z = 0$ au centre de la jonction en T (Figure V.1). Entre la position $z/D = 0$ et $z/D = 53$, le train de bulles n'est pas visible car dans la jonction en T. L'évolution de la taille de bulle a été suivie sur une distance d'environ 2.6 cm (la largeur de la fenêtre d'acquisition) pour chacune des 3 différentes positions. Cette évolution de longueur de bulle a également été suivie entre $z/D = 53$, $z/D = 1250$ et $z/D = 2500$.

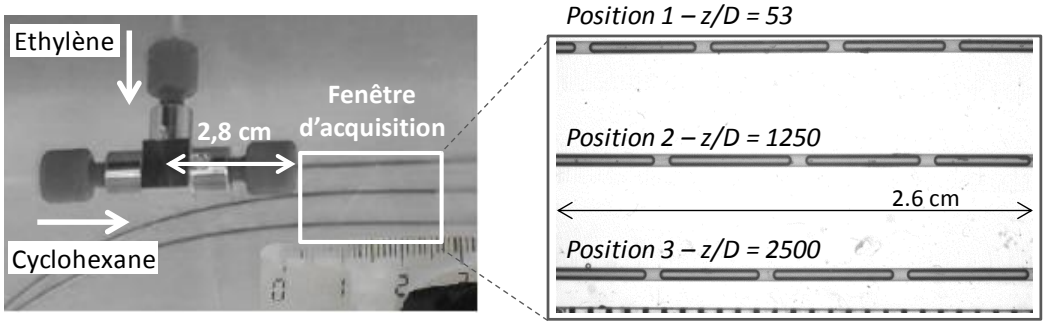

Figure V.1 – La jonction en T de génération et la fenêtre d'acquisition

Afin de quantifier le transfert de matière, la majorité des études utilisent l'expression (V-3) pour calculer le coefficient de transfert de matière [54,60,62]. Cette expression peut être obtenue en considérant un bilan matière pour l'éthylène dans un slug liquide parfaitement mélangé :

$$U_L(z)A_{ch}C_L(z) + k_L a A_{ch} dz \left(C_L^{eq} - C_L(z)\right) = U_L(z+dz)A_{ch}C_L(z+dz) \quad \text{(V-1)}$$

$$\frac{d(U_L C_L(z))}{dz} = k_L a \left(C_L^{eq} - C_L(z)\right) \quad \text{(V-2)}$$

avec U_L est la vitesse superficielle de la phase liquide, A_{ch} la section du capillaire, z la position dans le capillaire, C_L la concentration de l'éthylène dans la phase liquide, C_L^{eq} la concentration de l'éthylène dans la phase liquide à l'équilibre thermodynamique et $k_L a$ le coefficient volumique de transfert de matière.

En considérant un coefficient de transfert de matière $k_L a$ constant et une vitesse superficielle liquide constante, l'intégration entre la position z_i et la position z donne :

$$-\ln\left(\frac{C_L^{eq} - C_L(z)}{C_L^{eq} - C_L^i}\right) = \frac{k_L a}{U_L}(z - z_i) \quad \text{(V-3)}$$

avec C_L^i la concentration de l'éthylène dans la phase liquide à la position z_i.

Dans cette étude, la concentration dans le slug liquide est déduite à partir de la diminution du volume de bulle. un modèle de « cellule unitaire » composé d'une bulle de gaz et d'un slug liquide est considéré (Figure V.2). Ce modèle prend en considération plusieurs hypothèses :

- Il n'y a pas d'échange entre deux cellules unitaires consécutives
- La perte de charge, et donc l'expansion de la bulle de gaz sous son effet, est négligeable
- La phase gazeuse est uniquement composée d'éthylène,
- La phase liquide est bien mélangée, et le volume de slug ne varie pas.

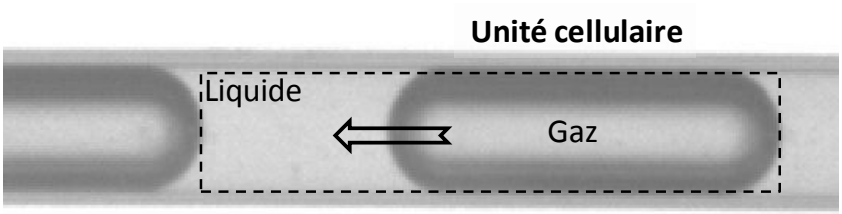

Figure V.2 – Unité cellulaire composée d'une bulle de gaz et d'un slug liquide

En tenant compte des hypothèses susmentionnées, la concentration de l'éthylène dans la phase liquide à une position z est liée à la variation du volume de bulle par l'équation suivante :

$$C_L(z) = \frac{1}{v_g}\left(V_B^0 - V_B(z)\right)\frac{1}{V_S} \quad \text{(V-4)}$$

Avec v_g le volume molaire de la phase gaz et V_S le volume du slug liquide.

L'équation (V-3) sera alors écrite en substituant les volumes de bulles aux équations comme suit :

$$-\ln\left(\frac{V_B(z) - V_B^{eq}}{V_B^i - V_B^{eq}}\right) = \frac{k_L a}{U_L}\,(z - z_i) \quad \text{(V-5)}$$

Avec $V_B(z)$ le volume de bulle à la position z, et V_B^i et V_B^{eq} les volumes de bulle à la position z_i et à l'équilibre thermodynamique respectivement.

5 Résultats

Les observations préalables aux positions $z/D = 53$, $z/D = 1250$ et $z/D = 2500$ ont montré que, pour la majorité des tests, le volume de bulle devient constant avant la position $z/D = 53$ ou bien quelques millimètres après cette position. Pour certains tests la diminution de volume de bulle continue jusqu'à $z/D = 100$ et tend ensuite vers une valeur constante. Pour les deux autres positions ($z/D = 1250$ et $z/D = 2500$) aucune variation de volume de bulle n'a été détectée. Le transfert prend lieu alors entre le point de contact des deux fluides dans le Té de génération et la sortie de la première ligne visible sur la fenêtre d'acquisition (Figure V.1). Pour plusieurs conditions opératoires, une disparition totale de la phase gaz est observée. Trois résultats peuvent être tirés de ces essais :

- La construction du diagramme de phase du système éthylène/cyclohexane, en notant si le système est monophasique ou diphasique à l'équilibre thermodynamique.
- L'estimation du $K_L a$ pour les conditions dans lesquelles une diminution du volume de bulle est observée à la position $z/D = 53$
- Pour les conditions où le système est à l'équilibre dès la sortie du Té, l'estimation d'un $K_L a$ minimum

De la même manière que pour l'étude hydrodynamique (Chapitre IV3.2.2), un bilan matière a été réalisé sur chaque condition, toujours en considérant que la bulle est un cylindre du diamètre du capillaire avec des extrémités hémisphériques afin d'estimer les débits gaz et liquide. La particularité ici est que les compositions des phases gaz et liquide ne sont pas mesurées expérimentalement. Pour connaitre ces compositions dans les conditions de pression et de température de chaque essai, le modèle thermodynamique prédictif Peng Robinson « PPR78 » est utilisé (via ProII). Ce modèle thermodynamique a été choisi car il prédit

correctement la répartition des composés sur les deux phases pour des mélanges d'hydrocarbures, y compris dans des conditions supercritiques [73].

5.1 Equilibre thermodynamique

Le mélange cyclohexane-éthylène est un mélange qui peut être présent soit sous forme monophasique gaz ou liquide, soit sous forme biphasique gaz-liquide en équilibre thermodynamique, appelé équilibre liquide-vapeur (ELV). Les limites des régions du liquide monophasique, de l'équilibre liquide-vapeur et du gaz monophasique dépendent de la pression, de la température et de la composition du mélange. Dans cette étude, les données ELV pour le mélange cyclohexane-éthylène ont été obtenues en utilisant le modèle prédictif PPR78.

Sur la Figure V.3 sont reportées les observations d'équilibre liquide vapeur constatées expérimentalement dans le microréacteur à $z/D = 2500$. La courbe de bulle et la courbe de rosée prédites par le modèle PPR78 sont également tracées pour comparaison. Le diagramme de phase est bien retrouvé dans le microréacteur, à quelques exceptions près à proximité de la courbe de bulle.

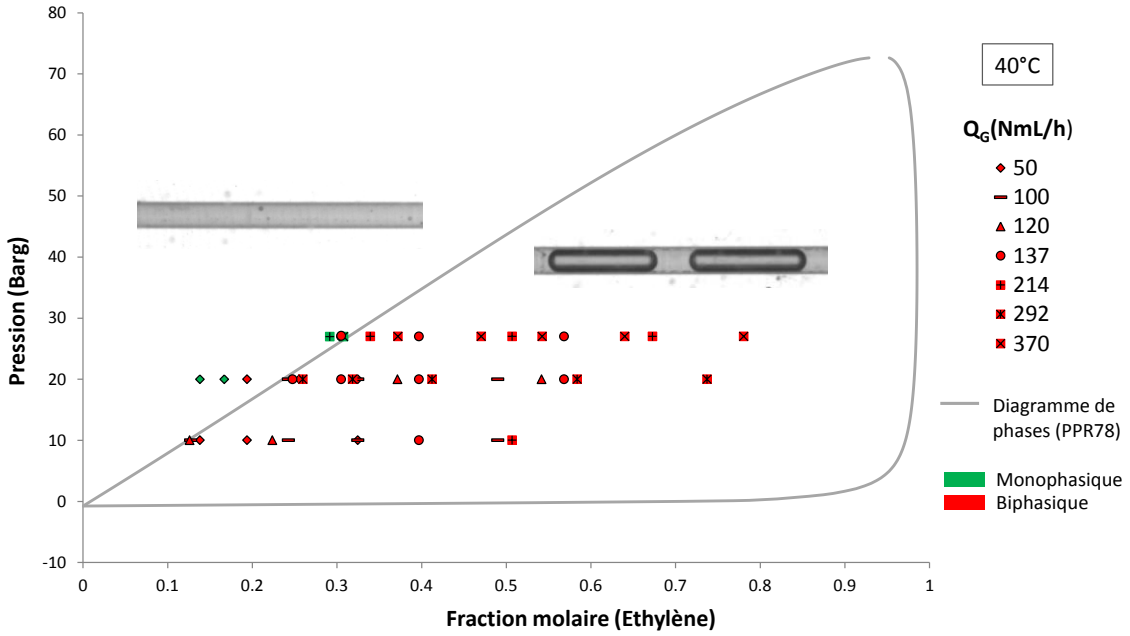

Figure V.3 – La distribution des points expérimentaux sur le diagramme de phases pour le mélange cyclohexane-éthylène

À 10 barg, un équilibre liquide vapeur est observé pour toutes les compositions considérées, en accord avec le modèle thermodynamique. À 20 barg, seuls deux écoulements monophasiques sont observés, là encore en accord avec le modèle thermodynamique. Les autres points expérimentaux sont observés diphasiques comme attendu, à l'exception d'un point à 50 NmL/h d'éthylène observé diphasique (Figure V.4) alors que le modèle le prédit monophasique. Il est apparu à posteriori que pour 50 NmL/h, le contrôleur de débit massique

thermique employé présente une déviation importante estimée à +30% en débit, malgré la calibration préalable. Ces points à 50 NmL/h d'éthylène ne doivent donc pas être considérés. Enfin, à 27 barg, toutes les observations sont en accord avec les modèles thermodynamiques à proximité de la courbe de bulle, à l'exception d'un point légèrement décalé mais dans l'incertitude de mesure de débit.

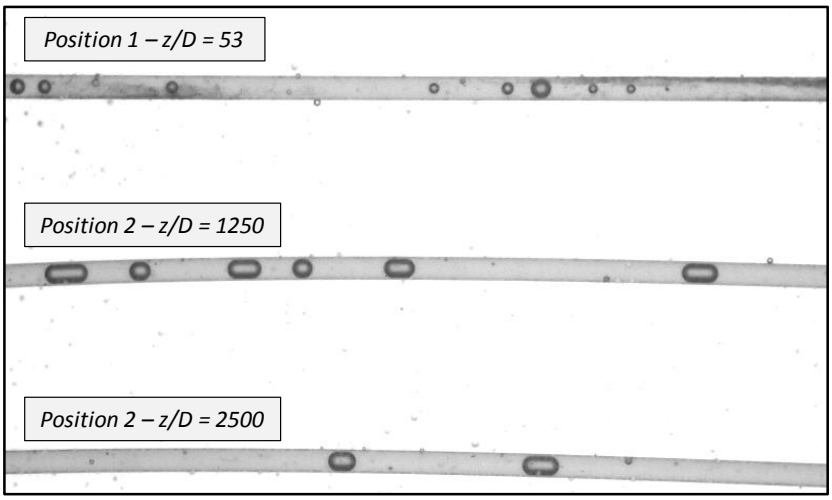

Figure V.4 – Ecoulement éthylène-cyclohexane (P=20 barg, T=40°C, Q_G=50 NmL/h, Q_L=1 mL/h)

Pour les points à 10 barg, le décalage n'apparait pas sur le diagramme de phase car, d'après le modèle thermodynamique, tous les points testés à 10 barg se trouvent dans la zone biphasique. Comme l'écart par rapport à la consigne du débit gaz est toujours supérieur à celui du débit liquide, aucun des tests n'a montré un écoulement monophasique.

5.2 Coefficient de transfert de matière volumique

Pour les conditions opératoires où une diminution de la taille de bulle est observée dans la fenêtre opératoire, l'équation (V-5) est appliquée afin de déterminer le coefficient de transfert de matière volumique. Le volume de bulle V_B^{eq} est le volume de bulle à l'équilibre constaté dans la fenêtre d'observation. Le volume de bulle initial V_B^0 (juste après la génération) ne peut être mesuré directement en raison de la présence du Té en inox. Il est déduit de la fréquence de bulle f_B (fréquence de génération de l'unité cellulaire), en considérant que tout le gaz introduit durant la période de génération mène à la formation de la bulle initiale.

La Figure V.5 montre la variation de $-\ln\left(\frac{V_B(z)-V_B^{eq}}{V_B^0-V_B^{eq}}\right)$ en fonction de $\frac{z-z_0}{U_L}$ pour trois conditions opératoires différentes à 27 barg et 40°C. Les points à proximité de l'équilibre ne sont pas représentés en raison de la grande incertitude expérimentale. Pour toutes les conditions représentées sur la Figure V.5, le modèle présente un biais par rapport à l'origine qui fait baisser le coefficient R^2 à des valeurs de l'ordre de 0.80. Compte tenu de la pression élevée des tests, et de l'affinité des deux molécules, une grande quantité d'éthylène transfère dans la phase liquide, ce qui mène à des changements importants dans l'écoulement et ses

propriétés. Certaines des hypothèses sur lesquelles le modèle a été basé sont avérées peu réalistes.

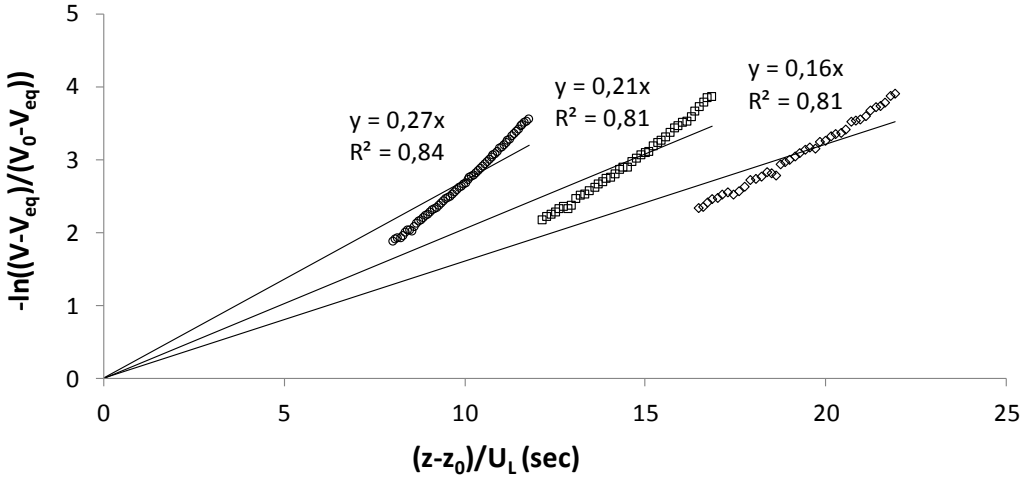

Figure V.5 – Calcul du coefficient de transfert de matière volumique global (P=27 barg, T=40°C, débits consignes Q_G = 370 NmL/h – ○ : Q_L = 3 mL/h, □ : Q_L = 2 mL/h, ◊ : Q_L = 1.5 mL/h)

Pour commencer, l'hypothèse d'une vitesse superficielle liquide constante n'est pas tout à fait juste dans le cas de l'éthylène et du cyclohexane. En effet, le modèle thermodynamique montre que le débit de liquide augmente de 15 à 50% de sa valeur initiale. Cette augmentation de débit liquide peut être remarquée sur la variation de volume de slug constatée sur certains tests, comme présenté dans la Figure V.6 qui montre une augmentation de l'ordre de 10% du volume d'un slug entre la position z/D = 56 et z/D = 97.

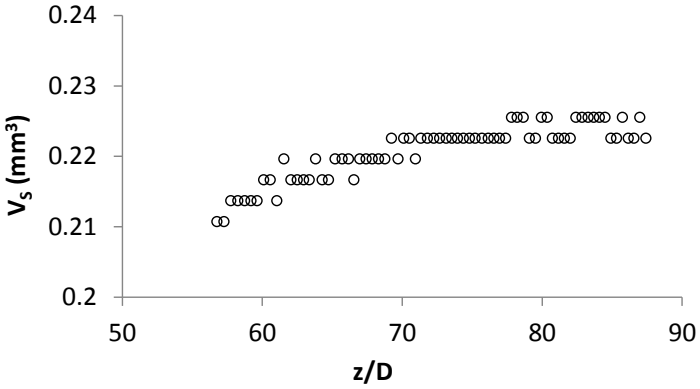

Figure V.6 – Variation du volume d'un slug en fonction de sa position dans le canal (P=27 barg, T=40°C, débits consignes : Q_G = 370 NmL/h, Q_L = 3 mL/h)

D'autre part, l'hypothèse d'un $k_L a$ constant tout au long du réacteur peut être remise en question. Etant donné que la bulle de gaz subit une forte contraction, l'aire spécifique a évolue au cours du transfert et diminue. Parallèlement, la vitesse de bulle diminue, ce qui réduit les courants de recirculation, menant globalement à une diminution du k_L. Le changement de composition de la phase liquide peut aussi impacter directement le k_L en

agissant sur le coefficient de diffusion de l'éthylène. La combinaison de ces effets n'est pas simple à anticiper, et peut mener à une diminution du $k_L a$. En effet, Deleau et al. [63] ont déterminer le coefficient de transfert de matière volumique du CO_2 dans l'eau dans un microcapillaire et ont montré que ce coefficient diminue tout au long du capillaire avec une contribution importante de la zone de génération au transfert.

L'équation (V-5) est également appliquée pour l'estimation du $k_L a$ dans la zone d'observation. V_B^i est alors le volume de la première bulle détectée dans la fenêtre d'acquisition, et z_i est la position de cette bulle. La Figure V.7, représente la variation de la quantité $-\ln\left(\frac{V_B(z)-V_B^{eq}}{V_B^i-V_B^{eq}}\right)$ en fonction de $\frac{z-z_i}{U_L}$ pour les points à 27 barg et 40°C (les mêmes conditions que pour la Figure V.5). Dans cet intervalle restreint, une tendance linéaire est observée, signe que les hypothèses du modèle sont davantage valables sur une plage réduite de transfert de matière, et à fortiori à proximité de l'équilibre thermodynamique, où les volumes de bulle, de slug, et la vitesse de bulle, varient moins qu'en entrée de réacteur.

Les valeurs des coefficients de transfert de matière $K_L a$ (sur toute la zone de transfert) et locaux (dans la zone d'observation) estimés via les données expérimentales et l'équation (V-5) sont reportées dans le Tableau V.1. L'écart entre ces deux estimations est entre 60 et 70%. En effet, un résultat similaire a été trouvé par Deleau et al. [63] qui ont mentionné dans leur étude une erreur de l'ordre de 35% dans le coefficient de transfert entre le modèle qui considère le $K_L a$ fixe et celui qui le considère variable.

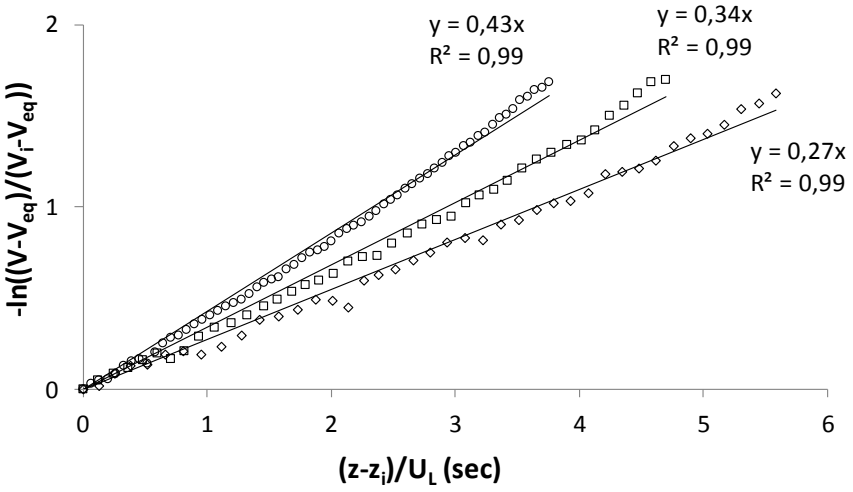

Figure V.7 – Calcul du coefficient de transfert de matière volumique dans la zone visible (P=27 barg, T=40°C, débits consignes Q_G = 370 NmL/h – ○ : Q_L = 3 mL/h, □ : Q_L = 2 mL/h, ◊ : Q_L = 1.5 mL/h)

Tableau V.1 – Comparaison entre les coefficients de transfert de matière volumiques globaux et locaux

Test	Pression	Température	Débit* consigne C_2H_4	Débit consigne cyclohexane	K_La global	K_La local	Ecart
	barg	°C	mL/h	mL/h	s^{-1}	s^{-1}	%
21	20	40	14.17	2.0	0.23	0.39	70
22	20	40	14.17	3.0	0.33	0.55	67
29	27	40	12.80	1.5	0.16	0.27	69
30	27	40	12.80	2.0	0.21	0.34	62
31	27	40	12.80	3.0	0.27	0.43	59

***** *Débit consigne d'éthylène dans les conditions de pression et de température du réacteur*

Les différences entre coefficient de transfert volumique dans les deux zones n'empêchent pas de noter des tendances en fonction des conditions opératoires, d'autant plus que ces tendances sont les même dans les deux cas.

La Figure V.8-a montre une augmentation de K_La (local) en fonction de la vitesse superficielle des deux phases. En effet, dans un écoulement de Taylor, l'augmentation du coefficient de transfert de matière peut être due à une augmentation de k_L due à une recirculation accrue dans les bouchons de liquide ou à une augmentation de la surface spécifique a. Une augmentation de la recirculation de liquide peut découler soit de l'augmentation de la vitesse d'écoulement, soit de la diminution de la longueur de slugs. Selon l'équation (IV-10), le volume de slug est proportionnel au rapport des débits des deux phases $Q_L/\ Q_G$. La Figure V.8-b montre que pour un débit de gaz fixe, K_La (local) augmente avec une augmentation du rapport $Q_L/\ Q_G$, malgré le fait que l'augmentation de ce rapport entraîne l'augmentation du volume de slug et la diminution du volume de bulle et par conséquent la diminution de la surface spécifique a. Ce résultat indique alors que l'effet de l'augmentation de la vitesse de l'écoulement est dominant dans cette étude.

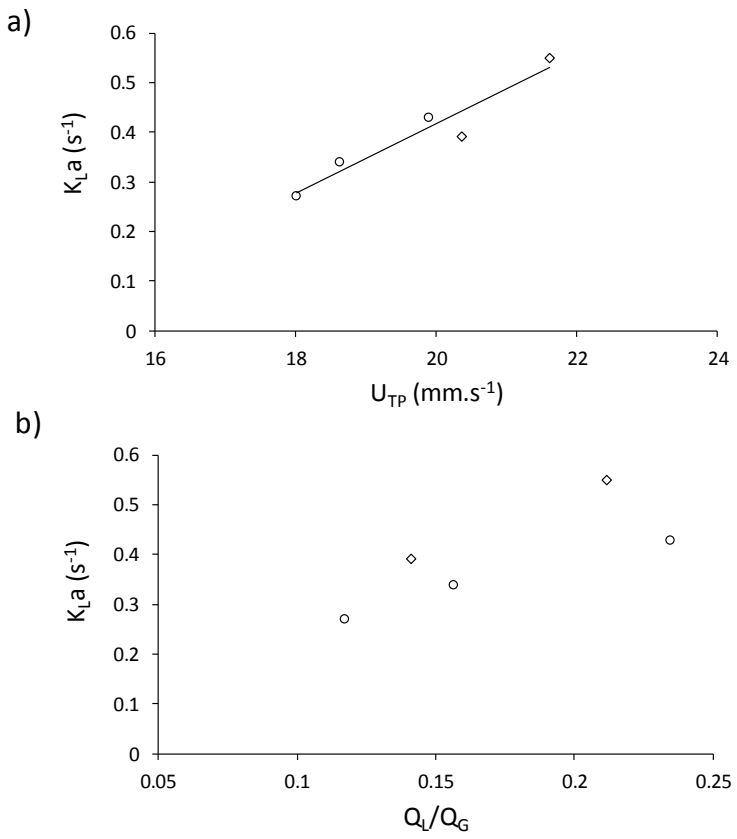

Figure V.8 – Variation du coefficient de transfert de matière volumique (local) en fonction de a) le rapport des débits volumiques des deux phases, b) la vitesse superficielle des deux phases (○ : Q_G=12.80 mL/h; ◊ : Q_G=14.17 mL/h)

Les résultats expérimentaux ont été comparés avec des modèles et des corrélations de la littérature. La Figure V.9 montre la comparaison des $K_L a$ (locaux) avec deux de ces corrélations, celle de Vandu et al. [53] et celle de Yue et al. [74]. Ces deux corrélations ont été choisies car elles prennent en compte la diffusivité du gaz dans le liquide et car elles sont basées sur des données expérimentales obtenues dans des conditions proches des conditions opératoires de cette étude. La corrélation de Vandu et al. [53] est basée sur le modèle de van Baten et Krishna [66] qui prend en compte la contribution des parties hémisphériques de la bulles, mais aussi bien la partie cylindrique en contact avec la bulle. Vandu et al. [53] ont simplifié ce modèle en considérant que dans certaines conditions la majorité du transfert est fait avec le film liquide. La corrélation de Vandu et al. [53], ainsi que le modèle de van Baten et Krishna [66] surestiment les $K_L a$ dans les conditions de cette étude. Il est possible que compte tenu du transfert rapide dans cette étude (en raison de la pression élevée), le film liquide autour de la bulle soit rapidement saturé. Yue et al. [74] ont réalisé leurs essais dans un canal rectangulaire mais avec un diamètre hydraulique (0.4 mm) plus proche de celui utilisé dans cette étude. Les auteurs considèrent que pour de faibles longueurs de slug comme dans leur étude ($L_S < 3\ d_h$), le mélange entre le film liquide et le slug liquide est faible, alors le liquide du film n'est pas complétement renouvelé ce qui réduit sa contribution au transfert.

La Figure V.9 montre que la corrélation de Yue et al. [74] prédit mieux les résultats expérimentaux de cette étude.

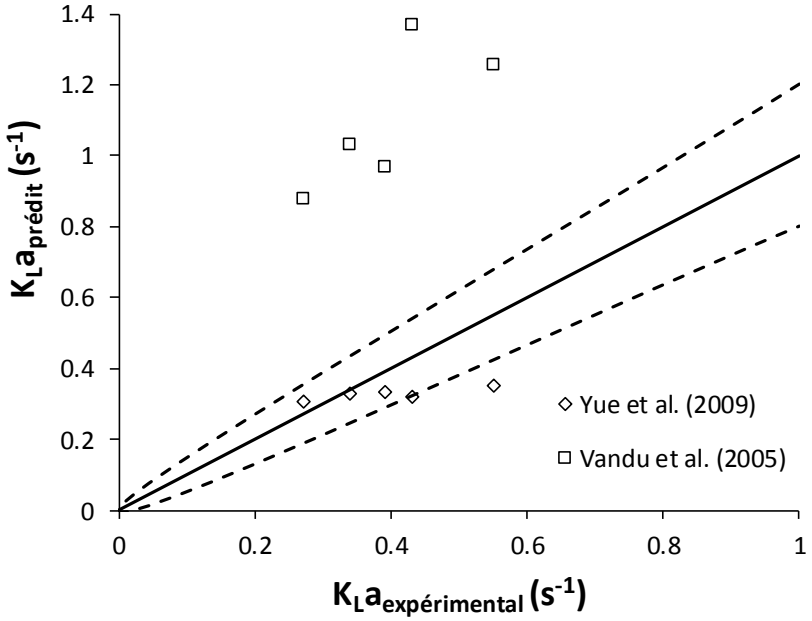

Figure V.9 – Comparaison des K_La locaux avec les corrélations de Vandu et al. [53] et Yue et al. [74]

5.3 Estimation d'un K_La minimum

Pour les conditions qui ne présentent pas une diminution de la taille de bulle à la sortie de la jonction en T, ou qui présentent une diminution négligeable, la détermination d'un K_La n'est pas possible. Une estimation d'un K_La minimum est toutefois réalisable, toujours en se référant à l'équation (V-5), en supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint juste à la sortie du Té. Cette supposition mène à une sous-estimation du K_La étant donné que l'équilibre est potentiellement atteint avant la sortie du Té.

Dans cette configuration, z est la sortie du Té, et $(z - z_i)$ est dans ce cas la distance entre le centre et la sortie de la jonction en T, soit 2.8 cm. Le terme $\left(V_B(z) - V_B^{eq}\right)$ est remplacé par l'incertitude de mesure du système d'acquisition ΔV_B, avec ΔV_B = 0.01 mm^3. Le volume initial de bulle V_B^i est toujours déterminé via la fréquence de bulle f_B.

Le Tableau V.2 présente les coefficients de transfert de matière volumiques minimaux comparés à l'estimation obtenue avec la corrélation de Yue et al. [74]. Comme les valeurs calculées représentent une estimation minimale des valeurs réelles, les valeurs estimées par la corrélation de Yue et al. [74] sont toutes supérieures au résultat expérimental mais restent dans le même ordre de grandeur pour la majorité des points.

Même si les coefficients minimaux ne permettent pas de donner une idée précise sur l'effet des conditions opératoires sur le transfert, le tableau montre que les valeurs de ces coefficients sont presque systématiquement supérieures à 0.1 s^{-1}.

Tableau V.2 – Coefficient de transfert de matière minimal K_La_{min}

Test	Pression	Température	Débit consigne C_2H_4	Débit consigne cyclohexane	K_La_{min}	K_La estimé (Yue et al. [74])
	barg	°C	NmL/h	mL/h	s^{-1}	s^{-1}
4	10.0	40	100	1.0	0.12	0.26
5	10.1	40	100	1.5	0.20	0.29
6	10.2	40	120	2.0	0.27	0.33
7	10.2	40	137	1.0	0.13	0.25
8	10.3	40	214	1.0	0.06	0.26
9	20.0	40	50	0.5	0.07	0.16
10	19.8	40	50	0.7	0.10	0.18
11	20.0	40	100	0.5	0.07	0.17
12	19.8	40	100	1.0	0.16	0.23
13	20.0	40	123	0.5	0.06	0.17
14	20.0	40	123	1.0	0.15	0.23
15	20.1	40	137	0.5	0.05	0.17
16	20.0	40	137	1.0	0.15	0.23
16.1	20.0	40	137	1.0	0.15	0.22
19	20.2	40	292	1.0	0.13	0.24
19.1	20.0	40	292	1.0	0.13	0.24
23	26.9	40	137	0.5	0.07	0.16
24	26.9	40	137	1.0	0.16	0.21
25	27.0	40	214	0.5	0.07	0.17
26	26.9	40	214	1.0	0.16	0.23
28	27.2	40	370	1.0	0.15	0.24
33	20.0	30	100	1.0	0.06	0.16
34	20.0	30	100	1.0	0.16	0.21
35	19.8	30	120	0.5	0.16	0.22

6 Comparaison aux réacteurs agités

Les conditions opératoires choisies pour la réalisation des tests d'oligomérisation dans le microréacteur sont les mêmes conditions généralement utilisées pour la réalisation des tests dans les réacteurs agités. Une cinétique de réaction similaire à celle obtenue dans les réacteurs agités est alors attendue en microréacteur. Ainsi, pour que la réaction dans le microréacteur ne soit pas limitée par le transfert, le coefficient de transfert de matière doit être supérieur ou égal à celui dans les réacteurs agités.

Santos-Moreau et al. [75] ont étudié la variation du coefficient de transfert de matière dans un réacteur à cuve agitée par des simulations CFD et ont comparé leurs résultats avec d'autres études numériques et expérimentales pour des réacteurs similaires. Ces études ont montré que les valeurs de K_La varient entre 0,02 à 0,3 s^{-1} en fonction de la vitesse d'agitation. Les valeurs expérimentales de K_La obtenues avec le microréacteur dans cette étude sont du même ordre

de grandeur que les valeurs les plus élevées obtenues dans le réacteur à cuve d'agitation. Il apparait que le gain en terme de transfert de matière dans le microréacteur n'est pas significatif, mais ce résultat est suffisant pour considérer que les tests d'oligomérisation de l'éthylène peuvent être réalisés dans le microréacteur dans la gamme déterminée de conditions opératoires sans risque de limitation du transfert de matière.

7 Conclusion

Les coefficients de transfert de matière volumique de l'éthylène dans le cyclohexane ont été déduits d'observations par caméra rapide via un modèle reposant sur une série d'hypothèses (concept de l'unité cellulaire, slug liquide et bulle de gaz parfaitement mélangés, invariance de la vitesse superficielle liquide et des propriétés des phases gaz et liquide).

Une série de tests d'écoulement éthylène-cyclohexane a été réalisée dans la plage des conditions opératoires de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. La taille de bulle a été suivie sur plusieurs positions dans le réacteur à l'aide d'une caméra rapide. Les tests réalisés ont été divisés en deux groupes :

- **Les conditions qui ont conduit à l'observation d'une diminution de taille de bulle à la sortie du Té de génération**. Dans ces conditions, le modèle a été appliqué sur deux niveaux, un premier niveau qui permet de calculer un coefficient de transfert global $K_L a$ en prenant en compte le transfert de matière qui a eu lieu dans le Té. Ce calcul nécessitait l'estimation du volume initial de la bulle à la génération. Cette estimation a été faite en se basant sur la fréquence de génération de l'unité cellulaire. Ensuite, le modèle a été appliqué à la partie visible du canal seulement. La comparaison des deux coefficients de transfert a montré un écart entre 60 et 70%, ce qui indique que le modèle proposé, n'est pas complétement adapté pour les conditions dans lesquelles il est utilisé.
- **Les conditions pour lesquelles la diminution de la taille de bulle à la sortie du Té était négligeable ou nulle**. Pour ces conditions opératoires, l'équilibre thermodynamique était atteint avant la sortie du Té de génération ou bien juste après la sortie du Té, ce qui n'a pas permis d'avoir accès à l'évolution de la taille de bulle. Pour ces tests, le coefficient de transfert de matière volumique a été calculé en considérant que l'équilibre thermodynamique a été atteint à la sortie du Té de génération, ce qui présente une sous-estimation du coefficient de transfert pour certaines conditions pour lesquelles l'équilibre pourrait être atteint avant cette position. Pour cette raison, ce coefficient de transfert était nommé $K_L a_{min}$.

Les valeurs obtenues ont été comparées à des valeurs estimées avec la corrélation de Yue et al. [74] qui a montré une bonne estimation des $K_L a$ mesurés sur la partie visible. La

corrélation a donné des valeurs supérieures aux $K_L a_{min}$ comme attendu, mais dans le même ordre de grandeur.

Les résultats des tests de transfert des deux parties montrent des valeurs de coefficients de transfert de matière volumique entre 0.1 et 0.6 s^{-1} pour la gamme de conditions étudiées. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les $K_L a$ maximaux obtenus avec les réacteurs agités [75]. Il est clair alors, que dans la gamme de vitesses de cette étude, le système du microréacteur étudié présente des performances de transfert de matière comparables et légèrement supérieures à celles des réacteurs à cuve agitée, ce qui permet de valider la possibilité de réaliser des tests d'oligomérisation d'éthylène dans le microréacteur sans que la réaction soit limitée par le transfert de matière.

Chapitre VI Etude de l'oligomérisation de l'éthylène dans un microréacteur

1 Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de démontrer la faisabilité d'étudier la réaction d'oligomérisation de l'éthylène catalysée par des systèmes catalytiques homogènes en microréacteur.

La preuve de concept sera validée sur les réalisations suivantes :

- Réalisation d'une réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans des conditions opératoires déterminées à l'aide du modèle simplifié du réacteur
- Vérification de la stabilité des différents paramètres (température, pression, écoulement) durant un test
- Réalisation d'analyses en ligne des effluents à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse (GC)
- Etude de l'impact des conditions opératoires (température, ratio activateur/catalyseur, concentration du système catalytique) sur les performances du système catalytique
- Comparaison des performances du système catalytique en microréacteur et en fed-batch.

L'une des principales difficultés est la sensibilité du système catalytique à l'air et l'humidité. Une procédure d'inertage de l'unité a donc été mise en place afin d'éliminer toute trace d'air et d'humidité. Cette procédure de démarrage permet une mise en œuvre du système catalytique en microréacteur reproductible.

2 Généralités

2.1 Rappel de la réaction étudiée

Comme vu précédemment (Chapitre III2), la dimérisation de l'éthylène en butènes est une réaction rapide et exothermique qui a lieu dans des conditions modérées de pression (10 – 30 bar) et de température (30 – 50°C). Le système catalytique est composé d'un précurseur catalytique à base de nickel ($Ni(2\text{-}EH)_2$), activé in situ par un excès de dichlorure d'éthylaluminium ($EtAlCl_2$).

Le mécanisme de la réaction principale de l'oligomérisation d'éthylène est présenté dans la Figure VI.1. L'éthylène réagit en présence du précurseur catalytique pour former des alpha oléfines linéaires, avec une majorité de butène-1 (Tableau IV.1). Deux réactions secondaires d'isomérisation et de co-oligomérisation peuvent avoir lieu en fonction des conditions

opératoires, de la concentration en réactif et de la concentration du système catalytique dans le milieu réactionnel.

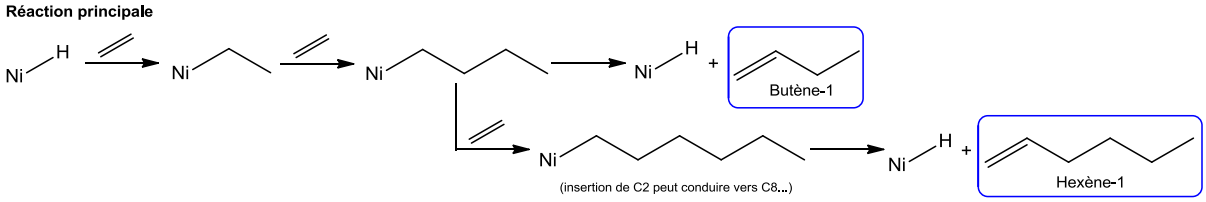

Figure VI.1 – Mécanisme de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en présence d'un système catalytique à base de Nickel

Tableau VI.1 – Distribution des produits de la réaction d'oligomérisation

Distribution oléfines (%pds)		
C4	C6	C8, C10, C12+
70-80	20-30	5-10
Distribution Coupe C4 (%pds)		
Butène-1	Butène-2 (trans)	Butène -2 (cis)
60	20	20

2.2 Présentation du montage expérimental

La Figure VI.2 présente le schéma simplifié de l'outil de test. La conception et les spécificités de chaque partie de cet outil ont été détaillées dans Chapitre III5.

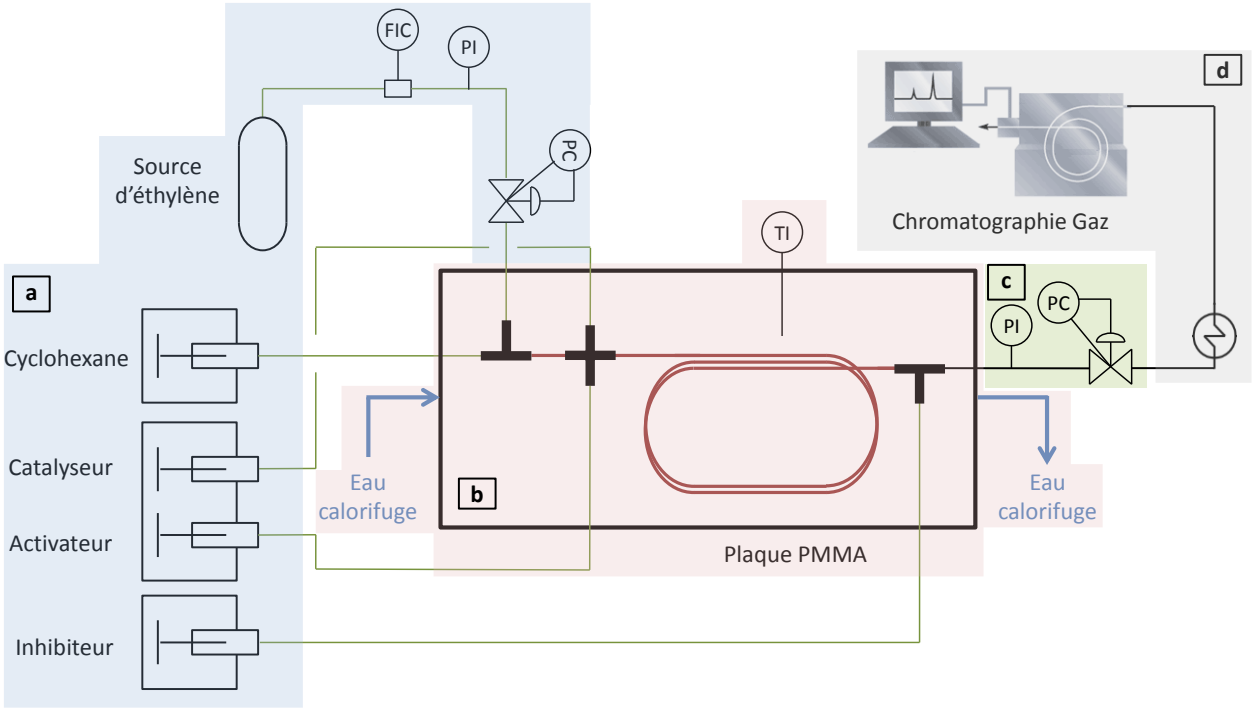

Figure VI.2 – Schéma simplifié de l'unité de test ; a) système d'injection : source de gaz et 4 pousses seringue pour injection des liquides b) zone de réaction : microréacteur avec jonctions en T et croix de mélange placé dans une plaque en PMMA avec une circulation d'eau c) système de régulation de pression d) système d'analyse en ligne par chromatographie en phase gaz (GC)

L'unité est composée de 4 parties principales :

- La section d'alimentation qui comprend les systèmes d'injection de gaz et des différentes solutions liquides
- La section réactionnelle avec un contrôle de la température
- La régulation de la pression
- La section analyse avec une vaporisation des produits

L'écoulement gaz-liquide est généré dans un premier Té. Le cyclohexane est injecté avec un pousse seringue du côté droit du Té et l'éthylène est injecté à l'aide d'un débitmètre perpendiculairement au flux de cyclohexane pour générer un écoulement de Taylor dans un petit tube de longueur de 8 cm. L'écoulement passe ensuite dans une croix de mélange. Les solutions de catalyseur et d'activateur sont injectées perpendiculairement à l'écoulement, de part et d'autre de la croix de mélange pour déclencher la réaction d'oligomérisation qui a lieu dans le microréacteur d'un mètre de longueur. A la sortie du microréacteur, un inhibiteur est injecté à travers une jonction en T pour arrêter la réaction.

Afin de contrôler la température du système, les deux Tés, la croix de mélange et les deux capillaires sont placés dans une plaque creuse en PMMA dans laquelle circule de l'eau distillée chauffée à la température de la consigne à l'aide d'un bain thermostaté.

La pression dans le réacteur est contrôlée par un dôme piloté qui régule la pression en amont avec des faibles fluctuations de l'ordre de 0.1 bar. Néanmoins, ces fluctuations peuvent perturber l'arrivée du gaz et par suite déstabiliser l'écoulement dans le réacteur. Un régulateur de pression à cartouche permettant de générer une ΔP calibrée à 7 bar a été alors positionné sur la ligne gaz juste avant l'arrivée dans le Té de génération afin d'atténuer l'effet des fluctuations de pressions sur le débit de gaz.

A la sortie du contrôleur de pression, les produits sont chauffés à 140°C pour les évaporer afin de réaliser une analyse en ligne par chromatographie en phase gaz (GC). La méthode analytique mise en place permet de mesurer les proportions de l'éthylène, de la coupe C4 avec une séparation du butène-1 et du butène-2 cis et trans, de la coupe C6 avec une séparation du cyclohexane et de la coupe C8. La durée totale de la méthode est de 45 minutes. Le cyclohexane, étant un solvant, n'est pas consommé durant la réaction, il est donc utilisé comme étalon interne pour calculer les débits à la sortie du réacteur à partir des résultats des analyses GC.

Le suivi de la pression du système est assuré à l'aide de deux capteurs de pression. Le premier capteur est placé à l'entrée entre le débitmètre et le régulateur de pression à cartouche, et le deuxième est placé à la sortie du réacteur. La température dans la plaque à proximité du microréacteur est aussi mesurée en temps réel à l'aide d'un thermocouple.

2.3 Données du test catalytique

Afin d'analyser les performances du système catalytique et l'impact des différentes conditions opératoires sur la réaction, les données suivantes sont calculées :

2.3.1 Bilans carbone

Pour chaque analyse, un bilan matière, exprimé en %pds, est établi entre la quantité d'éthylène théoriquement injectée, et la quantité d'éthylène et de produits de la réaction mesurés par GC à la sortie du réacteur. Ce bilan permet de détecter un éventuel problème survenu sur l'unité lors de la réaction tel qu'un bouchage, une fuite ou une perturbation du débit d'injection d'éthylène.

$$Bilan\ C = \left(\frac{m_{éthylène,SP}}{m_{produits} + m_{éthylène,s}}\right) \times 100 \qquad \text{(VI-1)}$$

Avec $m_{éthylène,SP}$ (g/h) la valeur consigne de la masse d'éthylène injectée dans le réacteur, $m_{produits}$ (g/h) la masse totale des produits et $m_{éthylène,s}$ (g/h) la masse d'éthylène mesurée à la sortie du réacteur.

2.3.2 Conversion et sélectivité

La conversion, exprimée en %pds, est définie comme la quantité d'éthylène consommée par rapport à la quantité d'éthylène injectée. Afin de s'affranchir des écarts éventuels dans le bilan matière, la conversion est calculée à la sortie du réacteur. La quantité d'éthylène consommée est égale à la quantité des produits formés. La quantité d'éthylène injectée est égale à la somme de la quantité d'éthylène mesurée en sortie du réacteur et de la quantité des produits formés.

$$conversion = \left(\frac{m_{produits}}{m_{produits} + m_{éthylène,s}}\right) \times 100 \quad \text{(VI-2)}$$

avec $m_{produits}$ (g/h) la masse totale des produits et $m_{éthylène,s}$ (g/h) la masse d'éthylène à la sortie du réacteur.

La sélectivité pour une coupe, exprimée en %pds, est définie comme la masse de cette coupe par rapport à la masse totale des produits. La sélectivité peut être aussi calculée pour un produit donné dans une coupe.

$$sélectivité = \left(\frac{m_{C_{2n}}}{m_{produits}}\right) \times 100 \quad \text{(VI-3)}$$

$$sélectivité_{Ci} = \left(\frac{m_{C_{2n_m}}}{m_{C_{2n}}}\right) \times 100 \quad \text{(VI-4)}$$

avec $m_{C_{2n}}$ (g/h) la masse de la coupe C_{2n} et $m_{C_{2n_m}}$ (g/h) la masse du produit m appartenant à la coupe C_{2n}.

2.3.3 Taux de solvant

Le taux de solvant, exprimé en %pds, est la quantité de cyclohexane par rapport à la somme de la quantité de cyclohexane et des produits.

$$Taux\ de\ solvant = \left(\frac{m_{cyclohexane}}{m_{cyclohexane} + m_{produits}}\right) \times 100 \quad \text{(VI-5)}$$

Avec $m_{cyclohexane}$ (g/h) la masse du cyclohexane injectée dans le réacteur et $m_{produits}$ (g/h) la masse totale des produits.

2.3.4 Temps de séjour

Le temps de séjour dans le réacteur dépend des débits volumiques des deux phases gaz et liquide. Ces débits ne sont pas constants sur toute la longueur du microréacteur. En effet, le débit de la phase gaz diminue avec la consommation de l'éthylène, et le débit de la phase liquide augmente avec l'apparition des produits.

Pour déterminer le temps de séjour dans le réacteur, deux méthodes sont utilisées. Pour les tests où l'écoulement est biphasique tout le long du réacteur, le temps de séjour peut être soit mesuré en suivant une bulle et en chronométrant le temps qu'elle prend pour traverser le réacteur de l'entrée à la sortie, soit estimé par le modèle de microréacteur présenté au Chapitre III. Par contre, pour les tests où l'écoulement devient monophasique à cause de la consommation de la majorité de l'éthylène injecté, il n'est pas possible d'utiliser le chronomètre pour déterminer le temps de séjour. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser le modèle du réacteur. Ce modèle prend en compte la diminution du débit de la phase gaz et l'augmentation du débit de la phase liquide au cours de la réaction et permet ainsi de calculer le temps de séjour en fonction de la longueur du réacteur.

2.3.5 Productivité

La productivité du système catalytique, exprimée en g/(g.h), est défini comme la masse de produits formés par rapport à la masse de nickel introduit et au temps de séjour dans le réacteur.

$$productivité = \frac{m_{produits}}{m_{Ni}\, T_s} \tag{VI-6}$$

Avec m_{Ni} (g/h) la masse du nickel du système catalytique injectée dans le réacteur, $m_{produits}$ (g/h), la masse totale des produits formés et T_s (h) le temps de séjour dans le réacteur.

3 Résultats et discussion

La validation de la preuve de concept commence par la réalisation de tests d'oligomérisation d'éthylène en microréacteur en suivant un protocole opératoire bien défini (Chapitre VI6). Durant le test, la stabilité des paramètres opératoires (température, pression et écoulement) est vérifiée. Ensuite, les analyses en lignes permettent d'accéder aux données du test catalytique telles que le bilan carbone, le taux de conversion, les sélectivités et la productivité du système catalytique. Les résultats obtenus permettent d'étudier l'impact des conditions opératoires sur les performances du système catalytique. Enfin, les résultats obtenus en microréacteurs sont comparés avec les résultats obtenus dans des réacteurs batch.

3.1 Conduite d'une réaction d'oligomérisation de l'éthylène

3.1.1 Conditions opératoires

Pour les premiers tests réalisés, les conditions opératoires ont été choisies suivant les résultats de l'étude paramétrique réalisée avec le modèle du réacteur (Chapitre III4). Un débit liquide total de l'ordre de 1 mL/h ainsi qu'un débit d'éthylène d'environ 200 NmL/h ont donc été choisis pour le premier test. Deux concentrations de catalyseur ont été choisies, une

concentration de 6.3 ppm pour laquelle un écoulement bi-phasique est attendu tout au long du réacteur et une autre concentration plus élevée de 12.2 ppm qui permet de pousser la conversion vers un niveau plus élevé.

Les débits de catalyseur et d'activateur sont ajustés afin de respecter un ratio de concentration [activateur]/[catalyseur] entre 15 et 20. A la sortie du réacteur, le débit de la solution d'inhibiteur est contrôlé pour assurer un ratio molaire inhibiteur/activateur compris entre 3 et 5.

Les premières conditions opératoires testées sont présentées dans le Tableau VI.2. Ces premiers tests n'ont pas conduit à l'accroche de la réaction. L'absence d'activité du système catalytique peut être due à différents phénomènes :

- Le microréacteur présente un rapport surface/volume élevé par rapport aux réacteurs agités, le système catalytique injecté dans le microréacteur est donc plus exposé aux impuretés présentes sur la paroi du réacteur et conduit à une désactivation partielle du système catalytique. La diminution de concentration du système catalytique dans le milieu réactionnel empêche son activation.
- Le choix de la température peut également avoir un impact sur l'activation du système catalytique. En effet, chaque système catalytique a une température optimale de fonctionnement au-dessous de laquelle il est difficile de déclencher la réaction.

Tableau VI.2 – Les conditions opératoires des premiers tests catalytiques

Test	Température (°C)	Pression (bar)	Débit éthylène (NmL/h)	Débit cyclohexane (mL/h)	Débit catalyseur (mL/h)	Débit activateur (mL/h)	Al/Ni (mol/mol)	[Ni] ppm
p.1	45	20	200	1.02	0.03	0.03	15	6.3
p.2	45	20	205	1.02	0.06	0.06	15	12.2

Ainsi, les conditions opératoires ont été ajustées pour augmenter la concentration du système catalytique dans le milieu réactionnel. Ces ajustements ont permis l'accroche de la réaction d'oligomérisation. Le Tableau VI.3 résume les conditions opératoires qui ont donné lieu à une activité catalytique.

Tableau VI.3 – Les conditions opératoires des tests catalytiques

Test	Température (°C)	Pression (bar)	Débit éthylène (NmL/h)	Débit cyclohexane (mL/h)	Débit catalyseur (mL/h)	Débit activateur (mL/h)	Al/Ni (mol/mol)	[Ni] ppm
1	45	20	286	1.00	0.18	0.11	18.3	31.4
2	50	20	286	1.00	0.18	0.12	20	31.2
3	50	20	286	1.00	0.18	0.12	20	31.2
4	50	20	768	1.00	0.27	0.18	20	41.9

3.1.2 Test catalytique

Dans ces nouvelles conditions opératoires, la réaction d'oligomérisation de l'éthylène catalysée par un complexe de nickel a été réalisée avec succès dans le microréacteur. Le Tableau VI.4 résume les conditions et les résultats des tests catalytiques.

On remarque dans un premier temps, que l'augmentation de la concentration en catalyseur dans le milieu réactionnel a effectivement permis d'observer une activité. En revanche, la réaction est très lente. Dans les points suivants, la température ainsi que le ratio Al/Ni ont été augmentés. L'activité catalytique a ainsi augmenté, les bulles de gaz sont consommées plus rapidement et l'écoulement passe en monophasique avant la sortie du réacteur. Dans le dernier point, afin d'essayer de maintenir un écoulement biphasique dans le réacteur le débit d'éthylène injecté dans le réacteur a été augmenté. Par contre, en raison d'une difficulté à déclencher la réaction, la concentration du système catalytique a été aussi augmentée, ce qui a conduit à une augmentation rapide de l'activité catalytique et la disparition des bulles d'éthylène dès les premiers centimètres du réacteur.

L'écoulement biphasique sous le régime de Taylor présente des bonnes capacités de mélange grâce aux courants de recirculation (Chapitre II3.1), or vu la vitesse de la réaction d'oligomérisation, la consommation de l'éthylène est rapide, et la détermination des conditions pour lesquelles l'écoulement de Taylor est maintenu tout au long du réacteur avec un taux de conversion significatif (>20%) s'avère compliquée. Ce point est discuté plus en détail dans les perspectives (Chapitre VI4.2.2) et des solutions sont proposées pour améliorer la maîtrise de l'écoulement dans le microréacteur. Cependant la faible maîtrise du régime d'écoulement n'a pas empêché d'accomplir des tests catalytiques et de réaliser une analyse des résultats permettant de comparer le système de microréacteurs à d'autres outils de tests.

Tableau VI.4 – Résultats des tests catalytiques

Id Bilan	121305	141843	141929	111922
N° bilan	1	2	3	4
Température (°C)	45	50	50	50
Pression (bar)	20	20	20	20
Q_{C2H4} (NmL/h)	286	286	286	768
$Q_{solution\ catalyseur}$ (mL/h)	0.18	0.18	0.18	0.27
$Q_{solution\ activateur}$ (mL/h)	0.11	0.12	0.12	0.18
$Q_{solvant}$ (mL/h)	1.00	1.00	1.00	1.00
Al/Ni (mol/mol)	18.3	20	20	20
Taux solvant (%pds)	91	81	81	65
Conv C_2H_4 (%pds)	29.7	83.4	79.2	94.9
Ecoulement*	bi	bi/mono	bi/mono	Mono
Temps de séjour (min)	1.1	5.4	5.4	4.9
Productivité (kg/gNi)	2.9	7.3	7.1	12.4
Productivité horaire (kg/(gNi.h))	158.8	80.6	70.1	152.7
Sel. C4 (%pds)	86.1	71.1	73.0	58.6
Sel. 1C4/C4 (%pds)	73.3	54.4	59.9	35.5
Sel. C6 (%pds)	12.4	22.9	19.9	29.2
Sel. C8 (%pds)	1.5	5.6	6.4	9.3
Sel. C10+ (%pds)	0.0	0.4	0.7	2.9
Bilan C (%pds)	-13.9	-23.5	-19.3	-35.5

**bi = écoulement biphasique ; mono = écoulement monophasique*

3.2 Stabilité des différents paramètres opératoires

Durant les tests, la température, la pression et l'écoulement sont suivis en temps réel. La température du réacteur est stabilisée avec la circulation de l'eau entre la plaque en PMMA et un bain thermostaté réglé à la température de la consigne. Un thermocouple inséré dans la plaque à quelques millimètres du réacteur permet le suivi de la température du milieu à proximité du réacteur. Cette température est stable à 0.1°C près pendant toute la durée de test.

La pression dans le système est mesurée à l'aide de deux capteurs de pression, le premier placé à la sortie du débitmètre en amont du régulateur de pression à cartouche, et l'autre placé à la sortie du microréacteur. Pour un fonctionnement normal, le régulateur de pression à cartouche génère une ΔP de l'ordre de 7 bar. La pression à la sortie du réacteur montre une bonne stabilité sur la durée de test. Les fluctuations de pression mesurées à la sortie du réacteur sont de l'ordre de ±0.3 bar et sont dues à la régulation avec le dôme piloté.

La pression en amont du régulateur de pression à cartouche est moins stable. Cette pression est affectée par la formation et l'accumulation de particules d'alumine à l'entrée du réacteur. Ainsi généralement, cette pression augmente au cours des tests, ce qui crée une perte de

charge à l'entrée du réacteur. Pour les tests 1 à 4 une perte de charge entre 0.5 et 1.6 bar a été notée. Cependant, des valeurs qui peuvent aller jusqu'à 3 bar ont été aussi notées durant d'autres essais. A partir de cette dernière valeur, il devient difficile d'avoir un écoulement stable à la sortie de la croix de mélange, ce qui nécessite l'arrêt du test pour éliminer les particules accumulées à l'entrée du réacteur.

L'écoulement éthylène-cyclohexane généré par le premier Té présente une bonne stabilité. La taille de bulle générée est légèrement impactée par les fluctuations de pression dues à la régulation de la pression avec le dôme piloté. A la sortie de la croix de mélange, l'écoulement reste stable. Par contre dans certains cas, une dissociation de bulles peut être remarquée qui peut être due à la restriction créée par le dépôt de particules. Une fois l'accroche de la réaction atteinte, la diminution de la taille de bulle et par suite la diminution de la vitesse d'écoulement sont observées. La diminution de la vitesse de bulle peut être aussi remarquée en comparant le temps de séjour mesuré par un chronomètre avant et après l'accroche de la réaction. Dans certaines conditions, la consommation de l'éthylène conduit à la disparition du train de bulle avant la sortie du microréacteur. Pour les tests 2 et 3, l'écoulement commence biphasique à la sortie de la croix de mélange, mais les bulles sont rapidement consommées, et l'écoulement devient monophasique avant d'arriver à la moitié du trajet $z/D < 1000$. Pour le test 4, où la concentration du catalyseur à l'entrée du réacteur est plus élevée, la consommation rapide de la bulle de gaz a conduit à un écoulement monophasique quelques centimètres après la croix de mélange.

Pour résumer, la température et la pression en sortie du réacteur, sont deux paramètres dont les fluctuations n'ont pas d'impact sur l'écoulement et sont donc considérés comme stables. La pression à l'entrée du réacteur est un élément important à suivre au cours d'un test catalytique. En effet, il a été démontré que l'augmentation de la pression au cours d'un test est un signe de bouchage du réacteur. La perte de charge à l'entrée du réacteur pour les tests 1 à 4 est restée inférieure à 2 bar et ce paramètre peut donc être considéré comme stable pour ces tests.

La stabilité de l'écoulement n'a en revanche été maintenue que pour une conversion faible (test 1). A haute conversion, l'écoulement observé est monophasique, cette propriété n'impacte pas le déroulement du test catalytique mais peut avoir un impact sur les performances du système catalytique.

3.3 Bilan carbone

Pour chaque test, un bilan carbone a été réalisé en excluant le cyclohexane comme il a été utilisé comme étalon interne. Il a été remarqué durant la campagne de tests que le bilan carbone était toujours négatif et variait dans une plage de 10 à 35%. Cela indique un débit d'éthylène injecté inférieur au débit de la consigne. Cette observation peut être expliquée par le bouchage partiel du réacteur ou de la croix de mélange qui peut arriver à cause de la

formation de particules d'alumine. Ces particules d'alumine se forment à partir de la solution d'activateur ($EtAlCl_2$) quand cette dernière rencontre des impuretés. Le problème de la formation d'alumine et de bouchage est expliqué plus en détail dans Chapitre VI5.1. En effet, quand l'entrée du réacteur est partiellement bouchée, la pression en amont du réacteur augmente avec l'augmentation de la restriction à l'entrée du réacteur, et vu les débits relativement faibles utilisés dans cette étude, l'augmentation de la pression des lignes entre le contrôleur de débit et l'entrée du réacteur n'est pas instantanée, ce qui conduit à une diminution du débit réellement injecté dans le réacteur.

3.4 Impact des conditions opératoires

Le nombre de tests réalisés ne permet pas une étude paramétrique complète. Par contre, il est possible de noter l'effet de plusieurs conditions opératoires sur la conversion et la productivité du système catalytique.

3.4.1 Température et ratio activateur/catalyseur

La température et le ratio Al/Ni ont un impact important sur la productivité du système catalytique. En effet, le test 1 effectué à 45°C en présence d'un ratio Al/Ni de 18.3 a conduit à un écoulement biphasique tout au long du réacteur. L'écoulement biphasique induit une vitesse d'écoulement très rapide qui explique le temps de séjour très faible dans le réacteur et donc la conversion de 29.7 % observée. L'augmentation de la température à 50°C et du ratio Al/Ni à 20 pour les tests 2 et 3 ont permis d'améliorer la productivité du système catalytique. La consommation d'éthylène a fortement augmenté induisant le passage d'un écoulement biphasique à un écoulement monophasique. Cette propriété a notamment pour impact d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur. La conversion observée pour ces deux derniers tests est également plus élevée (de l'ordre de 80 %).

La productivité horaire ne semble pas suivre les conclusions présentées précédemment. En effet, celle du test 1 (158.8 kg/(gNi.h)) est nettement supérieure à celles des tests 2 et 3 (75 kg/(gNi.h)). Cette observation est, cependant, en accord avec les caractéristiques d'un test catalytique en batch fermé. En effet, en début de réaction, la concentration en catalyseur dans la phase liquide est maximale et diminue au cours du temps. La vitesse de formation des produits diminue donc avec le temps de séjour (et la conversion) et donc la productivité horaire du système catalytique suit la même tendance.

3.4.2 Concentration en catalyseur

La concentration du système catalytique dans le milieu réactionnel a un impact important sur l'écoulement dans le microréacteur. En effet, l'augmentation de la concentration du système catalytique (test 4) conduit à une accélération de la consommation en éthylène. L'écoulement est donc monophasique seulement quelques centimètres après la sortie du Té

malgré une augmentation du débit d'éthylène. L'écoulement monophasique permet de maintenir un temps de séjour relativement proche des tests 2 et 3 et une conversion nettement supérieure (94.9 %) est donc observée par rapport aux test précédents (83.4% et 79.2%).

3.4.3 Conversion/sélectivité

Le mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène est décrit dans la Figure VI.3. Ce mécanisme est composé d'une réaction principale qui conduit à la formation des oléfines linéaires et de deux réactions secondaires, une réaction d'isomérisation et une réaction de co-oligomérisation. Les étapes de la réaction principale sont les suivantes :

- L'étape d'initiation correspond à l'insertion d'une molécule d'éthylène dans la liaison Ni-H
- L'étape de propagation, où une deuxième molécule d'éthylène est insérée dans la chaine pour former Ni-C4
- La chaîne en croissance Ni-C4 peut ensuite évoluer de deux manières différentes :
    - L'insertion d'une nouvelle molécule d'éthylène conduit à la formation d'une espèce Ni-C6, précurseur des hexènes. Une autre insertion supplémentaire conduit à la formation d'une espèce Ni-C8, précurseur des octènes
    - La terminaison par transfert d'hydrogène permet de générer la molécule de butène-1.

Les vitesses relatives des étapes de propagation et de terminaison déterminent la sélectivité des espèces en C4 et en C6. Dans notre cas, la vitesse de l'étape de terminaison est plus élevée que celle de propagation. La sélectivité du système catalytique est donc orientée vers la formation de butène-1 en produit majoritaire.

Les réactions secondaires dépendent de la concentration des produits dans le réacteur et donc de la conversion. Ainsi, l'augmentation de la conversion favorise les réactions secondaires :

- L'isomérisation, qui se produit par l'interaction d'une molécule de butène-1 avec l'espèce active Ni-H, ce qui conduit à la production des butène-2 (cis et trans). Ce mécanisme peut se produire aussi pour les hexènes et les octènes.
- La co-oligomérisation, qui se produit par l'interaction de la chaine en croissance Ni-C2 et une molécule de butène. Les butènes-2 conduisent à la formation de molécules C6 branchées, le butènes-1 peut former des molécules C6 branchées ou linéaires.
- La dimérisation du butène se produit par l'interaction entre Ni-C4 et une molécule de butène. Dans ce cas, les produits formés seront des molécules C8.

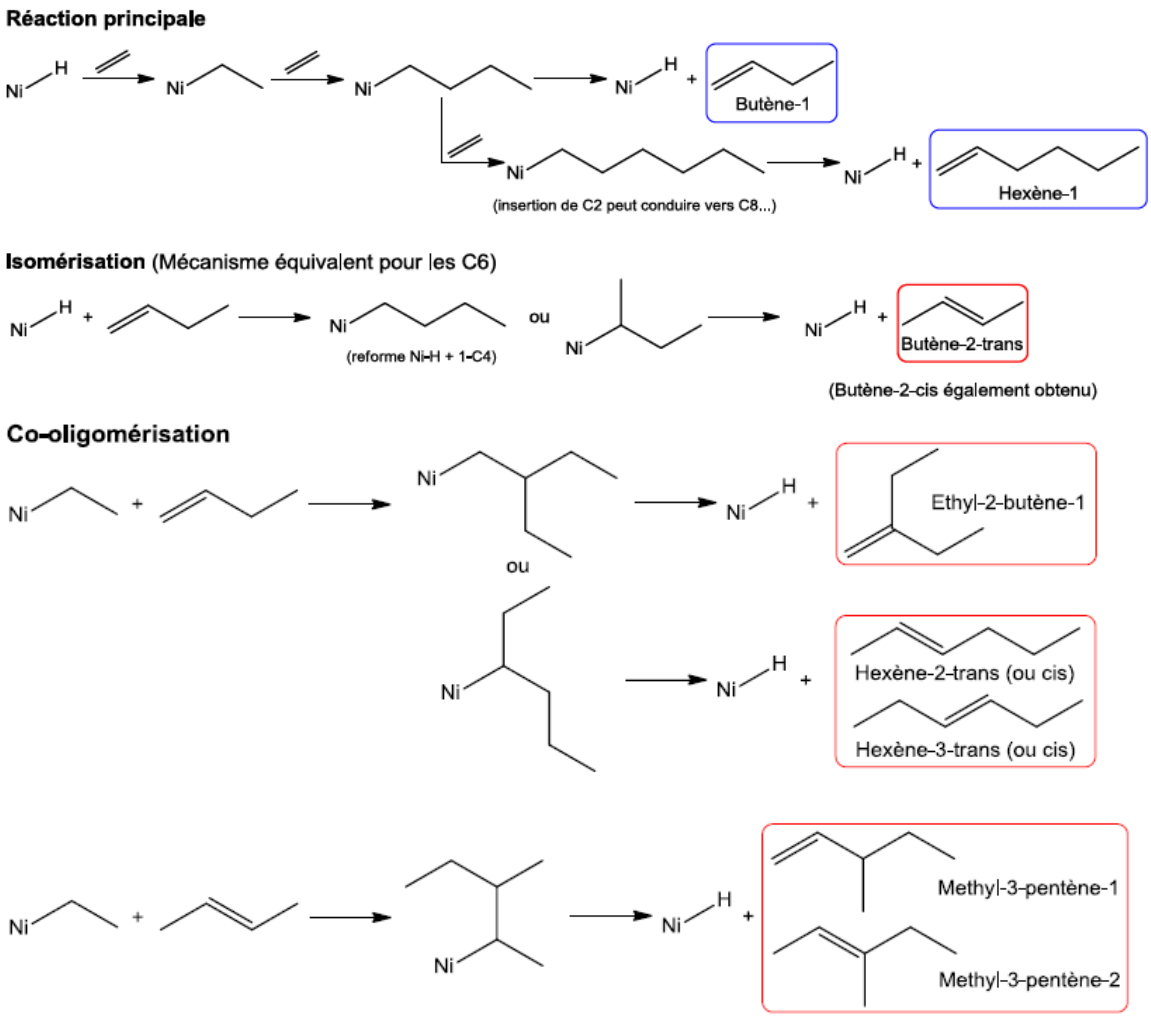

Figure VI.3 – Mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène

Les Figure VI.4 et Figure VI.5 montrent la variation de la sélectivité en fonction de la conversion. On observe que la sélectivité en butènes diminue avec l'augmentation de la conversion au profit des héxènes (Figure VI.4). Cette observation est en accord avec la cinétique de la réaction d'oligomérisation. En effet, l'augmentation de la conversion conduit à l'augmentation de la concentration des produits ce qui favorise les réactions secondaires de co-oligomérisation.

De la même manière, l'augmentation de la conversion favorise également l'isomérisation, ce qui conduit à la diminution de la sélectivité du butène-1 et l'augmentation de la sélectivité en butène-2 cis et trans. Ce résultat est présenté dans la Figure VI.5.

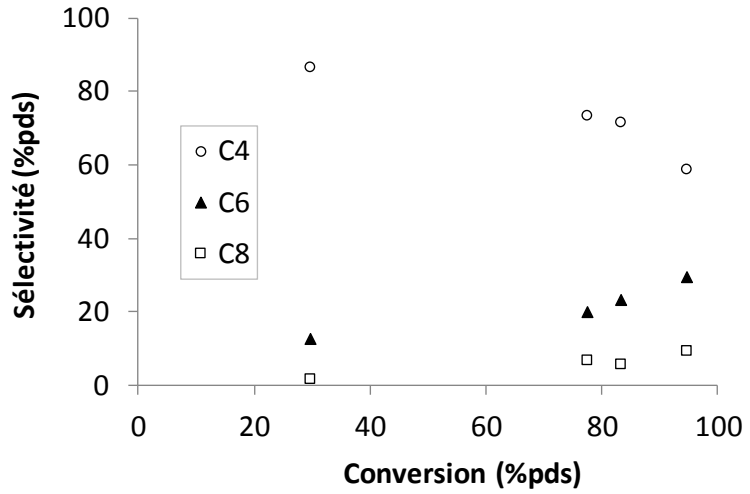

Figure VI.4 – Variation de la sélectivité des différentes coupes en fonction de la conversion

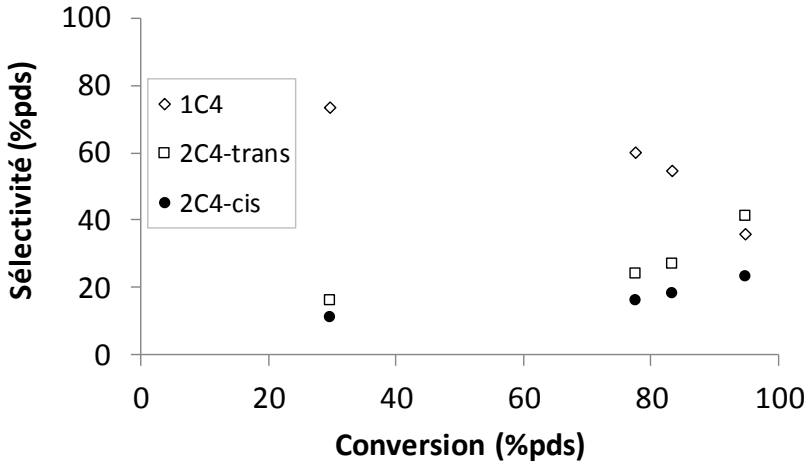

Figure VI.5 – Variation de la sélectivité en isomères de la coupe C4 en fonction de la conversion

3.5 Comparaison aux tests en fed-batch

Le système catalytique choisi pour cette étude est un système bien maitrisé, qui a été étudié sur des réacteurs fed-batch à l'IFP Energies Nouvelles. Cela permet ainsi de comparer les performances du système catalytique observées en microréacteur et en réacteurs fed-batch.

3.5.1 Particularité des systèmes

Même si les tests dans un microréacteur en écoulement de Taylor et les tests dans un réacteur agité fed-batch se ressemblent sur les conditions de réaction, ces tests sont toujours impactés par les particularités de chaque réacteur.

Le contrôle de la température : La réaction d'oligomérisation est caractérisée par un exotherme très important. La mise en œuvre du système catalytique en fed-batch consiste à introduire tout le système catalytique en une seule fois dans le réacteur à un niveau de

concentration suffisamment élevé pour que la réaction démarre. Cette mise en œuvre couplée à l'exothermie de la réaction induit un contrôle de la température non aisé en fed-batch. De plus, une forte augmentation de la température entraine une augmentation de l'activité catalytique mais aussi la désactivation rapide du système catalytique. La mise en œuvre en microréacteur permet de s'affranchir de cette difficulté grâce au grand rapport surface/volume qui permet un échange thermique avec le milieu extérieur plus rapide que celui des réacteurs agités.

La neutralisation du système catalytique : L'injection de l'inhibiteur à la sortie du microréacteur permet de neutraliser directement le système catalytique et donc arrêter les réactions principale et secondaires, ce qui permet d'avoir une vision précise de la sélectivité du système catalytique au niveau de conversion obtenu. Dans le cas des réacteurs fed-batch, le réacteur est dépressurisé et l'inhibiteur est injecté après l'extraction de la phase liquide du réacteur. Durant cet intervalle de temps entre le dégazage et l'injection de l'inhibiteur, la réaction d'isomérisation est favorisée.

Le microréacteur opéré avec un écoulement de Taylor peut être assimilé à une série de réacteur fed-batch. Chaque unité cellulaire est composé d'une bulle de gaz et d'un slug liquide. La bulle alimente en éthylène le slug liquide qui est mélangé par les courants de recirculation et dans lequel la réaction a lieu. Cependant, la dissolution de toute la phase gaz et le passage en écoulement monophasique avant la sortie du microréacteur peut amener des différences avec le comportement du système catalytique en fed-batch. En effet, le système sera plus proche du réacteur batch fermé, où la quantité d'éthylène disponible pour la réaction diminue au fur et à mesure de sa consommation. La diminution de l'éthylène dans la phase liquide peut favoriser les réactions secondaires et donc impacter la sélectivité en butènes.

3.5.2 Comparaison des performances du système catalytique en fed-batch et microréacteur

Les performances du système catalytique ont donc été comparées en microréacteur et en réacteur fed-batch. Les tests catalytiques ont été opérés à 50°C et 20 bar. La concentration en nickel dans le réacteur (7.5 ppm fed-batch / 31.2 – 41.9 ppm microréacteur) et le ratio Al/Ni (15 eq fed-batch / 20 eq microréacteur) ont été adaptés aux différents équipements. En effet, le rapport surface/volume plus élevé du microréacteur implique le besoin d'une concentration en catalyseur et une optimisation du ratio Al/Ni afin de déclencher la réaction. Les tests catalytiques en fed-batch sont basés sur le suivi de la consommation de 50 g d'éthylène dans 100 mL de cyclohexane, ce qui revient à un taux de solvant d'environ 60% en fin de réaction. Les résultats des tests catalytiques en fed-batch sont détaillés dans le Tableau VI.5.

Tableau VI.5 – Test d'oligomérisation d'éthylène réalisé dans un réacteur fed-batch

Essai	T_{exo}* (°C)	Ts (min)	Taux de solvant (% pds)	Conv. (% pds)	Prod. (kg/gNi/h)	Sél.C4 (%pds) (%1C4)	Sél.C6 (%pds)	Sél.C8 (%pds)	Sél.C10+ (%pds)
A	77°C	6	64	92	752.6	76.2 (20.3)	20.2	2.9	0.7
B	72°C	14	66	82	281.3	80 (48.5)	17.4	2.1	0.5
C	54°C	14	66	83	285.3	80.5 (37.3)	16.7	2.3	0.5

**T_{exo} est la température maximale subie par le réacteur à cause de l'exothermie élevée au début de la réaction*

Plusieurs différences sont notables :

- **La sélectivité des butènes**

La sélectivité en butènes des tests en fed-batch est plus élevée à iso conversion et iso taux de solvant que celle obtenue en microréacteur. En effet, la comparaison du test A avec le test 4 montre une diminution de la sélectivité C4 (-17.6%), au profit des C6 (+9%) et des C8 (+6.4%). Cette différence indique que les réactions de co-oligomérisation (C2 + C4 -> C6) et de dimérisation du butène (C4 + C4 -> C8) sont favorisées dans les conditions de test du microréacteur. Cette observation peut être justifiée par le passage en écoulement monophasique dans le test 2. Comme discuté précédemment, dans cette condition, la quantité d'éthylène disponible dans la phase liquide diminue au cours du test. Ainsi, d'un point de vue cinétique, le milieu réactionnel s'appauvrit en éthylène tandis que la concentration en produit (butène-1) augmente. Les réactions secondaires sont donc favorisées. En fonctionnement fed-batch, le milieu réactionnel est alimenté en continu en éthylène ce qui permet de maintenir une concentration en éthylène importante dans le milieu et limite ainsi les réactions secondaires.

- **La sélectivité du butène-1 dans la coupe C4**

A isoconversion, la sélectivité en butène-1 dans la coupe C4 en fed-batch (Test B & C : 35.8 - 48.5%) est plus faible que celle trouvée en microréacteur (Test 2 & 3 : 54.4 - 59.9%). La même tendance est observée en comparant le test A (20.3%) au test 4 (35.5%). Comme discuté précédemment, le délai dans l'injection de l'inhibiteur en fed-batch peut expliquer l'écart observé avec le microréacteur.

- **La productivité horaire**

La comparaison des productivités entre les mêmes niveaux de conversion, montre une productivité plus importante pour les tests en fed-batch par rapport à ceux en microréacteur. Ceci peut être expliqué par deux points :

- Comme discuté précédemment, le contrôle thermique non maîtrisé au début de la réaction dans les réacteurs agités conduit à l'augmentation de température dans le réacteur et par suite à l'augmentation de l'activité du catalyseur et à l'accélération de la réaction ce qui mène à des productivités horaires élevées
- Le passage en monophasique conduit à la diminution de la concentration du réactif dans la phase liquide et par suite à la diminution de la productivité horaire.

En conclusion, les performances du système catalytique en microréacteur suivent les mêmes tendances qu'en réacteur fed-batch. En effet, les différences constatées telles que la productivité ou encore la sélectivité en butène-1 peuvent s'expliquer par les différences opératoires entre les réacteurs fed-batch et le microréacteur. La diminution de sélectivité en butènes en microréacteur peut quant à elle s'expliquer par la difficulté de maintenir un écoulement biphasique permettant l'alimentation de la phase liquide en éthylène tout au long du réacteur.

4 Conclusion et perspectives

4.1 Conclusion

Une procédure de démarrage, de conduite de test et d'arrêt de l'unité de microréacteur a été mise en place afin de prendre en compte la sensibilité du système catalytique à l'air et à l'humidité.

Le modèle simplifié du réacteur a permis d'identifier les conditions opératoires permettant de conduire une réaction d'oligomérisation de l'éthylène avec succès en microréacteur. Un ajustement de la concentration du système catalytique par rapport aux prédictions du modèle de réacteur a cependant été nécessaire en raison du rapport surface/volume élevé dans le microréacteur par rapport aux réacteurs fed-batch. Le catalyseur étant plus exposé aux impuretés potentiellement présentes sur la paroi, une concentration en catalyseur minimale dans le milieu réactionnel est nécessaire afin de limiter l'impact de la désactivation de ce dernier.

La stabilité des paramètres opératoires (température et pression) a également été validée au cours d'une série de tests d'oligomérisation de l'éthylène. Le suivi de la pression a permis de mettre en avant les signes d'apparition d'un bouchage dû à la désactivation du co-catalyseur et la formation d'alumine. En effet, la pression à l'entrée du réacteur est moins stable et a tendance à augmenter au cours d'un test à cause de l'accumulation de particules d'alumine à l'entrée du réacteur. Cette perturbation impacte le débit d'éthylène injecté dans le réacteur ce qui se traduit par des bilans carbone négatifs. Dans les tests catalytiques présentant une conversion élevée, la consommation rapide d'éthylène a cependant conduit à la formation

d'un écoulement monophasique. Ce type d'écoulement peut modifier les performances du système catalytique et complique la comparaison avec les résultats en réacteur fed-batch. Le contrôle de l'écoulement fait partie des améliorations proposées détaillées en perspectives.

La variation des conditions opératoires et l'analyse des résultats des tests catalytiques associés ont permis d'accéder aux performances du système catalytique. Une diminution de la température, du ratio Al/Ni et de la concentration du système catalytique dans le milieu réactionnel conduit à une activité faible. L'écoulement observé dans ce cas est biphasique et la vitesse d'écoulement étant importante, le temps de séjour dans le réacteur et la conversion sont faibles. A l'inverse, une augmentation de la température, du ratio Al/Ni et de la concentration du système catalytique dans le milieu réactionnel a conduit à un écoulement monophasique. Cet écoulement implique un temps de séjour plus long et donc une conversion plus élevée.

Ces différents tests catalytiques ont permis d'accéder à une première construction des courbes conversion/sélectivités du système catalytique. La sélectivité en butènes diminue avec la conversion au profit des coupes héxènes et octènes. De même, la sélectivité du butène-1 dans la coupe C4 décroit avec la conversion au profit du butène-2. Ces observations sont cohérentes avec le mécanisme réactionnel de l'oligomérisation de l'éthylène.

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène choisie est une réaction largement étudiée à l'IFP Energies Nouvelles sur des réacteurs fed-batch. Ainsi, les résultats obtenus avec le microréacteur ont été comparés aux résultats de tests réalisés en réacteur fed-batch. Cette comparaison montre des performances semblables dans les deux types de réacteurs. Les écarts identifiés peuvent s'expliquer par les différences d'opération entre les deux types de réacteurs. En effet, dans le cas du microréacteur, un meilleur contrôle de la température et l'injection d'un agent de neutralisation au plus près du réacteur permettent d'obtenir une sélectivité butène-1 dans la coupe C4 plus élevée. Le faible contrôle de l'exotherme de la réaction dans le cas des réacteurs fed-batch induit une productivité horaire plus élevée que celle observée en microréacteur. Dans les tests à haute conversion, l'écoulement monophasique observé en microréacteur favorise les réactions secondaires de co-dimérisation (formation des C6) et dimérisation du butène-1 (formation des C8) qui explique la différence de sélectivité en butènes observée entre les réacteurs fed-batch et le microréacteur.

Cette étude a démontré que la réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être étudiée en microréacteur. La preuve de concept est donc validée. Des améliorations sont encore nécessaires pour arriver aux meilleures performances de l'outil et la construction d'un modèle cinétique nécessite la réalisation de tests catalytiques couvrant une gamme plus large de conditions opératoires.

4.2 Perspectives

La prochaine étape après la preuve du concept est de compléter l'étude cinétique de la réaction d'oligomérisation et de réaliser la modélisation complète du microréacteur. Plusieurs étapes sont nécessaires pour atteindre cet objectif :

4.2.1 Amélioration des conditions d'expérimentation

La sensibilité de la solution d'activateur à l'air et à l'humidité est un point de difficulté qui nécessite une attention particulière. En effet, malgré le protocole d'inertage mis en place, des bouchages peuvent être observés. Cette difficulté expérimentale ainsi que des pistes d'améliorations sont discutées dans Chapitre VI5.1. La concentration minimale en catalyseur nécessaire à l'accroche de la réaction ainsi que le ratio Al/Ni optimal dépendent de la bonne maitrise du protocole d'inertage et de passivation du réacteur.

4.2.2 Amélioration des conditions d'écoulement

Pour compléter l'étude cinétique, il est nécessaire d'avoir plus de points avec différents niveaux de conversion. Le débit de la phase gaz est le paramètre le plus important pour le contrôle du temps de séjour et donc de la conversion. En effet, à iso-conditions opératoires, l'augmentation du débit d'éthylène peut réduire rapidement le temps de séjour dans le réacteur et par suite baisser drastiquement la conversion. De l'autre côté, un débit d'éthylène insuffisant, peut conduire à la consommation totale des bulles de gaz et le passage en écoulement monophasique, ce qui augmentera rapidement le temps de séjour et par suite la conversion passera à des niveaux très élevés. Pour réussir les tests à des niveaux de conversion significatifs (>20%) sans passer en écoulement monophasique, il faut trouver le compromis entre la concentration du système catalytique nécessaire pour déclencher la réaction, et avoir une conversion d'éthylène relativement lente. Ceci demande dans un premier temps de trouver la concentration minimale de catalyseur pour laquelle il est possible de déclencher la réaction à l'entrée du microréacteur, avant de réaliser des essais de catalyse pour trouver la gamme de débits convenables. Dans cette étude, le seuil minimal de concentration de nickel pour laquelle il était possible de déclencher une réaction est de 31.2 ppm, mais il est possible de diminuer cette valeur quand la passivation du réacteur sera maîtrisée ou en optimisant le rapport Al/Ni qui peut être dans le cas du microréacteur différent de celui connu pour les réacteurs agités.

Le mélange d'un gaz inerte tel que l'azote avec l'éthylène avant l'injection dans le réacteur peut être une solution qui permet d'améliorer le contrôle du temps de séjour et de maintenir un écoulement de Taylor [2]. Le gaz inerte ne sera pas consommé et garantira la présence de bulles de gaz dans l'écoulement même pour les niveaux de conversion élevés. Ceci permettra d'un côté de maintenir un bon niveau de mélange dans la phase liquide grâce aux courants de recirculation, et d'autre part de mieux contrôler la vitesse d'écoulement et par suite le temps

de séjour dans le réacteur. Un meilleur contrôle du temps de séjour permet d'éviter le scénario où l'éthylène dans la phase gaz est complétement épuisé. Cependant, l'ajout d'un gaz inerte avec l'éthylène présente deux inconvénients principaux :

- Le gaz inerte empêche de constater visuellement l'épuisement de l'éthylène dans la phase gaz. Dans ce cas, il faut se référer aux analyses des produits à la sortie du réacteur et le calcul de la conversion pour savoir si l'éthylène a été rapidement consommé dans le réacteur
- Le gaz inerte réduit la pression partielle de l'éthylène. La réduction de la pression partielle de l'éthylène induit une réduction de la concentration de l'éthylène dans la phase liquide et une diminution de la vitesse de transfert de l'éthylène vers la phase liquide, ce qui posera des interrogations sur la transposabilité des tests du fed-batch en microréacteur.

5 Difficultés expérimentales et points d'amélioration

5.1 Passivation de l'unité

L'une des difficultés majeures dans cette étude est la sensibilité de la solution d'alkylaluminium à l'air et à l'humidité. Pour cela, même si les étapes de balayages des lignes et du réacteur à l'azote et de purge avec le cyclohexane ont été bien réalisées, une étape de passivation est nécessaire après chaque ouverture de l'unité et son exposition à l'air. Les raisons principales pour lesquelles l'unité peut être exposée à l'air sont :

- Le démontage d'une ou plusieurs seringues pour nettoyage ou maintenance
- Le remplacement du réacteur suite à un bouchage ou à la casse du réacteur
- Le remplacement d'une des lignes en PFA vieillie ou fissurée après une série de manipulations.

L'étape de passivation permet d'éliminer le reste des impuretés qui n'étaient pas sorties avec le balayage d'azote et les purges avec le solvant. Si ces impuretés n'ont pas été éliminés avant de lancer les tests, ils peuvent réagir avec la solution d'$EtAlCl_2$ ce qui va réduire la concentration de cette solution et par suite diminuer le rapport activateur/catalyseur indispensable pour déclencher la réaction d'oligomérisation.

L'étape de passivation peut conduire à la formation d'alumine. Ainsi, afin d'éviter les bouchages potentiels lors de cette étape, un débit de cyclohexane est injecté avec la solution d'$EtAlCl_2$ afin de diluer cette dernière et pour aider à entrainer les particules d'alumine potentiellement formées vers la sortie de l'unité.

Malgré toutes ces étapes de purge et de passivation, le phénomène de bouchage par les particules d'alumine n'est pas encore complètement maîtrisé et cela revient aux raisons suivantes :

- La quantité et la concentration de la solution d'$EtAlCl_2$ nécessaires pour passiver complètement le réacteur n'est pas connue ;
- Le débit de solvant nécessaire pour empêcher les particules d'alumine potentiellement formées de se déposer sur la paroi du réacteur, sur la paroi des lignes ou dans les connections n'est pas connu ;
- La miniaturisation augmente le ratio surface/volume, ce qui nécessite une augmentation des efforts de passivation et ce qui augmente le risque de bouchage.

Les principaux problèmes causés par la formation de particules dans le réacteur :

- **Le bouchage du réacteur**. Les particules ont tendance à s'accumuler à l'entrée du réacteur ou dans la croix de mélange où les différents fluides se rencontrent. Dans certains cas cette accumulation conduit au bouchage de la croix de mélange ou du réacteur, ce qui nécessite une grande pression pour le débouchage ou bien l'arrêt de l'unité pour le remplacement de la croix de mélange et/ou du réacteur.
- **La perturbation du débit d'éthylène**. Dans certains cas, les particules formées ne sont pas suffisantes pour boucher complètement l'entrée du réacteur. Dans ce cas, l'accumulation des particules est relativement lente et conduit à la formation graduelle d'une restriction à l'entrée du réacteur et par suite à l'augmentation de la pression en amont du réacteur et à la perturbation du débit d'éthylène injecté.
- **La perturbation de la régulation de la pression**. Les particules formées entrainées par le flux, peuvent s'accumuler sous la membrane du régulateur de pression à la sortie du réacteur. Ces particules perturbent le bon fonctionnement du dôme piloté ce qui nécessitent dans certains cas l'arrêt de l'unité pour le nettoyage du régulateur de pression ou le changement de la membrane.

Ainsi, la première étape d'amélioration de cette unité sera de maîtriser la passivation des différentes parties. Une étude de la quantité d'$EtAlCl_2$ nécessaire pour la passivation doit être faite avant de déterminer la quantité de solvant à injecter avec l'$EtAlCl_2$ afin d'empêcher l'accumulation des particules dans l'unité.

5.2 Détermination du temps de séjour

Même s'il est possible d'estimer le temps de séjour par des calculs, il est toujours intéressant de pouvoir mesurer ce paramètre expérimentalement. Jusqu'à présent, la mesure du temps de séjour dans le réacteur pour les écoulements biphasiques se fait en chronométrant le temps nécessaire pour qu'une bulle traverse le réacteur de l'entrée à la sortie. Pour

améliorer la précision de cette mesure, il est possible de recourir aux techniques de caméra rapide. Plusieurs photos à plusieurs positions dans le réacteur seront prises, puis analysées pour mesurer la vitesse de bulle à chaque position. Ainsi, il sera possible de tracer l'évolution de la vitesse de bulle dans le réacteur et calculer par suite le temps de séjour.

5.3 Amélioration de l'analyse en ligne

Le temps nécessaire pour une analyse des produits est actuellement de l'ordre de 50 minutes (45 minutes d'analyse + 5 minutes refroidissement de la GC et temporisation pour le prochain test). Cette durée peut être largement réduite en optant pour une analyse in situ à l'aide d'une technologie telle que le proche infrarouge. Etant donné que le temps nécessaire pour changer les conditions opératoires sur le microréacteur est de l'ordre de 5 minutes, l'application d'une méthode d'analyse in situ permet de multiplier de plusieurs fois le nombre de tests réalisés par jour.

6 Protocole expérimental

6.1 Préparation des solutions

La préparation des solutions se fait sous atmosphère inerte avec une rampe à vide. Les solutions sont préparées dans des schlenks (Figure VI.8). Avant la préparation, les schlenks sont séchés pendant la nuit dans une étuve à 110°C. A la sortie de l'étuve, les schlenks sont conditionnés en les connectant à la rampe à vide et en réalisant au moins 3 cycles de vide/Argon.

Les solutions préparées sont :

- Le précurseur métallique : $Ni(2\text{-}EH)_2$, 3 mmol/L
- L'activateur : dichlorure d'éthylaluminium ($EtAlCl_2$), 90 mmol/L
- L'inhibiteur : Octylamine, 45 mmol/h

Le précurseur de nickel et l'$EtAlCl_2$ sont utilisés brut sans purification complémentaires. L'octylamine est distillé et stocké sur tamis 3A-13X avant utilisation. Le cyclohexane est dégazé et purifié sur SPS avant utilisation.

La solution de $Ni(2\text{-}EH)_2$ est préparée à partir d'une solution mère à 0.13% poids de nickel. 67.5 mg de la solution mère sont introduits dans le schlenk. Le schlenk est branché à la rampe à vide et 3 cycles de vide/Argon sont réalisés avant d'introduire 50 mL de cyclohexane. La solution est agitée pendant quelques minutes jusqu'à la dilution totale de la solution de nickel.

La solution d'activateur est préparée à partir du dichlorure d'éthylaluminium ($EtAlCl_2$) pur. Il est solide à température ambiante et conditionné dans un récipient métallique. Le récipient métallique est plongé dans un bain d'eau chaude afin de liquéfier l'$EtAlCl_2$. Une fois

liquide, 2.4 mL d'$EtAlCl_2$ sont extraits sous atmosphère inerte et dilués dans 250 mL de cyclohexane. La solution est agitée pendant quelques minutes jusqu'à la disparition du trouble. La quantité préparée servira pour plusieurs tests. Des volumes de 30 à 50 mL sont transférés dans un petit schlenk pour chaque test d'oligomérisation.

La solution d'octylamine est préparée en diluant 0.37 mL d'octylamine dans 50 mL de cyclohexane. La solution est agitée pendant quelques minutes.

6.2 Préparation de l'unité de test catalytique

Avant de lancer les tests catalytiques, il est important de vérifier que toutes les lignes sont bien inertées. Toutes traces d'eau, d'air ou d'impureté doivent être éliminées afin d'éviter la contamination du système catalytique et par conséquent sa désactivation. Ainsi, à l'état initial, l'unité est mise sous balayage d'azote.

6.2.1 Balayage de l'unité avec de l'azote :

L'azote est injecté par le contrôleur de débit à travers la ligne d'injection de gaz. Toutes les lignes d'injection, sont initialement déconnectées de leurs seringues respectives. L'azote sort alors par les lignes d'injection de liquide et par la sortie du réacteur en traversant le réacteur (Figure VI.6). Il est important de vérifier que le débit d'azote injecté est suffisant pour qu'il sorte par les différentes lignes, et qu'aucun passage préférentiel d'azote empêche le passage de ce dernier par une des lignes.

Si l'injection de l'azote avec le contrôleur de débit s'avère insuffisante pour balayer toutes les lignes, il est possible de recourir aux arrivées d'azote dédiées aux éprouvettes. Ces arrivées peuvent être connectées directement sur les lignes d'injection de liquide.

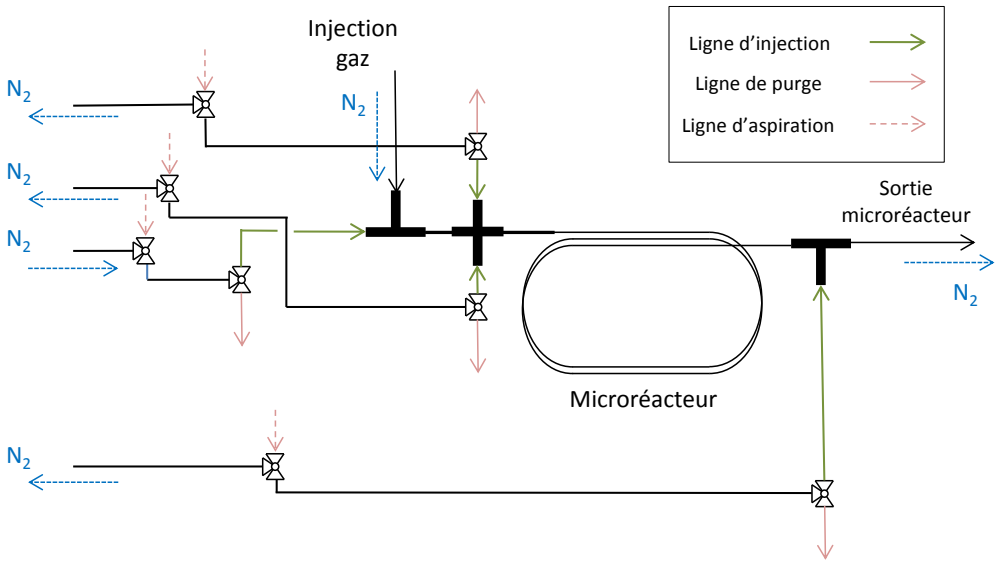

Figure VI.6 – Schéma d'injection d'azote pour le balayage de l'unité

Etat de l'unité :

- Seringues déconnectées
- Vannes trois voies ouvertes vers les lignes d'injection

Procédure :

- Imposer un débit d'azote via le contrôleur de débit gaz (500 NmL/h).
- Si besoin, connecter une ou plusieurs lignes d'azote aux lignes d'entrée seringue. Délivrer un débit d'azote sur les lignes connectées, jusqu'à la sortie du réacteur.
- Laisser en balayage pendant 15 minutes.

6.2.2 Installation et connexion des seringues :

Avant de les installer, les seringues sont séchées pendant la nuit dans une étuve à 77°C. Les seringues sont installées sur l'unité à chaud, une par une et balayées à l'azote en réalisant des cycles de remplissage et de vidange.

Les seringues sont connectées à une vanne trois voies (V1) qui permet soit de se connecter à la ligne d'aspiration pour le remplissage, soit de se connecter sur la ligne d'injection (Figure VI.7). Sur la ligne d'injection, une seconde vanne (V2) trois voies est installée et permet soit l'injection dans le réacteur, soit l'évacuation à la purge.

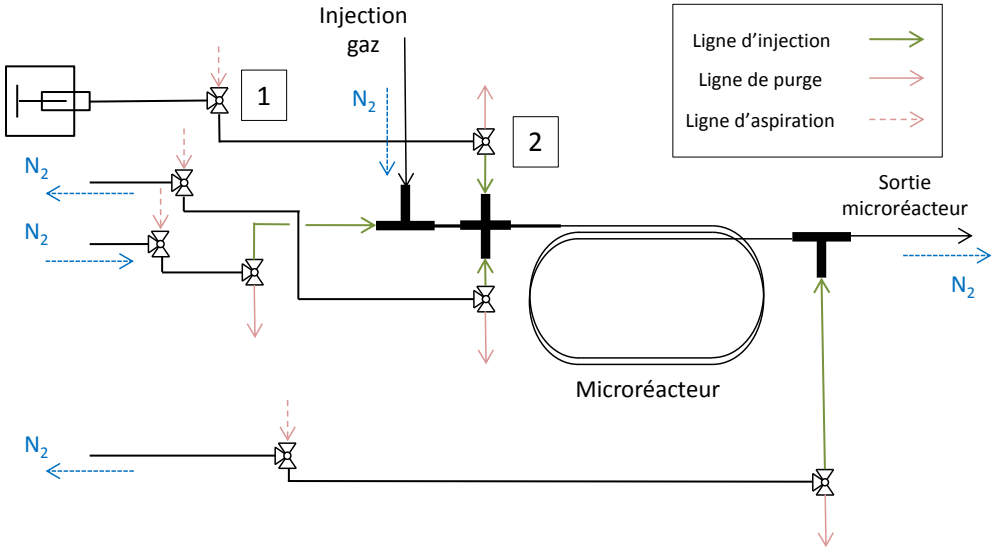

Figure VI.7 – Installation des seringues sur l'unité de test

Etat de l'unité :

- Inertage du réacteur à l'azote effectué
- Vannes trois voies ouvertes vers les lignes d'injection
- Réacteur et ligne d'injection en balayage N_2
- Seringues séchées à l'étuve

Procédure :

Les seringues doivent être connectées une à une

- Connecter la seringue à la ligne d'injection correspondante
- Faire un remplissage de la seringue en aspirant de l'azote balayant l'unité. Le débit d'azote balayant l'unité doit être suffisant pour éviter l'entrée d'air lors du processus de remplissage
- Basculer la deuxième vanne vers la purge et vider la seringue. Lorsqu'elle est vide, basculer immédiatement la vanne vers le réacteur pour éviter toute remontée d'air via la purge.
- Répéter le cycle remplissage/vidange d'azote 3 fois.
- Couvrir les deux raccords de la ligne entre la seringue et la première vanne avec de la paraffine pour améliorer leur étanchéité au vide.

Répéter ces étapes pour les 3 autres seringues.

6.2.3 Installation des schlenks et des canules :

Les solutions sont conservées dans des schlenks sous atmosphère inerte de volume de 100 mL pour les solutions de catalyseur, d'activateur et d'inhibiteur, et 500 mL pour le solvant (Figure VI.8). Ces volumes permettent de réaliser des tests sur une durée d'une semaine. La technique de manipulation sous atmosphère inerte employant des schlenks permet d'éviter la contamination des solutions par l'eau ou l'oxygène présent dans l'air.

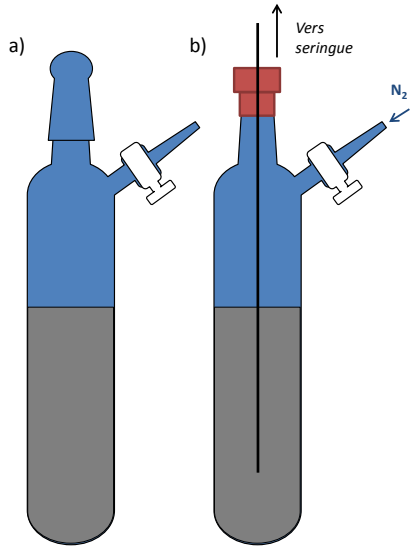

Figure VI.8 – Schéma des schlenks utilisés pour la préparation et le stockage des solutions. a) Shlenck fermé b) schlenk sous azote avec canule d'aspiration installé

Le remplissage des seringues avec une des solutions est réalisé par aspiration du liquide contenu dans un schlenk à travers une canule métallique. Les étapes d'installation d'un schlenk pour le remplissage d'une seringue sont les suivantes :

- Connecter le schlenk fermé à l'arrivée d'azote
- Chasser l'air dans la connexion du schlenk
- Ouvrir le schlenk et mettre un septum
- Sortir la canule de l'étuve et l'installer sur le schlenk sans la plonger dans la solution
- Laisser balayer la canule à l'azote pendant quelques minutes (le temps que la canule reviennent à température ambiante).

6.2.4 Purge de l'unité avec du cyclohexane :

Après l'installation de toutes les seringues, ces dernières seront purgées avec du cyclohexane. Cette purge permettra de chasser l'azote présent dans les seringues et dans les lignes d'injection.

Etat de l'unité :

- Inertage du réacteur à l'azote effectué
- Réacteur en balayage N_2
- Connexion des seringues réalisée
- Schlenk de cyclohexane installé et prêt pour le remplissage.

Les seringues doivent être remplies une à une.

Procédure :

- Connecter la canule à la première vanne trois voies en veillant à bien balayer le raccord, avec l'azote sortant de la canule, avant serrage.
- Plonger la canule dans la solution
- Aspirer du liquide (volume max 7.5 mL)
- Vider complètement la seringue vers la purge, en vérifiant que tout le gaz présent dans la seringue est évacué.
- Répéter le cycle de remplissage/vidange une seconde fois, puis réaliser un troisième remplissage.
- Avant de terminer le troisième remplissage, remonter la canule pour que de l'azote soit aspiré dans la seringue. De cette manière, la canule est vidée de son volume liquide
- Après le troisième remplissage, ne pas vider la seringue et passer à l'étape suivante.
- Basculer la première vanne trois voies vers le réacteur
- Déconnecter la canule et laisser le schlenk en balayage N_2
- Enlever le septum et la canule ensemble et fermer le schlenk
- Basculer la deuxième vanne trois voies vers le réacteur, puis vider la seringue à travers le réacteur, afin de purger la ligne d'injection et le réacteur.

Effectuer cette procédure pour les 4 seringues

6.2.5 Remplissage et mise en concentration des seringues avec les solutions respectives

La procédure de remplissage des seringues est appliquée pour remplir chaque seringue avec la solution correspondante. Chaque schlenk est connecté avec la canule correspondante. La même procédure de remplissage/vidange est appliquée pour mettre en concentration les trois seringues de catalyseur, d'activateur et d'inhibiteur.

Etat de l'unité :

- Inertage du réacteur à l'azote effectué
- Réacteur en balayage N_2
- Connexion des seringues réalisée
- Rinçage des seringues et de l'unité au cyclohexane effectué

Procédure :

- Connecter les schlenks comme indiqué au §6.2.3
- Descendre la canule dans le liquide
- Basculer la première vanne trois voies vers la ligne d'aspiration
- Faire un remplissage de la seringue, (3 mL pour le catalyseur et l'activateur et 7.5 mL pour l'inhibiteur).
- Basculer les deux vannes trois voies vers la purge
- Vider complètement la seringue vers la purge, en vérifiant que tout le gaz présent dans la seringue est évacué.
- Répéter le cycle de remplissage/vidange une seconde fois, puis réaliser un troisième remplissage.
- Avant de terminer le troisième remplissage, remonter la canule pour que de l'azote soit aspiré dans la seringue. De cette manière, la canule est vidée de son volume liquide
- Basculer la première vanne trois voies vers la purge et déconnecter la canule et laisser le schlenk en balayage N_2 pour quelques minutes.
- Vider environ 1 mL dans la purge pour vérifier que tout le gaz est évacué
- Enlever le septum et la canule ensemble et fermer le schlenk
- Procéder de cette façon pour les trois seringues de catalyseur, d'activateur, et d'inhibiteur.

La procédure pour le remplissage de la seringue de cyclohexane est identique, à la différence qu'un seul cycle de remplissage est nécessaire (la seringue est déjà en concentration).

6.3 Conduite d'un test

Etat de l'unité

- Inertage du réacteur à l'azote effectué
- Réacteur en balayage N_2
- Connexion des seringues réalisée
- Rinçage des seringues et de l'unité effectué
- Mise en concentration et remplissage des seringues effectués
- Ligne d'injection avant la deuxième vanne mise en concentration
- Ligne d'injection après la deuxième vanne remplie de cyclohexane

Procédure de démarrage

- Passer en balayage éthylène en remplacement de l'azote
- Laisser balayer 15 minutes pour évacuer tout l'azote résiduel
- Monter progressivement la pression sur l'équilibar pour atteindre la pression de test
- Mettre en chauffe le traceur vers la GC
- Lorsque la pression de test est atteinte, fermer l'arrivée de C_2H_4 et la sortie réacteur pour débuter le test pression. Le test pression se fait avec les seringues connectées.
- Laisser l'unité en test pression durant 2 heures. Critère pour passer le test : perte de pression max de 0.5 bar/h
- Une fois le test pression validé, ouvrir les vannes entrée et sortie réacteur et rétablir la circulation de C_2H_4 au débit et à la pression du test
- Mettre en chauffe le bain thermostaté et réguler la température du réacteur à la température du test.
- Etablir le débit de cyclohexane ainsi que le train de bulles et démarrer l'injection de l'inhibiteur.
- Démarrer l'injection de la solution d'activateur avec un débit de 0.3 mL/h pendant 15 minutes pour mettre en concentration la ligne d'injection après la deuxième vanne
- Réduire le débit d'activateur au débit de la consigne et laisser passiver le réacteur pendant 15 minutes
- Démarrer l'injection du catalyseur avec le débit de la consigne (si le débit de la consigne est très faible, il est possible d'augmenter le débit pendant une durée suffisante pour mettre en concentration la ligne d'injection initialement remplie de cyclohexane, et ensuite réduire le débit de catalyseur au débit consigne)

L'accroche de la réaction peut être noté par une réduction de la taille de bulles dans le réacteur. Après l'accroche de la réaction, il faut attendre environ 30 minutes avant de lancer la

première analyse GC, le temps nécessaire pour que les effluents sortent de l'unité et arrivent à la GC.

Procédure d'arrêt

- Couper les débits d'activateur et de catalyseur.
- Après 5 minutes, couper le débit d'inhibiteur.
- Après 5 minutes, couper le débit de cyclohexane.
- Couper la GC.
- Couper le traceur vers la GC.
- Couper l'éthylène et isoler l'entrée et la sortie du réacteur pour laisser l'unité en pression

A la fin du test, il est recommandé de vider la seringue de la solution d'activateur vers la purge et de la rincer en réalisant deux cycles de remplissage/vidange de cyclohexane comme décrit dans le §6.2.4.

6.4 Analyse des produits

Pour chaque test, plusieurs analyses GC sont réalisées. Au début du test, une première analyse est réalisée avant l'injection du système catalytique afin de vérifier le ratio C_2H_4/cyclohexane injecté dans l'unité. Ensuite, une fois que la réaction est déclenchée et atteint un régime stable, plusieurs analyses sont lancées pour assurer le suivi des produits de la réaction au cours du temps

Pour chaque test, un volume défini est injecté dans la GC à travers une vanne d'échantillonnage. L'analyse de l'échantillon par la GC donne un chromatographe composé d'un pic pour chaque produit identifié (Figure VI.9). L'aire de ce pic est proportionnelle à la quantité du produit dans l'échantillon et au facteur de réponse du produit.

Le cyclohexane, étant un solvant, ne sera pas consommé durant la réaction, alors il sera utilisé comme étalon interne pour calculer les débits à la sortie du réacteur à partir des résultats des analyses GC. Le débit molaire du cyclohexane à la sortie est considéré égal au débit molaire de la consigne. Connaissant alors le débit molaire du cyclohexane, et en prenant en compte que le facteur de réponse volumique des produits dans la GC est proportionnel au nombre de carbone, il est possible de calculer le débit molaire des autres composés à l'aide des aires des pics de la GC.

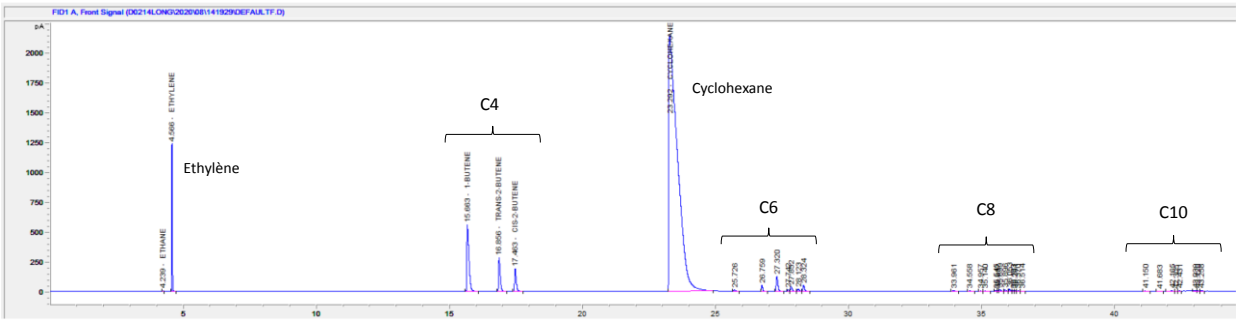

Figure VI.9 – Chromatographe d'une analyse GC des effluents (test 3)

Conclusion et perspectives

Conclusion

Grâce à ses spécificités, la microfluidique représente une excellente opportunité en tant qu'outil d'acquisition de données pour les systèmes réactionnels gaz-liquide. Dans la littérature, la transposition de tests de catalyse homogène vers des microréacteurs a été réalisée pour étudier la cinétique d'une réaction, réaliser un screening de catalyseurs ainsi que de conditions opératoires. En revanche, aucune étude ne s'est intéressée aux réactions d'oligomérisation de l'éthylène.

Afin de déterminer les dimensions du microréacteur et sa plage opératoire, un modèle simplifié du microréacteur pour l'oligomérisation de l'éthylène a été mis en place et une étude paramétrique a été réalisée avec ce modèle en tenant compte des différentes contraintes techniques et réactionnelles. Le choix s'est donc porté sur un microréacteur de section circulaire, de longueur 1 m et de diamètre interne de 0.5 mm. Le microréacteur a été prévu pour opérer à une pression entre 10 et 30 bar et à une température entre 30 et 50°C avec des débit gaz compris entre 50 – 500 NmL/h et des débits liquide compris entre 0.5 – 1.5 mL/h.

En se basant sur les résultats de l'étude paramétrique, des études d'hydrodynamique et de transfert de matières ont été menées.

Pour l'étude hydrodynamique, une série de tests d'écoulement N_2-cyclohexane a été réalisée sous différentes conditions opératoires. Des bulles de forme cylindrique avec des extrémités hémisphériques ont été générées avec une bonne stabilité permettant la caractérisation de l'écoulement à l'aide d'une caméra rapide. Des équations pour l'estimation de la taille de bulle et de slug en fonction des vitesses superficielles des deux phases gaz et liquide ont été trouvées en se basant sur le modèle de Garstecki [45]. L'injection d'un liquide dans le train de bulles a été testée afin d'imiter l'alimentation du catalyseur dans un test d'oligomérisation. Les expériences ont montré que le volume de slug liquide augmente proportionnellement au débit de l'injection latérale avec une répartition équitable sur les slugs. Cette observation permet de valider que l'injection du catalyseur par l'injection latérale permettra une répartition homogène de celui-ci dans chaque slug, ce qui est primordial pour la réalisation d'un test catalytique.

Pour l'étude de transfert, un écoulement éthylène-cyclohexane a été généré dans la même plage opératoire et le coefficient de transfert de matière volumique a été calculé en mesurant la réduction de la taille de bulle. Les résultats des tests de transfert ont montré que les valeurs des coefficients de transfert de matière volumiques dans la gamme de conditions étudiées sont du même ordre de grandeur que les $K_L a$ maximaux obtenus avec les réacteurs agités [75]. Le système du microréacteur étudié présente des performances de transfert de matière comparables et légèrement supérieures à celles des réacteurs à cuve agitée dans la fenêtre de conditions opératoires déterminée, ce qui permet de valider la possibilité de réaliser des tests

d'oligomérisation de l'éthylène dans le microréacteur sans que la réaction soit limitée par le transfert de matière.

Les résultats des études hydrodynamique et de transfert de matière ont permis de réaliser avec succès la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans le microréacteur. Une procédure spécifique a été mise en place afin de prendre en compte la sensibilité du système catalytique à l'air et à l'humidité.

La stabilité des paramètres opératoires (température et pression) a été validée au cours d'une série de tests d'oligomérisation de l'éthylène. Dans les tests catalytiques présentant une conversion élevée, la consommation rapide d'éthylène a cependant conduit à la formation d'un écoulement monophasique. Ce type d'écoulement peut modifier les performances du système catalytique et complique la comparaison avec les résultats en réacteur fed-batch. Le contrôle de l'écoulement fait partie des améliorations proposées détaillées en perspectives. La variation des conditions opératoires et l'analyse des résultats des tests catalytiques associés ont permis d'accéder aux performances du système catalytique ainsi qu'à une première construction des courbes conversion/sélectivités du système catalytique. La sélectivité en butènes diminue avec la conversion au profit des coupes héxènes et octènes. De même, la sélectivité du butène-1 dans la coupe C4 décroit avec la conversion au profit du butène-2. Ces observations sont cohérentes avec le mécanisme réactionnel de l'oligomérisation de l'éthylène. De plus, les performances du système catalytique observées en microréacteur sont semblables à ceux en réacteur fed-batch. Les quelques écarts identifiés peuvent s'expliquer par les différences de modes opératoires entre les deux types de réacteurs.

Cette étude a démontré que la réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être étudiée en microréacteur. Des améliorations sont encore nécessaires pour arriver aux meilleures performances de l'outil et la construction d'un modèle cinétique nécessite la réalisation de tests catalytiques couvrant une gamme plus large de conditions opératoires.

Perspectives

Pour compléter le travail d'évaluation de la capacité du nouvel outil de microréacteur à réaliser des tests de catalyse homogène, il sera nécessaire de réaliser une étude cinétique complète de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène dans le microréacteur.

Les résultats de cette étude associés aux résultats des études hydrodynamiques et de transfert permettront d'améliorer et de compléter le modèle du microréacteur.

Réalisation de l'étude cinétique

La réalisation de tests catalytiques avec différentes conditions opératoires, et à différents niveaux de conversion sont nécessaires pour construire un modèle cinétique. Pour se faire, une étude des paramètres suivant doit être réalisée :

- La concentration du système catalytique ; après la détermination de la concentration minimale de catalyseur nécessaire pour déclencher la réaction est, il est important de réaliser plusieurs tests avec différentes concentrations de catalyseur dans le milieu réactionnel
- La température de la réaction ; la température peut être variée entre 30 et 60°C. Le bon contrôle de la température dans le microréacteur est un avantage qui permet d'accéder à des données fiables de l'effet de la température sur les performances catalytiques
- La concentration des réactifs ; la concentration de l'éthylène dans la phase gaz peut être modifiée en variant la pression dans le réacteur. La pression peut être variée entre 10 et 30 bar. Pour des pressions proches de 30 bar il est préférable de changer le système de pousse seringue double « Harvard pump 33 dual syringe » utilisé pour injecter les solutions de catalyseur et d'activateur car le modèle actuel est limité à une pression de 35 barg avec les seringues de 8 mL. Une autre solution sera l'utilisation de seringues avec un diamètre plus petit. Cependant le modèle de seringue de 2 mL a posé des problèmes d'étanchéité quand il a été utilisé pour cette application.

  Pour connaître l'ordre de la réaction de co-oligomérisation, il est aussi possible de varier la concentration du butène-1 en réalisant des « ajouts dosés » de ce produit dans la phase liquide.

Adaptation du modèle du réacteur

Les tests catalytiques sous différentes conditions opératoires permettront de retrouver la loi cinétique et d'adapter la partie cinétique dans le modèle de réacteur développé au début de cette étude. Pour compléter le modèle du réacteur, il est nécessaire d'y intégrer les équations d'estimation du volume de bulle et de slug trouvées dans l'étude hydrodynamique (Chapitre IV). Enfin, pour améliorer l'estimation de la concentration d'éthylène dans la phase liquide, des données thermodynamiques concernant l'ensemble des espèces présentes doivent être ajoutées, et la résolution de l'équilibre diphasique implémentée.

Références

[1] P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins: Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes, Catal Lett 145 (2015) 173–192.

[2] J. Keybl, K.F. Jensen, Microreactor System for High-Pressure Continuous Flow Homogeneous Catalysis Measurements, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 11013–11022.

[3] C.P. Park, M.M. van Wingerden, S.-Y. Han, D.-P. Kim, R.H. Grubbs, Low pressure ethenolysis of renewable methyl oleate in a microchemical system, Organic letters 13 (2011) 2398–2401.

[4] C. de Bellefon, S. Caravieilhes, P. Grenouillet, Application of a Micromixer for the High Troughput Screening of Fluid-Liquid Molecular Catalysis, in: M. Matlosz, W. Ehrfeld, J.P. Baselt (Eds.), Microreaction Technology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001, pp. 408–413.

[5] C. de Bellefon, R. Abdallah, T. Lamouille, N. Pestre, S. Caravieilhes, P. Grenouillet, High-Throughput Screening of Molecular Catalysts Using Automated Liquid Handling, Injection, and Microdevices, chimia (aarau) 56 (2002) 621–626.

[6] J.S. Moore, K.F. Jensen, "Batch" Kinetics in Flow: Online IR Analysis and Continuous Control, Angew. Chem. 126 (2014) 480–483.

[7] L. Vanoye, M. Pablos, N. Smith, C. de Bellefon, A. Favre-Réguillon, Aerobic oxidation of aldehydes: Selectivity improvement using sequential pulse experimentation in continuous flow microreactor, RSC Adv 4 (2014) 57159–57163.

[8] L. Vanoye, M. Pablos, C. de Bellefon, A. Favre-Réguillon, Gas-Liquid Segmented Flow Microfluidics for Screening Copper/TEMPO-Catalyzed Aerobic Oxidation of Primary Alcohols, Adv. Synth. Catal. 357 (2015) 739–746.

[9] A.M. Barajas, R.L. Panton, The effects of contact angle on two-phase flow in capillary tubes, International Journal of Multiphase Flow 19 (1993) 337–346.

[10] K. Hecht, G. Fröhlich, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, B. Kraushaar-Czarnetzki, The influence of surface properties on chemical reaction in multiphase flow in capillaries, Chemical Engineering Journal 225 (2013) 837–847.

[11] H. Liu, C.O. Vandu, R. Krishna, Hydrodynamics of Taylor Flow in Vertical Capillaries: Flow Regimes, Bubble Rise Velocity, Liquid Slug Length, and Pressure Drop, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 4884–4897.

[12] K.A. Triplett, S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khalik, D.L. Sadowski, Gas–liquid two-phase flow in microchannels Part I: Two-phase flow patterns, International Journal of Multiphase Flow 25 (1999) 377–394.

[13] C.-Y. Yang, C.-C. Shieh, Flow pattern of air–water and two-phase R-134a in small circular tubes, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 1163–1177.

[14] A. Kawahara, P.-Y. Chung, M. Kawaji, Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel, International Journal of Multiphase Flow 28 (2002) 1411–1435.

[15] A. Serizawa, Z. Feng, Z. Kawara, Two-phase flow in microchannels, Experimental Thermal and Fluid Science 26 (2002) 703–714.

[16] W.L. Chen, M.C. Twu, C. Pan, Gas–liquid two-phase flow in micro-channels, International Journal of Multiphase Flow 28 (2002) 1235–1247.

[17] M.J. Simmons, D.C.Y. Wong, P.J. Travers, J.S. Rothwell, Bubble Behaviour in Three Phase Capillary Microreactors, International Journal of Chemical Reactor Engineering 1 (2003).

[18] P.-Y. Chung, M. Kawaji, The effect of channel diameter on adiabatic two-phase flow characteristics in microchannels, International Journal of Multiphase Flow 30 (2004) 735–761.

[19] D. Liu, S. Wang, Flow Pattern and Pressure Drop of Upward Two-Phase Flow in Vertical Capillaries, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 243–255.

[20] S. Saisorn, S. Wongwises, Adiabatic two-phase gas–liquid flow behaviors during upward flow in a vertical circular micro-channel, Experimental Thermal and Fluid Science 69 (2015) 158–168.

[21] S. Zeguai, S. Chikh, L. Tadrist, Experimental study of two-phase flow pattern evolution in a horizontal circular tube of small diameter in laminar flow conditions, International Journal of Multiphase Flow 55 (2013) 99–110.

[22] A. Sur, D. Liu, Adiabatic air–water two-phase flow in circular microchannels, International Journal of Thermal Sciences 53 (2012) 18–34.

[23] M.K. Akbar, D.A. Plummer, S.M. Ghiaasiaan, On gas–liquid two-phase flow regimes in microchannels, International Journal of Multiphase Flow 29 (2003) 855–865.

[24] N. Völkel, Design et caractérsation des micro-réacteurs gaz-liquide, Toulouse INP, 2009.

[25] Y. Zhao, G. Chen, C. Ye, Q. Yuan, Gas–liquid two-phase flow in microchannel at elevated pressure, Chemical Engineering Science 87 (2013) 122–132.

[26] G.I. Taylor, Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube, J. Fluid Mech. 10 (1961) 161.

[27] B.G. Cox, An experimental investigation of the streamlines in viscous fluid expelled from a tube, J. Fluid Mech. 20 (1964) 193.

[28] B.G. Cox, University of Cambridge, 1963.

[29] T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro, Flow patterns in liquid slugs during bubble-train flow inside capillaries, Chemical Engineering Science 52 (1997) 2947–2962.

[30] A. Günther, S.A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, K.F. Jensen, Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow, Lab on a chip 4 (2004) 278–286.

[31] M. WARNIER, E. REBROV, M. DECROON, V. HESSEL, J. SCHOUTEN, Gas hold-up and liquid film thickness in Taylor flow in rectangular microchannels, Chemical Engineering Journal 135 (2008) S153-S158.

[32] T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro, Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross section, Chemical Engineering Science 50 (1995) 183–199.

[33] M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C.R. Kleijn, J.J. Heiszwolf, Inertial and interfacial effects on pressure drop of Taylor flow in capillaries, AIChE J. 51 (2005) 2428–2440.

[34] T.S. Fouilland, D.F. Fletcher, B.S. Haynes, Film and slug behaviour in intermittent slug–annular microchannel flows, Chemical Engineering Science 65 (2010) 5344–5355.

[35] P. Aussillous, D. Quéré, Quick deposition of a fluid on the wall of a tube, Phys. Fluids 12 (2000) 2367.

[36] A.L. HAZEL, M. HEIL, The steady propagation of a semi-infinite bubble into a tube of elliptical or rectangular cross-section, J. Fluid Mech. 470 (2002).

[37] F.P. Bretherton, The motion of long bubbles in tubes, J. Fluid Mech. 10 (1961) 166.

[38] T. Abadie, Hydrodynamics of gas-liquid taylor flow in microchannels, INP Toulouse, Toulouse France, 2013.

[39] Y. Lu, T. Fu, C. Zhu, Y. Ma, H.Z. Li, Pinch-off mechanism for Taylor bubble formation in a microfluidic flow-focusing device, Microfluid Nanofluid 16 (2014) 1047–1055.

[40] W. van Hoeve, B. Dollet, M. Versluis, D. Lohse, Microbubble formation and pinch-off scaling exponent in flow-focusing devices, Physics of Fluids 23 (2011) 92001.

[41] M. de MENECH, P. GARSTECKI, F. JOUSSE, H.A. STONE, Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction, J. Fluid Mech. 595 (2008) 14 613.

[42] J.H. Xu, S.W. Li, J. Tan, G.S. Luo, Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: From squeezing to dripping, Microfluid Nanofluid 5 (2008) 711–717.

[43] T. Fu, Y. Ma, Bubble formation and breakup dynamics in microfluidic devices: A review, Chemical Engineering Science 135 (2015) 343–372.

[44] R.M. Santos, M. Kawaji, Numerical modeling and experimental investigation of gas–liquid slug formation in a microchannel T-junction, International Journal of Multiphase Flow 36 (2010) 314–323.

[45] P. Garstecki, M.J. Fuerstman, H.A. Stone, G.M. Whitesides, Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction-scaling and mechanism of break-up, Lab on a chip 6 (2006) 437–446.

[46] V. van Steijn, M.T. Kreutzer, C.R. Kleijn, μ -PIV study of the formation of segmented flow in microfluidic T-junctions, Chemical Engineering Science 62 (2007) 7505–7514.

[47] F. Benito-Lopez, R.M. Tiggelaar, K. Salbut, J. Huskens, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, H.J.G.E. Gardeniers, W. Verboom, Substantial rate enhancements of the esterification reaction of phthalic anhydride with methanol at high pressure and using supercritical CO2 as a co-solvent in a glass microreactor, Lab on a chip 7 (2007) 1345–1351.

[48] T. Razzaq, T.N. Glasnov, C.O. Kappe, Continuous-Flow Microreactor Chemistry under High-Temperature/Pressure Conditions, Eur. J. Org. Chem. 2009 (2009) 1321–1325.

[49] F. Cansell, C. Aymonier, Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids, The Journal of Supercritical Fluids 47 (2009) 508–516.

[50] N. Assmann, A. Ładosz, P. Rudolf von Rohr, Continuous Micro Liquid-Liquid Extraction, Chem. Eng. Technol. 36 (2013) 921–936.

[51] C. Yao, Z. Dong, Y. Zhao, G. Chen, The effect of system pressure on gas-liquid slug flow in a microchannel, AIChE J. 60 (2014) 1132–1142.

[52] M.A. Ben Abdelwahed, Y. Wielhorski, L. Bizet, J. Bréard, Characterisation of bubbles formed in a cylindrical T-shaped junction device, Chemical Engineering Science 76 (2012) 206–215.

[53] C.O. Vandu, H. Liu, R. Krishna, Mass transfer from Taylor bubbles rising in single capillaries, Chemical Engineering Science 60 (2005) 6430–6437.

[54] J. Yue, G. Chen, Q. Yuan, L. Luo, Y. Gonthier, Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flow through a rectangular microchannel, Chemical Engineering Science 62 (2007) 2096–2108.

[55] S. Irandoust, S. Ertlé, B. Andersson, Gas-liquid mass transfer in taylor flow through a capillary, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 115–119.

[56] G. Bercˇicˇ, A. Pintar, The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries, Chemical Engineering Science 52 (1997) 3709–3719.

[57] J. Tan, Y.C. Lu, J.H. Xu, G.S. Luo, Mass transfer characteristic in the formation stage of gas–liquid segmented flow in microchannel, Chemical Engineering Journal 185-186 (2012) 314–320.

[58] W. Li, K. Liu, R. Simms, J. Greener, D. Jagadeesan, S. Pinto, A. Günther, E. Kumacheva, Microfluidic study of fast gas-liquid reactions, Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 3127–3132.

[59] C. Yao, Z. Dong, Y. Zhao, G. Chen, An online method to measure mass transfer of slug flow in a microchannel, Chemical Engineering Science 112 (2014) 15–24.

[60] M. Abolhasani, M. Singh, E. Kumacheva, A. Günther, Automated microfluidic platform for studies of carbon dioxide dissolution and solubility in physical solvents, Lab on a chip 12 (2012) 1611–1618.

[61] N. Dietrich, K. Loubière, M. Jimenez, G. Hébrard, C. Gourdon, A new direct technique for visualizing and measuring gas–liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel, 11th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 100 (2013) 172–182.

[62] S. Kuhn, K.F. Jensen, A pH-Sensitive Laser-Induced Fluorescence Technique To Monitor Mass Transfer in Multiphase Flows in Microfluidic Devices, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 8999–9006.

[63] T. Deleau, M. Fechter, J.-J. Letourneau, S. Camy, J. Aubin, A.S. Braeuer, F. Espitalier, Determination of mass transfer coefficients in high-pressure two-phase flows in capillaries using Raman spectroscopy, 11th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 228 (2020) 115960.

[64] A. Martin, S. Camy, J. Aubin, Hydrodynamics of CO 2 -ethanol flow in a microchannel under elevated pressure, 11th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 178 (2018) 297–311.

[65] M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.J. Heiszwolf, Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, Chemical Engineering Science 60 (2005) 5895–5916.

[66] J.M. van Baten, R. Krishna, CFD simulations of mass transfer from Taylor bubbles rising in circular capillaries, Chemical Engineering Science 59 (2004) 2535–2545.

[67] M. Sattari-Najafabadi, M. Nasr Esfahany, Z. Wu, B. Sunden, Mass transfer between phases in microchannels: A review, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 127 (2018) 213–237.

[68] S. Haase, D.Y. Murzin, T. Salmi, Review on hydrodynamics and mass transfer in minichannel wall reactors with gas–liquid Taylor flow, Chemical Engineering Research and Design 113 (2016) 304–329.

[69] L. Yang, N. Dietrich, K. Loubière, C. Gourdon, G. Hébrard, Visualization and characterization of gas–liquid mass transfer around a Taylor bubble right after the formation stage in microreactors, Chemical Engineering Science 143 (2016) 364–368.

[70] A. Leclerc, R. Philippe, V. Houzelot, D. Schweich, C. de Bellefon, Gas–liquid Taylor flow in square micro-channels: New inlet geometries and interfacial area tuning, Chemical Engineering Journal 165 (2010) 290–300.

[71] T. Abadie, J. Aubin, D. Legendre, C. Xuereb, Hydrodynamics of gas–liquid Taylor flow in rectangular microchannels, Microfluid Nanofluid 12 (2012) 355–369.

[72] S. Arias, X. Ruiz, J. Casademunt, L. Ramírez-Piscina, R. González-Cinca, Experimental Study of a Microchannel Bubble Injector for Microgravity Applications, Microgravity Sci. Technol 21 (2009) 107–111.

[73] J.-N. Jaubert, F. Mutelet, VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method, Fluid Phase Equilibria 224 (2004) 285–304.

[74] J. Yue, L. Luo, Y. Gonthier, G. Chen, Q. Yuan, An experimental study of air–water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels, 11th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 64 (2009) 3697–3708.

[75] V. Santos-Moreau, J.C.B. Lopes, C.P. Fonte, Estimation of kLa Values in Bench-Scale Stirred Tank Reactors with Self-Inducing Impeller by Multiphase CFD Simulations, Chem. Eng. Technol. 77 (2019) 318.