



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**  
**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES DE NANCY**  
**LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE DE NANCY**

## **THÈSE**

Présentée en vue d'obtenir le diplôme de

**DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**  
*Mention Génie des Procédés et Produits*

Par

***Thibault OBEIN***

*Ingénieur de l'Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique de Lyon*

### ***CARACTÉRISATION D'UN MICRORÉACTEUR À FILM TOMBANT ET ÉTUDE DE LA FLUORATION DIRECTE DE L'ANISOLE DANS CE MICRORÉACTEUR***

*Thèse soutenue en huis clos le 20 septembre 2006 devant la commission d'examen*

#### Membres du jury

---

Rapporteurs : Christophe GOURDON (Professeur de l'ENSIACET)  
Marcel LIAUW, (Professeur de l'Université d'Aix-la-Chapelle)

Examineurs : Pascal PITIOT (Rhodia Organics)  
Michael MATLOSZ (Professeur de l'INPL)  
Sabine RODE (Maître de Conférence de l'INPL)  
Laurent FALK (Directeur de recherche au LSGC)

Membre invité : Jean-Marc COMMENGE (Maître de Conférence de l'INPL)







INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES DE NANCY  
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE DE NANCY

## THESE

Présentée en vue d'obtenir le diplôme de

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
Mention Génie des Procédés et Produits

Par Thibault OBEIN

Ingénieur de l'Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique de Lyon

### **Caractérisation d'un microréacteur à film tombant et étude de la fluoration directe de l'anisole dans ce microréacteur**

**Thèse soutenue en huis clos le 20 septembre 2006 devant la commission d'examen**

#### **Jury :**

Rapporteurs : Christophe GOURDON (Professeur de l'ENSIACET)  
Marcel LIAUW, (Professeur de l'Université d'Aix-la-Chapelle)  
Examineurs : Pascal PITIOT (Rhodia Organics)  
Michael MATLOSZ (Professeur de l'INPL)  
Sabine RODE (Maître de Conférence de l'INPL)  
Laurent FALK (Directeur de recherche au LSGC)  
Membre invité : Jean-Marc COMMENGE (Maître de Conférence de l'INPL)



*A mes Parents,*

*à Mahvand.*



# REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont en premier lieu à M. Michael MATLOSZ, Professeur et Directeur de l'ENSIC, Mme Sabine RODE et M. Jean-Marc COMMENGE, Maîtres de Conférence à l'ENSIC, pour m'avoir accueilli au sein du LSGC et avoir dirigé ma thèse. Je les remercie aussi pour leur aide précieuse, leur disponibilité et leur patience.

Je souhaite également remercier M. Pascal PITIOT, ainsi que MM. Joseph LOPEZ et Vincent SCHANEN, Ingénieurs de Recherche de RHODIA Organics, pour m'avoir accordé leur confiance pour cette thèse, et pour leur encadrement industriel.

J'adresse mes remerciements à M. Christophe GOURDON, Professeur de l'ENSIACET, et à M. Marcel LIAUW, Professeur de l'Université Technologique d'Aix-la-Chapelle, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je remercie également M. Laurent FALK, Directeur de Recherche LSGC et Responsable du groupe GPM, d'avoir accepté d'être Président du jury.

Je remercie également M. Daniel TONDEUR, Directeur de Recherche Emérite du LSGC, pour avoir assisté à ma thèse.

Je tiens à remercier M. Michel SARDIN, Professeur de l'INPL et Directeur du LSGC, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je suis très reconnaissant envers M. Richard LAINE, Assistant Ingénieur du SEMI et ACO du LSGC, qui a à la fois procédé à l'automatisation, à la mise en route et à la supervision de la sécurité de l'installation de fluoration. Concernant l'automatisation et l'instrumentation de l'installation, je tiens également à remercier MM. Abdelhakim BENHARA et Mathieu WEBER, membres du SEMI, ainsi que M. Younes DERBANI. Je remercie aussi M. Kevin MOZET, Technicien du LSGC, pour sa participation à la sécurité de l'installation.

Je souhaite également remercier M. Xavier FRAMBOISIER, Ingénieur d'Etude GPM, pour son assistance tout au long de la thèse et pour son aide précieuse pour les analyses chimiques.

J'aimerais associer à ce travail M. Ghislain GENIN, Maître de Conférence à l'IUT Nancy-Brabois, pour la réalisation de la modélisation de l'hydrodynamique du microréacteur et pour ses explications. Je tiens également à remercier M. Jorge « Jordi » RAIG-COLON pour sa participation à l'étude du transfert de chaleur.

Je remercie aussi tous les membres de l'atelier de mécanique du LSGC : MM. Christian BLANCHARD, Pascal BEAURAIN, Alain CHEREQUE, Patrick LOUIS, Yann NIEDERGANG et Gilbert SIEFERT sans lesquels la conception, la réalisation et la mise en place de l'installation auraient été impossibles.

J'adresse mes remerciements à Mmes Corinne DE CRUZ et Nelly LOZINGUEZ, du Service Financier et à MM. Gilbert BROUILLOT et Steve PONTVIANNE pour leur disponibilité et leur efficacité lors des nombreuses commandes de matériel et de bouteilles de gaz.

Je remercie MM. Fabrice BENARD, Bruno DELFOLIE et Gérard VERDIER du SIRC pour leur assistance lors des problèmes informatiques, ainsi que M. Raman SINHA, du Service Documentation. Toute ma sympathie et mes remerciements vont à Mmes Annie FREY, Josiane MORAS, Claudine PASQUIER et Véronique STOLF du Service Scientifique et Administratif ainsi qu'à Mme Muriel HAUDOT, membre de la direction du LSGC.

Je souhaite également remercier Anis ATTOUR, pour sa camaraderie et son aide lors de la prise en main du poste de chromatographie, ainsi que mes collègues de bureau : Sophie RABEAU, Meryem SABER, Sébastien LOMEL et Pascal SPINAT. Je remercie aussi tous les membres et les doctorants du CEGEP et de DEGLIN pour leur sympathie et leur bonne humeur. Je tiens à remercier particulièrement Gabriel WILD, Directeur de Recherche LSGC et Directeur du DCPR, pour sa présentation de la ville de Strasbourg lors du GLS 7.

Enfin, je tiens à remercier mes parents et ma sœur Solange qui ont su me soutenir et m'encourager pendant ce travail.

J'aimerais terminer en remerciant Mahvand, qui a dû faire preuve de patience lors de mes longues journées d'expérimentation, pour sa présence et son soutien de tous les jours.



# SOMMAIRE

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>9</b>
<b>1 DESCRIPTION DU MICROREACTEUR</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction	11
1.2 Structure et fonctionnement du microréacteur	11
1.2.1 Structure du microréacteur	11
1.2.2 Fonctionnement du microréacteur	14
1.3 Caractéristiques du film ruisselant	15
1.3.1 Films ruisselants classiques	15
1.3.1.1 Régimes d'écoulement et profil de vitesse	15
1.3.1.2 Epaisseur et stabilité du film	18
1.3.1.3 Phénomènes de transfert	19
1.3.2 Films ruisselants microstructurés	21
1.3.2.1 Epaisseur du film	21
1.3.2.2 Mouillage de la plaque réactionnelle et équirépartition du liquide	23
1.3.2.3 Profil de vitesse	23
1.3.3 Applications numériques	24
1.4 Phénomènes de transfert	25
1.4.1 Transfert de matière	25
1.4.2 Transfert de chaleur	25
1.5 Conclusion	26
<b>2 DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR EN PHASE GAZ</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction	29
2.2 Bases théoriques de la DTS	29
2.3 Partie expérimentale	30
2.3.1 Choix du traceur et du système de détection	30
2.3.2 Description du montage expérimental	31
2.3.3 Conditions des expériences	33
2.4 Résultats et interprétation	34
2.4.1 Traitement préalable des données	34
2.4.2 Exemple de résultats prétraités	35
2.4.3 Interprétation des DTS phase gaz du microréacteur	35
2.4.3.1 Rappel de l'objectif	35
2.4.3.2 Modèle simple	36
2.4.3.3 Modèles détaillés	38
2.4.4 Simulation du microréacteur par la Mécanique des Fluides Numérique	43
2.4.4.1 Méthode	43
2.4.4.2 Résultats	44
2.5 Conclusion	46
<b>3 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE COTE GAZ</b>	<b>49</b>
3.1 Introduction	49
3.2 Bases théoriques	49
3.2.1 Généralités sur les réactions gaz-liquide, définition du $k_g$	49
3.2.2 Transfert de matière dans le microréacteur à film tombant	52
3.2.3 Le système $\text{SO}_2/\text{NaOH}$	53
3.2.4 Méthode de détermination du coefficient de transfert de matière côté gaz	54
3.2.5 Contraintes	56
3.2.6 Recherche d'une corrélation empirique	56
3.3 Essais expérimentaux	58
3.3.1 Description du montage expérimental	58
3.3.1.1 Circuit gazeux	58

3.3.1.2	Circuit liquide	59
3.3.2	Mode opératoire	60
3.3.3	Conditions des manipulations	60
3.4	Résultats et interprétation	61
3.4.1	Résultats des expériences	61
3.4.2	Interprétation	64
3.5	Conclusion	66
<b>4</b>	<b>ETUDE DU TRANSFERT DE CHALEUR</b>	<b>69</b>
4.1	Introduction	69
4.2	Bases théoriques du transfert de chaleur	69
4.2.1	Echangeurs de chaleur	69
4.2.1.1	Bilans globaux sur un échangeur de chaleur	70
4.2.1.2	Détermination du coefficient global de transfert de chaleur à travers une paroi plane	71
4.2.1.3	Estimation des coefficients de transfert de chaleur partiels $h$	72
4.2.2	Transfert de chaleur dans les microcanaux	74
4.2.2.1	Etude bibliographique	74
4.2.2.2	Dimensions caractéristiques de l'échangeur de chaleur	76
4.2.2.3	Evaluation du coefficient de transfert de chaleur	77
4.3	Partie expérimentale	84
4.3.1	Description du montage expérimental	85
4.3.2	Caractéristiques physicochimiques des matériaux et des fluides	86
4.3.3	Mode opératoire et conditions des expériences	87
4.4	Résultats et interpretation	88
4.4.1	Résultats	88
4.4.2	Interprétations des résultats	90
4.4.2.1	Hypothèses	90
4.4.2.2	Modèle simple	91
4.4.2.3	Modèle détaillé	94
4.5	Conclusions	97
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>99</b>
5.1	Introduction	99
5.2	Fluor moléculaire	99
5.2.1	Propriétés chimiques de l'élément fluor	99
5.2.2	Propriétés du fluor moléculaire	100
5.2.3	Toxicité du fluor moléculaire	101
5.2.4	Intérêt du fluor en synthèse organique	102
5.3	Fluoration des composés organiques	103
5.3.1	Fluoration indirecte	103
5.3.1.1	Fluoration indirecte des composés non aromatiques	104
5.3.1.2	Fluoration indirecte des aromatiques	104
5.3.2	Fluoration directe radicalaire	106
5.3.3	Fluoration directe électrophile	107
5.3.3.1	Liaisons C-H inactivées	108
5.3.3.2	Composés carbonylés et $\beta$ -dicarbonylés	110
5.3.3.3	Composés aromatiques	111
5.4	Fluoration directe en microréacteur	115
5.4.1	Fluoration du toluène dans le microréacteur à film tombant	116
5.4.2	Fluorations directes effectuées dans d'autres microréacteurs	118
5.5	Conclusion	122
<b>6</b>	<b>INSTALLATION DE FLUORATION DE L'ANISOLE</b>	<b>125</b>
6.1	Introduction	125
6.2	Montage expérimental	126
6.2.1	Présentation générale de l'installation	126
6.2.1.1	Circuit gaz	128
6.2.1.2	Circuit liquide	131
6.2.1.3	Circuit de refroidissement	132
6.2.2	Description détaillée des différents circuits	132
6.2.2.1	Circuit gaz	133
6.2.2.2	Circuit liquide	135
6.2.2.3	Circuit de refroidissement	136

6.2.3	Instrumentation et électronique	138
6.2.4	Automatisation de l'installation	139
6.2.4.1	Déroulement d'une manipulation	139
6.2.4.2	Méthode d'automatisation	140
6.3	Sécurité	141
6.3.1	Description schématique du dispositif de sécurité	141
6.3.2	Matériel	143
6.3.2.1	Cloison mobile	143
6.3.2.2	Grand Caisson	143
6.3.2.3	Caissons	144
6.3.2.4	Colonne d'abattage KOH	145
6.3.2.5	Détecteurs gaz	145
6.3.2.6	Extracteurs	146
6.3.2.7	Bac de rétention	146
6.3.2.8	Onduleur	146
6.3.2.9	Equipement de protection individuelle	147
6.3.3	Fonctionnement de l'automatisme de sécurité	147
6.3.4	Procédures de sécurité	148
6.4	Conclusion	148
<b>7</b>	<b>EXPERIENCES DE FLUORATION ET INTERPRETATION</b>	<b>151</b>
7.1	Introduction	151
7.2	Plan d'expériences	151
7.2.1	Modèle simplifié de la fluoration directe de l'anisole dans le microréacteur	151
7.2.1.1	Description de la fluoration dans le microréacteur	152
7.2.1.2	Etablissement des bilans	153
7.2.1.3	Résolution des bilans	158
7.2.1.4	Estimation des grandeurs	159
7.2.1.5	Simulation de la fluoration de l'anisole dans le FFMR	161
7.2.1.6	Limitations du modèle	163
7.2.2	Obtention du plan d'expériences	164
7.2.2.1	Méthode d'obtention du plan d'expériences	164
7.2.2.2	Conditions opératoires retenues	164
7.2.2.3	Critères de sélection des expériences	166
7.2.2.4	Sélection des expériences du plan	167
7.3	Expériences et interpretation	170
7.3.1	Expériences effectuées	170
7.3.2	Problèmes rencontrés lors des expériences	172
7.3.3	Analyse des produits de la réaction	172
7.3.4	Interprétation	175
7.3.4.1	Généralités	175
7.3.4.2	Produits obtenus et sélectivités	176
7.3.4.3	Influence du titre massique en anisole	179
7.3.4.4	Influence de la température	181
7.3.4.5	Influence du ratio molaire	181
7.3.4.6	Evolution des sélectivités et des rendements	182
7.3.4.7	Influence du titre molaire en fluor du gaz entrant	184
7.4	Conclusion	186
	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>189</b>
	<b>PERSPECTIVES</b>	<b>193</b>
	<b>NOTATIONS</b>	<b>197</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>189</b>
	<b>ANNEXE A DESCRIPTION DU MICROREACTEUR</b>	<b>209</b>
	Annexe A.1 Détails de la structure du microréacteur	209
	Annexe A.2 Systèmes de distribution	212
	Annexe A.3 Diamètres hydrauliques, aires et volumes	213
	Annexe A.4 Notations	215
	<b>ANNEXE B DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR EN PHASE GAZ</b>	<b>217</b>
	Annexe B.1 Mode opératoire détaillé	217
	Annexe B.2 Conditions opératoires	218

Annexe B.3	Résultats expérimentaux	220
Annexe B.4	Propriétés du gaz	223
Annexe B.5	Notations	224
<b>ANNEXE C ESTIMATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE COTE GAZ</b>		<b>225</b>
Annexe C.1	Mode opératoire détaillé	225
Annexe C.2	Conditions opératoires	227
Annexe C.3	Résultats expérimentaux	228
Annexe C.4	Propriétés du gaz	229
Annexe C.5	Propriétés du liquide	233
Annexe C.6	Notations	235
<b>ANNEXE D ETUDE DU TRANSFERT DE CHALEUR</b>		<b>237</b>
Annexe D.1	Shah et London	237
Annexe D.2	Propriétés des fluides	239
Annexe D.3	Conditions opératoires et résultats expérimentaux	240
Annexe D.4	Résultats obtenus avec le modèle simple	244
Annexe D.5	Résultats obtenus avec le modèle détaillé	248
Annexe D.6	Notations	252
<b>ANNEXE E MONTAGE EXPERIMENTAL</b>		<b>253</b>
Annexe E.1	Nomenclature du matériel	253
Annexe E.2	Liste du matériel	257
Annexe E.3	Schémas de l'installation	267
Annexe E.4	Description de l'automatisation de l'installation	271
Annexe E.5	Procédures de sécurité	274
Annexe E.6	Notations	276
<b>ANNEXE F EXPERIENCES DE FLUORATION ET INTERPRETATION</b>		<b>277</b>
Annexe F.1	Propriétés des gaz	277
Annexe F.2	Propriétés du liquide	278
Annexe F.3	Propriétés physicochimiques des mélanges	279
Annexe F.4	Méthode d'analyse	281
Annexe F.5	Conditions opératoires des expériences	285
Annexe F.6	Résultats expérimentaux	288
Annexe F.7	Notations	292

# INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail expose la caractérisation d'un microréacteur et son utilisation pour réaliser la fluoration directe d'un composé aromatique. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse CIFRE, financée par l'entreprise Organics (anciennement L2S) du groupe Rhodia et effectuée dans le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy. Cette thèse a été encadrée par Michael Matlosz, Professeur I.N.P.L., Sabine Rode et Jean-Marc Commenge, tous deux Maîtres de Conférences I.N.P.L.

De nombreuses réactions chimiques intéressantes du point de vue industriel font réagir un réactif gazeux (Ex :H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> etc.) avec un substrat organique contenu dans une phase liquide (solvant). Certaines de ces réactions peuvent être extrêmement rapides et exothermiques, ce qui rend extrêmement difficile leur réalisation dans des réacteurs tels que des cuves agitées et pose de nombreux problèmes de contrôle et de sécurité lors de leur étude en laboratoire. Parmi les exemples de produits ainsi synthétisés, les composés aromatiques (tels que l'anisole) fluorés ont un grand intérêt commercial notamment en chimie de spécialité : l'introduction d'un atome de fluor dans une molécule organique en modifie de manière importante et souvent avantageuse les propriétés physicochimiques et biologiques. Néanmoins, leur synthèse par fluoration directe n'est actuellement pas effectuée dans des équipements industriels, à cause de la rapidité et de la forte exothermicité des réactions (Enthalpie réactionnelle d'environ -500 kJ.mol<sup>-1</sup>) et des risques d'emballement associés. Les procédés utilisés sont alors indirects et présentent de faibles rendements.

Une première étude réalisée par le LSGC [1] a permis d'évaluer la faisabilité de la réaction de fluoration directe de l'anisole dans différents réacteurs techniques. Le réacteur à cuve agitée semble très peu adapté à ce genre de réaction, alors qu'un réacteur à film tombant intégrant des échangeurs de chaleur pourrait, *a priori*, convenir. Ce type de réacteur est déjà utilisé industriellement pour d'autres réactions rapides et exothermiques telles que les sulfonations.

Le dimensionnement fiable par le calcul d'un réacteur de fluoration directe est impossible, car les incertitudes associées à l'estimation des grandeurs de transfert de matière et de chaleur dans des réacteurs à film tombant sont assez élevées. De plus, la réaction de fluoration étant très rapide, les cinétiques réactionnelles de la réaction principale et des réactions parallèles ou consécutives non désirées sont difficiles à mesurer et par conséquent peu connues. L'expérimentation ciblée à

l'échelle du laboratoire est alors une étape clé dans la mise au point d'un réacteur industriel.

Les réacteurs microstructurés ou microréacteurs semblent être les outils de choix pour réaliser une telle étude. Il s'agit de réacteurs structurés à l'échelle submillimétrique (dimensions typiquement comprises entre 50 et 1000  $\mu\text{m}$ ), dont la longueur est de l'ordre du centimètre. Ces réacteurs développent des surfaces spécifiques élevées, ce qui permet d'obtenir d'excellentes performances en termes de transferts de matière et de chaleur (ils constituent ainsi une technologie intéressante pour l'intensification des procédés). De plus, leur volume réactionnel est faible, amenant à des risques moindres en terme de sécurité. Enfin, leur production en série est rendue possible grâce aux techniques de fabrication issues des microtechniques (micro-usinage, électroérosion, gravure humide, stéréolithographie ...). Ils constituent donc un excellent outil d'étude pour les réactions dangereuses, rapides et exothermiques.

Les contraintes imposées par la fluoration de l'anisole (réaction dangereuse, rapide et exothermique, réactifs toxiques) et les caractéristiques des microréacteurs (faible volume, performances élevées en termes de transferts de matière et de chaleur) ont amené à choisir le microréacteur à film tombant de l'IMM comme outil d'étude. De plus, étant donnée la stabilité du film tombant qui s'écoule dans les microcanaux de ce réacteur, des vitesses superficielles de liquide très faibles pourront être obtenues, ce qui permettra d'atteindre d'importantes conversions de réactifs. Ces conversions élevées sont nécessaires afin d'étudier la sélectivité des réactions de fluoration.

Dans un premier temps, ce microréacteur est caractérisé afin de connaître précisément ses performances en termes de transferts de matière et de chaleur, ainsi que l'hydrodynamique de la phase gazeuse. La connaissance des caractéristiques du microréacteur est nécessaire afin de déterminer les conditions des expériences de fluoration. Cette caractérisation est présentée les chapitres 1 à 4.

Dans un deuxième temps, une nouvelle installation de laboratoire centrée sur le microréacteur est mise en œuvre. Elle permet l'étude approfondie de la fluoration directe de l'anisole, notamment l'influence des différentes conditions opératoires (nature du solvant, débits, concentrations des réactifs). Elle permet aussi la détermination de la nature de la réaction (substitution électrophile ou radicalaire) et l'obtention éventuelle des lois cinétiques de la réaction. Cette étude est indispensable au dimensionnement fiable d'un pilote semi-industriel à film tombant, première étape vers une industrialisation de la réaction. Cette étude est présentée les chapitres 5 à 7.

# 1 DESCRIPTION DU MICROREACTEUR

## 1.1 INTRODUCTION

L'ensemble des travaux exposés dans cette thèse a été effectué avec un même objet : le microréacteur à film tombant (FFMR) de l'Institut de Microtechnique de Mayence (IMM). Ce microréacteur, disponible commercialement, permet de faire réagir un réactif liquide sous la forme d'un film s'écoulant par gravité avec un réactif gazeux s'écoulant à co- ou contre- courant. La microstructuration permet d'obtenir des films plus minces et de meilleures caractéristiques de transfert. Ce réacteur a été utilisé par plusieurs équipes pour étudier des réactions rapides et fortement exothermiques : fluoration directe du toluène [2], photochloration des alkylaromatiques [3], hydrogénation catalytique du nitrobenzène [4] et photooxygénation du cyclopentadiène [5]. Ces études montrent que le microréacteur permet de mieux contrôler ces réactions et d'améliorer les conversions et les sélectivités obtenues.

Avant d'exposer les études effectuées dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire de présenter le microréacteur. Dans un premier temps la géométrie du microréacteur, les matériaux mis en œuvre, ainsi que fonctionnement sont précisés. Ensuite, les caractéristiques du film tombant seront exposées. Ceci est nécessaire à la compréhension des études exposées dans la présente thèse.

## 1.2 STRUCTURE ET FONCTIONNEMENT DU MICROREACTEUR

### 1.2.1 Structure du microréacteur

Le microréacteur à film tombant utilisé est constitué d'un coffrage et de différents éléments internes. Le coffrage se présente extérieurement sous la forme d'un parallélépipède rectangle en inox 316Ti de hauteur 120 mm, de largeur 76 mm et de profondeur 40 mm (cf. Figure 1.2-1). Dans la suite, les cotes sont exprimées en millimètres dans l'ordre Hauteur ou Longueur, Largeur, Profondeur. Le coffrage est constitué de deux parties emboîtables, avant et arrière, et vissées au moyen de 14 vis à tête hexagonale. Chaque partie est percée d'orifices taraudés (BSPP 1/8") dans lesquels sont vissées des connexions de type Swagelok et par lesquels les différents fluides utilisés peuvent entrer ou sortir du microréacteur. La partie avant est munie d'une vitre d'inspection en verre borosilicaté (Borofloat) permettant d'observer la zone réactionnelle du microréacteur. Elle comporte aussi les orifices d'entrée et de sortie du gaz, visibles en façade sur la Figure 1.2-1. La partie arrière comporte les

orifices d'entrée et de sortie du liquide et du caloporteur, ainsi que les emplacements pour les éléments internes du microréacteur.

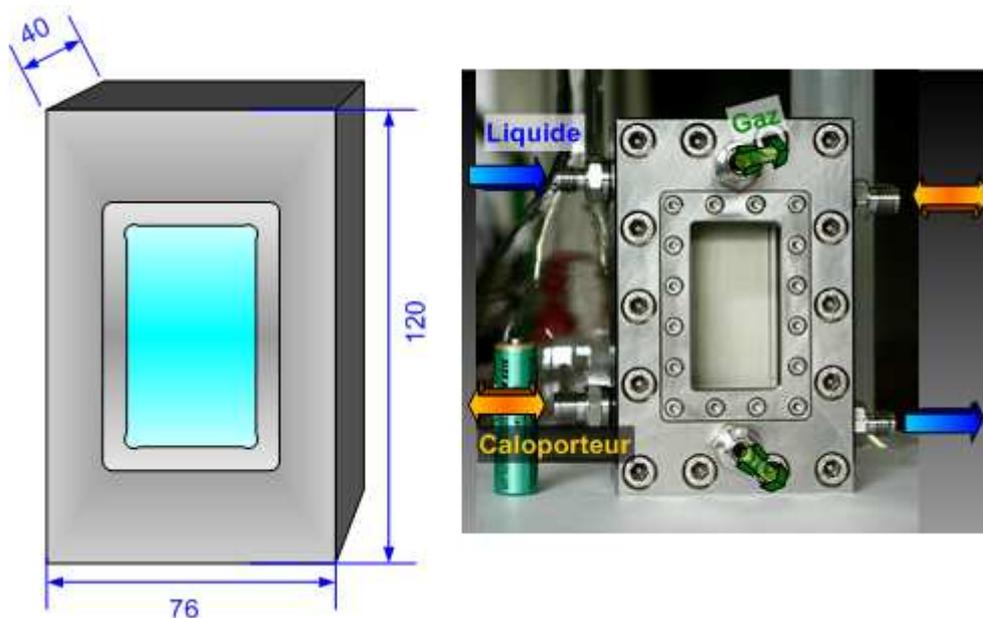


Figure 1.2-1 Vue de face du microréacteur à film tombant, avec les cotes en mm (gauche) et avec les entrées et sorties des fluides (droite)

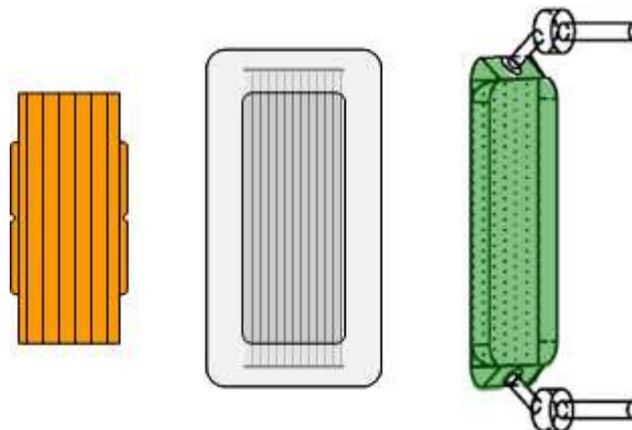


Figure 1.2-2 Eléments internes du microréacteur : plaque de refroidissement vue de face (gauche), plaque réactionnelle et caches vus de faces (centre) et ciel gazeux vu en perspective (droite)

Les éléments internes du réacteur (cf. Figure 1.2-2) sont présentés ici par ordre de superposition dans la partie arrière du coffrage (cf. Figure 1.2-3):

1. **La plaque de refroidissement.** Réalisée en cuivre, de dimensions 66,4 x 26,5 x 1,0 mm, elle comporte sur l'une de ses faces 15 canaux longitudinaux (gravés selon la hauteur du microréacteur), de section rectangulaire 500 x 1500  $\mu\text{m}$ . Ces canaux sont fermés sur leur côté supérieur par la face non microstructurée de la plaque réactionnelle.
2. **La plaque réactionnelle.** Réalisée en acier inoxydable 316Ti, de dimensions 89,4 x 46,0 x 0,7 mm, elle comporte sur l'une de ses faces 64 microcanaux

longitudinaux de largeur 300  $\mu\text{m}$  et de hauteur 100  $\mu\text{m}$ . Ces canaux ont été réalisés par micro-électroérosion ( $\mu\text{-EDM}$ ) et gravure humide [6; 7] et ont des parois en arc de cercle [8; 9]. Cette plaque comporte aux extrémités des microcanaux deux fentes, permettant la distribution et l'évacuation du liquide (cf. Figure 1.2-4).

3. **Les caches.** Au nombre de deux, leurs dimensions extérieures sont les mêmes que celles de la plaque réactionnelle. Le premier, en téflon recouvre une partie de la plaque microstructurée ; le second, en acier 316Ti, se superpose au cache en téflon et est en contact avec la partie avant du coffrage. Ils empêchent le liquide arrivant de la fente d'entrée de déborder des canaux et délimitent la surface du liquide qui sera en contact avec le gaz.

Le volume compris entre la plaque microstructurée et les parois internes de la partie avant du coffrage (vitre d'observation notamment) constitue le ciel gazeux. Cet espace a une section longitudinale trapézoïdale et une section transversale (selon l'épaisseur du microréacteur) rectangulaire. Le gaz circule à travers ce volume.

L'ensemble formé par la partie non recouverte de la plaque réactionnelle et la partie du ciel gazeux situé au-dessus de cette dernière est appelé zone réactionnelle. Son volume est qualifié de volume réactionnel.

Les matériaux constituant le microréacteur (Acier 316Ti, verre Borofloat, viton et téflon) lui confèrent une résistance élevée à la corrosion, une grande inertie chimique, ainsi que la possibilité de travailler dans une large gamme de pressions (1 à 10 bar) et de températures (-50°C à +180°C).

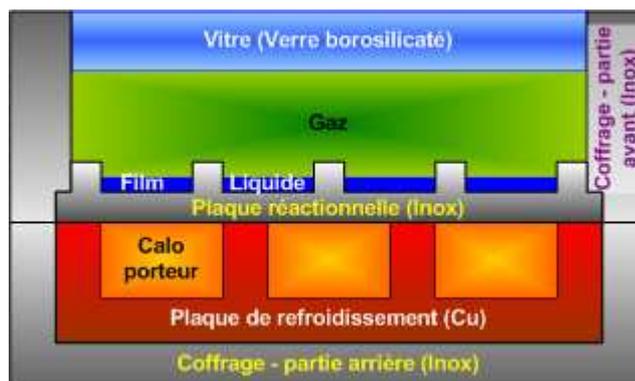


Figure 1.2-3 Vue en coupe transversale du microréacteur parcouru par les 2 fluides réactionnel et le caloporteur

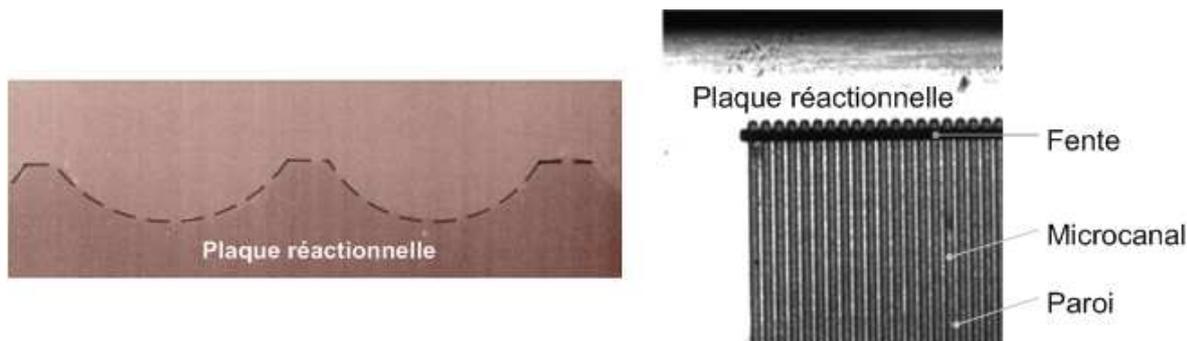


Figure 1.2-4 Photographie de la section de la plaque réactionnelle vue à travers un microscope optique (gauche ; Claudel et al.) et détail agrandi de la plaque réactionnelle (droite)

Des plans plus détaillés du microréacteur se trouvent en Annexe A.1.

### 1.2.2 Fonctionnement du microréacteur

Un réacteur à film tombant est un réacteur dans lequel les deux phases, gaz et liquide, sont continues, le liquide s'écoulant sur un support solide sous la forme d'un film mince. Le réacteur de cette étude est microstructuré et est muni d'un échangeur de chaleur intégré. Cette partie a pour objectif de décrire le fonctionnement du microréacteur.

Le microréacteur ne fonctionne de manière parfaitement contrôlée que s'il est en position verticale. Il est traversé verticalement par 3 fluides : le gaz et le liquide (réactifs) et le caloporteur. La circulation des fluides est illustrée dans la figure 1.2.1. Le gaz et le caloporteur peuvent parcourir le réacteur dans les deux sens, tandis que le liquide ne peut traverser le réacteur que dans le sens descendant car il s'écoule par gravité à l'intérieur du microréacteur. Le réacteur peut ainsi travailler à co- ou contre-courant de gaz et de liquide, ainsi qu'à co- ou contre-courant de liquide et de caloporteur.

Le liquide pénètre dans le réacteur via un orifice dédié puis s'écoule par la fente supérieure de la plaque réactionnelle et se déverse dans les microcanaux de la plaque (cf. Figure 1.2-5). Les microcanaux sont fermés sur leur face supérieure par les caches sur 5,8 mm. Le système de distribution du microréacteur est donc similaire aux distributeurs à fente annulaire (cf. Annexe A.2). Les microcanaux sont ensuite ouverts sur une longueur de 66,4 mm. Dans cette zone non masquée, le liquide est en contact avec le gaz ; c'est sur cette longueur que s'effectue le transfert gaz-liquide. Le liquide est ensuite à nouveau masqué sur 5,8 mm par les caches et quitte la plaque réactionnelle par la fente inférieure. Le liquide sort ensuite du microréacteur.

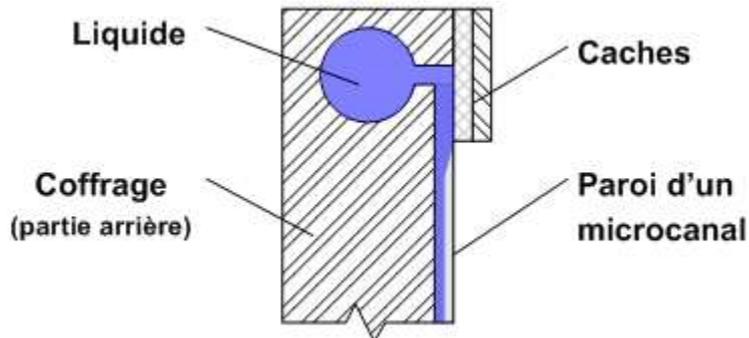


Figure 1.2-5 Système de distribution du liquide du FFMR

Le gaz pénètre dans le ciel gazeux via des orifices circulaires de 3 mm de diamètre. Ces orifices se situent sur les faces non parallèles du ciel gazeux (cf. Figure 1.2-2). Le gaz traverse le ciel gazeux et ressort enfin par l'orifice opposé.

Le caloporteur circule dans les canaux de la plaque de refroidissement. Ces canaux sont fermés sur toute leur longueur par le côté non structuré de la plaque réactionnelle. La longueur et la position de la plaque de refroidissement correspondent à la partie non masquée de la plaque réactionnelle.

## 1.3 CARACTERISTIQUES DU FILM RUISSELANT

La principale particularité du réacteur d'étude est sa plaque réactionnelle microstructurée, permettant de stabiliser des films gravitaires très minces. Dans cette partie, les propriétés d'un film tombant classique et d'un film tombant microstructuré sont exposées.

### 1.3.1 Films ruisselants classiques

#### 1.3.1.1 Régimes d'écoulement et profil de vitesse

Plusieurs types d'écoulement de film sont observés en pratique et dépendent en partie du type de distributeur [10]. Quatre différents types de distributeur peuvent être distingués : par débordement, à fente annulaire, à film libre et par jet libre (cf. Annexe A.2).

Les propriétés de l'écoulement du film dépendent des nombres de Reynolds  $Re$  et de Kapitza  $Ka$ , définis comme :

$$Re_l = \frac{\rho_l \cdot u_{m,l} \cdot d_{h,l}}{\mu_l} = 4 \cdot \frac{\Gamma_l}{\mu_l} \quad (1.1)$$

$$Ka_l = \frac{g \cdot \mu_l^4}{\rho_l \cdot \sigma_l^3} \quad (1.2)$$

où  $d_h$  désigne le diamètre hydraulique (m),  $g$  l'accélération de la gravité ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $u_m$  la vitesse moyenne ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\Gamma$  le débit massique par unité de périmètre mouillé ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $\mu$  la viscosité (Pa.s),  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $\sigma$  la tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ ) et l'indice  $l$  le liquide.

Le nombre de Kapitza est un nombre matériel : il ne dépend que des propriétés du liquide considéré et non de l'écoulement.

Le nombre de Reynolds est un nombre dynamique qui compare les forces de frottement et d'inertie et dépend des propriétés de l'écoulement. La définition du nombre de Reynolds faisant intervenir le débit massique par unité de périmètre est spécifique au film tombant. Elle permet de calculer le nombre de Reynolds *a priori*, sans connaître l'épaisseur du film (qui intervient dans le calcul de la vitesse moyenne et du diamètre hydraulique du liquide). Le nombre de Reynolds est parfois défini comme étant égal à  $(\Gamma/\mu)$  ; il est donc nécessaire de faire attention à la définition du nombre de Reynolds utilisée.

Six types d'écoulement du film peuvent être observés [10] ; ceux-ci correspondent à six domaines du nombre de Reynolds, dont les valeurs limites dépendent du nombre de Kapitza. Ces types d'écoulement, ainsi que leur domaine de nombre de Reynolds associés, sont décrits dans le Tableau 1.3-1.

Type d'écoulement	Description	Domaine de Reynolds
Laminaire lisse	La surface du film est lisse. Le profil de vitesse est semi-parabolique.	$Re_l < 1,224 \cdot Ka_l^{-0.1}$
Laminaire ondulé	La surface du film présente des ondulations sinusoïdales de faible amplitude.	$1,224 \cdot Ka_l^{-0.1} \leq Re_l < 2,88 \cdot Ka_l^{-0.1}$
	La surface du film présente des ondulations vallonnées.	$2,88 \cdot Ka_l^{-0.1} \leq Re_l < 5,40 \cdot Ka_l^{-0.1}$
	La surface du film présente des vagues (rouleaux).	$5,40 \cdot Ka_l^{-0.1} \leq Re_l < 1600$
Turbulent	La surface du film présente des vagues de capillarité.	$1600 \leq Re_l < 2400$
	Apparition d'anneaux de liquide	$Re_l \geq 2400$

**Tableau 1.3-1 Description des différents types d'écoulement d'un film tombant classique**

Une autre manière de caractériser l'état de surface du film est de calculer le nombre de Weber  $We$  de l'écoulement ; celui-ci permet de comparer l'énergie cinétique du liquide à son énergie de surface. Un faible nombre de Weber indique l'existence d'une interface stable et donc d'un film lisse [7].

$$We_l = \frac{1}{4} \cdot \frac{\rho_l \cdot \delta \cdot u_{m,l}^2}{\sigma_l} \quad (1.3)$$

où  $\delta$  désigne l'épaisseur du film (m).

Dans la suite de cette partie, le type d'écoulement considéré sera l'écoulement laminaire lisse. En effet, ce type d'écoulement sera le seul rencontré avec le microréacteur à film tombant (cf. 1.3.3), à cause des faibles nombres de Reynolds liquide obtenus.

En sortie de distributeur à fente annulaire ou à débordement, le liquide accélère tandis que le film devient moins épais. Après une certaine distance, appelée distance de pénétration ou longueur d'entrée hydrodynamique, le film atteint une épaisseur constante et le profil de vitesse est complètement développé. Cette distance de pénétration dépend du type de distributeur (cf. Annexe A.2).

Le profil de vitesse se développe sur une longueur d'entrée hydrodynamique  $L_{l,\infty}^{hy}$  [10] :

$$L_{l,\infty}^{*,hy} = L_{l,\infty}^{hy} \cdot \left( \frac{g \cdot \rho_l^2 \cdot \sin \theta}{3 \cdot \mu_l^2} \right)^{1/3} = 0,11 \cdot Re_l^{4/3} \quad (1.4)$$

où  $L_{l,\infty}^{*,hy}$  désigne la longueur d'entrée hydrodynamique adimensionnelle.

Le profil de vitesse développé est semi-parabolique : la vitesse du liquide est nulle à la paroi, et maximale à l'interface gaz-liquide (si la contrainte de cisaillement à l'interface gaz-liquide est considérée comme négligeable, ce qui généralement le cas). Le profil de vitesse a alors pour équation :

$$u_l(y) = 3 \cdot u_{m,l} \cdot \left[ \frac{y}{\delta} - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{y}{\delta} \right)^2 \right] \quad (1.5)$$

d'où :

$$u_{l,max} = 1,5 \cdot u_{m,l} \quad (1.6)$$

où  $u$  désigne la vitesse ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $y$  la distance à la paroi (m) et l'indice *max* la valeur maximale.

### 1.3.1.2 Épaisseur et stabilité du film

L'épaisseur d'un film sur une plaque plane, en régime laminaire lisse, peut être calculée au moyen d'une relation [11], la relation de Nusselt, basée sur la résolution des bilans de quantité de mouvement.

La relation de Nusselt a pour expression :

$$\delta = \sqrt[3]{\left( \frac{3 \cdot \mu_l^2}{g \cdot \rho_l^2 \cdot \sin \theta} \right) \cdot \left( \frac{\Gamma_l}{\mu_l} \right)} \quad (1.7)$$

où  $\theta$  désigne l'angle d'inclinaison du film par rapport à l'horizontale.

Cette épaisseur est donc proportionnelle à la racine cubique du débit.

Pour assurer le mouillage correct (sans ruissellement) d'une plaque verticale avec de l'eau à température ambiante, il faut respecter l'inégalité suivante [12] :

$$0,03 \leq \Gamma_l \leq 0,3 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1.8)$$

Pour une plaque non structurée (1 seul canal), de largeur 19,2 mm (largeur cumulée des 64 canaux de la plaque réactionnelle), l'épaisseur minimale du film

obtenue en introduisant la valeur minimale de  $\Gamma_l$  dans la relation de Nusselt est donc de 209  $\mu\text{m}$ . Ceci explique pourquoi, pour les réacteurs à film tombant conventionnels, les films obtenus ont une épaisseur généralement comprise entre 200  $\mu\text{m}$  et 6 mm [11; 13].

### 1.3.1.3 Phénomènes de transfert

L'épaisseur du film liquide a des effets notables en termes de transfert de chaleur et de matière à l'intérieur du film. En effet, quand les profils hydrodynamiques et de concentration ou de chaleur sont établis, les coefficients de transfert de matière ou de chaleur côté liquide sont inversement proportionnels à l'épaisseur du film. Par ailleurs, les distances d'établissement des profils dépendent de l'épaisseur du film.

#### 1.3.1.3.1 Transfert de matière

Les corrélations suivantes [10] permettent d'estimer le nombre de Sherwood  $Sh$  du film :

$$Sh_{l,m} = \frac{k_l \cdot \delta}{\mathcal{D}} = 3,4145 + \frac{0,267 \cdot (1,5 \cdot x_l^{*,mt})^{-1,2}}{1 + 0,2 \cdot (1,5 \cdot x_l^{*,mt})^{-1,2}} \quad (1.9) \quad (\text{profil de concentration en développement}) ;$$

$$Sh_{l,\infty} = 3,4145 \quad (1.10) \quad (\text{profil de concentration établi}).$$

où  $\mathcal{D}$  désigne la diffusivité moléculaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k$  le coefficient de transfert de matière ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $x_l^{*,mt}$  la distance axiale adimensionnelle pour le transfert de matière et l'indice  $\infty$  la valeur obtenue à une distance infinie de l'entrée (où le profil est établi).

Cette distance adimensionnelle a pour expression :

$$x_l^{*,mt} = \frac{x \cdot \mathcal{D}}{\delta^2 \cdot u_{l,max}} \quad (1.11)$$

où  $x$  désigne la distance axiale (m).

Le profil est considéré comme étant développé après une certaine distance, dite longueur d'entrée associée au transfert de matière  $L_{l,\infty}^{mt}$  (m). La longueur d'entrée adimensionnelle  $L_{l,\infty}^{*,mt}$  est la valeur particulière que prend  $x_l^{*,mt}$  à cette distance. Cette longueur d'entrée adimensionnelle est définie arbitrairement comme la longueur à laquelle le nombre de Sherwood local  $Sh_{l,x}$  vaut 1,05 fois le nombre de Sherwood obtenu pour un profil thermique développé  $Sh_{l,\infty}$ . Dans le cas présent,  $L_{l,\infty}^{*,mt}$  vaut 0,84.

Plus le film est mince, plus le transfert de matière côté liquide est rapide. Ceci permet d'étudier des réactions rapides, car la cinétique apparente sera alors moins limitée par la résistance au transfert de matière côté liquide.

### 1.3.1.3.2 Transfert de chaleur

Les corrélations suivantes [10] permettent d'estimer le nombre de Nusselt  $Nu$  du film, rapport entre le flux de chaleur transmis par le fluide en convection et le flux qui serait transmis par conduction. Celles ci sont basées sur les hypothèses suivantes : écoulement laminaire lisse, effets d'entrée pris en compte, température à la paroi constante et profil de vitesse établi.

$$Nu_{l,x} = \frac{h_l \cdot \delta}{\lambda_l} = 1,88 + 0,2512 \cdot (x_l^{*,ht})^{-1} \quad (1.12) \quad \text{(profil de température en développement)} ;$$

$$Nu_{l,\infty} = 1,88 \quad (1.13) \quad \text{(profil développé).}$$

avec

$$x_l^{*,ht} = \frac{x \cdot \lambda_l}{\delta^2 \cdot u_{l,max} \cdot \rho_l \cdot C_{pl}} \quad (1.14)$$

où  $C_p$  désigne la capacité calorifique massique ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $h$  désigne le coefficient de transfert de chaleur ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ), et  $\lambda$  la conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $x^{*,ht}$  la coordonnée axiale adimensionnelle pour le transfert de chaleur et l'indice  $x$  une valeur locale (dépendante d'une variable d'espace).

Le profil est considéré comme étant développé après une certaine distance, dite longueur d'entrée thermique  $L_{l,\infty}^{ht}$  (m). La longueur d'entrée thermique adimensionnelle  $L_{l,\infty}^{*,ht}$  est la valeur particulière que prend  $x_l^{*,ht}$  a cette distance. La longueur d'entrée thermique adimensionnelle est définie arbitrairement comme la longueur à laquelle le nombre de Nusselt local  $Nu_{l,x}$  vaut 1,05 fois le nombre de Nusselt obtenu pour un profil thermique développé  $Nu_{l,\infty}$  [14]. Dans le cas présent,  $L_{l,\infty}^{*,ht}$  vaut 2,67.

De la même manière que pour le coefficient de transfert de matière, le coefficient de transfert de chaleur est inversement proportionnel à l'épaisseur du film. Plus le film est mince, meilleur est le transfert de chaleur dans ce film. Ceci est avantageux dans le cas de réactions fortement exothermiques : la chaleur générée est évacuée efficacement du film. Ceci permet d'éviter d'éventuelles réactions secondaires (dégradation des produits, réactions radicalaires etc.) et l'emballement du réacteur.

### 1.3.2 Films ruisselants microstructurés

Cette partie a pour objectif de présenter les particularités des films tombants obtenus dans les réacteurs microstructurés et de caractériser le microréacteur au moyen des relations présentées ci-dessous.

#### 1.3.2.1 Épaisseur du film

Il est nécessaire en premier lieu de définir le diamètre hydraulique et la vitesse moyenne du film pour la plaque réactionnelle.

Le diamètre hydraulique est le rapport de la section mouillée par le périmètre mouillé d'une conduite multiplié par quatre (dans le cas d'une conduite circulaire, le diamètre hydraulique est le diamètre de cette conduite). Dans le cas de microcanaux ouverts de section droite rectangulaire, ce diamètre hydraulique vaut (cf. Annexe A.3) :

$$d_{h,l} = 4 \cdot \frac{\delta \cdot w_l}{2 \cdot \delta + w_l} \quad (1.15)$$

où  $w_l$  désigne la largeur d'un microcanal de la plaque réactionnelle (m).

La vitesse moyenne du liquide dans le film se calcule en divisant le débit de liquide par la section du film liquide, soit :

$$u_{m,l} = \frac{q_l}{N_{rp} \cdot \delta \cdot w_l} \quad (1.16)$$

où  $N_{rp}$  désigne le nombre de microcanaux de la plaque réactionnelle.

La relation de Nusselt (cf. équation (1.7)) devient, dans le cas du microréacteur à film tombant, selon [15] :

$$\delta = \sqrt[3]{\left( \frac{3 \cdot q_l \cdot \mu_l}{g \cdot \rho_l \cdot N_{rp} \cdot w_l} \right)} \quad (1.17)$$

Cette relation considère que le périmètre mouillé est égal à  $(N_{rp} \cdot w_l)$ , c'est-à-dire qu'il ne tient compte que de la paroi inférieure des microcanaux et non des parois latérales.

Le microréacteur permet d'obtenir des films de 25 à 100  $\mu\text{m}$  pour des débits de liquide inférieurs à 50  $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$  (pour de l'isopropanol [16]). Ces épaisseurs sont d'un

ordre de grandeur plus faibles que celles obtenues avec un réacteur conventionnel (cf. 1.3.1.2). Ceci est dû à la microstructuration de la plaque permettant de stabiliser le film liquide. Cette stabilisation des films à bas débits est due à un effet de guidage des canaux empêchant le ruissellement latéral du liquide sur la plaque. Cet effet est probablement la conséquence des forces de frottements aux parois latérales : le film liquide est en contact avec trois parois sur la plaque réactionnelle, contre une seule paroi dans le cas d'une plaque lisse. Les forces de tension superficielle (les canaux sont de taille submillimétrique) interviennent aussi dans la stabilisation des films. La stabilisation due à la microstructuration permet par ailleurs de travailler à des débits plus faibles.

Une étude expérimentale du film liquide dans le microréacteur a été réalisée par Yeong de l'*University College London* [8; 17]. Celui-ci mesure au moyen d'un microscope confocal l'épaisseur de films d'éthanol pur pour des débits de liquide entre 0,5 et 2 mL.min<sup>-1</sup>, ainsi que le profil des microcanaux de la plaque réactionnelle standard (la profondeur du microcanal est mesurée en plusieurs points de sa largeur). Les mesures effectuées sur 5 canaux, à une distance suffisante de la fente d'entrée, afin de s'affranchir des effets d'entrée, sont reportés dans le Tableau 1.3-3.

Le microcanal a des parois incurvées et sa section n'est donc pas rectangulaire. La détermination du profil permet de calculer le périmètre d'un canal  $P_c$ : 394  $\mu\text{m}$ . Le liquide forme un ménisque dont les bords atteignent le haut du canal et non une surface plane (effet de la tension de surface) : le périmètre mouillé du microcanal est donc égal au périmètre du microcanal. Les profondeurs de film considérées sont celles mesurées au centre du canal. Celles-ci sont ensuite comparées aux valeurs obtenues par la relation de Nusselt [11].

La comparaison montre que cette relation sous-estime (d'environ 20%) l'épaisseur du film (cf. Tableau 1.3-2).

Valeurs expérimentales			Nusselt
$q_l$ mL.min <sup>-1</sup>	$\delta$ $\mu\text{m}$	$Re_l = \Gamma_l/\mu_l$ -	$\delta$ $\mu\text{m}$
0,5	67	0,22	54
0,7	81	0,30	60
1,0	92	0,44	67
2,0	105	0,87	85

Tableau 1.3-2 Epaisseurs des films mesurées par Yeong *et al.* (2004) et calculées avec la relation de Nusselt

### 1.3.2.2 Mouillage de la plaque réactionnelle et équirépartition du liquide

Le mouillage de la plaque réactionnelle a été étudié expérimentalement afin de vérifier l'équirépartition de l'écoulement liquide dans les canaux. Deux méthodes d'observation ont été employées.

La première méthode consiste à photographier la plaque réactionnelle à intervalles réguliers tandis que de l'acétonitrile s'écoule sur la plaque réactionnelle sèche [6; 15]. Les photographies montrent que le front du liquide est pratiquement horizontal et se déplace à vitesse constante : le débit est donc égal dans chaque microcanal lors du mouillage.

La deuxième méthode est basée sur la thermographie infrarouge en temps réel [18]. La température du microréacteur est régulée grâce à l'échangeur de chaleur intégré, tandis que de l'isopropanol s'écoule sur la plaque réactionnelle sèche. L'avancée du liquide le long de la plaque est alors observée via une caméra infrarouge. Les conclusions sont les mêmes que celles obtenues avec la première méthode : l'équirépartition du liquide dans les microcanaux lors du mouillage semble satisfaisante.

Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure quant à l'équipartition en conditions de fonctionnement continu. Il serait intéressant de valider ces résultats par d'autres expériences effectuées en régime permanent (plaque déjà mouillée avec un débit constant de liquide).

### 1.3.2.3 Profil de vitesse

Le profil de vitesse du liquide dans le microréacteur a été étudié par Hardt [7], qui a réalisé une simulation de Mécanique des Fluides Numérique (MFN) d'un écoulement de liquide dans les microcanaux et a étudié la dispersion d'un signal de concentration. Des observations visuelles de la dispersion d'une goutte de colorant dans un microcanal ont été ensuite effectuées.

Le liquide considéré est l'éthanol à 20°C. Les microcanaux sont complètement remplis. La vitesse moyenne du liquide y est donc de l'ordre du millimètre par seconde. L'interface gaz-liquide est considérée courbe (effet de la tension superficielle).

Dans le cas d'un microcanal aux parois semi-circulaires, les profils de vitesse obtenus présentent un maximum de vitesse à la surface du liquide. Les simulations montrent une dispersion importante du signal due essentiellement à la convection. Ceci est confirmé par les observations visuelles effectuées avec le colorant. Ceci a pour conséquence une large Distribution des Temps de Séjour (DTS) du liquide dans le microréacteur. Cette caractéristique du microréacteur est désavantageuse car une

DTS étroite permet de simplifier le modèle du microréacteur (alors considérable comme piston liquide) pour l'exploitation de données expérimentales en vue de la détermination de paramètres cinétiques et d'obtenir de meilleures sélectivités par un meilleur contrôle du temps de séjour des réactifs et des produits (dans le cas de réactions consécutives).

### 1.3.3 Applications numériques

Dans cette thèse, l'objectif principal est de procéder à la fluoration directe de l'anisole. Le Tableau 1.3-3 donne les propriétés du liquide typiquement employé : anisole dilué dans l'acétonitrile (titre massique de 10 % d'anisole) à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Le Tableau 1.3-4 indique les propriétés d'un film obtenu avec un débit de  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (débit employé dans cette thèse) dans le microréacteur.

Grandeur	Symbole	Valeur	Unités
Masse volumique	$\rho_l$	834	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Viscosité dynamique	$\mu_l$	$5,59\cdot 10^{-4}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
Tension de surface	$\sigma_l$	$3,32\cdot 10^{-2}$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
Capacité calorifique	$C_{pl}$	2211	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Conductivité thermique	$\lambda_l$	0,197	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Diffusivité moléculaire du fluor dans le liquide	$D_{f,l}$	$4,15\cdot 10^{-9}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

**Tableau 1.3-3 Propriétés de l'anisole dilué à 10% en masse dans l'acétonitrile à  $-10^{\circ}\text{C}$**

Le liquide s'écoule dans le microréacteur sous la forme d'un film laminaire lisse. La distance de pénétration est inférieure à la largeur et à l'épaisseur du film et est, par ailleurs, négligeable devant la longueur des microcanaux de la plaque réactionnelle. Le profil de vitesse peut donc être considéré comme développé dans les microcanaux. De la même manière, le calcul des longueurs d'entrée montre que les profils de température et de concentration sont développés. La faible épaisseur du film dans le microréacteur permet d'obtenir de meilleures performances en termes de transferts de matière et de chaleur dans le film liquide ; la formation de points chauds dans le film liquide est ainsi désavantagée.

Grandeur	Symbole	Valeur	Unités	Remarques
Epaisseur du film (Relation de Hessel)	$\delta$	33	$\mu\text{m}$	Probablement sous-évaluée
Diamètre hydraulique	$d_{h,l}$	108	$\mu\text{m}$	
Vitesse moyenne du liquide	$u_{l,m}$	5,3	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	
Nombre de Kapitza	$Ka_l$	$3,10\cdot 10^{-10}$	-	
Nombre de Reynolds	$Re_l$	0,85	-	$\underbrace{Re_l}_{0,85} < \underbrace{1,224 \cdot Ka_l^{-0.1}}_{10,9}$
Nombre de Weber	$We_l$	$5,7\cdot 10^{-6}$	-	Ecoulement laminaire lisse Forces de tension superficielle prédominantes
Longueur d'entrée hydrodynamique	$L_{l,\infty}^{hy}$	4,4	$\mu\text{m}$	Négligeable
Longueur d'entrée thermique	$L_{l,\infty}^{ht}$	220	$\mu\text{m}$	Négligeable
Coefficient de transfert de chaleur	$h_l$	11 220	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	Inversement proportionnel à l'épaisseur du film
Longueur d'entrée matière	$L_{l,\infty}^{mt}$	1 700	$\mu\text{m}$	Faible
Coefficient de transfert de matière	$k_l$	$4,29\cdot 10^{-4}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Inversement proportionnel à l'épaisseur du film

Tableau 1.3-4 Propriétés d'un film de  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d'anisole dilué dans l'acétonitrile

## 1.4 PHENOMENES DE TRANSFERT

### 1.4.1 Transfert de matière

Le transfert de matière côté gaz a été étudié dans le microréacteur par des équipes de l'IMM [19] et de l'IFP [9], en utilisant notamment le système  $\text{CO}_{2(g)} / \text{NaOH}_{(l)}$ . Ce système est aussi employé par Zanfir [20] pour comparer des résultats expérimentaux à un modèle du microréacteur. Ces articles seront abordés plus en détail dans le Chapitre 3, consacré à l'étude expérimentale du transfert de matière côté gaz.

### 1.4.2 Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur a été abordé de manière qualitative par Hessel et Ehrfeld [19; 21]. Ceux-ci observent par thermographie infrarouge la plaque réactionnelle du microréacteur, sur laquelle s'écoulait un film d'isopropanol. La

température du microréacteur est régulée à 30°C au moyen de l'échangeur de chaleur intégré.

Il ressort de ce travail que la température mesurée à la surface de la plaque est de 30°C, tout comme le caloporteur entrant dans le microréacteur, ce qui signifie que le transfert de chaleur à travers la plaque réactionnelle est élevé. La température peut donc être considérée, en l'absence de réaction, comme homogène sur la surface de la plaque.

La chaleur dégagée par une réaction chimique (absorption du CO<sub>2</sub> par la soude) a aussi été observée avec le microréacteur [18]. Dans cette expérience, la température du réacteur est régulée et les mesures se font lors des 6 premières secondes de l'introduction du gaz dans le réacteur. Une élévation de température (+1,5 °C), se déplaçant dans le sens de circulation de gaz est observée.

Cette élévation de température n'est pas négligeable ; cependant elle est observée sur une plaque réactionnelle à larges canaux (1200 µm de largeur, 400 µm de profondeur), à débit maximal de soude. Le transfert de chaleur dans le microréacteur muni de la plaque réactionnelle sera probablement meilleur (film liquide moins épais).

Le transfert de chaleur dans le microréacteur est l'objet d'une étude expérimentale, présentée dans le Chapitre 4.

## **1.5 CONCLUSION**

Ce chapitre a permis de présenter l'outil d'étude de cette thèse : le microréacteur à film tombant de l'IMM. Celui-ci est un contacteur gaz-liquide fonctionnant sur le principe du film tombant, où liquide et gaz forment des phases continues. Ce type de contacteur est particulièrement intéressant pour les réactions gaz-liquide exothermiques et rapides et permet de bien contrôler le contact gaz-liquide en maîtrisant l'aire spécifique.

Ce microréacteur a pour particularités :

- de posséder un échangeur de chaleur intégré, situé derrière la surface (plaque réactionnelle) sur laquelle s'écoule le liquide,
- de posséder une plaque réactionnelle microstructurée comportant 64 canaux dans lesquels le liquide s'écoule,
- de permettre d'obtenir des films gravitaires très minces, d'épaisseur inférieure à 100 µm, permettant d'améliorer les performances de transfert (matière et chaleur) par rapport aux films gravitaires classiques.

Les caractéristiques du microréacteur sont intéressantes pour étudier la fluoration directe de l'anisole. Celle-ci est en effet une réaction :

- Exothermique. L'échangeur de chaleur intégré du microréacteur permet d'évacuer la chaleur. Le film tombant microstructuré permet par ailleurs d'obtenir un transfert de chaleur côté liquide élevé.
- Rapide et polyphasique. La détermination de sa cinétique réelle ne sera possible que si le transfert de matière est rapide. La faible épaisseur du film et l'aire interfaciale rapportée au volume du liquide élevée permettent d'améliorer le transfert de matière côté liquide.
- Dangereuse. La réaction de fluoration est rapide, exothermique ; de plus des réactions secondaires radicalaires peuvent survenir. L'emballement du système réactionnel est donc possible. Par ailleurs, le fluor est un gaz extrêmement toxique. Les faibles dimensions du microréacteur et les faibles débits employés permettent de limiter les risques liés au système réactionnel.
- Employant des réactifs corrosifs. L'acétonitrile (solvant de la phase liquide) et le fluor sont deux composés extrêmement corrosifs. Les matériaux employés dans le microréacteur (téflon, acier inoxydable) résistent à ces composés.

L'écoulement du film tombant, classique ou microstructuré, a fait l'objet d'une caractérisation précise dans ce chapitre. Il en ressort que, dans ce microréacteur, le film tombant a un écoulement laminaire lisse et que ses profils thermiques, hydrodynamiques et de concentration sont pleinement développés.

Les prochains chapitres auront pour objectif d'étudier l'hydrodynamique de l'écoulement gazeux, le transfert de matière côté gaz et le transfert de chaleur côté caloporteur. Ainsi, le microréacteur sera globalement caractérisé, ce qui est nécessaire à l'étude de la fluoration de l'anisole.



# 2 DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR EN PHASE GAZ

## 2.1 INTRODUCTION

Pour étudier la cinétique intrinsèque d'une réaction rapide dans le microréacteur à film tombant, il est nécessaire de caractériser celui-ci le plus précisément possible. En premier lieu, il est nécessaire de connaître son comportement hydrodynamique qui interviendra dans les bilans de matière. L'étude de l'hydrodynamique de l'écoulement gazeux est abordée dans cette partie.

Cette étude se fera d'abord par la détermination de la Distribution des Temps de Séjour (DTS). L'application de cette méthode consistera tout d'abord à étudier la réponse en sortie du microréacteur à un signal de concentration imposé à l'entrée. Ensuite, un modèle basé sur l'assemblage de plusieurs réacteurs idéaux sera proposé pour décrire le comportement réel de l'hydrodynamique de l'écoulement gazeux. Les paramètres du modèle seront enfin identifiés numériquement par comparaison avec les expériences effectuées sur le microréacteur. L'écoulement du gaz dans le microréacteur sera enfin simulé par Mécanique des Fluides Numérique (MFN) afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus par la détermination de la DTS.

L'étude présentée dans ce chapitre a été publiée dans des articles [22] et des communications internationales [23; 24].

## 2.2 BASES THEORIQUES DE LA DTS

La distribution des temps de séjour permet de caractériser de façon simple et expérimentale le comportement hydrodynamique global d'un réacteur. En effet, la détermination de ce comportement par simulation à partir des équations de Navier - Stokes ou par l'observation directe des lignes de courant a longtemps été impossible pour des raisons techniques (puissance des ordinateurs pour la simulation, outil de mesure pour l'observation directe) et est particulièrement délicate en microréacteur.

Danckwerts [25] a donc proposé une méthode applicable à l'état stationnaire basée sur les bilans de matière. Cette méthode consiste à étudier la relation entre les concentrations observées en entrée et en sortie du réacteur. Pour établir cette

relation, un traceur inerte est injecté à l'entrée du système étudié sans perturber l'écoulement. Les signaux de concentration de traceur  $C(t)$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en entrée et en sortie sont alors mesurés. Leur comparaison permettra de déduire la DTS du réacteur par déconvolution.

Dans le cas d'une injection de traceur de type Dirac, le signal de sortie  $C(t)$  permet de calculer la réponse impulsionnelle du système ou Distribution des Temps de Séjour  $E(t)$  :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \quad (2.1)$$

Dans le cas d'un signal complexe de concentration en entrée  $C_e(t)$ , le signal de concentration en sortie  $C_s(t)$  s'écrit comme le produit de convolution de la réponse impulsionnelle par le signal  $C_e(t)$  :

$$C_s(t) = \int_0^t E(u) \cdot C_e(t-u) \cdot du \quad (2.2)$$

C'est la réponse impulsionnelle  $E(t)$  du système qui est ensuite interprétée en terme de modèles hydrodynamiques simples : le système est alors assimilé à un réacteur élémentaire (Réacteur piston, réacteur parfaitement agité, etc.) ou à une combinaison de ces réacteurs élémentaires [26; 27]. Ainsi, le comportement du système et ses imperfections (court-circuits, zones stagnantes etc.) peuvent être déduits de la DTS. Si un modèle est posé pour le système, les différents paramètres de ce modèle peuvent être obtenus par optimisation à partir de la DTS. C'est ce qui est recherché dans cette étude.

## **2.3 PARTIE EXPERIMENTALE**

### **2.3.1 Choix du traceur et du système de détection**

Pour obtenir la DTS du volume gazeux du réacteur de cette étude, il est nécessaire de déterminer la concentration d'un traceur en fonction du temps en entrée et en sortie du système étudié. Il faut que le traceur soit inerte dans les conditions expérimentales et qu'il soit aisément et rapidement détecté. Les mesures quant à elles doivent être acquises en temps réel. Dans le cas du microréacteur, le temps de séjour du gaz varie entre 12 et 0,4 s pour des débits de gaz variant entre 50 et 1500  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (cette gamme de débit correspond à celle du contrôleur de débit initialement prévu pour le fluor), ce qui implique des fréquences d'échantillonnage comprises entre la dizaine et le millier de hertz afin d'obtenir des résultats interprétables.

Le traceur utilisé ici est l’ozone, dans un débit vecteur d’oxygène pur. L’ozone a la propriété d’absorber la lumière dans l’ultraviolet et d’avoir son maximum d’absorption vers 253,7 nm, fréquence d’émission d’une lampe monospectrale au mercure. La concentration d’ozone peut donc être obtenue à partir de l’absorption de lumière UV par le moyen de la loi de Beer-Lambert. L’utilisation de ce traceur nécessite de travailler avec la plaque réactionnelle sèche (pas d’écoulement de liquide dans le réacteur), pour que celui-ci ne soit pas absorbé par le liquide. Etant donné le faible volume occupé par le liquide dans le microréacteur comparé au volume occupé par le gaz et la faible influence de l’écoulement du liquide sur l’écoulement du gaz, l’absence de liquide ne modifiera pas la validité des résultats obtenus avec la plaque réactionnelle sèche pour décrire le fonctionnement normal du microréacteur.

L’ozone et sa détection par absorption dans l’UV ont les avantages suivants :

- l’ozone peut être généré in situ par réaction radicalaire de l’oxygène sous l’effet d’un champ électrique ;
- les détecteurs UV réagissent très rapidement aux variations d’intensité : une fréquence d’acquisition de mesures élevée est possible ;
- les détecteurs UV peuvent être reliés à un ordinateur au moyen d’une carte d’acquisition, ce qui permet d’automatiser les mesures ;
- le matériel nécessaire à ce type de détection est déjà disponible dans le laboratoire (créé à l’occasion du travail de thèse de G. Genin [28]) et il est adapté par sa taille au microréacteur.

### 2.3.2 Description du montage expérimental

Le montage expérimental est représenté dans les Figure 2.3-1 et Figure 2.3-2.

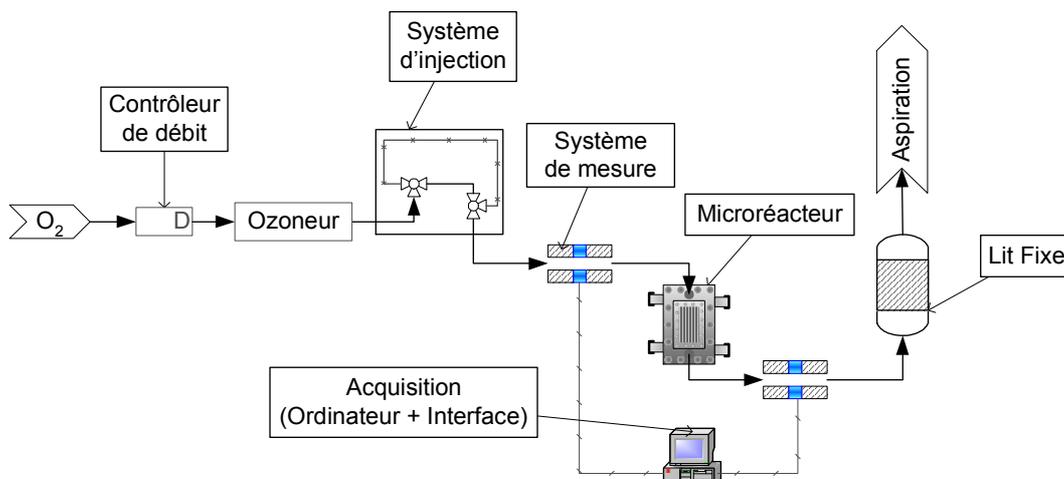


Figure 2.3-1 Schéma simplifié de l’installation d’étude de la DTS en phase gazeuse du Microréacteur à Film Tombant

Les éléments principaux du montage sont :

- **Une bouteille d'oxygène pur.** Elle est reliée à un contrôleur de débit Brooks.
- **Un Ozoneur.** C'est le système de génération d'ozone à partir de l'oxygène, basé sur le principe du condensateur (Deux conducteurs séparés par un isolant, ici les parois en verre et le gaz le traversant). L'oxygène est soumis à un fort champ électrique et est transformé en ozone selon un mécanisme radicalaire. Cet appareil nécessite une tension de 10000 V et permet d'atteindre des concentrations en ozone de l'ordre de 2000 ppm.
- **Un système d'injection.** Il s'agit d'une boucle d'injection, comparable à celles utilisées dans les chromatographes liquide à injection manuelle. L'ozone peut donc être stocké dans cette boucle et injecté au moment voulu dans le flux traversant le microréacteur.
- **Deux systèmes de mesure.** Ils sont placés en entrée et en sortie du microréacteur. Chacun consiste en une source de lumière ultraviolette (lampe au mercure) et d'un détecteur UV disposés de part et d'autre d'une cellule. Celle-ci est constituée d'un corps en PVC et de deux fenêtres en quartz (transparent aux UV). Le gaz circule entre ses deux fenêtres et la lumière UV y est donc plus ou moins absorbée, selon la concentration du gaz en ozone.
- **Le microréacteur.** Seuls les orifices d'entrée/sortie du gaz sont employés. Les autres orifices sont bouchés. Aucun liquide ne s'écoule donc sur la plaque réactionnelle (cf. 2.3.1).
- **Un lit fixe.** L'ozone étant un gaz toxique (VME de 0,1 ppm), il est nécessaire de le traiter en sortie du montage. Avant le rejet dans la canalisation d'aspiration de la hotte, le mélange  $O_2/O_3$  passe par un lit fixe composé de morceaux de grillage d'acier recouverts par une couche de  $Fe_2O_3$ . Cette couche d'oxyde permet la décomposition catalytique de l'ozone en oxygène.

Le montage présente par ailleurs les caractéristiques générales suivantes :

- la température du gaz est mesurée en sortie du microréacteur par une sonde Pt 100 ;
- toutes les parties métalliques du montage sont reliées entre elles par du fil de cuivre et sont connectées ainsi à la terre, pour éviter tout risque électrique (électrocution, arc électrique) ;
- l'ensemble du montage est placé dans une hotte aspirante afin de limiter le risque d'intoxication par  $O_3$ . La vitre de la hotte constitue par ailleurs une protection contre le rayonnement UV des lampes.

L'expérimentateur doit porter tout au long des manipulations des lunettes de laboratoire, afin de se protéger complètement contre les UV, et des gants isolants (par exemple en latex) pour diminuer au maximum tout risque d'électrocution.

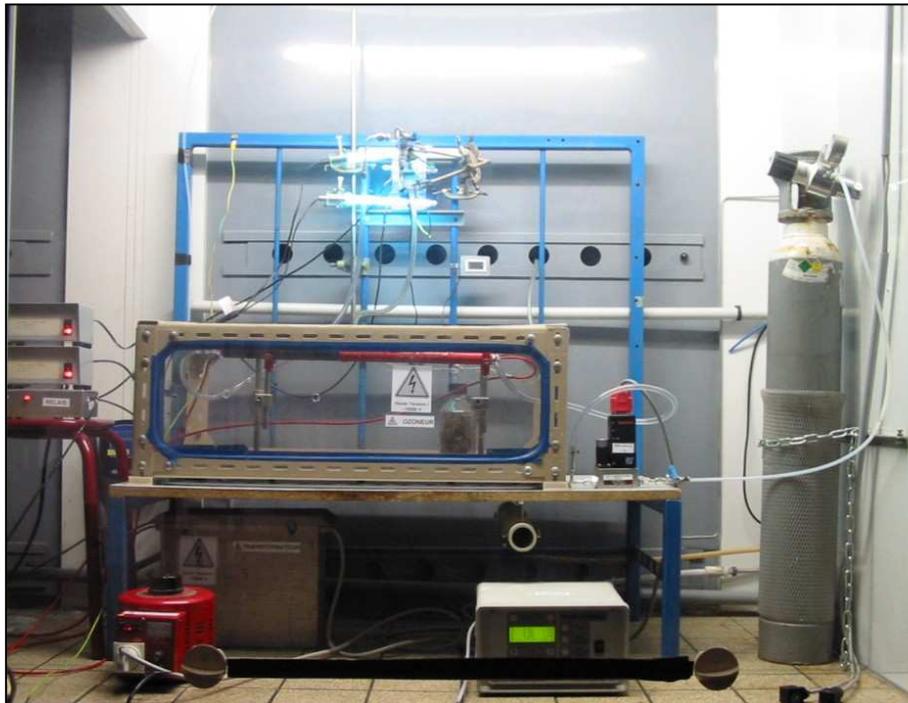


Figure 2.3-2 Photo de l'installation d'étude de la DTS en phase gazeuse du Microréacteur à Film Tombant

### 2.3.3 Conditions des expériences

Les deux grandeurs intervenant sur les résultats expérimentaux sont :

- la température du gaz (variations de l'ordre de 1K),
- le débit de gaz.

Seul le débit de gaz est contrôlable par le manipulateur. Vingt valeurs de débit, comprises entre 50 et 1500 mL.min<sup>-1</sup>, ont été employées.

Une expérience dure entre 3 et 5 min, ce qui permet d'en exécuter un nombre important (soixante dans le cas présent). Le mode opératoire détaillé des expériences se trouve en Annexe B.1. L'ensemble des expériences et des conditions appliquées est résumé en Annexe B.2.

Les résultats obtenus sont stockés dans des fichiers textes qui contiennent :

- la date et l'heure de l'expérience,
- la colonne du temps (en s),
- la colonne des signaux des détecteurs entrée et sortie (en V).

Ces résultats ne sont pas exploitables directement. Un traitement préalable sous Excel est nécessaire à leur interprétation ultérieure.

## **2.4 RESULTATS ET INTERPRETATION**

### **2.4.1 Traitement préalable des données**

Avant de pouvoir établir les DTS phase gaz du microréacteur, il faut traiter les données expérimentales des fichiers d'acquisition. Ces fichiers ne contiennent en effet que les tensions des signaux électriques issus des détecteurs.

Ces tensions sont proportionnelles à l'intensité lumineuse reçue par les détecteurs ; cette intensité permet de déterminer la concentration en ozone par le moyen de la Loi de Beer-Lambert :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot \ell_{co} \cdot C_{O_3} \quad (2.3)$$

où  $C_{O_3}$  désigne la concentration en ozone ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $I_0$  la tension de la ligne de base (V),  $I$  la tension du signal (V),  $\ell_{co}$  la longueur du chemin optique (m) et  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction de l'ozone à 253,7 nm ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Dans le cas présent,  $\varepsilon$  vaut  $120 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\ell_{co}$  vaut  $1 \cdot 10^{-3}$  m.

Il faut donc, pour chaque fichier et pour chaque détecteur, calculer l'intensité de la ligne de base, puis calculer la concentration en ozone, ainsi que la quantité d'ozone détectée en entrée et en sortie. Ce travail est long et répétitif ; afin de pouvoir automatiser cette tâche, un programme en Visual Basic Applications (VBA) pour Excel appelé « Traitement DTS » [29] a été réalisé. Ce programme permet de :

- rassembler les informations sur l'expérience dans une feuille ;
- repérer les lignes de base sur chaque signal et de calculer leur tension moyenne ;
- calculer les concentrations et quantités d'ozone selon la loi de Beer-Lambert ;
- mettre en forme les données ;
- afficher les résultats sous forme de courbes et de résumé.

## 2.4.2 Exemple de résultats prétraités

L'ensemble des fichiers d'acquisition est traité par le programme « Traitement DTS ». Les concentrations sont normalisées, afin d'être utilisées pour l'interprétation de la DTS du microréacteur en phase gaz. Le résultat est similaire dans toutes les expériences, exceptées pour trois d'entre elles, où la ligne de base d'un détecteur a varié pendant l'expérience.

Les courbes représentant l'évolution temporelle des concentrations normalisées  $\hat{C}$  en entrée et sortie de microréacteur ont toujours la même allure que celles observables sur la Figure 2.4-1. Le signal de concentration en entrée est un pic élargi à la base, sans traînée. Le signal de sortie a la même forme, mais il est moins intense et plus large. Ceci signifie que l'ozone s'est dispersé lors de son passage entre les deux détecteurs. Le système n'est donc pas un piston parfait.

Par ailleurs, les signaux n'ont pas de traînées importantes : il n'y aurait pas ou peu de zones stagnantes dans le système étudié.

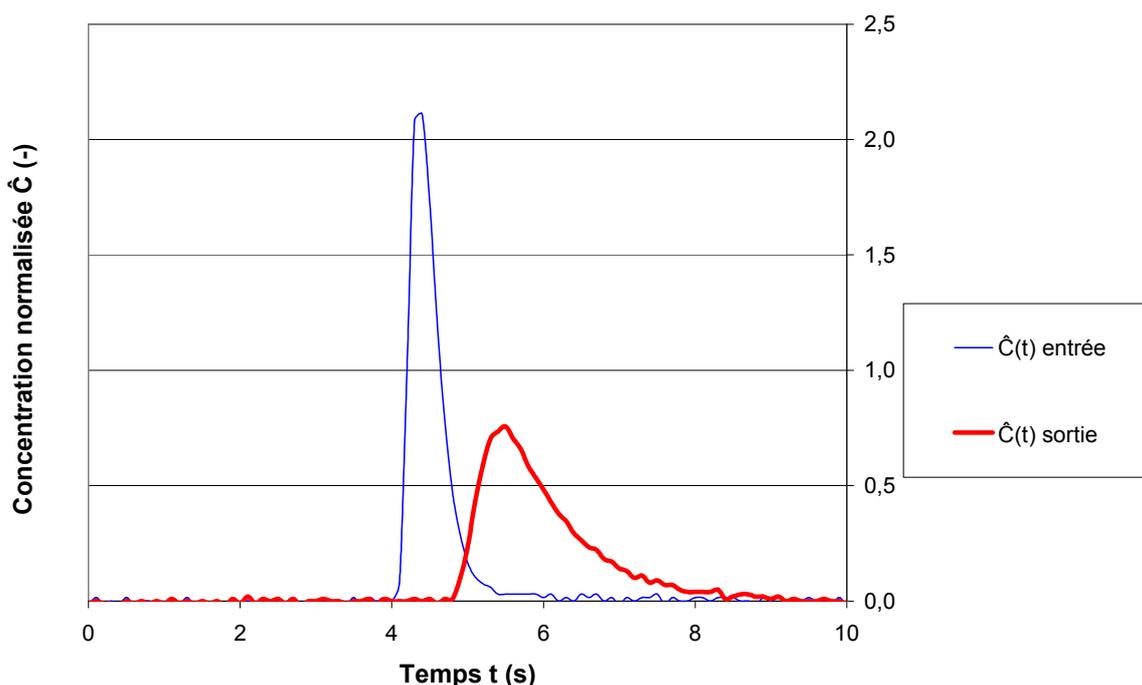


Figure 2.4-1 Exemple de courbes de concentration normalisée en entrée et en sortie en fonction du temps (Expérience DTS\_13, débit de gaz = 600 mL.min<sup>-1</sup>)

## 2.4.3 Interprétation des DTS phase gaz du microréacteur

### 2.4.3.1 Rappel de l'objectif

L'objectif de cette étude est d'obtenir un modèle hydrodynamique simple du réacteur en phase gaz qui soit cohérent avec les DTS obtenues expérimentalement. Ce modèle consiste à représenter le microréacteur comme un réacteur

élémentaire (piston dispersif, un réacteur parfaitement agité, etc.) ou une combinaison de réacteurs élémentaires. Une fois ce modèle établi, une corrélation reliant les paramètres de ce dernier (Volume, Nombre de Péclet ou Nombre de mélangeurs etc.) au débit de gaz traversant le microréacteur sera recherchée.

Pour obtenir le modèle de la phase gazeuse du microréacteur et les paramètres associés, le logiciel DTS Pro V4.20 a été utilisé [30]. Ce logiciel a été mis au point par Progepi (Service du LSGC) afin de simuler les DTS de systèmes réels en les modélisant par des réacteurs élémentaires interconnectés et d'obtenir les paramètres de ces modèles par une optimisation effectuée avec les résultats expérimentaux des DTS.

#### 2.4.3.2 Modèle simple

L'interprétation des résultats expérimentaux s'effectuera dans un premier temps au moyen d'un modèle simple et général, la cascade de mélangeurs parfaitement agités, pouvant modéliser des réacteurs pistons dispersifs à parfaitement agité (un seul mélangeur). Cette cascade de mélangeurs représente l'ensemble du circuit gazeux entre les deux détecteurs. Ce modèle possède deux paramètres : le volume total  $V_t$  ( $m^3$ ) et le nombre de mélangeurs  $J_t$  déterminés (par optimisation) pour une vingtaine d'expériences, couvrant l'ensemble de la gamme des débits. L'ensemble des expériences traitées est donné dans l'annexe B.3.

L'évolution du volume total en fonction du débit volumique de gaz est illustrée dans la Figure 2.4-2. Le volume total ne varie pas significativement avec le débit gazeux (points dispersés), ce qui est *a priori* logique. Sa valeur moyenne est de :

$$\underline{V_t = 13,4 \pm 1,3 \text{ mL}} \quad (2.4)$$

L'évolution du nombre de mélangeurs en fonction du débit volumique de gaz est illustrée dans la Figure 2.4-3. Elle montre que le nombre de mélangeurs décroît avec le débit, et se trouve dans l'intervalle  $J_t \in [3,2 ; 11,1]$ . Ceci signifie que le comportement hydrodynamique en phase gaz du microréacteur n'est pas parfaitement piston et qu'il est fortement dépendant du débit.

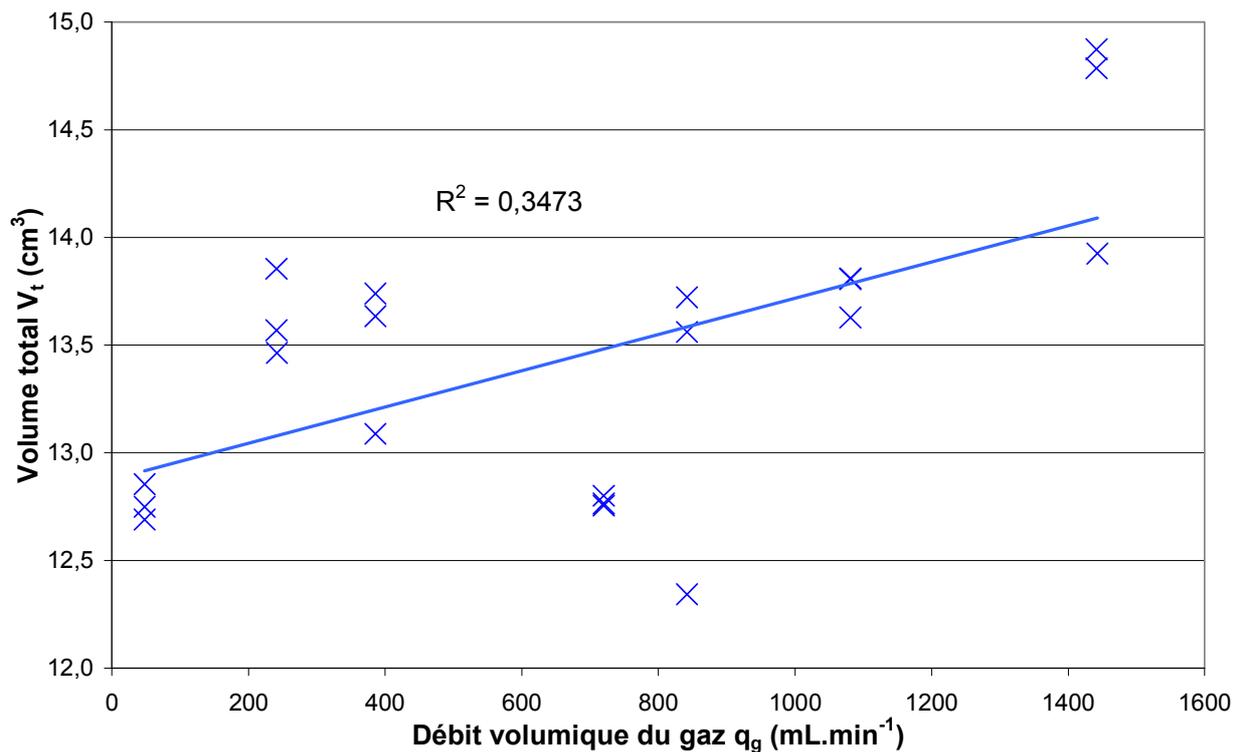


Figure 2.4-2 Corrélation  $V_t = f(q_g)$  pour les expériences de DTS phase gaz traitées par le « Modèle simple »

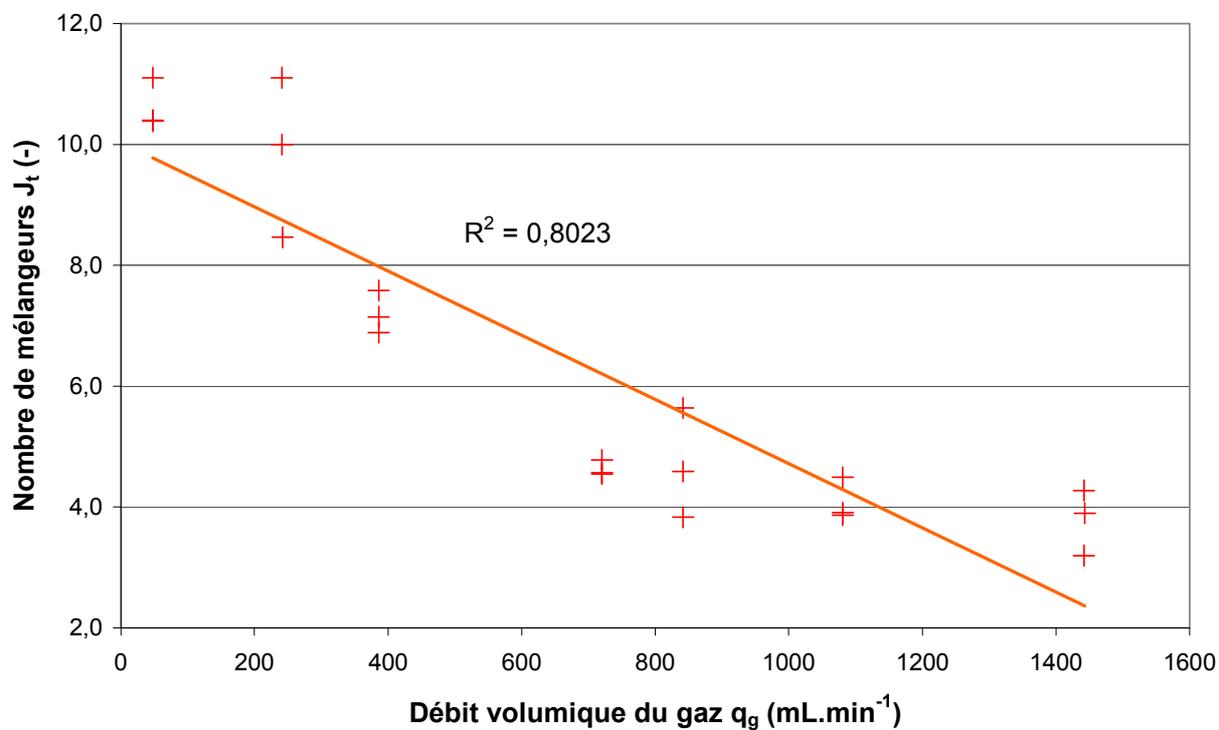


Figure 2.4-3 Corrélation  $J_t = f(q_g)$  pour les expériences de DTS phase gaz traitées par le « Modèle simple »

### 2.4.3.3 Modèles détaillés

La modélisation du microréacteur nécessite de connaître la dispersion due à la zone de contact gaz-liquide seule, c'est à dire dans le volume réactionnel. La suite de l'interprétation a pour objectif de permettre de donner un encadrement du nombre de mélangeurs pour le microréacteur seul.

#### 2.4.3.3.1 Description des modèles

Le volume du circuit gazeux est modélisé par deux modèles plus complexes, distinguant le volume réactionnel du microréacteur, noté  $V_{\mu r}$  ( $m^3$ ), au sein du volume total  $V_t$ .

Le volume réactionnel  $V_{\mu r}$  est le volume compris entre la plaque réactionnelle et la paroi interne de la partie supérieure du coffrage, sur la longueur définie par l'ouverture des caches (cf. Annexe A.3 et Chapitre 1). Ce volume est celui qui est considéré dans les bilans de matière effectués sur la phase gazeuse. Le volume gazeux restant correspond au contenu des canalisations entre les cellules de mesure et le microréacteur et à la partie du ciel gazeux qui se situe en face de zones masquées du microréacteur (zone de distribution du gaz). Ce volume se divise en deux parts égales ( $V_C$ ) de part et d'autre du microréacteur. Ces 2 volumes  $V_C$  seront modélisés soit par des Réacteurs Pistons (RP), soit par des Réacteurs Parfaitement Agités Continus (RPAC). Ces deux modélisations permettent d'encadrer le comportement réel du gaz dans ces deux volumes : soit la dispersion d'un signal de concentration  $y$  est nulle (réacteur piston), soit elle  $y$  est maximale (réacteur parfaitement agité).

Le volume réactionnel  $V_{\mu r}$  étant connu géométriquement (cf. Annexe A.3), le volume  $V_t$  ayant été obtenu par optimisation dans la partie 2.4.3.2, le volume  $V_C$  peut être calculé :

$$V_C = \frac{V_t - V_{\mu r}}{2} = 1,0 \text{ mL} \quad (2.5)$$

Les deux modèles détaillés sont représentables par la Figure 2.4-4. Dans ces modèles, qui se distinguent par le type de dispersion allouée aux volumes  $V_C$  (RPAC ou RP), seul le nombre de réacteurs dans la cascade doit être optimisé.

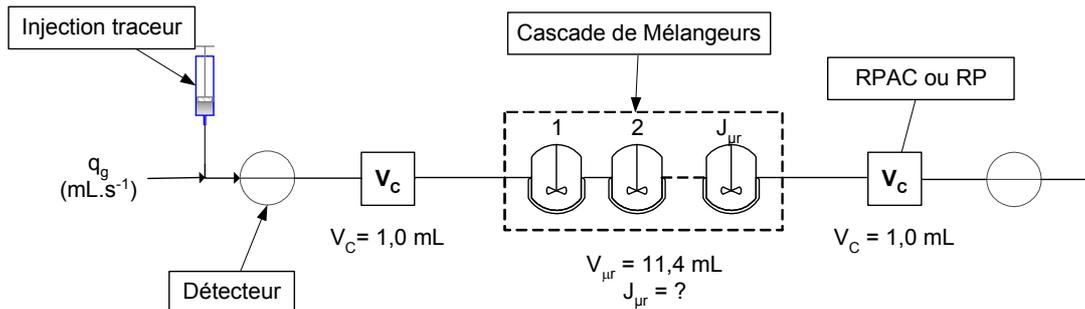


Figure 2.4-4 Schéma des modèles détaillés

Selon que le volume  $V_C$  est modélisé par un RPAC ou un RP, le modèle sera respectivement qualifié de modèle « Basse dispersion » ou « Forte Dispersion ». En effet, la dispersion due au volume  $V_C$  est maximale dans le cas d'un RPAC, nulle dans le cas d'un RP ; plus la dispersion due au volume  $V_C$  est importante, moins celle due au volume  $V_{\mu r}$  l'est.

Pour chacun des deux modèles détaillés, le nombre de mélangeurs  $J_{\mu r}$  du microréacteur est déterminé pour chaque expérience. Un encadrement de ce paramètre est donc obtenu pour chaque expérience. Le paramètre  $J_{\mu r}$  peut alors être corrélé aux conditions opératoires hydrodynamiques.

#### 2.4.3.3.2 Résultats

Les résultats sont obtenus en traitant dans un souci de généralité l'intégralité des expériences valides (pour lesquelles les lignes de base des signaux électriques n'ont pas dévié), c'est-à-dire 57 expériences. Les résultats de chaque modèle sont donnés en annexe B.3.

Les valeurs du nombre de mélangeurs  $J_{\mu r}$ , comme lors du traitement des expériences par le modèle simple, décroissent avec le débit de gaz (cf. Figure 2.4-5). Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle [2,6 ; 11,3]. Elles sont du même ordre de grandeur qu'avec le modèle simple.

Les valeurs de  $J_{\mu r}$  obtenues à un même débit avec les deux modèles sont proches l'une de l'autre (Ecart relatif moyen : 9 %). Les valeurs de  $J_{\mu r}$  obtenues avec le modèle « Forte Dispersion » sont inférieures à celles obtenues avec le modèle « Basse Dispersion », car dans ce cas toute la dispersion est due au volume réactionnel. Les valeurs réelles de  $J_{\mu r}$  sont donc encadrées par les valeurs obtenues avec ces deux modèles.

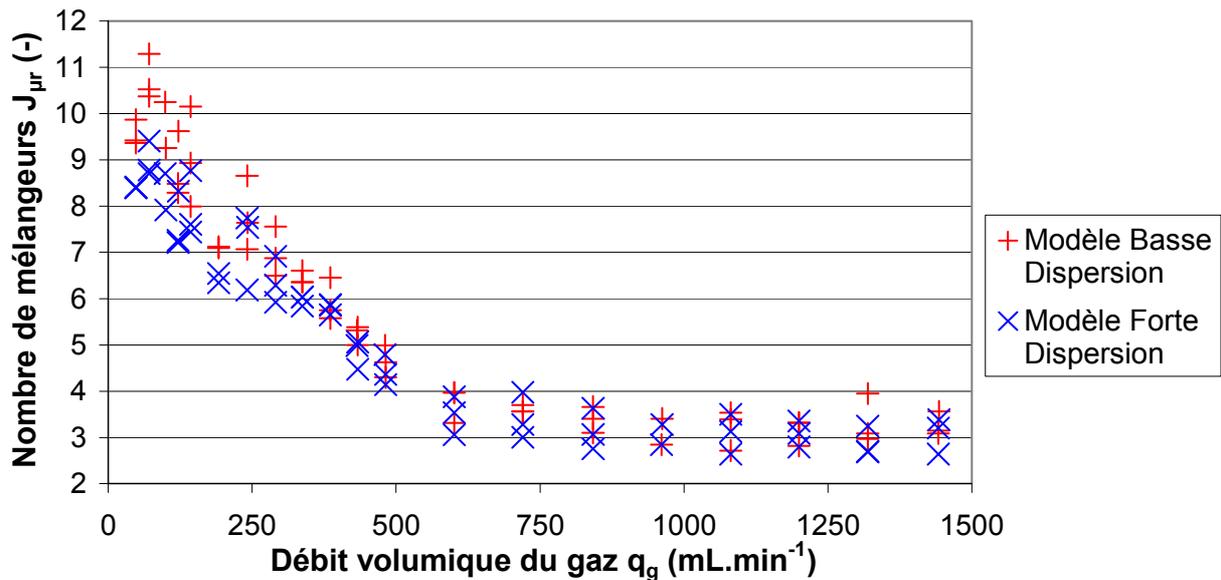


Figure 2.4-5 Représentation des valeurs de  $J_{\mu}$  en fonction du débit de gaz pour les modèles détaillés

Les courbes simulées des signaux de sortie sont en général très proches des courbes réelles, ce qui confirme la validité du modèle, comme l'illustrent les Figure 2.4-6, Figure 2.4-7 et Figure 2.4-8, obtenues pour les débits volumiques de gaz minimum (48 mL.min<sup>-1</sup>), intermédiaire (601 mL.min<sup>-1</sup>) et maximum (1142 mL.min<sup>-1</sup>).

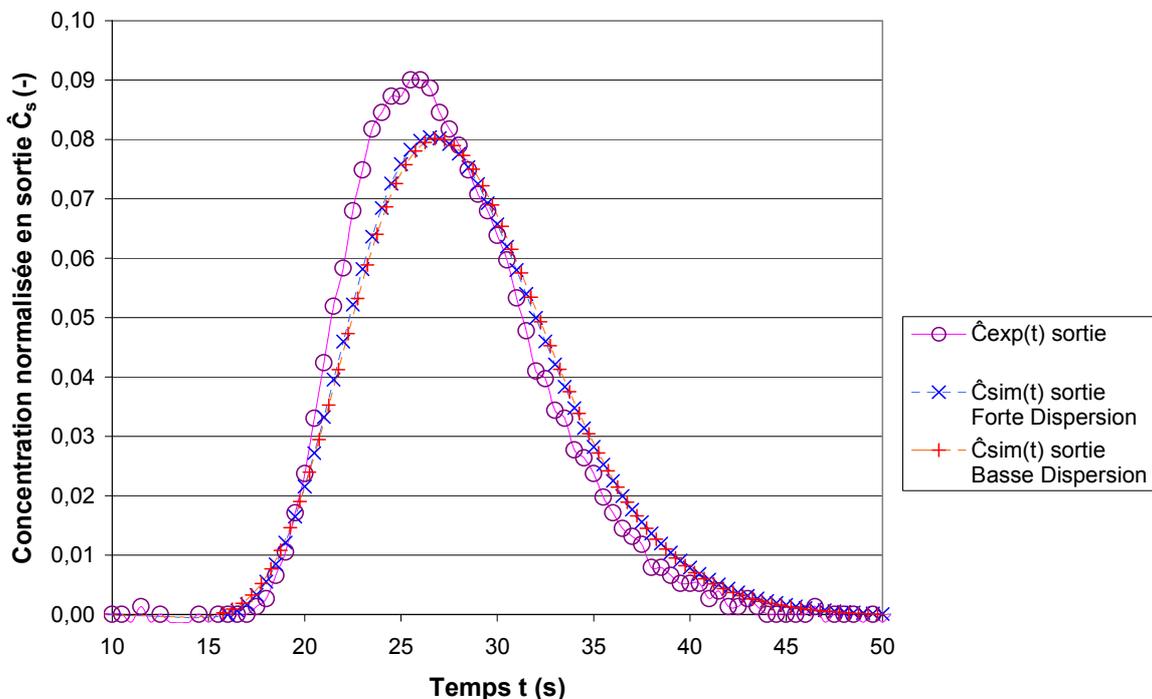


Figure 2.4-6 Courbes obtenues par optimisation d'une expérience de DTS phase gaz (Débit 48 mL.min<sup>-1</sup>) pour les modèles détaillés

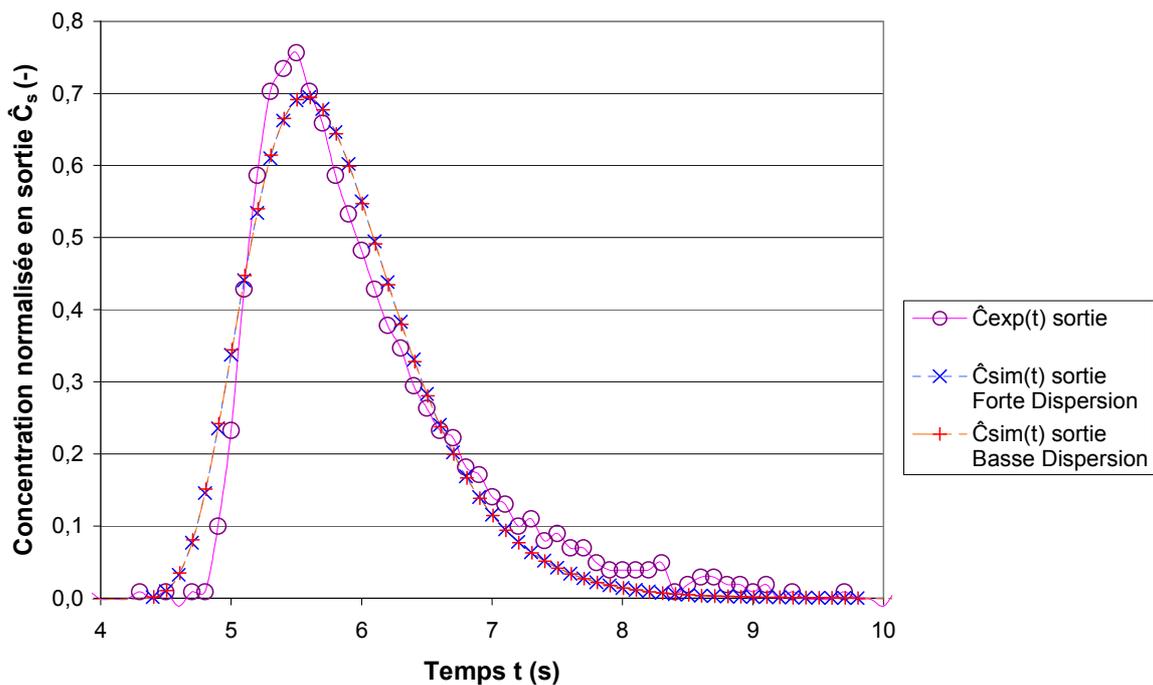


Figure 2.4-7 Courbes obtenues par optimisation d'une expérience de DTS phase gaz (Débit  $600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour les modèles détaillés

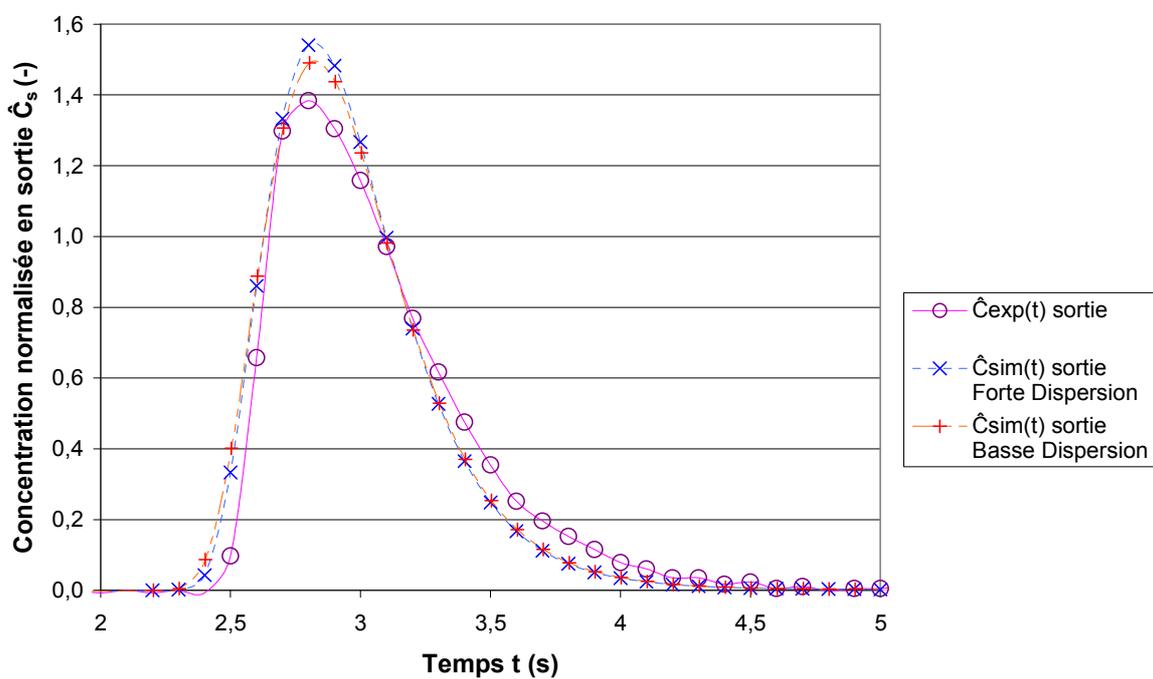


Figure 2.4-8 Courbes obtenues par optimisation d'une expérience de DTS phase gaz (Débit  $1442 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour les modèles détaillés

#### 2.4.3.3.3 Interprétation

La Figure 2.4-5 montre que l'évolution du nombre de mélangeurs  $J_{\mu r}$  en fonction du débit de gaz  $q_g$  semble présenter deux domaines distincts :

- entre 50 et 600 mL.min<sup>-1</sup>, cette évolution est décroissante et approximativement linéaire ;
- au-delà de 600 mL.min<sup>-1</sup>, la valeur de  $J_{\mu r}$  semble être constante (environ 3).

$J_{\mu r}$  est une grandeur adimensionnelle. Dans le premier domaine de débit, il est souhaitable d'obtenir une corrélation de  $J_{\mu r}$  en fonction d'une grandeur adimensionnelle liée à l'écoulement du gaz. Cette grandeur est le nombre de Reynolds gaz  $Re_g$ .

La corrélation recherchée sera donc du type :

$$J_{\mu r} = a \cdot Re_g + b \quad (2.6)$$

avec

$$Re_g = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot d_{h,g}}{\mu_g} \quad \Rightarrow \quad Re_g = \frac{\rho_{O_2} \cdot q_g \cdot d_{h,g}}{\mu_{O_2} \cdot \Omega_g} \quad (2.7)$$

car le gaz est principalement constitué d'oxygène.

où  $d_{h,g}$  désigne le diamètre hydraulique du ciel gazeux (m),  $\mu_{O_2}$  la viscosité de l'oxygène (Pa.s),  $\rho_{O_2}$  la masse volumique de l'oxygène (kg.m<sup>-3</sup>) et  $\Omega_g$  la section droite du ciel gazeux (m<sup>2</sup>). Les expressions du diamètre hydraulique et de la section droite du ciel gazeux sont données en Annexe A.3. Les propriétés de l'oxygène sont données en annexe B.4.

L'évolution de  $J_{\mu r}$  en fonction de  $Re_g$  est représentée dans la Figure 2.4-9. Les deux domaines sont définis par :

1.  $Re_g \in [3,0 ; 36,9]$  et  $J = 9,91 - 0,18 \cdot Re_g$ ,
2.  $Re_g \in [36,9 ; 89,2]$  et  $J = 3,27$ .

Dans un premier temps, l'augmentation du nombre de Reynolds conduit à un rétromélange plus important dans le volume réactionnel. Le rétromélange semble ensuite se stabiliser à une faible valeur du nombre de mélangeurs.

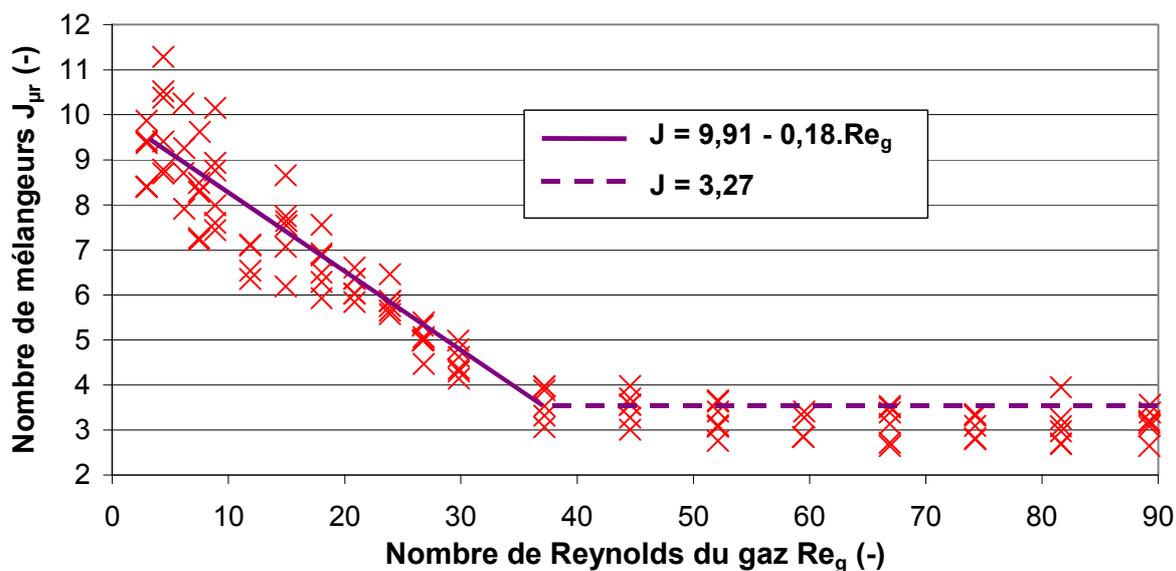


Figure 2.4-9 Evolution du nombre de mélangeurs en fonction du nombre de Reynolds

## 2.4.4 Simulation du microréacteur par la Mécanique des Fluides Numérique

### 2.4.4.1 Méthode

Afin de pouvoir interpréter l'évolution du nombre de mélangeurs, et donc de la dispersion, en fonction du débit, des simulations de MFN ont été effectuées par G. Genin dans le cadre d'une collaboration [22]. Celles-ci ont été réalisées avec le logiciel Fluent 6.1 en utilisant un maillage, réalisé sur Gambit, de l'ensemble formé par le ciel gazeux les orifices d'entrée et de sortie du gaz et les canalisations reliées au microréacteur.

Les équations de quantité de mouvement et de continuité ont été résolues selon la méthode des volumes finis. Le volume modélisé est constitué en 180 000 éléments de maillages (cf. Figure 2.4-10). Ces éléments sont des hexaèdres et des tétraèdres. Le volume modélisé est divisé en cinq régions :

- 2 tubes situés en entrée et en sortie de microréacteur (18 600 éléments hexaédriques de maillage),
- 2 volumes intermédiaires comportant un orifice d'entrée ou de sortie, un alésage menant au ciel gazeux et une partie de ce dernier (33 000 éléments tétraédriques),
- Le volume réactionnel, partie centrale du ciel gazeux (75 000 éléments hexaédriques).

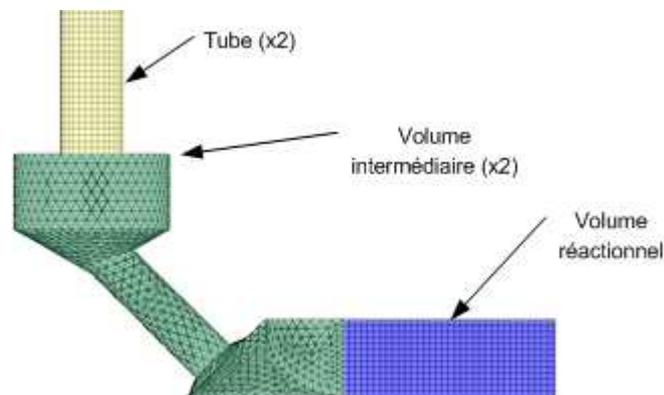


Figure 2.4-10 Maillage du volume modélisé (une moitié représentée)

Le gaz circulant dans le volume modélisé est l'oxygène, à pression atmosphérique et température ambiante. Le débit volumique est spécifié en entrée.

#### 2.4.4.2 Résultats

Les simulations ont été effectuées à cinq débits de gaz différents, qui appartiennent à la gamme de débits explorée dans l'étude expérimentale. Ces débits sont :

- 48 mL.min<sup>-1</sup> ( $Re_g = 3,0$ ),
- 400 mL.min<sup>-1</sup> ( $Re_g = 24,8$ ),
- 600 mL.min<sup>-1</sup> ( $Re_g = 37,1$ ),
- 800 mL.min<sup>-1</sup> ( $Re_g = 49,5$ ),
- 1443 mL.min<sup>-1</sup> ( $Re_g = 89,2$ ).

Les deux premiers débits correspondent à des nombres de Reynolds inclus dans le premier domaine de la courbe représentant l'évolution du nombre de mélangeurs en fonction du nombre de Reynolds du gaz. Les deux derniers débits correspondent

à des nombres de Reynolds  $Re_g$  du second domaine de la courbe  $J_{\mu r} = f(Re_g)$ . La valeur intermédiaire ( $600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) correspond à la séparation de ces deux domaines.

Les résultats de trois des simulations sont représentés dans la Figure 2.4-11. Les lignes de courant à l'entrée du ciel gazeux y sont représentées.

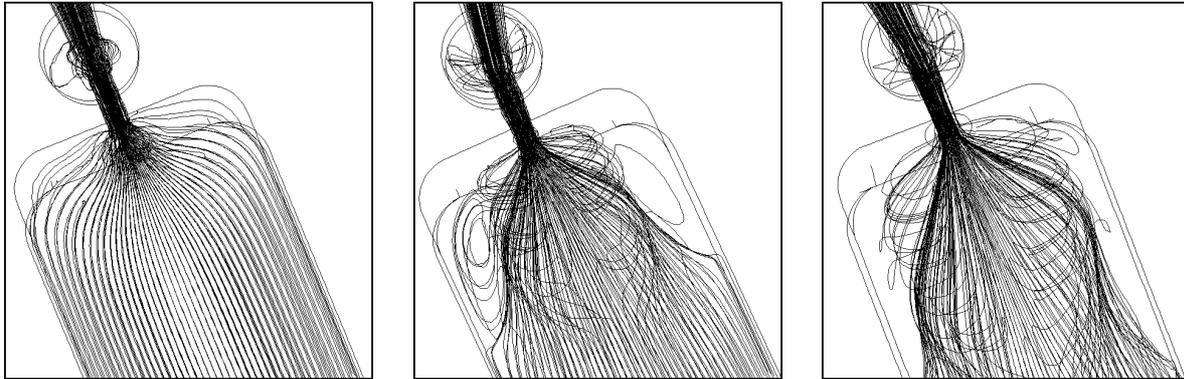


Figure 2.4-11 Lignes de courant à l'entrée du ciel gazeux obtenues par simulation numérique pour trois valeurs de  $Re_g$  : 3,0 (gauche), 37,1 (milieu) et 89,2 (droite).

Au débit minimal, les lignes de courant suivent le profil du ciel gazeux, c'est-à-dire qu'elles sont parallèles aux parois du ciel gazeux. Au fur et à mesure que le débit augmente ( $400$  et  $600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), des recirculations apparaissent à l'entrée du réacteur, sur les côtés du ciel gazeux. Ceci explique pourquoi la valeur du nombre de mélangeurs diminue dans ce domaine : la présence de recirculations éloigne l'écoulement du gaz du comportement piston et entraîne une dispersion du gaz. Les recirculations sont d'autant plus importantes que le débit de gaz est élevé.

Aux débits de gaz supérieurs à  $600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , un effet de jet apparaît en entrée du ciel gazeux : les lignes de courant forment un jet dirigé vers la plaque réactionnelle. Ce comportement hydrodynamique est très éloigné de l'écoulement piston, ce qui explique les faibles valeurs de  $J_{\mu r}$  dans ce domaine de débits. Cet effet de jet apparaît car le gaz entre dans le ciel gazeux (de largeur  $29 \text{ mm}$  et de profondeur  $5,9 \text{ mm}$ ) par un unique orifice circulaire de  $3 \text{ mm}$  de diamètre. Si la distribution du gaz se faisait de manière plus homogène (par plusieurs orifices, percés dans une plaque, par exemple), cet effet de jet, ainsi que les recirculations seraient évités ; le comportement hydrodynamique serait amélioré à débit élevé.

Enfin, cette modification des lignes de courant en fonction du débit ne s'observe qu'en entrée du ciel gazeux. En sortie du ciel gazeux, les lignes de courant suivent toujours le profil du ciel gazeux (cf. Figure 2.4-12) : il n'y a pas d'effet de jet en sortie de microréacteur, ce qui est *a priori* logique.

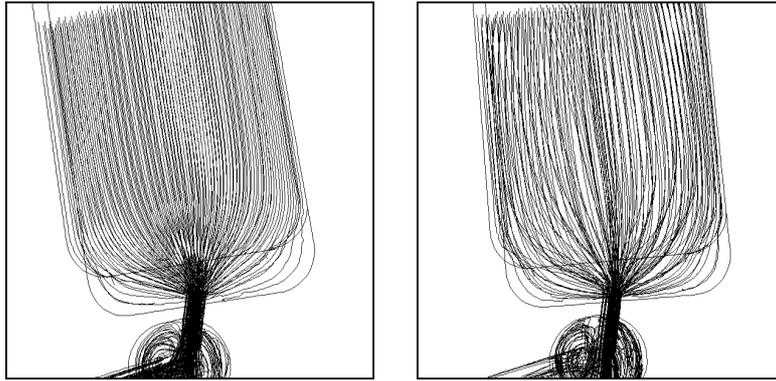


Figure 2.4-12 Lignes de courant en sortie du ciel gazeux obtenues par simulation numérique pour deux valeurs de  $Re_g$  : 3,0 (gauche) et 89,2 (droite).

## 2.5 CONCLUSION

L'étude de la DTS de la phase gazeuse en régime laminaire a permis de valider l'utilisation d'un modèle simple, la cascade de mélangeurs, pour représenter la zone réactive du ciel gazeux du microréacteur et d'étudier l'évolution du nombre de mélangeurs  $J_{\mu r}$  en fonction d'un paramètre adimensionnel, le nombre de Reynolds du gaz  $Re_g$ .

Cette évolution montre l'existence de deux domaines distincts :

- à fort  $Re_g$ , la valeur de  $J_{\mu r}$  est constante  $J_{\mu r} = 3,27$  ;
- à faible  $Re_g$ , la valeur de  $J_{\mu r}$  décroît de 9,91 à 3,27.

L'écoulement du gaz dans le microréacteur est donc éloigné de l'écoulement piston. La dispersion est importante dans la phase gazeuse, particulièrement à fort débit.

Pour pouvoir interpréter physiquement cette évolution, des simulations numériques ont été effectuées dans des conditions similaires aux expériences. Il en ressort que des zones de recirculation apparaissent quand le débit de gaz augmente, ce qui explique la décroissance du nombre de mélangeurs dans le premier domaine de nombre de Reynolds gaz. En augmentant davantage le débit de gaz, un effet de jet apparaît en entrée du ciel gazeux. Celui-ci serait responsable de la faible valeur de  $J_{\mu r}$  à débit élevé. Le comportement hydrodynamique de la phase gazeuse dans le microréacteur serait donc dû à un problème de distribution du gaz à l'entrée du ciel gazeux, ce qui pourrait être amélioré en modifiant le microréacteur.

Les résultats de cette étude permettront d'interpréter avec plus de précision les résultats des expériences de transfert de matière (Chapitre 3), ainsi que des expériences de fluoration de l'anisole (Chapitre 7) en permettant de tenir compte,

dans l'écriture des bilans de matière, de l'hydrodynamique réelle de l'écoulement gazeux.



# 3 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE COTE GAZ

## 3.1 INTRODUCTION

Pour étudier la cinétique d'une réaction gaz-liquide rapide, telle que la fluoration directe de l'anisole, dans le microréacteur à film tombant, il est nécessaire de déterminer ses performances en terme de transfert de matière. En effet, une réaction rapide et polyphasique est susceptible d'être limitée par les phénomènes de transfert de matière. Le transfert de matière côté liquide a déjà été abordé dans le Chapitre 1. L'objectif de chapitre est de déterminer le coefficient de transfert de matière côté gaz du microréacteur pour différents débits, en utilisant les résultats obtenus lors de l'étude de l'hydrodynamique de l'écoulement gazeux (cf. Chapitre 2).

Le transfert de matière côté gaz est étudié expérimentalement grâce à l'absorption avec réaction chimique du dioxyde de soufre gazeux par une solution aqueuse de soude. Cette réaction gaz-liquide, extrêmement rapide, est connue pour être généralement limitée par le transfert de matière. Un modèle prenant en compte l'hydrodynamique réelle de l'écoulement gazeux (cf. Chapitre 2) permettra de traiter les résultats expérimentaux et de déterminer le coefficient de transfert de matière côté gaz.

L'étude présentée dans ce chapitre a été publiée dans des communications internationales [23; 31].

## 3.2 BASES THEORIQUES

### 3.2.1 Généralités sur les réactions gaz-liquide, définition du $k_g$

Les réactions gaz-liquide se déroulent selon le schéma général suivant :

1. Transfert du réactif gazeux A vers l'interface ;
2. Transfert du réactif liquide B vers l'interface ;
3. Réaction entre le réactif A et le réactif B.

Les 2 premières étapes constituent le transfert de matière, la troisième est la réaction. La Figure 3.2-1 illustre ce processus.

Si une de ces 3 étapes est beaucoup plus lente que les autres, la vitesse apparente de la réaction est déterminée par cette étape. Les termes employés sont alors :

- *limitation (diffusionnelle) côté gaz* si l'étape 1 est limitante ;
- *limitation (diffusionnelle) côté liquide* si l'étape 2 est limitante ;
- *régime (cinétique) chimique* si l'étape 3 est limitante.

Les deux premiers sont regroupés sous le terme de *régime physique*.

Afin de modéliser ce phénomène, plusieurs modèles sont proposés, mais celui du double film est le plus fréquemment utilisé. Il considère que le transfert de matière a lieu dans des films gazeux et liquide situés de part et d'autre de l'interface gaz-liquide et que les concentrations en réactifs A et B au sein des phases sont constantes. Ce modèle est illustré dans la Figure 3.2-2.

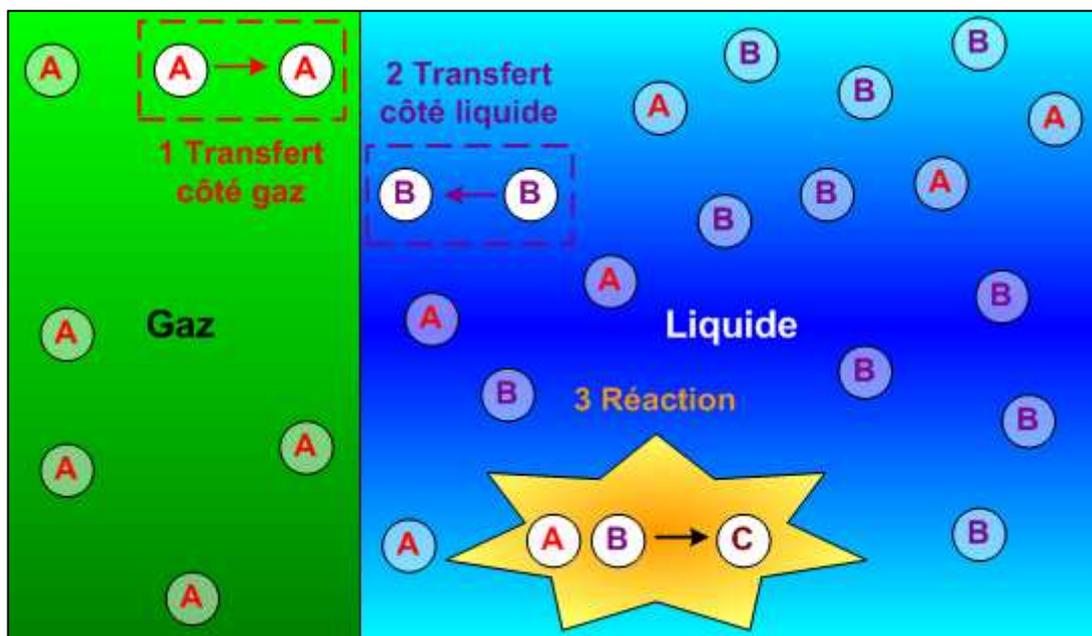


Figure 3.2-1 Schéma du mécanisme des réactions gaz-liquide

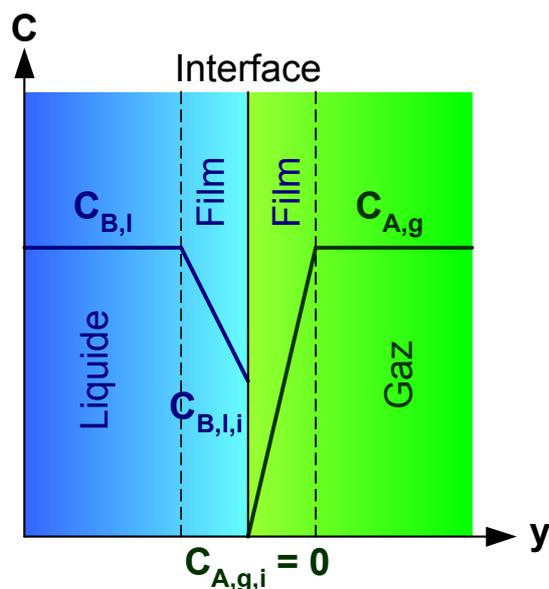


Figure 3.2-2 Modèle du double film : profil des concentrations des réactifs dans le cas d'une réaction instantanée à l'interface

Le flux spécifique de réactif gazeux (le réactif A dans les schémas) vers l'interface  $\varphi_{A,g}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) peut s'écrire :

$$\varphi_{A,g} = k_g \cdot (C_{A,g} - C_{A,g,i}) \quad (3.1)$$

où  $C_A$  désigne la concentration de réactif A au sein de la phase considérée ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $k$  le coefficient de transfert ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), l'indice  $g$  le gaz et l'indice  $i$  l'interface gaz-liquide.

Le flux spécifique de réactif liquide (le réactif B dans les schémas) vers l'interface  $\varphi_{B,l}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) peut s'écrire :

$$\varphi_{B,l} = k_l \cdot (C_{B,l} - C_{B,l,i}) \quad (3.2)$$

où l'indice  $l$  désigne le liquide.

Dans le cas du régime physique (transfert des réactifs lent devant la réaction), le critère pour déterminer si le transfert est limité côté gaz ou liquide,  $\eta$ , s'exprime :

$$\eta = \frac{\varphi_{B,l,max}}{\nu_B \cdot \varphi_{A,g,max}} = \frac{\nu_A \cdot k_l \cdot C_{B,l}}{\nu_B \cdot k_g \cdot C_{A,g}} > 1 \quad (3.3)$$

où  $\nu_A$  désigne le coefficient stoechiométrique du réactif A dans la réaction gaz liquide et l'indice  $max$  la valeur maximale.

Cette inégalité assure qu'il y aura toujours plus de réactif B que de réactif A « arrivant » à l'interface, et donc que la réaction est limitée côté gaz.

### 3.2.2 Transfert de matière dans le microréacteur à film tombant

Le transfert de matière a été étudié dans le microréacteur par des équipes de l'IMM [19] et de l'IFP [9], en utilisant notamment le système  $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{NaOH}(\text{l})$ . Les résultats de Hessel sont repris par Zanfir [20] pour les comparer à des résultats issus d'un modèle du microréacteur à film tombant.

Les expériences de Hessel (IMM) consistent à faire réagir, dans le microréacteur, du dioxyde de carbone, éventuellement dilué dans de l'azote, avec de la soude de concentration variable (de 0,1 à 2 M). Toutes ces expériences sont réalisées avec un excès stoechiométrique en ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  afin que le  $\text{CO}_2$  soit le réactif limitant. Les conversions varient entre 40 et 100 % et augmentent avec la concentration molaire en  $\text{CO}_2$  du gaz. La configuration de l'écoulement gaz-liquide, co- ou contre-courant, n'influe pas sur les résultats. La concentration de la soude a un effet sur la conversion. Plus celle-ci est faible, plus la conversion est élevée. Cet article donne des interprétations des résultats et des hypothèses sur les phénomènes observés, mais ne décrit aucun modèle, n'inclut aucun calcul. Les auteurs supposent que la cinétique apparente est limitée à la fois par le transfert de matière côté gaz et par le transfert de matière côté liquide.

L'article de Zanfir [20] présente un modèle du microréacteur. Ce modèle est bidimensionnel (coupe longitudinale du microréacteur) et isotherme. Les résultats du modèle sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux obtenus pour l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans la soude. Il en ressort que le modèle obtenu est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus ; cet accord est néanmoins moins correct pour les expériences effectuées avec des fortes concentrations de NaOH. Les profils de concentration de  $\text{CO}_2$  dans le gaz et dans le liquide montrent un épuisement rapide du  $\text{CO}_2$  dans l'épaisseur du film, tandis que le profil de concentration dans le gaz est peu marqué. Ceci signifie que le transfert de matière côté liquide est limitant pour cette réaction dans le microréacteur. Diminuer l'épaisseur du ciel gazeux entraîne une diminution du temps de séjour mais aussi une amélioration transfert de matière côté gaz : en effet le profil de concentration de  $\text{CO}_2$  dans le gaz s'aplatit quand l'épaisseur est diminuée. Par ailleurs, la conversion expérimentale ne change pas, voire est légèrement supérieure, quand cette épaisseur est réduite. Il est donc intéressant de diminuer l'épaisseur du ciel gazeux du microréacteur.

Claudel (IFP) étudie le microréacteur avec 3 types de systèmes gaz/liquide différents, permettant d'étudier 3 modes d'absorption :

1. Absorption avec réaction, régime réactionnel rapide, avec le système réactionnel NaOH/CO<sub>2</sub>. Le coefficient de transfert de matière côté gaz  $k_g$  et l'aire interfaciale gaz-liquide spécifique  $a_{g,l}$  (m<sup>-1</sup>) pourront être déterminés. Néanmoins, les conditions opératoires retenues obéissent imparfaitement aux contraintes requises (cf. 3.2.5) pour atteindre la limitation par le transfert de matière côté gaz.
2. Absorption avec réaction, régime réactionnel intermédiaire, avec le système CO<sub>2</sub>/NaClO/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le coefficient de transfert de matière côté liquide  $k_l$  et l'aire interfaciale spécifique  $a_{g,l}$  pourront être déterminés.
3. Absorption physique, avec le système CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Il permet d'obtenir le produit  $k_l \cdot a_{g,l}$ .

Contrairement à Hessel, Claudel établit un modèle simplifié du microréacteur. Notamment, il considère que l'hydrodynamique des écoulements du gaz et du liquide est celle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC), ce qui est éloigné de la réalité (cf. Chapitre 2), notamment pour le liquide. Il obtient par régression linéaire de valeurs expérimentales les valeurs de  $k_l$ ,  $k_g$  et  $a_{g,l}$ . L'expérience d'absorption physique ne donne pas de résultats exploitables. Les valeurs obtenues pour la plaque réactionnelle de 32 canaux de 200 x 600 μm (l'article ne présente pas de résultats pour la plaque réactionnelle standard) sont :

- Aire interfaciale spécifique  $a_{g,l} \approx 185 \text{ m}^{-1}$ ,
- Coefficient de transfert de matière côté liquide  $k_l \approx 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Coefficient de transfert de matière côté gaz  $k_g \approx 1,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

### 3.2.3 Le système SO<sub>2</sub>/NaOH

Ce système réactionnel est couramment utilisé en laboratoire pour l'étude du transfert de matière et la détermination du coefficient de transfert de matière côté gaz de nombreux réacteurs [32-34].

La réaction met en jeu un acide fort et une base forte, elle est instantanée et forme des sulfites:



où l'indice *aq* désigne la phase aqueuse.

Il est à noter que la réaction  $\text{SO}_2/\text{NaOH}$  est peu exothermique :

$$\text{Enthalpie réactionnelle } \Delta_r H^\circ = -40,46 \text{ kJ.mol}_{\text{SO}_2}^{-1}.$$

La vitesse élevée de la réaction entre dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et l'ion hydroxyde permet d'être en régime purement physique. En se plaçant dans certaines conditions opératoires (cf. Equation (3.3)), le flux d'ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  vers l'interface sera élevé (devant celui de  $\text{SO}_2$ ) et il n'y aura pas de limitation côté liquide. Pour ces mesures, l'hypothèse que la constante de transfert de matière côté gaz ne dépendra pas du débit de liquide sera posée. Plusieurs débits de gaz entrant dans le microréacteur seront testés afin d'étudier l'évolution de  $k_g$  en fonction de  $q_g$ . Cependant, pour vérifier cette hypothèse, des expériences avec des débits différents de liquide seront effectuées et les résultats seront comparés.

### 3.2.4 Méthode de détermination du coefficient de transfert de matière côté gaz

Afin de déterminer le coefficient de transfert de matière côté gaz  $k_g$ , sachant que seuls sont connus les débits, concentrations en entrée et sortie, le bilan de matière en phase gaz est établi.

La détermination de la DTS phase gaz a montré que le microréacteur était assimilable à une cascade de mélangeurs pour ce qui est de la phase gaz (cf. Chapitre 2).

La Figure 3.2-3 représente une cascade de mélangeurs. Une cascade est composée d'un nombre  $J$  de mélangeurs de volume  $V_M$  ( $\text{m}^3$ ).

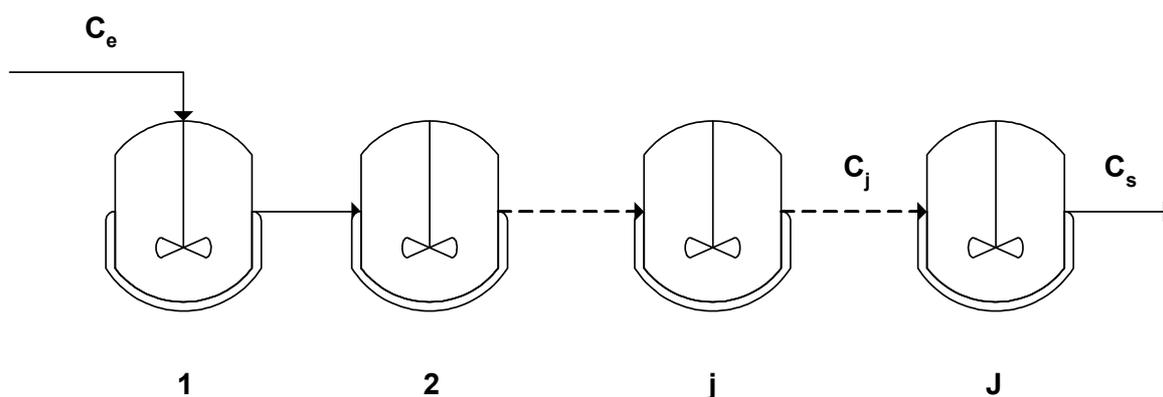


Figure 3.2-3 Schéma d'une cascade de mélangeurs

Le bilan de matière d'un seul mélangeur où a lieu une réaction gaz liquide est donné dans l'équation (3.5).

$$F_{SO_2,g,j} = F_{SO_2,g,j-1} - \Phi_{SO_2,g}$$

$$q_g \cdot C_{SO_2,g,j} = q_g \cdot C_{SO_2,g,j-1} - k_g \cdot a_{g,l} \cdot C_{SO_2,g,j} \cdot V_M \quad (3.5)$$

$$V_M = \frac{V_t}{J}$$

où  $F_{SO_2,j}$  désigne le débit molaire de  $SO_2$  sortant du mélangeur  $j$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Phi_{SO_2,g}$  le débit de consommation (flux transféré) de  $SO_2$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $q$  le débit volumique dans la cascade de réacteurs ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $V$  le volume ( $\text{m}^3$ ), l'indice  $M$  le mélangeur et l'indice  $t$  la totalité de la cascade de mélangeurs .

Le débit de gaz est supposé constant dans le microréacteur (forte dilution de  $SO_2$  dans  $N_2$ ).

La résolution du bilan de matière sur un mélangeur donne :

$$C_{SO_2,g,j} = \frac{J \cdot q_g}{k_g \cdot a_{g,l} \cdot V_t + J \cdot q_g} \cdot C_{SO_2,g,j-1} \quad (3.6)$$

Ce qui, pour  $J$  réacteurs, donne :

$$C_{SO_2,g,s} = \left( \frac{J \cdot q_g}{k_g \cdot a_{g,l} \cdot V_t + J \cdot q_g} \right)^J \cdot C_{SO_2,g,e} \quad (3.7)$$

Sachant que le nombre de mélangeurs dans la partie réactionnelle du microréacteur est  $J_{\mu r}$ , et que le volume total des mélangeurs est égal à  $V_{\mu r}$ , volume réactionnel, le coefficient de transfert de matière  $k_g$  s'exprime selon :

$$k_g = \frac{J_{\mu r} \cdot q_g}{N_{rp} \cdot w_l \cdot L_l} \cdot \left( \left( \frac{C_{SO_2,g,e}}{C_{SO_2,g,s}} \right)^{\frac{1}{J_{\mu r}}} - 1 \right) \quad (3.8)$$

où  $N_{rp}$  désigne le nombre de microcanaux de la plaque microstructurée,  $w_l$  la largeur d'un microcanal (m) et  $L_l$  la longueur exposée au gaz d'un canal (m).

Les expressions et les valeurs de l'aire spécifique interfaciale  $a_{g,l}$  et du volume réactionnel  $V_{\mu r}$  sont données en Annexe A.1.

Pour déterminer cette conductance, il faut donc connaître expérimentalement le débit de gaz entrant dans le microréacteur, ainsi que les concentrations de  $SO_2$  en entrée et en sortie du microréacteur.

### 3.2.5 Contraintes

Les contraintes suivantes devront être respectées pour toutes les expériences :

#### C1. **Contrainte diffusionnelle**

$$\eta = \frac{\Phi_{HO^-,l,max}}{v_{HO^-} \cdot \Phi_{SO_2,g,max}} = \frac{k_l \cdot C_{NaOH,l,e}}{2 \cdot k_g \cdot C_{SO_2,g,e}} > 3 \quad (3.9)$$

Cette contrainte permet de s'assurer que le transfert de matière est bien limité côté gaz (cf. paragraphe 3.2.1).

#### C2. **Contrainte stoechiométrique**

$$\frac{F_{NaOH,l,e}}{F_{SO_2,g,e}} = \frac{q_l \cdot C_{NaOH,l,e}}{q_g \cdot C_{SO_2,g,e}} > v_{NaOH} = 2 \quad (3.10)$$

Cette contrainte permet de s'assurer que la soude ne s'épuise pas dans le réacteur.

#### C3. **Contrainte d'écoulement liquide**

$$\delta = \sqrt[3]{\left(\frac{3 \cdot \mu_l^2}{g \cdot \rho_l^2}\right) \left(\frac{\Gamma_l}{\mu_l}\right)} \leq 100 \mu m \quad (3.11)$$

où  $g$  désigne l'accélération de la gravité ( $m \cdot s^{-2}$ ),  $\Gamma_l$  le débit massique de liquide par unité de périmètre mouillé (m),  $\delta$  l'épaisseur du film liquide (m),  $\mu$  la viscosité dynamique (Pa.s) et  $\rho$  la masse volumique ( $kg \cdot m^{-3}$ ).

Cette contrainte permet de s'assurer que le liquide ne déborde pas des canaux afin de contrôler l'aire interfaciale.

### 3.2.6 Recherche d'une corrélation empirique

Le but de cette étude est d'obtenir une corrélation entre nombres adimensionnels, permettant d'obtenir le  $k_g$  en fonction des conditions d'écoulement

du gaz (débit) et de ses caractéristiques. Les caractéristiques intervenant dans le transfert de matière sont la diffusivité moléculaire  $\mathcal{D}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), la viscosité  $\mu$  et la masse volumique  $\rho$ .

Le transfert de matière peut être relié aux propriétés du fluide et de l'écoulement par une corrélation de la forme [35] :

$$Sh = A \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (3.12)$$

La corrélation (3.12) relie trois nombres adimensionnels :

- $Sh$  : Nombre de Sherwood. Il caractérise le transfert de matière en comparant le flux de matière dans le fluide en convection et le flux qui serait obtenu par diffusion moléculaire seule.

$$Sh_g = \frac{k_g \cdot d_{h,g}}{\mathcal{D}_{SO_2, N_2}} \quad (3.13)$$

- $Re$  : Nombre de Reynolds.
- $Sc$  : Nombre de Schmidt. Il est défini comme le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement (ou viscosité cinématique) et la diffusivité moléculaire, il caractérise le fluide.

$$Sc_g = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot \mathcal{D}_{SO_2, N_2}} \quad (3.14)$$

où  $d_h$  désigne le diamètre hydraulique (m). La diffusivité utilisée dans ces expressions est celle du binaire  $SO_2/N_2$ .

$A$ ,  $b$  et  $c$  sont des constantes à déterminer empiriquement. La valeur de  $b$  dépend du régime d'écoulement : 0,33 en régime laminaire et 0,8 en régime turbulent sont des valeurs utilisées couramment.

De telles corrélations ont déjà été établies pour les réacteurs à film tombant classiques, comme celle de Gilliland et Sherwood [10], valable pour  $Re_g \in [1\ 800 ; 27\ 000]$  et  $Re_l \in [150 ; 1\ 560]$  :

$$Sh_g = 0,023 \cdot Re_g^{0,83} \cdot Sc_g^{0,44} \quad (3.15)$$

### 3.3 ESSAIS EXPERIMENTAUX

#### 3.3.1 Description du montage expérimental

Le montage expérimental a été conçu lors d'une collaboration précédente [36]. Il est présenté dans la Figure 3.3-1. Ce montage permet d'introduire dans le microréacteur la soude et un mélange gazeux composé de SO<sub>2</sub> et d'azote à des concentrations et débits souhaités. Le mode de circulation des fluides est le co-courant. Ces fluides peuvent être refroidis par leur passage dans des serpentins plongés dans la cuve contenant le caloporteur (cryohydrone) d'un cryothermostat « HUBER 180 CC ». Ce cryothermostat sert aussi au refroidissement du microréacteur. Le liquide, à sa sortie du réacteur, est récupéré dans un bidon de base. Le gaz est analysé par un Analyseur SO<sub>2</sub> (basé sur l'absorption UV), avant d'être évacué dans le circuit d'aspiration de la hotte.

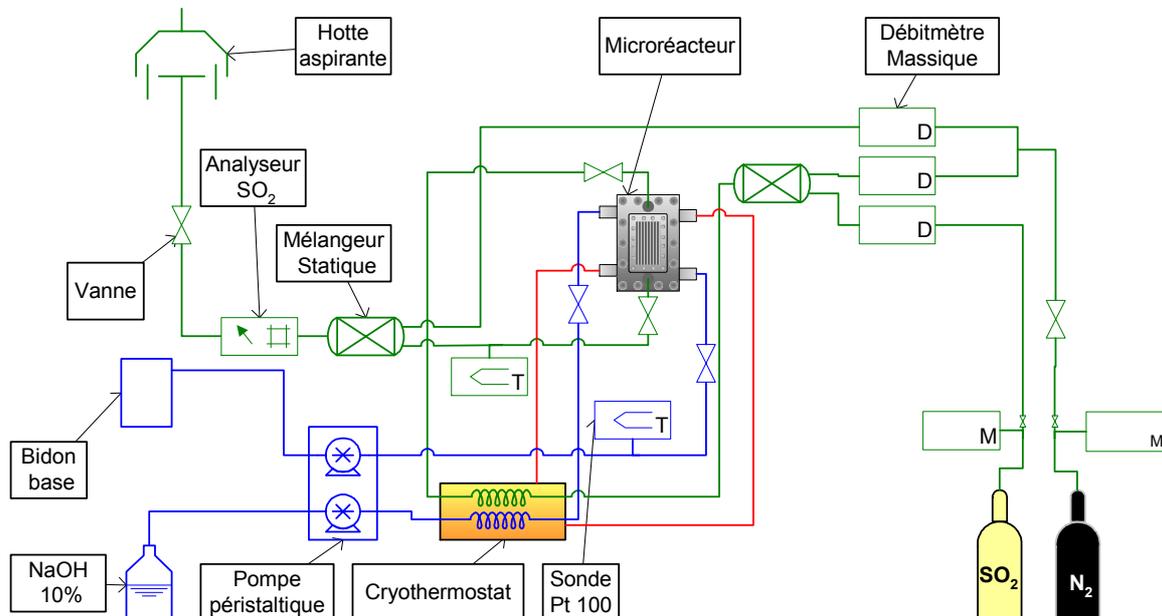


Figure 3.3-1 Schéma de l'installation de détermination du coefficient de transfert de matière côté gaz kg du Microréacteur à Film Tombant

##### 3.3.1.1 Circuit gazeux

Le circuit gaz a pour point de départ deux bouteilles de gaz, l'une de dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> (pur ou dilué dans N<sub>2</sub>), l'autre d'azote N<sub>2</sub>. De ces deux bouteilles de gaz, partent deux sections distinctes du circuit gaz qui se rejoignent ultérieurement (au niveau des mélangeurs statiques). Les éléments traversés par le gaz à la sortie de ces bouteilles sont les manodétenteurs (en aval de ceux-ci, la pression est réglée à 3 bars) puis des contrôleurs de débit (de marque Brooks) qui permettent de réguler le débit de gaz en aval. La pression du gaz en aval des contrôleurs est la pression atmosphérique aux pertes de charges (ici négligeables) près. L'azote alimente deux contrôleurs, l'un dit « de dilution » (Gamme de débit : 0 - 10 L.min<sup>-1</sup>), l'autre dit « de

dérivation » (Gamme : 0 - 20 L.min<sup>-1</sup>). Le dioxyde de soufre alimente un seul contrôleur dit « d'alimentation » (Gamme de débit : 0 - 4 L.min<sup>-1</sup>).

Les deux sections du circuit gaz se rejoignent au niveau du mélangeur statique dilution. Le dioxyde de soufre d'alimentation et l'azote de dilution y sont mélangés. Ce mélangeur est rempli de garnissage Raschig en téflon. Le mélange gazeux obtenu circule ensuite dans un serpentin « gaz » immergé dans le bain thermostaté et peut ainsi être refroidi. Le mélange traverse une vanne d'entrée gaz, qui permet d'isoler le microréacteur de l'amont du circuit gazeux, puis entre dans le microréacteur où il réagit avec le liquide qui s'écoule à co-courant. Le gaz sort du microréacteur et traverse une vanne de sortie gaz (qui permet d'isoler le microréacteur de l'aval du circuit gazeux). La température du gaz est alors mesurée par une sonde Pt 100 gaz.

Le gaz sortant du microréacteur est dilué avec l'azote de dérivation dans le mélangeur statique dérivation. Ainsi la concentration en SO<sub>2</sub> du gaz obtenue se situe dans la gamme de mesure (1 à 10 000 ppm) de l'analyseur SO<sub>2</sub> qui détermine la concentration du gaz en SO<sub>2</sub>. Cette mesure constitue le résultat expérimental. Le gaz traverse ensuite une vanne de sortie circuit gaz et est aspiré par la hotte aspirante.

Ces différents éléments sont reliés entre eux par des connexions de type Swagelok et des canalisations (diamètre intérieur : 4 mm) en acier inoxydable 316L.

#### 3.3.1.2 Circuit liquide

Le circuit liquide est plus simple que le circuit gaz. Celui a pour point de départ un flacon rempli d'eau ou de soude. Le liquide du flacon est tout d'abord aspiré par la pompe péristaltique. Plusieurs tubulures à travers laquelle circule le liquide peuvent être utilisées simultanément sur cette pompe. Dans ce montage, une tubulure en Tygon est utilisée pour l'aspiration de la soude et une autre pour le pompage du liquide en sortie de microréacteur. Le liquide circule ensuite dans un serpentin « liquide » immergé dans le bain thermostaté et peut donc être refroidi. Le liquide traverse une vanne d'entrée liquide, qui permet d'isoler le microréacteur de l'amont du circuit liquide, puis entre dans le microréacteur où il réagit avec le gaz qui s'écoule à co-courant. Le liquide sort du microréacteur et traverse une vanne de sortie liquide (qui permet d'isoler le microréacteur de l'aval du circuit liquide). La température du liquide est alors mesurée par une sonde Pt 100 liquide. Le liquide est ensuite à nouveau aspiré par la pompe péristaltique, pour être recueilli dans un bidon pour bases, qui sert à collecter les effluents liquides.

Ces différents éléments sont reliés entre eux par des connexions de type Swagelok et des canalisations (diamètre intérieur : 2 mm) en acier inoxydable 316L.

### 3.3.2 Mode opératoire

Les expériences se déroulent selon un mode opératoire simple (cf. Annexe C.1). Certaines précautions, prises lors de la mise en route de l'installation, sont néanmoins nécessaires pour pouvoir les réaliser de manière fiable et répétable. Notamment, un mouillage correct de la plaque réactionnelle doit être assuré afin que le film obtenu soit stable et que l'aire interfaciale gaz-liquide soit ainsi contrôlée. En effet, la plaque réactionnelle peut être sèche à certains endroits et le liquide déborder de certains canaux. Un autre point important est que du liquide ne s'accumule pas dans le circuit gaz : le cas échéant, les mesures prennent beaucoup de temps avant d'être stables.

Avant de commencer toute expérience, l'installation est mise en route. La mise en route a pour principaux objectifs de mettre en fonctionnement les différents appareillages électriques (pompe, analyseur, hotte aspirante), de purger l'installation à l'azote et de mouiller la plaque réactionnelle.

Lors de la manipulation, les vannes d'entrée et de sortie du gaz et du liquide sont ouvertes. Les débits de liquide et de gaz sont réglés. Les concentrations de dioxyde de soufre mesurées par l'analyseur sont régulièrement enregistrées jusqu'à obtention de valeurs stables qui constitueront le résultat de l'expérience. Les débits peuvent être ensuite modifiés pour obtenir d'autres points expérimentaux.

Le protocole d'arrêt a pour objectifs de purger l'installation avec de l'azote pour le circuit gaz et de l'eau permutée pour le circuit liquide, et d'arrêter les différents appareillages électriques.

### 3.3.3 Conditions des manipulations

Les manipulations ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Température ambiante ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ )
- Soude 2,5 et 5 mol.L<sup>-1</sup>
- Bouteille de SO<sub>2</sub> pur (dilution à l'azote dans le mélangeur statique)
- Débit liquide de  $\sim 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Débits gazeux de 500 à 1 500 mL.min<sup>-1</sup> dans le réacteur

Le tableau en annexe C.2 donne les conditions expérimentales de toutes les expériences effectuées.

Ces conditions ont été choisies pour que la réaction soit limitée côté gaz, et qu'elle ait lieu à l'interface gaz-liquide. En effet, les expériences sont effectuées dans les conditions suivantes :

- La concentration en NaOH dans la solution est (au minimum) de  $C_{NaOH,l,e} = 2\,500 \text{ mol.m}^{-3}$  ;
- La concentration en  $SO_2$  dans le mélange gazeux est de  $0,4 \leq C_{SO_2,g,e} \leq 4,0 \text{ mol.m}^{-3}$  (pour les expériences retenues) ;
- Les ordres de grandeur des coefficients de transfert de matière sont :  $k_g$  de l'ordre de  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  et  $k_l$  de l'ordre de  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ , donc  $k_g \approx 100 k_l$ .

d'où les valeurs estimées des contraintes pour les expériences réalisées :

- $\eta \geq 3,125 > 3$ . La cinétique apparente sera limitée par le transfert côté gaz.
- $\frac{F_{NaOH,l,e}}{F_{SO_2,g,e}} \approx 2,5 > 2$

Le débit molaire entrant de soude sera donc toujours supérieur à ce qui est nécessaire pour respecter la stoechiométrie de la réaction.

- $\delta \leq 88 \text{ } \mu\text{m} < 100 \text{ } \mu\text{m}$ . Les microcanaux de liquide ne débordent pas.

Dans ces conditions, la mesure de l'absorption de  $SO_2$  dans la soude permet l'estimation de la conductance de transfert de matière  $k_g$ . Les contraintes seront néanmoins vérifiées *a posteriori*, après détermination de  $k_g$ .

## 3.4 RESULTATS ET INTERPRETATION

### 3.4.1 Résultats des expériences

18 expériences ont été considérées comme valides parmi les 29 réalisées. Les expériences qui ont été éliminées sont celles effectuées à plus de  $1500 \text{ mL.min}^{-1}$  de débit de gaz et à moins de  $400 \text{ mL.min}^{-1}$ . Dans le premier cas, l'écoulement du gaz en entrée de réacteur asséchait le haut de la plaque réactionnelle (Effet de jet ; cf. Chapitre 2). Dans le second cas, la valeur lue sur l'analyseur  $SO_2$  ne se stabilisait pas. Le détail des résultats expérimentaux se trouve en annexe C.3.

La Figure 3.4-1 donne un exemple de courbe expérimentale. La concentration mesurée sur l'analyseur est représentée en fonction du temps. Lors des dix premières minutes, la concentration mesurée augmente fortement, puis se stabilise ensuite. La concentration mesurée est stable après une soixantaine de minutes. Ce temps de stabilisation est élevé devant les temps de passage très brefs du gaz dans

le montage. La durée nécessaire à la stabilisation est la conséquence de l'entraînement de liquide dans le circuit gaz (cf. 3.3) jusqu'au second mélangeur statique. Ce liquide va ensuite absorber le dioxyde de soufre sortant du réacteur jusqu'à consommation complète des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$ . Ceci montre l'importance de l'élimination du liquide du circuit gazeux.

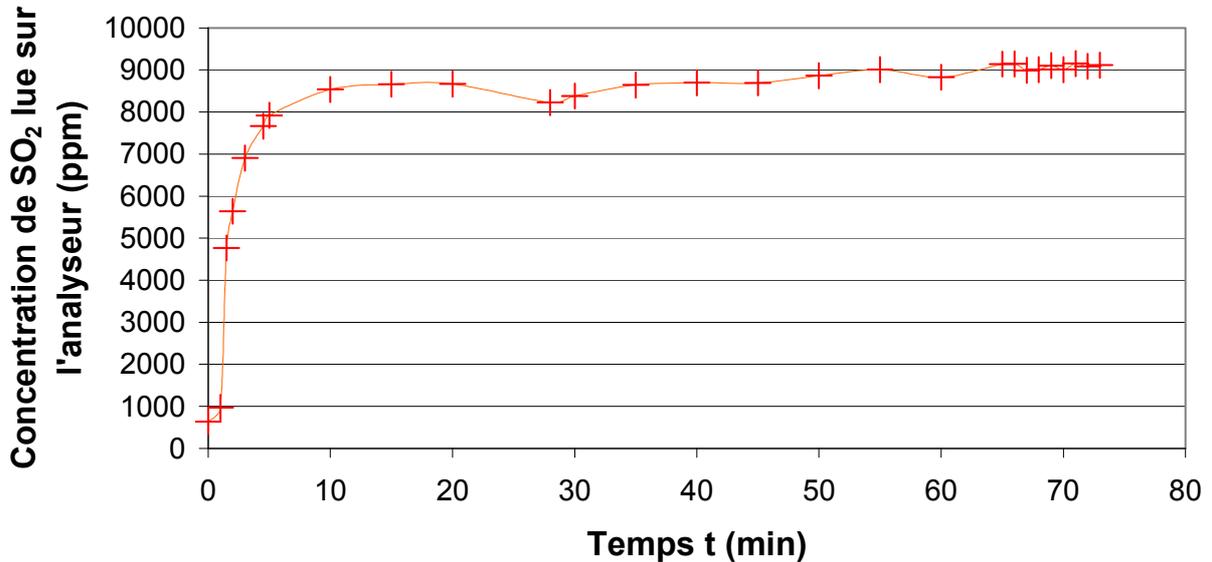


Figure 3.4-1 Exemple de courbe de concentration de  $\text{SO}_2$  lue sur l'analyseur en fonction du temps (Expérience S22)

Les valeurs de viscosité, diffusivité, tension de surface  $\sigma$  ( $\text{N.m}^{-1}$ ) et de masse volumique utilisées dans les calculs sont estimées. Les méthodes de calculs utilisées pour les propriétés du gaz [37-39] et du liquide [40-42] sont données en annexes C.4 et C.5. Les valeurs estimées à température ambiante sont données dans le Tableau 3.4-1.

	Masse volumique $\rho$ $\text{kg.m}^{-3}$	Viscosité dynamique $\mu$ $\text{Pa.s}$	Tension de surface $\sigma$ $\text{N.m}^{-1}$	Diffusivité moléculaire $\mathcal{D}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Fluide				
Gaz (propriétés moyennes)	1,25	$1,65.10^{-5}$	-	$1,259.10^{-5}$
Soude 2,5 M	1100	$3,34.10^{-3}$	$7,85.10^{-2}$	$2,10.10^{-9}$
Soude 5 M	1190	$1,76.10^{-3}$	$8,59.10^{-2}$	$2,10.10^{-9}$

Tableau 3.4-1 Propriétés physicochimiques des fluides réactifs à température ambiante

La Figure 3.4-2 montre les résultats expérimentaux regroupés par débit de liquide, selon le débit de gaz. Les expériences ont été réalisées en régime laminaire pour le

gaz et le liquide. Les contraintes diffusionnelle, stœchiométrique et d'écoulement liquide (cf. 3.2.5) ont bien été respectées pour toutes les expériences, ce que montre les calculs *a posteriori* (cf. Tableau 3.4-2). Tous les points expérimentaux peuvent donc être pris en considération pour l'interprétation des résultats, qui se fera uniquement en terme de limitation par le transfert de matière côté gaz.

L'ensemble des points se situe autour d'une droite croissante : plus le débit de gaz est important, plus le coefficient de transfert de matière côté gaz  $k_g$  augmente. Ceci est dû à la diminution de l'épaisseur du film gazeux où se déroule le transfert (cf. 3.2.1). Le coefficient de transfert de matière est inversement proportionnel à l'épaisseur de ce film [43]. Par ailleurs, les corrélations empiriques (cf. 3.2.6) montrent que le nombre de Sherwood (proportionnel au coefficient de transfert de matière) augmente avec le nombre de Reynolds (proportionnel au débit).

Le débit de liquide n'influe pas sur le coefficient de transfert  $k_g$ , comme supposé en 3.2.3. En effet, l'écoulement du liquide perturbe très peu l'écoulement du gaz et donc le transfert de matière côté gaz. Cette indépendance entre valeur du coefficient de transfert de matière  $k_g$  (calculé en ne tenant compte que du transfert de matière côté gaz) et débit du liquide corrobore l'hypothèse que les expériences ont été effectuées en limitation par le transfert côté gaz.

	Grandeur	Symbole	Minimum	Maximum	Unités	Remarques
<b>Conditions opératoires</b>	Nombre de Reynolds du gaz	$Re_g$	33,9	93,9	-	Écoulement laminaire.
	Nombre de Schmidt du gaz	$Sc_g$	0,99	1,21	-	Varie peu.
	Nombre de mélangeurs	$J_{\mu r}$	3,27	3,81	-	Faible; écoulement éloigné du piston.
	Nombre de Kapitza du liquide	$Ka_l$	1,77E-10	1,61E-09	-	-
	Nombre de Reynolds du liquide	$Re_l$	0,94	1,90	-	Écoulement laminaire lisse
<b>Contraintes</b>	Épaisseur du film	$\delta$	68	88	$\mu m$	Les canaux ne débordent pas.
	Critère pour déterminer si le transfert est limité côté gaz ou liquide	$\eta$	5,3	18,2	-	Transfert de matière limité par le côté gaz.
	Rapport des flux molaires	$F_{NaOH}/F_{SO_2}$	2,8	7,5	-	Excès stœchiométrique en hydroxyde.
<b>Résultats</b>	Coefficient de transfert de matière côté gaz	$k_g$	7,95E-03	2,36E-02	$m.s^{-1}$	Valeurs élevées.

Tableau 3.4-2 Gammes de valeur des conditions opératoires, des contraintes et des résultats

La concentration de la soude n'influe pas sur le coefficient de transfert  $k_g$ . En effet, si la concentration en soude dépasse une certaine valeur, les contraintes stœchiométriques et de diffusion (cf. 3.2.5) seront satisfaites et la concentration de la soude n'interviendra plus dans les résultats.

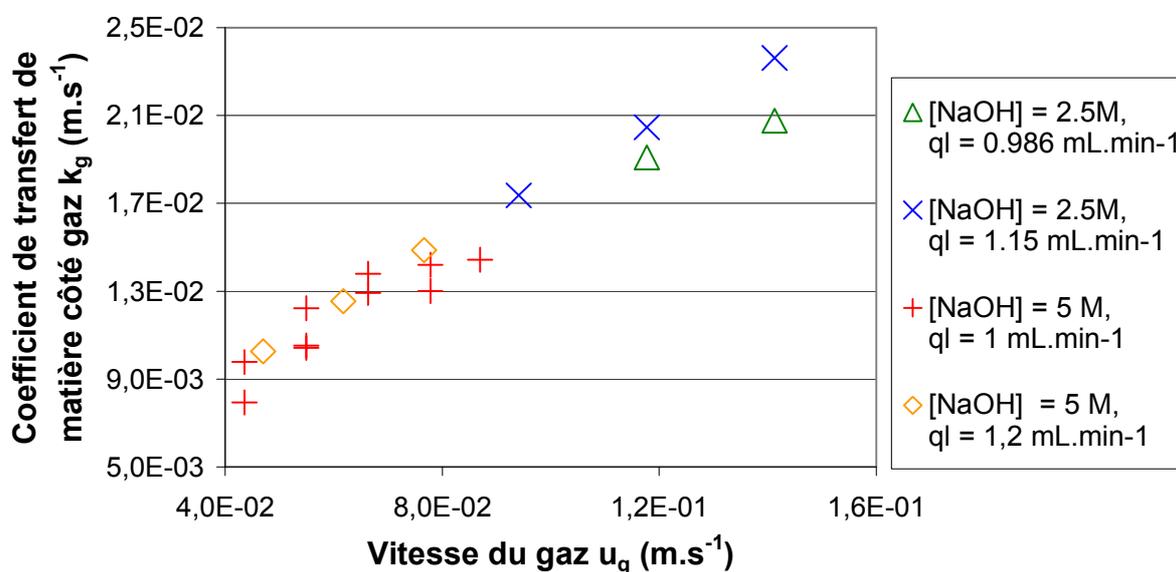


Figure 3.4-2 Coefficient de transfert de matière côté gaz en fonction de la vitesse du gaz dans le microréacteur

### 3.4.2 Interprétation

L'ensemble des points expérimentaux valides montrant une relation nette entre coefficient de transfert de matière et vitesse du gaz, il est donc possible d'obtenir une corrélation entre nombres adimensionnels (cf. 3.2.6) décrivant le transfert de matière dans le microréacteur.

L'exposant associé au nombre de Schmidt du gaz sera  $c = 1/3$  (cf. équation (3.12)) car il s'agit d'une valeur fréquemment utilisée dans les corrélations empiriques de la littérature. Ce choix est nécessaire car le nombre de Schmidt du gaz varie très peu dans les expériences effectuées (cf. Tableau 3.4-2), ce qui ne permet pas d'évaluer avec précision son influence sur le nombre de Sherwood.

Pour obtenir les deux autres coefficients  $A$  et  $b$ , la corrélation (3.12) est exprimée sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln Sh_g - 0,33 \cdot \ln Sc_g = \ln A + b \cdot \ln Re_g \quad (3.16)$$

et les paramètres  $\ln A$  et  $b$  sont obtenus par la méthode des moindres carrés à partir des points expérimentaux. Les calculs se trouvent sous forme de tableau dans l'annexe C.3. Les valeurs obtenues sont  $A = 0,37$  et  $b = 0,84$ . L'exposant associé au

nombre de Reynolds du gaz  $b$  est proche de celui de la corrélation de Gilliland et Sherwood. La différence se situe dans le facteur  $A$ , beaucoup plus élevé ici.

La valeur du coefficient  $b$  est *a priori* surprenante car la corrélation de Gilliland et Sherwood est valable pour le régime d'écoulement turbulent en phase gaz (cf. 3.2.6), tandis que le régime d'écoulement du gaz est ici laminaire (cf. Tableau 3.4-2). Ceci est probablement dû au profil de vitesse, intervenant sur la valeur du coefficient du transfert de matière, qui n'est pas établi au début du ciel gazeux (à cause des effets de jet, cf. Chapitre 2).

La Figure 3.4-3 montre la représentation graphique de la corrélation et les points calculés à partir de l'expérience. La dispersion des points expérimentaux autour de la courbe est assez faible, ce qui indique que ce type de corrélation empirique est adapté.

Une corrélation [31] avait été aussi obtenue en supposant l'écoulement du gaz comme piston (avant de réaliser l'étude de distribution des temps de séjour dans la phase gazeuse) :

$$Sh_g = 0,33 \cdot Re_g^{0,82} \cdot Sc_g^{1/3} \quad (3.17)$$

Cette corrélation donne des valeurs inférieures du nombre de Sherwood du gaz à nombre de Reynolds du gaz équivalent. Ceci s'explique par l'obtention de conversions plus élevées avec un réacteur piston qu'avec une cascade de mélangeur, à volume et à coefficient de transfert de matière égaux.

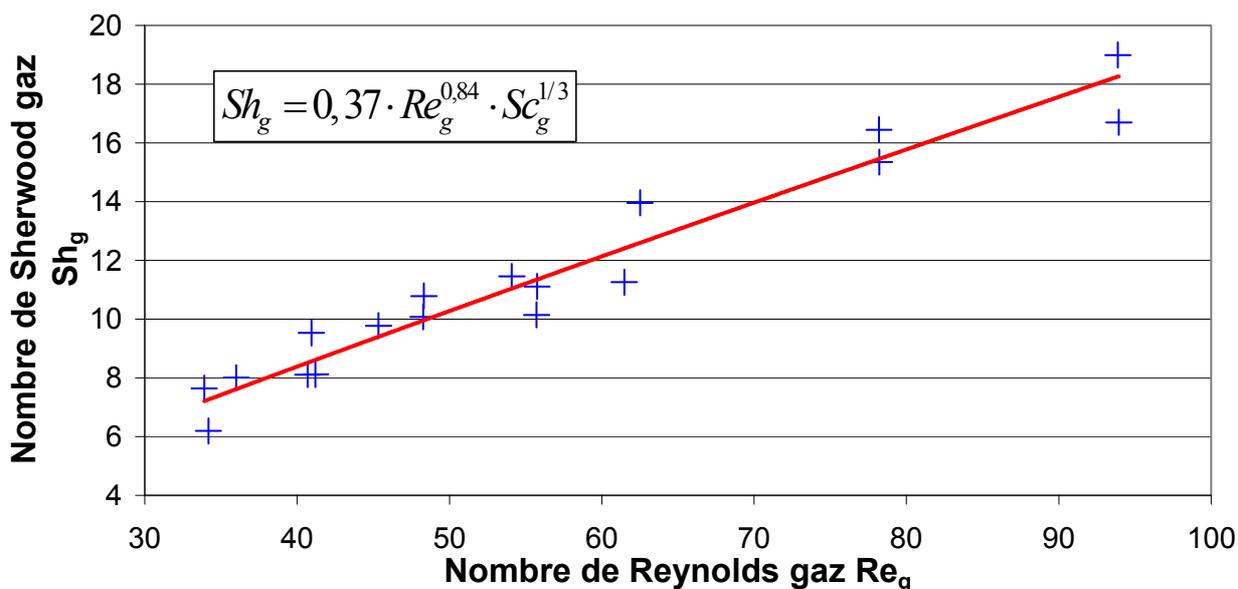


Figure 3.4-3 Corrélation  $Sh_g = f(Re_g, Sc_g)$  pour le microréacteur et comparaison avec les points expérimentaux

### 3.5 CONCLUSION

Cette étude a permis de caractériser le transfert de matière en phase gaz dans le microréacteur et d'établir une corrélation entre nombres sans dimensions (Sherwood, Reynolds et Schmidt) :

$$Sh_g = 0,37 \cdot Re_g^{0,84} \cdot Sc_g^{1/3} \quad (3.18)$$

Cette corrélation empirique pourra être utilisée pour déterminer les valeurs du coefficient de transfert de matière côté gaz  $k_g$  dans les expériences de fluoration directe de l'anisole, ce qui permettra de déterminer les conditions opératoires expérimentales les plus pertinentes, ainsi que d'interpréter les résultats expérimentaux (cf. Chapitre 7).

L'étude du transfert de matière côté gaz a aussi permis de prendre en main le microréacteur et de l'utiliser pour effectuer une réaction gaz-liquide. Lors de cette mise en œuvre expérimentale, plusieurs problèmes ont été observés et plusieurs solutions ont été envisagées :

- Le système actuel de refroidissement des fluides, consistant à faire passer les canalisations dans le bain de caloporteur du cryothermostat est inefficace, car les fluides reviennent à la température ambiante lors de leur passage dans les canalisations situées entre le thermostat et le réacteur. Il est donc nécessaire de placer le système de refroidissement des fluides au plus proche des entrées du microréacteur, par exemple en installant un échangeur de chaleur en aval et à proximité du microréacteur.
- Les canalisations sont trop longues et le volume qu'elles représentent est plus grand que le volume interne du microréacteur. Ceci a pour conséquence d'augmenter considérablement le temps de passage des fluides dans le montage, ainsi que le volume de fluide (notamment de liquide) nécessaire pour que les canalisations d'entrée soient entièrement remplies avec le fluide désiré. Il est donc nécessaire de réduire au maximum la longueur des canalisations dans le montage de fluoration afin de diminuer ce temps de passage.
- La pompe péristaltique permet une alimentation régulière en liquide pour des débits faibles, mais elle présente le désavantage de se dérégler (élargissement du tygon, desserrage de la vis comprimant le tygon) facilement. Il est alors très long de la régler afin de faire en sorte que le débit d'alimentation soit égal au débit de vidange du liquide. La pompe péristaltique devra donc être utilisée uniquement en sortie liquide du microréacteur, une autre pompe (par exemple : pompe de chromatographe liquide, pousse-seringue ...) étant employée pour l'entrée.

- Du liquide est entraîné lors du mouillage de la plaque réactionnelle dans le circuit gaz du microréacteur, s'accumulant dans le second mélangeur statique. Il est nécessaire d'installer un pot séparateur à la sortie gaz du microréacteur, afin de pouvoir éliminer aisément le liquide entraîné.

Ces difficultés, mises en évidence lors de cette étude, pourraient être très gênantes lors des expériences de fluoration. Cette étude a donc permis de prendre en main le réacteur et d'envisager des modifications à effectuer sur le montage final de fluoration.



# 4 ETUDE DU TRANSFERT DE CHALEUR

## 4.1 INTRODUCTION

Pour pouvoir étudier dans le microréacteur à film tombant une réaction rapide et exothermique telle que la fluoration directe de l'anisole, dont l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$  est estimée à  $-500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , il est nécessaire de contrôler finement la température du milieu réactionnel. La chaleur générée par la réaction chimique est évacuée par conduction et par convection depuis l'interface gaz-liquide du film tombant vers l'interface liquide-solide, puis par conduction à travers la plaque réactionnelle et par conduction et convection dans les canaux du caloporteur. Ainsi, trois résistances au transfert de chaleur en série interviennent dans le mécanisme d'échange. Le coefficient de transfert de chaleur du film ruisselant microstructuré a été évalué au Chapitre 1 ; celui-ci est élevé et est inversement proportionnel à l'épaisseur du film. La résistance au transfert de chaleur de la plaque réactionnelle est aisément calculable connaissant sa conductivité thermique et son épaisseur. Le coefficient de transfert de chaleur côté caloporteur n'est pas connu *a priori*, et nous nous proposons de le mesurer dans ce chapitre. Cette étude est d'autant plus importante, qu'une étude préliminaire [36] a montré que la principale résistance au transfert de chaleur se situait dans ce fluide.

Après discussion des bases théoriques du transfert de chaleur, une étude expérimentale du transfert de chaleur dans le réacteur microstructuré est présentée. Pour cette étude, le volume réactionnel du microréacteur est noyé par de l'eau, entrant et sortant par les orifices attribués en fonctionnement ruisselant au gaz.

## 4.2 BASES THEORIQUES DU TRANSFERT DE CHALEUR

L'objectif de cette partie est de rappeler les notions de base concernant les échangeurs de chaleur, de présenter les études qui ont été effectuées sur le transfert de chaleur dans des microcanaux et d'appliquer ces notions au microréacteur à film tombant.

### 4.2.1 Echangeurs de chaleur

Un échangeur de chaleur est un appareil dans lequel deux fluides s'écoulent et échangent de la chaleur, transférée du fluide chaud (de température la plus élevée à l'entrée) vers le fluide froid. Le microréacteur à film tombant comporte un tel système,

où les fluides échangeant de la chaleur sont le caloporteur d'une part et les fluides réactionnels (gaz et liquide d'autre part).

#### 4.2.1.1 Bilans globaux sur un échangeur de chaleur

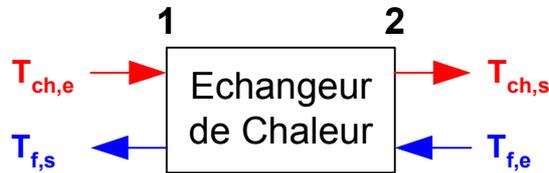


Figure 4.2-1 Schéma d'un échangeur de chaleur en contre-courant

Pour un échangeur de chaleur (Figure 4.2-1) où deux fluides de températures différentes circulent en écoulement piston à co- ou contre- courant, les bilans enthalpiques différentiels s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{Débit enthalpique} &= \text{Débit enthalpique} \pm \text{Puissance thermique échangée en } dx \\ \text{du fluide en } x+dx & \quad \text{du fluide en } x \end{aligned} \quad (4.1)$$

soit

$$\begin{aligned} \underbrace{\dot{H}_{x+dx}}_{(\rho_f \cdot Cp_f \cdot q_f \cdot T_f)_{x+dx}} &= \underbrace{\dot{H}_x}_{(\rho_f \cdot Cp_f \cdot q_f \cdot T_f)_x} + \underbrace{\pm dQ_x}_{h_{gl} \cdot (T_{ch} - T_f) \cdot dS_{gl}} \\ (\rho_{ch} \cdot Cp_{ch} \cdot q_{ch} \cdot T_{ch})_{x+dx} &= (\rho_{ch} \cdot Cp_{ch} \cdot q_{ch} \cdot T_{ch})_x - h_{gl} \cdot (T_{ch} - T_f) \cdot dS_{gl} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où  $C_p$  désigne la capacité calorifique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $h$  le coefficient de transfert de chaleur ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\dot{H}$  le débit enthalpique du fluide (W),  $Q$  le débit de chaleur ou puissance thermique échangée (W),  $q$  le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $S$  la surface d'échange ( $\text{m}^2$ ),  $T$  la température (K),  $x$  la coordonnée axiale (m),  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), l'indice  $ch$  le fluide chaud, l'indice  $f$  le fluide froid et l'indice  $gl$  signifie global, c'est-à-dire prenant en compte l'ensemble des milieux traversés par le flux de chaleur à la coordonnée  $x$ .

Si le coefficient  $h_{gl}$  ainsi que les masses volumiques et capacités calorifiques des fluides sont considérés indépendants de la coordonnée  $x$ , alors le système d'équations différentielles du bilan enthalpique peut être résolu analytiquement [44] et la puissance thermique échangée peut s'écrire :

$$Q = h_{gl} \cdot S_{gl} \cdot \Delta T_{ml} \quad (4.3)$$

avec

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{f,2} - T_{ch,2}) - (T_{f,1} - T_{ch,1})}{\ln\left(\frac{T_{f,2} - T_{ch,2}}{T_{f,1} - T_{ch,1}}\right)} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} \quad (4.4)$$

où  $\Delta T_{ml}$  désigne la différence de température logarithmique moyenne (K), l'indice 1 la face 1 de l'échangeur de chaleur et l'indice 2 la face 2.

Les relations (4.3) et (4.4) sont couramment utilisées pour les échangeurs de chaleur conventionnels.

Le produit  $h_{gl} \cdot S_{gl}$  peut être déterminé expérimentalement en estimant la puissance thermique transférée entre les deux fluides dans l'échangeur. Ceci est réalisé connaissant les températures d'entrée et de sortie des fluides et en posant le bilan enthalpique macroscopique de l'échangeur :

$$Q = \dot{m}_{ch} \cdot Cp_{ch} \cdot (T_{ch,e} - T_{ch,s}) = \dot{m}_f \cdot Cp_f \cdot (T_{f,s} - T_{f,e}) \quad (4.5)$$

où  $\dot{m}$  désigne le débit massique ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ), l'indice e l'entrée et l'indice s la sortie.

#### 4.2.1.2 Détermination du coefficient global de transfert de chaleur à travers une paroi plane

Le coefficient de transfert de chaleur global peut être déterminé à partir des coefficients de transfert de chaleur partiels (correspondant à un milieu traversé par le flux de chaleur). Dans le cas le plus simple, nous pouvons considérer que la chaleur est transférée du fluide chaud à la paroi séparant les deux fluides, et de la paroi au fluide froid. La résistance globale au transfert de chaleur peut être modélisée trois résistances au transfert disposées en série (Figure 4.2-2).

L'égalité des flux traversant les deux fluides et la paroi permet d'écrire :

$$Q = h_{ch} \cdot S_{ch} \cdot (T_{ch} - T_{ch,p}) = \frac{\lambda_p}{e_p} \cdot S_p \cdot (T_{ch,p} - T_{f,p}) = h_f \cdot S_f \cdot (T_{f,p} - T_f) = h_{gl} \cdot S_{gl} \cdot (T_{ch} - T_f) \quad (4.6)$$

où  $e$  désigne l'épaisseur (m),  $\lambda$  la conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) et l'indice  $p$  la paroi.

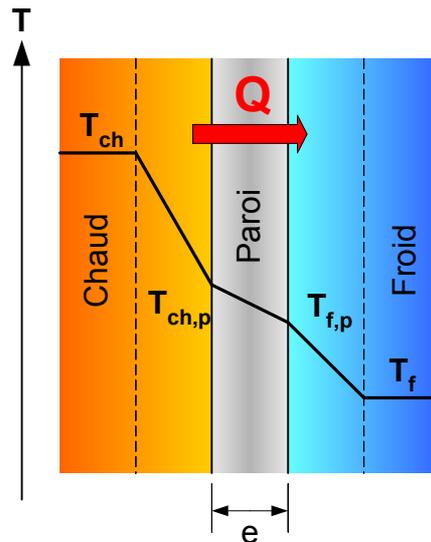


Figure 4.2-2 Schéma du transfert de chaleur entre deux fluides séparés par une paroi

L'expression suivante est finalement obtenue :

$$\frac{1}{h_{gl} \cdot S_{gl}} = \frac{1}{h_f \cdot S_f} + \frac{e_p}{\lambda_p \cdot S_p} + \frac{1}{h_{ch} \cdot S_{ch}} \quad (4.7)$$

#### 4.2.1.3 Estimation des coefficients de transfert de chaleur partiels $h$

Les coefficients de transfert de chaleur convectifs sont fonction des propriétés physico-chimiques du fluide considéré, de la vitesse moyenne de l'écoulement  $u_m$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) et de la géométrie de l'échangeur de chaleur. Les propriétés physico-chimiques intervenant dans le transfert de chaleur convectif sont la capacité calorifique  $C_p$ , la conductivité thermique  $\lambda$ , la viscosité  $\mu$  (Pa.s) et la masse volumique  $\rho$ .

Le transfert de chaleur par convection peut être relié aux propriétés du fluide, de l'écoulement et à la géométrie de l'échangeur de chaleur par l'expression :

$$Nu_x = f(Re, Pr, \frac{x}{d_h}) \quad (4.8)$$

La relation (4.8) est la forme générale d'une relation entre quatre nombres adimensionnels [35] :

- $Nu$  : Nombre de Nusselt. Il caractérise le transfert de chaleur convectif en comparant le flux de chaleur transmis par le fluide en convection et le flux qui serait transmis par conduction dans le même fluide.

$$Nu = \frac{h \cdot d_h}{\lambda} \quad (4.9)$$

$d_h$  désigne le diamètre hydraulique de la canalisation où s'effectue le transfert de chaleur (m).

- $Re$  : Nombre de Reynolds.

$$Re = \frac{\rho \cdot u_m \cdot d_h}{\mu} \quad (4.10)$$

- $Pr$  : Nombre de Prandtl. Défini comme le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement (ou viscosité cinématique) et la diffusivité thermique, il caractérise le fluide.

$$Pr = \frac{\mu \cdot Cp}{\lambda} \quad (4.11)$$

- $x/d_h$  : Rapport coordonnée axiale/diamètre hydraulique. Utilisée dans le cas d'un profil thermique non établi (cf. 4.2.2.3), pour calculer le nombre de Nusselt local  $Nu_x$ .

Le nombre de Nusselt considéré ici est local (indice  $x$ ), c'est à dire calculé pour une coordonnée axiale adimensionnelle donnée. Le Nusselt local est utilisé avec des profils de température en développement (cf. 4.2.2.3), dans le cas d'écoulements en régime laminaire [14; 35].

Le nombre de Nusselt moyen est aussi utilisé avec des profils de température en développement. Il est défini comme la valeur moyenne du nombre de Nusselt local entre l'entrée de la canalisation où s'écoule le fluide considéré et une position donnée :

$$Nu_m = \frac{1}{x^{*,ht}} \cdot \int_0^{x^{*,ht}} Nu_x(X) \cdot dX \quad (4.12)$$

où  $X$  désigne une variable d'intégration et l'indice  $m$  la valeur moyenne.

La corrélation entre nombres adimensionnels, dans le cas d'un profil thermique établi (indice  $\infty$ ), est de type :

$$Nu_{\infty} = A \cdot Re^b \cdot Pr^c \quad (4.13)$$

où  $A$ ,  $b$  et  $c$  sont des constantes à déterminer empiriquement. La valeur de  $b$  dépend du régime d'écoulement : 0,33 en régime laminaire, 0,8 en régime turbulent.

## 4.2.2 Transfert de chaleur dans les microcanaux

### 4.2.2.1 Etude bibliographique

L'émergence actuelle de systèmes micro-électromécaniques (MEMS) et des microréacteurs a pour conséquence un intérêt croissant dans le domaine du transfert de chaleur dans des canaux de dimensions submillimétrique. Les échangeurs de chaleur à microcanaux gravés sont caractérisés par des coefficients de transfert de chaleur élevés, toutefois accompagnés de fortes pertes de charge. L'hydrodynamique et le transfert de chaleur dans des microcanaux ont fait l'objet de nombreux articles traitant soit des microéchangeurs dans leur ensemble [45; 46], soit de ces phénomènes étudiés isolément [47; 48].

Harms a étudié les pertes de charge et le transfert thermique dans deux échangeurs de chaleur [46] : l'un ne comportant qu'un seul canal large (longueur 25 mm, largeur 25 mm, profondeur 1 mm) l'autre comportant 68 canaux profonds (longueur 25 mm, largeur 0,251 mm, profondeur 1,03 mm). Les deux sont réalisés par gravure chimique sur un wafer de silicium (épaisseur de 2 mm) ; les canaux obtenus sont rectangulaires. Un couvercle de verre, posé sur la face gravée, permet de refermer les canaux. Le silicium convient pour la fabrication d'un échangeur de chaleur car sa conductivité thermique est très élevée. La conductivité thermique du verre est par contre beaucoup plus faible. L'alimentation en eau qui est utilisée comme fluide caloporteur se fait sur cette face. L'autre face est en contact avec une résistance chauffante de mêmes dimensions que l'ensemble des canaux, dissipant une puissance thermique constante et uniforme.

Les auteurs étudient la perte de charge dans l'échangeur, ainsi que le transfert de chaleur en fonction du type d'échangeur (monocanal ou multicanaux) et du débit d'eau. Les résultats sont ensuite comparés à ceux issus de corrélations de la littérature [14; 49].

Les parois latérales, séparant les canaux, sont traitées comme des ailettes unidimensionnelles avec leur extrémité en contact avec la plaque de verre isolée [50]. Les auteurs considèrent donc que les parois des canaux interviennent dans le transfert de chaleur ; cette hypothèse est justifiée par la forte conductivité thermique du silicium et corroborée par l'accord entre résultats expérimentaux et calculs

théoriques. Il ressort de cette étude que les performances de l'échangeur multicanaux sont supérieures à celles de l'échangeur monocanal : à perte de charge identique, la résistance thermique est inférieure pour l'échangeur multicanaux. Les parois des canaux permettent en effet d'augmenter la surface d'échange thermique et de diminuer le diamètre hydraulique. Les résultats expérimentaux (Nombre de Nusselt et coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds) sont en accord avec les valeurs théoriques. Cependant, la transition entre régime laminaire et turbulent est obtenue à  $Re_w = 1\ 500$  au lieu de 2 400 pour des canalisations classiques. Ceci serait une conséquence des conditions d'entrée du liquide dans les microcanaux. Cet article montre donc l'intérêt des échangeurs multicanaux (microstructurés) par rapport à un échangeur monocanal, ainsi que de l'intérêt de travailler en régime laminaire en développement et non en régime turbulent.

Cependant, d'autres études [47; 51-53], concluent à l'inadéquation des corrélations classiques aux échangeurs de chaleur microstructurés, notamment en régime laminaire. Elles montrent que les valeurs du nombre de Nusselt obtenues dans des microcanaux sont inférieures à celles obtenues dans les échangeurs de chaleur conventionnels (macroscopiques).

Cet écart peut être dû à des phénomènes négligeables à l'échelle macroscopique mais importants à l'échelles submillimétrique, tel l'effet Marangoni. Ne pas les prendre en compte entraîne donc des écarts entre prédictions théoriques et expérience ; ceci expliquerait partiellement les résultats obtenus par Peng dans des microcanaux rectangulaires avec l'eau et le méthanol [47; 51; 52]. Une autre source d'erreur est la difficulté de connaître avec précision les dimensions des microstructures et donc d'estimer les surfaces intervenant dans le transfert de chaleur. La perturbation de l'écoulement du fluide caloporteur par les thermocouples introduits dans les canalisations peut aussi influencer sur les résultats [53].

Par ailleurs, le comportement en terme de transfert de chaleur des gaz et des liquides varie dans les microéchangeurs de chaleur. Contrairement aux échangeurs de chaleur conventionnels, les mêmes corrélations ne peuvent pas être utilisées pour les gaz et les liquides, en raison de phénomènes physiques importants aux échelles submillimétriques. Par exemple, la conduction longitudinale de la chaleur peut être négligée pour les liquides mais pas pour les gaz, tandis que l'effet de double couche électrique intervient pour les liquides [54].

Le transfert de chaleur dans le microréacteur à film tombant a été étudié qualitativement et a été déjà présenté dans le Chapitre 1. Les observations par thermographie infrarouge de la plaque réactionnelle montrent que celle-ci a une température constante sur sa surface en l'absence de réaction exo- ou endothermique et que l'écart de température observé lors d'une réaction exothermique

entre températures minimale et maximale de la plaque reste faible [18; 55]. Ceci semble indiquer que le transfert de chaleur est efficace dans le microréacteur.

#### 4.2.2.2 Dimensions caractéristiques de l'échangeur de chaleur

Dans le cas d'un échangeur multicanaux disposant de parois latérales conductrices, le transfert de chaleur s'effectue non seulement à travers la paroi séparant le fluide froid du fluide chaud, mais également à travers les parois latérales, qualifiées alors d'ailettes [46].

Dans le cas du microréacteur à film tombant, la plaque de refroidissement comporte 15 canaux rectangulaires de longueur 66,4 mm, de largeur 1,5 mm et de profondeur 0,5 mm, séparés par des parois de 0,25 mm d'épaisseur. Leur diamètre hydraulique  $d_{h,c}$  est de 0,75 mm (cf. Annexe A.3). La géométrie des canaux est donc rectangulaire, avec un « aspect ratio » (facteur de forme, proportion ; rapport des longueurs du côté le plus court sur le coté le plus long) de  $\alpha = 1/3$ . La plaque de refroidissement est en cuivre, un matériau caractérisé par une conductivité thermique élevée (cf. Tableau 4.3-2). De ce fait, les parois latérales sont susceptibles de jouer le rôle d'ailettes.

Il est nécessaire de connaître les surfaces et les longueurs mouillées impliquées dans le transfert de chaleur pour pouvoir interpréter les valeurs des différentes résistances thermiques. Les longueurs mouillées sont les contours, obtenus par une coupe transversale, des surfaces. Les longueurs mouillées interviennent dans les bilans enthalpiques différentiels (cf. 4.4.2.2.1). La Figure 4.2-3 présente un schéma des différentes longueurs mouillées et surfaces impliquées dans le transfert.

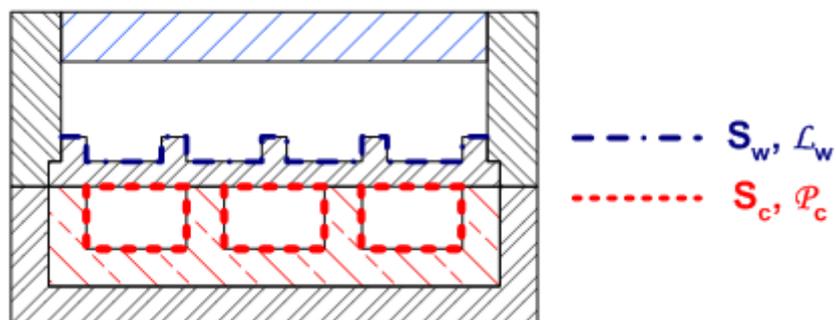


Figure 4.2-3 Coupe transversale du microréacteur : représentation des surfaces et des longueurs mouillées impliquées dans le transfert de chaleur

Les valeurs des longueurs mouillées et des surfaces intervenant dans le transfert de chaleur sont données dans le Tableau 4.2-1.

Nom	Symbole	Unité	Valeur
Périmètre mouillé des canaux de caloporteur	$\mathcal{P}_c$	m	$6,00 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale caloporteur - plaques	$S_c$	m <sup>2</sup>	$3,98 \cdot 10^{-3}$
Longueur de la plaque réactionnelle mouillée par l'eau	$\mathcal{L}_w$	m	$3,83 \cdot 10^{-2}$
Surface de la plaque réactionnelle mouillée par l'eau	$S_w$	m <sup>2</sup>	$2,54 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 4.2-1 Valeurs des surfaces impliquées dans le transfert de chaleur**

La longueur mouillée  $\mathcal{L}_w$  a pour expression :

$$\mathcal{L}_w = N_{rp} \cdot (w_l + 2 \cdot p_l) + (N_{rp} - 1) \cdot w_{rp} \quad (4.14)$$

où  $\mathcal{L}$  désigne la longueur mouillée (m),  $N_{rp}$  le nombre de microcanaux de la plaque réactionnelle,  $\mathcal{P}$  le périmètre mouillé (m),  $p_l$  la profondeur des microcanaux (m),  $w_l$  la largeur des microcanaux (m),  $w_{rp}$  l'épaisseur des parois séparant les microcanaux (m), l'indice  $c$  le fluide caloporteur et  $w$  l'eau, qui sera utilisée dans les expériences d'estimation du coefficient de transfert côté caloporteur (cf. 4.3).

#### 4.2.2.3 Evaluation du coefficient de transfert de chaleur

##### 4.2.2.3.1 Types de problèmes thermiques et hypothèses

Le transfert de chaleur par convection forcée dans des canaux en écoulement laminaire est l'objet d'un ouvrage de R. K. Shah et A. L. London [14]. Les auteurs présentent des valeurs du nombre de Nusselt en fonction des coordonnées adimensionnelles pour différentes géométries de canaux et différents types de problèmes thermiques (*Velocity Problem* et *Temperature Problem*). Ces valeurs sont obtenues par la résolution des équations différentielles de continuité, de quantité de mouvement et de chaleur.

A l'entrée d'un canal d'écoulement, le profil de vitesse et le profil de température ne sont pas établis. De ce fait, le coefficient de transfert de chaleur varie avec la coordonnée axiale  $x$  (m), avant de se stabiliser lorsque les deux profils sont établis. La longueur d'entrée est fonction de la vitesse de l'écoulement, des propriétés physicochimiques, des dimensions du canal et des conditions aux limites thermiques. Les conditions aux limites thermiques généralement étudiées sont un flux de chaleur constant à la paroi ou bien une température de paroi constante. Par la suite nous discutons les coefficients obtenus en utilisant l'hypothèse d'une

température constante à la paroi (Hypothèse  $T$ ). Le développement d'un profil de température initialement uniforme lors de son passage dans une canalisation à la paroi froide de température constante est représenté dans la Figure 4.2-4.

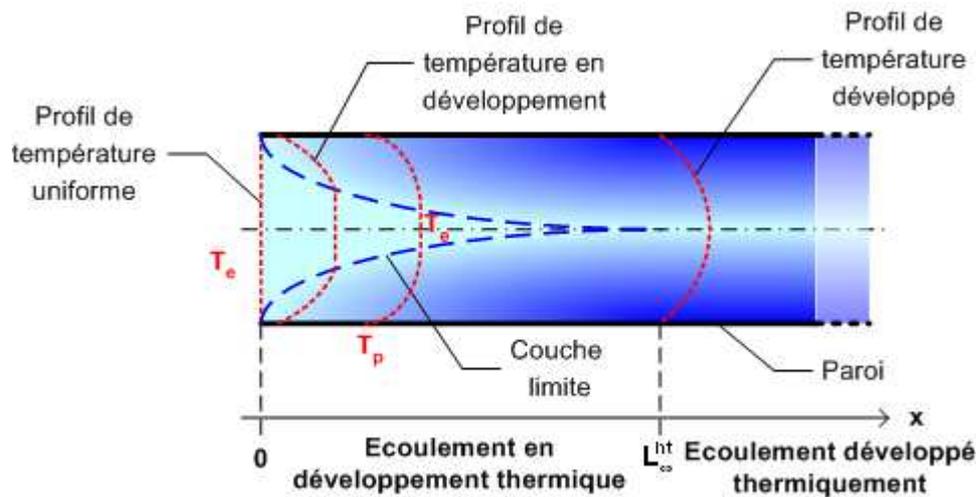


Figure 4.2-4 Développement du profil de température en régime laminaire, pour une température de paroi constante

où  $L_{\infty}^{ht}$  désigne la longueur d'entrée thermique (cf. 4.2.2.3.2).

#### 4.2.2.3.2 Longueurs d'entrées

Pour pouvoir déterminer si les profils de température et de vitesse sont établis et ainsi choisir le type de problème, il faut comparer la longueur des canaux de la plaque de refroidissement aux longueurs d'entrée hydrodynamique  $L_{c,\infty}^{hy}$  (m) et thermique  $L_{c,\infty}^{ht}$  (m).

La longueur d'entrée hydrodynamique est la longueur nécessaire pour passer d'un profil de vitesse uniforme (piston) à un profil de vitesse dont la vitesse maximale vaut 99% de la vitesse maximale du profil complètement établi. Shah et London donnent les valeurs de la longueur d'entrée hydrodynamique adimensionnelle  $L_{\infty}^{*,hy}$  pour différentes géométries de canaux.  $L_{\infty}^{hy}$  et  $L_{\infty}^{*,hy}$  sont reliées par la relation suivante :

$$L_{\infty}^{*,hy} = \frac{L_{\infty}^{hy}}{d_h \cdot Re} \quad (4.15)$$

Pour des canaux rectangulaires de facteur de forme  $\alpha = 1/3$ , Shah et London donnent une valeur de  $L_{\infty}^{*,hy} = 0,079$ . La longueur d'entrée peut donc être estimée pour les conditions dans lesquelles sont effectuées les expériences de transfert de chaleur (cf. 4.3.3). La vitesse du caloporteur est comprise entre 1,20 et 3,62  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ; le nombre de Reynolds du caloporteur varie donc entre 560 et 1700. La longueur d'entrée hydrodynamique est donc comprise entre 33 et 100 mm pour la gamme de Reynolds parcourue dans les expériences. Ces longueurs ne sont pas négligeables

devant la longueur des canaux : l'écoulement de caloporteur est donc en développement hydrodynamique dans le microréacteur.

La longueur d'entrée thermique est la longueur à laquelle le Nusselt local vaut 1,05 fois le Nusselt local (minimal) obtenu quand le profil thermique est entièrement développé. Sur cette longueur, le Nusselt local varie ; une fois cette longueur dépassée, le Nusselt local reste constant. Shah et London donnent les valeurs de la longueur d'entrée thermique adimensionnelle  $L_{\infty}^{*,ht}$  pour différentes géométries de canaux.  $L_{\infty}^{ht}$  et  $L_{\infty}^{*,ht}$  sont reliés par la relation suivante :

$$L_{\infty}^{*,ht} = \frac{L_{\infty}^{ht}}{d_h \cdot Pe^{ht}} \quad (4.16)$$

où  $Pe^{ht}$  désigne le nombre de Péclet thermique, défini comme le produit des nombres de Reynolds et Prandtl.

Shah et London donnent les valeurs de  $L_{\infty}^{*,ht}$  pour un écoulement développé hydrodynamiquement pour l'hypothèse  $T$  (température de paroi constante). Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour un écoulement en développement simultané. Dans les conditions de travail de l'étude expérimentale sur le microréacteur, la longueur d'entrée thermique adimensionnelle est  $L_{\infty,T}^{*,ht} = 0,052$ . Les longueurs d'entrée thermiques sont donc comprises entre 0,31 et 1,0 m pour la gamme de nombre de Péclet du caloporteur (10 000 à 31 000) parcourue dans les expériences. La longueur d'établissement du profil thermique est supérieure à la longueur des canaux : l'écoulement de caloporteur est donc en développement thermique dans le microréacteur.

L'écoulement de caloporteur est donc à la fois en développement hydrodynamique et en développement thermique : cet écoulement est en développement simultané (*Simultaneously Developing Flow* ou *Combined entry length problem*).

#### 4.2.2.3.3 Valeurs tabulées

Deux tableaux de l'ouvrage de Shah et London [14], donnant la valeur du nombre de Nusselt moyen  $Nu_m$  en fonction de la coordonnée axiale adimensionnelle  $x^{*,ht}$ , correspondent partiellement à la situation rencontrée dans le microréacteur ( $\alpha = 1/3$ , hypothèse  $T$ , écoulement en développement simultané, et nombre de Prandtl du caloporteur  $Pr_c$  de 18,2) :

1. Hypothèse  $T$ , écoulement développé hydrodynamiquement et développement thermique, pour  $\alpha = 1/3$  et indépendamment du nombre de Prandtl (Figure 4.2-5);
2. Hypothèse  $T$ , écoulement en développement simultané, pour  $\alpha = 1/3$  et pour un nombre de Prandtl de 0,72 (Figure 4.2-5).

Les valeurs tabulées sont données en annexe D.1. La seconde série de valeurs tabulées est obtenue pour un écoulement en développement simultané avec un nombre de Prandtl de 0,72, c'est à dire pour un gaz. Ceci signifie que le profil thermique s'établit avant le profil hydrodynamique (Nombre de Prandtl inférieur à 1), ce qui n'est pas le cas pour l'écoulement du caloporteur dans la plaque de refroidissement (cf. 4.2.2.3.2). Cependant, la première série de valeurs tabulées, obtenue pour un écoulement développé hydrodynamiquement, peut être considérée comme la série de valeurs tabulées obtenue pour un écoulement en développement simultané avec un nombre de Prandtl infini [14]. La valeur du nombre de Prandtl du caloporteur étant de 18,2 (et donc comprise entre 0,72 et l'infini), ces deux séries de valeurs fournissent donc un encadrement des valeurs du nombre de Nusselt moyen qui seraient obtenues pour un écoulement en développement simultané avec un nombre de Prandtl de 18,2.

Comme illustré sur la Figure 4.2-5, la valeur du nombre de Nusselt (moyen ou local) diminue avec la valeur de la coordonnée axiale adimensionnelle et que les points s'alignent selon une équation de la forme:

$$Nu = A \cdot (x^{*,ht})^{-b}, b \in [0;1] \quad (4.17)$$

avec :

$$x^{*,ht} = \frac{x}{d_h \cdot Pe^{ht}} \quad (4.18)$$

Cette forme d'équation est commune à plusieurs corrélations, dont celle de Sieder et Tate [54] qui s'applique au transfert de chaleur dans un tube lisse, avec un profil hydrodynamique développé et thermique en développement :

$$Nu = 1,86 \cdot (x^{*,ht})^{-1/3} \quad (4.19)$$

Cette décroissance du nombre de Nusselt avec la coordonnée axiale adimensionnelle est due à l'établissement du profil de température : le profil se développant, l'épaisseur de la couche limite à la paroi où s'effectue le transfert de chaleur s'épaissit (cf. Figure 4.2-4) et le coefficient de transfert de chaleur dans le fluide diminue.

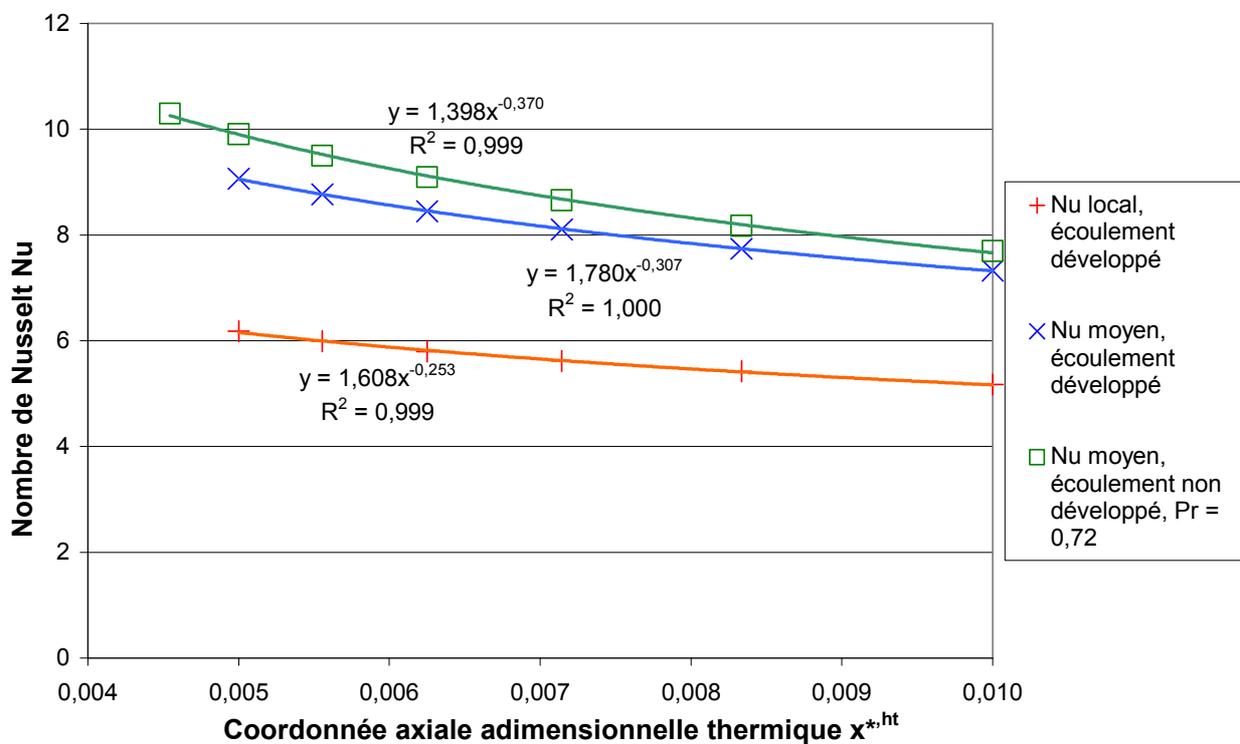


Figure 4.2-5 Evolution du nombre de Nusselt en fonction de la coordonnée axiale adimensionnelle thermique pour l'écoulement hydrodynamique développé

Afin de comparer les simulations présentées par Shah et London avec les expériences, il convient d'estimer le nombre de Nusselt moyen dans les canaux de caloporteur en fonction du nombre de Reynolds. La coordonnée axiale  $x$  utilisée pour le calcul du nombre de Nusselt moyen est alors la longueur des canaux de caloporteur. En introduisant la définition de la coordonnée axiale adimensionnelle dans l'équation (4.17), la relation suivante est obtenue :

$$Nu_{c,m} = A \cdot \left( \frac{x = L_c}{d_{h,c} \cdot Pe_c^{ht}} \right)^{-b} = A \cdot \left( \frac{L_c}{d_{h,c} \cdot Re_c \cdot Pr_c} \right)^{-b}$$

$$Nu_{c,m} = A \cdot \underbrace{\left( \frac{L_c}{d_{h,c} \cdot Pr_c} \right)^{-b}}_{L_c^{*,ht}} \cdot Re_c^b \quad (4.20)$$

où  $L_c^{*,ht}$  désigne la longueur thermique adimensionnelle des canaux de caloporteur.

Les relations obtenues à partir des régressions effectuées en utilisant les données tabulées dans l'ouvrage de Shah et London sont illustrées dans la Figure 4.2-6. Elles sont comparées à deux corrélations issues de la littérature : la corrélation de Sieder et Tate et la corrélation de Hausen [54]. Ces corrélations relient la valeur du nombre de Nusselt moyen à la coordonnée axiale adimensionnelle pour un tube lisse, avec un profil hydrodynamique développé et thermique en développement. La corrélation de Sieder et Tate a déjà été présentée (cf. Equation (4.19)). La corrélation de Hausen est valable pour  $Re \in [200 ; 3000]$  et a pour expression :

$$Nu = 3,66 + \frac{0,19 \cdot (x^{*,ht})^{-0,8}}{1 + 0,117 \cdot (x^{*,ht})^{-0,467}} \quad (4.21)$$

Le nombre de Nusselt moyen du caloporteur augmente avec le nombre de Reynolds du caloporteur. Plus la vitesse du fluide est élevée, plus la valeur de la longueur d'entrée thermique est élevée et donc plus les nombres de Nusselt local et moyen sont élevés.

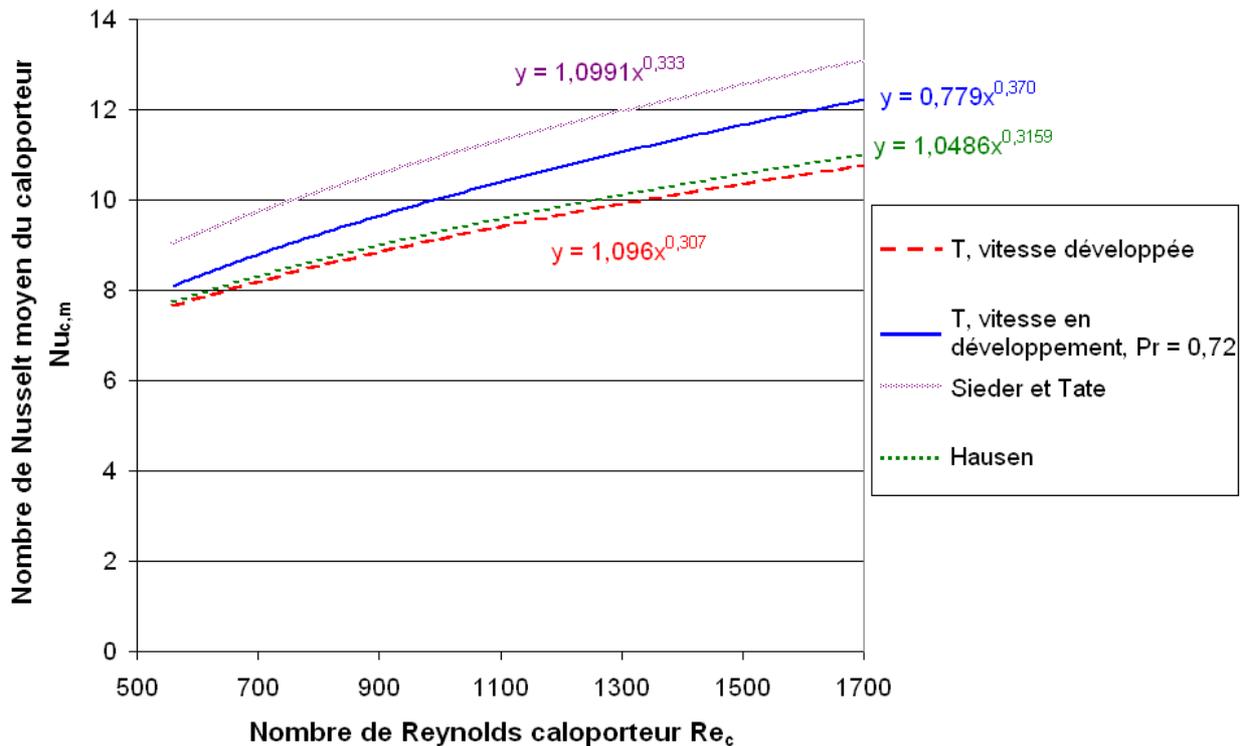


Figure 4.2-6 Evolution du nombre de Nusselt moyen  $Nu_{c,m}$  du caloporteur dans le microréacteur en fonction du nombre de Reynolds du caloporteur  $Re_c$

Les différentes corrélations donnent des valeurs du nombre de Nusselt moyen proches. Les valeurs obtenues par la corrélation de Sieder et Tate sont néanmoins plus élevées.

Les corrélations obtenues à partir des valeurs de l'ouvrage de Shah et London ont les expressions suivantes :

$$Nu_{c,m} = 1,096 \cdot Re_c^{0,307} \quad (4.22) \quad \text{pour l'écoulement développé}$$

$$Nu_{c,m} = 0,779 \cdot Re_c^{0,370} \quad (4.23) \quad \text{pour l'écoulement en développement}$$

Le nombre de Nusselt moyen du caloporteur est, d'après les corrélations issues de l'ouvrage de Shah et London, compris entre 7,7 et 11,1, ce qui correspond à des valeurs du produit du coefficient de transfert de chaleur moyen et de la surface d'échange du caloporteur  $h_{c,m} \cdot S_c$  compris entre 2,29 et 8,48  $W \cdot K^{-1}$ . Ces valeurs sont donc inférieures à celles obtenues pour un film tombant d'anisole/acétonitrile à 10% massique à un débit de  $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $h_l \cdot S_l = 17,3 \text{ W} \cdot K^{-1}$ ; cf. Chapitre 1). Ceci confirme l'hypothèse que le transfert de chaleur dans le microréacteur est principalement limité par le transfert côté caloporteur (cf. 4.1). Cependant, la

résistance thermique du film liquide n'est pas négligeable dans la résistance thermique globale.

Par ailleurs, les valeurs du nombre de Nusselt moyen du caloporteur obtenues pour l'écoulement développé hydrodynamiquement sont inférieures à celles obtenues pour l'écoulement en développement simultané.

La Figure 4.2-7 illustre l'évolution du nombre de Nusselt moyen du caloporteur calculé par les différentes corrélations issues de la littérature le long des canaux de microréacteur. Cette figure montre que le nombre de Nusselt moyen du caloporteur ne peut être considéré comme constant dans le microréacteur.

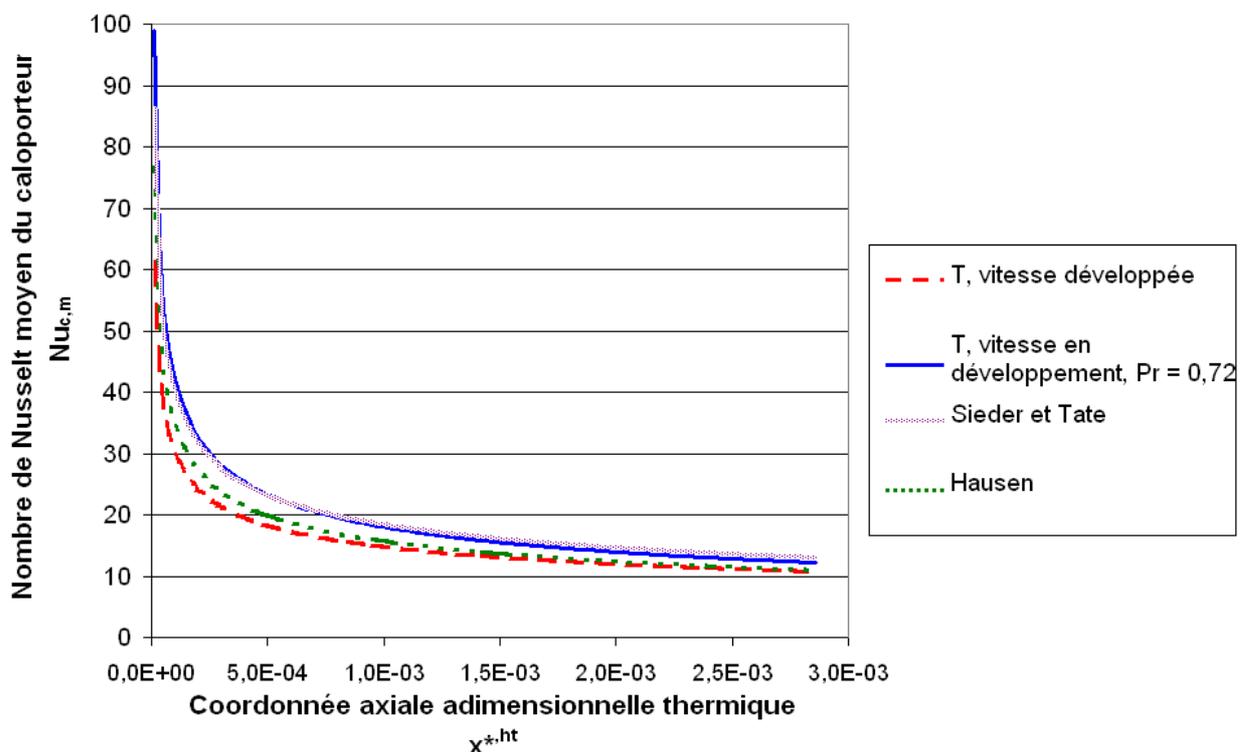


Figure 4.2-7 Evolution du nombre de Nusselt moyen  $Nu_{c,m}$  du caloporteur dans le microréacteur en fonction de la coordonnée axiale adimensionnelle thermique  $x^{*,ht}$

### 4.3 PARTIE EXPERIMENTALE

Le but de cette étude est de mieux comprendre la relation entre l'écoulement du caloporteur (caractérisé par le nombre de Reynolds caloporteur) et les performances en terme de transfert de chaleur côté caloporteur (conductance thermique). Ce modèle permettra de connaître l'évolution des températures du caloporteur et du liquide dans le microréacteur, et ainsi de préciser les conditions opératoires des fluorations à effectuer.

### 4.3.1 Description du montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la Figure 4.3-1. Dans ce montage, le compartiment réactionnel est noyé par de l'eau entrant et sortant par les orifices dédiés au gaz en fonctionnement ruisselant. Les orifices dédiés en fonctionnement ruisselant au liquide sont obturés. L'eau circule ainsi dans tout le volume réactionnel du microréacteur, compris entre la plaque réactionnelle et la vitre en Borofloat. Cette configuration est différente de l'utilisation normale du microréacteur, où le liquide s'écoule sous la forme d'un film tombant dans les canaux de la plaque réactionnelle et où du gaz s'écoule entre le film liquide et la vitre en Borofloat. Elle est employée afin d'étudier spécifiquement le transfert de chaleur dans le caloporteur. En effet, le fort débit d'eau permet d'obtenir une faible résistance thermique du côté volume réactionnel (appelé côté eau par la suite) et d'observer une variation significative de la température du caloporteur, ce qui n'aurait pas été le cas avec un film tombant d'eau (faible débit d'eau).

L'eau provient du réseau (4 à 5 bar de pression). Un robinet permet de régler le débit d'eau, qui est ensuite mesuré par un rotamètre. L'eau circule en circuit ouvert : à la sortie du montage, elle rejoint le réseau d'évacuation des eaux usées.

La température du fluide caloporteur, circulant en circuit fermé, est mesurée en entrée du microréacteur par une sonde Pt100. La température du bain thermostaté est régulée de manière à ce que la température mesurée en entrée du réacteur atteigne la consigne fixée par l'expérimentateur. La circulation du fluide caloporteur est assurée par une pompe intégrée au cryothermostat (3 vitesses de pompage possibles) ; un rotamètre en téflon muni d'une vanne permet de mesurer et de régler le débit de caloporteur. Le caloporteur circule dans la plaque de refroidissement du microréacteur, comme lors des expériences de fluoration, puis rejoint la cuve de caloporteur du cryothermostat.

Les températures d'entrée et de sortie de chaque fluide sont mesurées par des thermocouples (type T, classe 1) disposés à proximité des entrée/sortie gaz et caloporteur du microréacteur. Les thermocouples sont reliés à un module TC-08 qui permet l'acquisition des températures mesurées grâce à un utilitaire [56]. Il est utile de noter que les sondes de température (Sonde Pt100 + thermocouples) ont fait l'objet de plusieurs étalonnages.

Le montage est calorifugé au niveau du microréacteur et des sondes de température avec de la laine de céramique.

L'objectif de ce montage est donc d'étudier l'échange thermique entre l'eau et le caloporteur en se plaçant dans des conditions telles que la résistance thermique du

côté caloporteur est la résistance limitante, à savoir en travaillant à des débits d'eau élevés.

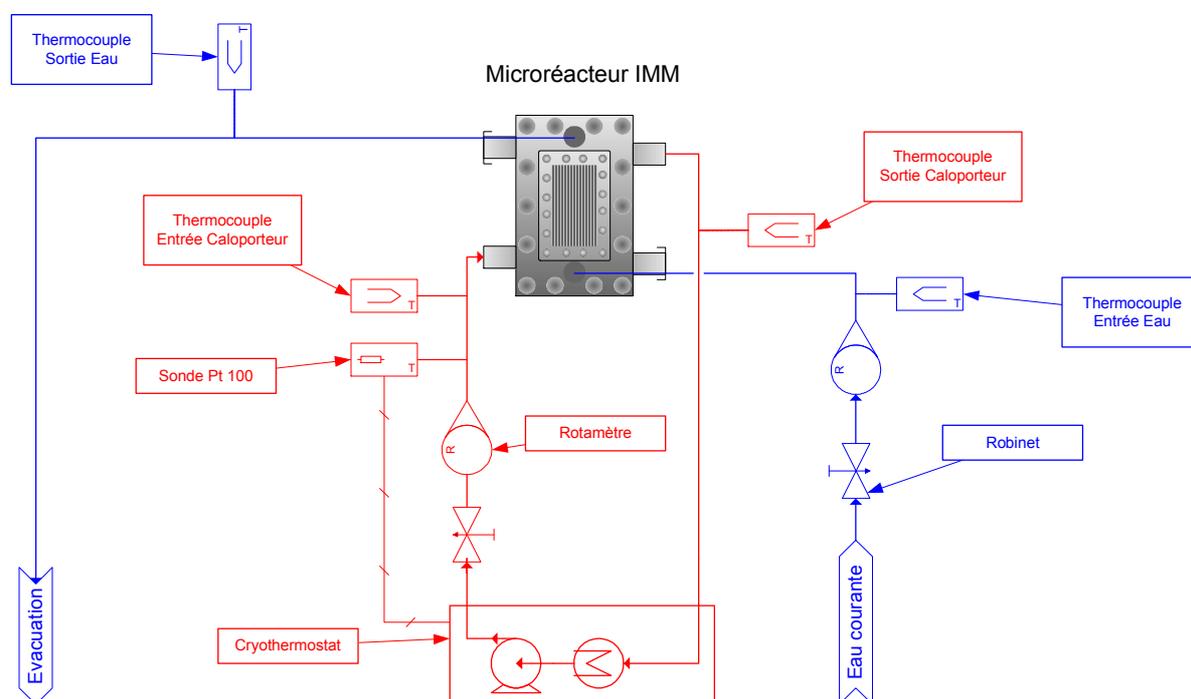


Figure 4.3-1 Montage expérimental d'étude du transfert de chaleur (configuration co-courant)

#### 4.3.2 Caractéristiques physicochimiques des matériaux et des fluides

Le fluide caloporteur employé dans ces expériences (Haake Synth 60) est un mélange d'hydrocarbures aliphatiques en C10-C14. L'évolution des propriétés physicochimiques de ce mélange en fonction de la température n'est pas connue. Seules la viscosité, la masse volumique et la capacité calorifique à 20°C sont communiquées par le fournisseur. Le n-tridécane, composé aliphatique en C-13 a des propriétés voisines du caloporteur à cette température. Les valeurs des caractéristiques physicochimiques à différentes températures sont données dans la littérature pour le n-tridécane [57]. Des mesures de viscosité et de masse volumique ont ensuite été effectuées sur le caloporteur (cf. Annexe D.2). Des corrélations linéaires liant les propriétés physicochimiques à la température ont été établies pour le caloporteur (Tableau 4.3-1) à partir des mesures et des valeurs trouvées pour le n-tridécane. Ces corrélations linéaires sont valables dans le domaine de température [15 ; 35°C].

Les corrélations linéaires des propriétés de l'eau sont obtenues à partir des données du site du NIST [39].

Propriété	Unité	Caloporteur	Eau
Densité	kg.m <sup>-3</sup>	$\rho_c(T) = -0,691.T + 964$	$\rho_w(T) = -0,2547.T + 1003$
Viscosité	Pa.s	$\mu_c(T) = -1,90.10^{-5}.T + 7,03.10^{-3}$	$\mu_w(T) = -2,07.10^{-5}.T + 1,42.10^{-3}$
Conductivité thermique	W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup>	$\lambda_c(T) = -1,74.10^{-4}.T + 1,97.10^{-1}$	$\lambda_w(T) = -1,70.10^{-3}.T + 5,64.10^{-1}$
Capacité calorifique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$C_{p_c}(T) = 5,69.T + 433$	$C_{p_w}(T) = -0,443.T + 4192$

**Tableau 4.3-1 Propriétés de l'eau et du caloporteur en fonction de la température.**

Nous avons également besoin de connaître les caractéristiques des matériaux dont est constitué le microréacteur, l'acier inox 316Ti et le cuivre [58].

Propriété	Unité	Acier	Cuivre
Densité	kg.m <sup>-3</sup>	8000	8920
Conductivité thermique	W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup>	15,6	401

**Tableau 4.3-2 Propriétés de l'acier et du cuivre à 300 K**

### 4.3.3 Mode opératoire et conditions des expériences

Toutes les expériences se sont déroulées selon le même mode opératoire. Premièrement, la température de consigne et le débit de la pompe du cryothermostat sont réglés ; le cryothermostat est alors mis en marche (régulation de la température et fonctionnement de la pompe). Le débit de caloporteur est réglé finement à l'aide du robinet du rotamètre. Le robinet d'eau est ensuite ouvert jusqu'à obtention du débit désiré (vérification du débit sur le rotamètre). Le logiciel d'acquisition des températures est mis en route et un fichier d'acquisition est créé. La stabilisation des températures est alors attendue; à ce moment, un délai de cent secondes est respecté. Les débits de caloporteur et d'eau peuvent être ensuite modifiés et un nouveau point expérimental peut être mesuré.

Lors de cette étude, nous avons fait varier trois conditions expérimentales :

1. **Configuration d'écoulement.** Ecoulement à co-courant ou contre-courant d'eau et de caloporteur.
2. **Débit du caloporteur ( $q_c$ ).** Trois débits différents de caloporteur (0,81, 1,63 et 2,44 L.min<sup>-1</sup>)
3. **Débit d'eau ( $q_w$ ).** Trois débits différents d'eau différents (2,17, 3,26 et 4,34 L.min<sup>-1</sup>).

La température d'entrée du fluide caloporteur est de 33,3°C durant ces expériences. Les débits maximaux d'eau et de caloporteur sont limités par les pertes de charge dans le microréacteur.

## **4.4 RESULTATS ET INTERPRETATION**

### **4.4.1 Résultats**

Les valeurs des conditions opératoires et des résultats des 56 expériences effectuées sont résumées dans l'Annexe D.3. Les valeurs extrêmes et moyennes des conditions opératoires et des résultats expérimentaux sont présentés dans les Tableau 4.4-1 et Tableau 4.4-2, les résultats variant avec la configuration d'écoulement. Les valeurs entre parenthèse dans ces tableaux sont des valeurs intermédiaires et non des moyenne ; en effet trois débits d'eau différents sont étudiés.

Il est à noter que les différences de températures en entrée et en sortie de l'eau étaient inférieures aux incertitudes de mesure ( $\pm 0,3$  K par thermocouple). La température de l'eau peut ainsi être considérée comme constante dans le microréacteur. La valeur considérée est la moyenne des valeurs d'entrée et de sortie.

Les valeurs des nombres de Reynolds des écoulements de l'eau  $Re_w$  et du caloporteur  $Re_c$  ont été estimées au moyen des débits et des propriétés des fluides, obtenues par les corrélations présentées dans la partie 4.3.2.

Les valeurs de la puissance thermique transférée entre les deux fluides ont été calculées à partir du débit volumique et des températures d'entrée et de sortie du caloporteur au moyen de l'équation (4.5). Les valeurs de la puissance thermique obtenues à contre-courant (en moyenne 94 W) sont supérieures en moyenne à celles obtenues à co-courant (en moyenne 72 W). Les expériences ont été réalisées avec des conditions opératoires similaires à co- ou contre- courant.

Les valeurs des débits d'eau et des températures d'entrée sont donc similaires dans les deux séries d'expérience (cf. 4.3.3). La différence des valeurs des puissances thermiques obtenues à contre- et co- courant est due aux valeurs de la différence entre températures d'entrée et de sortie du caloporteur. Celles-ci sont de l'ordre de 1,81°C pour la configuration d'écoulement co-courant et de 2,21°C pour la configuration contre-courant. Ces différences doivent néanmoins être relativisées par l'incertitude de mesure de la température ( $\pm 0,30^\circ\text{C}$  pour chaque thermocouple).

Les résultats obtenus à co- et contre- courant seront donc traités séparément. Ils seront d'abord traités par un modèle ne prenant en compte que la résistance thermique du caloporteur. Les résultats issus de ce traitement seront ensuite

interprétés, afin de déterminer l'influence de la configuration de l'écoulement et de la résistance thermique côté eau.

Fluide	Grandeur	Symbole	Unité	Valeurs		
				Minimum	Maximum	Moyenne
<b>Caloporteur</b>	Débit	$q_c$	L.min <sup>-1</sup>	0,81	2,44	(1,63)
	Température d'entrée	$T_{c,e}$	°C	33,18	33,29	33,25
	Température de sortie	$T_{c,s}$	°C	30,45	32,27	31,44
	Différence de température entrée/sortie	$\Delta T_c$	°C	1,02	2,81	1,81
	Température moyenne	$T_{c,m}$	°C	31,85	32,78	32,35
	Nombre de Reynolds	$Re_c$	-	564	1709	(1135)
<b>Eau</b>	Débit	$q_w$	L.min <sup>-1</sup>	2,17	4,34	(3,26)
	Différence de température entrée/sortie	$\Delta T_w$	°C	0,16	0,57	0,34
	Température moyenne	$T_{w,m}$	°C	14,2	20,3	16,0
	Nombre de Reynolds	$Re_w$	-	1785	4097	(2730)
	Puissance thermique échangée	$Q$	W	45	91	72

**Tableau 4.4-1 Gammes de valeur des conditions opératoires et des résultats des expériences de transfert de chaleur effectuées à co-courant**

Fluide	Grandeur	Symbole	Unité	Valeurs		
				Minimum	Maximum	Moyenne
Caloporteur	Débit	$q_c$	L.min <sup>-1</sup>	0,81	2,44	(1,63)
	Température d'entrée	$T_{c,e}$	°C	33,20	35,08	33,45
	Température de sortie	$T_{c,s}$	°C	29,65	33,08	31,24
	Différence de température entrée/sortie	$\Delta T_c$	°C	1,26	3,61	2,21
	Température moyenne	$T_{c,m}$	°C	31,46	34,05	32,34
	Nombre de Reynolds	$Re_c$	-	561	1706	(1130)
Eau	Débit	$q_w$	L.min <sup>-1</sup>	2,17	4,34	(3,26)
	Différence de température entrée/sortie	$\Delta T_w$	°C	0,17	0,80	0,45
	Température moyenne	$T_{w,m}$	°C	13,5	19,1	15,7
	Nombre de Reynolds	$Re_w$	-	1739	3978	(2730)
	Puissance thermique échangée	Q	W	52	143	94

**Tableau 4.4-2 Gammes de valeur des conditions opératoires et des résultats des expériences de transfert de chaleur effectuées à contre-courant**

## 4.4.2 Interprétations des résultats

### 4.4.2.1 Hypothèses

Les hypothèses suivantes sont considérées dans les modèles qui permettront d'interpréter les résultats expérimentaux. Elles sont énumérées et justifiées ci-dessous :

- H1. La température de l'eau est constante dans le microréacteur :  $T_w(x) = T_{w,m}$ . L'écart de température observé entre entrée et sortie de l'eau est en effet inférieur à l'incertitude de mesure des thermocouples (cf. 4.4.1).
- H2. Les propriétés physicochimiques des fluides sont constantes lors des expériences. Leurs températures varient peu (caloporteur) ou pas (eau) entre l'entrée et la sortie du microréacteur (cf. 4.4.1), ce qui entraîne de faibles variations des propriétés physicochimiques des fluides.
- H3. Le profil thermique est en développement dans le caloporteur :  $Nu_c = f(x)$ . (cf. 4.2.2.3.2).
- H4. La surface complète des canaux de caloporteur intervient dans le transfert de chaleur côté caloporteur (cf. 4.2.2.2).
- H5. La surface complète des microcanaux de liquide intervient dans le transfert de chaleur côté eau (cf. 4.2.2.2).

- H6. Le coefficient de transfert de chaleur côté eau
- est négligeable :  $h_w(q_w, x) \ll h_c(q_c, x)$ . Il s'agit d'une hypothèse de travail, susceptible d'être réfutée *a posteriori*.
  - ne dépend pas de la coordonnée axiale (ou longitudinale)  $x$  :  $h_w(q_w, x) = h_w(q_w)$ . Ceci est une hypothèse de travail, rendue nécessaire par la complexité de l'écoulement du liquide dans le volume réactionnel (recirculations, effet de jet ; cf. Chapitre 2).

#### 4.4.2.2 Modèle simple

##### 4.4.2.2.1 Etablissement du modèle

Les hypothèses H1 à H6.a sont appliquées. La température de l'eau étant considérée constante dans les expériences (Hypothèse H1), seul un bilan enthalpique sur le caloporteur est nécessaire. Ce bilan de chaleur est identique à ceux exposés dans l'équation (4.2).

$$(\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c \cdot T_c)_{x+dx} = (\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c \cdot T_c)_x + h_{gl,x} \cdot (T_c - T_w) \cdot dS_{gl} \quad (4.24)$$

Ce bilan enthalpique peut être simplifié au moyen des hypothèses H1 et H2 :

$$\frac{dT_c}{T_c - \underbrace{T_{w,m}}_{\text{Constant}}} = - \frac{1}{\underbrace{\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c}_{\text{Constant}}} \cdot h_{gl,x} \cdot dS_{gl}$$

Le bilan enthalpique mis sous cette forme peut ensuite être intégré :

$$\ln \frac{T_{c,e} - T_{w,m}}{T_{c,s} - T_{w,m}} = \frac{1}{\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c} \cdot \int_0^S h_{gl,x} \cdot dS_{gl} \quad (4.25)$$

où l'indice e désigne l'entrée et l'indice s la sortie (des canaux de caloporteur).

Si la résistance au transfert de chaleur se situe uniquement dans le caloporteur (Hypothèse H6.a), alors :

$$h_{gl,x} \cdot dS_{gl} = h_{c,x} \cdot \mathcal{P}_c \cdot dx$$

En réarrangeant les termes, il est possible d'exprimer le second membre de l'égalité au moyen de nombres adimensionnels :

$$\frac{1}{\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c} \cdot h_{gl,x} \cdot dS_{gl} = \frac{\lambda_c}{Cp_c} \cdot \frac{1}{\rho_c \cdot d_{h,c} \cdot \underbrace{u_c \cdot \Omega_c}_{q_c}} \cdot \mathcal{P}_c \cdot Nu_{c,x} \cdot dx$$

$$\frac{1}{\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c} \cdot h_{gl,x} \cdot dS_{gl} = 4 \cdot \frac{\lambda_c}{\underbrace{\mu_c \cdot Cp_c}_{Pr_c^{-1}}} \cdot \frac{\mu_c}{\underbrace{\rho_c \cdot u_c \cdot d_{h,c}}_{Re_c^{-1}}} \cdot \frac{\mathcal{P}_c}{\underbrace{4 \cdot \Omega_c}_{d_{h,c}^{-1}}} \cdot Nu_{c,x} \cdot dx$$

où  $\Omega_c$  désigne la section droite des canaux de caloporteur (m<sup>2</sup>). Son expression est donnée en Annexe A.3.

Donc, en remplaçant le coefficient de transfert de chaleur par le nombre de Nusselt (cf. Equation (4.9)), l'égalité suivante peut être écrite :

$$\frac{1}{\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c} \cdot h_{gl,x} \cdot dS_{gl} = 4 \cdot Nu_{c,x} \cdot \frac{dx}{\underbrace{Pr_c \cdot Re_c \cdot d_{h,c}}_{dx_c^{*,ht}}} \quad (4.26)$$

En combinant les équations (4.25) et (4.26), le bilan enthalpique du caloporteur peut s'écrire :

$$\ln \frac{T_{c,e} - T_{w,m}}{T_{c,s} - T_{w,m}} = 4 \cdot \int_0^{L_c} Nu_{c,x} \cdot dx_c^{*,ht}$$

Finalement, le bilan enthalpique, intégré en prenant en compte la définition du nombre de Nusselt moyen (4.12), a pour expression :

$$\ln \frac{T_{c,e} - T_{w,m}}{T_{c,s} - T_{w,m}} = 4 \cdot L_c^{*,ht} \cdot Nu_{c,m} (L_c^{*,ht}) \quad (4.27)$$

Il est donc possible de calculer la valeur expérimentale du nombre de Nusselt moyen du caloporteur  $Nu_{c,m}$  à la longueur adimensionnelle  $L_c^{*,ht}$  en calculant le terme de gauche de la relation (4.27) avec les températures mesurées et de déterminer la valeur de  $L_c^{*,ht}$  au moyen des propriétés du caloporteur (à la température moyenne du caloporteur ; cf. 4.3.2), de la longueur des canaux de caloporteur et du débit de caloporteur mesuré. L'ensemble des valeurs expérimentales de  $Nu_{c,m}$  seront comparées à celles issues de l'ouvrage de Shah et London.

#### 4.4.2.2 Traitement des résultats

Les résultats expérimentaux ont été traités par le modèle simple au moyen d'un logiciel de calcul numérique [59]. Les résultats obtenus sont résumés en annexe D.4 et illustrés dans la Figure 4.4-1.

Les nombres de Nusselt expérimentaux sont très dispersés (valeurs comprises entre 4,50 et 10,46), en particulier pour les faibles valeurs de la longueur axiale adimensionnelle  $L_c^{*,ht}$ , c'est à dire pour les fortes valeurs du débit de caloporteur. En effet, plus le débit de caloporteur est élevé, plus la différence de températures du caloporteur entre l'entrée et la sortie est faible et donc plus l'incertitude relative sur cette différence de température est élevée.

La configuration de l'écoulement influe aussi sur les résultats : les nombres de Nusselt moyen du caloporteur  $Nu_{c,m}$  sont plus élevés à contre- qu'à co- courant. Ceci était prévisible au vu de la différence observée dans les puissances thermiques échangées, plus élevées à contre-courant (cf. 4.4.1). Cet écart tend à diminuer pour les faibles débits de caloporteur (fortes valeurs de  $L_c^{*,ht}$ ). Les points s'alignent approximativement selon deux corrélations de la forme  $Nu_{c,m} = A.Re_c^{-b}$ , avec  $b$  de l'ordre de 0,3 (même ordre de grandeur que les corrélations issues des valeurs de la littérature).

Les résultats expérimentaux se situent en dessous des valeurs prédites par les corrélations expérimentales (de l'ordre de 40% d'écart), ce qui indique l'existence d'une résistance thermique côté eau.

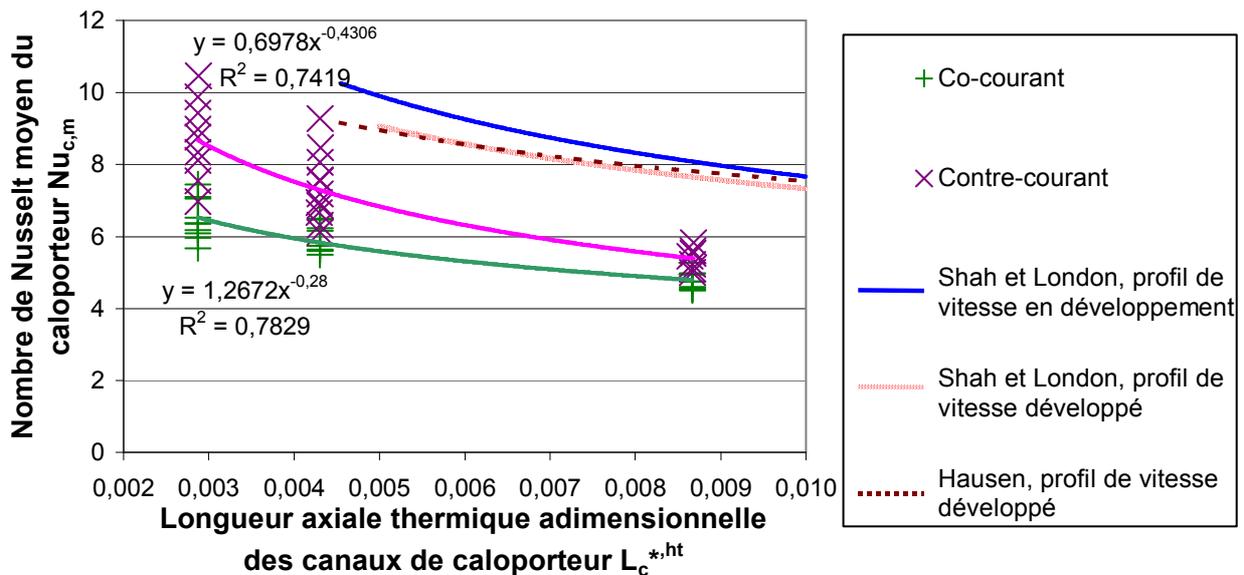


Figure 4.4-1 Comparaison des nombres de Nusselt moyens expérimentaux obtenus avec le modèle simple et des nombres de Nusselt moyens théoriques

L'influence présumée de la résistance thermique côté eau est illustrée dans la Figure 4.4-2. Cette figure présente les valeurs moyennes du nombre de Nusselt moyen du caloporteur obtenus pour chaque configuration d'écoulement et pour chaque débit de liquide. Pour chaque valeur de la coordonnée adimensionnelle et pour chaque écoulement, les valeurs de  $Nu_{c,m}$  augmentent avec le débit d'eau, notamment pour les forts débits de caloporteur (faibles valeurs de  $L_c^{*,ht}$ ). Ceci montre clairement que la résistance thermique côté eau, bien qu'inférieure à la résistance thermique côté caloporteur, ne peut être négligée. Cette influence est plus importante à débit élevé de caloporteur car, dans ce cas, la résistance thermique côté caloporteur est plus faible et la résistance thermique côté eau devient relativement plus importante. Il est donc nécessaire d'interpréter les résultats en tenant compte de la résistance thermique côté eau, ce qui revient à infirmer l'hypothèse H6.a.

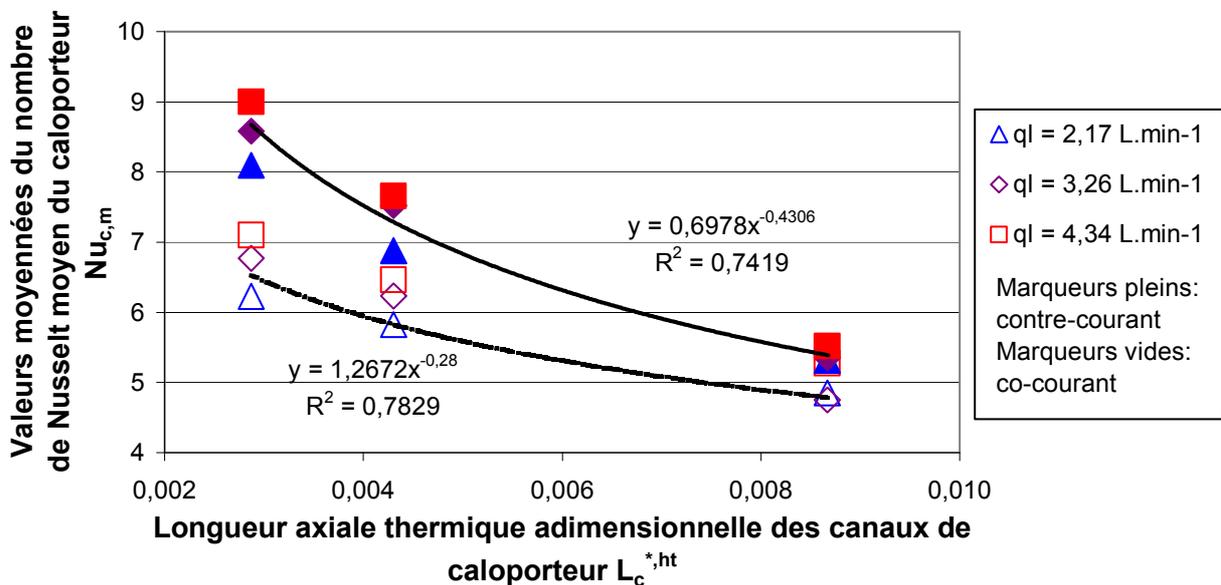


Figure 4.4-2 Comparaison des valeurs moyennes des nombres de Nusselt moyens expérimentaux obtenus avec le modèle simple aux différents débits d'eau

#### 4.4.2.3 Modèle détaillé

##### 4.4.2.3.1 Etablissement du modèle

L'objectif de ce modèle sera d'étudier l'influence de la résistance thermique de l'eau sur le transfert de chaleur. Dans ce modèle, la résistance thermique du caloporteur sera supposée égale à celle déduite des valeurs théoriques du nombre de Nusselt. La résistance thermique côté eau sera alors déterminée en comparant les valeurs des nombres de Nusselt obtenues expérimentalement et les valeurs issues de la littérature. Les hypothèses H1 à H5 et H6.b sont appliquées. Les valeurs théoriques du Nusselt local employées sont tirées de l'ouvrage de Shah et London [14], pour un écoulement non développé hydrodynamiquement (4.2.2.3.3).

Le modèle détaillé est basé sur le bilan enthalpique du caloporteur, donné dans l'équation (4.25) :

$$\ln \frac{T_{c,e} - T_{w,m}}{T_{c,s} - T_{w,m}} = \frac{1}{\rho_c \cdot Cp_c \cdot q_c} \cdot \int_0^S h_{gl,x} \cdot dS_{gl}$$

La résistance globale au transfert de chaleur est la somme des résistances au transfert de chaleur côté caloporteur et côté eau (Hypothèse H6.b) :

$$\frac{1}{h_{gl,x} \cdot dS_{gl}} = \frac{1}{h_{c,x} \cdot dS_c} + \frac{1}{h_w \cdot dS_w} \quad (4.28)$$

avec  $dS_c = P_c \cdot dx$  et  $dS_w = L_w \cdot dx$ .

En exprimant le coefficient de transfert de chaleur par le nombre de Nusselt du caloporteur, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{1}{h_{gl,x} \cdot dS_{gl}} = \frac{1}{\frac{\lambda_c \cdot Nu_{c,x}}{d_{h,c}} \cdot \mathcal{P}_c \cdot dx} + \frac{1}{h_w \cdot L_w \cdot dx}$$

$$\frac{\lambda_c}{d_{h,c}} \cdot \mathcal{P}_c \cdot \frac{1}{h_{gl,x} \cdot dS_{gl}} = \frac{1}{Nu_{c,x} \cdot dx} + \underbrace{\frac{\lambda_c \cdot \mathcal{P}_c}{L_w \cdot d_{h,c} \cdot h_w}}_A \cdot \frac{1}{dx}$$

où  $A$  désigne un coefficient à déterminer par régression des points expérimentaux. Le coefficient de transfert de chaleur côté eau est supposé constant dans le microréacteur (Hypothèse H6.b). Cependant, la valeur réelle de ce coefficient peut dépendre de la coordonnée axiale  $x$ , mais l'écoulement d'un fluide dans le ciel gazeux du microréacteur est très complexe en raison des recirculations et de l'effet de jet déjà observés en régime laminaire (cf. Chapitre 2) ; l'écoulement de l'eau sera d'autant plus complexe que le régime d'écoulement est ici transitoire à turbulent. Il est donc difficile de modéliser l'éventuelle évolution du coefficient de transfert de chaleur de l'eau le long du microréacteur.

Le terme à intégrer a donc pour expression :

$$h_{gl,x} \cdot dS = \frac{\mathcal{P}_c \cdot \lambda_c}{d_{h,c}} \cdot \frac{Nu_{c,x} \cdot dx}{A \cdot Nu_{c,x} + 1} \quad (4.29)$$

En introduisant l'expression du terme à intégrer (Equation (4.29)) dans la relation (4.25)), et en regroupant tous les termes de l'équation sous forme de nombres adimensionnels (cf. 4.4.2.2.1), le bilan enthalpique du caloporteur devient :

$$\ln \frac{T_{c,e} - T_{w,m}}{T_{c,s} - T_{w,m}} = 4 \cdot \int_0^{L_c^{*,ht}} \frac{Nu_{c,x}}{A \cdot Nu_{c,x} + 1} \cdot dx_c^{*,ht} \quad (4.30)$$

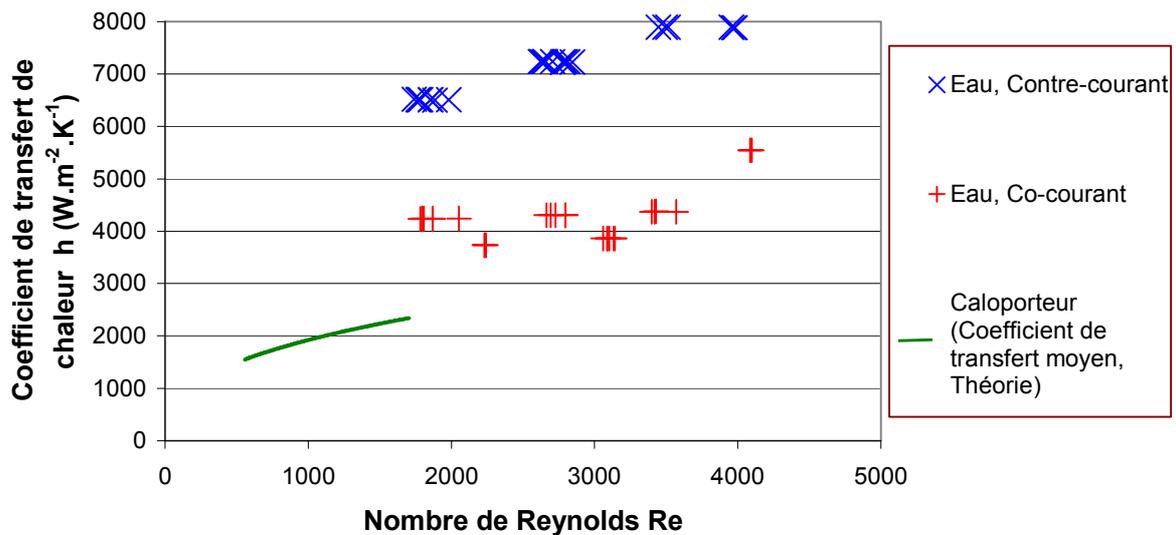
$$A = \frac{\lambda_c \cdot \mathcal{P}_c}{L_w \cdot d_{h,c} \cdot h_w} \quad \text{avec} \quad \text{et} \quad Nu_{c,x} = 0,881 \cdot (x_c^{*,ht})^{-0.370}.$$

Il est donc possible d'obtenir la valeur du coefficient de transfert de chaleur côté eau  $h_w$  en optimisant le paramètre  $A$  avec les résultats expérimentaux pour chaque configuration d'écoulement et pour chaque débit d'eau.

#### 4.4.2.3.2 Traitement des résultats

Les résultats expérimentaux ont été traités par le modèle détaillé au moyen du logiciel Scilab [59]. Les résultats obtenus sont résumés en annexe D.5 et illustrés dans la Figure 4.4-3.

La Figure 4.4-3 montre l'évolution, en fonction du nombre de Reynolds, du coefficient de transfert de chaleur de l'eau  $h_w$  obtenu par optimisation des points expérimentaux avec le modèle détaillé et le coefficient de transfert de chaleur moyen du caloporteur  $h_{c,m}$  issu des valeurs théoriques du nombre de Nusselt. Il en ressort que les valeurs expérimentales de  $h_w$  sont plus élevées à contre-courant qu'à co-courant, ce qui est la conséquence des valeurs plus élevées des différences de température du caloporteur obtenues à contre-courant. Ces valeurs augmentent avec le nombre de Reynolds de l'eau, ce qui est conforme à la théorie.



**Figure 4.4-3** Comparaison des valeurs expérimentales des coefficients de transfert de chaleur  $h_{w,\infty}$  de l'eau à co- et contre-courant et du coefficient de transfert de chaleur moyen  $h_{c,m}$  issus des valeurs théoriques du Nusselt moyen caloporteur

Le coefficient de transfert de chaleur de l'eau, variant entre 3700 et 7900  $W.m^{-2}.K^{-1}$ , est d'une fois et demi à cinq fois plus élevé que le coefficient de transfert de chaleur moyen du caloporteur (compris entre 1550 et 2340  $W.m^{-2}.K^{-1}$ ). Par ailleurs, l'aire interfaciale associée au transfert de chaleur côté eau  $S_w$  est inférieure à celle associée au transfert côté caloporteur  $S_c$ . La résistance thermique côté eau est donc inférieure à celle côté caloporteur mais influe sur la résistance thermique globale. Ceci peut expliquer la différence entre les valeurs expérimentales du nombre de Nusselt moyen du caloporteur obtenues par le modèle simple et les valeurs issues de la théorie. Les valeurs du nombre de Nusselt issues de la littérature peuvent donc être considérées comme valides pour le transfert de chaleur côté caloporteur dans le microréacteur.

## 4.5 CONCLUSIONS

Une étude théorique du transfert de chaleur dans les canaux de la plaque de refroidissement a été présentée dans cette partie, complétée par une étude expérimentale du transfert de chaleur dans le microréacteur à film tombant.

L'étude théorique du transfert de chaleur côté caloporteur a montré que la surface mise en jeu dans le transfert de chaleur côté caloporteur est la surface complète des canaux de caloporteur, formés par les trois parois des canaux de la plaque de refroidissement et la face non microstructurée de la plaque réactionnelle. Les parois latérales et inférieures des canaux de caloporteur sont en effet en cuivre, matériau de forte conductivité thermique. Cette étude a aussi permis d'établir que les profils de vitesse et de température du caloporteur ne sont pas établis dans les canaux de

caloporteur. Le coefficient de transfert de chaleur côté caloporteur varie donc le long de la coordonnée axiale  $x$ , contrairement aux échangeurs de chaleur classiques.

L'étude expérimentale a montré que l'augmentation du débit de caloporteur à débit d'eau constant augmente la dispersion des valeurs expérimentales du coefficient global de transfert de chaleur, car il entraîne une diminution de la différence de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur (cf. 4.4.1) et donc une augmentation de l'incertitude relative sur la température. L'influence de la résistance côté caloporteur sur la résistance totale est bien plus importante que celle côté eau. Cependant celle-ci influe sur les résultats expérimentaux ; un modèle détaillé prenant en compte la résistance thermique de l'eau a montré que la résistance thermique côté eau est plus faible que celle côté caloporteur mais qu'elle pourrait expliquer la différence entre résultats expérimentaux et théoriques. L'étude expérimentale permet donc uniquement de conclure que les résultats expérimentaux, une fois la résistance thermique côté eau considérée, ne sont pas en désaccord avec les résultats théoriques qui peuvent donc être appliqués à l'échange de chaleur côté caloporteur dans le microréacteur.

Une corrélation entre nombre de Nusselt moyen et nombre de Reynolds du caloporteur est finalement retenue.

$$Nu_{c,m} = 0,779 \cdot Re_c^{0,370} \quad (4.31).$$

Cette corrélation est obtenue à partir des valeurs tabulées du Nusselt moyen  $Nu_m$  en fonction de la coordonnée axiale adimensionnelle  $x^{*ht}$  pour un canal rectangulaire de rapport largeur sur longueur de 1/3, pour un écoulement en développement simultané et pour un nombre de Prandtl de 0,72 [14]. Elle sera utilisable lors de l'interprétation des expériences de fluoration.

Les valeurs du produit du coefficient de transfert de chaleur moyen et de la surface d'échange du caloporteur  $h_{c,m} \cdot S_c$  sont comprises entre 2,29 et 8,48  $W \cdot K^{-1}$ , tandis que la valeur obtenue pour un film tombant d'anisole/acétonitrile à 10% massique à un débit de 0,2  $mL \cdot min^{-1}$  est de  $h_l \cdot S_l = 17,3 W \cdot K^{-1}$  (cf. Chapitre 1). Le transfert de chaleur dans le microréacteur est donc principalement limité par le transfert côté caloporteur mais la résistance thermique du film liquide n'est pas négligeable dans la résistance thermique globale.

# 5 BIBLIOGRAPHIE

## 5.1 INTRODUCTION

Afin de préparer l'étude de la fluoration directe sélective des aromatiques, une recherche bibliographique portant sur les méthodes de fluoration directe des composés organiques a été menée par le service de documentation de Rhodia [60; 61].

Par fluoration directe, sont ici désignées les réactions de substitution d'un atome d'hydrogène d'un composé organique par un atome de fluor et qui font intervenir le composé organique à fluorer et le fluor moléculaire  $F_2$ .

Les références recensées lors de cette recherche portent plus sur la fluoration de certaines classes de composés que sur des procédés de fluoration. La monofluoration de certaines classes de composés a été particulièrement étudiée : monofluoration des aromatiques disubstitués, monofluoration des composés  $\beta$  - dicarbonylés notamment.

Cette recherche est complétée par des articles traitant de la fluoration directe électrophile des aromatiques dans les microréacteurs gaz-liquide.

Enfin, cette étude permet de voir quels sont les méthodes déjà utilisées pour fluorer, selon un mécanisme de substitution électrophile, divers composés organiques, et quels sont les paramètres importants. Elle permettra de cibler les gammes de conditions opératoires qui seront employées dans les expériences de fluoration de l'anisole.

## 5.2 FLUOR MOLECULAIRE

### 5.2.1 Propriétés chimiques de l'élément fluor

Le fluor, de symbole F, a été décrit sous sa forme de fluorite (fluorure de calcium) en 1529 par Georg Pauer dit Georgius Agricola. La fluorite est utilisée pour promouvoir la fusion des métaux et des minéraux. Cette propriété est à l'origine du nom du fluor qui vient du latin *fluere* signifiant « flux » ou « fondant ».

Le fluor est le neuvième élément de la classification périodique de Mendeleïev. Cet halogène est le composé le plus électronégatif (électronégativité de Pauling de 3,98) et le plus réactif de la classification des éléments. Il peut notamment réagir

avec le xénon et le radon, gaz rares normalement inertes chimiquement. Le fluor existe à deux degrés d'oxydation différents : 0 (ex : fluor moléculaire F<sub>2</sub>) et -I (ex : ion fluorure F<sup>-</sup>). C'est un élément monovalent.

Le fluor a plusieurs isotopes. Le plus répandu (presque 100%) est <sup>19</sup>F. Il s'agit d'un isotope stable. <sup>18</sup>F est le second en termes d'abondance. Il est radioactif et intervient dans l'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du fluor.

Les propriétés atomiques de l'élément fluor sont résumées dans le Tableau 5.2-1. Il est à noter que son rayon de covalence est faible, car le fluor est situé en haut à droite du tableau périodique.

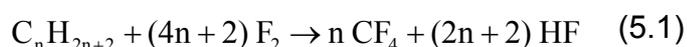
Grandeur	Symbole	Valeur	Unité
Numéro atomique	Z	9	-
Masse atomique	M	18,9984	g.mol <sup>-1</sup>
Électronégativité (Pauling)	χ	3,98	-
Configuration électronique	-	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	-
Degrés d'oxydation	d.o.	0, -I	-
Rayon atomique	R <sub>atom</sub>	50	pm
Rayon de covalence	R <sub>cov</sub>	71	pm
Rayon de van der Waals	R <sub>vdW</sub>	147	pm
1 <sup>er</sup> potentiel d'ionisation	E <sub>i</sub>	1681,0	kJ.mol <sup>-1</sup>

**Tableau 5.2-1 Propriétés atomiques de l'élément fluor**

## 5.2.2 Propriétés du fluor moléculaire

Le fluor moléculaire F<sub>2</sub> est un gaz jaune pâle à température et à pression normale (Température de vaporisation à pression normale de 85,03 K). Son odeur est caractéristique et semblable à celle de l'ozone (seuil olfactif de 0,1 ppm). Sa masse molaire est de 38,00 g.mol<sup>-1</sup>. Il fut découvert en 1886 par Henri Moissan [62] qui le synthétisa par électrolyse à basse température.

Ce dernier fit réagir le fluor moléculaire dès 1891 avec divers composés organiques. La réaction est violente, exothermique et explosive : le composé organique est littéralement brûlé donnant CF<sub>4</sub> et HF [63]. Ces premières observations expliquent pourquoi le difluor a été d'abord écarté comme réactif, y compris pour la fluoration des composés organiques (la réaction est donné pour les alcanes dans l'Equation (5.1)).



Le fluor moléculaire est de manière générale un composé extrêmement réactif et corrosif. Il peut entraîner la combustion d'un grand nombre de matériaux à l'état

divisé (poudres métalliques, liquides en suspension dont l'eau). Ces propriétés entraînent des risques importants lors de la manipulation du fluor (cf. 5.2.3).

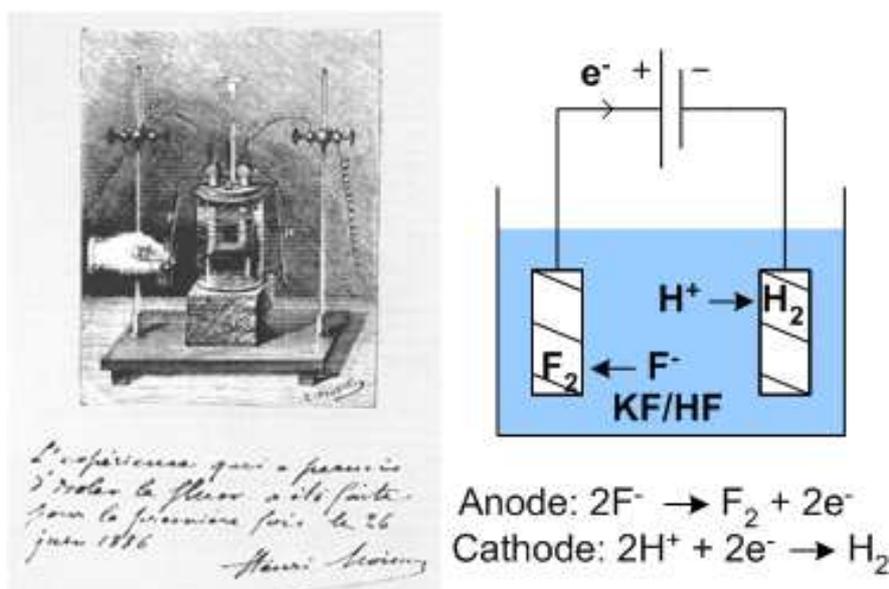


Figure 5.2-1 Illustration (gauche) et schéma de principe (droite) de l'installation de Moissan de synthèse du fluor moléculaire par électrolyse

La principale (et première historiquement) utilisation du fluor gazeux est la synthèse de l'hexafluorure d'uranium, étape précédant la séparation des isotopes de l'uranium par centrifugation.

Des corrélations donnant les propriétés physicochimiques du fluor dans la gamme de température [253 ; 293] K et à pression atmosphérique sont regroupées dans le Tableau 5.2-2. Elles sont obtenues à partir des données du site du NIST [39].

Propriété	Symbole	Unité	Expression
Masse volumique	$\rho_{F_2}$	$kg.m^{-3}$	$\rho_{F_2} = \frac{463}{T}$
Viscosité	$\mu_{F_2}$	Pa.s	$\mu_{F_2}(T) = 2,458.10^{-7}.T^{0,8}$
Conductivité thermique	$\lambda_{F_2}$	$W.K^{-1}.m^{-1}$	$\lambda_{F_2}(T) = 9,37.10^{-5}.T$
Capacité calorifique	$C_{p_{F_2}}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	$C_{p_{F_2}}(T) = 0,0173.T + 262$

Tableau 5.2-2 Propriétés du fluor gazeux en fonction de la température

où  $T$  désigne la température (K).

### 5.2.3 Toxicité du fluor moléculaire

Le fluor moléculaire est un composé extrêmement toxique [64]. Le contact de la peau avec un jet de fluor entraîne des brûlures importantes. A partir d'une

concentration de 25 ppm dans l'air, les yeux sont irrités. L'inhalation de fluor est particulièrement dangereuse : elle entraîne une irritation des poumons (toux) puis l'apparition d'un œdème, éventuellement retardé, du poumon. Le maintien dans une atmosphère contaminée entraîne la mort par anoxie. Les seuils de concentration de fluor moléculaire dans l'atmosphère et leurs effets sur l'homme sont indiqués dans le Tableau 5.2-3. Le fluor moléculaire réagissant avec l'humidité de l'air pour produire du fluorure d'hydrogène HF, la toxicité de ce dernier doit aussi être prise en compte lors de la manipulation du fluor [65].

Concentration de fluor dans l'atmosphère ppm	Effet sur l'homme
> 0,1	Perception olfactive
1	Valeur limite d'exposition (VLE)
10	Tenable si le temps d'exposition est bref
25	Irritation des yeux
100	Irritation importante des yeux et de la peau

**Tableau 5.2-3 Présence de fluor dans l'atmosphère et effets sur l'homme**

L'exposition répétée à de faibles concentrations de fluor moléculaire peut entraîner des troubles respiratoires (dyspnée, bronchopathies), voire des troubles digestifs. Le fluor, une fois absorbé, se fixe sur les os et les dents (fluorose).

Cette toxicité du fluor (et du fluorure d'hydrogène) implique des mesures de sécurité lors de la manipulation du fluor, notamment un confinement de la source de fluor et l'utilisation de protections respiratoires en cas de fuite de fluor (cf. Chapitre 6).

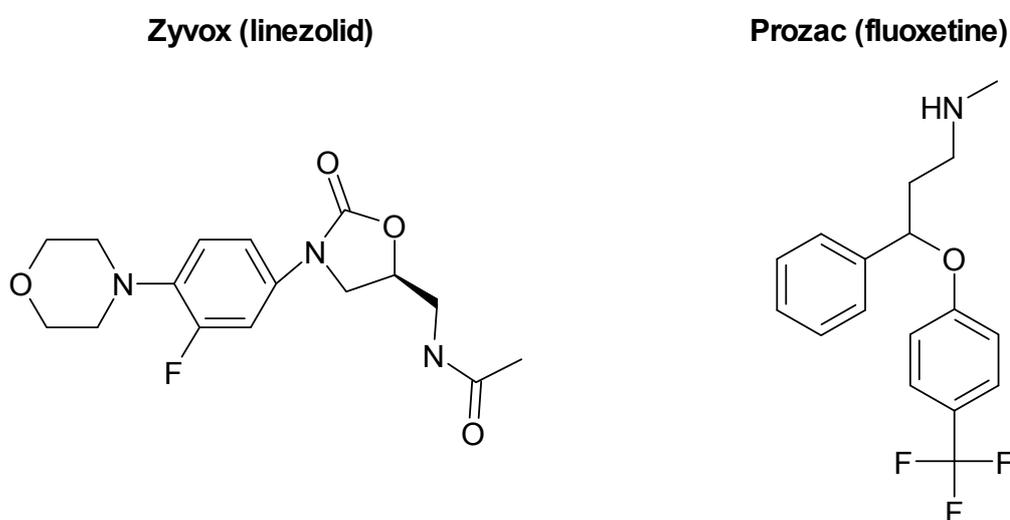
Par ailleurs, l'extrême réactivité du fluor impose aussi des mesures préventives particulières, comme le dégraissage et la passivation des canalisations et appareils dans lesquels le fluor moléculaire s'écoule (cf. Chapitre 6).

#### 5.2.4 Intérêt du fluor en synthèse organique

Le fluor est un élément peu répandu dans les molécules organiques naturelles. Sa présence peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'une molécule. Un des rares composés naturels contenant du fluor, l'acide fluoroacétique,  $\text{CH}_2\text{FCOOH}$ , obtenu par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor dans la molécule d'acide acétique, est présent dans certaines plantes d'Afrique du Sud. L'acide fluoroacétique est un poison puissant, contrairement à l'acide acétique [66].

Le fluor confère des propriétés physico-chimiques intéressantes aux polymères: inertie chimique, stabilité thermique, hydrophobie et faible adhérence. Le polytétrafluoréthylène (PTFE) ou téflon est un exemple de ces polymères.

Dans les secteurs agrochimiques et pharmaceutiques, les produits fluorés sélectivement deviennent de plus en plus courant. Introduire des substituants F et CF<sub>3</sub> dans une molécule active augmente sa lipophilie et ralentit sa métabolisation, ce qui augmente sa durée de vie *in vivo* [66]. Des exemples de molécules actives contenant des groupes F et CF<sub>3</sub> sont donnés dans la Figure 5.2-2 ; parmi elles, la fluoxétine (Prozac, un antidépresseur), l'efavirenz (Sustiva, utilisée contre le virus du SIDA) et le linezolid (Zyvox, antibiotique).



N-[(S)-3-(3-Fluoro-4-morpholin-4-yl-phenyl)-2-oxo-oxazolidin-5-ylmethyl]-acetamide

Methyl-[3-phenyl-3-(4-trifluoromethyl-phenoxy)-propyl]-amine

Figure 5.2-2 Exemples de molécules biologiquement actives contenant du fluor : linezolid (gauche) et fluoxétine (droite)

## 5.3 FLUORATION DES COMPOSES ORGANIQUES

### 5.3.1 Fluoration indirecte

La grande réactivité du fluor, difficile à maîtriser et entraînant souvent la dégradation du substrat organique (cf. 5.2.2), a amené les chimistes à utiliser des réactifs fluorés pour réaliser la fluoration des composés organiques. Il s'agit donc dans ce cas de fluoration indirecte, car le fluor moléculaire n'est pas le réactif.

### 5.3.1.1 Fluoruration indirecte des composés non aromatiques

Plusieurs classes de réactifs ont été développées pour permettre la fluoruration sélective de composés organiques tels que les composés carbonylés. Ces réactifs sont soit des sources de fluor nucléophile, comme les fluorures, soit des sources de fluor électrophile comme les composés de type fluoroxy ou les composés N-fluorés [66]. Des exemples de ces réactifs sont donnés dans la Figure 5.3-1.

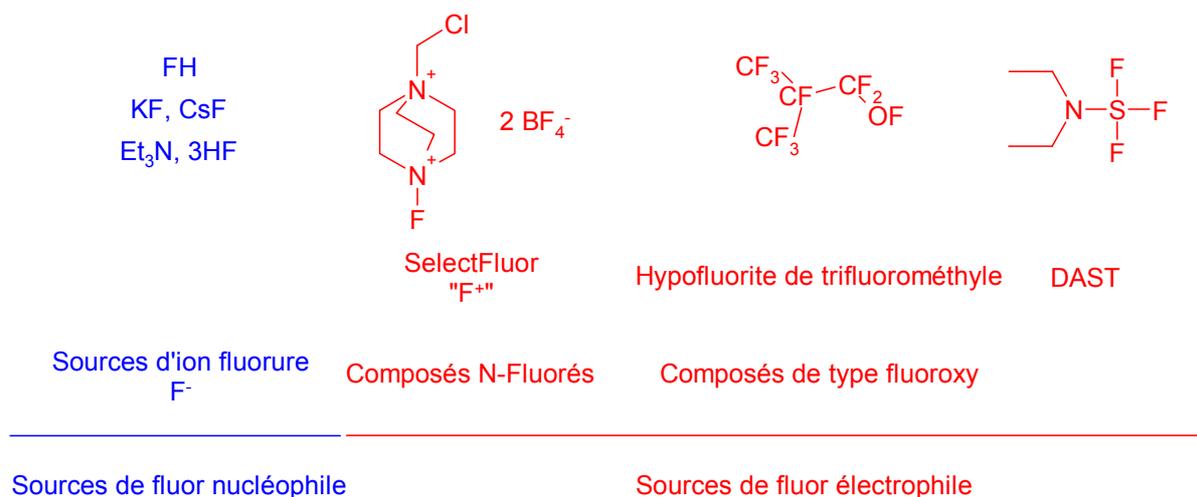


Figure 5.3-1 Représentation de différents réactifs de fluoruration indirecte

Les sources de fluor nucléophile sont notamment employées pour la fluoruration indirecte des aromatiques (cf. 5.3.1.2).

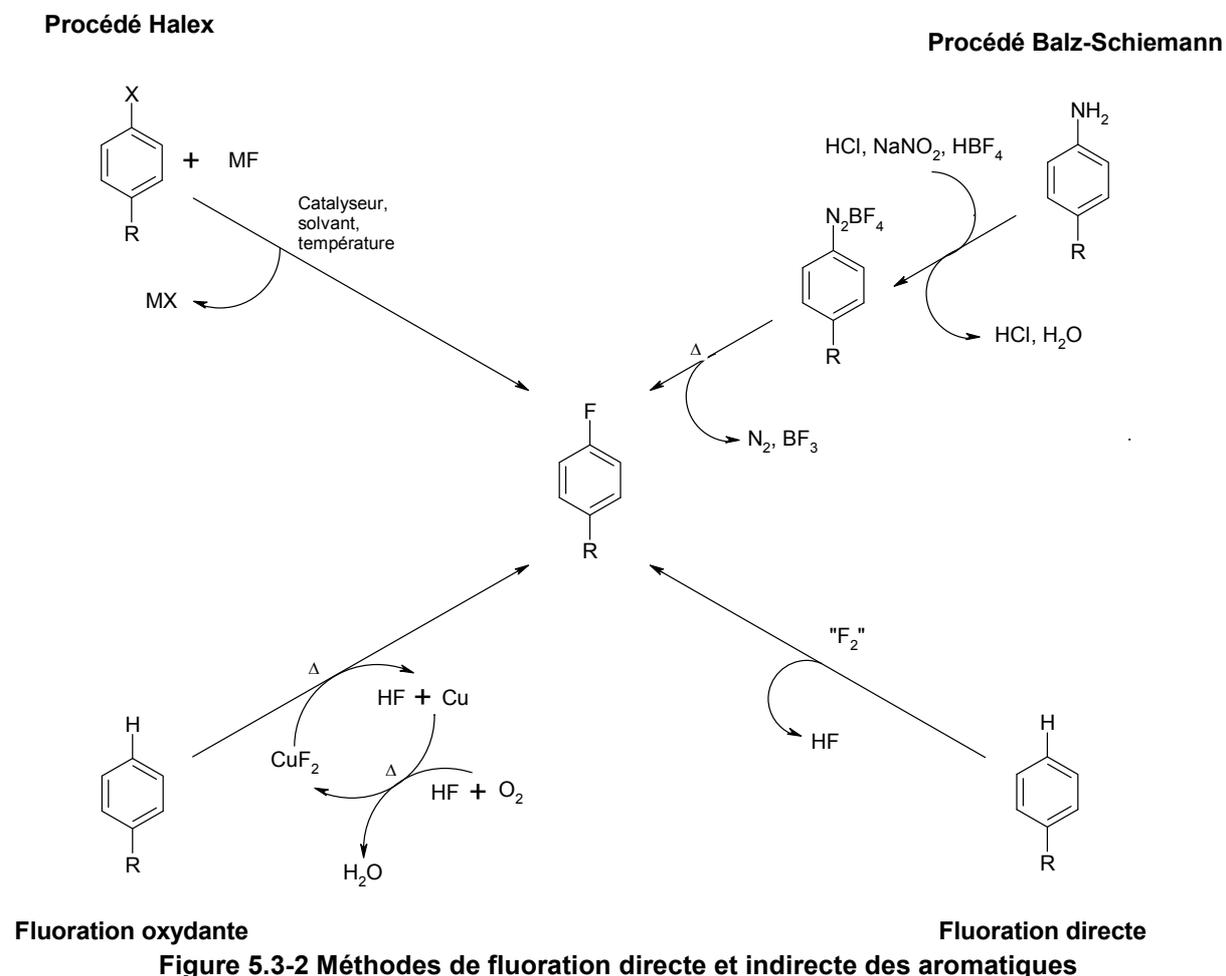
Les composés de type fluoroxy ont été les premières sources de fluor électrophile ou de « fluor positif ». Ces composés sont obtenus par réaction entre un composé carbonylé et le fluor moléculaire, en présence généralement de fluorure de césium CsF. Ces composés sont cependant peu stables, voire explosifs (FCIO<sub>3</sub>) et sont parfois interdits de transport (CF<sub>3</sub>OF). Les composés N-fluorés ont fait l'objet de développements importants car ils sont stables et généralement sous forme solide [67]. Un des composés les plus utilisés de cette famille est le Selectfluor, développé par l'Université de Manchester (UMIST) et fabriqué par Air Products [66]. Il est capable de fluorer les carbones saturés [68].

Le DAST est un réactif capable de transformer les groupes hydroxyles et carbonyles en groupement CF et CF<sub>2</sub> [66].

### 5.3.1.2 Fluoruration indirecte des aromatiques

La fluoruration sélective des composés aromatiques se fait à l'échelle industrielle de manière indirecte. Les deux procédés les plus utilisés sont le procédé Halex (pour *Halogen Exchange*) et le procédé Balz-Schiemann. Ces deux procédés font intervenir une source de fluorure et un aromatique déjà substitué. Dans ces deux

procédés, le substituant initial (halogène pour le procédé Halex,  $\text{NH}_2$  pour le procédé Balz-Schiemman) est remplacé par le fluor. Un troisième procédé de fluoration indirecte existe, faisant intervenir le fluorure de cuivre  $\text{CuF}_2$  comme agent de fluoration [69]. Ces trois méthodes de fluoration indirecte, ainsi que la méthode de fluoration directe, sont illustrées dans la Figure 5.3-2.



Les méthodes de fluoration indirecte permettent de maîtriser la réactivité du fluor, en passant par la création d'un réactif fluoré (composés fluoroxy et N-fluorés) ou en l'utilisant sous la forme d'un fluorure. Ces réactions reviennent à remplacer une fluoration directe, *a priori* difficilement maîtrisable, par une succession de réactions (par exemple, formation d'un composé chloroaromatique puis substitution du chlore par le fluor dans le cas du procédé Halex). Le dégagement de chaleur, important dans le cas d'une fluoration directe, est donc réparti sur plusieurs réactions. Le problème est qu'une succession de réactions amène à de plus bas rendements en fluoroaromatiques (40% pour Balz-Schiemman, par exemple) et nécessite plus de réactifs qu'une réaction unique. Il est donc économiquement intéressant de pouvoir procéder à des fluorations directes.

### 5.3.2 Fluoration directe radicalaire

La réaction de fluoration directe des composés organiques a commencé à être maîtrisée, en utilisant du F<sub>2</sub> dilué dans l'azote et en faisant buller le mélange gazeux dans une solution diluée du composé à fluorer dans un solvant inerte (ex : CCl<sub>4</sub>) et à basse température. Miller et Bigelow ont remarqué que la réaction de fluoration directe a toutes les caractéristiques d'une réaction radicalaire. Le mécanisme de la fluoration directe radicalaire est donné dans la Figure 5.3-3. Ce mécanisme radicalaire s'explique par la faible énergie de dissociation du fluor [62].

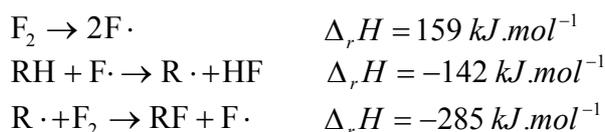


Figure 5.3-3 Mécanisme de la fluoration directe radicalaire

Les perfluoropolyéthers, composés stables chimiquement et thermiquement, substitués aux CFC, peuvent être préparés par une perfluoration des polyéthers, c'est-à-dire une réaction radicalaire contrôlée avec F<sub>2</sub>.

Plusieurs articles [70-73] et brevets [74-77] concernent la perfluoration des polyéthers. Par exemple, le brevet européen de Feher [74], décrit un procédé industriel pour la perfluoration de polyéthers linéaires :

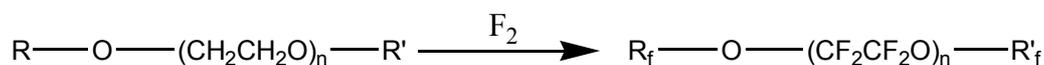


Figure 5.3-4 Perfluoration d'un polyéther linéaire

Cette réaction se fait dans les conditions suivantes :

- réacteur agité ;
- polyéther dissous dans un solvant inerte fluorocarboné (CCl<sub>2</sub>FC-CIF<sub>2</sub>) ;
- fluor dilué dans un gaz inerte tel que N<sub>2</sub>. La concentration de fluor est augmentée avec le temps ;
- présence d'un composé (NaF, KF) qui réagit avec HF et empêche ce dernier de réagir avec les polyéthers.

Le problème de ce type de réactions est la possibilité de fluorations successives non contrôlées et l'absence de régiosélectivité (le radical peut se réarranger) et de stéréosélectivité de la réaction.

Les aromatiques sont eux aussi sujet aux réactions radicalaires. Dans ce cas, le noyau aromatique se comporte comme un cyclohexatriène [63]. Ce comportement, inhabituel pour un composé aromatique, est la conséquence de la très grande

réactivité du fluor. Les produits résultant de la fluoration directe radicalaire des aromatiques sont des hexafluorocyclohexanes, qui peuvent former à leur tour former des oligomères [62; 63]. La fluoration directe radicalaire du 1,2,4-trichlorobenzène est illustrée dans la Figure 5.3-5.

Il semble donc intéressant de pouvoir procéder à des réactions de fluoration directe électrophile qui permettraient d'assurer des fluorations contrôlées (monofluoration, difluorations) et régiosélectives.

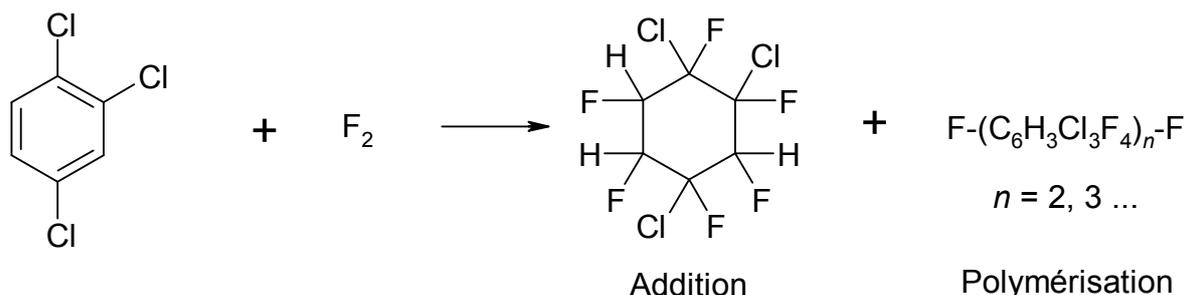


Figure 5.3-5 Fluoration directe radicalaire du 1,2,4-trichlorobenzène

### 5.3.3 Fluoration directe électrophile

Plusieurs équipes sont à l'origine de la plupart des travaux sur la fluoration directe électrophile des composés organiques présentés dans cette partie.

Ces équipes sont celles :

- de Shlomo Rozen [78-81], de l'université de Tel-Aviv, qui a étudié la substitution des atomes d'hydrogène portés par les carbones tertiaires loin de tout groupement fonctionnel.
- de Richard D. Chambers, John Hutchinson, du Département de Chimie de l'Université de Durham, et John S. Moilliet de F2 Chemicals Limited (anciennement BNFL Fluorochemicals, branche de British Nuclear Fuels), qui ont travaillé essentiellement sur la fluoration des composés  $\beta$  – dicarbonylés et des aromatiques disubstitués [67; 75; 81-98] et qui sont à l'origine d'un nombre important de brevets pour le compte de F2 Chemicals Limited [76; 82-91].
- de Suzanne T. Purrington [92-96], du département de chimie de la North Carolina State University de Raleigh.

La plupart des publications (articles et brevets) traitent de la (mono)fluoration des classes suivantes de composés :

- Composés généralement cycliques, comportant des carbones tertiaires loin de tout groupement fonctionnel [68; 78; 80; 81; 83]. Les composés obtenus sont les composés monofluorés correspondants, de même configuration que les composés de départ,
- Composés carbonylés [84-86; 94; 95; 97; 98] et  $\beta$ -dicarbonylés [82; 87; 88; 92; 98-104],
- Aromatiques disubstitués [61; 82; 89-91; 93; 96; 98; 103-113].

### 5.3.3.1 Liaisons C-H inactivées

La substitution des atomes d'hydrogène portés par des carbones tertiaires éloignés de tout groupement fonctionnel a été principalement étudiée par Rozen, et ses résultats ont été rassemblés dans l'article « Activating Unreactive Sites of Organic Molecules Using Elemental Fluorine » [80]. L'intérêt de cette réaction est d'activer des carbones qui sont normalement non réactifs.

La substitution se déroule sur la liaison C-H possédant la plus haute densité électronique et qui est donc la plus enclin à une substitution électrophile. Il s'agit donc des liaisons C-H portées par des carbones tertiaires éloignés de tout groupement fonctionnel susceptible de diminuer la densité électronique de la liaison.

La réaction est régio- et stéréosélective et la configuration est retenue (cf. Figure 5.3-6). Le rendement est de 60%. Un mécanisme réactionnel est proposé dans la Figure 5.3-7.

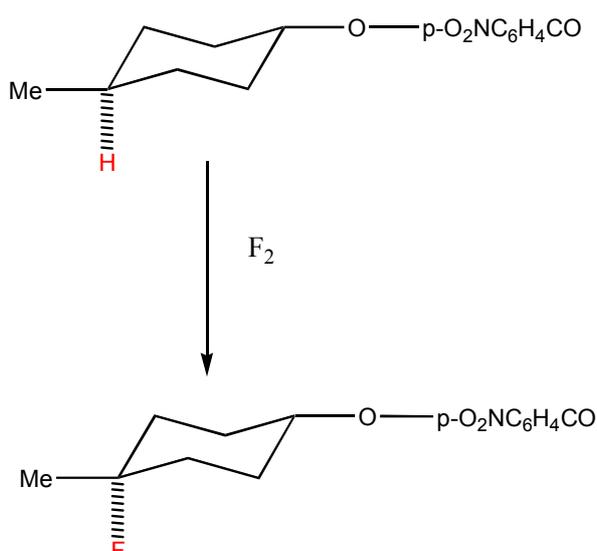
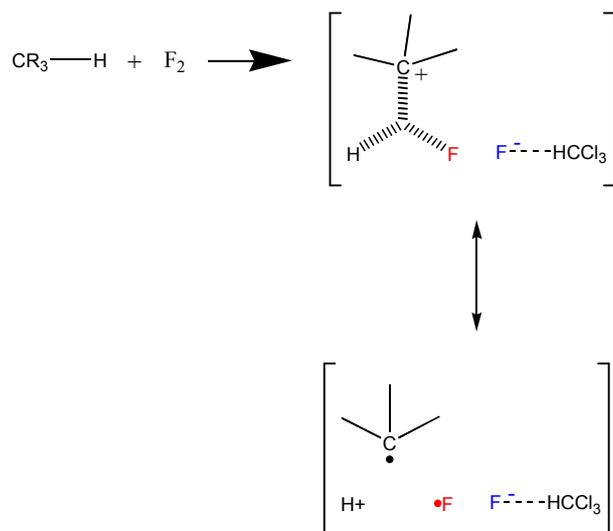


Figure 5.3-6 Exemple de fluoration directe électrophile d'une liaison C-H inactivée



**Figure 5.3-7 Mécanisme de la fluoration directe électrophile d'une liaison C-H inactivée**

Ce mécanisme fait apparaître que le fluor s'additionne de manière électrophile et montre le rôle du solvant (ici le chloroforme). Il est polaire et agit comme un accepteur de l'ion fluorure grâce à la liaison hydrogène, ce qui renforce le caractère électrophile de  $\text{F}_2$ .

La réaction se déroule en faisant buller le fluor dans une solution du substrat à fluorer. Le réacteur utilisé est un réacteur agité en verre. La réaction s'effectue à l'abri de la lumière afin d'éviter toute réaction radicalaire. Les conditions employées sont :

- Des solutions très diluées du substrat ( $2,5 \sim 15 \text{ mmol.L}^{-1}$ ),
- Un solvant organique polaire ( $\text{CFCl}_3/\text{HCCl}_3$  1 :1) qui renforce le caractère électrophile du fluor et inerte vis à vis de  $\text{F}_2$ ,
- Du fluor fortement dilué dans l'azote (1 à 10% volumique),
- Le fluor est en excès par rapport au substrat : ratios molaires de 1:1 à 100:1,
- Une température très basse ( $T = -75^\circ\text{C}$ ).

La conversion de substrat est supérieure à 90% et le rendement est généralement voisin de 60%.

Chambers [68] propose de remplacer le solvant par l'acétonitrile (ACN) ; cela permet de travailler :

- à 0°C et plus,
- avec du F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10%,
- avec un excès de F<sub>2</sub> plus modéré,
- avec une solution plus concentrée en substrat.
- et de fluorer aussi des carbones secondaires.

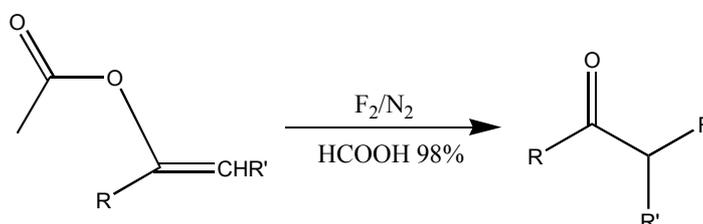
Cette méthode a fait l'objet d'un brevet pour F2 Chemicals Ltd [83].

### 5.3.3.2 Composés carbonylés et β-dicarbonylés

La fluoration des composés carbonylés et β-dicarbonylés a été étudiée par Chambers et Moilliet. Plusieurs articles et brevets sont parus sur la fluoration de ces composés qui, une fois fluorés, sont d'importants intermédiaires pour la synthèse de composés fluorés biologiquement actifs.

#### 5.3.3.2.1 Composés carbonylés

Dans l'article « Elemental fluorine. Part 8. Preparation of α-fluoroketones » [97], Chambers montre qu'il est possible de fluorer efficacement les acétates d'énols. On obtient alors les α-fluorocétones correspondantes (cf. Figure 5.3-8).



**Figure 5.3-8 Exemple de fluoration directe électrophile d'un composé carbonylé**

La réaction se déroule en faisant buller le fluor dans une solution du substrat à fluorer pendant 110 min. Le réacteur utilisé est un réacteur agité en verre. Cette réaction se fait dans les conditions suivantes :

- acétate d'énol dilué dans un solvant : 0,4 mol.L<sup>-1</sup>,
- ce solvant est préférentiellement l'acide formique pur, à défaut l'acétonitrile anhydre,
- la température est maintenue entre 0 et 5°C,
- le fluor est dilué dans l'azote à 10%.

Cette réaction est régiosélective. La conversion est supérieure à 95% et le rendement est de 60%.

Cette méthode est l'objet d'un brevet pour F2 Chemicals Ltd. [86].

#### 5.3.3.2 Composés $\beta$ -dicarbonylés

La monofluoruration de ces composés a fait l'objet de nombreuses publications par R. Chambers et ses collaborateurs [98; 100-104] et a donné lieu à plusieurs brevets pour F2 Chemicals Ltd. [82; 87; 88] et Air Products [99].

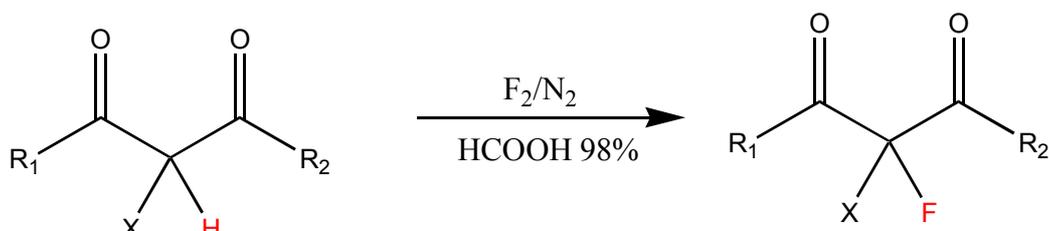


Figure 5.3-9 Exemple de fluoruration directe électrophile d'un composé  $\beta$ -di carbonylé

Ces fluorations sont réalisées dans un réacteur agité fermé. Chambers [98] conseille de travailler dans les conditions suivantes :

- Utilisation d'un solvant polaire et acide, de préférence contenant de l'acide formique,
- Le substrat est dilué dans ce milieu,
- Le fluor est dilué dans l'azote : F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 10%,
- Le ratio molaire F<sub>2</sub> injecté/substrat est compris entre 1,1:1 et 2,5:1,
- La température est maintenue entre 0 et 5°C.

La conversion du substrat est généralement élevée (> 90 %) et le rendement peut atteindre jusqu'à 90 %. La réaction est sélective, et le composé monofluoré est le principal produit de réaction. Le composé difluoré est la principale impureté. Cependant, certains composés, notamment les dialkylmalonates, se montrent plus difficiles à fluorer car ils sont plus difficiles à énoiser. Dans ce cas, des méthodes de fluorations en milieu polaire basique (ACN + NaH) afin de former le carbanion, ou des méthodes catalytiques, utilisant du nitrate de cuivre, ont été proposées [102]. Le cuivre se coordonne aux malonates qui sont alors sous la forme d'énols.

#### 5.3.3.3 Composés aromatiques

La fluoruration des composés aromatiques a fait, à l'instar des composés  $\beta$  – dicarbonylés, l'objet de nombreuses publications, notamment par Moilliet et Chambers [91; 98; 103-107; 111; 112].

La substitution électrophile d'un aromatique par le fluor a été obtenue pour la première fois par Grakauskas, avec l'ortho-dichlorobenzène [63]. Contrairement aux autres composés, celui-ci ne subit pas de réaction d'addition radicalaire du fluor.

Dans un second article [114], Grakauskas étudie la fluoration directe des aromatiques menant à la substitution électrophile. Il procède notamment à la fluoration du benzène, du toluène, du nitrobenzène et du naphthalène. Il travaille à basse température (-10 à -75°C), avec du fluor dilué dans l'azote (12,5 à 17 %), le substrat aromatique dilué dans un solvant (6 % massique) et avec un ratio molaire fluor/substrat de 70%. Il conseille de travailler avec l'acétonitrile, un solvant polaire relativement inerte vis-à-vis du fluor (bien que du fluoroacétonitrile soit formé lors des expériences). Les produits obtenus (fluoroaromatiques) et leurs rendements (prédominance des ortho- et para- fluorotoluènes par rapport au méta-fluorotoluène, par exemple) suggèrent fortement un mécanisme de substitution électrophile.

En effet, les groupements liés au noyau aromatique (substituants) influent sur le déroulement des réactions de substitution électrophile d'un aromatique. Les substituants électrodonneurs par effet inductif (alkyles) ou par effet mésomère (alkoxyles, hydroxyles, halogénures) favorisent la substitution en ortho ou para de leur position sur le cycle (substituants dit orthopara-orienteurs). *A contrario*, les substituants électroattracteurs favorisent la substitution en méta. Quand plusieurs substituants sont déjà présents sur le cycle aromatique, soit leurs effets se cumulent, soit leurs effets portent sur des positions différentes sur le cycle aromatique. Dans ce cas, le groupement le plus mésomère donneur impose son orientation à la substitution. Ces règles sont connues sous le nom de règles de Holleman.

Dans un article synthétique [98], Chambers traite de la fluoration directe des aromatiques et propose les 2 mécanismes suivants :

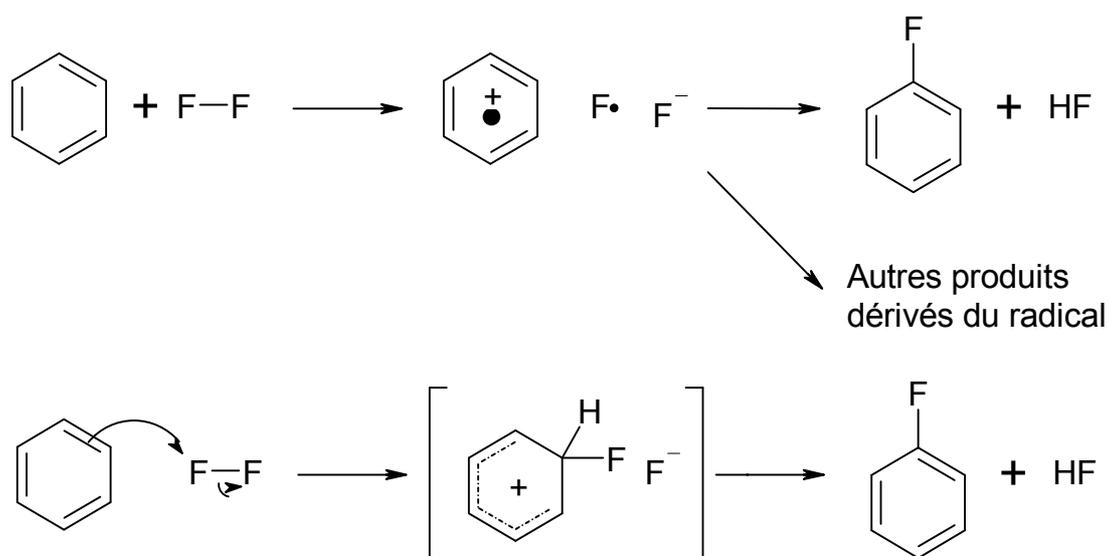


Figure 5.3-10 Mécanismes de la fluoration directe des aromatiques

Le second mécanisme est celui d'une substitution électrophile. Chambers et ses collaborateurs ont cherché quels étaient les facteurs qui encourageaient ce

mécanisme. Chambers cherche quels sont les facteurs facilitant le mécanisme de fluoration électrophile des aromatiques en étudiant l'influence de plusieurs paramètres sur la fluoration de l'acide 4 – fluorobenzoïque en acide 3,4 – difluorobenzoïque [106].

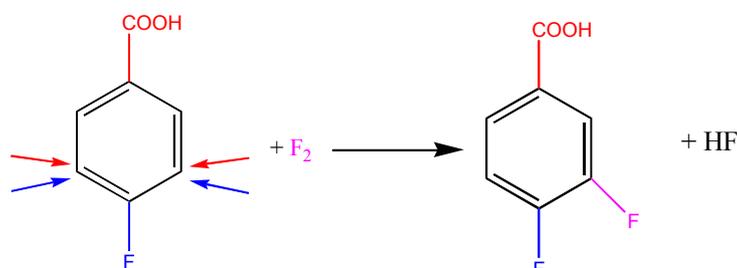


Figure 5.3-11 Exemple de fluoration directe électrophile d'un composé aromatique

La fluoration se fait dans les conditions suivantes :

- Réacteur de type cuve agitée, avec le mélange gazeux qui bulle dans la solution contenant le substrat,
- Le substrat est dilué dans un solvant,
- Le fluor est dilué dans l'azote (10%).

Les paramètres étudiés sont :

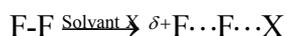
- Le solvant utilisé,
- La permittivité relative et l'acidité du solvant.

Le solvant semble être essentiel pour réaliser la fluoration électrophile avec un bon rendement. Le rendement varie de 0% avec le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane à 84% avec l'acide sulfurique 98%, en passant par 64% avec l'acide formique 98%. Cette étude montre que le solvant doit être non seulement polaire, mais aussi de préférence un acide fort, de forte permittivité relative.

Une étude des fluorations dans des mélanges acide formique-eau montre que l'acidité est un facteur plus important que la permittivité relative du solvant. En effet, l'eau a une permittivité relative plus élevée que l'acide formique, mais son ajout dans le mélange diminue l'acidité du solvant. Dans des mêmes conditions de fluoration, le rendement passe de 90% avec HCOOH 100% à 38% avec HCOOH 40%. Les explications données à ces effets du solvant sont les suivantes :

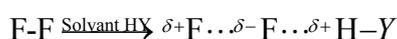
- Un solvant polaire permet de polariser la molécule de fluor, ce qui fait apparaître un atome de fluor appauvri en électron, donc susceptible d'être

électrophile et diminue la possibilité de rupture homolytique du difluor. Il permet aussi de « solvater » le contre ion fluorure formé.



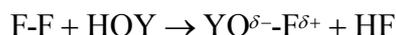
**Figure 5.3-12 Solvatation du fluor moléculaire par un solvant polaire**

- Une forte permittivité permet de faciliter l'apparition d'espèces chargées en diminuant leurs interactions.
- Un caractère acide protique du solvant permet de polariser d'avantage le fluor, par l'interaction (liaison hydrogène) de l'hydrogène acide sur la molécule de fluor :



**Figure 5.3-13 Solvatation du fluor moléculaire par un solvant protique**

Dans le cas des acides sulfurique et formique, la formation d'un hypofluorite n'est pas exclue ; ce composé serait une source de fluor électrophile :

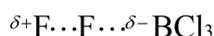


**Figure 5.3-14 Solvatation du fluor moléculaire par un solvant protique oxygéné**

Ce procédé, utilisant un solvant acide protique pour induire la fluoration électrophile a été à la base du brevet « Fluorination Process », [91]. Il permet de travailler à une température d'environ 15°C, avec un ratio F<sub>2</sub>/substrat de 1,2 :1 à 6 :1.

Les brevets déposés sur la fluoration des aromatiques [82; 89-91; 111-113] concernent toujours les aromatiques au moins disubstitués, où les substituants déjà présents ont des effets orienteurs qui se renforcent.

Peu d'articles traitent de la fluoration de composés aromatiques monosubstitués (ce qui est le cas de l'anisole). L'un d'eux, « Lewis Acid Mediated Fluorinations of Aromatic Substrates » [96], traite de la fluoration de plusieurs aromatiques monosubstitués, en présence d'un acide de Lewis AlCl<sub>3</sub> ou BCl<sub>3</sub>, communément utilisé dans la chloration des aromatiques. Les fluorations se font dans des solvants inertes et peu polaires comme CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CCl<sub>4</sub> à -78°C. La plupart des fluorations (ex : PhCl) se font de manière cohérente avec un mécanisme électrophile, ce qui montre que la présence d'un acide de Lewis permet l'obtention de fluor électrophile (Figure 5.3-15). Dans ces cas, les isomères para et ortho peuvent être obtenus. Néanmoins, la fluoration de certains composés dont l'anisole, donne lieu à des mélanges complexes d'isomères.



**Figure 5.3-15 Solvation du fluor moléculaire par un acide de Lewis**

Cacace et Wolf ont étudié la fluoration du benzène et d'aromatiques monosubstitués, dont l'anisole [115; 116]. Les expériences ont été effectuées à très basse température (-78°C), avec des réactifs très dilués (F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0,76 % ; concentrations de substrat comprises entre 0,1 et 0,01 M), conversions de l'ordre de 0,01%. Il en ressort que les produits et les sélectivités obtenues sont cohérentes avec un mécanisme de substitution électrophile (effets d'orientation des substituants conformes aux règles de Holleman).

Par ailleurs, les auteurs ont pu calculer au moyen des conversions obtenues les rapports des vitesses de fluoration des aromatiques substitués et du benzène. Il apparaît que la fluoration de l'anisole est 54 fois plus rapide que celle du benzène, ce qui pourrait expliquer les difficultés de fluoration de l'anisole observée par Purrington [96]. Ainsi, il leur a été possible de vérifier la relation de Hammett pour la fluoration directe des aromatiques. Cette relation (cf. Equation (5.2)) relie linéairement le logarithme du rapport des constantes de vitesse de fluoration des aromatiques substitués et du benzène  $K_{\phi X}/K_{\phi H}$  à des constantes propres aux substituants, notées  $\Sigma$ . Ces constantes caractérisent le caractère électrodonneur inductif du substituant, qui intervient sur la vitesse de la substitution : plus  $\Sigma$  est élevé, plus le substituant est électroattracteur. Le coefficient de proportionnalité, noté  $P^+$ , est une constante caractéristique de la réaction, en particulier du réactif. Dans cette étude, la relation de Hammett est vérifiée : une droite est obtenue et sa pente est négative, ce qui est caractéristique d'une réaction électrophile, ralentie par la présence de groupes électroattracteurs. Le coefficient  $P^+$  vaut -2,45, ce qui est faible en valeur absolue (pour le chlore,  $P^+ = -10,0$  pour des chlorations effectuées à 25°C avec un solvant composé d'eau et d'acide acétique). Ceci signifie que la vitesse de fluoration est relativement peu affectée par la présence de substituants : le fluor est donc très réactif vis-à-vis d'un noyau aromatique.

$$\log \frac{K_{\phi X}}{K_{\phi H}} = P^+ \cdot \Sigma \quad (5.2)$$

## 5.4 FLUORATION

### DIRECTE EN MICROREACTEUR

La fluoration directe électrophile des composés aromatiques est très exothermique ( $\Delta_r H \approx -500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), ce qui pose des problèmes de contrôle de la température. Ce contrôle est primordial afin d'éviter les réactions secondaires indésirables (dégradation du substrat, addition radicalaire, polymérisation) et pour des raisons de sécurité. Par ailleurs, il s'agit d'une réaction polyphasique très rapide. Le réacteur batch est donc peu adapté pour cette réaction. Les microréacteurs sont

donc des appareils avantageux pour mettre en œuvre la fluoration directe [117] : ils sont de petites dimensions (d'où une faible quantité de fluor présente dans le réacteur), permettent d'obtenir un bon contact ou mélange des réactifs (rendements améliorés) et de contrôler efficacement la température (meilleures sélectivités).

Cette partie présente les études de fluoration directe électrophile d'aromatiques réalisées dans des microréacteurs gaz-liquide. Trois articles traitent ce sujet [2; 117; 118] ; le dernier présente la fluoration du toluène effectuée dans le microréacteur à film tombant de l'Institut de Microtechnique de Mayence (IMM).

#### 5.4.1 Fluoration du toluène dans le microréacteur à film tombant

L'objectif de cet article est de comparer les performances des deux microréacteurs de l'IMM à un appareil classique de laboratoire, une colonne à bulle de laboratoire (LBC), pour la réaction de fluoration directe du toluène. Cette comparaison est essentiellement effectuée en termes de rendement.

Les deux microréacteurs gaz-liquide de l'IMM sont le microréacteur à film tombant (FFMR) présenté dans le Chapitre 1 de cette thèse et la microcolonne à bulles (MBC). Ces deux microréacteurs sont représentés dans la Figure 5.4-1.

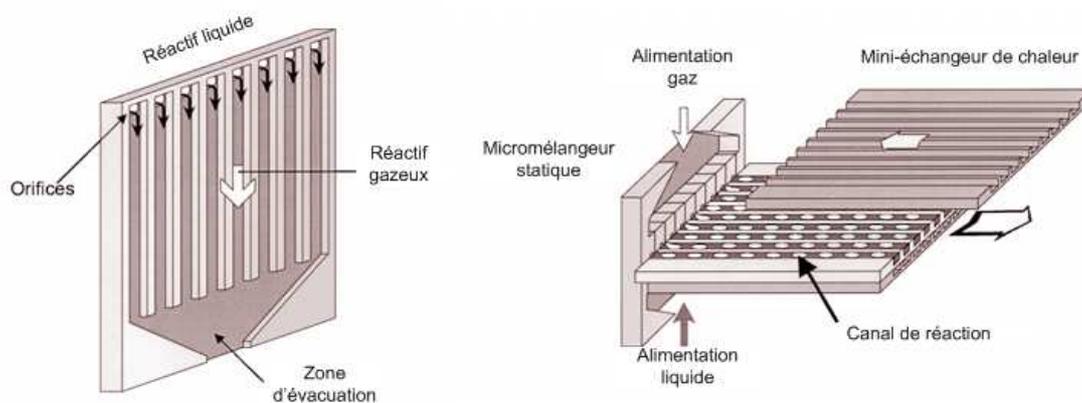


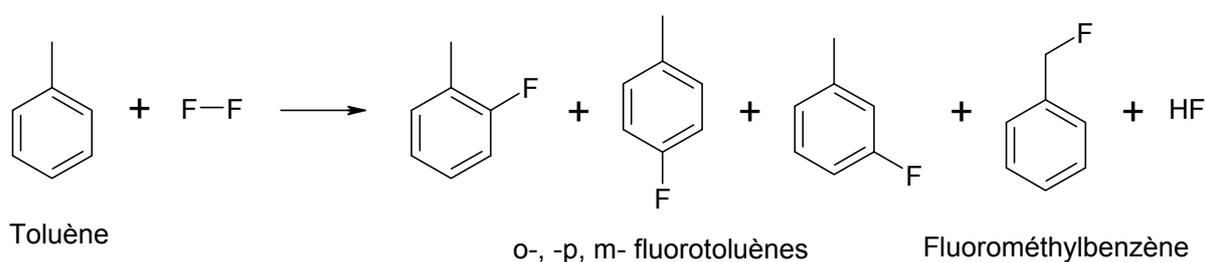
Figure 5.4-1 Schémas des microréacteurs gaz-liquide de l'IMM: FFMR (à gauche) et MBC (à droite)

Dans toutes les expériences, le liquide est alimenté par une pompe HPLC. Les températures sont lues par des thermistances et le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres massiques. Malheureusement, les auteurs ne donnent ni schéma, ni information précise sur leur installation. Les méthodes analytiques utilisées sont les chromatographies en phase gazeuse et en phase liquide (HPLC), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les expériences sont divisées en deux séries, notées A et B. La série d'expériences A a pour but de montrer la faisabilité de la fluoration directe ( $F_2/N_2$

10%) du toluène (1,1 mol toluène / L solvant) et de faire une étude des conditions de réaction sur la production de fluorotoluène. Dans cette série d'expérience, la colonne à bulle de laboratoire (LBC) sert de référence. Dans la série d'expériences B, les fluorations sont effectuées avec de faibles concentrations de réactif sur le FFMR seul.

La fluoration peut s'effectuer selon un mécanisme radicalaire ou électrophile. Il y a quatre produits principaux possibles de réaction : les o-, m-, p- fluorotoluènes et le fluorométhylbenzène. Par ailleurs, des réactions secondaires peuvent amener à la formation de composés di- ou poly- fluorés. La réaction est représentée dans la Figure 5.4-2.



**Figure 5.4-2 Réaction de fluoration du toluène**

Les auteurs comparent d'abord les performances des 3 réacteurs en termes de production de composés monofluorés :

- Le ratio en isomères o-,m-,p- fluorotoluène est de 5:1:3, ce qui est en accord avec un mécanisme de substitution électrophile. En augmentant la concentration en fluor de la phase gazeuse, la formation du composé para est augmentée.
- Les rendements élevés de composés monofluorés montrent la faisabilité de la fluoration directe du toluène dans les microréacteurs. Les rendements pour le FFMR sont compris entre 3 % (dans le méthanol) et 28% (dans l'acétonitrile). Les rendements maximum de monofluorotoluène de 20% (série A) et 28% (série B) obtenus tous les deux avec le FFMR sont le double voire le triple de ceux obtenus avec la colonne à bulles de laboratoire. La microcolonne montre un rendement accru mais l'avantage est plus faible. Ces rendements sont comparables à ceux obtenus avec le procédé de fluoration indirecte Balz-Schiemann, ce qui fait de la fluoration directe en microréacteur un procédé intéressant.
- Les sélectivités en monofluorés sont comprises pour le FFMR entre 9% (réaction dans le méthanol) et 52 % (à -21°C, faible débit de liquide) et sont généralement supérieures à 30%.
- Les conversions sont comprises pour le FFMR entre 12 % (réaction dans le méthanol) et 76 % (dans l'acétonitrile).

Ces résultats peuvent paraître faibles, mais ils sont comparables aux meilleures valeurs reportées dans la littérature concernant la fluoration du toluène.

Les auteurs étudient ensuite l'effet des différents paramètres réactionnels sur les résultats de la fluoration du toluène :

- Température. Plus elle augmente, plus la conversion est grande, conformément à ce qui est attendu. L'augmentation de la température favorisant les réactions radicalaires, la sélectivité devrait baisser avec la température. Cependant, les résultats expérimentaux ne sont pas si clairs. La sélectivité présente en effet un maximum à  $-20^{\circ}\text{C}$  pour le FFMR.
- Solvant. Son choix influence la solubilité du fluor, qui augmente la conversion. L'effet sur la sélectivité est plus difficile à prédire. Les travaux précédents montrent que la polarité du solvant est importante : une polarité élevée augmente le rendement. Ici le méthanol (polaire, protique) est comparé à l'acétonitrile (polaire, aprotique). Les résultats en terme de rendement et de sélectivité avec le méthanol sont moins bons qu'avec l'acétonitrile. L'effet du solvant semble être cependant moins important que le type de réacteur employé.
- Temps de séjour du liquide. Il ne semble pas avoir d'effet sur la conversion.
- Concentration en fluor de la phase gazeuse. Le rendement augmente linéairement avec ce paramètre. Cette augmentation est due à une conversion plus importante du toluène, la sélectivité restant constante.
- Concentration en toluène. Elle n'a pas d'influence sur la sélectivité. Quand du toluène pur est utilisé, seule la conversion est plus faible.

#### 5.4.2 Fluorations directes effectuées dans d'autres microréacteurs

Le premier article [117] présente des fluorations déjà traitées par l'équipe de Chambers [107; 119], mais réalisées ici dans un microréacteur gaz-liquide de leur conception.

Le réacteur utilisé pour les expériences rapportées dans cet article est constitué d'un unique canal de section carrée (0,5 mm de côté) gravé dans une plaque de nickel (cf. Figure 5.4-3). Ce canal agit comme un mélangeur et un réacteur. La plaque de nickel est parcourue par une conduite de caloporteur pour contrôler la température.

Les débits employés sont de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  pour le liquide et  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le gaz. L'écoulement dans le canal est alors annulaire, ce qui signifie que le gaz et le liquide forment des phases continues : le liquide s'écoule sur les parois et le gaz s'écoule au centre du canal. Ce type d'écoulement favorise le contact entre les deux phases,

induisant un meilleur échange thermique et une conversion accrue. La température varie entre 273 et 293 K.

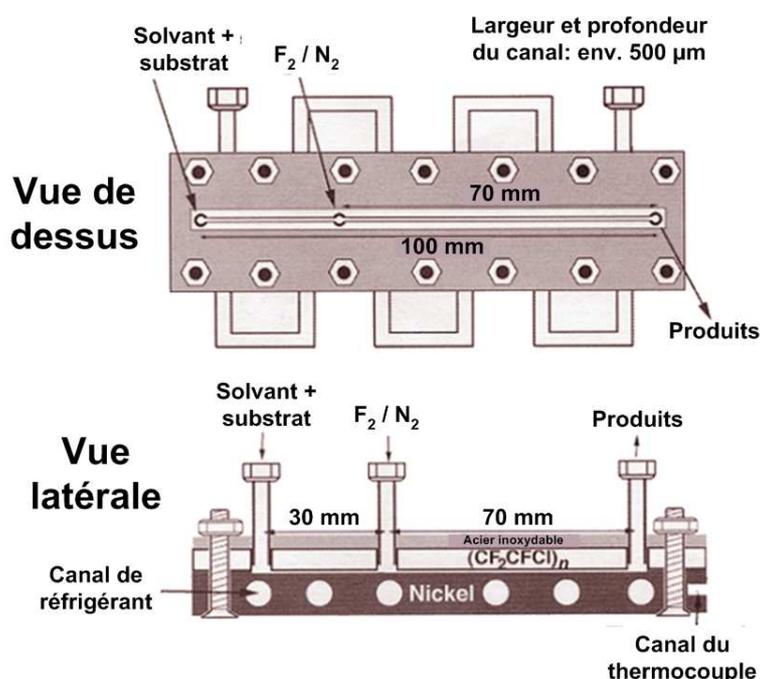
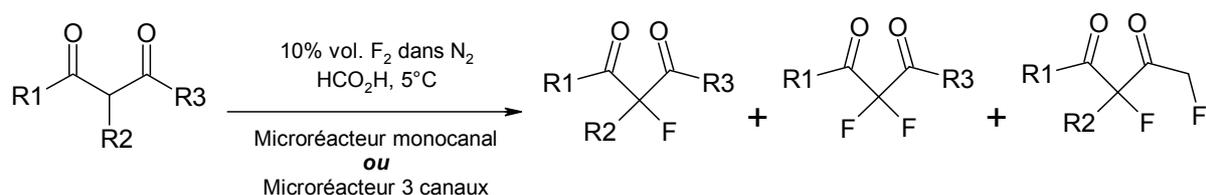


Figure 5.4-3 Réacteur monocanal de Chambers et al.

Les techniques habituelles de purification sont utilisées pour obtenir les produits fluorés purs [119]. Le mélange est alors analysé par chromatographie en phase gaz – spectroscopie de masse (GC-MS) et résonance magnétique nucléaire du fluor 19 (RMN  $^{19}\text{F}$  ; étalon interne : fluorobenzène).

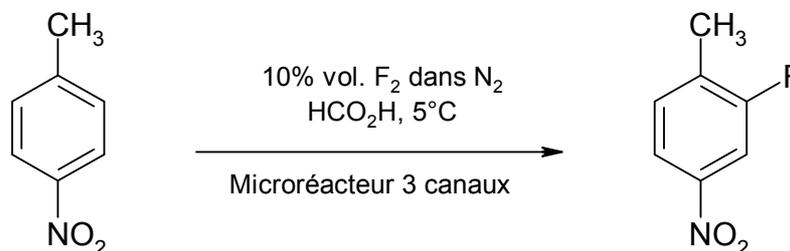
Ce montage a permis la fluoration de divers composés 1,3-dicarbonylés. La réaction est illustrée en Figure 5.4-4. Les conversions obtenues vont de 52 % à 98



%. Les sélectivités sont comprises entre 49 % et 95 %. Les rendements sont compris entre 25 % et 73 %. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par l'auteur dans un montage conventionnel [119]. L'auteur suggère que la surface du bloc en nickel a un effet catalytique sur la fluoration, car il favoriserait l'énolisation préalable à la fluoration [119].

Figure 5.4-4 Réaction de fluoration directe des composés 1,3-dicarbonylés

Le « scale-out » de la fluoration a été réalisé en utilisant un microréacteur à 3 canaux, similaire à celui présenté en Figure 5.4-3. La fluoration du p-nitrotoluène a été effectuée dans ce microréacteur. Le solvant utilisé est un mélange d'acide formique et d'acétonitrile. La réaction est décrite dans la Figure 5.4-5.



**Figure 5.4-5 Fluoration du p-nitrotoluène par Chambers et al.**

Les conversions obtenues vont de 14 % (expérience sans acide formique dans le solvant) à 77 %. Les sélectivités ( « Yield ») sont comprises entre 60 % et 78 %. Les rendements sont compris entre 11 % et 51 %. Dans un réacteur conventionnel [107], la conversion était de 63% et le rendement de 50%. Ce microréacteur permet ainsi d'atteindre des performances analogues à celles obtenues avec le réacteur conventionnel.

Dans le second article [118], la conception, la fabrication et la caractérisation d'un microréacteur pour la fluoration directe du toluène sont décrites. Ce microréacteur est représenté dans la Figure 5.4-6. Il est constitué schématiquement de 2 canaux de réaction avec une section triangulaire (cf. Figure 5.4-7) de 0,435 mm de large, 0,305 mm de profondeur et de 20 mm de long. Le diamètre hydraulique est de 0,224 mm et le volume du réacteur est de 2,7 mm<sup>3</sup>. Les canaux de réaction ont été obtenus par gravure humide anisotrope. Une couche de silice a été obtenue thermiquement et du nickel a été déposé sur les parties gravées pour les protéger de la corrosion. Une plaque de pyrex est ensuite liée à la silice pour fermer les canaux. La silice et le nickel résistent au fluor dilué à 25% dans l'azote ; le Ni résiste aussi au fluorure d'hydrogène anhydre. Le réacteur est conçu pour dissiper la chaleur générée par la réaction dans le montage expérimental par conduction (jusqu'à 0,3 W à température ambiante). Il dispose d'une aire spécifique élevée (18 000 m<sup>-1</sup>), ce qui permet d'améliorer le contact entre les fluides.

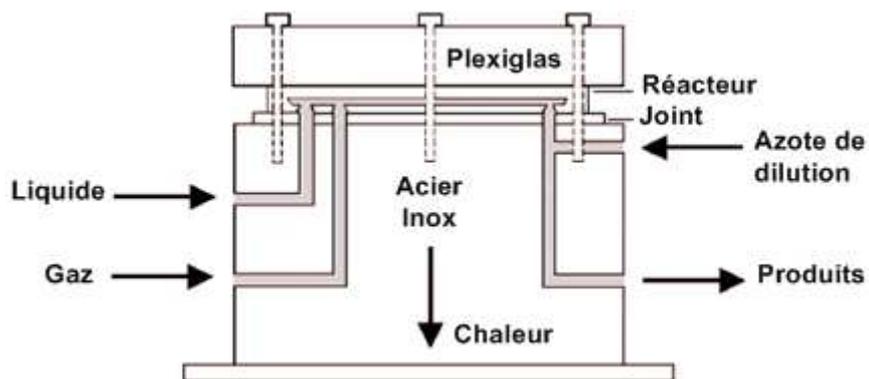


Figure 5.4-6 Montage de fluoration de Jensen et al.

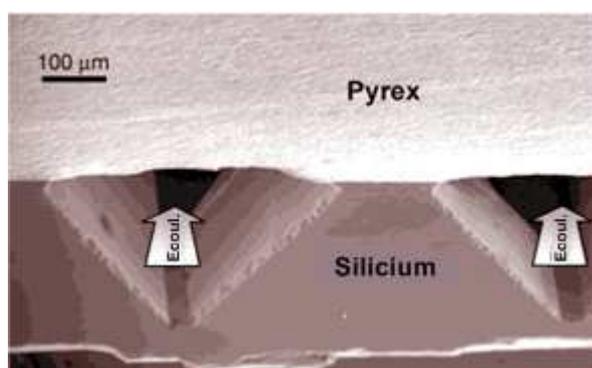


Figure 5.4-7 Section du microréacteur de Jensen et al.

La topologie de l'écoulement gaz-liquide dans le microréacteur est caractérisée par la visualisation de l'écoulement. L'écoulement annulaire est la topologie de l'écoulement qui sera rencontrée le plus souvent, étant donné les débits de gaz et de liquide. Des films liquides fins sont souhaitables pour des raisons de transfert de matière et de chaleur.

La fluoration directe à température ambiante du toluène est la réaction test du microréacteur. Plusieurs solvants modèles sont testés. L'acétonitrile et le méthanol sont polaires, ce qui favorise le mécanisme électrophile. Cependant, ils peuvent également réagir avec le fluor moléculaire. L'octafluorotoluène et le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane constituent une alternative, car ils sont plus inertes chimiquement et dissolvent mieux  $F_2$ . La fluoration a été effectuée pour différentes conditions de solvant, de ratio de débit molaire fluor/toluène. Les débits de gaz et de liquides sont constants afin d'être toujours en écoulement annulaire. Par ailleurs, le difluor est le réactif limitant à cause des réactions secondaires, donc un excès de difluor doit être apporté. Cependant, cet excès peut favoriser les réactions secondaires et diminuer la sélectivité.

Les échantillons sont ensuite dégazés avec du diazote, filtrés et analysés par chromatographie en phase gazeuse et (GC-MS et GC-FID). Les sélectivités varient de 11 à 36%. Les monofluorotoluènes sont les principaux produits identifiés quand le ratio  $F_2$ : toluène est inférieur à 5. Les produits de réaction secondaires sont les

aromatiques alkylfluorés et les di- et tri- fluorotoluènes. Le ratio o :m :p observé est 4 :1 :2, ce qui est cohérent avec un mécanisme de fluoration électrophile. Les sélectivités montrent néanmoins que d'autres voies réactionnelles que la substitution sur un cycle interviennent.

Les conversions sont comprises entre 33 et 96 %. Elles sont liées au type de solvant et au ratio fluor/toluène. Plus celui-ci est élevé, plus la conversion est importante. Toutefois, la sélectivité évolue en sens inverse, de 36 à 11 % (réactions secondaires favorisées). Le rendement reste donc inférieur à 14%.

Le solvant a peu d'influence sur le ratio o:m:p mais les rendements sont plus élevés dans l'acétonitrile ; l'octafluorotoluène semble favoriser les réactions radicalaires (fluoruration du méthyle). Dans le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluorotoluène, une réaction de polymérisation de ce dernier semble se produire.

## **5.5 CONCLUSION**

Le fluor est un élément extrêmement réactif, capable de modifier significativement les propriétés d'une molécule. L'introduction d'un atome de fluor dans une molécule active pharmaceutique ou agrochimique est de plus en plus recherchée.

Cependant, le fluor moléculaire est très toxique, corrosif et sa forte réactivité peut entraîner la dégradation, voire la combustion du substrat à fluorer. Ceci explique que la fluoration est usuellement effectuée de manière indirecte.

Néanmoins, le fluor moléculaire peut être utilisé efficacement comme un réactif électrophile et permettre certaines substitutions difficiles, comme la fluoration des carbones tertiaires inactivés. La fluoration directe de certains composés, tels que les aromatiques disubstitués ou les composés  $\beta$ -dicarbonylés, permet d'obtenir des composés monofluorés précis (régiosélectivité), avec des conversions et des rendements élevés.

Les différents exemples présentés ici, notamment sur la fluoration des aromatiques disubstitués, permettent de donner une idée des conditions de fluoration à utiliser pour la fluoration de l'anisole :

- fluor dilué dans l'azote à 10% volumique,
- dilution de l'anisole dans un solvant,
- solvant polaire, si possible acide protique et de forte permittivité relative (ex HCOOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ; l'acétonitrile est utilisé dans de nombreuses études,
- maintien d'une température basse ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ ),
- travail à l'abri de la lumière,
- ratio F<sub>2</sub>/substrat proche de 1:1 afin d'obtenir une conversion de l'anisole convenable.

Ces conditions ont pour objectifs de limiter la réactivité du fluor (basse température, dilution), d'éviter les réactions radicalaires (obscurité, basse température) et de favoriser le mécanisme électrophile (solvant polaire).

Enfin, cette étude a mis en évidence l'utilisation croissante de microréacteurs, généralement de type microcolonne en écoulement annulaire, pour effectuer les fluorations directes électrophiles. Les microréacteurs permettent d'obtenir de bonnes caractéristiques de transfert de matière et de chaleur, permettant d'éviter la formation de points chauds et donc la réalisation de réactions secondaires indésirables. Par ailleurs, ils sont généralement équipés d'un échangeur de chaleur intégré, ce qui permet de contrôler la température réactionnelle. Dernier avantage, les volumes de réactifs mis en jeu (en particulier de fluor) sont faibles dans de tels réacteurs, ce qui permet d'améliorer la sécurité.



# 6 INSTALLATION DE FLUORATION DE L'ANISOLE

## 6.1 INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter la conception et le fonctionnement de l'installation de fluoration de l'anisole, ainsi que le dispositif de sécurité l'accompagnant. Cette installation est complexe, car elle nécessite de prendre en compte de nombreuses contraintes :

- **Dangerosité des réactifs employés.** Le fluor gazeux, employé comme réactif, et le fluorure d'hydrogène, sont des composés extrêmement toxiques (cf. Chapitre 5). Il est donc indispensable d'assurer une sécurité maximale au niveau de l'installation. Il est aussi indispensable d'automatiser l'installation afin de pouvoir la faire fonctionner à distance.
- **Substances corrosives.** Le fluor est très réactif et corrosif. L'acétonitrile est un solvant capable d'attaquer de nombreux polymères. Ces propriétés entraînent donc un choix limité dans les matériaux employés pour réaliser l'installation.
- **Réaction rapide et exothermique.** Il est nécessaire de contrôler finement les différentes conditions opératoires, notamment la température. Le cas échéant, la réaction ne sera pas maîtrisée, ce qui entraînera pertes de sélectivité et problèmes de sécurité.
- **Microréacteur.** La réaction se déroule dans un microréacteur, c'est-à-dire dans un faible volume réactionnel, en mettant en jeu de faibles débits. L'appareillage employé doit être choisi afin de pouvoir travailler dans ces gammes de faible débit et les temps de séjour dans les différents appareillages doivent rester petits, malgré ces faibles débits.

Ce chapitre présentera donc l'ensemble de l'installation et décrira son fonctionnement. Ensuite, le choix des éléments les plus importants de l'installation sera détaillé. L'automatisation de cette installation sera décrite. Enfin, le dispositif de sécurité, primordial dans cette installation, fera l'objet d'une dernière partie.

## **6.2 MONTAGE EXPERIMENTAL**

L'objectif de cette partie est de décrire l'ensemble du montage expérimental et son automatisation, en faisant abstraction de l'aspect sécurité, primordial dans cette manipulation, qui fera l'objet d'une partie à part entière (cf. 6.3).

### **6.2.1 Présentation générale de l'installation**

Cette première section vise à décrire le fonctionnement de l'installation puis à énumérer tous les équipements ou types d'équipement nécessaires avant de les étudier en détail (cf. 6.2.2). L'ensemble des équipements liés à la sécurité ne sont pas traités ici (exception faite du lit fixe de traitement des effluents gazeux) mais dans la partie 6.3.

Ce montage a pour objectif d'étudier la fluoration directe de l'anisole au moyen du microréacteur à film tombant. Ceci signifie que l'installation doit :

- amener à des débits précis, les réactifs gazeux et liquide dans le microréacteur ;
- résister au fluor moléculaire (corrosif) et aux solvants organiques ;
- permettre la régulation de la température à laquelle s'effectue la réaction,
- permettre de prélever des échantillons de liquide à analyser,
- être équipée de capteurs mesurant les débits et les températures des fluides durant l'expérience.

Etant donné la toxicité du fluor moléculaire et les risques liés à la réaction de fluoration directe (cf. Chapitre 5), les manipulations doivent être réalisées à distance de l'installation. Ceci implique une automatisation de l'installation.

L'installation est représentée dans la Figure 6.2-1 et la Figure 6.2-2. Selon ce schéma, le montage peut être divisé en trois circuits qui se rejoignent puis se séparent au niveau du microréacteur :

1. **Circuit gaz** et installations manipulant le gaz ;
2. **Circuit liquide** et installations manipulant le liquide ;
3. **Circuit de refroidissement.**

Le fonctionnement de l'installation peut être expliqué en décrivant chacun de ces circuits, en y ajoutant le matériel électronique nécessaire à l'automatisation et à l'acquisition des données. L'ensemble de la nomenclature utilisée dans les schémas de l'installation se trouve dans l'Annexe E.1.

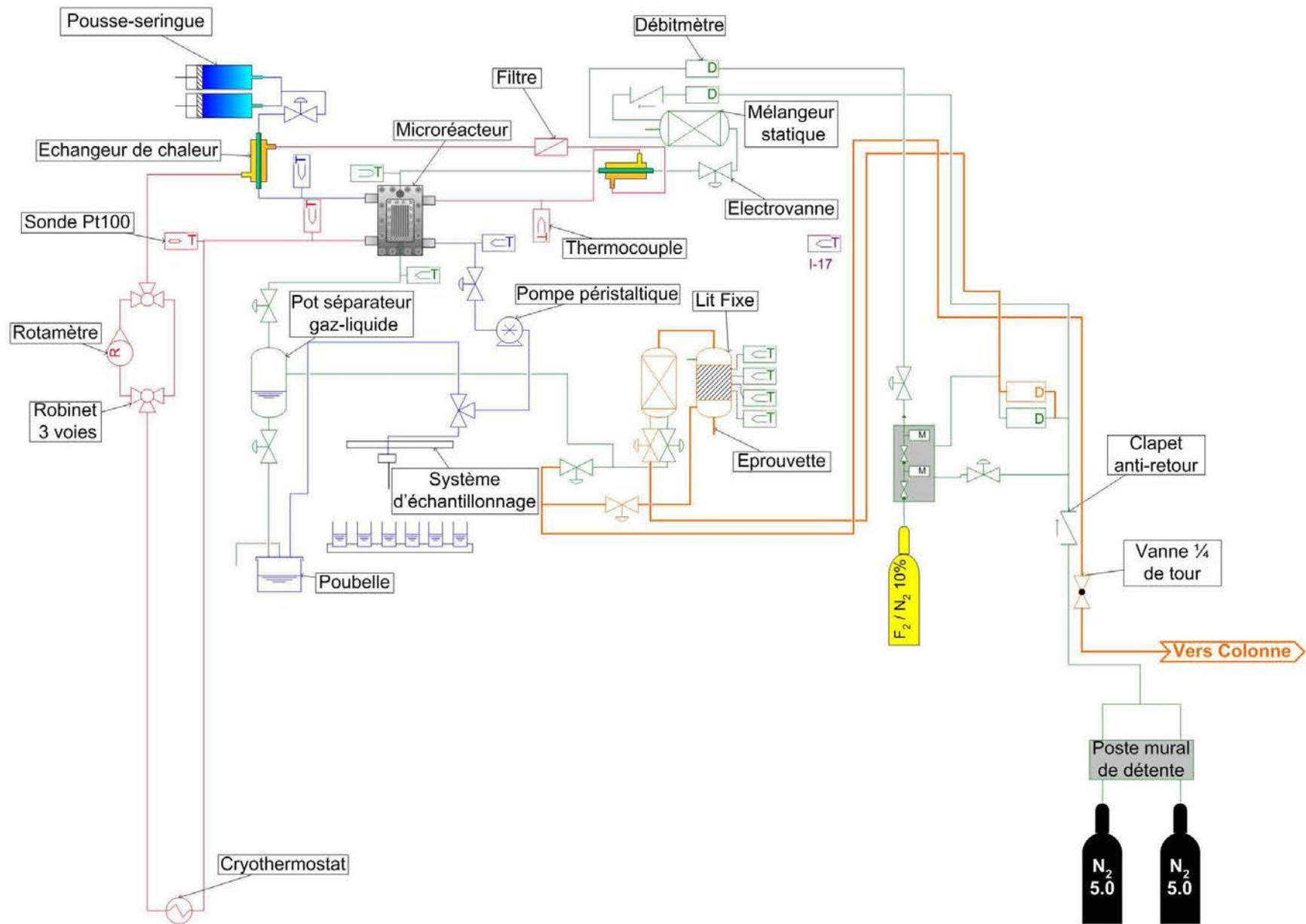


Figure 6.2-1 Schéma de l'installation de fluoration sans le système de sécurité



Figure 6.2-2 Photographie de l'installation de fluoration de l'anisole

#### 6.2.1.1 Circuit gaz

Le circuit gaz, représenté dans la Figure 6.2-3, est le plus complexe de l'installation. Il a trois fonctions :

1. Alimenter le microréacteur en un mélange gazeux réactif, de concentration, débit et température donnés (canalisations représentées en traits fins) ;
2. Diluer les effluents gazeux issus de la réaction avant de les traiter sur un lit fixe (canalisations représentées en traits épais) ;
3. Purger l'ensemble bloc de purge et manodétendeur de la bouteille de fluor.

Par ailleurs, le circuit gaz doit être conçu de manière à pouvoir être isolé de l'extérieur et être purgé aussi souvent que nécessaire. Le circuit gaz est représenté dans la figure ci-dessous.

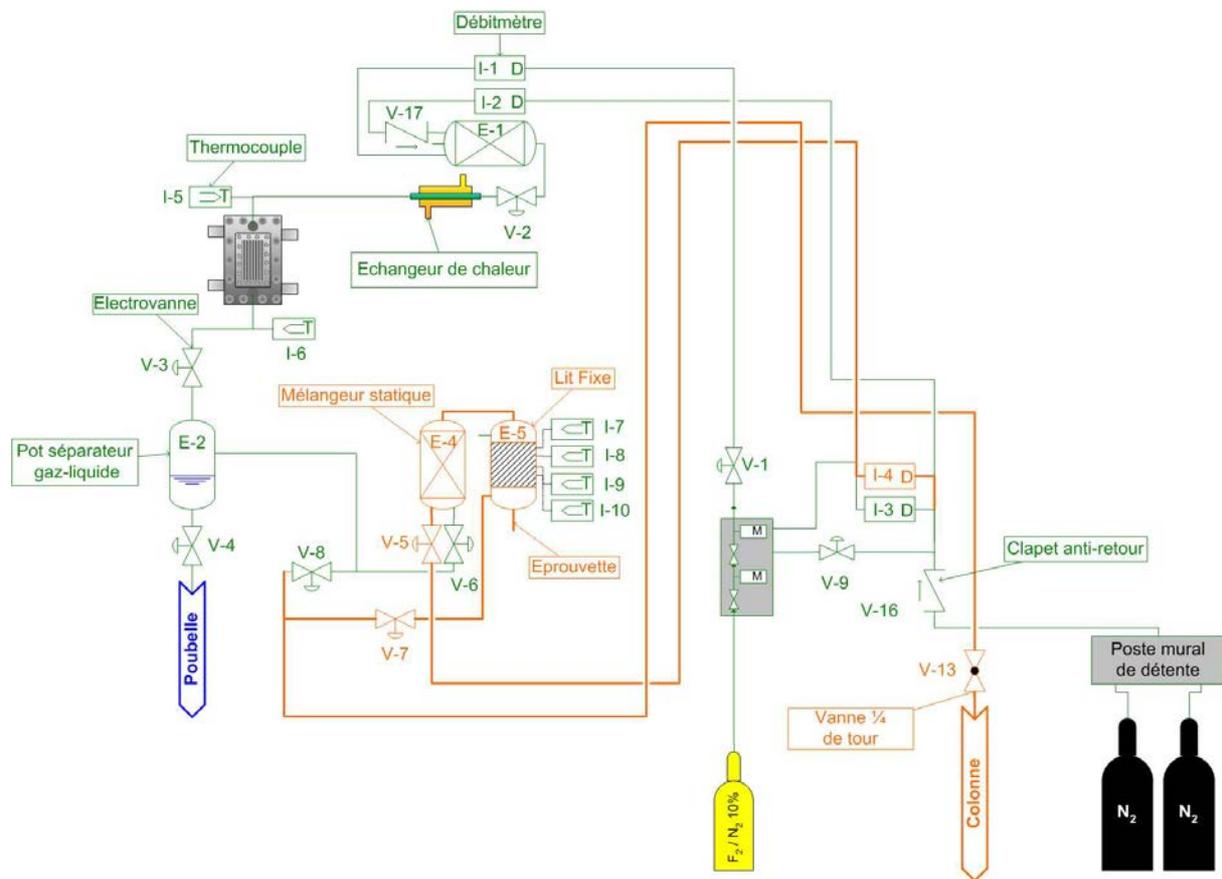


Figure 6.2-3 Schéma du circuit gaz de l'installation

Le gaz est stocké dans trois bouteilles :

- une contient du fluor dilué à 10% dans l'azote ;
- deux autres contiennent de l'azote pur.

La partie du circuit gaz permettant la purge de l'ensemble bloc de purge et manodétendeur commence à partir des deux bouteilles d'azote. Elles sont reliées au bloc de purge via l'électrovanne V-9 (et le clapet anti-retour V-16). L'ensemble bloc de purge et manodétendeur est décrit dans le paragraphe 6.2.2.1.2.

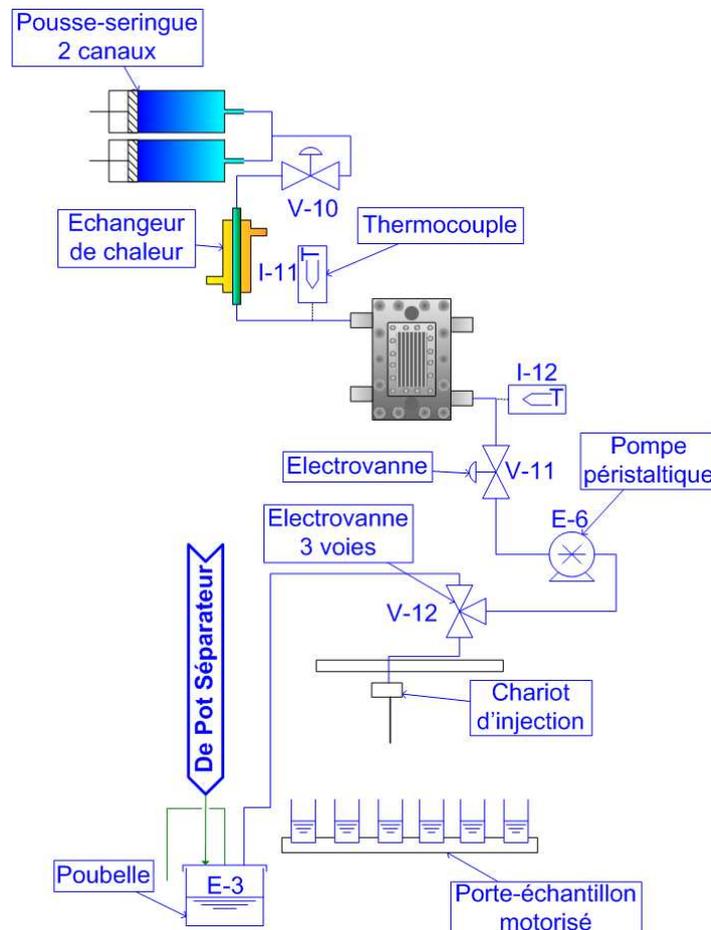
La partie du circuit gaz permettant l'alimentation du microréacteur commence par les trois bouteilles de gaz. La bouteille de fluor est connectée au contrôleur de débit (ou débitmètre) I-1, via une électrovanne (V-1) permettant d'isoler la bouteille de fluor du reste du montage (en cas d'incident). Les bouteilles d'azote sont connectées au débitmètre I-2, via le clapet anti-retour (V-16) empêchant tout retour de gaz (notamment de fluor) vers les bouteilles d'azote. Les canalisations de cette partie de l'installation sont de diamètre interne 4 mm. Les contrôleurs de débits I-1 et I-2 sont

reliés au mélangeur statique E-1. Un clapet anti-retour (V-17) empêche tout retour du mélange gazeux vers le débitmètre I-2. En sortie du mélangeur statique E1, azote et fluor sont donc mélangés. Ce mélange passe à travers l'électrovanne V-2 qui a pour fonction d'isoler le microréacteur de l'amont du circuit gaz. Le gaz est ensuite amené à la température souhaitée en passant dans un échangeur de chaleur. La température du gaz en entrée du microréacteur est alors mesurée par le thermocouple I-5. Le gaz entre dans l'orifice supérieur d'entrée (ou de sortie) du gaz du microréacteur. A l'intérieur de celui-ci, il réagit avec le liquide. Le gaz sort du microréacteur par l'orifice inférieur de sortie du gaz. La température du gaz en sortie du microréacteur est alors mesurée par le thermocouple I-6. Le gaz passe par l'électrovanne V-3 qui permet de fermer la sortie gaz du microréacteur, notamment lors du mouillage de la plaque réactionnelle. Le gaz traverse le pot séparateur gaz-liquide E-2 dont la fonction est de retenir le liquide accidentellement entraîné. Le liquide stagnant dans le pot séparateur peut être évacué vers la poubelle par l'ouverture de l'électrovanne V-4. Le gaz sortant du pot séparateur (effluents gazeux) peut suivre deux voies : soit vers la colonne d'abattage à la potasse (cf. 6.3) via la vanne V-8, soit, ce qui est le fonctionnement normal de l'installation, vers le lit fixe E-5. Dans ce dernier cas, les effluents traversent l'électrovanne V-6 (l'électrovanne V-8 est fermée) et entre dans le mélangeur statique E-4 permettant leur dilution en vue de leur traitement.

La partie du circuit gaz permettant la dilution des effluents gazeux commence à partir des deux bouteilles d'azote. Elles sont reliées à deux contrôleurs de débit I-3 et I-4 fonctionnant dans deux gammes différentes de débits (via le clapet anti-retour V-16). A partir de ce point, les canalisations du circuit gaz sont de diamètre interne 10 mm. L'azote de dilution sortant du débitmètre utilisé (I-3 ou I-4) traverse ensuite l'électrovanne V-5 et entre dans le mélangeur statique E-4, où il se mélange avec les effluents gazeux. Les effluents dilués traversent ensuite le lit fixe E-5, dans lequel le fluor non consommé et le fluorure d'hydrogène produit sont abattus. Les thermocouples I-7 à I-10 permettent de vérifier l'évolution de la température dans le lit fixe (cf. 6.2.2.1.6). Les effluents traités traversent ensuite l'électrovanne V-7 (l'électrovanne V-8 étant fermée), puis la vanne quart de tour V-13 (qui sert à isoler le circuit gaz du milieu extérieur quand l'installation est au repos), pour enfin buller dans la cuve de potasse de la colonne d'abattage (cf. 6.3).

### 6.2.1.2 Circuit liquide

Le circuit liquide de l'installation, plus simple que le circuit gaz, est représenté dans la Figure 6.2-4. Il a pour fonction d'alimenter, à débit constant et sans à-coup, le microréacteur en liquide réactif et de permettre la prise d'échantillons.



**Figure 6.2-4 Schéma du circuit liquide de l'installation**

Le circuit liquide commence par le pousse-seringue. Celui-ci injecte le réactif liquide contenu dans deux seringues dans le circuit liquide. Le liquide circule à travers l'électrovanne V-10 qui permet d'isoler le pousse-seringue du microréacteur. Le liquide est ensuite amené à la température souhaitée en passant dans un échangeur de chaleur. La température d'entrée du liquide est mesurée par le thermocouple I-11. Le liquide entre dans le microréacteur par l'orifice d'entrée du liquide. Il y circule par gravité et réagit avec le gaz. Le liquide sort par l'orifice de sortie du liquide du microréacteur. La température du liquide est alors mesurée par le thermocouple I-12. Le liquide circule à travers l'électrovanne V-11 qui permet d'isoler le système d'échantillonnage du microréacteur. Le liquide est aspiré par la pompe péristaltique E-6, qui permet d'empêcher l'accumulation du liquide dans le microréacteur. L'électrovanne 3 voies V-12 permet de diriger le liquide soit dans la poubelle E-3, soit dans le système d'échantillonnage.

### 6.2.1.3 Circuit de refroidissement

Le circuit de refroidissement est le circuit le plus simple de l'installation. Il constitue aussi le seul circuit fermé. Il a pour fonction de refroidir les réactifs avant leur entrée dans le réacteur, ainsi que d'évacuer la chaleur générée par la réaction grâce à l'échangeur de chaleur intégré du microréacteur. Le circuit de refroidissement est représenté dans la Figure 6.2-5.

Le fluide de refroidissement (caloporteur) est amené à température désirée et pompé par le cryothermostat. Le caloporteur traverse ensuite les vannes trois voies V-14 et V-15 via soit un rotamètre (I-13), soit un bypass (morceau de tube). Le caloporteur traverse les deux échangeurs de chaleur où il refroidit le liquide et le gaz. Le caloporteur passe alors dans un filtre, permettant d'éviter l'encrassement de la plaque de refroidissement du microréacteur. La température d'entrée du caloporteur est mesurée par le thermocouple I-14. Le caloporteur entre dans le microréacteur par l'entrée supérieure de caloporteur. Il s'écoule alors à co-courant des réactifs et refroidit le microréacteur. Le caloporteur sort du microréacteur. La température de sortie du caloporteur est mesurée par le thermocouple I-15 et la sonde Pt100 I-16. Le caloporteur retourne finalement dans le cryothermostat.

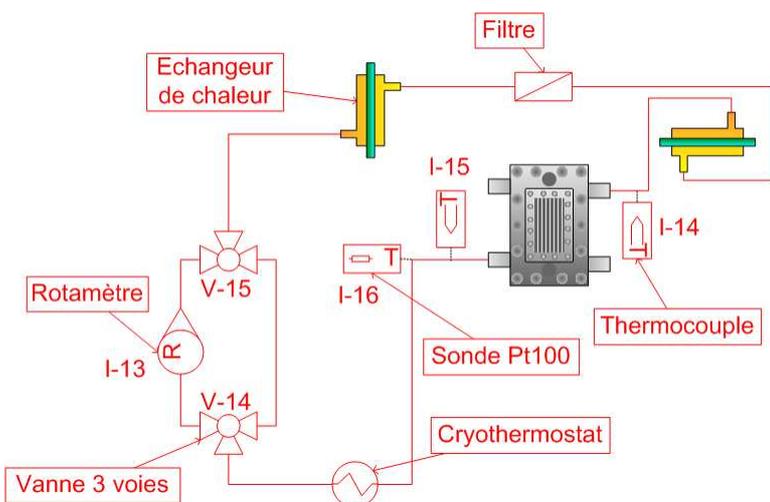


Figure 6.2-5 Schéma du circuit de refroidissement de l'installation

### 6.2.2 Description détaillée des différents circuits

Dans cette partie, les éléments importants de l'installation sont décrits plus en détails. L'ensemble des éléments de l'installation ayant été achetés sont énumérés et décrits (références, fournisseur) en Annexe E.2.

Il est important de signaler que les matériaux employés dans ces éléments ont été un critère important de choix ou de conception. Il faut que les éléments exposés directement au gaz ou au liquide soient capables de résister au fluor et à l'acétonitrile. Les aciers 316L et 316Ti, le cuivre, le viton, et le téflon (PTFE) sont

ainsi les matériaux les plus présents dans cette installation. Les éléments qui ne sont pas en contact direct avec les réactifs ont aussi une résistance modérée vis à vis du fluor et de l'acétonitrile (PVC, PP, PMMA, aluminium etc.).

#### 6.2.2.1 Circuit gaz

##### 6.2.2.1.1 Bouteilles

Trois bouteilles de gaz sont présentes dans l'installation : deux bouteilles de capacité 180 L de diazote de qualité 5.0 (pur à 99,999%) et une bouteille B10L (environ 5 kg de gaz) de F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10%. La pureté de l'azote est importante, car toute trace d'humidité ou d'hydrocarbures réagirait avec le fluor. Les bouteilles de N<sub>2</sub> sont standard et disponibles dans le laboratoire. La bouteille de fluor 10% est achetée juste avant de démarrer l'installation pour des raisons de sécurité et de durée de vie de la bouteille (un an). Le fournisseur est Messer.

##### 6.2.2.1.2 Ensemble bloc de purge et manodétendeur

Le fluor étant un gaz très corrosif, il est nécessaire d'utiliser un manodétendeur résistant à la corrosion et muni d'un bloc de purge permettant d'évacuer le fluor du manodétendeur entre deux séries d'expériences. L'ensemble *Spectron SBE 3 + E 61* de Messer est conseillé pour l'utilisation du fluor. Ce manomètre a un corps en acier inoxydable 316 L et une membrane en Hastelloy C conçus pour résister aux gaz corrosifs. De plus, il possède un bloc de purge situé entre la bouteille et le manodétendeur.

##### 6.2.2.1.3 Canalisations

Les canalisations utilisées ici sont en acier résistant à la corrosion : l'acier inoxydable 316L, employé pour le manodétendeur de la bouteille de fluor. Les équipements et les raccords employés dans le circuit gaz sont aussi réalisés avec cet acier austénitique très résistant à la corrosion. Les canalisations du circuit gaz sont des tubes 4-6 (c'est-à-dire de diamètre interne 4 mm et de diamètre externe 6 mm) pour les conduites de gaz assurant la fonction d'alimentation du microréacteur (cf. 6.2.2.1) et des tubes 10-12 pour les conduites de gaz assurant la fonction de dilution et d'évacuation des effluents gazeux (les débits de dilution sont plus élevés que ceux de dilution).

##### 6.2.2.1.4 Débitmètres

Quatre contrôleurs de débit (débitmètres) sont employés dans l'installation. Ils sont tous de marque Brooks, de type *Mass Flow Controller 5850S* et *Mass Flow Controller 5851S*.

Le débitmètre F<sub>2</sub> entrée (I-1) opère dans une gamme de débits de 0 à 150 mL.min<sup>-1</sup>. Cette gamme de débit est employée par Jähnisch pour effectuer la fluoration du toluène dans le microréacteur à film tombant [2]. Ce débitmètre possède

par ailleurs des joints en Téflon (polymère perfluoré) et Kalrez (élastomère perfluoré) qui sont plus résistants vis-à-vis du fluor que le viton, utilisé dans les débitmètres standard.

#### 6.2.2.1.5 Mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques sont des cylindres, de faible volume, remplis d'un garnissage permettant le mélange des gaz. Ce garnissage est composé d'anneaux de type Raschig en téflon.

#### 6.2.2.1.6 Lit Fixe

Les effluents gazeux sortant du microréacteur contiennent de l'azote, du fluor et du fluorure d'hydrogène formé lors de la réaction de fluoration. Ces deux derniers gaz sont toxiques et corrosifs et ont des Valeurs Limites d'Exposition (VLE) très faibles, respectivement 1 et 3 ppm. Il est donc nécessaire de pouvoir traiter les effluents gazeux de l'installation. Etant donnés les faibles débits ( $0 \sim 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et les faibles concentrations de fluor utilisées ( $0 \sim 10 \%$ ), un petit réacteur à lit fixe, avec un solide non catalytique est envisageable. Ce réacteur est tubulaire et vertical. L'alimentation en gaz à traiter se fait par la tête de colonne (qui sera démontable) et l'évacuation par le pied de colonne. Il contient deux lits superposés (séparés par des grilles métalliques) : le premier de chaux vive  $\text{CaO}$  et le second d'hydroxyde de potassium  $\text{KOH}$ . La chaux vive réagit avec le fluor pour produire de l'oxygène et du fluorure de calcium. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction très exothermique. Le fluorure d'hydrogène réagit avec l'hydroxyde de potassium (réaction acido-basique) et produit de l'eau et du fluorure de potassium. Cette réaction est exothermique. La forte exothermicité de ces réactions nécessite que des débits de dilution élevés soient employés (jusqu'à  $60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), afin de limiter l'échauffement dans les lits de réactifs solides. Cet échauffement est contrôlé par les thermocouples I-7 à I-10.

Le lit fixe a été dimensionné au moyen d'un modèle piston hétérogène monodimensionnel (« Modèle HT1 » [120]), qui considère dans les bilans le solide et le gaz comme deux phases séparées. Les deux réactions sont considérées comme étant très rapides, d'où une limitation de la cinétique réelle par le transfert de matière.

#### 6.2.2.1.7 Electrovannes

Les électrovannes permettent de contrôler la circulation des fluides à distance de l'installation (pour des raisons de sécurité). Ces électrovannes doivent être normalement fermées, c'est-à-dire fermées en l'absence d'alimentation (à l'état de repos). En cas de panne de secteur électrique, elles isoleront alors les différentes parties de l'installation, ce qui est souhaitable du point de vue de la sécurité. Elles doivent aussi être résistantes à la corrosion, notamment au fluor et à l'acétonitrile. Les électrovannes utilisées ici possèdent un corps en acier 316Ti et un joint d'étanchéité en téflon, résistants aux réactifs employés ici.

#### 6.2.2.1.8 Raccords en acier inoxydables

Les raccords inox (appelés « Swagelok ») sont les pièces permettant de relier entre eux des tubes sans les souder, tout en garantissant une parfaite étanchéité. Ils permettent aussi de relier les différentes pièces de l'équipement (microréacteur, électrovannes, etc.) aux tubes, ces pièces possédant généralement un taraudage qui permet de fixer un raccord de type union mâle, fileté à une de ses extrémités (afin de s'insérer dans la pièce d'équipement), possédant un système de bagues et d'écrou à l'autre (le tube y est inséré). Ils sont standardisés et des raccords identiques peuvent être trouvés chez Swagelok, Gyrolok ou Rotarex Sagana, ce dernier fabricant étant retenu ici. Ces raccords sont fabriqués en acier inox 316 L, déjà utilisé pour les tubes de l'installation en raison de sa résistance à la corrosion.

#### 6.2.2.2 Circuit liquide

##### 6.2.2.2.1 Canalisations

Les canalisations utilisées ici sont en inox 316 L ou en téflon résistant à la corrosion. Il s'agit de tube 2-4 afin de diminuer le volume des canalisations et ainsi les temps de passage..

##### 6.2.2.2.2 Pompe péristaltique

Afin de pouvoir obtenir un débit régulier et aisément réglable, une pompe péristaltique *BV-GE SB5V (ISM898)* de Ismatec est utilisée pour aspirer le liquide sortant du microréacteur vers la vanne 3 voies V-12.

Elle est munie d'une tubulure résistante à l'anisole, à l'acétonitrile et à l'acide fluorhydrique dilué : le *flurane F5500* (viton) répond le mieux à ces exigences (résistance au toluène correcte ; possibilité d'une résistance insuffisante aux autres aromatiques). Le diamètre interne des tubulures est de 0,51 mm, afin d'obtenir des débits de l'ordre du mL.min<sup>-1</sup>.

##### 6.2.2.2.3 Système d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage a été réalisé par l'atelier de mécanique du LSGC. Celui-ci est composé d'un plateau tournant porte-échantillon et d'un système d'injection. Le système d'injection est mobile par rapport au porte-échantillon et est lui même composé d'un chariot (pouvant se déplacer radialement par rapport au plateau tournant) et d'une aiguille montée sur un piston. Le système d'échantillonnage a donc 3 degrés de liberté.

Le plateau tournant est réalisé à l'aide d'un moteur pas-à-pas Charlyrobot et d'une courroie. Le porte-échantillon est composé d'un socle dans lequel sont usinés 28 réceptacles pour des flacons de 1,5 mL. Le chariot du système d'injection est mu par un moteur pas-à-pas Charlyrobot entraînant une vis sans fin. L'aiguille est une *aiguille luer inox 20G 102 mm* (en acier inox 304 et acier chromé, diamètre extérieur

de 0,90 mm). Le piston utilisé est un vérin pneumatique double-effet de marque Asco. Les flacons utilisés sont en polypropylène et sont munis d'un capuchon avec septum qui empêche l'évaporation de l'échantillon. Ce septum est percé par l'aiguille du système d'échantillonnage lors des prises d'échantillons.

### 6.2.2.3 Circuit de refroidissement

#### 6.2.2.3.1 Cryothermostat

Le cryothermostat permet de réguler la température dans l'installation, en faisant circuler le fluide caloporteur dans le circuit de refroidissement. Il doit être capable d'amener les fluides réactionnels à la température de travail, d'absorber la chaleur de réaction et de compenser les pertes thermiques du microréacteur.

La température de travail considérée pour le dimensionnement étant de 253 K et la température ambiante de 298 K, la puissance demandée  $Q$  est alors au maximum de :

$$Q = \underbrace{1,17}_{\text{Refroidissement liquide}} + \underbrace{1,22}_{\text{Refroidissement gaz}} + \underbrace{2,01}_{\text{Evacuation chaleur de réaction}} + \underbrace{44}_{\text{Pertes thermiques}} \approx 50 \text{ W} \quad (6.1)$$

Il faut donc un cryothermostat de puissance cryogénique supérieure à 50 W à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Le débit délivré par la pompe du cryothermostat doit aussi être pris en considération.

Le cryothermostat retenu est le *Cryostat Haake Phoenix P1-C50* de Thermo Electron. Ce cryothermostat possède une régulation à adaptation neuronale pour la régulation thermique et d'un système adaptant la puissance de la pompe à la viscosité du fluide caloporteur. Il permet de réguler la température entre  $-50$  et  $150^{\circ}\text{C}$ . Sa puissance cryogénique à  $-20^{\circ}\text{C}$  est de 500 W et son débit maximum au refoulement est de  $24 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Etant donné les températures de travail (inférieures à  $0^{\circ}\text{C}$ ) employées dans les expériences, l'humidité de l'air peut se condenser dans la cuve du cryothermostat (le caloporteur étant une huile synthétique, l'eau ne s'y solubilise pas) et former des cristaux de glace pouvant colmater le filtre caloporteur. Un balayage à l'azote anhydre, non représenté ici, de la cuve de caloporteur est ainsi effectué afin d'éviter ce problème.

#### 6.2.2.3.2 Canalisations

Les canalisations doivent être de diamètre intérieur adapté aux connexions du cryothermostat, résister au fluide caloporteur et aux températures de travail. Les canalisations choisies sont des tuyaux souples en Perbunan, munis de gaines isolantes en caoutchouc mousse.

#### 6.2.2.3.3 Echangeurs de chaleur

Le système d'échangeur thermique le plus intéressant à utiliser dans le cas présent est l'échangeur de chaleur tubulaire simple passe. Etant donné qu'il y a deux fluides à refroidir, le liquide et le gaz, il est nécessaire de dimensionner et de fabriquer deux échangeurs de chaleur. Un tube central de faible diamètre conduit le fluide du procédé (gaz ou liquide), alors que le caloporteur circule dans un cylindre extérieur (calandre). L'entrée et la sortie du caloporteur sont constituées de douilles cannelées.

La longueur des échangeurs a été dimensionnée afin d'amener la température des fluides, initialement à température ambiante, à moins d'un degré d'écart de la température de consigne. Cette longueur est de 10 cm pour l'échangeur de chaleur liquide et de 25 cm pour l'échangeur de chaleur gaz.

#### 6.2.2.3.4 Thermocouples

Il y a six points de prise de température sur le circuit gaz, quatre sur le circuit liquide et deux sur le circuit de refroidissement. La température ambiante est, elle aussi, mesurée. Le contrôle, et donc la mesure, de la température est important étant donné l'exothermicité de la réaction de fluoration.

Les sondes de température choisies sont des thermocouples, car ils peuvent être entourés d'une gaine résistante à la corrosion. Ils mesurent la température au niveau de leur extrémité et il n'est donc pas nécessaire de les immerger profondément dans le milieu à mesurer. De plus, leur diamètre peut être très faible (inférieur au millimètre), ce qui est intéressant ici étant donné le faible diamètre des canalisations. Enfin, ils sont solides mécaniquement et peuvent être déformés. Les thermocouples choisis ici sont des thermocouples de type T (Cuivre/Constantan) Classe 1 qui sont les plus précis (Incertitude sur la température  $\Delta T = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dans la gamme de température  $-40$  à  $+125^\circ\text{C}$  [121].

Les thermocouples des circuit gaz et caloporteur ont un diamètre de 1 mm, ceux du circuit liquide 0,5 mm et le thermocouple mesurant la température ambiante a un diamètre de 3 mm. Les thermocouples sont introduits dans les différents circuits au niveau d'un té : une des branches du té est remplie avec une pièce de téflon. Celle-ci est traversée par un orifice permettant l'introduction du thermocouple. Les autres branches permettent le passage du fluide.

#### 6.2.2.3.5 Isolation

Les différents éléments du circuit de refroidissement (microréacteur, échangeurs de chaleur, tés dans lesquels sont introduits les thermocouples) sont isolés avec de la laine de céramique ou de la mousse polyuréthane (microréacteur). Les

canalisations sont elles aussi isolées, avec de la mousse de caoutchouc (cf. 6.2.2.3.2).

### 6.2.3 Instrumentation et électronique

Afin de pouvoir contrôler les différents instruments (débitmètres, électrovannes, pompe péristaltique, etc.) et acquérir les données des divers capteurs (thermocouples), plusieurs systèmes électroniques sont nécessaires. Afin de pouvoir gérer l'ensemble de ces systèmes électroniques, un ordinateur muni d'un logiciel d'acquisition et de contrôle (Tespoint) est nécessaire. Cet ordinateur est un PC de marque Dell, modèle *Optiflex GX 270*. Les différents appareils sont reliés à cet ordinateur de la manière suivante :

1. **Thermocouples.** Ils sont reliés à 2 *Modules Thermocouples pour PC TC-08* de Farnell InOne. Il s'agit d'un boîtier relié au PC par une prise RS232 et possédant 8 connecteurs femelles pour thermocouple.
2. **Pompe péristaltique.** Son contrôle est analogique. Il est donc nécessaire d'utiliser un convertisseur digital / analogique pour pouvoir la piloter. Pour ce faire, un *Personal Measurement Device PMD 1208 LS* de Measurement Computing Corporation est utilisé. Il est connecté au PC par une prise USB et possède plusieurs connecteurs d'entrées et sorties analogiques.
3. **Electrovannes.** Les électrovannes sont actionnées par des relais électromécaniques de deux *Modules Relais (DPDT) Electro-Mécanique 8 voies, 5A*. Ceux-ci sont reliés à une *Carte PCI 24 voies d'Input/Output digitales* par un *Câble DB37 vers 3 x IDC10* de Hi Tech Tools. Cette carte PCI est insérée dans un slot PCI de l'ordinateur. Les électrovannes sont alimentées par une *Alimentation Rail DIN 60W 24V* de Farnell InOne quand les relais du module relais sont actionnés.
4. **Débitmètres.** Ils sont alimentés et contrôlés par un boîtier réalisé par le Service Electronique et Microinformatique (SEMI) du LSGC. Ce boîtier est relié au PC par une prise RS232.
5. **Pousse-seringue.** Il est directement relié à l'ordinateur par une prise RS232.
6. **Système d'échantillonnage.** Les moteurs pas à pas Charlyrobot sont contrôlés par une carte PCI *Hermès 120*. Le vérin hydraulique est contrôlé par un distributeur électropneumatique 3/2 Joucomatic, lui même relié à deux relais d'un *Module Relais (DPDT) Electro-Mécanique 8 voies, 5A*.
7. **Cryothermostat.** Il est directement relié à l'ordinateur par une prise RS232.

Etant donné le grand nombre d'appareils reliés par une prise RS232, un *Convertisseur USB vers 8 prises séries RS232* de Nauticom permettra d'augmenter le nombre de prises séries de l'ordinateur.

## 6.2.4 Automatisation de l'installation

### 6.2.4.1 Déroulement d'une manipulation

L'expérience d'absorption du SO<sub>2</sub> par la soude concentrée, utilisée pour étudier le transfert de matière côté gaz, a permis de travailler selon un mode opératoire proche de la manipulation de fluoration (cf. Chapitre 3). Elle a pu permettre de déterminer quelles étaient les étapes les plus délicates de la manipulation (mouillage du film), les problèmes rencontrés en cours de manipulation (entraînement de liquide dans la sortie gaz) ou liés à l'installation (longueur des canalisations entre les échangeurs de chaleur et le microréacteur, échauffement des éléments électriques etc.). Dans cette première expérience, toutes les étapes (ouverture/fermeture des vannes, réglage des pompes et débitmètres) étaient faites manuellement. Ici, ces différentes étapes seront effectuées automatiquement (d'où la présence de nombreuses électrovannes).

Les différentes étapes peuvent être regroupées en plusieurs phases successives :

1. **Introduction consignes.** L'utilisateur entre les consignes, à savoir les différents débits de gaz (fluor, azote et azote de dilution des effluents) et de liquide (pousse-seringue et pompe péristaltique), ainsi que la température de consigne du cryothermostat.
2. **Refroidissement Réacteur.** Il est nécessaire d'amener le réacteur à la température de travail souhaitée avant de commencer la manipulation. La température considérée est celle de la sonde Pt100.
3. **Mise en route du réacteur.** Cette phase a pour principal objectif de mouiller la plaque microstructurée du réacteur avec le liquide réactif. Elle permet aussi d'éliminer le liquide contenu dans la canalisation de sortie gaz du microréacteur et de lancer l'éventuelle alimentation en azote du microréacteur. Elle peut être recommencée si le mouillage n'est pas satisfaisant.
4. **Expérience.** Il s'agit de l'expérience proprement dite, avec l'alimentation en fluor, la prise d'échantillons et l'enregistrement des différentes mesures. Cette phase d'expérience peut être recommencée avec d'autres conditions expérimentales.
5. **Arrêt Installation.** Cette phase permet d'effectuer toutes les étapes nécessaires à un arrêt sûr de l'installation, que cela se fasse à la fin de la manipulation ou suite à une alarme. Elle comporte notamment des étapes de purges du circuit gaz.

Ces différentes phases peuvent être à tout moment arrêtées par l'utilisateur. Une attention particulière a été apportée à un arrêt sécurisé de l'installation en toutes circonstances.

L'enchaînement des différentes phases est donné dans le logigramme de la Figure 6.2-6.

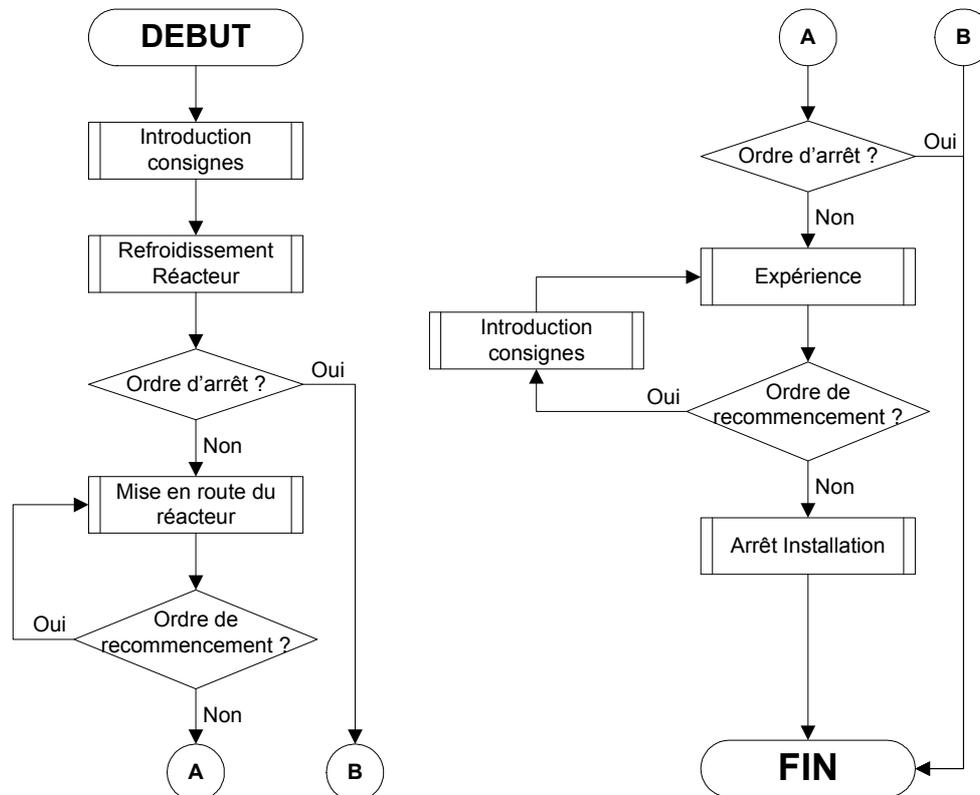


Figure 6.2-6 Logigramme général de l'automatisme de la manipulation

Les fonctionnements détaillés de l'automatisme pour chaque phase (excepté l'introduction des consignes) se trouvent en Annexe E.4. Cet automatisme est réalisé avec le logiciel Testpoint (cf. 6.2.4.2).

Avant toute manipulation, une opération de purge du circuit gaz à l'azote anhydre et de mise en concentration du manodétendeur de la bouteille de fluor (consistant à remplacer l'azote contenu dans l'ensemble bloc de purge et manodétendeur par le fluor) est effectuée au moyen d'un autre automatisme sous Testpoint. Au cours de cette opération, le cryothermostat est mis en fonctionnement et la vanne Sortie Montage Gaz V-13 est ouverte.

#### 6.2.4.2 Méthode d'automatisation

La programmation de l'automatisme se fait sur le logiciel Testpoint de la société CEC. Ce logiciel permet d'interfacer tout type d'instrument de contrôle (débitmètres, électrovannes) ou de mesure (thermocouples). Il possède une interface graphique utilisée aussi bien pendant la programmation que l'utilisation de l'automatisme. Dans cette interface, tout élément est représenté par un objet possédant une icône et pouvant être programmé.

La réalisation de l'interface utilisateur et la programmation de l'automatisme ont été effectuées par le Service Electronique et Micro-Informatique (SEMI) du LSGC. Au fur et à mesure de l'arrivée du matériel électronique, celui-ci a été testé pour être interfacé sous Testpoint.

L'interface graphique vue par l'utilisateur est représentée sur la Figure 6.2-7.

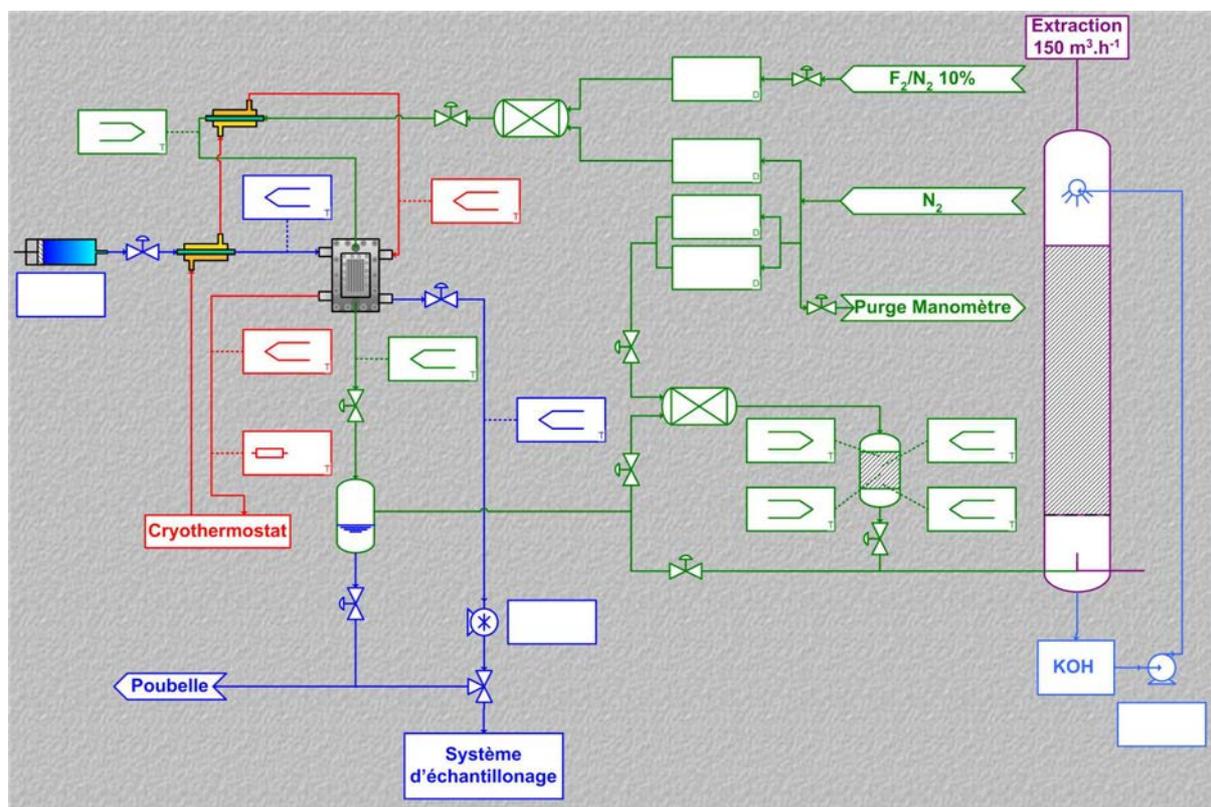


Figure 6.2-7 Aperçu de l'interface graphique de l'automatisme utilisée sous Testpoint

## 6.3 SECURITE

### 6.3.1 Description schématique du dispositif de sécurité

La fluoration de l'anisole nécessite de manipuler des produits toxiques, notamment le fluor moléculaire  $F_2$  utilisé comme réactif et le fluorure d'hydrogène HF qui est formé lors de la réaction (cf. Chapitre 5). Ces deux composés sont sous forme gazeuse à température et pression normales. Par ailleurs, HF peut se solubiliser dans la phase liquide.

Il est nécessaire de protéger l'expérimentateur lors du fonctionnement de l'installation, ainsi que de limiter les conséquences d'une fuite éventuelle de  $F_2$ . L'aspect sécurité constitue donc un des points principaux de l'installation.

Le dispositif de sécurité est représenté dans la Figure 6.3-1. Il consiste essentiellement à confiner l'installation par plusieurs « barrières » successives. Ce dispositif se compose de :

- Deux Caissons englobant les différentes parties du montage (Bouteille de fluor, microréacteur),
- Un grand caisson contenant les deux précédents,
- Une cloison mobile séparant le grand caisson du reste de la pièce où se trouve l'opérateur.

L'opérateur est donc, en cours de manipulation, séparé du montage par trois « barrières » successives. Par ailleurs, l'installation est installée dans une salle isolée du reste du bâtiment, dénommée « bunker » (cf. Figure 6.3-2).

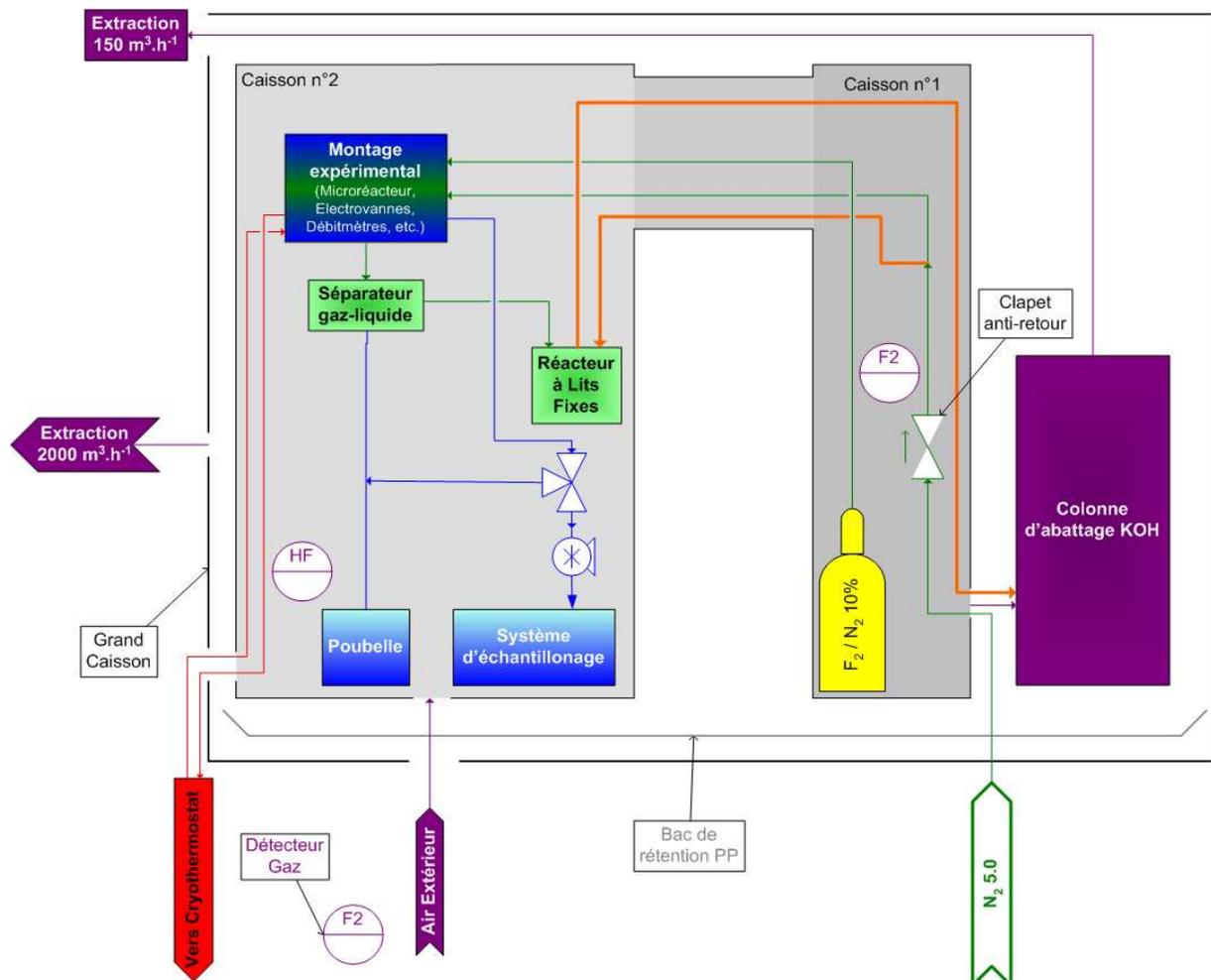
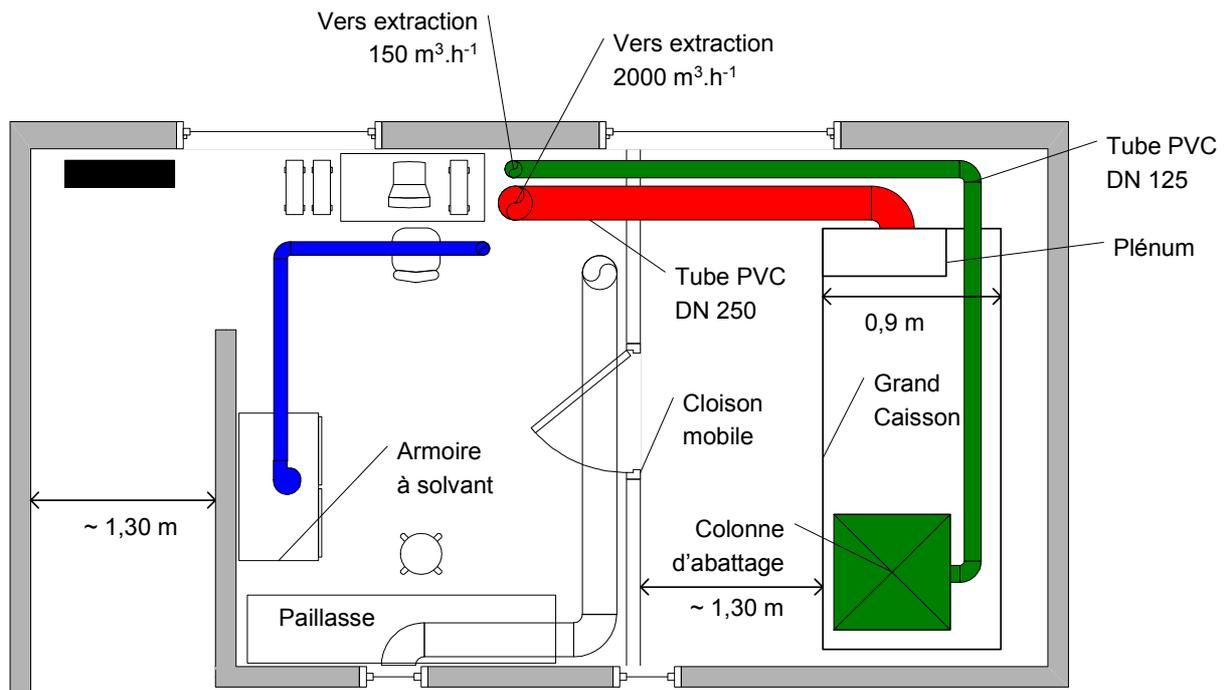


Figure 6.3-1 Schéma du dispositif de sécurité



**Figure 6.3-2 Plan du « Bunker »**

L'ensemble des caissons est ventilé par l'un des circuits de ventilation suivants :

1. L'air aspiré dans la pièce entre dans le grand caisson. Il entre ensuite dans le caisson contenant le montage expérimental et balaie ainsi les deux petits caissons qui sont reliés les uns aux autres. Il passe ensuite par un système de traitement de l'air (colonne d'abattage) et est ensuite aspiré vers le toit du bâtiment par l'extraction à  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .
2. L'air aspiré à l'extérieur du bâtiment entre dans le grand caisson. Il est aspiré au niveau du plénum du caisson et est ensuite aspiré vers le toit du bâtiment par l'extraction à  $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

## 6.3.2 Matériel

### 6.3.2.1 Cloison mobile

Elle est constituée de cadres en aluminium et de panneaux en Makrolon (Polycarbonate). Elle possède une porte. Le pourtour de cette cloison est étanchéifié à l'aide de mastic polyuréthane, plus résistant que le silicone vis à vis du fluor.

### 6.3.2.2 Grand Caisson

Le grand caisson a été construit par la société ILM. Celui-ci est représenté de face dans la Figure 6.3-3. Ce caisson est réalisé en panneaux de mélamine haute densité de 22 mm d'épaisseur et est étanchéifié à l'aide de mastic polyuréthane. Il est muni en façade d'une fenêtre de type guillotine constituée de deux panneaux transparents en PVC Méthacrylate. Cette fenêtre est motorisée ; le dispositif de fermeture peut être contrôlé manuellement sur un panneau de contrôle mais aussi

par l'automatisme de l'installation et l'automatisme du système de sécurité. Le panneau de contrôle permettant également le contrôle des deux extractions (pouvant elles aussi être contrôlées par les automatismes).

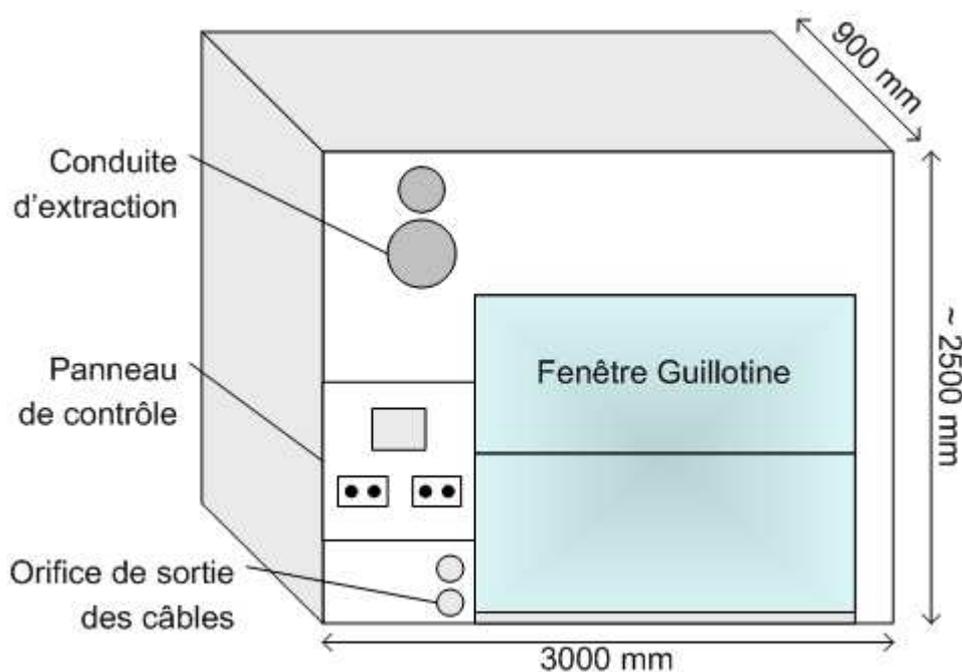


Figure 6.3-3 Schéma du grand caisson

### 6.3.2.3 Caissons

Deux caissons ont été réalisés par l'atelier du LSGC. Ils contiennent l'ensemble du montage expérimental, exception faite des bouteilles d'azote et du cryothermostat. Ces caissons sont reliés par une conduite en PVC, permettant à l'air du circuit de ventilation de circuler dans les deux caissons et aussi de permettre le passage des canalisations de gaz et des câbles d'un caisson à l'autre.

Le premier caisson contient la bouteille de fluor et son manodétendeur, les débitmètres de  $N_2$  dilution I-3 et I-4, les électrovannes V-1 et V-9. Ce premier caisson est une boîte rectangulaire de hauteur 1300 mm, largeur et profondeur 500 mm) constituée de panneaux en polypropylène haute densité (PPHD) de 8mm d'épaisseur et d'une façade transparente en Makrolon Mono Longlife de 8 mm d'épaisseur insérés dans des profilés Norcan en aluminium. Ce caisson est complètement étanche (utilisation de mastic polyuréthane). Le panneau de façade est muni d'un *Rond de Gants à visser PEHD* de diamètre 156 mm. Ce rond de gant possède 2 rigoles sur laquelle sont fixées un gant d'une *Paire de gants de BAG hypalon* et un *Manchon de sécurité Néoprène*. L'hypalon a été choisi car il est résistant aux oxydants forts (tel que  $F_2$ ), aux acides, sont imperméables aux gaz et auto extingnibles. Le gant permet à l'opérateur de manipuler le manodétendeur de la bouteille de fluor tout en étant isolé de celle-ci. Le manchon néoprène est superposé au gant quand celui-ci n'est pas utilisé.

Le second caisson contient le reste du montage expérimental décrit dans la partie 6.2.1, bouteilles d'azote exclues. Il s'agit d'une armoire, constituée de profilés Norcan en aluminium, dans lesquels sont insérés des panneaux en polypropylène haute densité (8 mm d'épaisseur), exception faite des deux portes amovibles du caisson (Makrolon Mono Longlife 2099, 8 mm d'épaisseur) et du panneau inférieur de l'armoire (plaque Coplast AS blanc, 19 mm d'épaisseur). Les dimensions de ce caisson n°2 sont : hauteur 1565 mm, largeur 1210 mm et profondeur 560 mm.

#### 6.3.2.4 Colonne d'abattage KOH

Avant de partir vers l'extraction à  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (cf. 6.3.2.6), l'air aspiré passe par un système de traitement de l'air. Il s'agit d'une colonne d'abattage à la potasse 20 %, remplie de garnissage *Mellapak 500X* en inox 316L. Elle dispose d'une cuve de 150 L, d'une pompe de recyclage centrifuge, permettant le pompage de la potasse vers la tête de colonne et de piquages. Cette colonne a été commandée à « Air et Eau Systèmes ». Elle est reliée au caisson n°1 (dont elle aspire l'atmosphère) et à l'extraction  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  par des conduites de diamètre nominal 150 mm. Elle a été équipée d'un rotamètre et d'un robinet en PSU afin de contrôler le débit de liquide. La pompe est alimentée par un variateur *Alvitar 11* de Télémécanique. Il convertit le 220 V monophasé en 380V triphasé.

Cette colonne a fait l'objet d'études dans un précédent contrat du LSGC avec Rhodia [36]. Elle permet de traiter le fluor (réaction d'oxydoréduction [122]) et HF (réaction acido-basique) et d'abaisser leur concentration jusqu'à leur Valeur Limite d'Exposition (VLE) en 100 s. Elle ne sera mise en fonctionnement (c'est-à-dire avec circulation de potasse dans la colonne) qu'en cas de détection de fuite de fluor ou de HF.

#### 6.3.2.5 Détecteurs gaz

Ces détecteurs sont de 2 types : détecteur de fluorure d'hydrogène et détecteur de fluor. Il y aura 3 capteurs en tout. Les détecteurs de fluor sont placés dans le caisson n°1 (ce qui permet de détecter rapidement une fuite au niveau de la bouteille) et à proximité de l'expérimentateur. Le détecteur de HF sera placé à proximité du microréacteur, lieu de formation de HF. Les références des détecteurs, achetés chez Oldham, sont données dans l'Annexe E.2.

Ces capteurs sont reliés à une centrale de mesure. Elle possède 4 voies pouvant être reliées à un détecteur et permet de gérer les alarmes (signaux lumineux et sonores). Cette centrale de mesure est de marque Oldham, de référence *MX42A*. Elle dispose de relais actionnés en cas de dépassement des seuils de concentration. Elle est ainsi l'organe central de l'automatisme de sécurité.

#### 6.3.2.6 Extracteurs

L'installation a nécessité la pose de deux extracteurs placés en toiture du bâtiment. Le premier extracteur, débit variable  $500-2000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , permet l'aspiration de l'air via le plénum latéral du grand caisson fourni par ILM. Les conduites sont des tubes en PVC de diamètre 250 mm. Le second extracteur, de  $150 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , permet l'aspiration via la colonne d'abattage fabriquée par « Air et Eau systèmes » de l'atmosphère des petits caissons. Les conduites sont des tubes en PVC de diamètre 125 mm. C'est ce dernier extracteur qui est en fonctionnement pendant toute la durée des expériences de fluration.

#### 6.3.2.7 Bac de rétention

Un bac de rétention en polypropylène est posé à l'intérieur du grand caisson. Il en couvre toute la surface intérieure. Sa fonction est de retenir le liquide (potasse de la colonne ou liquide réactionnel) qui pourrait fuir de l'installation.

#### 6.3.2.8 Onduleur

L'onduleur permet d'alimenter, en cas de coupure d'électricité, l'ensemble du système de sécurité (colonne d'abattage, extractions, centrale d'alarme et capteurs), ainsi que le montage expérimental et l'ordinateur. Il est composé de 2 parties : *COMET Extreme 4.5* et *COMET EXB* de Merlin Gérin. Il fonctionne en 220 V monophasé et possède une autonomie de 12 min pour une puissance de 4,5 kW. Ceci est suffisant pour traiter tout le fluor de la bouteille en cas de panne d'électricité et de fuite simultanées.

### 6.3.2.9 Équipement de protection individuelle

En dehors du matériel fixe garantissant la sécurité de l'installation, l'expérimentateur a à sa disposition un équipement de protection individuelle constitué de :

- **Blouse et lunettes de sécurité.**
- **Paire de gants de labo Neo/Viton.** Ils permettent d'intervenir sur l'installation ; ils sont résistants à l'acétonitrile et imperméables à HF.
- **Appareil Respiratoire Isolant (ARI).** (cf. Figure 6.3-4). Il est constitué d'une bouteille d'air comprimé et d'un masque à gaz. Il sert en cas de fuite de gaz. Deux ARI sont disposés à l'entrée du bunker.
- **Masques à poussières jetables « masque souple FFP2 + soupape ».** Ils servent à empêcher l'inhalation de poussière lors de la préparation de la potasse 20%, et d'opérations sur le lit fixe.
- **Gluconate de calcium en ampoule buvable.** Elle doit être ingérée en cas de contact avec HF afin d'éviter une hypocalcémie.



Figure 6.3-4 Photographie du système de respiration autonome

### 6.3.3 Fonctionnement de l'automatisme de sécurité

Étant donné le risque lié à l'emploi de gaz toxiques, il est nécessaire que le déclenchement d'une alarme liée à la détection de ces gaz entraîne automatiquement la fermeture de la hotte, la mise en marche de la colonne, etc. en plus des signaux sonores et lumineux.

La centrale de mesure *MX42A* (cf. 6.3.2.5) permet d'associer à chaque capteur de gaz deux niveaux d'alarme et de commander au moyen de relais activés par l'atteinte de ces niveaux d'alarme la fermeture de la hotte, la colonne d'abattage, etc. Les actions liées aux niveaux d'alarme de chaque capteur peuvent être effectuées simultanément. Les niveaux d'alarme sont :

1. **Détecteur de F<sub>2</sub> expérimentateur I-20 (Bunker, côté expérimentateur).**
  - a. Niveau 1. Il est atteint quand le titre de fluor est supérieur à 0,50 ppm. L'alarme sonore et visuelle de la centrale de mesure est activée.
  - b. Niveau 2. Il est atteint quand le titre de fluor est supérieur à 1,00 ppm. L'alarme incendie du bâtiment CEGEP est mise en fonctionnement.
2. **Détecteur de F<sub>2</sub> caisson I-18 (Caisson n°1).**
  - a. Niveau 1. Il est atteint quand le titre de fluor est supérieur à 0,50 ppm. Les électrovannes V-1 et V-9 sont fermées. La hotte est abaissée.
  - b. Niveau 2. Il est atteint quand le titre de fluor est supérieur à 1,00 ppm. La colonne d'abattage est mise en route.
3. **Détecteur de HF I-19 (Caisson n°2).**
  - a. Niveau 1. Il est atteint quand le titre de HF est supérieur à 5,00 ppm. La colonne d'abattage est mise en route. La hotte est abaissée.
  - b. Niveau 2. Il est atteint quand le titre de HF est supérieur à 10,00 ppm. Les électrovannes V-1 et V-9 sont fermées.

#### 6.3.4 Procédures de sécurité

En plus de l'équipement lié à la sécurité et de l'automatisme de sécurité, il est nécessaire de définir des procédures de sécurité qui permettent de manipuler en toute sécurité. Ces procédures sont décrites en Annexe E.5.

## 6.4 CONCLUSION

L'ensemble du montage expérimental a été décrit de façon précise. L'installation de fluoration est centrée autour du microréacteur à film tombant, où convergent les trois circuits d'alimentation : gaz, liquide et caloporteur (circuit de refroidissement). Un nombre important des appareils employés dans cette installation ont été conçus et réalisés spécialement pour cette installation : échangeurs de chaleur, mélangeur, pot séparateur, lit fixe et système d'échantillonnage. Les autres appareils ont été commandés ; peu de matériel préexistant à cette installation a été employé, étant donné les contraintes de la manipulation.

L'automatisation de la manipulation est rendue nécessaire par la toxicité et la forte réactivité des réactifs employés. L'automatisme employé est structuré en plusieurs

phases, qui correspondent aux phases de la manipulation. Cet automatisme est très linéaire et est décrit par le biais d'un logigramme. La réalisation s'effectue sur le logiciel Testpoint.

Le dispositif de sécurité, permettant de séparer l'expérimentateur du montage expérimental, a fait l'objet d'un soin particulier. La toxicité des réactifs et la dangerosité de la réaction obligent à prendre de nombreuses mesures. De plus, le dispositif de sécurité a été conçu afin de fonctionner de manière autonome : en cas de fuite de fluor une alarme est déclenchée et le traitement de l'atmosphère par la colonne d'abattage est mis en route sans intervention de l'expérimentateur. Enfin, un protocole de sécurité a été mis au point afin de contrôler et maintenir le bon fonctionnement de ce dispositif.



# 7 EXPERIENCES DE FLUORATION ET INTERPRETATION

## 7.1 INTRODUCTION

Le présent chapitre présente le plan des expériences de fluoration, ainsi que les résultats obtenus lors des expériences de fluoration de l'anisole dans le microréacteur. Une interprétation de ces résultats est ensuite effectuée.

## 7.2 PLAN D'EXPERIENCES

L'objectif de cette partie est de pouvoir déterminer quelles expériences vont être réalisées en premier lieu. Ces expériences seront agencées selon un plan d'expériences, qui nécessite :

1. la détermination des paramètres importants pour la fluoration directe de l'anisole dans le microréacteur ;
2. la gamme dans laquelle ces paramètres vont être étudiés ;
3. un modèle pour sélectionner les expériences les plus intéressantes et les moins dangereuses *a priori*.

Après la description du modèle simplifié utilisé pour simuler les expériences de fluoration de l'anisole dans le microréacteur à film tombant, le choix des paramètres expérimentaux et des expériences sera exposé.

### 7.2.1 Modèle simplifié de la fluoration directe de l'anisole dans le microréacteur

Afin de pouvoir préparer les expériences de fluoration dans le microréacteur, des bilans de matière et de chaleur simplifiés doivent être établis. Il est notamment important de connaître l'échauffement du caloporteur et du liquide à fluorer afin d'éviter tout emballement au sein du réacteur (réactions radicalaires), ainsi que les concentrations des réactifs afin de vérifier que le transfert des réactifs est limité côté gaz. L'objectif est donc d'établir les profils prévisionnels de concentration et de température le long du réacteur.

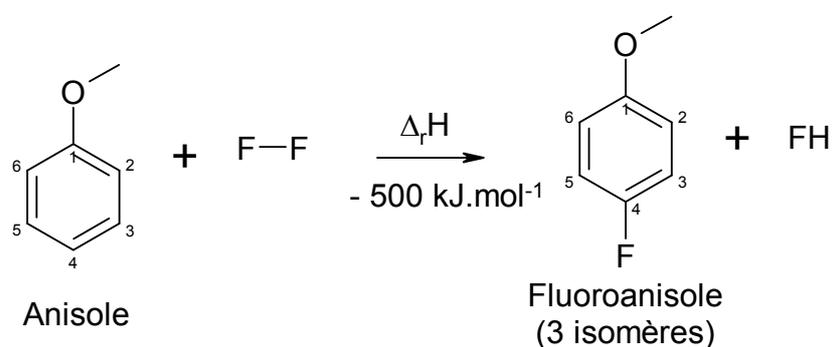
Les hypothèses du modèle, présentées en 7.2.1.1.3, considèrent que la réaction est plus rapide que le transfert, donc peuvent surestimer la cinétique apparente de

réaction. Ce modèle constitue donc une représentation simplifiée des expériences, à savoir que les prévisions du modèle seraient les résultats expérimentaux obtenus si la cinétique chimique n'était pas au moins partiellement limitante. Ce modèle permet de se situer dans la situation où la cinétique apparente est très rapide, donc à surévaluer le risque, ce qui est utile pour la sélection des expériences.

### 7.2.1.1 Description de la fluoration dans le microréacteur

#### 7.2.1.1.1 Réaction de fluoration

Il s'agit de la fluoration électrophile de l'anisole (en solution dans l'acétonitrile) par le fluor gazeux. La réaction qui se déroule dans le microréacteur s'écrit :



**Figure 7.2-1 Réaction de fluoration directe de l'anisole**

Cette réaction mène à la formation des 3 isomères du fluoroanisole, les formes para et ortho étant normalement majoritaires. Il est à noter qu'aucune dilatation chimique du gaz n'est à observer, étant donné que chaque mole consommée de fluor est remplacée par une mole de HF. La réaction est très exothermique (Enthalpie de réaction  $\Delta_r H = -500 \text{ kJ.mol}(\text{F}_2)^{-1}$ )

#### 7.2.1.1.2 Description du fonctionnement du microréacteur

La réaction se déroule en faisant circuler à co-courant les réactifs gazeux et liquide, ainsi que le fluide caloporteur (cf. Chapitre 6). Le gaz et le liquide circulent à co-courant afin d'épuiser simultanément les réactifs le long du réacteur. Ceci permet, en cas de limitation par le transfert de matière, de rester limité par le transfert dans la même phase (gaz ou liquide)

Le gaz est composé de fluor dilué dans de l'azote. La concentration maximale en fluor est de 10% volumique (Concentration du gaz de la bouteille de fluor). Le liquide est constitué d'anisole en solution dans l'acétonitrile. La concentration maximale en anisole est de 30% massique.

Le fluor est le en excès stœchiométrique. La conversion maximale envisagée de l'anisole est de 80%. La chaleur de réaction dégagée dans le microréacteur est évacuée par le fluide caloporteur (cf. Chapitre 4).

#### 7.2.1.1.3 Hypothèses

Pour établir les bilans, les hypothèses suivantes sont posées :

- H1. réacteur en régime permanent ;
- H2. modèle piston et unidimensionnel pour l'écoulement du gaz (afin d'estimer l'évolution des concentrations du gaz en fonction de l'axe longitudinal z) ;
- H3. modèle piston et unidimensionnel pour l'écoulement du liquide ;
- H4. modèle piston et unidimensionnel pour l'écoulement du caloporteur ;
- H5. réaction instantanée et limitée côté gaz ; la cinétique apparente de réaction est donc celle du transfert de matière côté gaz ;
- H6. la réaction a lieu à l'interface ;
- H7. l'anisole est fluoré une seule fois; les composés fluorés ne réagissent pas ;
- H8. le fluor est le réactif limitant ;
- H9. l'échange thermique entre le liquide et le gaz est négligeable, seule la température du liquide évolue ;
- H10. le caloporteur est isotherme ; ses propriétés physicochimiques sont constantes ;
- H11. le coefficient de transfert de chaleur est constant le long du réacteur (afin de simplifier la résolution des bilans) ;
- H12. le débit volumique gazeux reste constant (pas de dilatation physique) ;
- H13. l'élévation de la température du liquide reste modérée (< 5°C), les caractéristiques physico-chimiques du liquide sont donc invariantes en fonction de la température le long du réacteur ;
- H14. les caractéristiques physico-chimiques du liquide et du gaz ne varient pas en fonction de la conversion.

#### 7.2.1.2 Etablissement des bilans

##### 7.2.1.2.1 Bilans de matière

Il y a deux bilans de matière à établir : le bilan de fluor en phase gazeuse et le bilan d'anisole en phase liquide.

### 7.2.1.2.1.1 Bilan de matière en phase gazeuse

Le fluor est transféré vers le liquide le long du réacteur ; la réaction de fluoration étant immédiate et ayant lieu à l'interface (Hypothèses H5 et H6), le débit molaire de fluor gazeux transféré  $\Phi_{F_{2,g}}$  (mol.s<sup>-1</sup>) s'écrit (Cf. Chapitre 3) :

$$\Phi_{F_{2,g}} = k_g \cdot a_{g,l} \cdot C_{F_{2,g}} \cdot dV_g \quad (7.1)$$

où  $a_{g,l}$  désigne l'aire interfaciale gaz-liquide spécifique du microréacteur (m<sup>-1</sup>),  $C$  la concentration molaire (mol.m<sup>-3</sup>),  $k$  le coefficient de transfert de matière (m.s<sup>-1</sup>),  $V$  le volume (m<sup>3</sup>) et l'indice  $g$  le gaz.

Le bilan de matière est unidimensionnel, différentiel et indépendant de la variable de temps (Hypothèses H1 et H2). Il s'écrit donc :

$$\begin{array}{l} \text{Débit molaire} \\ \text{du fluide en } x+dx \end{array} = \begin{array}{l} \text{Débit molaire} \\ \text{du fluide en } x \end{array} - \begin{array}{l} \text{Débit molaire transféré} \\ \text{en } dx \end{array} \quad (7.2)$$

Le débit volumique de gaz  $q_g$  est constant (Hypothèse H12) :

$$\underbrace{q_g \cdot (C_{F_{2,g}} + dC_{F_{2,g}})}_{F_{F_{2,g},x+dx}} = \underbrace{q_g \cdot C_{F_{2,g}}}_{F_{F_{2,g},x}} - \underbrace{k_g \cdot a_{g,l} \cdot C_{F_{2,g}} \cdot \Omega_g \cdot dx}_{\Phi_{F_{2,g},x}} \cdot \underbrace{\frac{1}{dV_g}}_{\Omega_g} \quad (7.3)$$

où  $F$  désigne le débit molaire (mol.s<sup>-1</sup>),  $q$  le débit volumique (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>),  $x$  la coordonnée axiale (m) et  $\Omega_g$  la section droite du ciel gazeux (m<sup>2</sup>).

Le bilan est modifié de façon à ne faire intervenir que des variables normées (c'est-à-dire adimensionnelles et comprises entre 0 et 1). Les notations suivantes sont introduites :

$$x^* = \frac{x}{L_l} \quad (7.4) \text{ Coordonnée adimensionnelle}$$

$$\xi_g = \frac{C_{F_{2,g},e} - C_{F_{2,g}}}{C_{F_{2,g},e}} \quad (7.5) \text{ Efficacité du transfert côté gaz}$$

où l'indice  $e$  désigne l'entrée du microréacteur.

Le bilan de matière devient :

$$q_g \cdot \underbrace{-dC_{F_{2,g}}}_{dC_{F_{2,g}}} = -k_g \cdot a_{g,l} \cdot \Omega_g \cdot \underbrace{C_{F_{2,g},e} \cdot (1 - \xi_g)}_{C_{F_{2,g}}} \cdot \underbrace{L \cdot dx^*}_{dx} = 0$$

Le bilan de matière s'écrit alors sous la forme :

$$\cancel{C_{F_2,g,e}} \cdot d\xi_g = \frac{k_g \cdot \overbrace{a_{g,l} \cdot \Omega_g \cdot L}^{S_{g,l}}}{q_g} \cdot \cancel{C_{F_2,g,e}} \cdot (1 - \xi_g) \cdot dx^* = 0$$

Le nombre d'unités de transfert de matière côté gaz  $NUT_g^{mt}$  peut être introduit dans le bilan de matière. Ce nombre adimensionnel représente le rapport entre le débit molaire de fluor transféré et le débit molaire de fluor à travers le microréacteur. Plus il est élevé, plus le transfert de matière côté gaz est efficace. Le coefficient de transfert de matière  $k_g$  peut être introduit dans  $NUT_g^{mt}$ , car il ne varie pas dans le microréacteur. Il dépend en effet de l'écoulement et des propriétés physico-chimiques de la phase gaz, qui sont jugés constants le long du microréacteur (Hypothèses H12 à H14).

$$NUT_g^{mt} = \frac{k_g \cdot S_{g,l}}{q_g} \quad (7.6)$$

Le bilan de matière devient finalement :

$$\frac{d\xi_g}{dx^*} = NUT_g^{mt} \cdot (1 - \xi_g) \quad (7.7)$$

#### 7.2.1.2.1.2 Bilan de matière en phase liquide

La phase liquide circule à co-courant du gaz. L'anisole est consommé par sa réaction avec  $F_2$ . La stœchiométrie montre que chaque mole d'anisole réagit avec une mole de  $F_2$  et la réaction étant instantanée (Hypothèse H5), la consommation d'anisole est égale au débit transféré de fluor. Le débit volumique de liquide  $q_l$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) est constant. Le bilan s'écrit donc :

$$\overbrace{q_l \cdot (C_{a,l} + dC_{a,l})}^{F_{a,l,x+dx}} = \overbrace{q_l \cdot C_{a,l}}^{F_{a,l,x}} - \overbrace{k_g \cdot a_{g,l} \cdot C_{F_2,g} \cdot \Omega_g \cdot dx}_{\Phi_{F_2,g,x} \cdot dV_g} \quad (7.8)$$

où l'indice  $a$  désigne l'anisole et l'indice  $l$  le liquide.

La variable normée  $\xi_l$ , efficacité du transfert de matière côté liquide, est définie par :

$$\xi_l = \frac{C_{a,l,e} - C_{a,l}}{C_{a,l,e}} \quad (7.9)$$

Le bilan de matière peut donc s'écrire sous la forme :

$$q_l \cdot \underbrace{-C_{a,l,e} \cdot d\xi_l}_{dC_{a,l}} = -k_g \cdot a_{g,l} \cdot \underbrace{C_{F_2,g,e}}_{C_{F_2,g}} \cdot (1 - \xi_g) \cdot \Omega_g \cdot \frac{L \cdot dx^*}{dx}$$

Le ratio molaire de fluor et d'anisole en entrée  $r_{F_2,a,e}$  peut être introduit dans le bilan de matière. Ce nombre adimensionnel est le rapport des débits molaires entrant de fluor et d'anisole. Il est défini par la relation :

$$r_{F_2,a,e} = \frac{q_g \cdot C_{F_2,g,e}}{q_l \cdot C_{a,l,e}} \quad (7.10)$$

$$d\xi_l = \frac{\cancel{q_g} \cdot C_{F_2,g,e}}{q_l \cdot C_{a,l,e}} \cdot \frac{k_g \cdot a_{g,l} \cdot \Omega_g \cdot L}{\cancel{q_g}} \cdot (1 - \xi_g) \cdot dx^*$$

Le bilan de matière devient finalement :

$$\frac{d\xi_l}{dx^*} = r_{F_2,a,e} \cdot NUT_g^{mt} \cdot (1 - \xi_g) \quad (7.11)$$

#### 7.2.1.2.2 Bilans enthalpiques

Le bilan enthalpique en phase liquide est le seul bilan enthalpique à établir, car gaz et caloporteur sont considérés comme isothermes (Hypothèses H9 et H10). Le fluor transféré réagit immédiatement et de façon exothermique avec l'anisole (Hypothèse H5), tandis qu'une partie de l'énergie thermique est transférée vers le caloporteur, à travers la plaque microstructurée. Le bilan d'énergie s'écrit donc comme :

$$\begin{aligned} \text{Débit enthalpique} &= \text{Débit enthalpique} + \text{Chaleur générée par} - \text{Puissance thermique} \\ \text{du fluide en } x+dx & \quad \text{du fluide en } x & \quad \text{la réaction en } dx & \quad \text{échangée en } dx \end{aligned} \quad (7.12)$$

soit

$$\underbrace{\dot{H}_{l,x+dx}}_{(\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l \cdot T_l)_{x+dx}} = \underbrace{\dot{H}_{l,x}}_{(\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l \cdot T_l)_x} + \underbrace{\Phi_{F_2,g,x}}_{k_g \cdot a_{g,l} \cdot C_{F_2,g} \cdot \underbrace{\Omega_g \cdot dx}_{dV_g}} \cdot |\Delta_r H| \quad (7.13)$$

$$- \underbrace{dQ_x}_{h_{gl} \cdot (T_l - T_c) \cdot dS_{gl}}$$

où  $C_p$  désigne la capacité calorifique ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $h$  le coefficient de transfert de chaleur ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ),  $\dot{H}$  le débit enthalpique du fluide (W),  $Q$  le débit de chaleur ou

puissance thermique échangée (W),  $S$  la surface d'échange ( $m^2$ ),  $T$  la température (K),  $\rho$  la masse volumique ( $kg \cdot m^{-3}$ ), l'indice  $c$  le caloporteur et l'indice  $gl$  signifie global, c'est-à-dire prenant en compte l'ensemble des milieux traversés par le flux de chaleur à la coordonnée  $x$ .

$$\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l \cdot dT_l = k_g \cdot a_{g,l} \cdot C_{F_2,g} \cdot \Omega_g \cdot dx \cdot |\Delta_r H| - h_{gl} \cdot (T_l - T_c) \cdot dS_{gl}$$

Une nouvelle variable normée est introduite :  $T^*$ . Elle représente le rapport entre la différence entre la température du liquide à une coordonnée  $x$  du microréacteur et de la température du liquide à l'entrée, et l'élévation de température adiabatique. L'élévation de température adiabatique  $\Delta T_{l,ad}$  (K) est l'élévation maximale de la température qui pourrait survenir dans le liquide en l'absence d'échange thermique avec le caloporteur, c'est-à-dire dans le cas où tout le réactif limitant est consommé. Le réactif limitant est ici le fluor (Hypothèse H8), d'où la relation :

$$\Delta T_{l,ad} = \frac{q_g \cdot C_{F_2,g,e} \cdot |\Delta_r H|}{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l} \quad (7.14)$$

$$T_l^* = \frac{T_l - T_{l,e}}{\Delta T_{l,ad}} = \frac{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l}{q_g \cdot C_{F_2,g,e} \cdot |\Delta_r H|} \cdot (T_l - T_{l,e}) \quad (7.15)$$

$$\begin{aligned} \rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l \cdot \underbrace{\frac{q_g \cdot C_{F_2,g,e} \cdot |\Delta_r H|}{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l}}_{dT_l} \cdot dT_l^* &= k_g \cdot a_{g,l} \cdot \underbrace{C_{F_2,g,e}}_{C_{F_2,g}} \cdot (1 - \xi_g) \cdot \Omega_g \cdot \underbrace{L \cdot dx^*}_{dx} \cdot |\Delta_r H| \\ &\quad - h_{gl} \cdot \left( \underbrace{T_{l,e} + \frac{q_g \cdot C_{F_2,g,e} \cdot |\Delta_r H|}{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l} \cdot T_l^*}_{T_l} - \underbrace{T_{l,e}}_{T_c} \right) \cdot \underbrace{\frac{S_{gl} \cdot L \cdot dx^*}{L}}_{dS_{gl}} \\ \cancel{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l} \cdot \cancel{\frac{q_g \cdot C_{F_2,g,e} \cdot |\Delta_r H|}{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l}} \cdot dT_l^* &= k_g \cdot a_{g,l} \cdot \Omega_g \cdot L \cdot \cancel{C_{F_2,g,e}} \cdot |\Delta_r H| \cdot (1 - \xi_g) \cdot dx^* \\ &\quad - h_{gl} \cdot \left( \cancel{T_{l,e}} + \frac{\cancel{q_g \cdot C_{F_2,g,e} \cdot |\Delta_r H|}}{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l} \cdot T_l^* - \cancel{T_{l,e}} \right) \cdot \cancel{\frac{S_{gl} \cdot L \cdot dx^*}{L}} \\ dT_l^* &= \frac{k_g \cdot S_{g,l}}{q_g} \cdot (1 - \xi_g) \cdot dx^* - \frac{h_{gl} \cdot S_{gl}}{\rho_l \cdot Cp_l \cdot q_l} \cdot T_l^* \cdot dx^* \end{aligned}$$

Un nouveau nombre adimensionnel peut être introduit dans le bilan enthalpique : le nombre d'unité de transfert de chaleur côté liquide  $NUT_l^{ht}$ . Plus ce nombre adimensionnel est élevé, plus le transfert de chaleur est efficace. Le produit  $h_{gl} \cdot S_{gl}$

( $W.K^{-1}$ ) peut être introduit dans ce nombre, car il ne varie pas dans le microréacteur (Hypothèse H11).

$$NUT_l^{ht} = \frac{h_{gl} \cdot S_{gl}}{\rho_l \cdot C_{p_l} \cdot q_l} \quad (7.16)$$

Le bilan enthalpique devient finalement :

$$\frac{dT_l^*}{dx^*} = NUT_g^{mt} \cdot (1 - \xi_g) - NUT_l^{ht} \cdot T_l^* \quad (7.17)$$

### 7.2.1.3 Résolution des bilans

Le système de bilans à résoudre est donc :

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_g}{dx^*} &= NUT_g^{mt} \cdot (1 - \xi_g) \\ \frac{d\xi_l}{dx^*} &= r_{F_2, a, e} \cdot NUT_g^{mt} \cdot (1 - \xi_g) \\ \frac{dT_l^*}{dx^*} &= NUT_g^{mt} \cdot (1 - \xi_g) - NUT_l^{ht} \cdot T_l^* \end{aligned}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\xi_g(x^* = 0) = 0$$

$$\xi_l(x^* = 0) = 0$$

$$T_l^*(x^* = 0) = 0$$

Les solutions sont obtenues analytiquement :

$$\xi_g = 1 - e^{-NUT_g^{mt} \cdot x^*} \quad (7.18)$$

$$\xi_l = r_{F_2, a, e} \cdot (1 - e^{-NUT_g^{mt} \cdot x^*}) \quad (7.19)$$

$$T_l^* = \frac{NUT_g^{mt}}{NUT_l^{ht} - NUT_g^{mt}} \cdot (e^{-NUT_g^{mt} \cdot x^*} - e^{-NUT_l^{ht} \cdot x^*}) \quad (7.20)$$

Ce système a l'avantage d'être simple et de fournir des solutions facilement interprétables. La concentration de fluor suit une décroissance exponentielle le long

du réacteur similaire à celle que l'on observerait au cours du temps avec une réaction du premier ordre dans un réacteur piston. La température du fluide est soumise à deux influences : celle de l'exothermicité de la réaction et celle de l'échange de chaleur avec le caloporteur. La courbe obtenue présentera donc vraisemblablement un extremum.

#### 7.2.1.4 Estimation des grandeurs

Pour pouvoir utiliser les bilans de matière à des fins de simulation, il est nécessaire de pouvoir estimer les propriétés des corps purs (fluor, azote, acétonitrile, anisole, caloporteur) en fonction de la température, les propriétés des mélanges gazeux et liquides et les grandeurs caractéristiques des échanges : le produit  $h_{gl} \cdot S_{gl}$  et le coefficient de transfert  $k_g$ .

##### 7.2.1.4.1 Propriétés des corps purs

Elles sont calculées en fonction de la température à l'aide de corrélations classiques et de valeurs tirées de la littérature [38; 123-125]. Les corrélations utilisées sont décrites dans le rapport préliminaire de Gaëlle Tanguy [1] et les Annexes F.1 et F.2. Les corrélations donnant les propriétés du caloporteur sont données dans le Chapitre 4.

##### 7.2.1.4.2 Propriétés des mélanges

Il est nécessaire de calculer les propriétés des mélanges anisole/acétonitrile et  $F_2/N_2$  en fonction de la température  $T$  et de leur titre en réactif (anisole ou  $F_2$ ), à partir des propriétés des corps purs. Les corrélations utilisées ici sont celles utilisées par le logiciel PRO II. Il s'agit de méthodes de pondération à partir des valeurs des corps purs. Elles sont décrites en Annexe F.3.

##### 7.2.1.4.3 Estimation des paramètres

###### 7.2.1.4.3.1 Coefficient de transfert de matière côté gaz $k_g$

Le coefficient de transfert de matière côté gaz est déterminé expérimentalement à partir des mesures effectuées avec le système  $SO_2/NaOH$ . Cette étude expérimentale est présentée dans le Chapitre 3. La corrélation employée ici est celle obtenue pour un modèle piston de l'écoulement gazeux. Cette corrélation relie le nombre de Sherwood gaz  $Sh_g$  aux nombres de Schmidt gaz  $Sc_g$  et de Reynolds gaz  $Re_g$ .

$$Sh_g = 0,33 \cdot Re_g^{0,82} \cdot Sc_g^{0,33} \quad (7.21)$$

#### 7.2.1.4.3.2 Conductance globale de transfert de chaleur $h_{gl}$

Elle intervient dans le bilan d'énergie. Elle représente la conductance de l'ensemble formé par le film liquide, la plaque réactionnelle et le caloporteur. Ces différents milieux sont des résistances au transfert de chaleur, montées en série, d'où l'expression :

$$\frac{1}{h_{gl} \cdot S_{gl}} = \frac{1}{h_c \cdot S_c} + \underbrace{\frac{e_{rp}}{\lambda_{rp} \cdot S_{rp}}}_{\sim 0} + \frac{1}{h_l \cdot S_l} \quad (7.22)$$

où  $e$  désigne l'épaisseur (m) et l'indice  $rp$  la plaque réactionnelle.

Afin de pouvoir estimer le produit  $h_{gl} \cdot S_{gl}$ , il est nécessaire d'estimer la conductance du caloporteur  $h_c$  et celle du film  $h_l$ , ainsi que de définir les surfaces  $S_l$  et  $S_c$ . Le terme de résistance thermique de la plaque réactionnelle est négligeable (Cf. Chapitre 4).

La conductance de transfert de chaleur du film  $h_l$  est donnée dans le Chapitre 1 :

$$Nu_{l,\infty} = \frac{h_l \cdot \delta}{\lambda_l} = 1,88 \quad (7.23)$$

où  $Nu$  désigne le Nombre de Nusselt,  $\delta$  l'épaisseur du film (m),  $\lambda$  la conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) et l'indice  $\infty$  le profil (ici thermique) établi.

L'expression de l'épaisseur du film en fonction du débit de liquide est donnée dans le Chapitre 1. La surface associée au transfert de chaleur dans le film liquide est la surface de contact du liquide avec la plaque microstructurée, zone correspondant à la surface des parois des microcanaux en contact avec le liquide. Son expression est donnée en Annexe A.3 :

$$S_l = N_{rp} \cdot L_l \cdot (2 \cdot \delta + w_l) \quad (7.24)$$

La conductance de transfert de chaleur du caloporteur  $h_c$  a été déterminée dans le Chapitre 4. Bien qu'évoluant le long du microréacteur, elle est considérée comme étant constante dans ce modèle.

$$Nu_{c,m} = \frac{h_{c,m} \cdot d_{h,c}}{\lambda_c} = 0,779 \cdot Re_c^{0,370} \quad (7.25)$$

$$Re_c = \frac{\rho_c \cdot u_c \cdot d_{h,c}}{\mu_c} \quad (7.26)$$

où  $d_h$  désigne le diamètre hydraulique (m),  $u$  la vitesse ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $\mu$  la viscosité dynamique (Pa.s) et l'indice  $m$  désigne la valeur moyenne.

La surface associée au transfert de chaleur dans le caloporteur est la surface complète des quinze canaux de refroidissement. Son expression, ainsi que celle du diamètre hydraulique des canaux de caloporteur, est donnée dans l'Annexe A.3.

$$S_c = 2 \cdot N_{cp} \cdot L_c \cdot (w_c + p_{cp}) \quad (7.27)$$

où l'indice  $cp$  désigne la plaque de refroidissement.

#### 7.2.1.5 Simulation de la fluoration de l'anisole dans le FFMR

##### 7.2.1.5.1 Programmation du modèle

Le modèle décrit dans cette partie a été programmé dans un classeur Excel [126]. Une première feuille permet à l'utilisateur d'introduire les caractéristiques du microréacteur (dimensions), de la réaction (enthalpie de réaction), ainsi que les conditions opératoires (température, débits, concentrations). Les feuilles suivantes permettent de calculer les propriétés des fluides réactifs, les différents paramètres des bilans et finalement de calculer les profils de température et de concentration dans le microréacteur. L'utilisateur peut donc connaître les conversions prévues du fluor  $X_{F_2}$  et de l'anisole  $X_a$ , les températures maximale et de sortie du liquide et s'assurer de la limitation par le transfert côté gaz (nécessaire à la validité du modèle, basé sur l'hypothèse H5).

### 7.2.1.5.2 Exemple de simulation

Pour les conditions initiales suivantes :

- Débit de liquide  $q_l = 0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Titre massique en anisole du liquide  $\%_{a,l,e} = 5 \%$
- Débit de gaz  $q_g = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Titre molaire en  $F_2$   $y_{F_2,g,e} = 10 \%$
- Débit de caloporteur  $q_c = 700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Température d'entrée  $T_e = 253 \text{ K}$

les profils de température (Figure 7.2-2) et de conversion (Figure 7.2-3) sont obtenus.

Il en ressort que la température du liquide présente bien un maximum au début de la zone réactionnelle. Ce maximum est de 253,6 K à environ 1,3 mm du début de la zone réactionnelle. Ceci est dû au fait que dans cette zone du microréacteur, le titre de fluor est élevé : le débit de fluor transféré est élevé et la puissance thermique générée par la réaction l'est également. Par la suite, la puissance thermique dégagée par la réaction est inférieure à la puissance évacuée par le caloporteur et la température diminue pour atteindre une valeur proche de celle d'entrée. Par ailleurs, ces simulations montrent que le fluor et l'anisole sont consommés sur toute la longueur du microréacteur, tout en obtenant une conversion élevée du fluor (le ratio molaire fluor/anisole est inférieur à 1 dans cette réaction) de 95%. L'ensemble du volume du microréacteur est ainsi utilisé pour cette réaction.

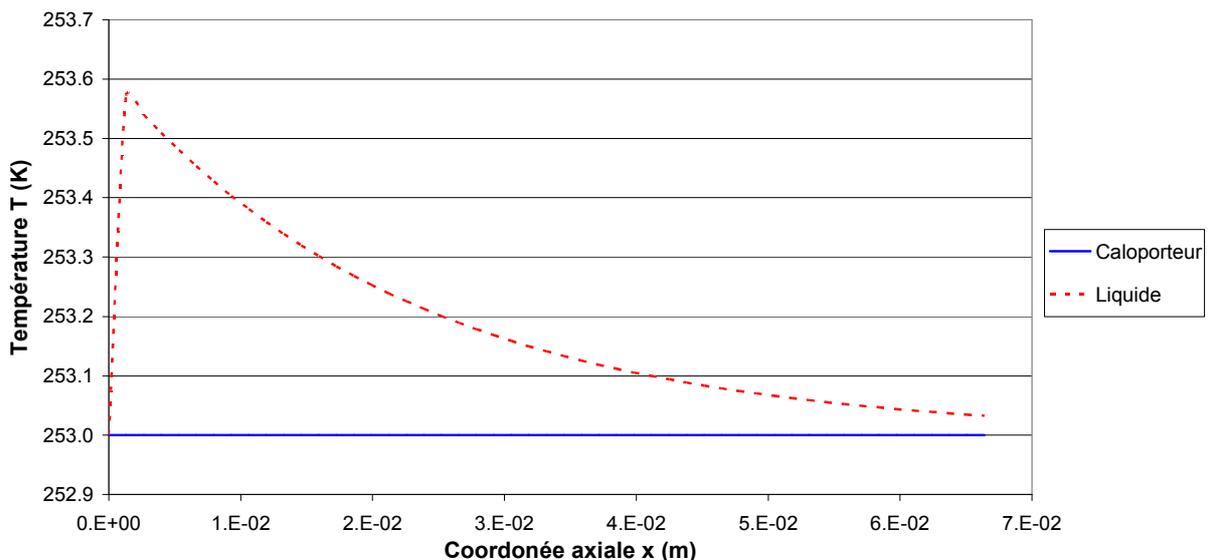
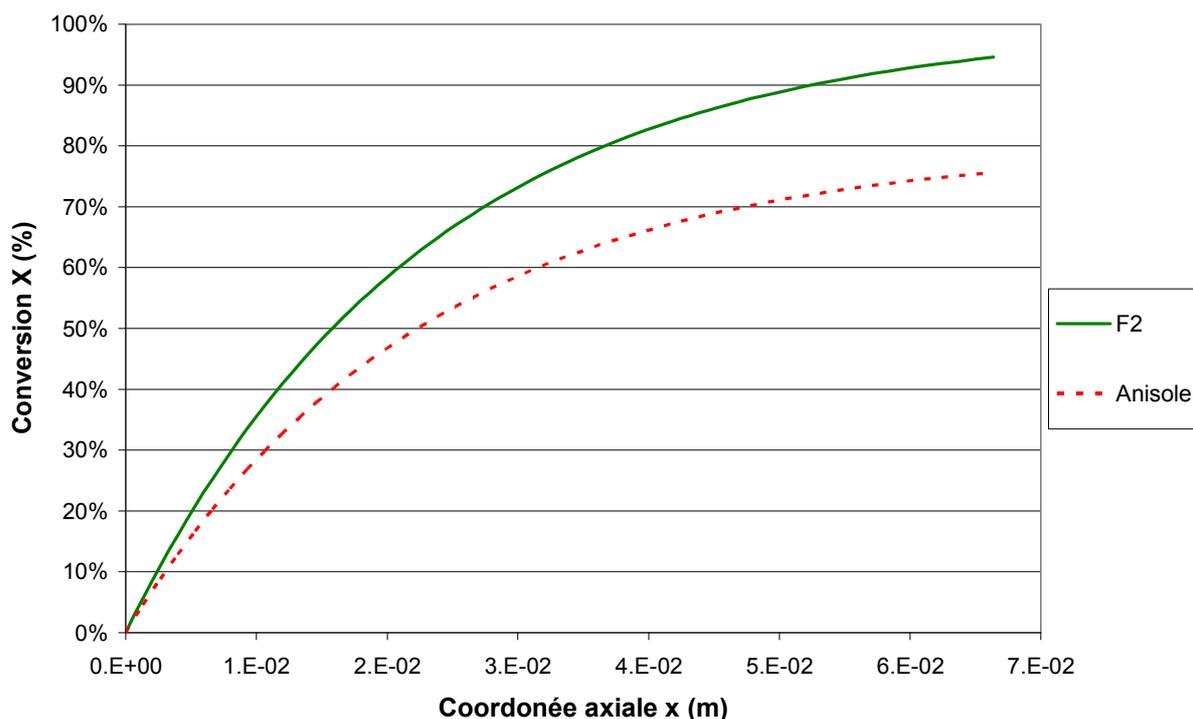


Figure 7.2-2 Exemple de profils simulés des températures du liquide et du caloporteur lors de la fluoration directe de l'anisole dans le FFMR



**Figure 7.2-3 Exemple de profils simulés des conversions de l'anisole et du fluor lors de la fluoration directe de l'anisole dans le FFMR**

#### 7.2.1.6 Limitations du modèle

Ce modèle a été conçu pour pouvoir sélectionner les conditions de fluoration *a priori* intéressantes à étudier. Les prédictions de ce modèle seront éloignées de la réalité notamment pour les raisons suivantes :

- Le modèle ne prend pas en compte les réactions secondaires, notamment les difluorations. La conversion de l'anisole est ainsi certainement surévaluée et celle du fluor sous-estimée.
- Le coefficient de transfert de chaleur est ici supposé constant, alors que les simulations numériques (cf. Chapitre 4) montrent qu'elle décroît le long du réacteur. La chaleur évacuée en début de réacteur sera plus élevée que celle simulée, ce qui aura comme conséquence de réduire la valeur du maximum de température du liquide.
- La cinétique apparente de la réaction est supposée, dans le modèle, être uniquement due au transfert de matière côté gaz. Cette cinétique dépend en réalité du transfert de matière côté gaz et de la cinétique intrinsèque de la réaction.

## 7.2.2 Obtention du plan d'expériences

### 7.2.2.1 Méthode d'obtention du plan d'expériences

Ce plan a été obtenu grâce au modèle décrit dans la partie précédente. De façon simplifiée, le plan d'expériences est obtenu de la manière suivante:

1. Un tableau contenant toutes les combinaisons de valeurs des conditions opératoires retenues est créé dans une feuille du fichier Excel contenant le modèle.
2. Une macro en Visual Basic Application (VBA) pour Excel permet alors de remplir automatiquement ce tableau avec les valeurs des conversions, des températures, etc. obtenues par simulation avec le modèle. Cette macro sélectionne ensuite les expériences possibles (débits de gaz compris dans la gamme des débitmètres) et intéressantes du point de vue cinétique (pas de limitation côté liquide, maximum de température modéré).
3. Une autre macro VBA Excel permet alors de créer une feuille contenant la liste des expériences retenues.
4. Un nombre limité d'expériences permettant d'étudier au mieux l'effet des conditions opératoires sur les résultats de la fluoration est alors sélectionné par l'utilisateur.
5. Ces expériences ont été regroupées et classées selon leur degré de risque.

### 7.2.2.2 Conditions opératoires retenues

Les conditions opératoires sur lesquelles l'opérateur peut intervenir directement sont les suivantes:

1. Débit d'azote de dilution entrant,
2. Débit de F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10% entrant,
3. Titre massique en anisole du liquide réactif,
4. Débit de liquide entrant,
5. Température de travail,
6. Solvant.

La dernière condition est invariante dans cette étude (acétonitrile). Il reste donc cinq conditions expérimentales à tester. Il a semblé plus pertinent de remplacer les deux premières conditions par:

- titre molaire en fluor du gaz en entrée,
- ratio molaire fluor/anisole à l'entrée.

Concernant le ratio molaire, ce choix s'explique par le fait que ce ratio détermine la conversion maximale atteignable par le système (Cf. 7.2.1.2.1.2) et qu'il influe sur l'évolution du rapport du flux maximum d'anisole dans le liquide sur le flux maximum

de fluor dans le gaz (Cf. 7.2.2.3). Il a aussi une influence sur la chimie: plus ce ratio est élevé, plus les réactions secondaires (polyfluorations, réactions radicalaires etc.) peuvent se produire, diminuant la sélectivité.

Les 5 conditions opératoires sont ainsi, dans l'ordre d'influence sur les résultats des expériences :

1. Température  $T$ ,
2. Titre massique en anisole du liquide  $\%_{a,l,e}$ ,
3. Ratio molaire  $F_2$ /Anisole noté  $r_{F_2,a,l,e}$ ,
4. Titre molaire en fluor du gaz  $y_{F_2,g,e}$ ,
5. Débit de liquide  $q_l$ .

L'influence de ces paramètres sur la conversion pour chaque limitation de la cinétique apparente (régime chimique ou physique) est donnée dans le Tableau 7.2-1.

Paramètre expérimental modifié	Effet sur la conversion de l'anisole		
	Limitation par la cinétique chimique	Limitation par le transfert de matière côté gaz	Limitation par le transfert de matière côté liquide
Température	Effet important ; plus la température est faible, plus la conversion est basse.	Peu ou pas d'effet.	
Titre en anisole	Aucun effet.		Effet important ; la conversion augmente avec le titre.
Ratio molaire $F_2$ /anisole	Plus celui-ci est élevé, plus la conversion est importante.		
Titre en fluor du gaz	Effet important ; la conversion augmente avec le titre molaire.	Peu d'effet : à ratio molaire constant, la baisse de débit du gaz compense l'augmentation du titre.	Peu ou pas d'effet.
Débit du liquide	Effet important ; la conversion diminue avec l'augmentation du débit.	Peu ou pas d'effet.	Effet important ; la conversion diminue avec l'augmentation du débit.

**Tableau 7.2-1 Effet des paramètres expérimentaux sur la conversion de l'anisole selon le paramètre cinétique limitant**

Les valeurs testées pour les différents paramètres sont:

- 243 - 253 - 263 - 273 K pour la température. Ces basses températures favorisent l'obtention du régime chimique en diminuant la vitesse de réaction. Elles sont aussi nécessaires pour éviter les réactions radicalaires indésirables.
- 5 - 10 - 30 % pour le titre massique en anisole du liquide. 30% est la valeur souhaitée pour Rhodia dans un procédé industriel [1].
- 40 - 60 - 80 % pour le ratio molaire. Cette valeur doit être inférieure à 100% pour rester dans la limitation de transfert côté gaz et obtenir une sélectivité convenable.
- 2 - 5 - 10% pour le titre molaire en fluor du gaz. 10% est la valeur souhaitée par Rhodia pour un procédé industriel et est le titre du mélange gazeux employé.
- 0,2 - 1 - 2,0 mL.min<sup>-1</sup> pour le débit de liquide. Cette gamme permet d'avoir des films d'épaisseur comprise entre 30 et 70 µm environ.

### 7.2.2.3 Critères de sélection des expériences

Il est possible de concevoir 4 x 3 x 3 x 3 x 3 = 324 expériences envisageables. Elles ne sont pas toutes réalisables ou pertinentes. Les critères de sélection des expériences ont été les suivants:

#### C1 Température constante du liquide dans le microréacteur.

- a élévation de la température entre entrée et sortie faible

$$\Delta T_{l,e,s} = T_{l,s} - T_{l,e} \leq 1 \text{ K} \quad (7.28)$$

- b Ampleur du pic de température faible

$$\Delta T_{l,max} = T_{l,max} - T_{l,e} \leq 3 \text{ K} \quad (7.29)$$

#### C2 Contrainte diffusionnelle. En cas de limitation par le transfert, celui-ci doit avoir lieu côté gaz.

$$\eta = \frac{\Phi_{\max,a}}{\Phi_{\max,F_2}} = \frac{k_l \cdot C_{a,e}}{k_g \cdot C_{F_2,e}} \geq 3 \quad (7.30)$$

#### C3 Contrainte de débit. Les débits de fluor et d'azote d'entrée doivent être dans la gamme des débitmètres (de 150 mL.min<sup>-1</sup> pour F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et de 4 L.min<sup>-1</sup> pour N<sub>2</sub>).

où  $\Delta T$  désigne la différence de température (K),  $\eta$  le rapport de flux maximaux, l'indice *max* le maximum et l'indice *s* la sortie.

Les critères C1a et C1b ont été définis en prenant en compte de considérations de cinétique chimique et de sécurité. En effet, la vitesse de réaction est très sensible à la température, il est donc souhaitable de ne pas avoir de fortes variations de la

température. De plus, tout point chaud favorise les réactions secondaires indésirables (sélectivité), lesquelles peuvent être dangereuses. Le critère C2 permet d'éviter que la cinétique apparente soit limitée par le transfert de matière côté liquide. Le critère C3 permet de tenir compte des limites de l'installation.

Ces critères, introduits dans une macro VBA [126] ont permis d'éliminer 210 expériences sur les 324 envisageables: il y a donc 114 expériences réalisables.

#### 7.2.2.4 Sélection des expériences du plan

Les expériences réalisables sont trop nombreuses et sont redondantes en terme d'information. Il faut donc sélectionner un nombre limité d'expériences de manière à étudier l'influence des différentes conditions opératoires. La méthode de sélection est:

- Sélectionner un triplet de valeurs ( $q_l$ ,  $y_{F2,g,e}$ ,  $r_{F2,a,e}$ ) tels que les douze combinaisons de  $T$  et  $\%_{a,l,e}$  soient réalisables. Ceci permettra d'étudier finement l'influence de la température et du titre massique en anisole du liquide.
- Le doublet de valeurs ( $q_l$ ,  $y_{F2,g,e}$ ) doit permettre de réaliser des expériences avec les deux autres valeurs du ratio (pour étudier l'effet de ce paramètre).
- La valeur de  $q_l$  doit permettre d'étudier les trois valeurs de  $y_{F2,g,e}$  avec un même triplet de valeurs ( $r_{F2,a,e}$ ,  $\%_{a,l,e}$ ,  $T$ ).

De cette manière, toute expérience peut être comparée à une autre réalisée avec les mêmes valeurs des paramètres, exceptée pour un paramètre. Chaque paramètre peut ainsi être étudié individuellement. Par ailleurs, les paramètres jugés les plus importants sont ceux les plus étudiés. Le nombre d'expériences sélectionnées dans un premier temps est de 37.

Par ailleurs, l'emploi de fluor gazeux, à cause de sa toxicité et de sa réactivité élevées, entraîne de nombreuses contraintes de sécurité (cf. Chapitre 6). Il est donc nécessaire d'envisager les expériences du point de vue de la sécurité. Il semble approprié de commencer par les expériences les moins dangereuses *a priori* et d'analyser les résultats de ces dernières afin de s'assurer que les expériences plus dangereuses *a priori* peuvent être réalisées.

Les critères de sécurité sont:

- un faible flux molaire de fluor sortant du microréacteur  $F_{F_2,s}$ , qui doit être traité par la suite,
- un faible flux molaire entrant de fluor  $F_{F_2,e}$ ,
- une faible différence entre température maximale du pic de température et de la température d'entrée  $\Delta T_{l,max}$ : plus le pic de température est important, plus le risque de réactions radicalaires est grand.

Les 37 expériences ont été classées selon ces trois critères qui évoluaient de façon analogue selon les expériences (Cf. Tableau 7.2-2). En effet, plus le débit molaire de fluor entrant est important, plus le débit molaire de fluor sortant risque de l'être et plus le pic de température sera important par la présence plus importante de ce réactif ici limitant. Les expériences permettant d'étudier l'influence de la température et du ratio molaire  $F_2$ /anisole (pour des valeurs constantes des autres paramètres) seront réalisées dans un premier temps, puis répétées afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Elles constitueront une base pour les prochaines expériences, notamment en indiquant à quelles températures la réaction est éventuellement suffisamment ralentie pour devenir limitante.

Ordre Expérience (Sécurité)	Ordre d'importance	Importance croissante du paramètre ->					Sécurité				
		5	4	3	2	1	Débit molaire de fluor sortant $F_{F2,s}$ mmol.min <sup>-1</sup>	Débit molaire de fluor entrant $F_{F2,e}$ mmol.min <sup>-1</sup>	Différence Temp. Max. - Entrée $\Delta T_{I,max}$ K		
		Débit liquide $q_l$ mL.min <sup>-1</sup>	Titre molaire gaz $Y_{F2,g,e}$ %	Ratio molaire $F_2$ /anisole $r_{F2,a,e}$ %	Titre massique liquide $\%_{a,l,e}$ %	Temp. T K					
1	29	0,2	10%	40%	5%	253	1,1	31	0,2		
2	30					243	1,2	31	0,2		
3	31					263	1,1	30	0,2		
4	32					273	1,0	30	0,2		
5	5			253		80%	5%	253	3,3	62	0,4
6	6			243				3,5	62	0,4	
7	7			263				3,2	61	0,4	
8	8			273				3,1	60	0,4	
9	17			253	40%	10%		253	3,4	62	0,4
10	18			243				3,5	63	0,4	
11	19			263				3,3	61	0,4	
12	20			273				3,1	61	0,4	
13	13			253	60%		10%	253	6,3	93	0,6
14	14			243				6,5	94	0,6	
15	15			263				6,0	92	0,6	
16	16			273				5,8	91	0,5	
17	1	253	80%	10%	253	9,6		124	0,8		
18	2	243			9,9	126		0,8			
19	3	263			9,3	123		0,7			
20	4	273			9,0	121		0,7			
21	33	1,0	40%		5%	253	13,1	154	0,9		
22	34					243	13,6	156	1,0		
23	35					263	12,7	152	0,9		
24	36					273	12,3	150	0,9		
25	37	2,0		80%		30%	273	33,1	300	1,5	
26	9						253	48,8	389	2,0	
27	10	243					50,2	393	2,0		
28	11	263					47,4	385	1,9		
29	12	273	46,1		380		1,8				
30	25	0,2	5%		80%		253	62,5	389	1,7	
31	26						243	64,2	393	1,8	
32	27						263	60,9	385	1,7	
33	28			273		59,3	380	1,6			
34	21		2%	80%		30%	253	83,0	389	1,5	
35	22						243	85,1	393	1,5	
36	23						263	81,0	385	1,4	
37	24						273	79,1	380	1,3	

Tableau 7.2-2 Classement des expériences par sécurité décroissante

## **7.3 EXPERIENCES ET INTERPRETATION**

### **7.3.1 Expériences effectuées**

Le plan d'expériences présenté dans le Tableau 7.2-2 a servi de guide pour les premiers essais de fluoration. 27 essais de fluoration inspirés par ce plan ont été jugés corrects (sur environ 35 essais effectués) sur la base de la reproductibilité des résultats (à trois exceptions près, chaque expérience a été reproduite). Ces 27 essais correspondent à 15 expériences du plan d'expériences. Dans ces 15 expériences, seuls les trois premiers paramètres ont été modifiés. Toutes ces expériences ont donc été effectuées avec un débit de liquide constant ( $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et avec un titre molaire en fluor de 10,2 %.

Une fois ces essais effectués, il a été décidé de procéder à de nouvelles expériences qui ne se trouvaient pas dans le plan d'expérience initial. Les expériences 38 à 40 permettent d'étudier la fluoration de l'anisole à des ratios molaires employés plus élevés que dans les précédentes expériences. Ils varient entre 100 et 200%. Les expériences 41 à 43 permettent de travailler à plus fort débit de gaz, car le titre en fluor de celui-ci sera plus faible (1% au lieu de 10%), le fluor étant alors mélangé à de l'azote. A plus fort débit de gaz, les phénomènes de rétrodiffusion seraient moins importants, le temps de séjour étant diminué. Par contre, l'augmentation du coefficient de transfert de matière est compensée par la diminution du temps de passage du gaz.

36 essais de fluoration valides ont ainsi été effectués. Ils correspondent à 21 expériences et leur éventuelle répétition. L'ensemble des expériences effectuées et leur conditions opératoires est présenté dans le Tableau 7.3-1.

Ordre Expérience	Importance croissante du paramètre ->				
	5	4	3	2	1
	Débit liquide  $q_i$ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Titre molaire gaz  $y_{F_2,g,e}$ %	Ratio molaire $F_2/\text{anisole}$  $r_{F_2,a,e}$ %	Titre massique liquide  $\%_{a,l,e}$ %	Temp.  $T$ $^{\circ}\text{C}$
1	0,2	10%	40%	5%	-20
3					-10
4					0
5					-20
7					-10
8			0		
9			80%	-20	
11				-10	
12				0	
13				-20	
15		-10			
16		0			
17		10%	-20		
19			-10		
20			0		
38			100%		
39			150%		
40		200%			
41		1%	40%	10%	0
42					
43	80%				
					-10

Tableau 7.3-1 Conditions opératoires des expériences effectuées

### 7.3.2 Problèmes rencontrés lors des expériences

Lors des expériences, plusieurs difficultés récurrentes ont été rencontrées :

- **Régulation de la température.** La plupart des problèmes de l'installation sont liés au bon fonctionnement du circuit de refroidissement.
  - **Pertes thermiques.** L'installation peut travailler jusqu'à  $-10\text{ °C}$  sans difficultés, mais ne peut descendre en dessous de  $-20\text{ °C}$ . Malgré l'isolation thermique, de l'humidité se condense sur les canalisations, le microréacteur et les échangeurs. Ceci empêche d'étudier la réaction à  $-30\text{ °C}$  comme il était souhaité initialement.
  - **Blocage du circuit caloporteur.** Evoqué dans le Chapitre 6. Des cristaux de glace peuvent se former dans la cuve de caloporteur : un balayage à l'azote dans la cuve permet de remédier à ce problème.
  - **Température des fluides.** Les fluides réactionnels (gaz, liquide) entrant dans le microréacteur ne sont pas à la température du caloporteur, à cause des pertes thermiques. Le liquide n'atteint donc la température de consigne qu'au contact de la plaque réactionnelle.
- **Pompe péristaltique.** Les tubulures de la pompe péristaltique semblent mollir au contact du liquide et se déforment rapidement en cours d'utilisation. Une même tubulure ne peut pas être utilisée plus de deux jours de manipulation sans se fissurer ou se rompre. La tubulure de la pompe péristaltique doit être constamment surveillée en cours de manipulation.
- **Système d'échantillonnage.** Les ordres de déplacement de chariot ou de plateau ne sont pas toujours effectués ou sont effectués deux fois au lieu d'une seule. Ce problème est dû à la carte d'interfaçage des moteurs pas à pas Charlyrobot.
- **Echantillons.** Les flacons en polypropylène récoltant les échantillons doivent être percés d'un orifice qui permet à l'air contenu dans le flacon de s'évacuer lors de l'échantillonnage. Cependant, le liquide s'écoule parfois en dehors du flacon par cet orifice.

### 7.3.3 Analyse des produits de la réaction

Lors de chaque essai de fluoration, un minimum de deux échantillons de liquide (normalement trois) ont été prélevés. Ces échantillons de liquide sont de couleur jaune pâle à brun foncé. Ils sont ensuite analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC). La méthode est décrite en Annexe F.4. Elle est basée sur une méthode mise au point par Rhodia [127; 128]. Seuls les essais où l'analyse de deux des échantillons donnait des résultats concordants en termes de conversion en anisole et de rendements en composés fluorés ont été pris en compte. Ces essais

sont alors répétés. Si les deux essais d'une même expérience donnent des résultats identiques, alors ces essais sont considérés corrects (le régime permanent était atteint quand ces échantillons ont été prélevés). Dans le cas contraire, un essai supplémentaire est réalisé, afin de déterminer lequel des deux premiers essais est non reproductible. Seuls trois essais parmi trente pris en compte se sont révélés incorrects.

Chaque échantillon a fait l'objet de deux préparations, elles-mêmes analysées deux fois. Les résultats obtenus donnent les concentrations des différentes espèces dans l'échantillon. Lors des expériences de fluoration, il est apparu que seuls sept composés aromatiques étaient présents en quantité mesurable dans les échantillons :

1. Anisole (noté a),
2. 2-fluoroanisole (2 fa),
3. 4-fluoroanisole (4 fa),
4. 3-fluoroanisole (3 fa)
5. 2,4-difluoroanisole (2,4 dfa),
6. 2,6-difluoroanisole (2,6 dfa).

Les chromatogrammes obtenus sont d'interprétation aisée. Il n'y a pas de pics parasites, excepté en tout début de chromatogramme (entre 2 et 5 minutes ; ces pics augmentent en intensité avec le ratio molaire). Un exemple de chromatogramme obtenu pour un échantillon issu de la fluoration (préparation à faible dilution) est donné dans la Figure 7.3-1.

Les conversions  $X$  et les rendements  $Y$  ont été calculés par rapport à la quantité totale de composés aromatiques mesurés dans l'échantillon. Ainsi, la conversion de l'anisole  $X_a$  a pour expression :

$$X_a = \frac{C_{arom,s} - C_{a,s}}{C_{arom,s}} \quad (7.31)$$

avec

$$C_{arom,s} = C_{a,s} + C_{2fa,s} + C_{4fa,s} + C_{3fa,s} + C_{24dfa,s} + C_{26dfa,s} \quad (7.32)$$

Le rendement en 2-fluoroanisole s'écrit :

$$Y_{2fa} = \frac{C_{2fa,s}}{C_{arom,s}} \quad (7.33)$$

où l'indice *arom* désigne tous les composés aromatiques analysés.

La sélectivité *W* est définie par :

$$W_{2fa} = \frac{C_{2fa,s}}{C_{arom,s} - C_{a,e}} = \frac{Y_{2fa}}{X_{2fa}} \quad (7.34)$$

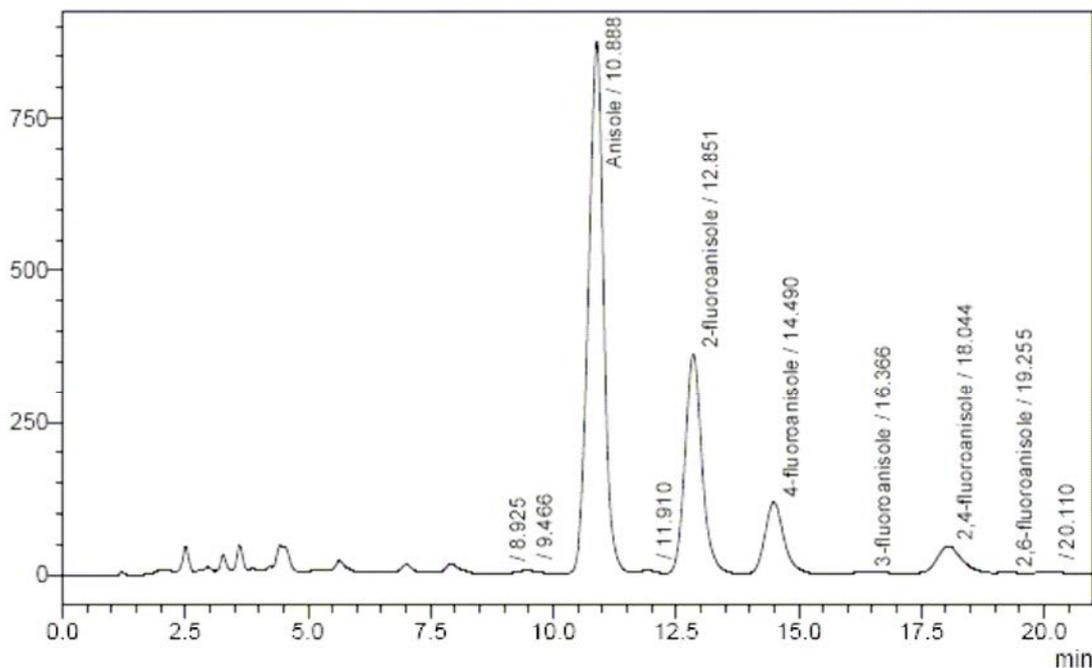


Figure 7.3-1 Exemple de chromatogramme d'un échantillon (ratio molaire inférieur à 150 %)

Etant donné que la concentration totale en aromatique en sortie peut différer de la concentration en anisole en entrée, il est alors possible de vérifier le bilan de matière sur les composés aromatiques :

$$\tau = \frac{C_{arom,s}}{C_{a,e}} \quad (7.35)$$

où  $\tau$  désigne le taux de recouvrement des aromatiques.

Les bilans de matière effectués sur les composés aromatiques donnent des valeurs de  $\tau$  comprises généralement entre 85% et 95% (valeurs extrêmes 58% et 100%). Il semble que la valeur de  $\tau$  diminue avec l'augmentation de la conversion.

Le fichier texte enregistré par l'automatisme lors des manipulations est traité par un programme en Visual Basic Applications pour Excel [129]. Il est donc possible de connaître les débits et les températures moyennes lors de la prise d'un échantillon. Ces données sont nécessaires pour calculer la conversion du fluor, ainsi que les valeurs réelles des paramètres expérimentaux. Pour un essai donné, la température prise en compte est la valeur moyenne des températures d'entrée et de sortie du caloporteur durant la durée de la prise des échantillons (en tenant compte du temps de passage du liquide entre la sortie du microréacteur et le système d'injection). Les valeurs des débits volumiques, mesurées en aval des échangeurs de chaleur, sont corrigées afin de tenir compte de la température dans le microréacteur (expansion physique des fluides). Ces valeurs sont regroupées pour chaque essai dans un tableau en annexe F.5. Les résultats obtenus pour ces 36 essais sont données en Annexe F.6. Les essais notés *xrép* sont les répétitions des expériences notées *x*.

### 7.3.4 Interprétation

#### 7.3.4.1 Généralités

21 expériences ont été réalisées et 15 d'entre elles ont été répétées. Les valeurs de conversion, rendement et sélectivité obtenues varient peu entre un essai et sa répétition. Les valeurs minimale, maximale et moyenne des conversions, rendements et sélectivités sont données dans le Tableau 7.3-2.

Composé	Conversion ou rendement			Sélectivité		
	Min %	Max %	Moy %	Min %	Max %	Moy %
<b>F<sub>2</sub></b>	42%	75%	61%	-	-	-
<b>Anisole</b>	21%	65%	35%	-	-	-
<b>2 fa</b>	10%	23%	18%	34%	59%	52%
<b>3 fa</b>	0,17%	0,47%	0,34%	0,58%	1,61%	1,00%
<b>4 fa</b>	6,3%	14,3%	10,2%	18%	42%	30%
<b>2,4 dfa</b>	1,2%	13,9%	4,1%	5,2%	21,3%	10,4%
<b>2,6 dfa</b>	0,04%	16,66%	2,76%	0,2%	25,5%	6,1%

Tableau 7.3-2 Valeurs extrêmes des conversions, rendements et sélectivités

### 7.3.4.2 Produits obtenus et sélectivités

Les produits pouvant être obtenus par mosubstitution et disubstitution de l'anisole par le fluor sont représentés dans la Figure 7.3-2. Les valeurs de rendements indiquées pour les produits monofluorés sont ceux obtenus par *Cacace et al.* [115].

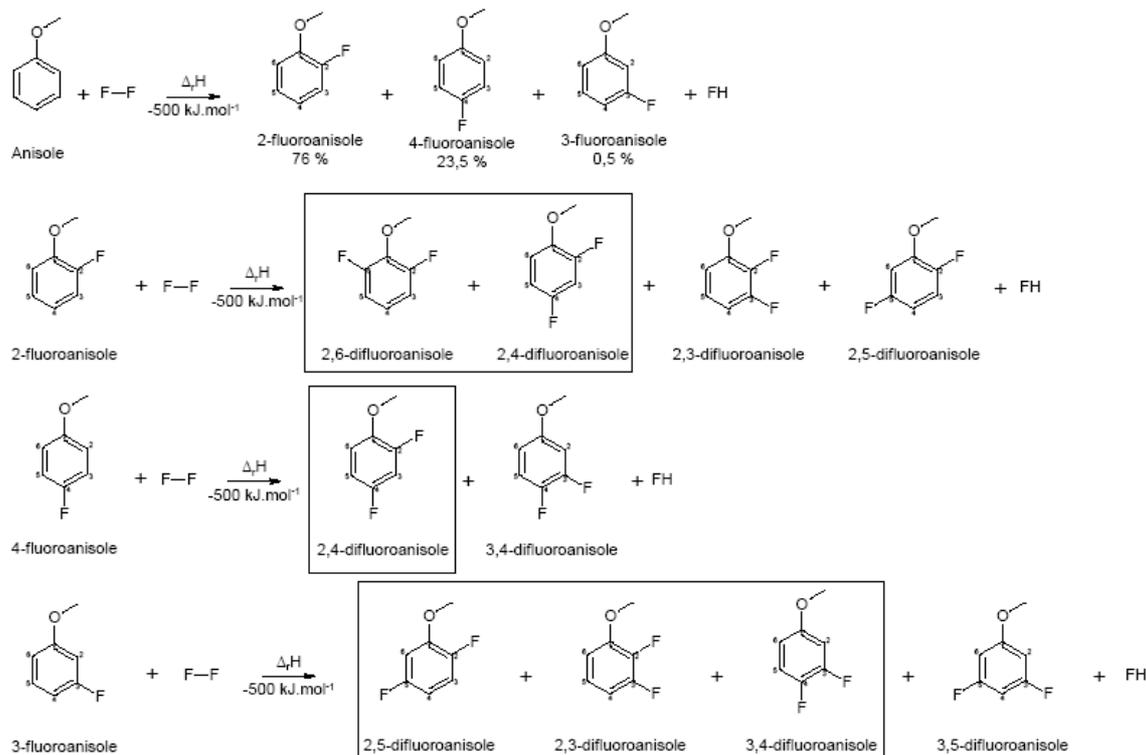


Figure 7.3-2 Schéma réactionnel de la fluoration et de la difluoration directes de l'anisole

Les produits obtenus et les sélectivités moyenne associées (cf. Tableau 7.3-2) sont présentés ci-dessous :

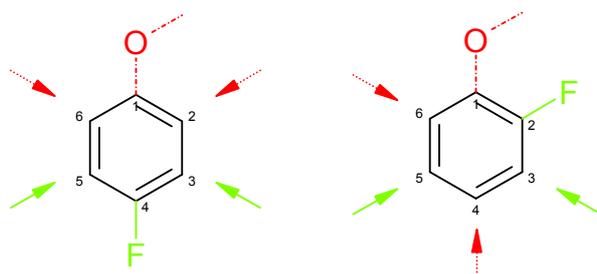
- 2-fluoroanisole, 52%;
- 4-fluoroanisole, 30%;
- 3-fluoroanisole, 1,00 %;
- 2,4-difluoroanisole, 10,4%;
- 2,6-difluoroanisole, 6,1%.

Ces composés et leurs sélectivités corroborent un mécanisme de substitution électrophile d'un hydrogène aromatique par le fluor. En effet, les produits obtenus sont aromatiques, ce qui exclut une réaction d'addition possible avec le fluor, contrairement aux autres halogènes [63]. Cette substitution s'effectue uniquement sur le noyau aromatique et non sur les hydrogènes du groupe méthoxy, ce qui aurait pu être le cas lors d'une réaction radicalaire.

Le groupement méthoxy est orthopara-orienteur pour une substitution électrophile. Or, les o-fluoroanisole (2 fa) et p-fluoroanisole (4 fa) sont obtenus dans un ratio proche de 2 (deux positions ortho pour une position para), tandis que le m-fluoroanisole (3 fa) est à l'état de trace. Par ailleurs, la réaction est effectuée à basse température, dans un solvant polaire et en l'absence de lumière, ce qui favorise un mécanisme électrophile pour la monosubstitution, mais également pour la disubstitution. Lors d'une substitution électrophile sur un aromatique portant déjà deux substituants, deux situations peuvent être rencontrées :

1. soit les effets orienteurs des 2 substituants s'ajoutent sur une position qui est alors favorisée,
2. soit les effets orienteurs des 2 substituants portent sur des positions différentes.

Ce dernier cas est rencontré ici, comme le montre la Figure 7.3-3. Dans cette situation, c'est le substituant le plus électrodonneur qui impose son orientation, ici le groupement méthoxy. La fluoration des 2 fa et 4 fa formera donc préférentiellement du 2,4 dfa et non pas de 2,5 dfa. Par ailleurs, l'absence des 3,4 dfa et 2,3 dfa conforte cette hypothèse.



**Figure 7.3-3 Effets orienteurs des substituants sur le 4-fluoroanisole (à gauche) et le 2-fluoroanisole (à droite)**

Ceci montre que les fluorations ont été effectuées selon un mécanisme de substitution électrophile, ce qui était souhaité. D'éventuelles réactions radicalaires ne se sont pas ou peu produites. Un schéma réactionnel de la fluoration de l'anisole peut alors être proposé (cf. Figure 7.3-4). Par ailleurs, les produits cibles de cette réaction sont le 2- et le 4- fluoroanisole. Ceux-ci ont été obtenus avec des sélectivités additionnées de 52,6% (Essai 40rép) à 92,4% (Essai 12rép). Exceptés pour deux expériences (39 et 40), cette sélectivité est supérieure à celle de 70% que Rhodia souhaite [1].

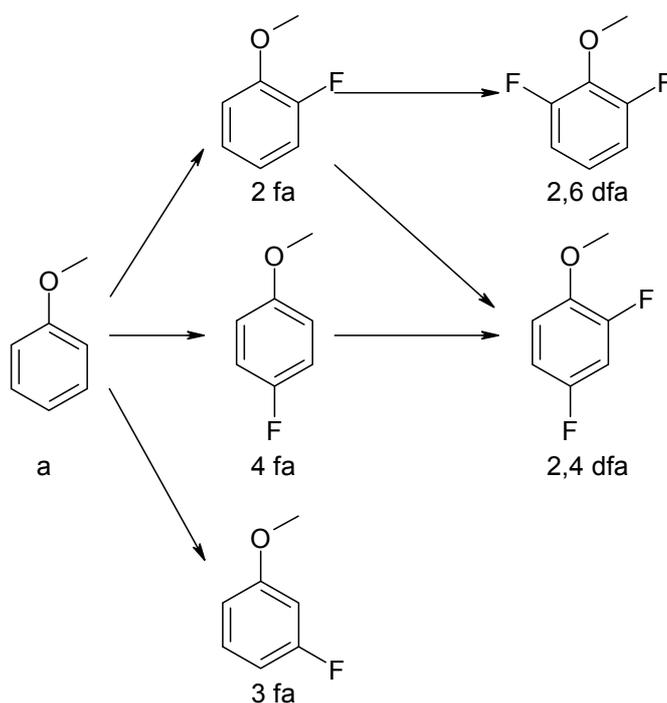


Figure 7.3-4 Schéma réactionnel supposé de la fluoration de l'anisole

Les chromatogrammes des échantillons issus des expériences 39 et 40 (cf. Figure 7.3-5) se distinguent des autres chromatogrammes par la présence d'une déviation importante de la ligne de base entre 2 et 8 min. Il semblerait que des produits secondaires indésirables et de nature inconnue se forment à des valeurs élevées du ratio molaire  $r_{F2,a,e}$ . Etant donné le faible temps de rétention de ces composés et leur faible absorption en ultraviolet (UV), l'hypothèse d'une réaction entre acétonitrile et fluor peut être avancée.

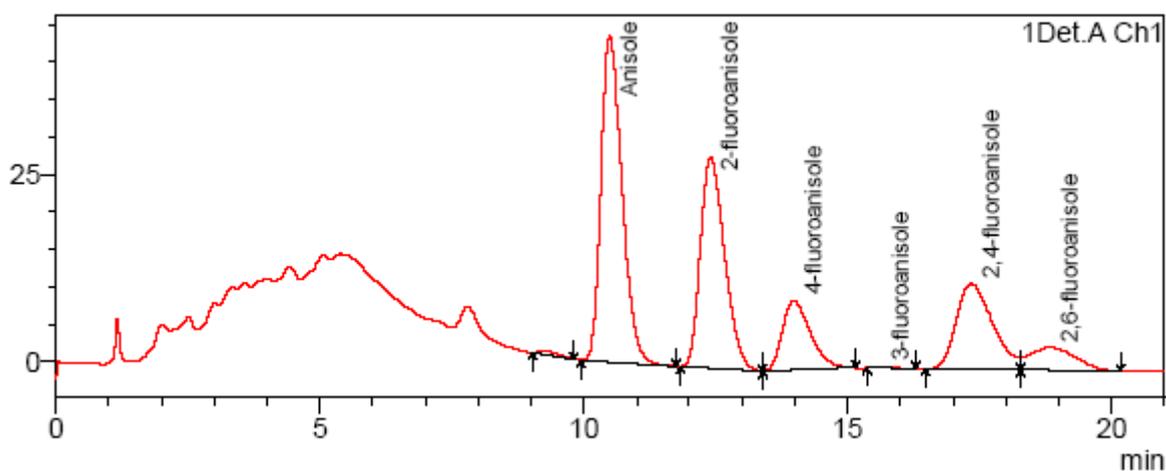


Figure 7.3-5 Exemple de chromatogramme d'un échantillon issu de l'expérience 40

### 7.3.4.3 Influence du titre massique en anisole

L'évolution de la conversion de l'anisole en fonction du titre massique en anisole du liquide entrant  $\%_{a,l,e}$  a été étudiée pour les essais de fluoration effectués avec un titre molaire en gaz de 10 %, en distinguant les essais effectués pour différents ratios molaires (40%, 60% et 80%) et les différentes températures. Cette évolution est représentée dans la Figure 7.3-6, la Figure 7.3-7 et la Figure 7.3-8. Il en ressort que le titre massique en anisole n'influe pas sur la conversion de l'anisole. Les expériences effectuées à différent titre massique en anisole peuvent être donc regroupées et traitées ensemble.

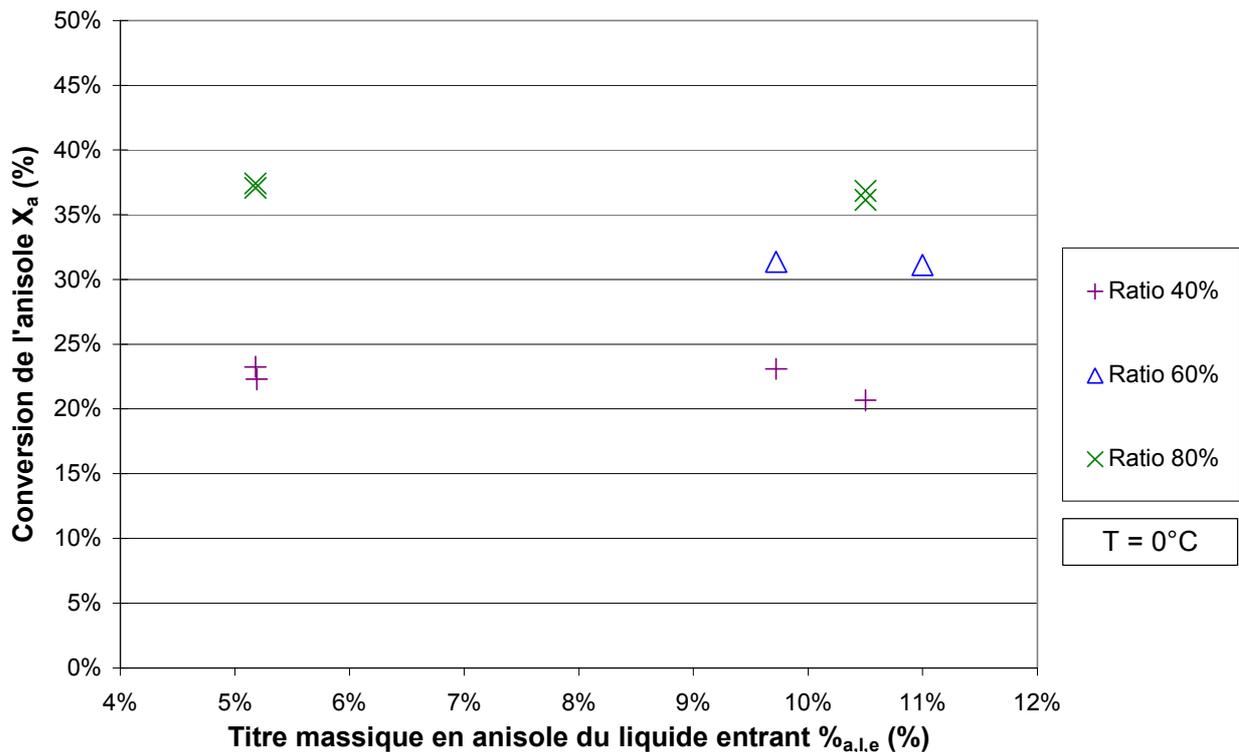


Figure 7.3-6 Evolution de la conversion de l'anisole en fonction du titre massique en anisole, pour  $T = 0^{\circ}\text{C}$

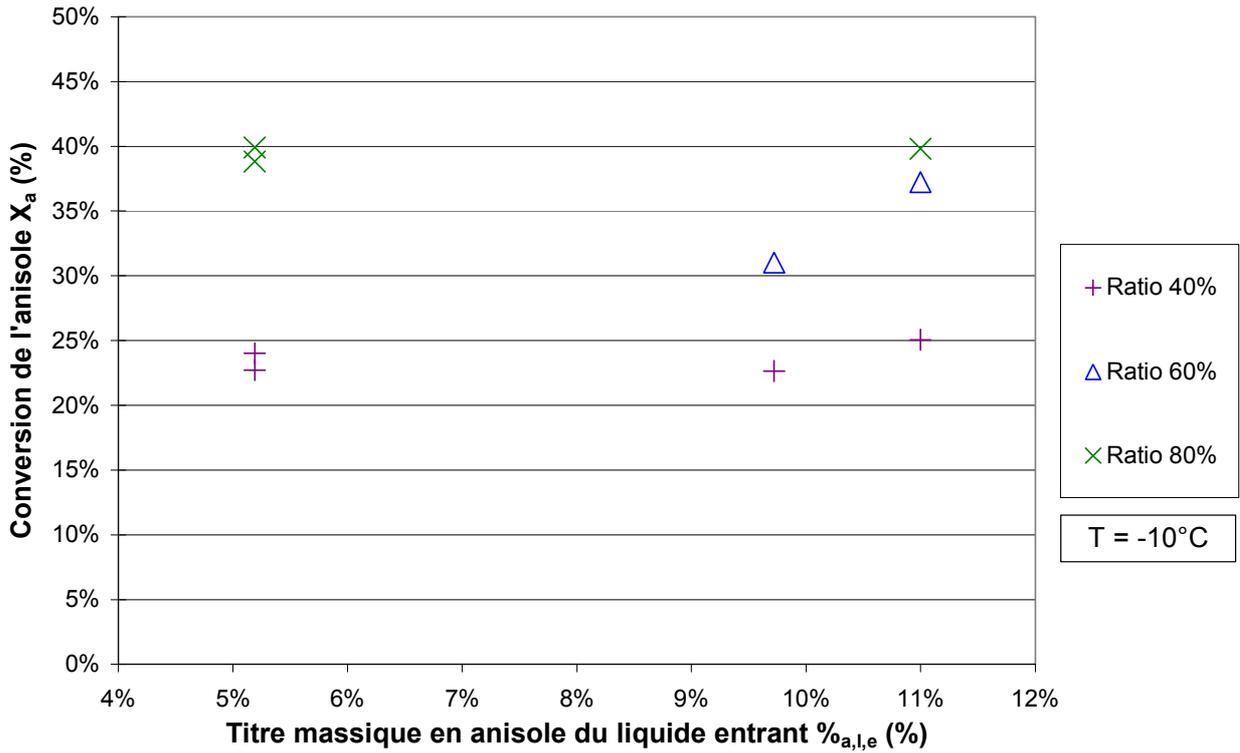


Figure 7.3-7 Evolution de la conversion de l'anisole en fonction du titre massique en anisole, pour  $T = -10^\circ\text{C}$

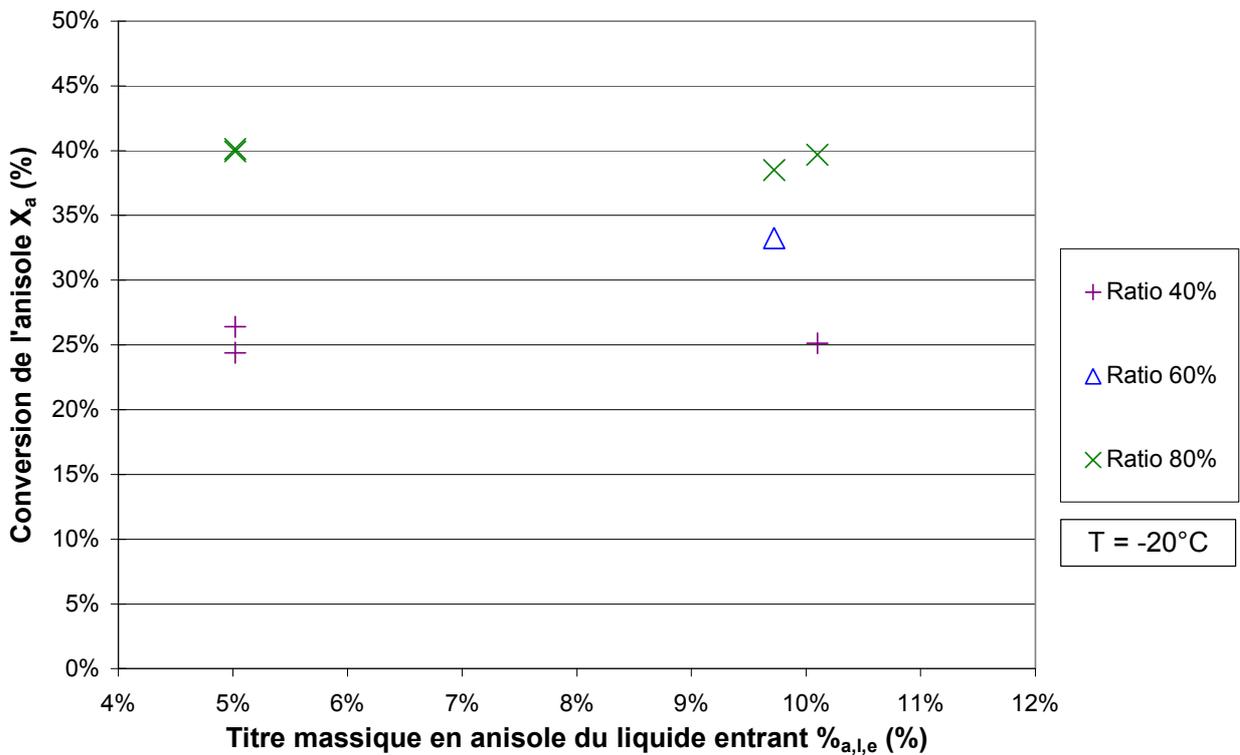


Figure 7.3-8 Evolution de la conversion de l'anisole en fonction du titre massique en anisole, pour  $T = -20^\circ\text{C}$

#### 7.3.4.4 Influence de la température

L'évolution de la conversion de l'anisole en fonction de la température a été étudiée pour les essais de fluoration effectués, en distinguant les essais effectués pour différents ratios molaires mais en regroupant les essais effectués avec différents titres massiques en anisole. Cette évolution est représentée dans la Figure 7.3-9. Une légère baisse de la conversion est observée avec l'augmentation de la température. Ceci constitue l'effet inverse de celui attendu lors d'une réaction partiellement limitée par la cinétique chimique. Cette légère diminution de la conversion est liée à la variation expérimentale du ratio molaire d'alimentation fluor/anisole. En effet, aux fortes températures, le ratio molaire d'alimentation était, pour des raisons de régulation du débit de gaz, légèrement plus faible (cf. Annexe F.5).

Ces résultats montrent que la vitesse de fluoration apparente n'est pas limitée par la cinétique chimique mais par le transfert de matière. Les températures employées n'étaient pas assez basses pour atteindre le régime chimique. Il serait dès lors intéressant de travailler à  $-30^{\circ}\text{C}$ . Néanmoins, il a été difficile de travailler à  $-20^{\circ}\text{C}$  à cause de problèmes liés aux pertes thermiques (cf. 7.3.2). Des expériences à très basse température ne peuvent donc être réalisées dans l'immédiat.

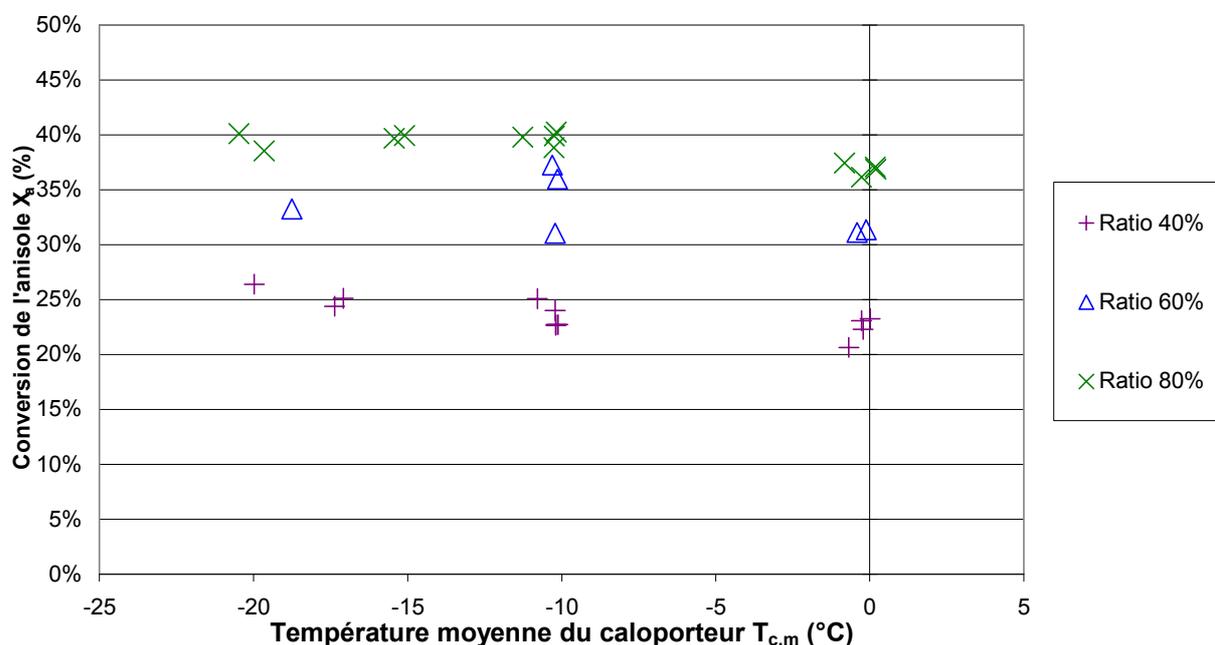


Figure 7.3-9 Evolution de la conversion de l'anisole en fonction de la température

#### 7.3.4.5 Influence du ratio molaire

L'effet du ratio des débits molaires de fluor et d'anisole entrant  $r_{F_2,a,e}$  sur les conversions du fluor et de l'anisole est représenté dans la Figure 7.3-10. Les essais sont pris en compte quelle que soit la température et le titre massique en anisole entrant avec lesquels ils ont été réalisés, car ces deux paramètres n'interviennent

pas sur les résultats. Il en ressort que les conversions du fluor et de l'anisole dépendent de ce ratio molaire. Plus celui-ci est élevé, plus la conversion de l'anisole augmente et plus la conversion du fluor diminue. Ce résultat est attendu quelle que soit la limitation de la cinétique apparente (cf. Tableau 7.2-1).

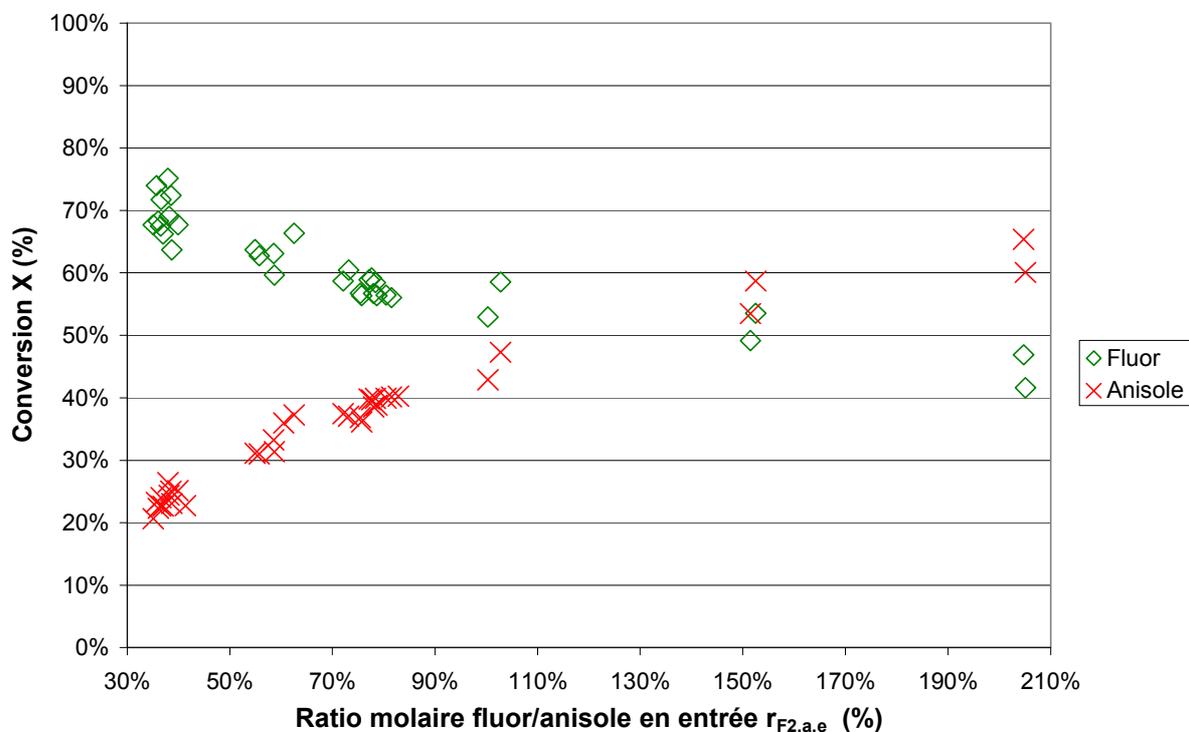


Figure 7.3-10 Evolution des conversions de l'anisole et du fluor en fonction du ratio molaire

#### 7.3.4.6 Evolution des sélectivités et des rendements

L'évolution des sélectivités  $W$  des différentes espèces fluorées en fonction de la conversion de l'anisole, est présentée dans la Figure 7.3-11. Les sélectivités des 2- et 4- fluoroanisoles sont additionnées, car il s'agit des produits cible. Par ailleurs, le 2,4-difluoroanisole est formé à partir de ces 2 isomères (cf. Figure 7.3-4). La sélectivité en 2- et 4- fluoroanisoles est très élevée, comprise entre 52,6 et 92,4 %. Elle diminue avec la conversion, car les monofluorés sont alors consommés pour produire des composés difluorés. La sélectivité du 3-fluoroanisole est faible et constante (1,09% en moyenne).

La sélectivité en 2,4-difluoroanisole augmente avec la conversion, ce qui est attendu, car à conversion élevée, les composés monofluorés sont plus susceptibles de réagir avec le fluor. Le 2,6-difluoroanisole n'est pas représenté sur la Figure 7.3-11 car ses rendements varient selon les essais plus que les autres espèces. Ceci est vraisemblablement dû à un problème d'analyse. Le 2,6-difluoroanisole, à concentration égale, est moins bien détecté par l'analyse HPLC que les autres espèces (cf. Figure 7.3-1 et Annexe F.4), ce qui entraîne une plus grande incertitude dans les mesures.

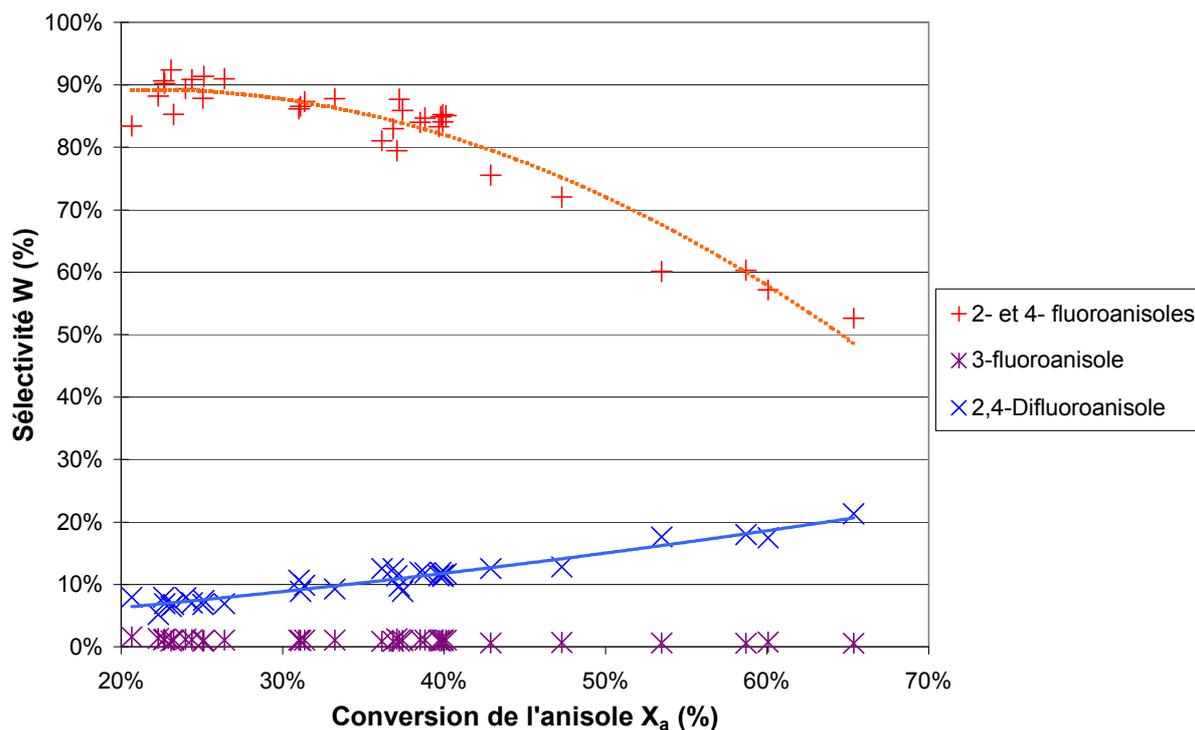


Figure 7.3-11 Evolution des sélectivités en fonction de la conversion de l'anisole

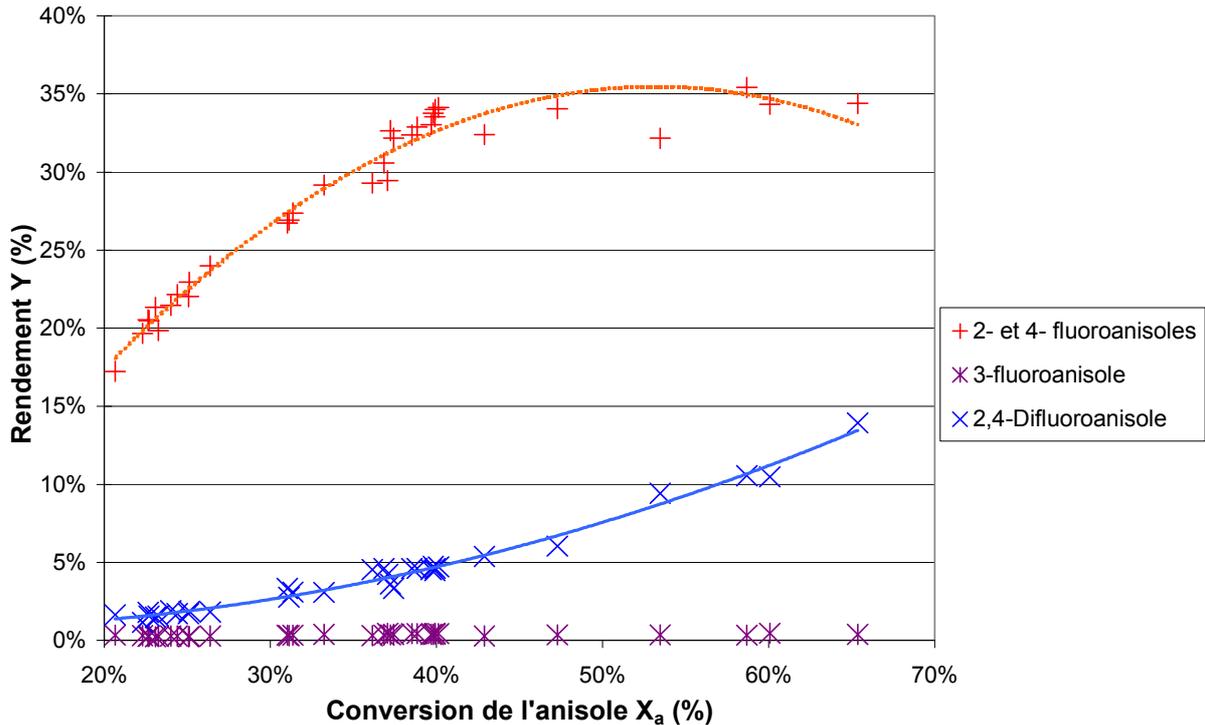


Figure 7.3-12 Evolution des rendements en fonction de la conversion de l'anisole

L'évolution du rendement en fonction de la conversion de l'anisole (cf. Figure 7.3-12) montre que l'évolution du rendement en 2- et 4- fluoroanisoles présente un maximum, ce qui est la conséquence de la baisse de la sélectivité cumulée en 2 fa et en 4 fa avec l'augmentation de la conversion de l'anisole. Cet optimum se situe autour d'une conversion de l'anisole de 50%, ce qui correspond aux conditions de l'expérience 38 ; le ration molaire  $r_{F2,a,e}$  optimal est donc de 100%. Ceci signifie qu'un excès de fluor favorise les réactions de difluoration qui font baisser la sélectivité des produits désirés (2 fa et 4 fa).

#### 7.3.4.7 Influence du titre molaire en fluor du gaz entrant

Les conversions obtenues sont plus faibles que celles qui étaient devenues par le modèle utilisé pour réaliser le plan d'expériences ; elles sont comprises entre :

- 34% et 100% pour l'anisole et entre 50% et 95% pour le fluor, d'après le modèle ;
- 21% et 65% pour l'anisole et entre 42% et 75% pour le fluor (en supposant que le fluor ne réagit que pour former les composés aromatiques dosés), pour les essais effectués (Cf. Tableau 7.3-2).

Ces écarts entre conversions expérimentales et simulées peuvent être dus à :

- une cinétique apparente limitée non pas par le transfert de matière côté gaz, mais par la cinétique chimique de la réaction ;

- des problèmes d'analyse et/ou de calculs qui font sous estimer les conversions de l'anisole (par exemple, par la formation de composés non détectés sur le chromatogramme) et du fluor (par exemple, réaction avec le solvant) ;
- des problèmes d'estimation du coefficient de transfert de matière  $k_g$  qui avait été déterminé pour une gamme de débits supérieurs à celle employée pour les expériences de fluoration (cf. Chapitre 3).

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, l'influence du titre molaire en fluor du gaz entrant  $y_{F2,g,e}$  sur les conversions de l'anisole et du fluor a été étudiée pour les essais de fluoration effectués. Deux valeurs du titre  $y_{F2,g,e}$  ont été utilisées dans les essais : 1% et 10%. Pour obtenir des valeurs de ratio molaire fluor/anisole égales pour les essais à  $y_{F2,g,e} = 1\%$  et à  $y_{F2,g,e} = 10\%$ , les valeurs des débits de gaz ont été multipliées par dix dans les essais à  $y_{F2,g,e} = 1\%$ . Les essais à  $y_{F2,g,e} = 10\%$  considérés ici sont ceux effectués avec des ratios molaires de 40, 60 ou 80%, à une température de  $-10^\circ\text{C}$ , avec du réactif liquide de titre massique 10% en anisole (Expériences 11, 15 et 19) ; ces conditions sont en effet celles des expériences 41 à 43 (pour lesquelles  $y_{F2,g,e} = 1\%$ ).

L'influence du titre molaire du fluor est étudié en comparant les valeurs obtenues expérimentalement et par simulation pour les conversions de l'anisole et du fluor. Les essais sont séparés selon leur titre en fluor  $y_{F2,g,e}$ . Cette comparaison est représentée dans la Figure 7.3-13. Dans cette figure, la première bissectrice est représentée ; tous les points se situent en dessous, ce qui signifie que les conversions expérimentales sont systématiquement inférieures à celles prévues par le modèle. Il en ressort que les valeurs des conversions se rapprochent davantage de cette première bissectrice quand le titre en fluor du gaz entrant  $y_{F2,g,e}$  est de 1%, et donc que le débit volumique du gaz augmente. La validité du modèle de transfert de matière dépend donc du débit de gaz ; ceci s'explique par la gamme de débit de gaz utilisée dans les expériences de fluoration (7 à 290 mL.min<sup>-1</sup>) qui est nettement inférieure à celle employé dans les expériences de détermination du transfert de matière côté gaz (500 à 1500 mL.min<sup>-1</sup> ; cf. Chapitre 3). A faible débit de gaz, des phénomènes de rétrodiffusion dans la phase gazeuse pourraient donc diminuer la conversion des réactifs.

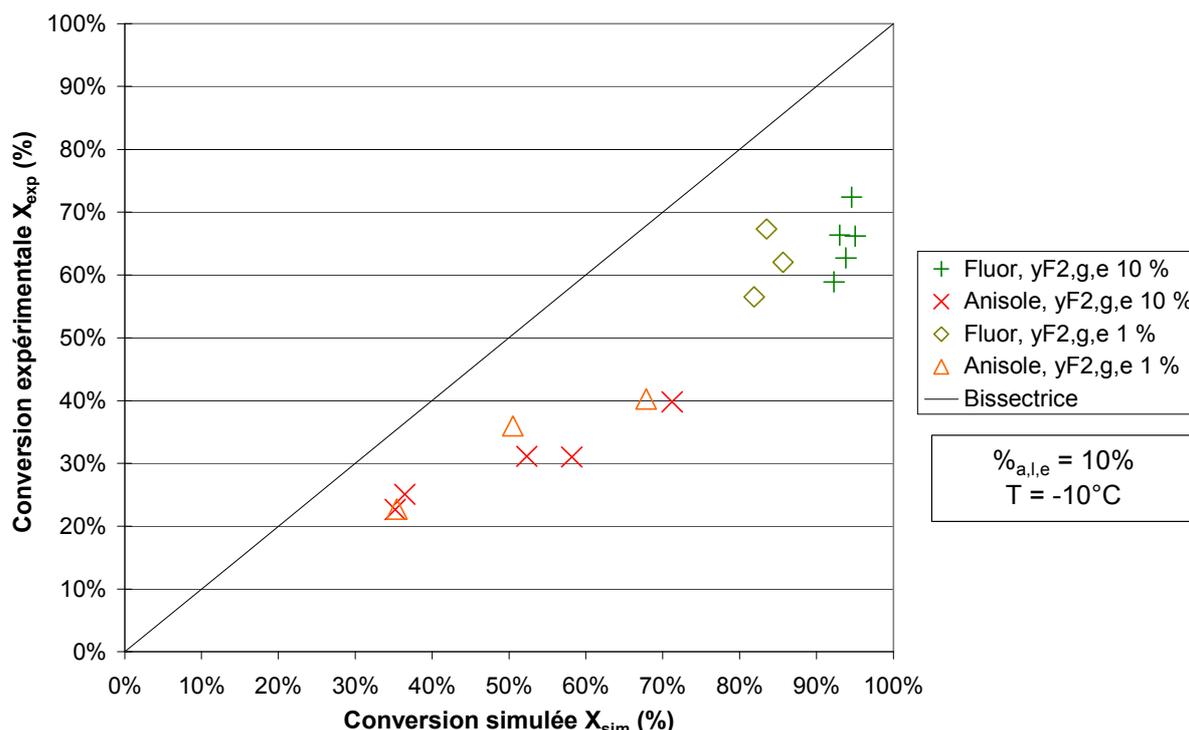


Figure 7.3-13 Comparaison des conversions expérimentales et simulées de l'anisole et du fluor selon le titre molaire en fluor

où l'indice *sim* désigne les résultats obtenus par simulation et *exp* les résultats expérimentaux.

## 7.4 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter un modèle simplifié de la fluoration de l'anisole dans le FFMR. Ce modèle permet de simuler les fluorations et de vérifier que la chaleur dégagée par la réaction est bien évacuée par l'échangeur de chaleur du microréacteur et que le transfert de matière est limité côté gaz. Grâce à ce modèle, il est possible de simuler les expériences dont les conditions opératoires sont *a priori* intéressantes. Ceci a permis de réaliser un plan d'expériences prévisionnel où n'ont été retenues que les expériences réalisables, intéressantes du point de vue d'une étude cinétique, comparables entre elles et présentant le moins de risque possible pour l'opérateur.

21 expériences de fluoration ont été réalisées, 15 d'entre elles ont été répétées. Quatre paramètres ont été étudiés : la température, la composition du liquide, la composition du gaz et le ratio molaire entrant  $F_2$ /anisole. Il en ressort que les fluorations effectuées donnent des résultats reproductibles, ce qui montre le bon fonctionnement de l'installation et le contrôle de la réaction dans le microréacteur. Les produits obtenus et leurs sélectivités montrent que la fluoration de l'anisole s'effectue selon un mécanisme de substitution électrophile : les isomères ortho et para du fluoroanisole sont les produits majoritaires et le rapport de leurs

concentrations respectives est proche de deux. La principale réaction secondaire semble être la difluoration de l'anisole, due à la réaction des fluoroanisoles avec le fluor. Les composés obtenus sont les 2,4- et 2,6- difluoroanisoles, ce qui est également cohérent avec une substitution électrophile. Une réaction entre le fluor et l'acétonitrile semble aussi avoir lieu, notamment dans les expériences à fort ratio des débits molaires de fluor et d'anisole entrant  $r_{F2,a,e}$ . La cinétique apparente de la fluoration ne dépend pas de la température réactionnelle, ce qui signifie qu'elle n'est pas limitée par la cinétique chimique. La conversion ne dépend que du ratio molaire d'alimentation en réactifs. Néanmoins, celle-ci ne dépasse pas les 65% dans les expériences effectuées.

L'étude des sélectivités montre que la fluoration permet d'obtenir d'excellentes sélectivités en 2- et 4- fluoroanisoles. La sélectivité cumulée de ces deux composés, qui sont les produits cibles de la réaction, dépasse 80% dans tous les essais, exceptés pour les expériences 39 et 40 (très fort ratio molaire). Cette sélectivité diminue avec l'augmentation de la conversion.

L'étude des conversions de l'anisole et du fluor montre que celles-ci sont inférieures à celles prévues par le modèle de transfert, supposant une limitation par le transfert de matière côté gaz et un écoulement piston du gaz. Les écarts entre conversions expérimentales et obtenues peuvent s'expliquer par les différences de débits de gaz utilisés dans les expériences de fluoration et les expériences de détermination du coefficient de transfert de matière côté gaz (cf. Chapitre 3). Ces écarts de valeurs des conversions sont plus élevées à faible qu'à fort débit de gaz. Ceci pourrait être la conséquence de phénomènes de rétro-mélange dans la phase gazeuse à faible débit.

De nouvelles expériences pourraient être effectuées afin de déterminer l'effet du débit de liquide sur les résultats expérimentaux, notamment en changeant la plaque réactionnelle utilisée dans cette étude par une plaque comportant des canaux plus profonds. Il serait aussi intéressant de réaliser des expériences avec d'autres solvants, si possibles polaires et protiques (méthanol, acides trifluoré et formique) et à de fortes concentrations de liquide (30% en masse d'anisole).

Par ailleurs, étant donné la faisabilité de la fluoration de l'anisole et des bonnes sélectivités en 2- et en 4- fluoroanisoles, une étude à l'échelle du pilote semi-industriel pourrait être envisagée.



# CONCLUSION GENERALE

Ce travail est constitué de deux parties successives : la caractérisation du microréacteur à film tombant (FFMR) de l'Institut de Microtechnique de Mayence (IMM) et l'étude de la fluoration directe de l'anisole dans ce microréacteur.

## Caractérisation du microréacteur

La première partie de ce travail a pour objectif de présenter le microréacteur à film tombant (FFMR) de l'Institut de Microtechnique de Mayence (IMM) et de le caractériser. Ce microréacteur, disponible commercialement, fonctionne sur le principe du film tombant : le liquide s'écoule sur une paroi sous l'effet de la gravité, tandis que le gaz circule contre le film liquide. Les phases gazeuse et liquide sont continues dans ce type de microréacteur.

Le premier chapitre est dédié à la description du microréacteur. La microstructuration de la plaque réactionnelle, sur laquelle s'écoule le liquide, permet d'obtenir des films plus minces (épaisseur inférieure ici à 100  $\mu\text{m}$ ). Cette faible épaisseur de film permet d'obtenir de meilleures caractéristiques de transfert de matière et de chaleur. Ce film tombant a un écoulement de type laminaire lisse et les profils hydrodynamique, de matière et thermique du film liquide sont pleinement développés.

L'hydrodynamique de l'écoulement gazeux dans le microréacteur a ensuite été étudiée (cf. Chapitre 2). Une étude expérimentale a été effectuée, dans laquelle la dispersion d'un signal de concentration (ozone) dans le ciel gazeux du microréacteur était mesurée (absorption ultraviolette). L'interprétation des résultats expérimentaux a été réalisée au moyen d'une approche de Distribution des Temps de Séjour (DTS) de la phase gazeuse ; un modèle simple, la cascade de mélangeurs, a été retenu pour représenter la zone réactive du ciel gazeux du microréacteur. Ce modèle a été validé par les résultats expérimentaux et l'évolution du nombre de mélangeurs  $J_{\mu}$  en fonction d'un paramètre adimensionnel, le nombre de Reynolds du gaz  $Re_g$  a été décrite. Ce nombre de mélangeurs est compris entre 3,27 et 9,91 : l'écoulement du gaz dans le microréacteur est donc éloigné de l'écoulement piston. La dispersion est importante dans la phase gazeuse, particulièrement à fort débit.

Pour pouvoir interpréter physiquement cette évolution, des simulations numériques ont été effectuées dans des conditions similaires aux expériences. Il en ressort que des zones de recirculation apparaissent quand le débit de gaz augmente, ce qui explique la décroissance du nombre de mélangeurs dans le premier domaine

de nombre de Reynolds gaz. En augmentant davantage le débit de gaz, un effet de jet apparaît en entrée du ciel gazeux. Celui-ci serait responsable de la faible valeur de  $J_{\mu}$  à débit élevé. Le comportement hydrodynamique de la phase gazeuse dans le microréacteur serait donc dû à un problème de distribution du gaz à l'entrée du ciel gazeux, ce qui pourrait être amélioré en modifiant le microréacteur.

Le transfert de matière côté gaz dans le microréacteur a également été caractérisé (Chapitre 3). Une étude expérimentale, mettant en jeu l'absorption réactive du dioxyde de soufre par la soude concentrée, a été réalisée. Les concentrations et les débits de la phase gazeuse ont été mesurés. Un modèle, obtenu à partir du bilan de matière dans la phase gazeuse et prenant en compte l'hydrodynamique de l'écoulement gazeux déterminée précédemment, a été établi. Le modèle et les résultats expérimentaux ont permis de déterminer le coefficient de transfert de matière côté gaz  $k_g$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en fonction du débit de gaz (indice  $g$ ). Une corrélation entre nombres adimensionnels (Sherwood  $Sh$ , Reynolds  $Re$  et Schmidt  $Sc$ ) en a été déduite. Cette corrélation empirique est analogue à celle de Gilliland et Sherwood [10], utilisée dans les réacteurs à films tombants classiques, valable pour un écoulement du gaz en régime turbulent.

Une étude théorique du transfert de chaleur dans les canaux de la plaque de refroidissement a été réalisée, complétée par une étude expérimentale du transfert de chaleur dans le microréacteur à film tombant (cf. Chapitre 4). L'étude théorique du transfert de chaleur côté caloporteur a montré que la surface mise en jeu dans le transfert de chaleur côté caloporteur est la surface complète des canaux de caloporteur, et pas seulement la surface de contact entre caloporteur et plaque réactionnelle comme cela était supposé initialement. Cette étude a aussi permis d'établir que les profils de vitesse et de température du caloporteur ne sont pas établis dans les canaux de caloporteur. Le coefficient de transfert de chaleur côté caloporteur varie donc le long de la coordonnée axiale  $x$  (m), contrairement aux échangeurs de chaleur classiques.

L'étude expérimentale a consisté à étudier le transfert de chaleur entre le caloporteur et de l'eau circulant dans tout le volume réactionnel (ciel gazeux) du microréacteur. Les résultats expérimentaux ont montré une relation nette entre le débit de caloporteur et la résistance au transfert de chaleur, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'un profil thermique non développé. L'influence de la résistance côté eau sur la résistance totale, bien que moindre que celle de la résistance côté caloporteur, a rendu l'interprétation des résultats délicate, d'autant plus que ces résultats étaient fortement dispersés. Cependant, l'étude expérimentale a montré que les résultats expérimentaux, une fois la résistance thermique côté eau considérée, ne sont pas en désaccord avec les résultats théoriques qui peuvent donc être appliqués à l'échange de chaleur côté caloporteur dans le microréacteur. Une corrélation entre

nombre de Nusselt moyen du caloporteur  $Nu_{c,m}$  et nombre de Reynolds du caloporteur  $Re_c$  est finalement obtenue. Lors des expériences de fluoration de l'anisole, le transfert de chaleur dans le microréacteur sera donc principalement limité par le transfert côté caloporteur mais la résistance thermique du film liquide ne sera pas négligeable dans la résistance thermique globale.

### **Etude de la fluoration directe de l'anisole**

Le Chapitre 5 est une étude bibliographique sur le fluor et la fluoration directe des composés organiques. Le fluor est un élément capable de modifier significativement les propriétés chimiques et biologiques d'une molécule. Cependant, le fluor moléculaire est très toxique, corrosif et sa forte réactivité peut entraîner la dégradation du substrat à fluorer, d'où l'emploi de procédés de fluoration indirecte des composés organiques. Néanmoins, le fluor moléculaire peut être utilisé efficacement comme réactif dans réactions de substitutions électrophile, notamment avec les composés aromatiques disubstitués et les composés  $\beta$ -dicarbonylés. Pour maîtriser la réactivité du fluor moléculaire, il est nécessaire de travailler dans des conditions douces : réactifs (fluor et composé organique) dilués, de travailler avec un solvant polaire (ex : acétonitrile), à basse température et à l'abri de la lumière. Cette étude a aussi mis en évidence l'utilisation croissante de microréacteurs pour effectuer les fluorations directes électrophiles. Les microréacteurs permettent de travailler avec de faibles quantités de réactif (sécurité améliorée) et d'obtenir de bons transferts de matière et de chaleur (maîtrise de la réaction).

L'installation de fluoration de l'anisole a été décrite de manière précise dans le Chapitre 6. Cette installation est centrée autour du microréacteur à film tombant, où convergent les trois circuits d'alimentation : gaz, liquide et caloporteur. Cette installation a été automatisée pour être contrôlée à distance par un ordinateur. Le dispositif de sécurité, permettant de séparer l'expérimentateur du montage expérimental, a fait l'objet d'un soin particulier.

Les expériences de fluoration de l'anisole dans le FFMR ont été présentées dans le Chapitre 7. Un modèle simplifié de la fluoration de l'anisole dans le microréacteur a été réalisé : il a permis de réaliser un plan d'expériences prévisionnel où n'ont été retenues que les expériences réalisables, intéressantes du point de vue d'une étude cinétique, comparables entre elles et présentant le moins de risque possible pour l'opérateur. 21 expériences de fluoration ont été réalisées, 15 d'entre elles ont été répétées. Quatre paramètres ont été étudiés : la température, la composition du liquide, la composition du gaz et le ratio molaire entrant  $F_2$ /anisole. Il en ressort que les fluorations effectuées donnent des résultats reproductibles, ce qui montre le bon fonctionnement de l'installation et le contrôle de la réaction dans le microréacteur. Les produits obtenus et leurs sélectivités montrent que la fluoration de l'anisole s'effectue selon un mécanisme de substitution électrophile : les isomères ortho et

para du fluoroanisole sont les produits majoritaires et le rapport de leurs concentrations respectives est proche de deux. La principale réaction secondaire semble être la difluoration de l'anisole, due à la réaction des fluoroanisoles avec le fluor : les composés obtenus sont les 2,4- et 2,6- difluoroanisoles. Une réaction entre le fluor et l'acétonitrile semble aussi avoir lieu, notamment dans les expériences à fort ratio des débits molaires de fluor et d'anisole entrant  $r_{F2,a,e}$ . La cinétique apparente de la fluoration ne dépend pas de la température réactionnelle, ce qui signifie qu'elle n'est pas limitée par la cinétique chimique. La conversion de l'anisole, qui ne dépasse pas 65%, ne dépend que du ratio molaire d'alimentation en réactifs. L'étude des sélectivités montre que la fluoration permet d'obtenir d'excellentes sélectivités en 2- et 4- fluoroanisoles. La sélectivité cumulée de ces deux composés, qui sont les produits cibles de la réaction, dépasse 80% dans tous les essais, exceptés pour les expériences 39 et 40 (très fort ratio molaire). La faisabilité de la fluoration directe et sélective de l'anisole semble donc être établie.

# PERSPECTIVES

Le présent travail a permis de caractériser le réacteur à film tombant microstructuré conçu et fabriqué par l'Institut de Microtechniques de Mayence et de construire une installation de laboratoire permettant la fluoration directe de composés organiques dans ce réacteur. Cette installation a permis d'effectuer une étude de la fluoration directe de l'anisole. Pour toutes les expériences effectuées, la vitesse de la transformation chimique est limitée par la vitesse de diffusion du fluor dans la couche limite qui s'établit côté gaz au voisinage de l'interface gaz - liquide. Par conséquent, la cinétique chimique de la fluoration directe de l'anisole n'a pas pu être étudiée. Cependant, les composés cibles (2- et 4- fluoroanisoles) sont obtenus avec une excellente sélectivité, qui baisse néanmoins avec l'augmentation de la conversion.

Ce travail théorique et expérimental pourrait être poursuivi afin de permettre une meilleure connaissance du réacteur mais surtout de la réaction de fluoration directe, permettant sa réalisation à l'échelle d'une installation pilote semi - industrielle. Quelques pistes de poursuite intéressantes des travaux de ce mémoire sont esquissées ci-dessous.

## **Intensification de la réaction**

Les valeurs du débit et de la concentration du liquide ont été maintenues faibles pour les expériences effectuées dans ce travail. Ces faibles valeurs ont été choisies pour des raisons de sécurité (cf. Chapitre 7). Les expériences ont donc été réalisées avec de faibles épaisseurs de film liquide (qui dépendent du débit de liquide) et de faibles valeurs du débit de gaz (pour obtenir des valeurs modérées des ratios des débits molaires entrant). Dans ces conditions, les densités de flux de matière et de chaleur étaient relativement modérées, conduisant à une limitation des réactions de fluoration par la cinétique physique, en l'occurrence la vitesse de transfert de matière côté gaz. Ces conditions ne reflètent toutefois pas les conditions de travail industrielles où il est souhaité, dans un souci de productivité, de travailler avec des densités de flux élevées.

Afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement d'un réacteur à film tombant industriel, il serait intéressant d'augmenter les densités de flux de matière et de chaleur, donc la concentration en anisole et surtout les débits d'alimentation côté gaz et côté liquide. La plaque microstructurée actuellement en place, caractérisée par une hauteur de canaux de 100  $\mu\text{m}$ , permet de travailler à des débits de liquide allant jusqu'à 2,9  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit 14 fois plus élevé que le débit liquide testé dans ce

travail qui était de  $0,2 \text{ ml. min}^{-1}$ . La valeur du titre massique en anisole pourrait être augmentée à 30%, valeur souhaitée par Rhodia pour effectuer la fluoration de l'anisole à l'échelle industrielle ([1]).

Il est important d'étudier la fluoration dans des conditions de densité de flux de transfert élevée, car ces conditions sont susceptibles de modifier le paramètre limitant la fluoration directe : les vitesses de transfert étant élevées, une limitation partielle de la réaction de fluoration directe par les cinétiques chimiques (ces dernières restant inchangées) pourrait en effet apparaître.

Le modèle de transfert établi au Chapitre 7 permet de vérifier que les expériences envisagées s'effectueraient dans des conditions de sécurité satisfaisantes. Le Tableau ci-dessous, établi à l'aide du modèle de transfert, présente, quelques exemples d'expériences envisageables.

Exp N°	Débit liquide $q_l$ $\text{mL.min}^{-1}$	Titre molaire gaz $y_{F_2,g,e}$ %	Ratio molaire $F_2$ /anisole $r_{F_2,a,e}$ %	Titre massique liquide $\%_{a,l,e}$ %	Temp. T K	Min ( $\Phi_{a,max} / \Phi_{F_2,max}$ ) $\eta$ -	Débit $F_2$ $q_{F_2,g,e}$ $\text{mL.min}^{-1}$	Epaisseur film $\delta$ $\mu\text{m}$	
44	0,2	10%	40%	30%	263	48	46	34	
45			60%			34	69	34	
46			80%			27	92	34	
47			100%			23	116	34	
48	2,0		10%	40%		10%	3,1	148	71
49				60%			2,2	221	71
50				80%			1,7	295	71
51				100%			1,5	369	71
52			30%	40%		30%	3,4	462	73
53				60%			2,4	693	73
54		80%		1,9	924		73		
55	100%	1,6		1156	73				

**Conditions des expériences de fluoration de l'anisole à forts débits molaires de réactifs**

S'il est souhaité de travailler à des débits de liquide, et donc à des épaisseurs de film, encore plus élevés, il est possible d'acquérir auprès de l'IMM des plaques réactionnelles ayant des canaux plus profonds (200 et 400  $\mu\text{m}$ ) ; cependant, cela nécessiterait de remplacer le pousse-seringue par un autre type de pompe (problème de contenance des seringues).

## **Etude d'autres solvants**

Bien que les sélectivités mesurées avec l'acétonitrile comme solvant soient très satisfaisantes, il est envisageable de réaliser les expériences de fluoration directe avec d'autres solvants, de préférence polaires et protiques (méthanol, acides trifluorométhanes et formique). En effet, ceux-ci favorisent la réaction de substitution électrophile, par polarisation de la molécule de fluor (liaison hydrogène) ou par formation d'un intermédiaire fluorooxy intermédiaire ([106]).

## **Estimation des lois cinétiques de la fluoration de l'anisole**

Etant données les pertes thermiques inévitables, il semble difficile de faire travailler le dispositif expérimental à une température inférieure à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour accéder aux constantes cinétiques de la réaction de fluoration directe de l'anisole, il serait possible de travailler avec de très faibles concentrations en anisole. Toutefois ces conditions s'éloignent des conditions d'intérêt industriel.

Une seconde stratégie consiste à étudier d'autres composés aromatiques que l'anisole. En effet, du fait de son substituant méthoxyle ( $\text{O-CH}_3$ ) qui est électrodonneur, l'anisole réagit très rapidement avec les halogènes [115]. D'autres composés aromatiques réagissant bien plus lentement, permettrait plus aisément d'atteindre un régime chimique. Des corps de référence souvent étudiés dans les fluorations directes sont le benzène, le nitrobenzène et le toluène. La détermination des vitesses de réaction de ces composés permettrait d'estimer, par extrapolation (relation de Hammett ; cf. Chapitre 7), la vitesse de réaction de l'anisole. De plus, une étude de la fluoration de ces composés permettrait de comparer les performances du réacteur à film tombant à d'autres dispositifs de laboratoire.



# NOTATIONS

## Lettres latines

- % : Pourcentage ou titre massique (%)  
A : Constante dans une relation (facteur)  
a : Aire spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )  
b : Constante dans une relation  
c : Constante dans une relation  
C: Concentration ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )  
Ĉ : Concentration normalisée  
Cp : Capacité calorifique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
D : Diffusivité moléculaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )  
d : Diamètre (m)  
d.o. : Degré d'oxydation  
E: Fonction de distribution des temps de séjour (Chapitre 2) ou Energie molaire ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; Chapitre 5)  
e : Epaisseur (m)  
F : Débit molaire de l'espèce ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
F : Constante de Faraday (96 500 C)  
f : Fréquence (Hz)  
G : Grandeur locale  
G' : Dérivée de G par rapport à x  
g : accélération de la gravité ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ )  
Ĥ : Débit enthalpique (W)  
h : Coefficient de transfert de chaleur ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
I : Tension du signal (V)  
J : Nombre de mélangeurs d'une cascade de mélangeurs  
K : Constante de Boltzmann ( $1,380\ 662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  ; Chapitre 3) ou Constante de vitesse d'une réaction (Chapitres 5 et 7)  
k : Coefficient de transfert de matière ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
Ka : Nombre de Kapitza  
L : Longueur (m)  
L : Longueur mouillée (m)  
l : Largeur (m)  
l<sub>co</sub> : Longueur du chemin optique (m)  
M : Masse molaire ou atomique ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
ṁ : Débit massique ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
N : Nombre de canaux d'une plaque  
n : Quantité de matière (mol)  
Nu : Nombre de Nusselt  
NUT : Nombre d'unité de transfert  
P : Périmètre (m)  
P : Pression (Pa)  
p : Profondeur (m)

Pe : Nombre de Péclet  
 Pr : Nombre de Prandtl  
 Q : Puissance thermique échangée (W)  
 q : Débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 R : Constante des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Chapitres 2 et 3) ou Rayon (m; Chapitre 5)  
 r : Ratio de débits molaires  
 Re : Nombre de Reynolds  
 S : Surface ( $\text{m}^2$ )  
 Sc : Nombre de Schmidt  
 Sh : Nombre de Sherwood  
 T : Température (K)  
 t : Temps (s)  
 u : Vitesse ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 V : Volume ( $\text{m}^3$ )  
 W : Sélectivité  
 w : Largeur d'un élément microstructuré (m)  
 We : Nombre de Weber  
 X : Variable d'intégration (Chapitre 4) ou Conversion (Chapitres 5 et 7)  
 x : Coordonnée ou distance axiale, longitudinale (m)  
 Y : Titre molaire d'un gaz (Chapitre 3) ou Rendement (Chapitres 5 et 7)  
 y : Coordonnée ou distance transversale (m; Chapitre 1) ou Titre molaire (Chapitre 7)  
 Z : Numéro atomique, nombre de charge  
 z : Charge (en valeur absolue) d'un ion

### **Lettres grecques**

$\alpha$  : « Aspect Ratio ». (Proportion, facteur de forme; rapport des longueurs du côté le plus court sur le côté le plus long)  
 $\chi$  : Electronegativité  
 $\Delta$  : Différence  
 $\delta$  : Epaisseur du film liquide (m)  
 $\Delta_r H$  : Enthalpie réactionnelle ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $\varepsilon$  : Coefficient d'extinction ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )  
 $\Phi$  : Flux transféré de matière ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $\phi$  : Flux spécifique de matière ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $\Gamma$  : Débit massique par unité de périmètre mouillé ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $\gamma$  : Paramètre d'énergie dans le potentiel d'interaction (J)  
 $\eta$  : Rapport de flux maximaux  
 $\Lambda$  : Conductivité ionique de l'ion à dilution infinie ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $\lambda$  : Conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $\mu$  : Viscosité dynamique (Pa.s)  
 $\nu$  : Coefficient stoechiométrique  
 $\theta$  : Angle d'inclinaison du film par rapport à l'horizontale (Chapitre 1) ou Facteur thermodynamique dans la relation de Leffler-Cullinan (Chapitre 7)  
 P : Constante associée à la réaction dans la relation de Hammett

$\rho$  : Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\Sigma$  : Constante associée au substituant dans la relation de Hammett  
 $\sigma$  : Tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ )  
 $\tau$  : Taux de recouvrement des aromatiques (%)  
 $\Omega$  : Section droite ( $\text{m}^2$ )  
 $\xi$  : Efficacité du transfert  
 $\Psi$  : Intégrale de collision  
 $\psi$  : Diamètre de collision (m)  
 $\zeta$  : Paramètre de polarité

### **Indices et exposants**

- : Ion négatif  
+ : Ion positif  
\* : Adimensionnel, réduit  
 $\infty$  : Infini, établi  
1 : Face 1 de l'échangeur  
2 : Face 2 de l'échangeur  
A : Composé A, réactif issu de la phase gazeuse  
a : Anisole  
ad : Adiabatique  
alim : Alimentation  
amb : Ambient  
aq : Phase aqueuse  
arom : Aromatiques  
atom : Atomique  
B : Composé B, réactif issu de la phase liquide  
bd : Basse dispersion  
C: Canalisation  
c : Caloporteur  
ch : Fluide chaud  
cov : Covalence  
cp : Plaque de refroidissement  
dériv : Dérivation  
dfa : Difluoroanisole  
dilu : Dilution  
e: Entrée  
exp : Expérimental  
f : Fluide froid  
fa : Fluoroanisole  
 $\Phi$ H : Benzène  
 $\Phi$ X : Aromatique substitué  
g :Gaz  
gl : Global  
h : Hydraulique  
hd : Haute dispersion  
ht : Entrée thermique  
hy : Entrée hydrodynamique  
i : Interface (Chapitre 3) ou Ionisation (Chapitre 5)

j : Ordre dans une série ou une suite  
l : Liquide  
M : Mélangeur  
m : Moyen  
max : Maximal  
ml : Moyen logarithmique  
mt : Entrée matière  
 $\mu$  : Viscosité  
 $\mu$ r : Zone réactionnelle du microréacteur  
p : Paroi  
rp : plaque réactionnelle  
S : Solvant  
s : Sortie  
sim : Obtenu par simulation  
T: Hypothèse *T* (parois à température constante)  
t : Total  
V : Composé V d'un gaz  
vdW : van der Waals  
w : Eau  
x : Local

### **Acronymes**

a : Anisole.  
ACMO : Agent Chargé de la Mise en Ouvre (de la sécurité).  
ACN : Acétonitrile.  
ARI : Appareil Respiratoire Isolant.  
BAG : Boîte à Gants.  
CMMR : « Catalytic Membrane Microreactor ». Microréacteur à membrane catalytique.  
CRTL: Centre de Recherche Technologique de Lyon.  
dfa : Difluoroanisole.  
DN : Diamètre Nominal.  
DTS : Distribution des Temps de Séjour.  
fa : Fluoroanisole.  
FFMR : « Falling Film Microreactor ». Microréacteur à film tombant de l'IMM.  
FTIR : « Fourier Transform Infrared Spectroscopy ». Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.  
FID : « Flame Ionization Detector ». Détecteur à ionisation de flamme.  
GC : « Gas Chromatography ». Chromatographie en phase gazeuse.  
HD : Haute Densité.  
HPLC : « High Performance Liquid Chromatography ». Chromatographie liquide haute performance.  
IFP : Institut Français du Pétrole.  
IMM : « Institut für Mikrotechnik Mainz ». Institut de Microtechnique de Mayence.  
LBC : « Laboratory Bubble Column ». Colonne à bulle de laboratoire.  
L2S : « Life Science Systems ». Ancienne entreprise du groupe Rhodia.  
MBC : « Micro Bubble Column ». Microcolonne à bulles de l'IMM.  
 $\mu$ -EDM : « Micro Electric Discharge Machining ». Micro-usinage par décharge électrique.

MEMS : « Micro-electro-mechanical Systems ». Système micro-électromécanique.  
MFN : Mécanique des fluides numérique.  
MS : « Mass Spectroscopy ». Spectroscopie de masse.  
PCI : « Peripheral Component Interconnect ». Type de carte pour ordinateur.  
PE : Polyéthylène.  
PMMA : Polyméthacrylate de Méthyle.  
PP : Polypropylène.  
PROGEPI : Centre de Promotion du Génie des Procédés dans l'Industrie.  
PVC : Polychlorure de Vinyle.  
PSU : Polysulfone.  
PTFE : Polytétrafuoroéthylène. Polymère perfluoré (Téflon).  
rép : Répétition d'une expérience déjà effectuée.  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.  
RP : Réacteur Piston  
RPAC : Réacteur Parfaitement Agité Continu.  
SEMI : Service Electronique et Micro-informatique du LSGC.  
USB : « Universal Serial Bus ». Prise série.  
UV : Ultraviolet.  
VBA : « Visual Basic Application ». Environnement de programmation intégré aux logiciels de Microsoft Office.  
VLE : Valeur Limite d'Exposition.  
v/v : « Volume / Volume ». Rapport volumique.



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 G. Tanguy, J.-M. Commenge, S. Rode, M. Matlosz, et L. Falk, *Rapport final. Etude de réacteurs microstructurés pour la fluoration directe d'aromatiques*, **CT 0154 Prog 323/Rhodia**, 2002, LSGC Progepi: Nancy.
- 2 K. Jähnisch, M. Baerns, V. Hessel, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, H. Löwe, C. Wille, et A.E. Guber, *Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors*. **J. Fluorine Chem.**, 105, 2000, p. 117-128.
- 3 H. Ehrich, D. Linke, K. Morgenschweis, M. Baerns, et K. Jähnisch, *Application of Microstructured Reactor Technology for the Photochemical Chlorination of Alkylaromatics*. **Chimia**, 56(11), 2002, p. 647-653.
- 4 K.K. Yeong, A. Gavriilidis, R. Zapf, et V. Hessel, *Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor*. **Catal. Today**, 81, 2003, p. 641-651.
- 5 K. Jähnisch et U. Dingerdissen, *Photochemical Generation and [4+2]-Cycloaddition of Singlet Oxygen in a Falling-Film Micro Reactor*. **Chemical Engineering & Technology**, 28(4), 2005, p. 426-427.
- 6 W. Ehrfeld, V. Hessel, et H. Löwe, *Generation of Thin Films in a Falling Film Microreactor*, in **Microreactors: New Technology for Modern Chemistry**. 2000, Ed. Wiley Interscience, Weinheim. p. 244-254.
- 7 S. Hardt, F. Doffing, et H. Penneman. *Simulation of Hydrodynamic Dispersion in Gas/Liquid Microreactors*. in **MSM 2002 - 2002 International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems**. 2002. San Juan, Puerto Rico, USA: Computational Publications, Principia Scientia.
- 8 K.K. Yeong, A. Gavriilidis, R. Zapf, et V. Hessel, *Experimental studies of nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor*. **Chem. Eng. Sci.**, 59, 2004, p. 3491-3494.
- 9 S. Claudel, C. Nikitine, C. Boyer, et P. Font. *Gas-Liquid Mass Transfer in a Microstructured Falling Film Reactor*. in **IMRET 8 - 8th International Conference on Microreaction Technology**. 2005. Atlanta, USA: Unpublished.
- 10 S.-M. Yih, *Modeling Heat and Mass Transport in Falling Liquid Films*, in **Handbook of Heat and Mass Transfer**, Nicholas P. Cheremisinoff, Editor. 1986, Ed. Gulf Publishing Company, Houston. p. 111-210.
- 11 L. Horoba et R.Z. Tudose, *Gravitational films in liquid-liquid systems*. **Revue Roumaine de Chimie**, 45(10), 2000, p. 955-961.
- 12 R.H. Perry, D.W. Green, et J.O. Maloney, *Falling films*, in **Perry's Chemical Engineer Handbook**. 1997, Ed. McGraw-Hill. p. S6-43.
- 13 P. Trambouze et J.-P. Euzen, *Réacteurs à film tombant*, in **Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en oeuvre**. 2002, Ed. Technip. p. 267-279.
- 14 R.K. Shah et A.L. London, *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. **Advances in HEAT TRANSFER**, ed. Thomas F. Jr. Irvine and James P. Hartnett. 1978, Ed. Academic Press, New York. 477 pages.
- 15 V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Haverkamp, H. Löwe, M. Storz, C. Wille, A.E. Guber, K. Jähnisch, et M. Baerns. *Gas/Liquid Microreactors for Direct Fluorination of Aromatic Compounds Using Elemental Fluorine*. in **IMRET 3 - 3th International Conference on Microreaction Technology**. 1999. Frankfurt: Springer.
- 16 IMM, *Falling Film Micro Reactor FFMR*, in **The Catalogue**. 2003, Mayence.

- 17 K.K. Yeong, A. Gavriilidis, R. Zapf, H.-J. Kost, V. Hessel, et A. Boyde, *Characterisation of liquid film in a microstructured falling film reactor using laser scanning confocal microscopy*. **Experimental Thermal and Fluid Science**, 30(5), 2006, p. 463-472.
- 18 C. Wille, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, T. Herweck, V. Hessel, H. Löwe, N. Lutz, K.-P. Möllmann, et F. Pinno. *Dynamic Monitoring of Fluid Equipartition and Heat Release in a Falling Film Microreactor Using Real-Time Thermography*. in **MICRO.tec 2000 - VDE World Microtechnologies Congress**. 2000. EXPO Hannover, D: VDE Verlag.
- 19 V. Hessel, W. Ehrfeld, T. Herweck, V. Haverkamp, H. Löwe, J. Schiewe, C. Wille, T. Kern, et N. Lutz. *Gas/Liquid Microreactors: Hydrodynamics and Mass Transfer*. in **IMRET 4 - 4th International Conference on Microreaction Technology**. 2000. Atlanta, USA: Unpublished.
- 20 M. Zanfir, A. Gavriilidis, C. Wille, et V. Hessel, *Carbon Dioxide Absorption in a Falling Film Microstructured Reactor: Experiments and Modeling*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44, 2005, p. 1472-1751.
- 21 W. Ehrfeld, V. Hessel, et H. Löwe, *Performance Characterization of Micro Heat Exchangers*, in **Microreactors: New Technology for Modern Chemistry**. 2000, Ed. Wiley Interscience, Weinheim. p. 109-112.
- 22 J.-M. Commenge, T. Obein, G. Genin, X. Framboisier, S. Rode, V. Schanen, P. Pitiot, et M. Matlosz, *Gas-phase residence time distribution in a falling-film microreactor*. **Chem. Eng. Sci.**, 61(2), 2006, p. 597-604.
- 23 T. Obein, J.-M. Commenge, S. Rode, X. Framboisier, P. Pitiot, V. Schanen, J. Lopez, et M. Matlosz. *Etude de l'hydrodynamique et des phénomènes de transferts dans un microréacteur gaz-liquide*. in **4<sup>ème</sup> Séminaire de l'école doctorale RP2E**. 2005. Vandoeuvre-lès-Nancy: RP2E.
- 24 J.-M. Commenge, T. Obein, G. Genin, S. Rode, X. Framboisier, P. Pitiot, V. Schanen, et M. Matlosz. *Gas-phase residence time distribution in a falling-film microreactor*. in **7th conference on Gas-Liquid & Gas-Liquid-Solid reactor engineering**. 2005. Strasbourg: Elsevier.
- 25 P.V. Danckwerts, *Continuous flow systems. Distribution of residence times*. **Chem. Eng. Sci.**, 2, 1953, p. 1-13.
- 26 O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*. 3 ed. 1999, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- 27 J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique*. 2 ed. 1995, Ed. Tec & Doc-Lavoisier, Paris.
- 28 G. Genin, *Contribution au développement d'un nouveau contacteur gaz-solide à la mise en oeuvre de réactifs pulvérulents*, in **LSGC**, Doctorat Génie des Procédés. 1999, Institut National Polytechnique de Lorraine: NANCY. 159 pages.
- 29 T. Obein, *Traitement DTS 1.0*. 2003, Nancy: LSGC.
- 30 T. Capelle, D. Schweich, B. Antoine, C. Detrez, P. Yax, J.-P. Leclerc, A. Garnier, et E. Fournier, *DTSPRO 4.20*. 2000, Nancy: Progepi.
- 31 J.-M. Commenge, S. Rode, X. Framboisier, T. Obein, V. Schanen, P. Pitiot, et M. Matlosz. *Gas-phase mass-transfer measurements in a falling-film microreactor*. in **7th international conference on microreaction technology**. 2003. Lausanne.
- 32 C. Roizard, G. Wild, et J.-C. Charpentier, *Absorption avec réaction chimique*, in **Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés**. 1997. p. J 1079 -1 ~ J 1079 - 20.
- 33 M. Van Dam, *Absorption sélective du dioxyde de soufre par des solvants organiques: étude des paramètres d'interaction, de solubilité et de cinétique*, in **LSGC**, Doctorat Génie des Procédés. 1998, Institut National Polytechnique de Lorraine: NANCY. 162 pages.
- 34 M. Van Dam, J.-P. Corriou, N. Midoux, A.-S. Lamine, et C. Roizard, *Modeling and measurements of sulfur dioxide absorption rate in a laminar falling film reactor*. **Chem. Eng. Sci.**, 54(21), 1999, p. 5311-5318.
- 35 W.J. Beek, K.M.K. Muttzall, et J.W.v. Heuven, *Heat Transport*, in **Transport Phenomena**. 1999, Ed. John Wiley & Sons, New York. p. 179-183.

- 36 M. Matlosz, V. Eurin, J.-M. Commenge, S. Rode, et G. Tanguy, *Rapport final. Etude expérimentale d'un réacteur à film tombant microstructuré pour la fluoration directe de l'anisole*, 2002, LSGC Progepi: Nancy.
- 37 R.B. Bird, W.E. Stewart, et E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*. 1960, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- 38 J. Gosse, *Propriétés de transport des gaz à pression modérée*, in **Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques**. 1991. p. K 425 -1 ~ K 425 - 15.
- 39 NIST, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, National Institute of Standards and Technology 2003.
- 40 B. Le Neindre, *Tensions superficielles des composés inorganiques et mélanges*, in **Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques**. 1993. p. K 476.
- 41 Solvay, *Liquid Caustic Soda - Density*, [http://www.solvaychemicals.com/docroot/caustic/static\\_files/attachments/pch\\_1110\\_0001\\_w\\_en\\_ww.pdf](http://www.solvaychemicals.com/docroot/caustic/static_files/attachments/pch_1110_0001_w_en_ww.pdf), Solvay 2002.
- 42 Solvay, *Liquid Caustic Soda - Viscosity*, [http://www.solvaychemicals.com/docroot/caustic/static\\_files/attachments/pch\\_1110\\_0006\\_w\\_en\\_ww.pdf](http://www.solvaychemicals.com/docroot/caustic/static_files/attachments/pch_1110_0006_w_en_ww.pdf), Solvay 2002.
- 43 P. Copigneaux, *Distillation. Absorption - Colonnes garnies*, in **Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés**. 1993. p. J 2626 -1 ~ J 2626 - 22.
- 44 D. Schweich, *Bilans détaillés dans les réacteurs idéaux*, in **Génie de la réaction chimique**, Daniel Schweich, Editor. 2001, Ed. TEC & DOC, Paris. p. 73-135.
- 45 P. Wu et W.A. Little, *Measurement of the heat transfer characteristics of gas flow in fine channel heat exchangers used for microminiature refrigerators*. **Cryogenics**, 1984, p. 415-420.
- 46 T.M. Harms, M.J. Kazmierczak, et F.M. Gerner, *Developing convective heat transfer in deep rectangular microchannels*. **Int. J. Heat and Fluid Flow**, 20(2), 1999, p. 149-157.
- 47 X.F. Peng et B.-X. Wang, *Forced convection and flow boiling heat transfer for liquid flowing through microchannels*. **Int. J. Heat Mass Transfer**, 36(14), 1993, p. 3421-3427.
- 48 X.F. Peng et G.P. Peterson, *Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures*. **Int. J. Heat Mass Transfer**, 39(12), 1996, p. 2599-2608.
- 49 V. Gnielinski, *New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel*. **International Journal of Chemical Engineering**, 16, 1976, p. 359-368.
- 50 L.J. Huang et R.K. Shah, *Assessment of calculation methods for efficiency of straight fins of rectangular profile*. **Int. J. Heat and Fluid Flow**, 13(3), 1992, p. 282-293.
- 51 X.F. Peng, B.X. Wang, G.P. Peterson, et H.B. Ma, *Experimental investigation of heat transfer in flat plates with rectangular microchannels*. **Int. J. Heat Mass Transfer**, 38(1), 1995, p. 127-137.
- 52 X.F. Peng et G.P. Peterson, *The effect of thermofluid and geometrical parameters on convection of liquids through rectangular microchannels*. **Int. J. Heat Mass Transfer**, 38(4), 1995, p. 755-758.
- 53 W. Owhaib et B. Palm, *Experimental investigation of single-phase convective heat transfer in circular microchannels*. **Experimental Thermal and Fluid Science**, 28(2-3), 2004, p. 105-110.
- 54 M. Matlosz et J.-M. Commenge, *Transfert de chaleur et échangeurs*, in **Microréacteurs et Procédés Microstructurés**. 2005, Ed. ENSIC, Nancy. p. 31-63.
- 55 K.-P. Möllmann, N. Lutz, M. Vollmer, et C. Wille, *Thermography of Microsystems*, in **InfraMation 2004 Proceedings**. 2004, Ed. FLIR Systems. p. 406.
- 56 Pico, *PicoLog Enregistreur 5.08.6*. 2002: Pico Technology Ltd.
- 57 C.F. Beaton, *Physical property data tables*, in **Heat Exchanger Design Handbook**. 1985, Ed. Hemisphere Publishing Corporation. p. 5.5.10-5 ~ 5.5.10-6.

- 58 F. Cardarelli, *Materials Handbook: a concise desktop reference*. 2nde impression de 2001 ed. 1966, Ed. Springer, London.
- 59 INRIA et ENPC, *Scilab 4.0*. 2006: Consortium Scilab.
- 60 T.-P. Dang, *Utilisation de F<sub>2</sub> pour la fluoration électrophile*, **8754**, 2002, RHODIA RECHERCHES, Centre de Recherches de Lyon: Saint Fons.
- 61 E. Charreyre, *Fluorination directe des aromatiques*, **8589**, 2001, RHODIA RECHERCHES, Centre de Recherches de Lyon: Saint Fons.
- 62 J.M. Tedder, *The fluorination of organic compounds using elementary fluorine*. **Adv. Fluor. Chem.**, 2, 1961, p. 104-136.
- 63 V. Grakauskas, *Direct Liquid-Phase Fluorination of Halogenated Aromatic Compounds*. **J. Org. Chem.**, 34(10), 1969, p. 2835-2839.
- 64 INRS, *Fluor*. FT 203.
- 65 INRS, *Fluorure d'hydrogène et solutions aqueuses*. FT 6.
- 66 D. O'Hagan et G. Sandford, *The Taming of Fluorine*. **Chem. Br.**, 37(9), 2001, p. 32.
- 67 J.-P. Alric, *Fluorination de substrats organiques par le fluor moléculaire*, in **SERCOF**, Doctorat Chimie. 2001, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon. 179 pages.
- 68 R.D. Chambers, M. Parsons, G. Sandford, et R.D. Bowden, *Electrophilic fluorination at saturated sites*. **Chem. Commun.**, 2000, p. 959-960.
- 69 S.J. Tavener et J.H. Clark, *Can fluorine chemistry be green chemistry?* **J. Fluorine Chem.**, 123(1), 2003, p. 31-36.
- 70 G.L. Gard, N.N. Hamel, J. Mohtasham, A. Waterfeld, et R. Mews, *New polyfluoro and perfluoroalkoxy sulfonyl fluorides. Part V. Fluorination studies*. **J. Fluorine Chem.**, 55, 1991, p. 313-321.
- 71 H.-N. Huang, D.F. Persico, R.J. Lagow, et J. Leland C. Clark, *Synthesis of Unusual Perfluorocarbon Ethers and Amines Containing Bulky Fluorocarbon Groups: Nex Biomedical Materials*. **J. Org. Chem.**, 53, 1988, p. 78-85.
- 72 W.-H. Lin, W.D. Clark, et R.J. Lagow, *Synthesis of Perfluorotetraalkyl Orthocarbonates Using Elemental Fluorine*. **J. Org. Chem.**, 54, 1989, p. 1990-1992.
- 73 S. Modena, P. Calini, G. Gregorio, et G. Moggi, *Synthesis of perfluoroethers by liquid phase fluorination*. **J. Fluorine Chem.**, 40, 1988, p. 349-357.
- 74 F.R. Feher, P.W. Foerst, P.H. Liu, D.J. Kalota, et J.S. McConaghy, Jr., for Monsanto Company, *Novel perfluorinated polyethers and process for their preparation*, in **European Patent Application**, EP 0 332 601 A1. BE, 1989.
- 75 T. Bierschenk, R., T.J. Juhlke, et R.J. Lagow, for Exfluor Research Corporation, *Perfluorination of ethers*, in **PCT**, WO 87/02994. US, 1987.
- 76 R.D. Chambers et A.K. Joel, for BNFL Fluorochemicals Ltd., *Fluorinated polyethers and their preparation*, in **PCT**, WO 94/19391. GB, 1994.
- 77 M.G. Costello, for Minnesota Mining and Manufacturing Company, *Method of preparing nonafluoroisobutyl methyl ether*, in **United States Patent**, US005741950A. US, 1998.
- 78 S. Rozen et C. Gal, *Direct fluorination of bicyclic molecules*. **Tetrahedron Lett.**, 26(23), 1985, p. 2793-2796.
- 79 S. Rozen et G. Ben-Shushan, *Selective Fluorination of Steroids Using Elemental Fluorine*. **J. Org. Chem.**, 1986.
- 80 S. Rozen et C. Gal, *Activating Unreactive Sites of Organic Molecules Using Elemental Fluorine*. **J. Org. Chem.**, 52, 1987, p. 2769-2779.
- 81 S. Rozen, M. Brand, et M. Kol, *Tertiary Hydroxylation Using Fluorine: Activation of the C-H Bond*. **J. Am. Chem. Soc.**, 111, 1989, p. 8325-8326.

- 82 R.D. Bowden et J.S. Moilliet, for F2 Chemicals Ltd., *Fluorination method*, in **PCT**, WO 01/79143 A1. GB, 2001.
- 83 R.D. Chambers, for F2 Chemicals Ltd., *Preparation of selectively fluorinated organic compounds*, in **PCT**, WO 01/28959 A1. GB, 2001.
- 84 R.D. Chambers, J. Hutchinson, et J.S. Moilliet, for F2 Chemicals Ltd., *Catalysed fluorination of carbonyl compounds*, in **PCT**, WO 99/03802. GB, 1999.
- 85 R.D. Chambers, J. Hutchinson, et J. Thomson, for F2 Chemicals Ltd., *Fluorination of ketoamides*, in **PCT**, WO 98/05628. GB, 1998.
- 86 J. Hutchinson et R.D. Chambers, for F2 Chemicals Ltd., *Preparation of alpha-fluoroketones*, in **PCT**, WO 97/46508. GB, 1997.
- 87 R.D. Chambers, J. Hutchinson, et J. Thomson, for BNFL Fluorochemicals Ltd., *A process for the preparation of esters*, in **PCT**, WO 97/00848. GB, 1997.
- 88 R.D. Chambers, M.P. Greenhall, J. Hutchinson, J.S. Moilliet, et J. Thomson, for BNFL Fluorochemicals Ltd., *The preparation of dicarbonyls*, in **PCT**, WO 95/14646. GB, 1995.
- 89 M.P. Greenhall, A.K. Joel, et J.S. Moilliet, for F2 Chemicals Ltd., *Fluorination method*, in **PCT**, WO 02/22525 A1. GB, 2002.
- 90 J.S. Moilliet, for F2 Chemicals Ltd., *Fluorination of carbonyl-substituted aromatic compounds*, in **PCT**, WO 98/24740. GB, 1998.
- 91 R.D. Chambers, J. Hutchinson, C.J. Skinner, et J. Thomson, for BNFL Fluorochemicals Ltd., *Fluorination process*, in **PCT**, WO 95/16649. GB, 1995.
- 92 S.T. Purrington, C.L. Bumgardner, N.V. Lazaridis, et P. Singh, *Selective Monofluorination of  $\beta$ -Diketones*. **J. Org. Chem.**, 52, 1987, p. 4307-4310.
- 93 S.T. Purrington, B.S. Kagen, et T.B. Patrick, *The Application of Elemental Fluorine in Organic Synthesis*. **Chem. Rev.**, 86, 1986, p. 997-1018.
- 94 S.T. Purrington, N.V. Lazaridis, et C.L. Bumgardner, *Preparation of  $\alpha$ -fluoroaldehydes and  $\alpha$ -fluoroketones using dilute fluorine*. **Tetrahedron Lett.**, 27(24), 1986, p. 2715-2716.
- 95 S.T. Purrington et D.L. Woodard, *Preparation of  $\alpha$ -Fluoro Carboxylic Acides and Derivatives*. **J. Org. Chem.**, 55, 1990, p. 3424-3426.
- 96 S.T. Purrington et D.L. Woodard, *Lewis Acid Mediated Fluorinations of Aromatic Substrates*. **J. Org. Chem.**, 56, 1991, p. 142-145.
- 97 R.D. Chambers et J. Hutchinson, *Elemental fluorine. Part 8. Preparation of  $\alpha$ -fluoroketones*. **J. Fluorine Chem.**, 89, 1998, p. 229-232.
- 98 R.D. Chambers, J. Hutchinson, et G. Sandford, *Recent studies at Durham on direct fluorination*. **J. Fluorine Chem.**, 100, 1999, p. 63-73.
- 99 W.J. Casteel, Jr. et W.H. Bailey, III, for Air Products and Chemicals, Inc., *Direct fluorination process for preparing high purity alpha-fluoro-beta-dicarbonyl compounds*, in **European Patent Application**, EP 1 095 928 A2. GB, 2001.
- 100 R.D. Chambers, M.P. Greenhall, et J. Hutchinson, *Direct Fluorination of 1,3-Dicarbonyl Compounds*. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (Com. 4/060841), 1995, p. 21-22.
- 101 R.D. Chambers, J. Hutchinson, et J. Thomson, *Elemental fluorine. Part 3[1]. The preparation of a dialkyl fluoromalonates by direct fluorination*. **J. Fluorine Chem.**, 78, 1996, p. 165-166.
- 102 R.D. Chambers et J. Hutchinson, *Elemental fluorine. Part 9. Catalysis of the direct fluorination of 2-substituted carbonyl compounds*. **J. Fluorine Chem.**, 92, 1998, p. 45-52.
- 103 J.S. Moilliet, *Review. The use of elemental fluorine for selective direct fluorinations*. **J. Fluorine Chem.**, 109, 2001, p. 13-17.
- 104 J.S. Moilliet, *Selective fluorinations using elemental fluorine*. **CHIMICA OGGI/chemistry today**, p. 41-44.

- 105 R.D. Chambers, C.J. Skinner, J. Thomson, et J. Hutchinson, *Electrophilic Fluorination Using Elemental Fluorine*. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (Com. 4/05806B), 1995, p. 17.
- 106 R.D. Chambers, C.J. Skinner, J. Hutchinson, et J. Thomson, *Elemental fluorine. Part 1. Synthesis of fluoroaromatic compounds*. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1**, 1996, p. 605-609.
- 107 R.D. Chambers, J. Hutchinson, M.E. Sparrowhawk, G. Sandford, J.S. Moilliet, et J. Thomson, *Elemental fluorine. Part 12. Fluorination of 1,4-disubstituted aromatic compounds*. **J. Fluorine Chem.**, 102, 2000, p. 169-173.
- 108 R. Chirakal, K.L. Brown, G. Firnau, E.S. Garnett, D.W. Hughes, B.G. Sayer, et R.W. Smith, *Synthesis of 2- and 3-fluorotyrosine with dilute fluorine gas*. **J. Org. Chem.**, 37, 1987, p. 267-278.
- 109 L. Conte, G.P. Gambaretto, M. Napoli, C. Fraccaro, et E. Legnaro, *Liquid-phase fluorination of aromatic compounds by elemental fluorine*. **J. Fluorine Chem.**, 70, 1995, p. 175-179.
- 110 S. Misaki, *Direct fluorination of aryl oxygen compounds*. **J. Fluorine Chem.**, 21, 1982, p. 191-199.
- 111 J.S. Moilliet, R.D. Chambers, et M.H. Rock, for Imperial Chemical Industries PLC, *Substituted fluorobenzenes*, in **European Patent Application**, EP 0 512 715 A2. GB, 1992.
- 112 J.S. Moilliet, R.D. Chambers, C.J. Skinner, et M.J. Atherton, for Zeneca Ltd., *Process for the preparation of 3- and 5-fluoroaromatic compounds*, in **European Patent Application**, EP 0 566 268 A1. GB, 1993.
- 113 S. Pasenok et W. Appel, for Hoechst A.G., *Verfahren zur Herstellung von fluorierten Aromaten*, in **European Patent Application**, EP 0 773 210 A1. DE, 1997.
- 114 V. Grakauskas, *Direct Liquid-Phase Fluorination of Aromatic Compounds*. **J. Org. Chem.**, 35(3), 1970, p. 723-728.
- 115 F. Cacace, P. Giacomello, et A.P. Wolf, *Substrate Selectivity and Orientation in Aromatic Substitution by Molecular Fluorine*. **J. Am. Chem. Soc.**, 102(10), 1980, p. 3511-3515.
- 116 F. Cacace et A.P. Wolf, *Substrate Selectivity and Orientation in Aromatic Substitution by Molecular Fluorine*. **J. Am. Chem. Soc.**, 100(11), 1978, p. 3639-3641.
- 117 R.D. Chambers, R.C.H. Spink, D. Holling, et G. Sandford, *Elemental fluorine. Part 13. Gas-liquid thin film microreactors for selective direct fluorination*. **Lab on a Chip**, 1(2), 2001, p. 132-137.
- 118 N. de Mas, A. Gunther, M.A. Schmidt, et K.F. Jensen, *Microfabricated Multiphase Reactors for the Selective Direct Fluorination of Aromatics*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42(4), 2003, p. 968-710.
- 119 R.D. Chambers, M.P. Greenhall, et J. Hutchinson, *Elemental fluorine. Part 2. Direct fluorination of 1,3-dicarbonyl compounds*. **Tetrahedron**, 52(1), 1996, p. 1-8.
- 120 D. Schweich, *Génie de la réaction chimique*. **tgp**. 2001, Ed. TEC & DOC, Paris. 610 pages.
- 121 TC, *Traité de thermométrie par thermocouple et résistance*. 6.0 ed. 2004, Ed. TC, Dardilly. 73 pages.
- 122 R. Landau et R. Rosen, *Fluorine Disposal*. **Ind. Eng. Chem.**, 40(8), 1948, p. 1389-1393.
- 123 B. Elvers, S. Hawkins, et G. Schulz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5 ed. Vol. B1, Ed. VCH Publishers.
- 124 D.R. Lide, *Section 6: Fluid Properties*, in **Handbook of Chemistry and Physics**, David R. Lide, Editor. 1999, Ed. CRC Press.
- 125 P.E. Liley, G.H. Thomson, D.G. Friend, T.E. Daubert, et E. Buck, *Section 2: Physical and Chemical Data*, in **Perry's Chemical Engineer Handbook**, Robert H. Perry, Don W. Green, and James O. Maloney, Editors. 1997, Ed. McGraw-Hill. p. 28-30.
- 126 T. Obein, *Simul Exp F2 2005*. 2005, Nancy.
- 127 J.-P. Badey, *Mise au point d'une méthode CPL pour séparer les produits de la réaction de fluoration de l'anisole*, **02JPB1647**, 2002, Rhodia: Saint-Fons.
- 128 J.-P. Badey, *Complément à la réponse 02JPB1647*, **02JPB1647A**, 2002, Rhodia: Saint-Fons.
- 129 T. Obein, *Traitement Manip 1.0*. 2005, Nancy.

# ANNEXE A DESCRIPTION DU MICROREACTEUR

## Annexe A.1 Détails de la structure du microréacteur

L'objectif de cette annexe est de compléter la partie 1.2 du Chapitre 1 en décrivant plus précisément la structure interne du microréacteur, en précisant ses dimensions et introduisant les notations liées à ces dimensions.

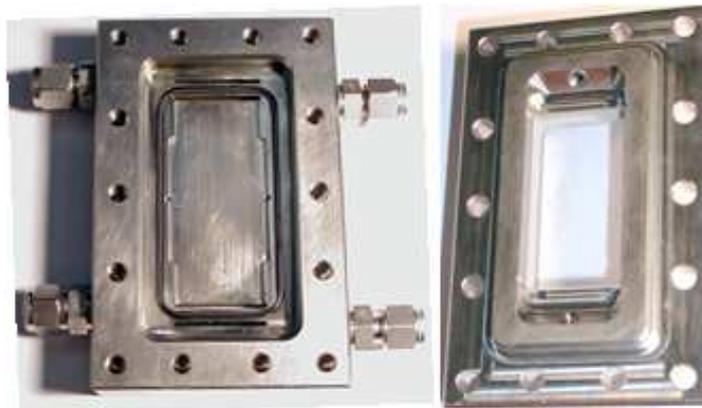


Figure 14 Parties arrières (gauche) et avant (droite) du FFMR

La Figure 14 montre les deux parties du coffrage après avoir démonté le microréacteur et sorti les différents éléments internes.

Les quatre figures suivantes représentent les éléments internes et le ciel gazeux, accompagnés des cotes et des notations associées à leurs dimensions. Une seule notation ne figure sur ces figures : le nombre de canaux d'une plaque noté  $N$ . La plaque réactionnelle comporte  $N_{rp} = 64$  canaux, tandis que la plaque de refroidissement en comporte  $N_{cp} = 15$  canaux. L'indice  $cp$  désigne la plaque de refroidissement et l'indice  $rp$  la plaque réactionnelle.

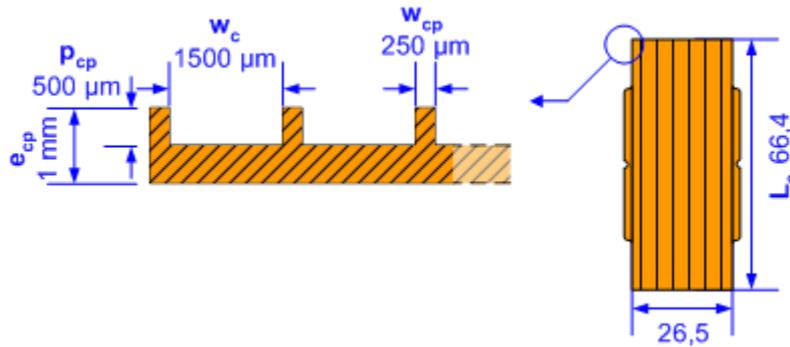


Figure 15 Schémas avec cotes de la plaque de refroidissement, vue en coupe (gauche) et de face (droite)

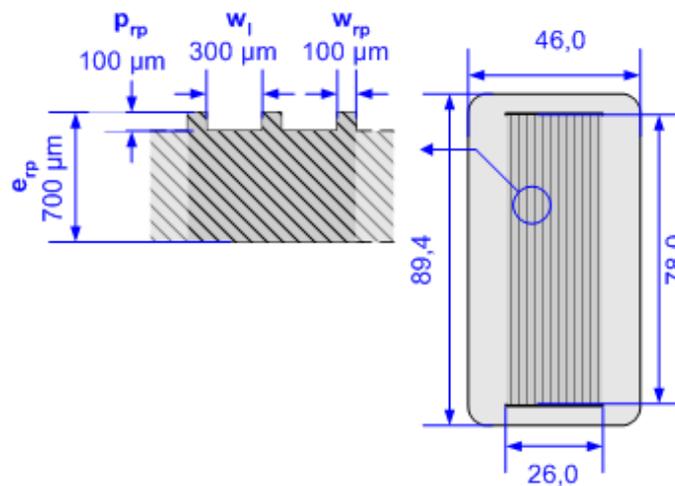


Figure 16 Schémas avec cotes de la plaque réactionnelle, vue en coupe (gauche) et de face (droite)

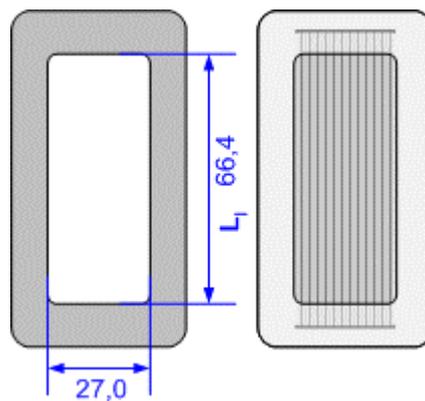
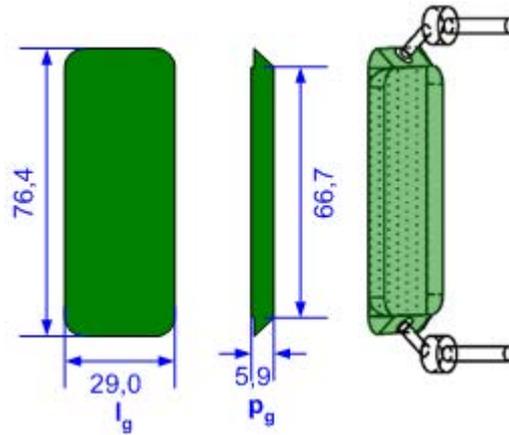


Figure 17 Schémas d'un cache avec cotes (gauche) et avec la plaque réactionnelle (droite)

où  $e$  désigne l'épaisseur d'une plaque (m),  $L_c$  la longueur de la plaque de refroidissement (m),  $L_l$  la longueur non masquée des canaux de la plaque réactionnelle (m),  $p$  la profondeur des canaux (m),  $w_c$  la largeur d'un canal de caloporteur (m),  $w_{cp}$  la largeur d'une paroi d'un canal de la plaque de refroidissement (m),  $w_l$  la largeur d'un canal de liquide (m) et  $w_{rp}$  la largeur d'une paroi d'un canal de la plaque réactionnelle (m).



**Figure 18 Schémas avec cotes du ciel gazeux vue de face (gauche), en coupe longitudinale (centre) et en perspective, avec les raccords (droite)**

où  $l_g$  désigne la largeur du ciel gazeux (m) et  $p_g$  la profondeur du ciel gazeux (m).

## Annexe A.2 Systèmes de distribution

Il existe quatre types différents de distributeur de liquide dans les réacteurs à film tombant [10]. Ils sont représentés dans la Figure 19. Le système de distribution du microréacteur à film tombant se rapproche donc des distributeurs par débordement et à fente annulaire. Avec ces deux types de distributeurs, et donc *a priori* avec le distributeur du microréacteur, le liquide accélère en sortie de distributeur, tandis que le film devient moins épais. Après s'être écoulé sur une certaine distance, appelée longueur d'entrée hydrodynamique, le film atteint une épaisseur constante et le profil de vitesse est complètement développé (cf. Chapitre 1). Cette longueur d'entrée dépend du type de distributeur.

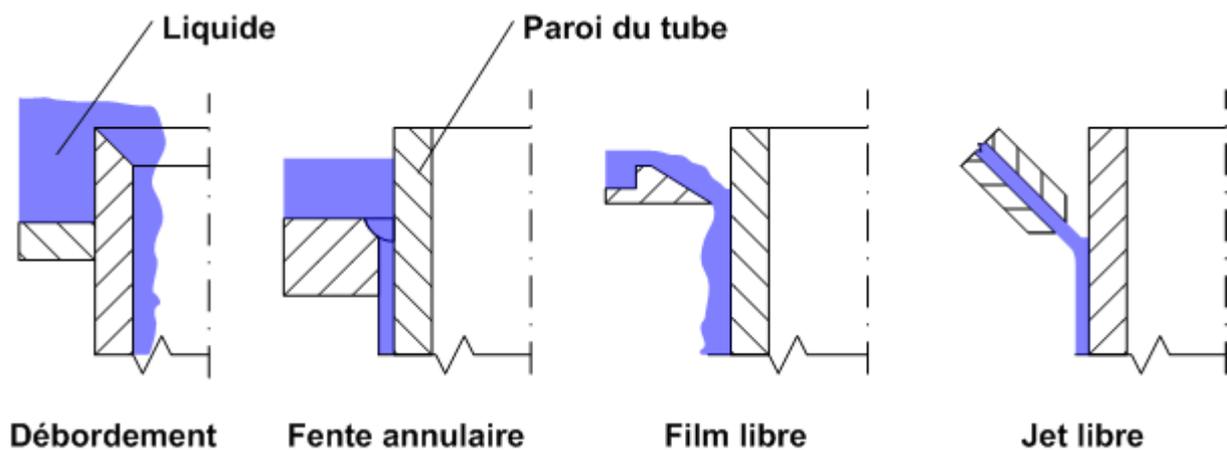


Figure 19 Types de distributeurs de liquide pour les réacteurs à film tombant

## Annexe A.3 Diamètres hydrauliques, aires et volumes

Dans cette annexe, différentes grandeurs (aires, volumes, diamètres hydrauliques) liées à la géométrie et aux dimensions du microréacteur sont définies et éventuellement calculées. Ces grandeurs interviennent dans les relations établies dans les différentes études du microréacteur. Leurs expressions et leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau 3.

Le volume réactionnel du microréacteur  $V_{\mu r}$  ( $m^3$ ) est le volume du ciel gazeux situé en face de la partie non masquée de la plaque réactionnelle et du volume de liquide contenu dans les microcanaux de cette partie. Le volume du liquide est négligeable devant celui du gaz, le volume réactionnel peut être considéré comme égal à ce dernier.

Le diamètre hydraulique  $d_h$  (m) d'une canalisation ou d'un ensemble de canalisations est défini comme quatre fois le rapport entre la section droite (remplie)  $\Omega$  ( $m^2$ ) et le périmètre mouillé  $\mathcal{P}$  (m) de la ou des canalisation(s). Le périmètre mouillé est le contour de la section en droite en contact avec le fluide.

$$d_h = 4 \cdot \frac{\Omega}{\mathcal{P}} \quad (1)$$

L'aire interfaciale gaz-liquide  $S_{g,l}$  ( $m^2$ ) est la surface du liquide en contact avec le gaz. C'est à travers cette surface que s'effectue le transfert de matière (cf. Chapitre 3). La surface de contact entre gaz et liquide est considérée comme plane.

L'aire interfaciale gaz-liquide spécifique  $a_{g,l}$  ( $m^{-1}$ ) est l'aire interfaciale gaz liquide rapporté au volume réactionnel du microréacteur. Cette grandeur intervient dans l'expression des flux de matière absorbé (cf. Chapitre 3).

Les microcanaux de liquide sont considérés comme rectangulaires et partiellement remplis (Épaisseur de film  $\delta$ , exprimée en m). Leur section droite et leur périmètre mouillé varient donc selon l'épaisseur du film. Les canaux étant ouverts sur une face, l'expression de leur périmètre mouillé est différente de celle d'un rectangle. Périmètre mouillé et section droite présentés dans le Tableau 3 sont calculés pour un seul microcanal.

Les microcanaux de caloporteur sont rectangulaires et complètement remplis. Périmètre mouillé et section droite présentés dans le Tableau 3 sont calculés pour l'ensemble des microcanaux.

L'aire interfaciale caloporteur - plaques  $S_c$  ( $m^2$ ) est la surface du caloporteur en contact avec la face inférieure de la plaque réactionnelle et avec les parois inférieures et latérales des canaux de la plaque réactionnelle. Le transfert de chaleur s'effectue à travers cette surface (cf. Chapitre 4).

Fluide considéré	Nom	Symbole	Expression	Valeur
Gaz	Volume réactionnel	$V_{\mu r}$	$V_{\mu r} \approx L_l \cdot l_g \cdot p_g$	11,4 $cm^3$
	Section droite	$\Omega_g$	$\Omega_g = l_g \cdot p_g$	1,71 $cm^2$
	Périmètre mouillé	$\mathcal{P}_g$	$\mathcal{P}_g = 2 \cdot (l_g + p_g)$	69,8 mm
	Diamètre hydraulique	$d_{h,g}$	$d_{h,g} = 2 \cdot \frac{l_g \cdot p_g}{l_g + p_g}$	9,81 mm
Liquide	Aire interfaciale gaz-liquide	$S_{g,l}$	$S_{g,l} = N_{rp} \cdot w_l \cdot L_l$	12,7 $cm^2$
	Aire interfaciale gaz liquide spécifique	$a_{g,l}$	$a_{g,l} = \frac{S_{g,l}}{V_{\mu r}} = \frac{N_{rp} \cdot w_l}{l_g \cdot p_g}$	112 $m^{-1}$
	Section droite (un canal)	$\Omega_l$	$\Omega_l = \delta \cdot w_l$	$\leq 30\,000 \mu m^2$
	Périmètre mouillé (un canal)	$\mathcal{P}_l$	$\mathcal{P}_l = 2 \cdot \delta + w_l$	$\leq 500 \mu m$
	Diamètre hydraulique	$d_{h,l}$	$d_{h,l} = 4 \cdot \frac{\delta \cdot w_l}{2 \cdot \delta + w_l}$	$\leq 240 \mu m$
Caloporteur	Section droite ( $N_{cp}$ canaux)	$\Omega_c$	$\Omega_c = N_{cp} \cdot w_c \cdot p_{cp}$	11,25 $mm^2$
	Périmètre mouillé ( $N_{cp}$ canaux)	$\mathcal{P}_c$	$\mathcal{P}_c = 2 \cdot N_{cp} \cdot (w_c + p_{cp})$	60 mm
	Diamètre hydraulique	$d_{h,c}$	$d_{h,c} = 2 \cdot \frac{w_c \cdot p_{cp}}{w_c + p_{cp}}$	0,75 mm
	Aire interfaciale caloporteur - plaques	$S_c$	$S_c = L_c \cdot \mathcal{P}_c$	39,84 $mm^2$

Tableau 3 Expression et valeurs des longueurs, aires et volumes associés aux fluides circulant dans le microréacteur

# Annexe A.4 Notations

## Lettres latines

a : Aire spécifique ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )  
d: Diamètre (m)  
e : Epaisseur (m)  
L : Longueur (m)  
l : Largeur (m)  
N : Nombre de canaux d'une plaque  
 $\mathcal{P}$  : Périmètre (m)  
p : Profondeur (m)  
S : Surface ( $m^2$ )  
V : Volume ( $m^3$ )  
w : Largeur d'un élément microstructuré (m)

## Lettres grecques

$\delta$ : Epaisseur du film liquide (m)  
 $\Omega$  : Section droite ( $m^2$ )

## Indices et exposants

c : Caloporteur  
cp : Plaque de refroidissement  
g :Gaz  
h : Hydraulique  
l : Liquide  
 $\mu_r$ : Zone réactionnelle du microréacteur  
rp : plaque réactionnelle



# **ANNEXE B DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR EN PHASE GAZ**

## **Annexe B.1 Mode opératoire détaillé**

Toutes les expériences se sont déroulées selon le même mode opératoire, le seul paramètre modifiable par l'expérimentateur étant le débit de gaz traversant le microréacteur. Ce débit est fixé grâce au contrôleur de débit. Le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

1. Tout le volume du circuit gazeux est purgé avec de l'oxygène ;
2. le débit de O<sub>2</sub> est arrêté ;
3. l'ozoneur est isolé du circuit gazeux en aval au moyen de la vanne du système d'injection ;
4. l'ozoneur est mis en fonctionnement pendant une minute ;
5. l'ozoneur est mis en contact avec circuit gazeux en aval (au moyen de la vanne du système d'injection);
6. La boucle du système d'injection est remplie avec le gaz contenu dans l'ozoneur (un faible débit d'oxygène est employé à cet effet);
7. le débit de O<sub>2</sub> est réglé au débit désiré ;
8. l'acquisition est démarrée sur l'ordinateur ;
9. l'ozone est injecté dans le microréacteur (au moyen de la vanne du système d'injection);
10. une fois les signaux des détecteurs revenus à leur valeur initiale, l'acquisition est arrêtée. Une nouvelle manipulation peut alors commencer.

## Annexe B.2 Conditions opératoires

Les deux tableaux suivants donnent les conditions opératoires de toutes les expériences d'étude de la distribution des temps de séjour (DTS).

Référence	Débit de gaz $q_g$ mL.min <sup>-1</sup>	Température  T °C	Fréquence d'échantillonnage  f Hz
DTS_0	48	22,6	100
DTS_1	48	22,8	100
DTS_2	71	22,9	100
DTS_3	100	22,9	100
DTS_4	122	22,8	100
DTS_5	143	22,6	100
DTS_6	192	23,7	200
DTS_7	241	23,7	200
DTS_8	291	23,8	200
DTS_9	337	23,0	200
DTS_10	386	23,4	200
DTS_11	433	23,0	200
DTS_12	481	23,1	200
DTS_13	601	23,8	300
DTS_14	720	23,7	300
DTS_15	842	23,8	300
DTS_16	962	23,9	300
DTS_17	1081	23,5	300
DTS_18	1200	23,6	300
DTS_19	1319	23,6	300
DTS_20	1443	23,7	300
DTS_21	48	23,5	100
DTS_22	48	23,4	100
DTS_23	71	23,4	100
DTS_24	71	23,3	100

**Tableau 4 Conditions expérimentales des DTS phases gaz 1 à 24**

Référence	Débit de gaz	Température	Fréquence d'échantillonnage
-	$q_g$ mL.min <sup>-1</sup>	T °C	f Hz
DTS_25	99	23,1	100
DTS_26	100	22,8	100
DTS_27	121	22,6	100
DTS_28	121	22,8	200
DTS_29	143	22,7	200
DTS_30	143	22,6	200
DTS_31	192	22,9	200
DTS_32	192	22,6	200
DTS_33	241	22,7	200
DTS_34	242	22,6	200
DTS_35	291	22,6	200
DTS_36	291	22,6	200
DTS_37	337	22,6	200
DTS_38	337	22,6	200
DTS_39	386	22,5	200
DTS_40	386	22,5	200
DTS_41	432	22,5	200
DTS_42	433	22,6	200
DTS_43	482	22,9	200
DTS_44	482	22,9	200
DTS_45	601	22,9	300
DTS_46	601	22,9	300
DTS_47	720	22,8	300
DTS_48	720	22,8	300
DTS_49	842	22,9	300
DTS_50	842	22,9	300
DTS_51	961	22,9	300
DTS_52	961	22,6	300
DTS_53	1081	22,7	300
DTS_54	1081	22,8	300
DTS_55	1200	22,8	300
DTS_56	1200	23,0	300
DTS_57	1319	22,8	300
DTS_58	1319	22,9	300
DTS_59	1442	22,8	300
DTS_60	1442	22,9	300

**Tableau 5 Conditions expérimentales des DTS phases gaz 25 à 60**

## Annexe B.3 Résultats expérimentaux

Le Tableau 6 donne les résultats des expériences d'étude de la DTS qui ont permis de déterminer le volume total  $V_t$  ( $m^3$ ) de gaz compris entre les deux détecteurs ultraviolet (UV).

Référence	Débit de gaz $q_g$ $mL.min^{-1}$	Nombre de Reynolds $Re_g$ -	Volume $V_t$ $cm^3$	Nombre de mélangeurs $J_t$ -
DTS_1	48	3,0	12,9	11,1
DTS_21	48	3,0	12,7	10,4
DTS_22	48	3,0	12,8	10,4
DTS_7	241	14,9	13,9	11,1
DTS_33	241	14,9	13,6	10,0
DTS_34	242	15,0	13,5	8,5
DTS_10	386	23,9	13,1	7,6
DTS_39	386	23,9	13,7	7,1
DTS_40	386	23,9	13,6	6,9
DTS_14	720	44,6	12,8	4,6
DTS_47	720	44,6	12,8	4,8
DTS_48	720	44,6	12,8	4,5
DTS_15	842	52,1	12,3	5,6
DTS_49	842	52,1	13,6	3,8
DTS_50	842	52,1	13,7	4,6
DTS_17	1081	66,9	13,6	4,5
DTS_53	1081	66,9	13,8	3,9
DTS_54	1081	66,9	13,8	3,9
DTS_20	1443	89,3	13,9	3,9
DTS_59	1442	89,2	14,8	4,3
DTS_60	1442	89,2	14,9	3,2

**Tableau 6 Résultats du traitement des expériences de DTS phase gaz par le « Modèle simple »**

où  $J$  désigne le nombre de mélangeurs et l'indice  $t$  la totalité du volume de gaz compris entre les deux détecteurs UV.

Les deux tableaux suivants donnent les résultats des expériences d'étude de la DTS qui ont permis de déterminer les nombres de mélangeurs associés aux modèles basse dispersion (indice *bd*) et haute dispersion (indice *hd*).

Référence	Expérimental		Estimé			Calculé	
	Débit de gaz	Température	Masse Volumique	Viscosité	Nombre de Reynolds	Nombre de mélangeurs	
	$q_g$ mL.min <sup>-1</sup>					T K	$\rho_{O_2}$ kg.m <sup>-3</sup>
DTS_1	48	295,95	1,3185	2,034E-05	3,0	8,4	9,9
DTS_21	48	296,65	1,3154	2,038E-05	3,0	8,4	9,4
DTS_22	48	296,55	1,3158	2,037E-05	3,0	8,4	9,4
DTS_2	71	296,05	1,3181	2,034E-05	4,4	9,4	11,3
DTS_23	71	296,55	1,3158	2,037E-05	4,4	8,7	10,4
DTS_24	71	296,45	1,3163	2,037E-05	4,4	8,8	10,5
DTS_25	99	296,25	1,3172	2,036E-05	6,1	8,7	10,3
DTS_26	100	295,95	1,3185	2,034E-05	6,2	7,9	9,3
DTS_4	122	295,95	1,3185	2,034E-05	7,6	8,3	9,6
DTS_27	121	295,75	1,3194	2,033E-05	7,5	7,2	8,5
DTS_28	121	295,95	1,3185	2,034E-05	7,5	7,3	8,3
DTS_5	143	295,75	1,3194	2,033E-05	8,9	8,8	10,2
DTS_29	143	295,85	1,3190	2,033E-05	8,9	7,4	8,0
DTS_30	143	295,75	1,3194	2,033E-05	8,9	7,6	8,9
DTS_31	192	296,05	1,3181	2,034E-05	11,9	6,3	7,1
DTS_32	192	295,75	1,3194	2,033E-05	11,9	6,5	7,1
DTS_7	241	296,85	1,3145	2,039E-05	14,8	7,7	8,7
DTS_33	241	295,85	1,3190	2,033E-05	14,9	6,2	7,1
DTS_34	242	295,75	1,3194	2,033E-05	15,0	7,5	7,6
DTS_8	291	296,95	1,3141	2,039E-05	17,9	6,9	7,6
DTS_35	291	295,75	1,3194	2,033E-05	18,0	5,9	6,5
DTS_36	291	295,75	1,3194	2,033E-05	18,0	6,3	6,9
DTS_9	337	296,15	1,3176	2,035E-05	20,9	5,8	6,4
DTS_37	337	295,75	1,3194	2,033E-05	20,9	6,0	6,6
DTS_38	337	295,75	1,3194	2,033E-05	20,9	6,0	6,4
DTS_10	386	296,55	1,3158	2,037E-05	23,8	5,9	6,5
DTS_39	386	295,65	1,3198	2,032E-05	24,0	5,9	5,6
DTS_40	386	295,65	1,3198	2,032E-05	24,0	5,7	5,7

**Tableau 7 Résultats du traitement des expériences de DTS phase gaz par les « Modèles détaillés», partie 1**

Référence	Expérimental		Estimé			Calculé	
	Débit de gaz	Température	Masse Volumique	Viscosité	Nombre de Reynolds	Nombre de mélangeurs	
	$q_g$ mL.min <sup>-1</sup>	T K	$\rho_{O_2}$ kg.m <sup>-3</sup>	$\mu_{O_2}$ Pa.s	$Re_g$	$J_{hd}$	$J_{bd}$
-							
DTS_11	433	296,15	1,3176	2,035E-05	26,8	5,1	5,4
DTS_41	432	295,65	1,3198	2,032E-05	26,8	5,0	5,3
DTS_42	433	295,75	1,3194	2,033E-05	26,9	4,5	5,0
DTS_12	481	296,25	1,3172	2,036E-05	29,7	4,8	5,0
DTS_43	482	296,05	1,3181	2,034E-05	29,8	4,1	4,3
DTS_44	482	296,05	1,3181	2,034E-05	29,8	4,4	4,6
DTS_13	601	296,95	1,3141	2,039E-05	37,0	3,9	4,0
DTS_45	601	296,05	1,3181	2,034E-05	37,2	3,5	4,0
DTS_46	601	296,05	1,3181	2,034E-05	37,2	3,1	3,3
DTS_14	720	296,85	1,3145	2,039E-05	44,4	4,0	3,7
DTS_47	720	295,95	1,3185	2,034E-05	44,6	3,3	3,6
DTS_48	720	295,95	1,3185	2,034E-05	44,6	3,0	3,6
DTS_15	842	296,95	1,3141	2,039E-05	51,8	3,6	3,7
DTS_49	842	296,05	1,3181	2,034E-05	52,1	2,8	3,1
DTS_50	842	296,05	1,3181	2,034E-05	52,1	3,1	3,4
DTS_16	962	297,05	1,3136	2,040E-05	59,2	3,3	3,4
DTS_52	961	295,75	1,3194	2,033E-05	59,6	2,8	2,8
DTS_17	1081	296,65	1,3154	2,038E-05	66,7	3,5	3,5
DTS_53	1081	295,85	1,3190	2,033E-05	67,0	2,6	2,7
DTS_54	1081	295,95	1,3185	2,034E-05	67,0	3,1	3,4
DTS_18	1200	296,75	1,3150	2,038E-05	74,0	3,4	3,3
DTS_55	1200	295,95	1,3185	2,034E-05	74,3	3,1	3,3
DTS_56	1200	296,15	1,3176	2,035E-05	74,2	2,8	2,8
DTS_19	1319	296,75	1,3150	2,038E-05	81,3	3,2	4,0
DTS_57	1319	295,95	1,3185	2,034E-05	81,7	2,7	3,1
DTS_58	1319	296,05	1,3181	2,034E-05	81,7	2,7	3,0
DTS_20	1443	296,85	1,3145	2,039E-05	88,9	3,4	3,6
DTS_59	1442	295,95	1,3185	2,034E-05	89,3	3,2	3,2
DTS_60	1442	296,05	1,3181	2,034E-05	89,3	2,6	3,1

**Tableau 8 Résultats du traitement des expériences de DTS phase gaz par les « Modèles détaillés», partie 2**

## Annexe B.4 Propriétés du gaz

Pour pouvoir effectuer les calculs du nombre de Reynolds du gaz  $Re_g$ , il est nécessaire de pouvoir estimer sur l'intervalle de température  $T \in [293,14 ; 303,15]$  K les propriétés suivantes (le gaz est en effet composé essentiellement d'oxygène  $O_2$ ) :

- la masse volumique de l'oxygène  $\rho_{O_2}$  ( $kg.m^{-3}$ ),
- la viscosité dynamique de l'oxygène  $\mu_{O_2}$  (Pa.s).

Dans cette thèse, les masses volumiques et les viscosités des gaz purs (composé désigné par l'indice  $A$ ) sont obtenues en utilisant des valeurs tabulées [39] et en déterminant les paramètres  $A_A$ ,  $b_A$  et  $c_A$  des modèles suivants :

$$\rho_A = \frac{A_A}{T} \quad (2)$$

$$\mu_A = b_A \cdot T^{c_A} \quad (3)$$

La relation (2) est obtenue à partir de la loi des gaz parfaits.

Les valeurs suivantes des paramètres ont été trouvées :

- $A_{O_2} = 390 \text{ K.kg.m}^{-3}$ ,
- $b_{O_2} = 2,14 \cdot 10^{-7} \text{ Pa.s.K}^{-0,8}$ ,
- $c_{O_2} = 0,8$ .

# Annexe B.5 Notations

## Lettres latines

A : Constante dans une relation (facteur)  
b : Constante dans une relation  
c : Constante dans une relation  
f : Fréquence (Hz)  
J : Nombre de mélangeurs d'une cascade de mélangeurs  
q : Débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )  
Re : Nombre de Reynolds  
T : Température (K)  
V : Volume ( $\text{m}^3$ )

## Lettres grecques

$\mu$  : Viscosité dynamique (Pa.s)  
 $\rho$  : Masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

## Indices et exposants

A : Composé A de la phase gazeuse  
bd : Basse dispersion  
g :Gaz  
hd : Haute dispersion  
t : Total

## Acronymes

DTS : Distribution des Temps de Séjour.  
UV : Ultraviolet.

# **ANNEXE C ESTIMATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE COTE GAZ**

## **Annexe C.1 Mode opératoire détaillé**

Dans cette annexe, les modes opératoires de la mise en route de l'installation, des expériences et de la procédure d'arrêt, brièvement évoqués dans le Chapitre 3, sont détaillés.

### Mise en route de l'installation

Avant de commencer toute expérience, l'installation est mise en route selon le protocole suivant :

1. La hotte aspirante est mise en route à son débit maximal.
2. Les différents appareillages sont mis sous tension, sauf l'analyseur SO<sub>2</sub>.
3. L'installation est purgée à l'azote pendant plusieurs minutes.
4. Le débit d'azote est interrompu et toutes les vannes du circuit gazeux sont alors fermées.
5. Le mouillage de la plaque réactionnelle est alors réalisé à trois reprises. Le ciel gazeux du microréacteur est alors complètement rempli par la soude puis vidangé.
6. Du liquide reste dans le microréacteur en bas du ciel gazeux (face à la partie masquée de la plaque réactionnelle) et dans la canalisation reliant la sortie gaz du microréacteur et la vanne. Ce volume de liquide est éliminé par un bref écoulement de gaz à contre-courant.
7. La vanne de sortie du circuit gaz est ouverte.
8. L'analyseur de SO<sub>2</sub> est mis sous tension.

## Manipulation

1. Les vannes d'entrées et de sortie du liquide sont ouvertes.
2. La pompe péristaltique est mise en fonctionnement au débit souhaité.
3. Les vannes d'entrées et de sortie du gaz sont ouvertes.
4. Les débits souhaités d'azote en entrée du microréacteur et en dérivation sont réglés.
5. L'état du film liquide est alors vérifié. Si celui-ci n'est pas satisfaisant, il peut être nécessaire de recommencer le mouillage.
6. Le débit souhaité de dioxyde de soufre est réglé.
7. Les concentrations mesurées par l'analyseur évoluent dans le temps (prendre les valeurs toutes les 5 min). La valeur de la concentration finit par se stabiliser.
8. L'expérimentateur note cinq valeurs de la concentration lues par l'analyseur SO<sub>2</sub>, à intervalles d'une minute.
9. Les étapes 4 et de 6 à 8 sont répétées autant de fois que d'expériences souhaitées.

## Procédure d'arrêt

1. Le manodétendeur de la bouteille de SO<sub>2</sub> est vidé. Le robinet bouteille de SO<sub>2</sub> est alors fermé.
2. Le flacon de soude alimentant la pompe péristaltique est remplacé par un flacon contenant de l'eau permutée.
3. La pompe péristaltique est mise en fonctionnement à son débit maximum pendant dix minutes.
4. Le manodétendeur de la bouteille de N<sub>2</sub> est vidé. Le robinet bouteille de N<sub>2</sub> est alors fermé.
5. Les vannes d'alimentation du montage en N<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> dérivation sont fermées.
6. Le contrôleur de débitmètre et l'analyseur de SO<sub>2</sub> sont éteints.
7. Les vannes d'entrée gaz et de sortie gaz sont fermées.
8. Le microréacteur est alors rempli avec de l'eau permutée et vidangé 3 fois.
9. La pompe péristaltique est arrêtée.
10. Les vannes d'entrée liquide et de sortie liquide sont fermées.
11. L'aspiration de la hotte est arrêtée.

## Annexe C.2 Conditions opératoires

Référence	Valeurs expérimentales							Valeurs déduites	
	Température	Débit de liquide	Concentration d'entrée de NaOH dans le liquide	Débit d'alimentation en SO <sub>2</sub>	Débit de dilution en N <sub>2</sub>	Débit de dérivation en N <sub>2</sub>	Concentration d'alimentation de SO <sub>2</sub> dans le gaz	Débit de gaz	Concentration d'entrée de SO <sub>2</sub> dans le gaz
	T K	q <sub>l</sub> mL.min <sup>-1</sup>	C <sub>NaOH,l,e</sub> mol.L <sup>-1</sup>	q <sub>SO<sub>2</sub>,g,alim</sub> mL.min <sup>-1</sup>	q <sub>N<sub>2</sub>,g,dilu</sub> mL.min <sup>-1</sup>	q <sub>N<sub>2</sub>,g,dériv</sub> mL.min <sup>-1</sup>	C <sub>SO<sub>2</sub>,g,alim</sub> ppm	q <sub>g</sub> mL.min <sup>-1</sup>	C <sub>SO<sub>2</sub>,g,e</sub> ppm
S4	293,15	0,986	2,5	1208	0	658	9500	1208	9500
S5	293,15	0,986	2,5	1450	0	429	9500	1450	9500
S7	293,15	1,15	2,5	966	0	887	9500	966	9500
S3	293,15	1,15	2,5	1208	0	658	9500	1208	9500
S2	293,15	1,15	2,5	1450	0	429	9500	1450	9500
S15	298,0	1,0	5,0	44	520	1231	1000000	564	78014
S16	297,5	1,0	5,0	44	637	1116	1000000	681	64611
S17	297,5	1,0	5,0	44	403	1346	1000000	447	98434
S18	297,5	1,0	5,0	44	755	1002	1000000	799	55069
S19	298,0	1,0	5,0	44	520	1231	1000000	564	78014
S20	298,0	1,0	5,0	44	637	1116	1000000	681	64611
S21	298,0	1,0	5,0	44	403	1346	1000000	447	98434
S22	298,0	1,0	5,0	44	755	1002	1000000	799	55069
S23	300,0	1,0	5,0	44	520	1231	1000000	564	78014
S27	298,0	1,0	5,0	44	849	589	1000000	893	49272
S24	300,0	1,2	5,0	44	743	681	1000000	787	55909
S25	298,0	1,2	5,0	44	590	841	1000000	634	69401
S26	298,0	1,2	5,0	44	438	1002	1000000	482	91286

**Tableau 9 Conditions opératoires des expériences d'estimation du coefficient de transfert de matière côté gaz**

## Annexe C.3 Résultats expérimentaux

Référence	Conditions expérimentales calculées							Résultats		Contraintes		
	Débit de liquide	Nombre de Reynolds du liquide	Concentration d'entrée de NaOH dans le liquide	Débit de gaz	Nombre de Reynolds du liquide	Nombre de mélangeurs	Concentration d'entrée de SO <sub>2</sub> dans le gaz	Concentration de sortie de SO <sub>2</sub> dans le gaz	Coefficient de transfert de matière côté gaz	Epaisseur du film liquide	Contrainte diffusionnelle	Contrainte stoechiométrique
	q <sub>l</sub> mL.min <sup>-1</sup>	Re <sub>l</sub> -	C <sub>NaOH,l,e</sub> mol.L <sup>-1</sup>	q <sub>g</sub> mL.min <sup>-1</sup>	Re <sub>g</sub> -	J <sub>μr</sub> -	C <sub>SO2,g,e</sub> ppm	C <sub>SO2,g,s</sub> ppm	k <sub>g</sub> m.s <sup>-1</sup>	δ m	η -	F <sub>NaOH</sub> /F <sub>SO2</sub> -
S4	0,986	1,63	2,5	1208	78,2	3,27	9500	3395	1,91E-02	6,8E-05	17,4	5,2
S5	0,986	1,63	2,5	1450	93,9	3,27	9500	3692	2,08E-02	6,8E-05	16,0	4,3
S7	1,15	1,90	2,5	966	62,5	3,27	9500	3014	1,74E-02	7,2E-05	18,2	7,5
S3	1,15	1,90	2,5	1208	78,2	3,27	9500	3188	2,05E-02	7,2E-05	15,4	6,0
S2	1,15	1,90	2,5	1450	93,8	3,27	9500	3304	2,36E-02	7,2E-05	13,4	5,0
S15	1,0	0,94	5,0	564	40,9	3,27	78014	20400	1,22E-02	8,3E-05	5,6	2,8
S16	1,0	0,94	5,0	681	48,3	3,27	64611	18171	1,38E-02	8,3E-05	5,9	2,8
S17	1,0	0,94	5,0	447	33,9	3,81	98434	24589	9,78E-03	8,3E-05	5,5	2,8
S18	1,0	0,94	5,0	799	55,7	3,27	55069	17661	1,42E-02	8,3E-05	6,8	2,8
S19	1,0	0,94	5,0	564	41,2	3,27	78014	24108	1,04E-02	8,3E-05	6,5	2,8
S20	1,0	0,94	5,0	681	48,3	3,27	64611	19434	1,29E-02	8,3E-05	6,3	2,8
S21	1,0	0,94	5,0	447	34,2	3,27	98434	31576	7,95E-03	8,3E-05	6,8	2,8
S22	1,0	0,94	5,0	799	55,7	3,27	55069	19155	1,30E-02	8,3E-05	7,4	2,8
S23	1,0	0,94	5,0	564	40,7	3,27	78014	23860	1,05E-02	8,3E-05	6,5	2,8
S27	1,0	0,94	5,0	893	61,5	3,27	49272	17261	1,44E-02	8,3E-05	7,4	2,8
S24	1,2	1,13	5,0	787	54,1	3,27	55909	16883	1,49E-02	8,8E-05	6,0	3,4
S25	1,2	1,13	5,0	634	45,3	3,27	69401	20001	1,25E-02	8,8E-05	5,7	3,3
S26	1,2	1,13	5,0	482	36,0	3,27	91286	24332	1,03E-02	8,8E-05	5,3	3,3

**Tableau 10 Résultats des expériences d'estimation du coefficient de transfert de matière côté gaz**

## Annexe C.4 Propriétés du gaz

Pour pouvoir effectuer les calculs des nombres de Reynolds du gaz  $Re_g$  et de Schmidt du gaz  $Sc_g$ , il est nécessaire de pouvoir estimer sur l'intervalle de température  $T \in [293,14 ; 303,15]$  K les grandeurs suivantes :

1. la masse volumique du mélange gazeux  $\rho_g$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),
2. la viscosité dynamique du mélange gazeux  $\mu_g$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),
3. la diffusivité moléculaire du binaire dioxyde de soufre / azote  $D_{\text{SO}_2, \text{N}_2}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Pour calculer les 2 premières, il faut connaître les propriétés des corps purs, ici  $\text{N}_2$  et  $\text{SO}_2$ . Celles-ci sont obtenues pour l'azote par la méthode décrite dans l'annexe B.3.

Les propriétés de  $\text{SO}_2$  n'étant pas disponibles sur le site du NIST, elles sont évaluées par le calcul.

La masse volumique est trouvée en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

où  $n$  désigne la quantité de matière (mol),  $P$  la pression (Pa) et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$$\Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} \quad \text{soit}$$

$$\rho_A = \frac{n_A \cdot M_A}{V} = \frac{P \cdot M_A}{\underbrace{R}_{A_A}} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

où  $A$  désigne une constante à calculer ( $\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $M$  désigne la masse molaire ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

La viscosité est déterminé par la loi de Chapman-Enskog appliquée à la viscosité dynamique :

$$\mu_A = 2,6693 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\sqrt{M_A \cdot T}}{\psi_A^2 \cdot \Psi_\mu} \quad (6)$$

avec

$$\Psi_\mu = 1,16145 \cdot T^{*-0,1487} + 0,52487 \cdot e^{-0,77320 \cdot T^*} + 2,16178 \cdot e^{-2,43787 \cdot T^*} + 0,20 \cdot \frac{\zeta^2}{T^*} \quad (7)$$

$$T^* = \frac{K \cdot T}{\gamma_A} \quad (8)$$

où  $K$  désigne la constante de Boltzmann ( $1,380\,662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T^*$  désigne la température réduite,  $\gamma_A$  le paramètre d'énergie de A dans le potentiel d'interaction (J),  $\psi_A$  le diamètre de collision de A (Å),  $\Psi_\mu$  l'intégrale de collision liée à la viscosité et  $\zeta$  le paramètre de polarité.

La diffusivité  $\mathcal{D}_{A,V}$  du binaire A/V ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est estimée par la relation de Chapman-Enskog :

$$\mathcal{D}_{A,V} = 18,58 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T^{3/2} \cdot \left\{ \frac{M_A + M_V}{M_A \cdot M_V} \right\}^{1/2}}{P \cdot \psi_{A,V}^2 \cdot \Psi_{A,V}} \quad (9)$$

où  $\psi_{A,V}$  désigne le diamètre de collision moyen du binaire A/V (Å),  $\Psi_{A,V}$  l'intégrale de collision du binaire A/V et l'indice V un composé du gaz.

Les grandeurs  $\psi_{A,V}$  et  $\Psi_{A,V}$  sont définies par les relations :

$$\psi_{A,V} = \frac{1}{2} \cdot (\psi_A + \psi_V) \quad (10)$$

$$\Psi_{A,V} = 1,06036 \cdot T^{*-0,1561} + 0,193 \cdot e^{-0,47635 \cdot T^*} + 1,03587 \cdot e^{-1,52996 \cdot T^*} + 1,76474 \cdot e^{-3,89411 \cdot T^*} \quad (11)$$

avec

$$T^* = \frac{K \cdot T}{\gamma_{A,V}} \quad (12)$$

$$\frac{K}{\gamma_{A,V}} = \sqrt{\frac{K}{\gamma_A} \cdot \frac{K}{\gamma_V}} \quad (13)$$

Les valeurs des diamètres de collision  $\psi$  et des rapports  $K/\gamma$  sont tirés de la littérature [37; 38].

Les masses volumiques et viscosités du mélange gazeux sont estimées pour une composition moyenne :

$$Y_{A,g,m} = \frac{Y_{A,g,e} + Y_{A,g,s}}{2} \quad (14)$$

où  $Y$  désigne le titre molaire du gaz, l'indice  $e$  l'entrée, l'indice  $m$  la moyenne et l'indice  $s$  la sortie.

Les formules d'obtention des propriétés du mélange sont :

$$\mu_g = \frac{\sum_j Y_{A_j} \cdot M_{A_j}^{1/2} \cdot \mu_{A_j}}{\sum_j Y_{A_j} \cdot M_{A_j}^{1/2}} \quad (15)$$

$$\rho_g = \sum_j Y_{A_j} \cdot \rho_{A_j} \quad (16)$$

où l'indice  $A_j$  désigne le  $j^{\text{ème}}$  composé du gaz.

Les valeurs suivantes sont utilisées dans les applications numériques :

- $M_{N_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- $A_{N_2} = 341 \text{ K.kg.m}^{-3}$ ,
- $b_{N_2} = 1,867 \cdot 10^{-7} \text{ Pa.s.K}^{-0,8}$ ,
- $c_{N_2} = 0,8$ ,
- $M_{SO_2} = 64,06 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- $A_{SO_2} = 1002 \text{ K.kg.m}^{-3}$ ,
- $\zeta_{SO_2} = 0,40$ ,
- $\psi_{SO_2} = 4,04 \text{ \AA}$  (utilisée pour le calcul de la viscosité),
- $\gamma_{SO_2}/K = 347 \text{ K}$  (utilisée pour le calcul de la viscosité),
- $\psi_{N_2} = 3,681 \text{ \AA}$ ,
- $\gamma_{N_2}/K = 91,5 \text{ K}$ ,
- $\psi_{SO_2} = 4,290 \text{ \AA}$  (utilisée pour le calcul de la diffusivité),
- $\gamma_{SO_2}/K = 252 \text{ K}$  (utilisée pour le calcul de la diffusivité).

Les valeurs  $\psi_{SO_2}$  et de  $\gamma_{SO_2}/K$  utilisées pour le calcul des viscosités sont tirées des *Techniques de l'Ingénieur* [38], tandis que celles utilisées pour le calcul de la diffusivité sont tirées du *Transport Phenomena* [37].

## Annexe C.5 Propriétés du liquide

Pour pouvoir effectuer les calculs des nombres de Reynolds du liquide  $Re_l$ , de Kapitza du liquide  $Ka_l$  et la contrainte diffusionnelle  $\eta$ , il est nécessaire de pouvoir estimer à la température  $T = 293,15$  K pour la soude 2,5 M et 5 M les grandeurs suivantes :

1. la masse volumique du liquide  $\rho_l$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),
2. la viscosité dynamique du liquide  $\mu_l$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),
3. la tension de surface  $\sigma_l$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),
4. la diffusivité des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  dans l'eau  $\mathcal{D}_{\text{NaOH}}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Les valeurs des viscosités et des masse volumiques sont tirées de valeurs tabulées en fonction du titre massique en NaOH  $\%_{\text{NaOH}}$  (%) pour différentes températures [40-42]. La concentration molaire de peut être obtenue à partir de la masse molaire du soluté, du titre massique en soluté, et de la masse volumique de la solution selon la formule :

$$C_A = \frac{\%_A \cdot \rho_l}{M_A} \quad (17)$$

La tension de surface de la soude est obtenue à partir de valeurs tabulées [40-42].

La diffusivité d'une paire d'ions en solution aqueuse (électrolyte) est calculée au moyen de la relation suivante :

$$\mathcal{D}_B = \frac{R \cdot T \cdot (z^+ + z^-)}{\mathcal{F} \cdot \left[ \frac{1}{\Lambda^+} + \frac{1}{\Lambda^-} \right]} \quad (18)$$

où  $\mathcal{F}$  désigne la constante de Faraday (96 500 C),  $z$  la charge (en valeur absolue) de l'ion,  $\Lambda$  la conductivité ionique de l'ion à dilution infinie ( $\text{mS}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), l'indice + l'ion positif, l'indice - l'ion négatif, l'indice  $B$  le composé dissocié dans le liquide.

Les valeurs suivantes sont employées à 25°C pour la soude :

- $z^+ = z^- = 1$ ,
- $\Lambda_{HO^-} = 19,0 \text{ mS.m}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ ,
- $\Lambda_{Na^+} = 5,00 \text{ mS.m}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ .

## Annexe C.6 Notations

### Lettres latines

% : Pourcentage ou titre massique (%)  
A : Constante dans une relation (facteur)  
C : Concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ )  
 $\mathcal{D}$  : Diffusivité moléculaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )  
F : Débit molaire de l'espèce ( $\text{mol.s}^{-1}$ )  
 $\mathcal{F}$  : Constante de Faraday (96 500 C)  
J : Nombre de mélangeurs d'une cascade de mélangeurs  
K : Constante de Boltzmann ( $1,380\ 662.10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$ )  
k : Coefficient de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ )  
Ka : Nombre de Kapitza  
M : Masse molaire ou atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
n : Quantité de matière (mol)  
P : Pression (Pa)  
q : Débit volumique ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )  
R : Constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
Re : Nombre de Reynolds  
Sc : Nombre de Schmidt  
T : Température (K)  
V : Volume ( $\text{m}^3$ )  
Y : Titre molaire d'un gaz  
z : Charge (en valeur absolue) d'un ion

### Lettres grecques

$\delta$  : Epaisseur du film liquide (m)  
 $\gamma$  : Paramètre d'énergie dans le potentiel d'interaction (J)  
 $\eta$  : Rapport de flux maximaux  
 $\Lambda$  : Conductivité ionique de l'ion à dilution infinie ( $\text{S.m}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ )  
 $\mu$  : Viscosité dynamique (Pa.s)  
 $\rho$  : Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\sigma$  : Tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ )  
 $\Psi$  : Intégrale de collision  
 $\psi$  : Diamètre de collision (m)  
 $\zeta$  : Paramètre de polarité

## **Indices et exposants**

- : Ion négatif

+ : Ion positif

\* : Adimensionnel, réduit

A : Composé A, réactif issu de la phase gazeuse

alim : Alimentation

dériv : Dérivation

dilu : Dilution

e: Entrée

g :Gaz

j : Ordre dans une série ou une suite

l : Liquide

m : Moyen

$\mu$  : Viscosité

$\mu$ r: Zone réactionnelle du microréacteur

s : Sortie

V : Composé V d'un gaz

# ANNEXE D ETUDE DU TRANSFERT DE CHALEUR

## Annexe D.1 Shah et London

Inverse de la coordonnée axiale adimensionnelle thermique $1/x^{*ht}$	Coordonnée axiale adimensionnelle thermique $x^{*ht}$	Nombre de Nusselt local $Nu_{x,T}$	Nombre de Nusselt moyen $Nu_{m,T}$
-	-	-	-
0	Inf.	3,96	3,96
10	0,1	4,02	4,54
20	0,05	4,17	5,00
30	0,033	4,29	5,39
40	0,025	4,42	5,74
60	0,017	4,67	6,35
80	0,013	4,94	6,89
100	0,01	5,17	7,33
120	0,008	5,42	7,74
140	0,007	5,62	8,11
160	0,006	5,80	8,45
180	0,006	5,99	8,77
200	0,005	6,18	9,07

**Tableau 11 Valeurs tabulées du nombre de Nusselt pour l'hypothèse  $T$ , un « aspect ratio » de 1/3, un écoulement thermique en développement et un écoulement hydrodynamique développé, pour tout nombre de Prandtl**

Inverse de la coordonnée axiale adimensionnelle thermique $1/x^{*,ht}$	Coordonnée axiale adimensionnelle thermique $x^{*,ht}$	Nombre de Nusselt moyen $Nu_{m,T}$
-	-	-
10	0,1	4,67
20	0,05	5,17
30	0,033	5,60
40	0,025	5,96
50	0,02	6,28
60	0,017	6,60
80	0,013	7,17
100	0,01	7,70
120	0,008	8,18
140	0,007	8,66
160	0,006	9,10
180	0,006	9,50
200	0,005	9,91
220	0,005	10,30

**Tableau 12 Valeurs tabulées du nombre de Nusselt pour l'hypothèse  $T$ , un « aspect ratio » de 1/3, un écoulement en développement simultané et un nombre de Prandtl de 0,72**

## Annexe D.2 Propriétés des fluides

Température T K	Masse volumique $\rho_c$ kg.m <sup>-3</sup>	Viscosité cinématique $\mu_c / \rho_c$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Capacité calorifique Cp <sub>c</sub> J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Conductivité thermique $\lambda_c$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
273,15			1916	
274,15		2,31.10 <sup>-6</sup>		
288,15		2,28.10 <sup>-6</sup>		
293,15	761		2100	0,146
298,15	757,9	1,97.10 <sup>-6</sup>	2146	
303,15			2159	
306,55		1,3.10 <sup>-6</sup>		
323,15	740			0,141
373,15	703			0,132
423,15	662			0,123
473,15	619			0,115
<b>Obtention</b>	Extrapolation à partir d'une mesure et de la tendance pour le n-tridécane	Mesure	Extrapolation à partir de la valeur du fournisseur et de la tendance pour le n-tridécane	Valeurs du n-tridécane

**Tableau 13 Propriétés du caloporteur Haake Synth 60 à différentes températures**

Température T K	Masse volumique $\rho$ kg.m <sup>-3</sup>	Viscosité dynamique $\mu$ Pa.s	Capacité calorifique Cp J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Conductivité thermique $\lambda$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
273,16	999,84	1,79E-03	4219,4	0,5611
274,16	999,90	1,73E-03	4216,1	0,5630
275,16	999,94	1,67E-03	4213,0	0,5649
276,16	999,97	1,62E-03	4210,1	0,5668
277,16	999,97	1,57E-03	4207,5	0,5687
278,16	999,97	1,52E-03	4205,0	0,5706
279,16	999,94	1,47E-03	4202,7	0,5725
280,16	999,90	1,43E-03	4200,6	0,5744
281,16	999,85	1,38E-03	4198,6	0,5763
282,16	999,78	1,34E-03	4196,8	0,5782
283,16	999,70	1,31E-03	4195,1	0,5801
284,16	999,61	1,27E-03	4193,6	0,5820
285,16	999,50	1,23E-03	4192,1	0,5838
286,16	999,38	1,20E-03	4190,8	0,5857
287,16	999,25	1,17E-03	4189,6	0,5876
288,16	999,10	1,14E-03	4188,4	0,5894

**Tableau 14 Propriétés de l'eau à différentes températures**

## Annexe D.3 Conditions opératoires et résultats expérimentaux

Réf. expérience	$q_c$		$T_{c,e}$		$T_{c,s}$		$\Delta T_w$		$q_w$		$T_{w,e}$		$T_{w,s}$		$T_{w,m}$	$Q$	
	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	+/-	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	W	+/-
TP33_4	0,81	0,02	33,25	0,31	30,49	0,30	2,76	0,61	2,17	0,02	15,31	0,30	14,88	0,30	15,1	61	15
TP35_4	0,81	0,02	33,28	0,30	31,24	0,30	2,04	0,59	2,17	0,02	20,23	0,30	20,42	0,30	20,3	45	14
TP33_12	0,81	0,02	33,22	0,34	30,58	0,33	2,64	0,67	2,71	0,02	15,14	0,34	14,72	0,35	14,9	58	17
TP33_9	0,81	0,02	33,23	0,43	30,59	0,44	2,64	0,87	3,26	0,03	15,26	0,30	14,83	0,29	15,0	58	21
TP32_9	0,81	0,02	33,25	0,32	30,60	0,32	2,65	0,65	3,26	0,03	16,45	0,34	16,61	0,33	16,5	59	16
TP33_15rep	0,81	0,02	33,26	0,29	30,45	0,30	2,81	0,59	3,79	0,03	14,42	0,30	13,93	0,31	14,2	62	14
TP33_15	0,81	0,02	33,26	0,29	30,62	0,30	2,64	0,59	3,79	0,03	15,42	0,29	14,93	0,30	15,2	59	14
TP33_3	0,81	0,02	33,26	0,29	30,48	0,29	2,78	0,58	4,16	0,04	15,20	0,30	14,72	0,30	15,0	62	14
TP35_3	0,81	0,02	33,26	0,30	31,07	0,31	2,19	0,61	4,34	0,04	20,09	0,30	20,21	0,30	20,2	49	14
TP33_7	1,63	0,04	33,18	0,30	31,57	0,30	1,60	0,60	2,17	0,02	15,45	0,29	15,23	0,30	15,3	71	28
TP32_7	1,63	0,04	33,25	0,31	31,58	0,31	1,68	0,62	2,17	0,02	16,49	0,32	16,83	0,32	16,7	74	29
TP33_11	1,63	0,04	33,27	0,29	31,59	0,30	1,68	0,59	2,71	0,02	15,24	0,30	14,92	0,30	15,1	74	28
TP32_8	1,63	0,04	33,24	0,33	31,44	0,33	1,80	0,65	3,26	0,03	15,08	0,32	16,02	0,32	15,6	80	31
TP33_14rep	1,63	0,04	33,24	0,30	31,52	0,29	1,73	0,59	3,79	0,03	14,75	0,33	14,33	0,32	14,5	77	28
TP33_14	1,63	0,04	33,26	0,29	31,55	0,31	1,71	0,60	3,79	0,03	15,32	0,30	14,89	0,30	15,1	76	28

Tableau 15 Conditions opératoires et résultats des expériences de transfert de chaleur, effectuées à co-courant

Réf. expérience	$q_c$		$T_{c,e}$		$T_{c,s}$		$\Delta T_w$		$q_w$		$T_{w,e}$		$T_{w,s}$		$T_{w,m}$	Q	
	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	+/-	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	W	+/-
TP33_2rep	1,63	0,04	33,25	0,31	31,50	0,32	1,75	0,63	4,16	0,04	14,87	0,31	14,43	0,31	14,7	78	29
TP33_2	1,63	0,04	33,25	0,30	31,48	0,29	1,77	0,59	4,16	0,04	16,41	0,30	16,62	0,30	16,5	79	28
TP35_2	1,63	0,04	33,27	0,29	31,89	0,28	1,38	0,57	4,34	0,04	20,07	0,29	20,25	0,29	20,2	61	27
TP32_6	2,44	0,06	33,27	0,30	31,98	0,30	1,29	0,60	2,17	0,02	16,49	0,31	16,91	0,30	16,7	86	42
TP33_6rep	2,44	0,06	33,27	0,29	32,08	0,29	1,19	0,58	2,17	0,02	15,36	0,30	15,23	0,30	15,3	79	40
TP33_6	2,44	0,06	33,26	0,30	32,10	0,31	1,15	0,61	2,17	0,02	14,96	0,30	14,83	0,30	14,9	77	42
TP33_10	2,44	0,06	33,26	0,29	31,97	0,30	1,29	0,59	2,71	0,02	15,10	0,30	14,88	0,30	15,0	86	41
TP32_5	2,44	0,06	33,25	0,31	31,88	0,31	1,37	0,62	3,26	0,03	16,40	0,30	16,70	0,30	16,6	91	44
TP33_5	2,44	0,06	33,25	0,30	31,99	0,31	1,25	0,61	3,26	0,03	14,77	0,31	14,47	0,31	14,6	83	42
TP33_13	2,44	0,06	33,25	0,29	31,91	0,30	1,34	0,59	3,79	0,03	14,89	0,29	14,54	0,29	14,7	90	41
TP33_13rep	2,44	0,06	33,27	0,29	31,95	0,29	1,32	0,57	3,79	0,03	14,70	0,29	14,38	0,31	14,5	88	40
TP33_1	2,44	0,06	33,26	0,29	32,00	0,31	1,26	0,60	4,16	0,04	15,04	0,30	14,69	0,30	14,9	84	41
TP35_1	2,44	0,06	33,29	0,30	32,27	0,30	1,02	0,60	4,34	0,04	20,17	0,31	20,37	0,30	20,3	68	41

**Tableau 16 Conditions opératoires et résultats des expériences de transfert de chaleur, effectuées à co-courant (suite)**

Réf. expérience	$q_c$		$T_{c,e}$		$T_{c,s}$		$\Delta T_w$		$q_w$		$T_{w,e}$		$T_{w,s}$		$T_{w,m}$	$Q$	
	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	+/-	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	W	+/-
TP32b_4	0,81	0,02	33,26	0,30	30,94	0,31	2,32	0,61	2,17	0,02	18,75	0,29	19,15	0,36	18,9	52	15
TP33b_4	0,81	0,02	33,25	0,30	29,87	0,29	3,38	0,60	2,17	0,02	14,04	0,30	13,77	0,31	13,9	75	15
TP32b_9	0,81	0,02	33,25	0,29	30,58	0,30	2,66	0,58	3,26	0,03	16,39	0,29	16,56	0,29	16,5	59	14
TP32b_9a	0,81	0,02	35,08	0,30	32,01	0,29	3,07	0,59	3,26	0,03	17,10	0,30	17,30	0,30	17,2	68	15
TP33b_9	0,81	0,02	33,25	0,32	29,94	0,30	3,31	0,62	3,26	0,03	14,74	0,30	14,29	0,31	14,5	73	16
TP32b_3	0,81	0,02	33,20	0,31	30,83	0,33	2,38	0,64	4,34	0,04	18,71	0,32	19,04	0,38	18,9	53	15
TP33b_3	0,81	0,02	33,26	0,31	29,65	0,30	3,61	0,62	4,34	0,04	13,77	0,31	13,29	0,31	13,5	80	16
TP32b_7	1,63	0,04	33,25	0,30	31,56	0,30	1,69	0,60	2,17	0,02	16,13	0,31	16,52	0,30	16,3	75	28
TP32b_7a	1,63	0,04	35,03	0,29	33,08	0,30	1,95	0,59	2,17	0,02	16,76	0,30	17,19	0,30	17,0	86	28
TP33b_7	1,63	0,04	33,25	0,30	30,98	0,29	2,26	0,59	2,17	0,02	14,80	0,31	14,57	0,31	14,7	100	29
TP33b_7rep	1,63	0,04	33,24	0,30	31,06	0,30	2,18	0,61	2,17	0,02	14,63	0,30	14,35	0,30	14,5	97	29
TP32b_8	1,63	0,04	33,25	0,30	31,40	0,30	1,86	0,60	3,26	0,03	14,79	0,29	15,77	0,30	15,3	82	29
TP32b_8a	1,63	0,04	35,02	0,29	32,91	0,30	2,11	0,59	3,26	0,03	16,11	0,31	16,37	0,30	16,2	94	28
TP33b_8	1,63	0,04	33,26	0,32	30,82	0,30	2,43	0,62	3,26	0,03	16,58	0,32	16,89	0,32	16,7	108	31
TP33b_8rep	1,63	0,04	33,23	0,30	30,94	0,31	2,29	0,61	3,26	0,03	14,65	0,32	14,24	0,31	14,4	102	29

Tableau 17 Conditions opératoires et résultats des expériences de transfert de chaleur, effectuées à contre-courant

Réf. expérience -	$q_c$		$T_{c,e}$		$T_{c,s}$		$\Delta T_w$		$q_w$		$T_{w,e}$		$T_{w,s}$		$T_{w,m}$	Q	
	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	+/-	L.min <sup>-1</sup>	+/-	°C	+/-	°C	+/-	°C	W	+/-
TP33b_2rep	1,63	0,04	33,26	0,30	30,79	0,29	2,47	0,59	4,16	0,04	14,43	0,30	13,96	0,30	14,2	109	29
TP32b_2	1,63	0,04	33,27	0,28	31,69	0,29	1,58	0,57	4,34	0,04	18,88	0,35	19,26	0,31	19,1	70	26
TP33b_2	1,63	0,04	33,22	0,30	30,62	0,30	2,60	0,60	4,34	0,04	14,28	0,29	13,85	0,30	14,1	115	29
TP32b_6	2,44	0,06	33,27	0,29	31,97	0,30	1,30	0,59	2,17	0,02	16,14	0,31	16,63	0,31	16,4	86	41
TP33b_6	2,44	0,06	33,28	0,30	31,47	0,30	1,81	0,60	2,17	0,02	14,89	0,32	14,77	0,36	14,8	120	43
TP33b_6rep	2,44	0,06	33,25	0,31	31,55	0,31	1,69	0,62	2,17	0,02	14,74	0,32	14,56	0,32	14,7	113	44
TP32b_5	2,44	0,06	33,25	0,31	31,84	0,31	1,41	0,62	3,26	0,03	16,09	0,31	16,49	0,32	16,3	94	43
TP33b_5	2,44	0,06	33,20	0,31	31,23	0,30	1,97	0,60	3,26	0,03	14,16	0,31	13,90	0,31	14,0	131	44
TP33b_5rep	2,44	0,06	33,25	0,31	31,42	0,30	1,83	0,61	3,26	0,03	14,34	0,31	14,01	0,31	14,2	122	44
TP33b_1rep	2,44	0,06	33,25	0,30	31,10	0,29	2,15	0,59	4,16	0,04	14,51	0,29	14,06	0,29	14,3	143	43
TP32b_1	2,44	0,06	33,25	0,29	31,99	0,29	1,26	0,58	4,34	0,04	18,91	0,30	19,30	0,29	19,1	84	41
TP33b_1	2,44	0,06	33,25	0,30	31,21	0,29	2,05	0,58	4,34	0,04	14,46	0,29	14,09	0,29	14,3	136	43

**Tableau 18 Conditions opératoires et résultats des expériences de transfert de chaleur, effectuées à contre-courant (suite)**

où Q désigne le débit de chaleur ou puissance thermique échangée (W),  $q$  le débit volumique ( $m^3.s^{-1}$ ),  $T$  la température (K), l'indice c le caloporteur, l'indice e l'entrée, l'indice  $m$  la valeur moyenne, l'indice s la sortie et l'indice w l'eau.

## Annexe D.4 Résultats obtenus avec le modèle simple

Réf. expérience	$q_c$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{c,e}$ °C	$T_{c,s}$ °C	$\Delta T_w$ °C	$q_w$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{w,e}$ °C	$Re_c$ -	$Pr_c$ -	$Pe_c^{ht}$ -	$L_c^{*,ht}$ -	$Nu_{c,m}$ -	$Nu_{c,x}$ -
TP33_4	0,81	33,25	30,49	2,76	2,17	15,31	561	18,2	10212	8,67E-03	4,76	3,45
TP35_4	0,81	33,28	31,24	2,04	2,17	20,23	563	18,2	10217	8,66E-03	4,94	3,45
TP32_7	1,63	33,25	31,58	1,68	2,17	16,49	1135	18,1	20578	4,30E-03	6,16	4,19
TP33_7	1,63	33,18	31,57	1,60	2,17	15,45	1134	18,1	20559	4,30E-03	5,49	4,19
TP32_6	2,44	33,27	31,98	1,29	2,17	16,49	1703	18,1	30807	2,87E-03	7,05	4,70
TP33_6	2,44	33,26	32,10	1,15	2,17	14,96	1704	18,1	30808	2,87E-03	5,68	4,70
TP33_6rep	2,44	33,27	32,08	1,19	2,17	15,36	1704	18,1	30808	2,87E-03	5,96	4,70
TP33_12	0,81	33,22	30,58	2,64	2,71	15,14	561	18,2	10209	8,67E-03	4,50	3,45
TP33_11	1,63	33,27	31,59	1,68	2,71	15,24	1135	18,1	20566	4,30E-03	5,63	4,19
TP33_10	2,44	33,26	31,97	1,29	2,71	15,10	1702	18,1	30789	2,87E-03	6,37	4,70
TP32_9	0,81	33,25	30,60	2,65	3,26	16,45	561	18,2	10212	8,67E-03	4,98	3,45
TP33_9	0,81	33,23	30,59	2,64	3,26	15,26	561	18,2	10210	8,67E-03	4,52	3,45
TP32_8	1,63	33,24	31,44	1,80	3,26	15,08	1134	18,1	20571	4,31E-03	6,23	4,19
TP32_5	2,44	33,25	31,88	1,37	3,26	16,40	1701	18,1	30788	2,87E-03	7,45	4,70
TP33_5	2,44	33,25	31,99	1,25	3,26	14,77	1703	18,1	30807	2,87E-03	6,09	4,70

Tableau 19 Résultats obtenus avec le modèle simple pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à co-courant

Réf. expérience	$q_c$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{c,e}$ °C	$T_{c,s}$ °C	$\Delta T_w$ °C	$q_w$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{w,e}$ °C	$Re_c$ -	$Pr_c$ -	$Pe_c^{ht}$ -	$L_c^{*,ht}$ -	$Nu_{c,m}$ -	$Nu_{c,x}$ -
TP33_15	0,81	33,26	30,62	2,64	3,79	15,42	561	18,2	10214	8,67E-03	4,55	3,45
TP33_15rep	0,81	33,26	30,45	2,81	3,79	14,42	560	18,2	10210	8,67E-03	4,59	3,45
TP33_14	1,63	33,26	31,55	1,71	3,79	15,32	1135	18,1	20578	4,30E-03	5,74	4,19
TP33_14rep	1,63	33,24	31,52	1,73	3,79	14,75	1134	18,1	20559	4,30E-03	5,60	4,19
TP33_13	2,44	33,25	31,91	1,34	3,79	14,89	1702	18,1	30806	2,87E-03	6,53	4,70
TP33_13rep	2,44	33,27	31,95	1,32	3,79	14,70	1702	18,1	30789	2,87E-03	6,36	4,70
TP33_2rep	1,63	33,25	31,50	1,75	4,16	14,87	1134	18,1	20559	4,30E-03	5,74	4,19
TP33_3	0,81	33,26	30,48	2,78	4,16	15,20	561	18,2	10212	8,67E-03	4,75	3,45
TP33_2	1,63	33,25	31,48	1,77	4,16	16,41	1134	18,1	20571	4,30E-03	6,50	4,19
TP33_1	2,44	33,26	32,00	1,26	4,16	15,04	1703	18,1	30807	2,87E-03	6,17	4,70
TP35_3	0,81	33,26	31,07	2,19	4,34	20,09	562	18,2	10217	8,67E-03	5,27	3,45
TP35_2	1,63	33,27	31,89	1,38	4,34	20,07	1137	18,1	20580	4,30E-03	6,46	4,19
TP35_1	2,44	33,29	32,27	1,02	4,34	20,17	1706	18,1	30827	2,87E-03	7,10	4,70

Tableau 20 Résultats obtenus avec le modèle simple pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à co-courant (suite)

Réf. expérience	$q_c$	$T_{c,e}$	$T_{c,s}$	$\Delta T_w$	$q_w$	$T_{w,e}$	$Re_c$	$Pr_c$	$Pe_c^{ht}$	$L_c^{*,ht}$	$Nu_{c,m}$	$Nu_{c,x}$
-	$L \cdot \text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$L \cdot \text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	-	-	-	-	-	-
TP32b_4	0,81	33,26	30,94	2,32	2,17	18,75	562	18,2	10215	8,67E-03	5,10	3,07
TP33b_4	0,81	33,25	29,87	3,38	2,17	14,04	559	18,3	10204	8,68E-03	5,54	3,07
TP32b_7	1,63	33,25	31,56	1,69	2,17	16,13	1135	18,1	20578	4,30E-03	6,11	4,15
TP32b_7a	1,63	35,03	33,08	1,95	2,17	16,76	1156	17,9	20635	4,29E-03	6,66	4,16
TP33b_7	1,63	33,25	30,98	2,26	2,17	14,80	1131	18,2	20562	4,31E-03	7,57	4,15
TP33b_7rep	1,63	33,24	31,06	2,18	2,17	14,63	1131	18,2	20550	4,31E-03	7,18	4,15
TP32b_6	2,44	33,27	31,97	1,30	2,17	16,14	1703	18,1	30807	2,87E-03	6,97	4,94
TP33b_6	2,44	33,28	31,47	1,81	2,17	14,89	1698	18,1	30785	2,88E-03	8,98	4,94
TP33b_6rep	2,44	33,25	31,55	1,69	2,17	14,74	1698	18,1	30785	2,88E-03	8,33	4,94
TP32b_9	0,81	33,25	30,58	2,66	3,26	16,39	561	18,2	10210	8,67E-03	5,00	3,07
TP32b_9a	0,81	35,08	32,01	3,07	3,26	17,10	571	17,9	10246	8,64E-03	5,45	3,07
TP33b_9	0,81	33,25	29,94	3,31	3,26	14,74	559	18,3	10202	8,68E-03	5,60	3,07
TP32b_8	1,63	33,25	31,40	1,86	3,26	14,79	1134	18,1	20571	4,31E-03	6,31	4,15
TP32b_8a	1,63	35,02	32,91	2,11	3,26	16,11	1155	17,9	20640	4,29E-03	6,94	4,15
TP33b_8	1,63	33,26	30,82	2,43	3,26	16,58	1130	18,2	20555	4,31E-03	9,28	4,15

Tableau 21 Résultats obtenus avec le modèle simple pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à contre-courant

Réf. expérience	$q_c$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{c,e}$ °C	$T_{c,s}$ °C	$\Delta T_w$ °C	$q_w$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{w,e}$ °C	$Re_c$	$Pr_c$	$Pe_c^{ht}$	$L_c^{*,ht}$	$Nu_{c,m}$	$Nu_{c,x}$
TP33b_8rep	1,63	33,23	30,94	2,29	3,26	14,65	1131	18,2	20562	4,31E-03	7,55	4,15
TP32b_5	2,44	33,25	31,84	1,41	3,26	16,09	1701	18,1	30805	2,87E-03	7,55	4,94
TP33b_5	2,44	33,20	31,23	1,97	3,26	14,16	1695	18,2	30781	2,88E-03	9,43	4,94
TP33b_5rep	2,44	33,25	31,42	1,83	3,26	14,34	1697	18,1	30784	2,88E-03	8,77	4,94
TP33b_2rep	1,63	33,26	30,79	2,47	4,16	14,43	1130	18,2	20555	4,31E-03	8,06	4,15
TP33b_1rep	2,44	33,25	31,10	2,15	4,16	14,51	1694	18,2	30780	2,88E-03	10,46	4,94
TP32b_3	0,81	33,20	30,83	2,38	4,34	18,71	561	18,2	10212	8,67E-03	5,22	3,07
TP33b_3	0,81	33,26	29,65	3,61	4,34	13,77	558	18,3	10202	8,68E-03	5,82	3,07
TP32b_2	1,63	33,27	31,69	1,58	4,34	18,88	1136	18,1	20584	4,30E-03	6,85	4,15
TP33b_2	1,63	33,22	30,62	2,60	4,34	14,28	1128	18,2	20541	4,31E-03	8,46	4,15
TP32b_1	2,44	33,25	31,99	1,26	4,34	18,91	1703	18,1	30807	2,87E-03	8,12	4,94
TP33b_1	2,44	33,25	31,21	2,05	4,34	14,46	1695	18,2	30781	2,88E-03	9,88	4,94

Tableau 22 Résultats obtenus avec le modèle simple pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à contre-courant (suite)

où  $L_c^{*,ht}$  désigne la longueur thermique adimensionnelle des canaux de caloporteur,  $Nu$  le nombre de Nusselt,  $Pe^{ht}$  le nombre de Péclet thermique,  $Pr$  le nombre de Prandtl,  $Re$  le nombre de Reynolds et l'indice  $x$  la valeur locale.

## Annexe D.5 Résultats obtenus avec le modèle détaillé

Réf. expérience	$q_c$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{c,e}$ °C	$T_{c,s}$ °C	$\Delta T_w$ °C	$q_w$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{w,e}$ °C	$Re_w$	$Re_c$	$Pr_c$	$Pe_c^{ht}$	$L_c^{*,ht}$	Théorie		A	$h_{c,m}$	$h_w$	
												$Nu_{c,x}$	$Nu_{c,m}$				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TP33_4	0,81	33,25	30,49	2,76	2,17	15,31	1794	561	18,22	10212	8,67E-03	5,10	8,10	7,090E-02	1555	4240	
TP35_4	0,81	33,28	31,24	2,04	2,17	20,23	2051	563	18,15	10217	8,66E-03	5,10	8,10	7,090E-02	1555	4238	
TP32_7	1,63	33,25	31,58	1,68	2,17	16,49	1868	1135	18,13	20578	4,30E-03	6,61	10,49	7,090E-02	2015	4237	
TP33_7	1,63	33,18	31,57	1,60	2,17	15,45	1805	1134	18,13	20559	4,30E-03	6,61	10,49	7,090E-02	2015	4238	
TP32_6	2,44	33,27	31,98	1,29	2,17	16,49	1870	1703	18,09	30807	2,87E-03	7,68	12,19	7,090E-02	2340	4236	
TP33_6	2,44	33,26	32,10	1,15	2,17	14,96	1785	1704	18,08	30808	2,87E-03	7,68	12,19	7,090E-02	2340	4236	
TP33_6rep	2,44	33,27	32,08	1,19	2,17	15,36	1804	1704	18,08	30808	2,87E-03	7,68	12,19	7,090E-02	2340	4236	
TP33_12	0,81	33,22	30,58	2,64	2,71	15,14	2231	561	18,21	10209	8,67E-03	5,10	8,10	8,057E-02	1555	3731	
TP33_11	1,63	33,27	31,59	1,68	2,71	15,24	2240	1135	18,12	20566	4,30E-03	6,61	10,49	8,057E-02	2015	3729	
TP33_10	2,44	33,26	31,97	1,29	2,71	15,10	2234	1702	18,09	30789	2,87E-03	7,68	12,19	8,057E-02	2340	3728	
TP32_9	0,81	33,25	30,60	2,65	3,26	16,45	2797	561	18,21	10212	8,67E-03	5,10	8,10	6,977E-02	1555	4309	
TP33_9	0,81	33,23	30,59	2,64	3,26	15,26	2692	561	18,21	10210	8,67E-03	5,10	8,10	6,977E-02	1555	4309	
TP32_8	1,63	33,24	31,44	1,80	3,26	15,08	2727	1134	18,14	20571	4,31E-03	6,61	10,49	6,977E-02	2015	4306	
TP32_5	2,44	33,25	31,88	1,37	3,26	16,40	2799	1701	18,10	30788	2,87E-03	7,68	12,19	6,977E-02	2340	4305	
TP33_5	2,44	33,25	31,99	1,25	3,26	14,77	2662	1703	18,09	30807	2,87E-03	7,68	12,19	6,977E-02	2340	4305	

**Tableau 23 Résultats obtenus avec le modèle détaillé pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à co-courant**

Réf. expérience	$q_c$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{c,e}$ °C	$T_{c,s}$ °C	$\Delta T_w$ °C	$q_w$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{w,e}$ °C	$Re_w$	$Re_c$	$Pr_c$	$Pe_c^{ht}$	$L_c^{*,ht}$	Théorie		A	$h_{c,m}$	$h_w$
												$Nu_{c,x}$	$Nu_{c,m}$			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TP33_15	0,81	33,26	30,62	2,64	3,79	15,42	3140	561	18,21	10214	8,67E-03	5,10	8,10	7,792E-02	1555	3858
TP33_15rep	0,81	33,26	30,45	2,81	3,79	14,42	3060	560	18,22	10210	8,67E-03	5,10	8,10	7,792E-02	1555	3858
TP33_14	1,63	33,26	31,55	1,71	3,79	15,32	3134	1135	18,13	20578	4,30E-03	6,61	10,49	7,792E-02	2015	3856
TP33_14rep	1,63	33,24	31,52	1,73	3,79	14,75	3089	1134	18,13	20559	4,30E-03	6,61	10,49	7,792E-02	2015	3856
TP33_13	2,44	33,25	31,91	1,34	3,79	14,89	3103	1702	18,10	30806	2,87E-03	7,68	12,19	7,792E-02	2340	3855
TP33_13rep	2,44	33,27	31,95	1,32	3,79	14,70	3089	1702	18,09	30789	2,87E-03	7,68	12,19	7,792E-02	2340	3855
TP33_2rep	1,63	33,25	31,50	1,75	4,16	14,87	3400	1134	18,13	20559	4,30E-03	6,61	10,49	6,873E-02	2015	4371
TP33_3	0,81	33,26	30,48	2,78	4,16	15,20	3428	561	18,22	10212	8,67E-03	5,10	8,10	6,873E-02	1555	4374
TP33_2	1,63	33,25	31,48	1,77	4,16	16,41	3568	1134	18,14	20571	4,30E-03	6,61	10,49	6,873E-02	2015	4371
TP33_1	2,44	33,26	32,00	1,26	4,16	15,04	3419	1703	18,09	30807	2,87E-03	7,68	12,19	6,873E-02	2340	4370
TP35_3	0,81	33,26	31,07	2,19	4,34	20,09	4085	562	18,17	10217	8,67E-03	5,10	8,10	5,420E-02	1555	5545
TP35_2	1,63	33,27	31,89	1,38	4,34	20,07	4086	1137	18,10	20580	4,30E-03	6,61	10,50	5,420E-02	2015	5542
TP35_1	2,44	33,29	32,27	1,02	4,34	20,17	4097	1706	18,07	30827	2,87E-03	7,68	12,19	5,420E-02	2340	5541

Tableau 24 Résultats obtenus avec le modèle détaillé pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à co-courant (suite)

Réf. expérience	$q_c$	$T_{c,e}$	$T_{c,s}$	$\Delta T_w$	$q_w$	$T_{w,e}$	$Re_w$	$Re_c$	$Pr_c$	$Pe_c^{ht}$	$L_c^{*,ht}$	Théorie		A	$h_{c,m}$	$h_w$
												$Nu_{c,x}$	$Nu_{c,m}$			
-	$L.min^{-1}$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$L.min^{-1}$	$^{\circ}C$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TP32b_4	0,81	33,26	30,94	2,32	2,17	18,75	1981	562	18,2	10215	8,67E-03	5,10	8,10	4,616E-02	1555	6511
TP33b_4	0,81	33,25	29,87	3,38	2,17	14,04	1739	559	18,3	10204	8,68E-03	5,10	8,10	4,616E-02	1555	6515
TP32b_7	1,63	33,25	31,56	1,69	2,17	16,13	1852	1135	18,1	20578	4,30E-03	6,61	10,49	4,616E-02	2015	6509
TP32b_7a	1,63	35,03	33,08	1,95	2,17	16,76	1883	1156	17,9	20635	4,29E-03	6,62	10,51	4,616E-02	2017	6496
TP33b_7	1,63	33,25	30,98	2,26	2,17	14,80	1775	1131	18,2	20562	4,31E-03	6,61	10,49	4,616E-02	2014	6511
TP33b_7rep	1,63	33,24	31,06	2,18	2,17	14,63	1766	1131	18,2	20550	4,31E-03	6,61	10,49	4,616E-02	2015	6511
TP32b_6	2,44	33,27	31,97	1,30	2,17	16,14	1855	1703	18,1	30807	2,87E-03	7,68	12,19	4,616E-02	2340	6507
TP33b_6	2,44	33,28	31,47	1,81	2,17	14,89	1782	1698	18,1	30785	2,88E-03	7,68	12,18	4,616E-02	2339	6509
TP33b_6rep	2,44	33,25	31,55	1,69	2,17	14,74	1774	1698	18,1	30785	2,88E-03	7,68	12,18	4,616E-02	2339	6509
TP32b_9	0,81	33,25	30,58	2,66	3,26	16,39	2793	561	18,2	10210	8,67E-03	5,10	8,10	4,154E-02	1555	7237
TP32b_9a	0,81	35,08	32,01	3,07	3,26	17,10	2846	571	17,9	10246	8,64E-03	5,11	8,11	4,154E-02	1557	7222
TP33b_9	0,81	33,25	29,94	3,31	3,26	14,74	2655	559	18,3	10202	8,68E-03	5,10	8,10	4,154E-02	1555	7240
TP32b_8	1,63	33,25	31,40	1,86	3,26	14,79	2708	1134	18,1	20571	4,31E-03	6,61	10,49	4,154E-02	2015	7233
TP32b_8a	1,63	35,02	32,91	2,11	3,26	16,11	2776	1155	17,9	20640	4,29E-03	6,62	10,51	4,154E-02	2017	7219
TP33b_8	1,63	33,26	30,82	2,43	3,26	16,58	2812	1130	18,2	20555	4,31E-03	6,61	10,49	4,154E-02	2014	7236

Tableau 25 Résultats obtenus avec le modèle détaillé pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à contre-courant

Réf. expérience	$q_c$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{c,e}$ °C	$T_{c,s}$ °C	$\Delta T_w$ °C	$q_w$ L.min <sup>-1</sup>	$T_{w,e}$ °C	$Re_w$	$Re_c$	$Pr_c$	$Pe_c^{ht}$	$L_c^{*,ht}$	Théorie		A	$h_{c,m}$	$h_w$	
												$Nu_{c,x}$	$Nu_{c,m}$				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TP33b_8rep	1,63	33,23	30,94	2,29	3,26	14,65	2650	1131	18,2	20562	4,31E-03	6,61	10,49	4,154E-02	2014	7235	
TP32b_5	2,44	33,25	31,84	1,41	3,26	16,09	2780	1701	18,1	30805	2,87E-03	7,68	12,19	4,154E-02	2340	7231	
TP33b_5	2,44	33,20	31,23	1,97	3,26	14,16	2621	1695	18,2	30781	2,88E-03	7,68	12,18	4,154E-02	2339	7234	
TP33b_5rep	2,44	33,25	31,42	1,83	3,26	14,34	2632	1697	18,1	30784	2,88E-03	7,68	12,18	4,154E-02	2339	7233	
TP32b_3	0,81	33,20	30,83	2,38	4,34	18,71	3955	561	18,2	10212	8,67E-03	5,10	8,10	3,810E-02	1555	7889	
TP33b_3	0,81	33,26	29,65	3,61	4,34	13,77	3445	558	18,3	10202	8,68E-03	5,10	8,10	3,810E-02	1554	7895	
TP32b_2	1,63	33,27	31,69	1,58	4,34	18,88	3974	1136	18,1	20584	4,30E-03	6,61	10,50	3,810E-02	2015	7885	
TP33b_2	1,63	33,22	30,62	2,60	4,34	14,28	3493	1128	18,2	20541	4,31E-03	6,61	10,49	3,810E-02	2014	7890	
TP32b_1	2,44	33,25	31,99	1,26	4,34	18,91	3978	1703	18,1	30807	2,87E-03	7,68	12,19	3,810E-02	2340	7883	
TP33b_1	2,44	33,25	31,21	2,05	4,34	14,46	3512	1695	18,2	30781	2,88E-03	7,68	12,18	3,810E-02	2339	7887	

Tableau 26 Résultats obtenus avec le modèle détaillé pour les expériences de transfert de chaleur, effectuées à contre-courant (suite)

où A désigne une constante obtenue par optimisation et  $h$  le coefficient de transfert de chaleur ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ).

# Annexe D.6 Notations

## Lettres latines

A : Constante dans une relation (facteur)  
Cp : Capacité calorifique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
L : Longueur (m)  
Nu : Nombre de Nusselt  
Pr : Nombre de Prandtl  
Q : Puissance thermique échangée (W)  
q : Débit volumique ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )  
Re : Nombre de Reynolds  
T : Température (K)  
x : Coordonnée ou distance axiale, longitudinale (m)

## Lettres grecques

$\Delta$  : Différence  
 $\lambda$  : Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $\mu$  : Viscosité dynamique (Pa.s)  
 $\rho$  : Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

## Indices et exposants

\* : Adimensionnel, réduit  
c : Caloporteur  
e: Entrée  
ht : Entrée thermique  
m : Moyen  
s : Sortie  
T: Hypothèse T (parois à température constante)  
w : Eau  
x : Local

# ANNEXE E MONTAGE EXPERIMENTAL

## Annexe E.1 Nomenclature du matériel

Nom	Type d'équipement	Repère Schéma	Mesure	Contrôle	Domaine	
Réservoir potasse	Réservoir fermé	E-8, KOH		-	(150 L)	
Pompe colonne	Pompe centrifuge	E-9		Débit	5,41 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	
Colonne d'abattage KOH	Colonne à garnissage	E-10, Colonne d'abattage KOH		-	-	
Caisson bouteille F <sub>2</sub>	Boîte à gants	Caisson n°1		-	-	
Caisson microréacteur	Armoire	Caisson n°2		-	-	
Support Montage	Cadre	Cadre en Stratifié intégral		-	-	
Bac de rétention	Bac	Bac de rétention PP		-	-	
Grand Caisson	Hotte	Grand Caisson		-	-	
Extraction 150 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Extraction	Extraction 150 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>		-	Aspiration	Marche/Arrêt
Extraction 2000 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Extraction	Extraction 2000 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>		-	-	-

Tableau 27 Nomenclature du matériel de l'installation de fluoration de l'anisole, partie 1

Nom	Type d'équipement	Repère Schéma	Mesure	Contrôle	Domaine		
Débitmètre F <sub>2</sub> entrée	Débitmètre	I-1	Débit mesuré	Débit de consigne	0 - 150 mL.min <sup>-1</sup>		
Débitmètre N <sub>2</sub> entrée	Débitmètre	I-2			0 - 4000 mL.min <sup>-1</sup>		
Débitmètre N <sub>2</sub> Dilution Bas débit	Débitmètre	I-3			0 - 10 L.min <sup>-1</sup>		
Débitmètre N <sub>2</sub> Dilution Fort débit	Débitmètre	I-4			5-60 L.min <sup>-1</sup>		
Temp. Entrée Gaz	Thermocouple	I-5	Température mesurée	-	243-303 K		
Temp. Sortie Gaz	Thermocouple	I-6			243-303 K		
Temp. Lit fixe 1	Thermocouple	I-7			293-313 K		
Temp. Lit fixe 2	Thermocouple	I-8			293-313 K		
Temp. Lit fixe 3	Thermocouple	I-9			293-313 K		
Temp. Lit fixe 4	Thermocouple	I-10			293-313 K		
Temp. Entrée Liquide	Thermocouple	I-11			243-303 K		
Temp. Sortie Liquide	Thermocouple	I-12			243-303 K		
Rotamètre caloporteur	Rotamètre	I-13			(Débit lu)	(Débit)	(0 - 145 L.h <sup>-1</sup> )
Temp. Entrée Caloporteur	Thermocouple	I-14			Température mesurée	-	243-303 K
Temp. Sortie Caloporteur	Thermocouple	I-15	243-303 K				
Temp. Sortie Caloporteur 2	Sonde Pt100	I-16	243-303 K				
Temp. Ambiante	Thermocouple	I-17	243-303 K				
Détecteur de F <sub>2</sub> Caisson	Détecteur Gaz	I-18	Titre volumique	-	0-1 ppm		
Détecteur de HF	Détecteur Gaz	I-19			0-10 ppm		
Détecteur de F <sub>2</sub> Opérateur	Détecteur Gaz	I-20			0-1 ppm		

Tableau 28 Nomenclature du matériel de l'installation de fluoration de l'anisole, partie 2

Nom	Type d'équipement	Repère Schéma	Mesure	Contrôle	Domaine	
Vanne bouteille F <sub>2</sub>	Electrovanne	V-1	-	Ouverture	Ouvert/fermé	
Vanne Entrée gaz	Electrovanne	V-2				
Vanne Sortie gaz	Electrovanne	V-3				
Vanne pot séparateur	Electrovanne	V-4				
Vanne Entrée Mélangeur N <sub>2</sub>	Electrovanne	V-5				
Vanne Entrée Mélangeur F <sub>2</sub> /HF	Electrovanne	V-6				
Vanne Sortie Lit fixe	Electrovanne	V-7				
Vanne Bypass Lit fixe	Electrovanne	V-8				
Vanne Purge Manomètre	Electrovanne	V-9				
Vanne Entrée liquide	Electrovanne	V-10				
Vanne Sortie liquide	Electrovanne	V-11				
Vanne Sélection liquide	Electrovanne	V-12		Sélection voie		
Vanne Sortie Montage Gaz	Vanne	V-13		(Ouverture)	(Ouvert/fermé)	
Vanne Caloporteur 1	Vanne 3 voies	V-14		(Sélection voie)		
Vanne Caloporteur 2	Vanne 3 voies	V-15		-		
Clapet 1	Clapet Anti-retour	V-16				
Clapet 2	Clapet Anti-retour	V-17				
Vanne Colonne	Vanne à membrane	V-18			(Ouverture)	(Degré d'ouverture)
Filtre Caloporteur	Filtre à particules	Filtre			(Degré d'encrassement)	
Rotamètre colonne	Rotamètre	I-21	(Débit lu)	(Débit)	(1 - 10 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	

**Tableau 29 Nomenclature du matériel de l'installation de fluoration de l'anisole, partie 3**

Nom	Type d'équipement	Repère Schéma	Mesure	Contrôle	Domaine
Bouteille de N <sub>2</sub> 1	Bouteille de gaz	N <sub>2</sub>			
Bouteille de N <sub>2</sub> 2	Bouteille de gaz	N <sub>2</sub>			
Bouteille de difluor	Bouteille de gaz	F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10%			
Mélangeur statique réactifs	Mélangeur	E-1			
Echangeur de chaleur gaz	Echangeur	Echangeur de chaleur			
Microréacteur à film tombant	Microréacteur	FFMR	-	-	-
Pot séparateur gaz-liquide	Séparateur	E-2			
Poubelle	Récepteur	E-3			
Mélangeur statique effluents	Mélangeur	E-4			
Lit Fixe	Réacteur	E-5			
Cryothermostat	Cryothermostat	Vers Cryothermostat, E-7	Température mesurée	Température de consigne	243 - 303 K
Pousse-seringue	Pousse-seringue	Pousse-seringue		Débit de consigne	Selon seringue
Echangeur de chaleur liquide	Echangeur	Echangeur de chaleur		-	-
Pompe Sortie liquide	Pompe péristaltique	E-6		Débit de consigne	0 - 3 mL.min <sup>-1</sup>
Système d'échantillonnage	Charlyrobot	Système d'échantillonnage, chariot d'injection, porte échantillon motorisé	-	Positions bras et plateau, injection	1 à 28

**Tableau 30 Nomenclature du matériel de l'installation de fluoration de l'anisole, partie 4**

## Annexe E.2 Liste du matériel

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification	
Temp. Entrée Liquide	TC on line	Thermocouple chemisé miniature diamètre 0,5 mm, sortie sur câble	Type T	12-T-40-118-0.5-2I-3P2LA-5 M B80TX-CLASSE 1	2	Thermocouple avec gaine en acier inox 321	Modifs: 5 m de câble, 40 mm de gaine	
Temp. Sortie Liquide				12-T-50-116-1.0-2I-3P2LA-5 M B80TX-CLASSE 1	2	Thermocouple avec gaine en acier inox 316	Modifs: 5 m de câble, 50 mm de gaine, inox 316	
Temp. Entrée Gaz		Thermocouple chemisé diamètre 1,0 mm, sortie sur câble		12-T-60-116-1.0-2I-3P2LA-5 M B80TX-CLASSE 1	2	Thermocouple avec gaine en acier inox 316L	Modifs: 5 m de câble, 60 mm de gaine, inox 316	
Temp. Sortie Gaz				12-T-65-116-1.0-2I-3P2LA-5 M B80TX-CLASSE 1	4	Thermocouple avec gaine en acier inox 316	Modifs: 5 m de câble, 65 mm de gaine, inox 316	
Temp. Entrée Caloporteur				Thermocouple chemisé diamètre 3,0 mm, sortie sur câble		1	Thermocouple avec gaine en acier inox 321	
Temp. Sortie Caloporteur								
Temp. Lit fixe 1								
Temp. Lit fixe 2								
Temp. Lit fixe 3								
Temp. Lit fixe 4								
Temp. Ambiante								

**Tableau 31 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : thermocouples**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
Vanne Entrée liquide	Weber Industrie	Electrovannes avec un DN de 2 mm	Electrovanne NF 2/22	95112 04 0827 02400	2	Electrovanne 2 Orifices / 2 positions Corps Inox 1.4571 Joints PTFE Normalement fermée Tension 24 Volts Courant Continu Puissance 7 Watts Manchons Taraudés Gaz Connection G1/4"	DN 2 mm
Vanne Sortie liquide							
Vanne bouteille F <sub>2</sub>		Electrovannes avec un DN de 4 mm		95114 04 0827 02400	7		DN 4 mm
Vanne Purge Manomètre							
Vanne Entrée gaz							
Vanne Sortie gaz							
Vanne pot séparateur							
Vanne Entrée Mélangeur F <sub>2</sub> /HF							
Vanne Bypass Lit fixe		Electrovannes avec un DN de 6 mm		95116 04 0827 02400	2		DN 6 mm
Vanne Entrée Mélangeur N <sub>2</sub>							
Vanne Sortie Lit fixe							
Vanne Sélection liquide	Fisher Bioblock Scientific	Electrovanne Teflon simple bobine	3 voies 24 Vcc 2,4 mm	F17913	1	Electrovanne avec corps en teflon, pour gaz et liquide, volume mort très faible	Raccord au circuit de tube en inox problématique

**Tableau 32 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : électrovannes**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
-	TC on line	Connecteur miniature mâle	Type T	724-108	10	Connectique thermocouple	-
Cryothermostat	Thermo Electron Corporation	Cryothermostat 8 L -50/ + 150°C	HAAKE P1-C50P	440-0501	1	Volume 8 L, Régulation RS232	Puissance de 500W à -20°C
(Cryothermostat)	Thermo Electron Corporation	Robinet de vidange pour P1-C50P		333-0499	1		-
		Plateau à Roulettes		333-0768	1		
		Sonde de température PT100	long. 150 mm, diam. 3mm	333-0429	1		Pour régulation externe
Circuit caloporteur	Thermo Electron Corporation	Tube Perbunan	m de tube Perbunan diam. 8 mm	082-0172	6	Tube en Perbunan pour circuit caloporteur	Température de travail de -40 à 100°C
		Gaine Isolante	m de Gaine Isolante diam. 8 mm	806-0373	6	Gaine en mousse pour tube	-

**Tableau 33 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : circuit caloporteur**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification	
(Débitmètres N <sub>2</sub> /F <sub>2</sub> )	Sagana	Adaptateur conversion	Pour tubes de 6 et 1/4"	AMODI 6 1/4	3	Raccords en Inox 316 L	-	
-		Té	Pour tube de 6	TSI 6	5		Un té modifié (soudures)	
(Entrées gaz/caloporteur Microréacteur)		Union mâle	Pour tube de 6, filetage 1/8" BSPP	UMSI 6 1/8 G	4		-	
(Electrovannes)			Pour tube de 6, filetage 1/4" BSPT	UMSI 6 1/4 T	14			
-		Union à souder	Pour tube de 6	UMSWSI 6	7			
-		Union double	Pour tube de 6	USI 6	3			
(Débitmètre N <sub>2</sub> fort débit)		Adaptateur	Pour tube de 3/8", filetage 3/8" BSPT	ADSI 3/8 3/8 T	1			
-		Té Femelle	Pour tube de 12, filetage 1/4" NPT	TFSI 12 1/4 N	1			Soudures
-		Té de réduction	Pour tube de 12, réduction pour tube de 6	TRSI 12 12 6	1			-
(Débitmètre N <sub>2</sub> fort débit)		Union femelle	Pour tube de 12, filetage 3/8" BSPT	UFSI 12 3/8 T	1			
-		Union mâle	Pour tube de 12, filetage 1/4" NPT	UMSI 12 1/4 N	1			Soudures
(Electrovannes)			Pour tube de 12, filetage 1/4" BSPT	UMSI 12 1/4 T	7			
-		Union à souder	Pour tube de 12	UMSWSI 12	6			-
-		Union double	Pour tube de 12	USI 12	3			

**Tableau 34 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : raccords 1**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
Clapet anti-retour	Swagelok	Clapet anti-retour Inox	Pour tube de 6	SS-6C-MM-10	2		-
(Vanne Entrée liquide)	Sagana	Coude mâle	Pour tube de 4, filetage 1/4" BSPT	EQMSI 4 1/4 T	1	Raccords en Inox 316 L	-
(Thermocouples liquide)		Té	Pour tube de 4	TSI 4	2		
(Entrées liquide Microréacteur)		Union mâle	Pour tube de 4, filetage 1/8" BSPP	UMSI 4 1/8 G	2		
(Electrovannes liquide)		Union mâle	Pour tube de 4, filetage 1/4" BSPT	UMSI 4 1/4 T	3		
(Echangeur de chaleur liquide)		Union à souder	Pour tube de 4	UMSWSI 4	5		
(Electrovanne Sélection liquide)	Fisher Bioblock Scientific	Raccord Inox Fileté 1/4-28 / tube 1,6 mm			3	Raccords en Inox	-
Système d'échantillonnage		Raccord Inox Luer Lock 1/4" 28f		F95369	2		
		Raccord Inox Luer femelle/tube 1,6 mm		F95352	1		
		Aiguille Inox 20G 102 mm	12 aiguilles en inox 304, embout luer mâle	F25999	1		
(Pousse-seringue)	Fisher Bioblock Scientific	Raccord Laiton Luer Femelle Fileté 1/4-28		F95065	2	Raccords en laiton	-

**Tableau 35 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : raccords 2**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
(Vanne Caloporteur)	Sagana	Adaptateur mâle – parallèle BSPT	Pour tube de 10, filetage 1/4" BSPT	ADSL 10 1/4 T	4	Raccords en Inox 316 L	-
(Thermocouples et sonde PT100 caloporteur)		Té	Pour tube de 10	TSI 10	1		Soudures
(Rotamètre Caloporteur)	Norgren	Réduction cylindrique avec joint	Filetage 1/2", taraudage 1/4"	160234828	2		-
		Mamelon double mâle cylindrique avec joint	2 filetages 1/4"	160202828	2		
(Filtre)		Douille Cannelée Mâle	Pour tube de diamètre interne 8, filetage 1/4"	292170628	2		

**Tableau 36 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : raccords 3**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
Microréacteur	IMM	Falling Film Microreactor			1	Microréacteur gaz_liquide avec échangeur de chaleur	-
(Bouteilles N <sub>2</sub> )	Messer France	Poste mural de détente	2x1 bouteilles type BM65-2	81906012	1	Manodétendeur fixé au mur	-
		Flexible bouteille	Type C tout inox lg 1ml	846201102	2	Raccord entre bouteilles et poste mural	
(Bouteille F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10%)		Poste simple détente + vanne de rinçage		SB3 + E61	1	Manodétendeur + bloc de purge	
Bouteille F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 10%	Messer France	Bouteille 10 % F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 5.0	B10L		1		-
Bouteilles N <sub>2</sub>		Bouteille Azote 5.0	99,999% vol., 9,4 m <sup>3</sup>		2		
Pousse-seringue	Fisher Bioblock Scientific	Pousse seringue 2 canaux	Perfusant	F49901	1	Double pousse seringue programmable	Jusqu'à 2 x 140 mL
		Seringue Verre 30/1 mL		F92205	4	Verre borosilicaté, capacité 30 mL, graduation toutes les 1 mL, cône Luer Lock Laiton	-
		Seringue Verre 100/4 mL		F92207	4	Verre borosilicaté, capacité 100 mL, graduation toutes les 4 mL, cône Luer Lock Laiton	
Tube pour pompe péristaltique	Fisher Bioblock Scientific	2-stop color-coded tubing	Fluran HCA	SC0132	2	12 tubes pour en viton pour pompe péristaltique, diamètre intérieur 0,51 mm	Résiste à l'acétonitrile et au fluor. S'abîme vite.
Poubelle	Fisher Bioblock Scientific	Flacon PTFE 250 mL		F15033	1		-

Tableau 37 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : équipement

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
-	Dell	Optiflex GX270		Configuration n°2	1	Ordinateur	Pour manip.
-	Nauticom	Convertisseur USB vers 8 prises séries RS232			1		-
-	HI TECH TOOLS	Carte PCI 24 voies d'Input/Output digitales		PCI-836A	1	Carte pour le contrôle des relais	-
		Module Relais (DPDT) Electro-Mécanique 8 voies, 5A		PC-38G	2	Ensemble de relais électro-mécaniques	
		Câble DB37 vers 3 x IDC10		PCI-836-3WAY-C	1	Raccord carte PCI - relais	
-	Farnell InOne	Module Thermo. Pour PC	TC-08	318-0797	2	Connection	-
		Alimentation Rail DIN 60W 24V	TSL060-124	384-1960	1	Alimentation des électrovannes	24 V continu
Débitmètre N <sub>2</sub> Dilution Forts Débits	Serv'Instrumentation	Mass Flow Controller	Brooks Smart Series (TMF)	5850S	1	Débitmètre massique (thermique)	Inox + Joint téflon, kalrez Débit max. 150 mL.min <sup>-1</sup>
Débitmètre F <sub>2</sub> Dilution				5851S	1		Débit 20 ~ 60 L.min <sup>-1</sup>
(Pompe péristaltique)	Measurement Computing Corporation	Personal Measurement Device	Convertisseur numérique / analogique	PMD 1208 LS	1		-
-	Farnell InOne	Module Thermo. Pour PC	TC-08	318-0797	2	Connection	-
		Alimentation Rail DIN 60W 24V	TSL060-124	384-1960	1	Alimentation des électrovannes	24 V continu

**Tableau 38 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : électronique**

Désignation montage	Vendeur / fabricant	Nom vente	Spécification / type	Référence	Nombre unités	Description	Remarques / modification
Grand caisson	ILM	Grans caisson			1		-
Caisson 1	Piercan S.A.	Rond de Gants à visser PEHD	Diamètre 156 mm	R083RDGP156	1	Système de fixation du gant.	-
		Manchon de sécurité Neoprene	Diamètre 160 mm - Hauteur 200 mm - Epaisseur 6/10	3.160.200 C	1	Bouchon pour fermer le rond de gant.	
		Paire de gants de BAG Hypalon	Taille 8 <sup>1/2</sup> - Ambidextre - Diam. Rdg 156 mm - Long. 750 mm - Epaisseur 4/10 mm	10750Y 8.5 4/10	1	Gant de boîte à gant. Ambidextre. Couleur blanche	
Colonne	Air et Eau Systèmes	Colonne à garnissage			1	Colonne remplie de garnissage mellapak. 2 m de haut, 315 mm de diamètre (extérieur)	-
Rotamètre colonne	George Fischer	Débitmètre	Débitmètre de 1 à 10 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	198801909	1		Acheté chez Loraplast
Vanne Colonne	George Fischer	Rob. à membrane 314 PVC EPDM DE 32	Vanne Membrane DN25 EPDM	161314419	1		Acheté chez Loraplast
Onduleur	Merlin Gérin	COMET EXtreme 4.5 COMET EXB			1		-
Variateur	Télemécanique	Alvitar 11			1		-
Centrale d'alarme	Oldham	Centrale de mesure		MX42A	1		-
Capteur HF		CTX 300 avec cellule HF, sans afficheur	Capteur HF, 0 ~ 10 ppm	WC30HFA	1		
Capteur F <sub>2</sub>		CTX 300 - F2	Capteur F2 0 ~ 1 ppm	A300517 / A300442	2		

**Tableau 39 Liste du matériel acheté pour l'installation de fluoration de l'anisole : sécurité**

Dans ces tableaux, certains éléments achetés ne figurent pas :

- Matériel électronique ayant servi à réaliser le boîtier de contrôle des débitmètres,
- Armoire pour le matériel électrique,
- Éléments de fabrication du système d'échantillonnage,
- Matériaux de construction des petits caissons,
- Extracteurs.

Les éléments qui ne sont pas achetés (déjà possédés par le laboratoire) ne sont pas non plus répertoriés).

## Annexe E.3 Schémas de l'installation

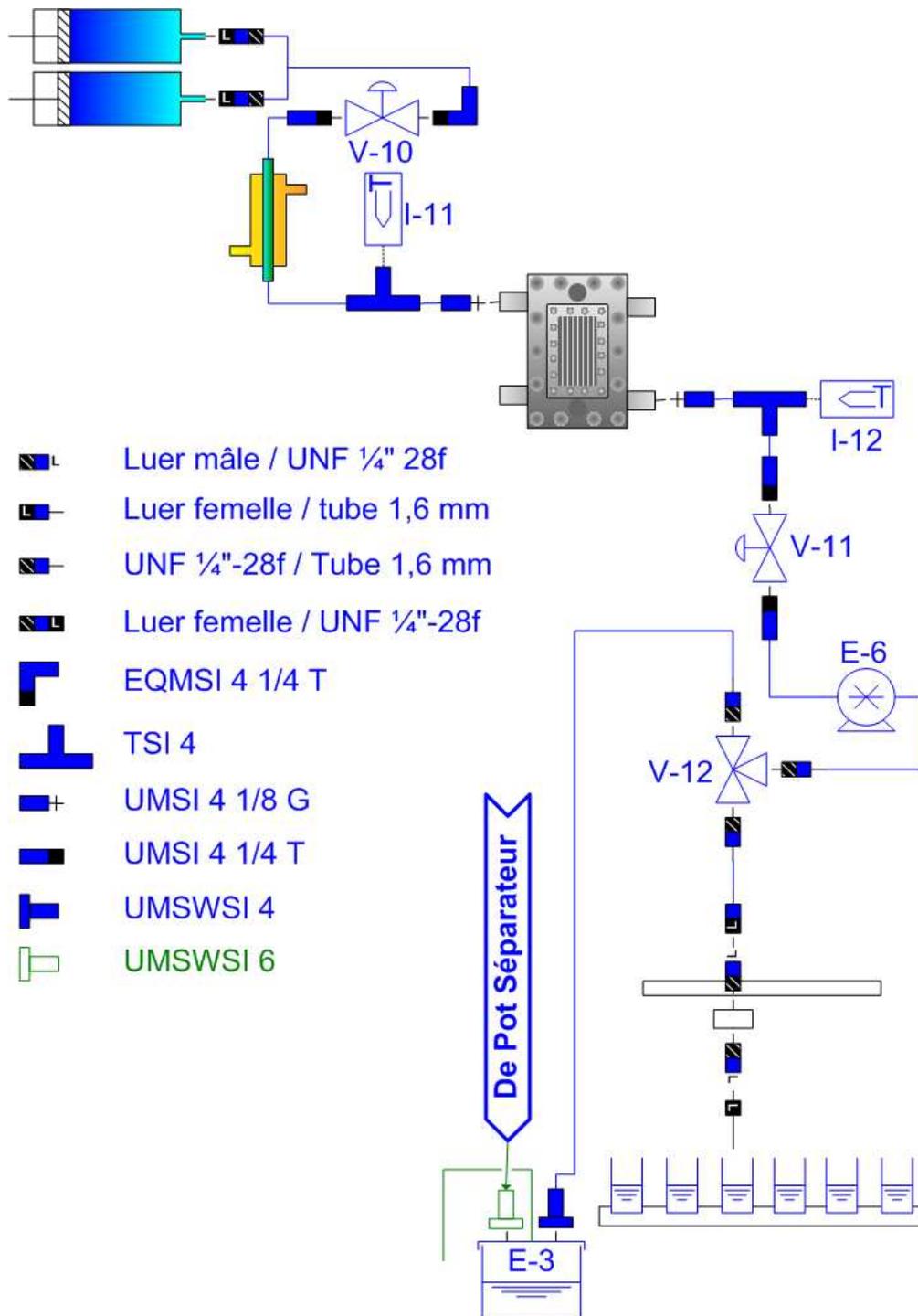


Figure 20 Schéma d'assemblage des raccords inox avec les tubes et les différents éléments du circuit liquide

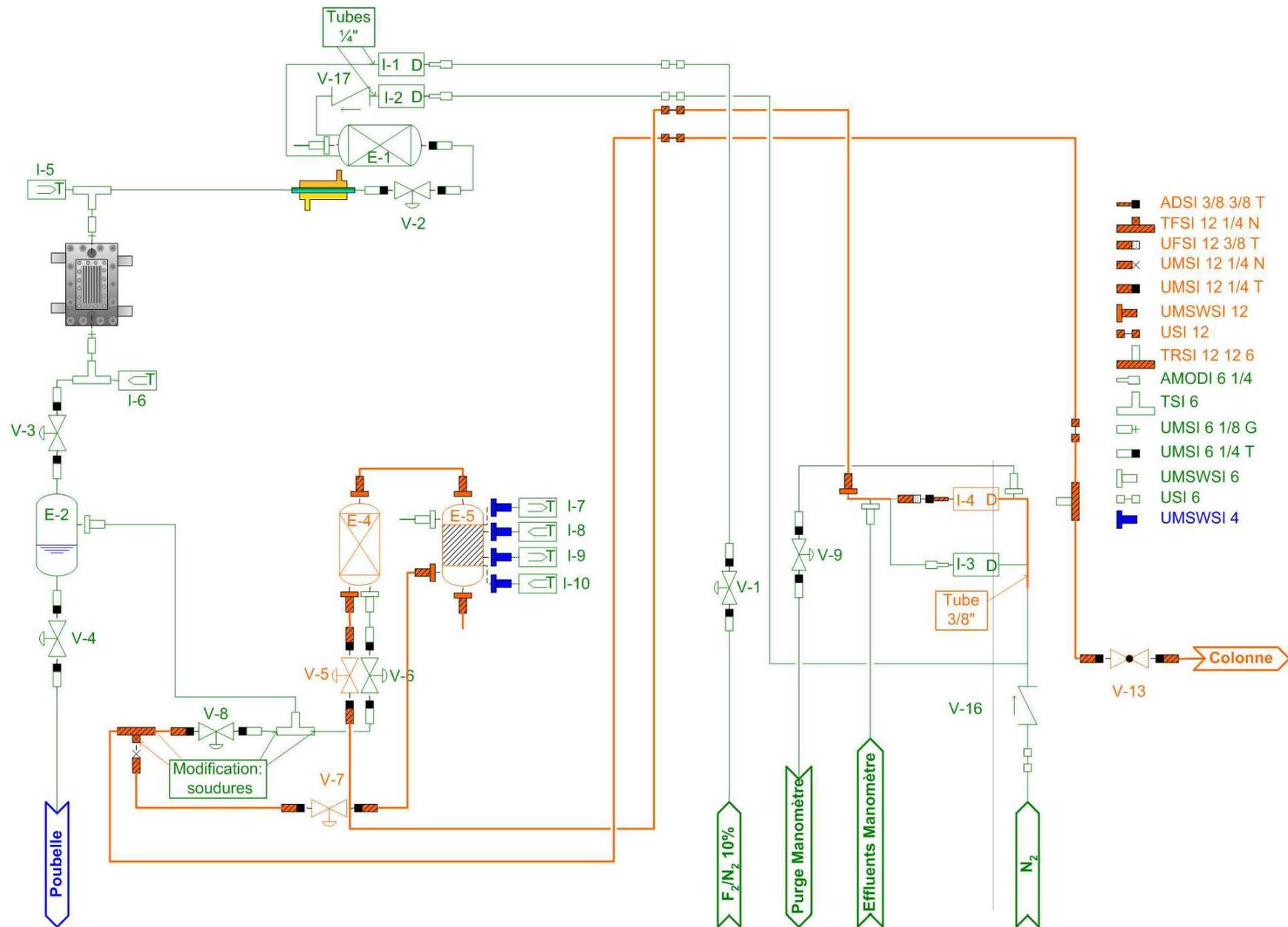


Figure 21 Schéma d'assemblage des raccords inox avec les tubes et les différents éléments du circuit gaz

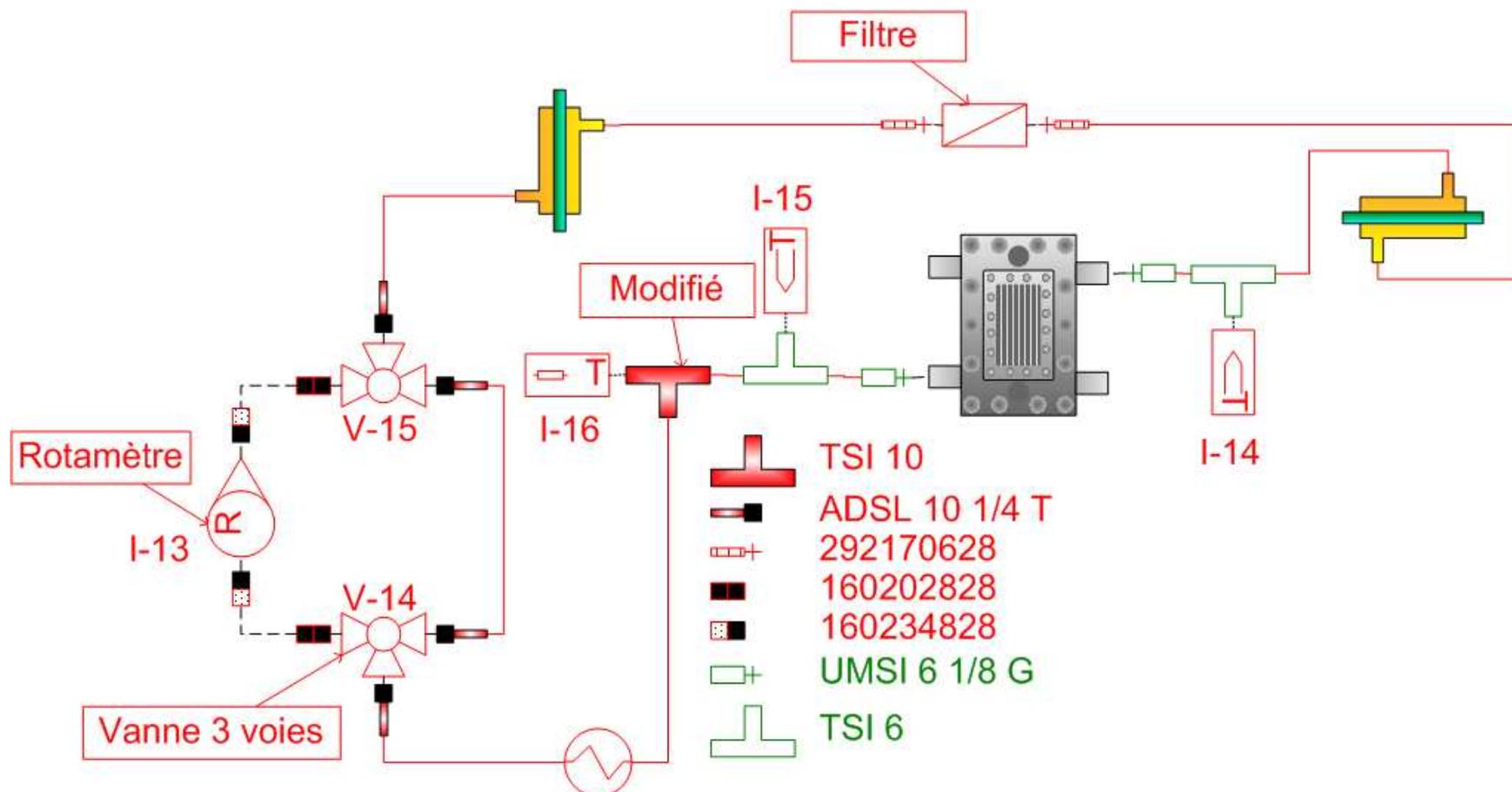


Figure 22 Schéma d'assemblage des raccords inox avec les tuyaux et les différents éléments du circuit de refroidissement

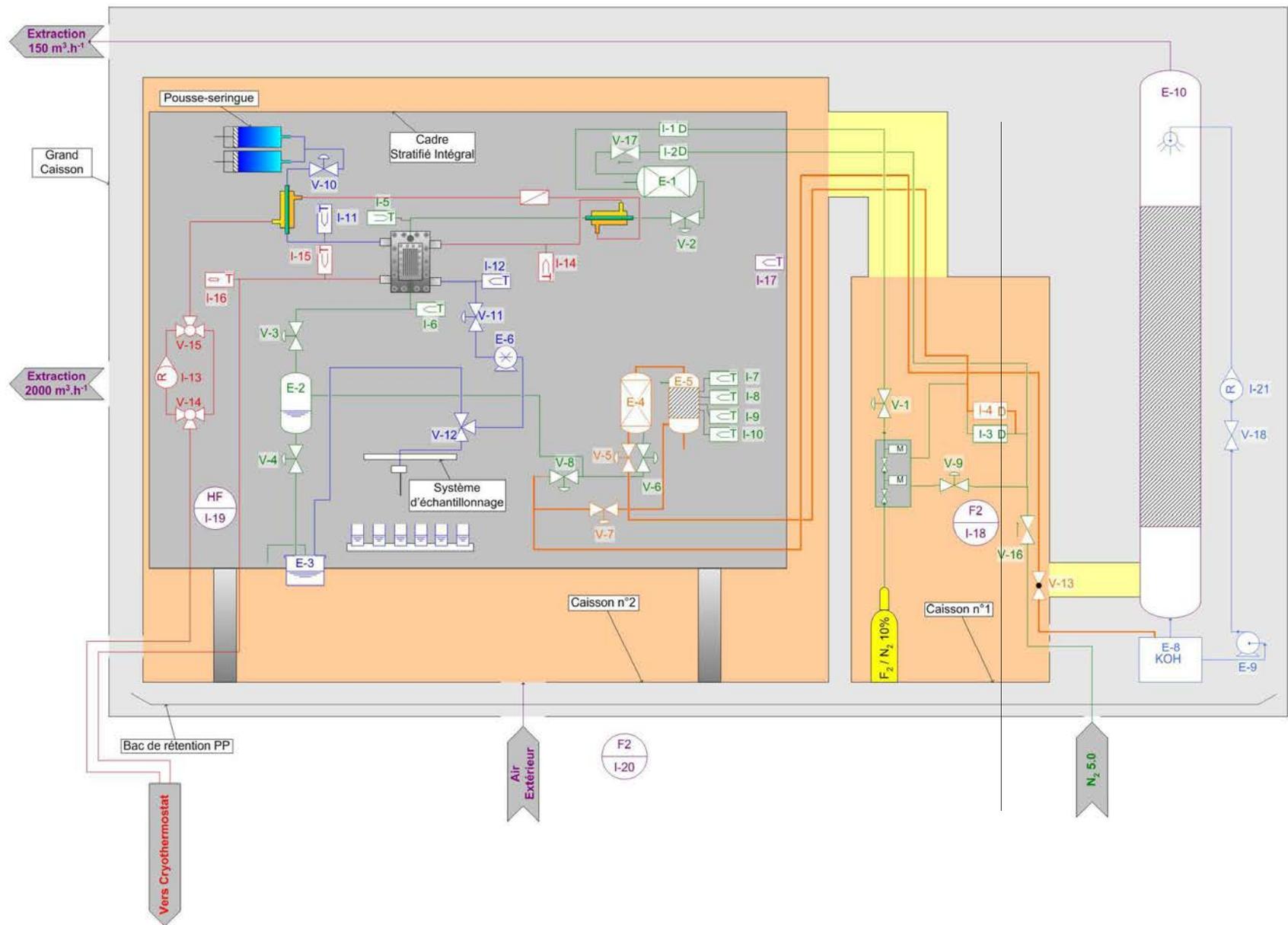


Figure 23 Schéma d'ensemble de l'installation de fluoration de l'anisole

# Annexe E.4 Description de l'automatisation de l'installation

## Refroidissement réacteur

Cette phase débute alors que le cryothermostat a déjà été mis en fonctionnement par l'utilisateur. La température lue par la sonde Pt100 (I-16) est comparée à la valeur de la température de consigne. Dès que ces deux températures sont égales, l'automatisme en informe l'expérimentateur qui peut confirmer le passage à la phase suivante.

## Mise en route du réacteur

Durant cette phase, l'expérimentateur est invité à remplir les seringues avec le réactif liquide. Cette action effectuée, l'automatisme procède à deux mouillages du réacteur : le volume réactionnel du microréacteur est rempli avec le liquide (pousse-seringue en fonctionnement à un débit de 10 mL.min<sup>-1</sup>, vannes Entrée liquide V-10 et Entrée gaz V-2 ouvertes) puis est vidangé (vannes Sortie liquide V-11 ouverte).

Une opération d'élimination du bouchon de liquide (liquide s'accumulant en bas du volume réactionnel et dans la canalisation de sortie gaz du microréacteur) est effectuée : les vannes Sortie gaz V-3 et Pot séparateur V-4 sont ouvertes et un faible débit d'azote (200 mL.min<sup>-1</sup>) est imposé dans le microréacteur pendant quelques secondes. Le bouchon liquide traverse alors les vannes V-3 et V-4 et est entraîné dans la poubelle E-3. La vanne V-3 est alors fermée.

Une fois ces opérations effectuées, le circuit liquide est mis en fonctionnement normal : les débits du pousse-seringue et de la pompe péristaltique E-6 sont réglés à leur valeur de consigne, les vannes du circuit liquide V-10 et V-11 sont ouvertes. Le liquide est dirigé vers la poubelle E-3 (vanne de sélection liquide V-12 non activée). Un faible débit d'azote (200 mL.min<sup>-1</sup>) circule dans le microréacteur (Débitmètre I-2 en fonctionnement, vannes d'Entrée gaz V-2 et Sortie gaz V-3 ouvertes) pendant deux minutes. Le débit d'azote est ensuite arrêté. L'expérimentateur est alors invité à vérifier l'état du film. Si celui-ci est correct, alors la phase suivante peut être abordée. Le cas échéant, la phase de Mise en route réacteur est effectuée à nouveau.

## **Expérience**

Au début de cette phase, l'expérimentateur est invité à ouvrir manuellement la bouteille de fluor, ainsi que le volant de réglage du manodétendeur et le robinet du bloc de purge permettant le passage du fluor de la bouteille au manodétendeur. A partir de ce moment, l'expérimentateur n'intervient plus sur l'installation avant l'arrêt de l'expérience.

Les électrovannes du circuit gaz sont ouvertes (vannes V-1, V-2, V-3, V-5, V-6 et V-7). Le débit d'azote de dilution des effluents est amené à sa valeur de consigne (mise en marche du débitmètre I-3 ou I-4 selon le débit), ainsi que le débit éventuel d'azote d'entrée (Débitmètre N<sub>2</sub> entrée I-2). La fenêtre du grand caisson est ensuite fermée automatiquement. Le débitmètre F<sub>2</sub> entrée I-1 est réglé à sa valeur de consigne. L'automatisme vérifie si le débit de fluor désiré est atteint. Le cas échéant, l'expérimentateur est appelé à vérifier l'ouverture de la bouteille de fluor et des robinets de l'ensemble bloc de purge et manodétendeur.

L'enregistrement des débits, températures et prises d'échantillon dans un fichier texte débute alors. L'automatisme affiche une fenêtre qui permet à l'expérimentateur de commander le système d'échantillonnage (déplacements du chariot et du plateau, prise d'un échantillon) ou d'arrêter l'expérience en cours. En cas de prise d'échantillon, le vérin hydraulique est actionné en position basse (la seringue transperce le septum du flacon), la vanne Sélection liquide V-12 est actionnée (le liquide s'écoule vers le système d'échantillonnage) et la prise d'échantillon est enregistrée dans le fichier texte. Après que le temps nécessaire pour prélever 1 mL d'échantillon est écoulé, la vanne Sélection liquide est désactivée (le liquide s'écoule à nouveau vers la poubelle E-3) et le vérin hydraulique est actionné en position haute. Si l'expérience est arrêtée, l'automatisme demande à l'expérimentateur s'il désire effectuer une nouvelle expérience ou arrêter définitivement. Dans ce dernier cas, l'automatisme passe à la phase suivante.

## **Arrêt Installation**

Cette phase débute par l'arrêt du fonctionnement du circuit liquide : le pousse-seringue et la pompe péristaltique sont arrêtées, les vannes d'Entrée liquide V-10 et Sortie liquide V-11 sont fermées. Le débitmètre F<sub>2</sub> entrée I-1 et la vanne bouteille F<sub>2</sub> sont fermés. L'automatisme procède ensuite à une première purge du circuit gaz.

L'expérimentateur est alors invité à changer le contenu des seringues. Celles-ci doivent être remplies avec le solvant (Acétonitrile anhydre). L'automatisme réalise alors deux rinçages liquides, similaires aux mouillages de la plaque réactionnelle à la différence qu'une partie du liquide est vidangée vers la poubelle via le circuit gaz.

Une étape d'élimination du bouchon liquide est enfin effectuée. Les vannes V-10 et V-11 sont alors fermées.

L'opérateur doit alors fermer le robinet de la bouteille de fluor. L'automatisme procède alors à la vidange du contenu de l'ensemble bloc de purge et manodétendeur, en imposant un débit de  $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  au débitmètre  $F_2$  entrée I-1 (la vanne V-1 est alors ouverte). Les débitmètres I-4 et I-2 permettent de diluer ce débit d'azote avant l'entrée dans le lit fixe I-5 (Débit d'azote de  $18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

L'opérateur est alors invité par l'automatisme à procéder à cinq purges de l'ensemble bloc de purge et manodétendeur. La vanne Purge Manomètre V-9 est alors ouverte. Le gaz contenu dans l'ensemble bloc de purge et manodétendeur est éliminé via le débitmètre I-1 (débit de  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Une dernière purge du circuit gaz à l'azote est alors effectuée. A partir de ce moment, l'installation ne contient plus de réactifs (fluor, anisole). L'utilisateur est invité à fermer les robinets de l'ensemble bloc de purge et manodétendeur de la bouteille de fluor, le robinet de la bouteille d'azote utilisée, les robinets du poste mural et la vanne de Sortie Montage Gaz V-13. L'automatisme se termine alors en fermant la fenêtre du grand caisson et en arrêtant tous les débitmètres et électrovannes restés ouverts.

# Annexe E.5 Procédures de sécurité

## Préparation de l'installation

Les actions suivantes doivent être réalisées à chaque modification de l'installation et lors de la mise en fonction initiale de l'installation. Il n'est pas nécessaire de les réaliser entre plusieurs séries d'expérience.

## Dégraissage

Le fluor réagit vivement avec les poussières, les composés organiques (graisses) et l'eau. HF devient particulièrement corrosif en présence d'humidité. La présence de toute humidité et impureté dans l'installation peut se révéler néfaste pour l'installation (corrosion accélérée) voire dangereuse (incendies, explosion). Il est donc nécessaire, pour chaque élément (instrument, canalisation, appareil) traversé par le gaz ou le liquide, d'être soigneusement lavé, dégraissé et séché. Ces opérations ont été effectuées après un premier montage de l'installation, en démontant tous les éléments nécessaires.

Ces opérations de nettoyage sont :

1. **Nettoyage à l'eau courante et au tensioactif.**
2. **Rinçage à l'eau courante, puis à l'eau permutée.** Le rinçage à l'eau permutée doit être effectué immédiatement après le rinçage à l'eau courante.
3. **Rinçage à l'acétone.** Il doit être effectué immédiatement après le rinçage à l'eau permutée.
4. **Séchage à l'air comprimé.** Cet air est filtré et ne contient ni humidité, ni huile.
5. **Dégraissage au trichloréthylène.** Il doit s'effectuer sous hotte car le trichloréthylène est potentiellement cancérigène.
6. **Séchage à l'air comprimé.**

## Tests d'étanchéité

Tous les raccords (filetages, swagelok) doivent être testés pour repérer toute fuite. L'installation est mise sous pression (5 bars) avec de l'argon 5.0 (pur à 99,999 %). Une substance moussante est appliquée sur tous les raccords : la formation de bulles signale la présence d'une fuite qui doit être éliminée.

## Passivation

L'installation une fois dégraissée et étanchéifiée doit être soumise au passage de fluor à des débits, concentrations et températures croissantes. Ainsi, toute impureté qui resterait dans l'installation sera détruite et les canalisations seront passivées : une couche de fluorures se formera à leur surface, les protégeant contre toute corrosion ultérieure.

## Préparation des manipulations

Avant toute manipulation, il est nécessaire d'effectuer les actions suivantes :

- Prévenir un Agent Chargé de la Mise en Œuvre (de la sécurité) ou ACO de la réalisation d'une série d'expériences,
- S'assurer de la présence dans le bâtiment d'une personne pouvant intervenir avec l'Appareil Respiratoire Isolant (ARI) sur l'installation,
- Vérifier la pression de la bouteille d'azote en cours d'utilisation,
- Vérifier la pression de la bouteille d'air comprimé de l'ARI,
- Prévenir les occupants du bâtiment du début et de la fin de l'utilisation du fluor.

## Opérations de maintenance

Afin de vérifier le bon fonctionnement du dispositif de sécurité, les opérations suivantes doivent être effectuées :

- **Test de fonctionnement de la colonne.** Toutes les semaines, la pompe de la colonne d'abattage doit être mise en marche, afin de vérifier son fonctionnement. Le débit lu sur le rotamètre I-21 doit être de  $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .
- **Dosage de la potasse.** La potasse se carbonate lentement à cause du dioxyde de carbone contenu dans l'air. Une fois par mois, un dosage acido-basique de la potasse doit être effectué. Le titre massique de la potasse ne doit pas descendre en dessous de 10%.
- **Vérification du niveau de la cuve.** L'eau contenue dans la cuve de la colonne d'abattage s'évapore lentement. Le niveau de la cuve doit être vérifié toutes les deux semaines. La cuve doit être alimentée en eau si nécessaire.
- **Exercice d'utilisation de l'appareil respiratoire isolant.** Tous les mois, un exercice d'utilisation de l'ARI doit être effectué avec l'ACO.
- **Réétalonnage des détecteurs.** Les détecteurs de fluor et de HF doivent être réétalonnés en usine tous les ans.

## Annexe E.6 Notations

### Acronymes

ACMO : Agent Chargé de la Mise en Ouvre (de la sécurité).

ARI : Appareil Respiratoire Isolant.

BAG : Boîte à Gants.

DN : Diamètre Nominal.

FFMR : « Falling Film Microreactor ». Microréacteur à film tombant de l'IMM.

HD : Haute Densité.

PCI : « Peripheral Component Interconnect ». Type de carte pour ordinateur.

PE : Polyéthylène.

PP : Polypropylène.

PVC : Polychlorure de Vinyle.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène. Polymère perfluoré (Téflon).

# ANNEXE F EXPERIENCES DE FLUORATION ET INTERPRETATION

## Annexe F.1 Propriétés des gaz

Pour pouvoir effectuer le calcul du nombre de Reynolds du gaz  $Re_g$ , il est nécessaire de pouvoir estimer sur l'intervalle de température  $T \in [243,14 ; 293,15]$  K les grandeurs suivantes :

1. la masse volumique du mélange gazeux  $\rho_g$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),
2. la viscosité dynamique du mélange gazeux  $\mu_g$  (Pa.s),

Il suffit de connaître les valeurs des propriétés des corps purs, ici  $N_2$  et  $F_2$  [39] et de déterminer des corrélations empiriques à partir de ces valeurs (cf. Annexe B.3).

Les valeurs suivantes sont utilisées dans les applications numériques :

- $M_{N_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- $A_{N_2} = 341 \text{ K.kg.m}^{-3}$ ,
- $b_{N_2} = 1,867 \cdot 10^{-7} \text{ Pa.s.K}^{-0,8}$ ,
- $c_{N_2} = 0,8$ ,
- $M_{F_2} = 38 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- $A_{F_2} = 463 \text{ K.kg.m}^{-3}$ ,
- $b_{F_2} = 2,458 \cdot 10^{-7} \text{ Pa.s.K}^{-0,8}$ ,
- $c_{F_2} = 0,8$ .

où  $A$ ,  $b$  et  $c$  désignent des constantes empiriques et  $M$  désigne la masse molaire ( $\text{kg.mol}^{-1}$ ).

## Annexe F.2 Propriétés du liquide

Grandeur	Symbole	Unités	Expression	Source bibliographique
Masse molaire	$M_a$	$\text{g.mol}^{-1}$	108,14	[124]
Masse volumique	$\rho_a$	$\text{kg.m}^{-3}$	$\rho_a = \underbrace{118,04}_{M_a} \cdot \frac{0,7748}{0,26114 \cdot \left(1 + \left(\frac{T}{645,6}\right)^{0,28234}\right)}$	[125]
Viscosité	$\mu_a$	Pa.s	$\mu_a = e^{-15,407 - \frac{1518,7}{T}} \cdot T^{0,600721}$	[124]
Capacité calorifique	$Cp_a$	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$Cp_a = 1395,8 + 0,8642.T + 2,18.10^{-3}.T^2$	[125]
Conductivité thermique	$\lambda_a$	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_a = -2,70.10^{-4} + 0,237.T$	[124]
Tension de surface	$\sigma_a$	$\text{N.m}^{-1}$	$\sigma_a = -1,26.10^{-4} + 7,28.10^{-2}.T$	[124]

**Tableau 40 Propriétés physicochimiques de l'anisole en fonction de la température**

Grandeur	Symbole	Unités	Expression	Source bibliographique
Masse molaire	$M_s$	$\text{g.mol}^{-1}$	41,05	
Masse volumique	$\rho_s$	$\text{kg.m}^{-3}$	$\rho_s = \underbrace{41,05}_{M_s} \cdot \frac{1,3064}{0,22597 \cdot \left(1 + \left(\frac{T}{545,5}\right)^{0,28678}\right)}$	[125]
Viscosité	$\mu_s$	Pa.s	$\mu_s = e^{-119,340 - \frac{5674,0}{T}} \cdot T^{16,19}$	[124]
Capacité calorifique	$Cp_s$	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	2259	
Conductivité thermique	$\lambda_s$	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_s = -4,00.10^{-4} + 6,62.10^{-2}.T$	[124]
Tension de surface	$\sigma_s$	$\text{N.m}^{-1}$	$\sigma_s = -1,26.10^{-4} + 6,62.10^{-2}.T$	[124]

**Tableau 41 Propriétés physicochimiques de l'acétonitrile en fonction de la température**

## Annexe F.3 Propriétés physicochimiques des mélanges

Grandeur	Symbole	Unités	Expression	Source bibliographique
Titre molaire (anisole)	$y_a$	-	$y_a = \frac{\%_a \cdot M_S}{M_a + (M_S - M_a) \cdot \%_a}$	-
Masse volumique	$\rho_l$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_l = \%_a \cdot \rho_a + (1 - \%_a) \cdot \rho_S$	-
Concentration molaire (anisole)	$C_a$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_a = 1000 \times \frac{\%_a \cdot \rho_l}{M_a}$	-
Viscosité	$\mu_l$	Pa.s	$\mu_l = (y_a \cdot \mu_a^{1/3} + (1 - y_a) \cdot \mu_S^{1/3})^3$	Pro II
Capacité calorifique	$C_{p_l}$	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p_l} = \%_a \cdot C_{p_a} + (1 - \%_a) \cdot C_{p_S}$	Pro II
Conductivité thermique	$\lambda_l$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\lambda_l = \sqrt{\frac{1}{\%_a \cdot \lambda_a^{-2} + (1 - \%_a) \cdot \lambda_S^{-2}}}$	Pro II
Tension de surface	$\sigma_l$	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma_l = y_a \cdot \sigma_a + (1 - y_a) \cdot \sigma_S$	-
Diffusivité moléculaire à dilution infinie (de l'anisole dans l'acétonitrile)	$\mathcal{D}_{a,S}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}_{a,S} = 1,55 \cdot 10^{-12} \cdot \left( \frac{V_{m,S}^{0,27}}{V_{m,a}^{0,42}} \right) \cdot \left( \frac{T^{1,29}}{\mu_S^{0,92}} \right) \cdot \left( \frac{\sigma_S^{0,125}}{\sigma_a^{0,105}} \right)$	Relation de Hayduk et Minkas [123]
Diffusivité moléculaire (de l'anisole dans l'acétonitrile)	$\mathcal{D}_{a,l}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}_{a,l} = \frac{1}{\mu_l} \cdot \left[ (\mu_S \cdot \mathcal{D}_{a,S})^{x_S} \cdot (\mu_a \cdot \mathcal{D}_{S,a})^{x_a} \cdot \theta_a \right]$	Relation de Leffler-Cullinan [125]

**Tableau 42 Propriétés physicochimiques d'un mélange de liquide en fonction de la composition**

où % désigne le titre massique,  $\theta$  un facteur thermodynamique et l'indice / le liquide.

Grandeur	Symbole	Unités	Expression	Source bibliographique
Concentration molaire (fluor)	$C_{F_2}$	$\text{mol.m}^{-3}$	$C_{F_2} = y_{F_2} \cdot C_{g,t}$	-
Masse volumique	$\rho_g$	$\text{kg.m}^{-3}$	$\rho_g = y_{F_2} \cdot \rho_{F_2} + (1 - y_{F_2}) \cdot \rho_{N_2}$	-
Viscosité	$\mu_g$	Pa.s	$\mu_g = \frac{y_{F_2} \cdot \mu_{F_2} \cdot M_{F_2}^{1/2} + (1 - y_{F_2}) \cdot \mu_{N_2} \cdot M_{N_2}^{1/2}}{y_{F_2} \cdot M_{F_2}^{1/2} + (1 - y_{F_2}) \cdot M_{N_2}^{1/2}}$	Pro II
Diffusivité moléculaire	$\mathcal{D}_{F_2,N_2}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}_{F_2,N_2} = 18,58 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T^{3/2} \cdot \left\{ \frac{M_{F_2} + M_{N_2}}{M_{F_2} \cdot M_{N_2}} \right\}^{1/2}}{P \cdot \psi_{F_2,N_2}^2 \cdot \Psi_{F_2,N_2}}$	Relation de Chapman-Enskog [38]

**Tableau 43 Propriétés physicochimiques d'un mélange gazeux en fonction de la composition**

où  $P$  désigne la pression (atm),  $\psi$  le diamètre de collision moyen (Å),  $\Psi$  l'intégrale de collision, l'indice  $g$  le gaz et l'indice  $t$  la totalité.

La diffusivité  $\mathcal{D}_{F_2,N_2}$  du binaire  $F_2/N_2$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est estimée par la relation de Chapman-Enskog. Les valeurs de  $\psi_{F_2}$ ,  $\psi_{N_2}$  et de  $\Psi_{F_2,N_2}$  utilisées pour le calcul de la diffusivité sont tirées des Techniques de l'Ingénieur ([38]) :

- $\psi_{N_2} = 3,568 \text{ \AA}$ ,
- $\psi_{F_2} = 3,323 \text{ \AA}$  (utilisée pour le calcul de la diffusivité),
- $\Psi_{F_2,N_2} = 1,035$  (Calculée au moyen de l'équation (11)).

## Annexe F.4 Méthode d'analyse

Le laboratoire CPL-Préparative de Rhodia CRTL [127; 128] a mis au point une méthode d'analyse des échantillons en chromatographie liquide (HPLC). Cette méthode proposée permet de séparer efficacement l'anisole (réactif), des 3 isomères du produit de fluoration (les fluoroanisoles), ainsi que deux sous-produits de réaction (le 3,4- et le 3,5- difluoroanisoles).

Les caractéristiques de cette méthode sont :

- Colonne : Fluophase RP 150x4.6 mm – 5  $\mu\text{m}$  de Thermo Hypersil Keystone (Réf :155-825),
- Eluant :  $\text{CH}_3\text{CN}$  40% / Eau 60% v/v,
- Débit Eluant : 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,
- Volume d'injection : 5  $\mu\text{L}$ ,
- Détection : 260 nm,
- Durée d'analyse 14 min.

La méthode retenue pour l'analyse des échantillons de la fluoration permet de séparer efficacement l'anisole, tous les fluoroanisoles et les 2,4- et 2,6-difluoroanisoles. Cette méthode diffère de la précédente par :

- la composition de l'éluant ( $\text{CH}_3\text{CN}$  30% / Eau 70% v/v),
- la durée de l'analyse (21 min).

De plus, les différentes espèces sont présentes à des concentrations très différentes dans les échantillons issus de la fluoration : l'anisole y reste très concentré, ainsi que les 2- et 4- fluoroanisoles, contrairement aux autres espèces (3-fluoroanisole, difluoroanisoles). Il a donc été décidé de procéder à deux préparations pour chaque échantillon analysé.

## Matériel d'analyse

Les analyses HPLC sont réalisées sur un poste Shimadzu. Il est composé des éléments suivants, classés dans l'ordre dans lequel ils sont traversés par l'éluant :

1. Dégazeur *DGU-14A*,
2. Vanne de sélection 5 voies (4 entrées, 1 sortie) *FCV-10AL*,
3. Ensemble de 2 pompes alternées *LC-10AD*,
4. Passeur d'échantillon automatique *SIL-10AD*,
5. Détecteur UV 2 longueurs d'onde + lampe *D2 SPF-10A*.

Ces cinq éléments sont reliés à un système de contrôle *SCL-10A*, lui-même connecté à un ordinateur. Ces différents éléments peuvent donc être pilotés par un logiciel de Shimadzu, LCsolution.

## Préparations des échantillons

Chaque échantillon issu de la fluoration est dilué dans l'acétonitrile avant d'être analysé en HPLC. Un faible volume d'échantillon, de l'ordre de quelques dizaines de microlitres, est prélevé au moyen d'une seringue de chromatographie et est placé dans un vial de 1,5 mL. Ensuite ce vial est complété à 1 mL en acétonitrile qualité HPLC au moyen d'une seringue Eppendorf. Les masses introduites sont pesées au moyen d'une balance de précision, ce qui permet de connaître la dilution de l'échantillon. Cette préparation a pour objectif de ramener les concentrations des espèces du liquide analysé aux concentrations (2 à 15 mmol.L<sup>-1</sup>) pour lesquelles la calibration de l'HPLC a été effectuée.

Etant donné les différences de concentration des espèces à analyser, il a été décidé d'effectuer deux préparations par échantillon :

- **Préparation à forte dilution.** Il s'agit de la préparation décrite ci-dessus. Elle permet de mesurer les concentrations de l'anisole, du 2-fluoroanisole et éventuellement du 4-fluoroanisole.
- **Préparation à faible dilution.** Un volume de quelques centaines de microlitres est introduit dans le vial au moyen d'une seringue de chromatographie de 250 µL. Le vial est ensuite complété à 1 mL par de l'acétonitrile qualité HPLC. Cette préparation permet de mesurer les concentrations du 3-fluoroanisole, des 2,4- et 2,6- difluoroanisoles et éventuellement du 4-fluoroanisole.

Chaque vial est ensuite analysé deux fois. Chaque échantillon prélevé lors d'une fluoration entraîne donc quatre analyses HPLC. La composition d'un échantillon est donc déterminée à partir des résultats des analyses des deux préparations.

## Compositions de l'éluant et des standards

Etant donné le nombre important d'analyses à effectuer (trois échantillons par expérience, quatre analyses par échantillon soit un minimum de douze analyses), il est nécessaire de permettre d'obtenir un bon compromis entre durée d'analyse et séparation des pics. La durée d'analyse et la séparation des composés dépendent de la composition de l'éluant. Plus celui-ci est concentré en acétonitrile, plus les temps de rétention (et donc la durée d'analyse) sont faibles, mais plus les pics sont rapprochés. La composition CH<sub>3</sub>CN 30% / Eau 70% permet de réaliser ce compromis. Un exemple de chromatogramme obtenu avec cette méthode est donné dans la Figure 24.

La composition des standards ne comprend que les six composés aromatiques obtenus lors des fluorations (anisole, fluoroanisoles, 2,4-difluoroanisole, 2,6-difluoroanisoles).

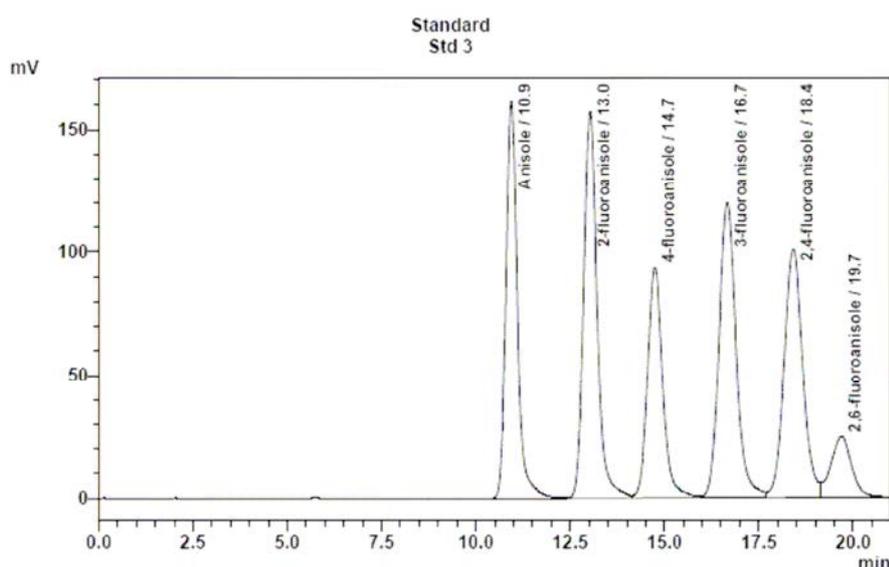


Figure 24 Exemple de chromatogramme d'un standard obtenu avec la nouvelle méthode d'analyse

## Régulation de la température de la colonne

En l'absence de régulation de la température de la colonne, les temps de rétention des différentes espèces diminuent ou augmentent d'une analyse à l'autre. Ceci complique grandement le traitement des chromatogrammes qui ne peut plus être effectué automatiquement, les différents pics n'étant plus correctement identifiés par le logiciel de traitement.

Les changements de températures entraînent en effet des variations des temps de rétention. Un four *Croco-cil* pour colonne HPLC est donc installé sur le poste

d'analyse. La température est réglée à 26°C, ce qui est supérieur à la température ambiante. Les temps de rétention sont ainsi stables.

# Annexe F.5 Conditions opératoires des expériences

Exp n°	Date	Conditions réelles des expériences											Valeurs réelles des paramètres					
		Températures							Débits ( $T_{amb}$ )			Composition ( $T_{amb}$ )		$y_{F2,g,e}$ %	$q_i$ mL.min <sup>-1</sup>	$r_{F2,a,e}$ %	$\%_{a,l,e}$ %	T K
		$T_{l,e}$	$T_{l,s}$	$T_{g,e}$	$T_{g,s}$	$T_{c,e}$	$T_{c,s}$	$T_{amb}$	$q_{F2}$	$q_{N2}$	$q_i$	$C_{F2,g}$	$C_{a,l}$					
1	05/10/2005	10,96	13,10	13,29	11,46	-18,87	-15,86	20,38	7,00	0,00	0,21	4,24	370	10,2%	0,20	38%	5,02%	255,78
1rép	18/10/2005	7,46	11,84	10,19	8,54	-21,20	-18,74	21,04	6,99	0,00	0,21	4,23	371	10,2%	0,20	38%	5,02%	253,18
3	16/09/2005	11,64	14,15	12,80	13,00	-10,98	-9,40	23,38	6,99	0,00	0,21	4,19	382	10,2%	0,20	37%	5,19%	262,96
3rép	23/09/2005	11,21	13,45	12,70	12,58	-10,96	-9,45	22,71	6,99	0,00	0,21	4,20	382	10,2%	0,20	37%	5,19%	262,94
4	21/07/2005	20,40	24,46	18,98	21,35	-0,53	0,10	26,88	7,00	0,00	0,21	4,14	383	10,2%	0,20	36%	5,19%	272,94
4rép	01/09/2005	21,05	25,01	23,42	21,71	-0,93	0,95	29,79	6,96	0,00	0,21	4,10	381	10,2%	0,20	36%	5,18%	273,16
5rép	13/10/2005	11,18	12,44	12,45	12,04	-16,26	-13,94	23,95	14,98	0,00	0,21	4,19	371	10,2%	0,20	80%	5,02%	258,05
5rép2	18/10/2005	5,70	8,71	6,99	6,91	-21,54	-19,42	19,49	14,99	0,00	0,21	4,25	372	10,2%	0,20	82%	5,02%	252,67
7	16/09/2005	11,49	13,64	12,80	12,80	-11,05	-9,42	23,01	14,98	0,00	0,21	4,20	382	10,2%	0,20	78%	5,19%	262,91
7rép	23/09/2005	10,74	12,57	12,12	11,82	-11,01	-9,50	22,00	14,98	0,00	0,21	4,21	382	10,2%	0,20	79%	5,19%	262,90
8	26/08/2005	16,44	20,31	17,93	16,88	-0,26	0,61	24,11	13,99	0,00	0,21	4,18	381	10,2%	0,20	73%	5,18%	273,33
8rép	01/09/2005	21,05	25,01	21,59	19,52	-1,59	-0,05	28,56	14,00	0,00	0,21	4,12	381	10,2%	0,20	72%	5,18%	272,33
9	26/10/2005	11,58	14,53	14,28	12,40	-18,57	-15,60	23,29	14,99	0,00	0,21	4,19	750	10,2%	0,20	40%	10,1%	256,07
11	21/09/2005	11,69	13,29	11,90	13,32	-11,91	-9,65	24,05	16,05	0,00	0,21	4,18	830	10,2%	0,20	39%	11,0%	262,37
11rép	28/09/2005	13,78	16,82	16,46	15,08	-11,06	-9,32	24,23	13,46	0,00	0,21	4,18	724	10,2%	0,20	37%	9,72%	262,96
12	30/08/2005	19,18	23,36	21,05	20,69	-1,24	-0,12	29,85	14,00	0,00	0,21	4,10	780	10,2%	0,20	35%	10,5%	272,47
12rép2	30/09/2005	14,65	16,19	15,13	15,30	-0,67	0,13	22,71	13,99	0,00	0,21	4,20	724	10,2%	0,20	39%	9,72%	272,88

**Tableau 44 Conditions opératoires réelles des essais de fluoration 1 à 12 rép2**

Exp n°	Date	Conditions réelles des expériences											Valeurs réelles des paramètres					
		Températures							Débits ( $T_{amb}$ )			Composition ( $T_{amb}$ )		$y_{F2,g,e}$ %	$q_l$ mL.min <sup>-1</sup>	$r_{F2,a,e}$ %	$\%_{a,l,e}$ %	T K
		$T_{l,e}$	$T_{l,s}$	$T_{g,e}$	$T_{g,s}$	$T_{c,e}$	$T_{c,s}$	$T_{amb}$	$q_{F2,g,e}$	$q_{N2,g}$	$q_l$	$C_{F2,g,e}$	$C_{a,l,e}$					
°C							mL.min <sup>-1</sup>			mol.m <sup>-3</sup>								
13	07/10/2005	10,01	12,76	12,69	10,22	-20,29	-17,21	20,18	20,99	0	0,21	4,24	724	10,2%	0,20	59%	9,72%	254,40
15	21/09/2005	9,90	13,41	11,18	11,63	-12,01	-8,58	23,27	25,98	0	0,21	4,19	830	10,2%	0,20	63%	11,0%	262,85
15rép	28/09/2005	12,10	15,49	13,45	12,24	-11,07	-9,36	24,16	20,27	0	0,21	4,18	724	10,2%	0,20	56%	9,72%	262,93
16rép	14/09/2005	17,02	19,27	18,58	17,04	-0,93	0,11	25,39	22,98	0	0,21	4,16	830	10,2%	0,20	55%	11,0%	272,74
16rép2	30/09/2005	12,76	15,02	14,36	13,16	-0,55	0,31	19,38	20,99	0	0,21	4,25	724	10,2%	0,20	59%	9,72%	273,03
17	07/10/2005	9,66	12,19	12,33	9,33	-21,20	-18,11	20,17	27,99	0	0,21	4,24	724	10,2%	0,20	78%	9,72%	253,50
17rép	21/10/2005	9,81	12,08	12,27	9,85	-17,48	-13,38	21,51	28,98	0	0,21	4,22	750	10,2%	0,20	78%	10,1%	257,72
19	21/09/2005	9,49	12,44	11,17	11,07	-13,25	-9,28	22,35	31,97	0	0,21	4,21	830	10,2%	0,20	77%	11,0%	261,89
20	07/09/2005	19,17	22,60	21,05	19,12	-0,51	0,89	28,81	30,00	0	0,21	4,12	780	10,2%	0,20	75%	10,5%	273,34
20rép	09/09/2005	17,27	21,01	18,32	17,22	-0,81	0,27	27,76	30,01	0	0,21	4,13	780	10,2%	0,20	76%	10,5%	272,88
38	27/04/2006	15,53	17,81	15,88	22,01	-1,01	-0,04	23,48	36,20	0	0,21	3,99	690	9,7%	0,20	100%	9,26%	272,63
38rép	28/04/2006	15,15	17,40	16,27	21,54	-0,66	0,32	22,46	36,97	0	0,21	4,00	690	9,7%	0,20	102%	9,21%	272,98
39	27/04/2006	16,68	19,15	17,15	23,19	-0,72	0,29	24,05	54,77	0	0,21	3,98	690	9,7%	0,20	150%	9,26%	272,94
39rép	28/04/2006	15,41	17,43	15,98	21,40	-0,99	0,12	23,09	54,97	0	0,21	3,99	690	9,7%	0,20	151%	9,21%	272,71
40	27/04/2006	15,32	16,80	14,88	20,97	-0,80	0,08	23,27	73,97	0	0,21	3,99	690	9,7%	0,00	204%	9,26%	272,79
40rép	28/04/2006	15,81	17,11	16,45	22,93	-1,18	-0,19	23,78	73,96	0	0,21	3,98	690	9,7%	0,20	203%	9,21%	272,47
41	26/04/2006	12,24	14,55	11,25	19,63	-10,78	-9,46	25,09	15,00	130	0,21	0,41	690	1,00%	0,20	41%	9,26%	263,03
42	26/04/2006	11,99	14,49	10,72	16,20	-10,75	-9,52	25,02	21,94	195	0,21	0,40	690	0,98%	0,20	60%	9,26%	263,01
43	26/04/2006	11,64	14,29	10,40	14,50	-10,83	-9,52	24,27	29,98	259	0,21	0,41	690	1,01%	0,20	82%	9,26%	262,98

Tableau 45 Conditions opératoires réelles des essais de fluoration 13 à 43

où  $q$  désigne le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $r$  le rapport des débits molaires, l'indice *amb* ambiant, l'indice *c* le caloporteur, l'indice *e* entrée et l'indice *s* la sortie.

## Annexe F.6 Résultats expérimentaux

Exp n°	Paramètres de la réaction					Conversion			Rendements									
	$y_{F_2,g,e}$	$q_l$	$r_{F_2,a,e}$	$\%_{a,l,e}$	T	a		$F_2$	2 fa		4 fa		3 fa		2,4 dfa		2,6 dfa	
	%	mL.min <sup>-1</sup>	%	%	°C	%	+/-	%	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-
1	10,2%	0,2	38%	5,02%	-17,37	24,4%	0,9%	69%	14,3%	0,3%	7,8%	0,3%	0,28%	0,02%	1,7%	0,1%	0,25%	0,2%
1rép	10,2%	0,2	38%	5,02%	-19,97	26,4%	0,2%	75%	15,5%	0,1%	8,5%	0,1%	0,283%	0,007%	1,82%	0,04%	0,28%	0,03%
3	10,2%	0,2	37%	5,19%	-10,19	23%	1%	67%	13,1%	0,5%	7,3%	0,3%	0,3%	0,03%	1,6%	0,2%	0,4%	0,2%
3rép	10,2%	0,2	37%	5,19%	-10,21	24%	2%	72%	14%	1%	7,7%	0,5%	0,3%	0,04%	1,9%	0,5%	0,4%	0,1%
4	10,2%	0,2	36%	5,19%	-0,22	22,3%	0,5%	68%	12,4%	0,2%	7,3%	0,5%	0,3%	0,1%	1,2%	0,1%	1,17%	0,2%
4rép	10,2%	0,2	36%	5,18%	0,01	23%	1%	74%	12,5%	0,8%	7,3%	0,4%	0,26%	0,03%	1,6%	0,2%	1,6%	0,06%
5rép	10,2%	0,2	80%	5,02%	-15,10	39,9%	0,9%	56%	22,3%	0,5%	11,8%	0,2%	0,42%	0,05%	4,6%	0,2%	0,89%	0,07%
5rép2	10,2%	0,2	82%	5,02%	-20,48	40,1%	0,7%	56%	22,3%	0,5%	11,8%	0,1%	0,43%	0,04%	4,7%	0,1%	0,8518%	0,0007%
7	10,2%	0,2	78%	5,19%	-10,24	40%	2%	58%	22%	1%	11,2%	0,2%	0,46%	0,01%	4,5%	0,1%	1,4%	0,06%
7rép	10,2%	0,2	79%	5,19%	-10,25	39%	1%	56%	21,4%	0,7%	11,5%	0,3%	0,43%	0,02%	4,6%	0,3%	0,9%	0,08%
8	10,2%	0,2	73%	5,18%	0,18	37%	1%	60%	19,1%	0,9%	10,3%	0,5%	0,47%	0,05%	4,23%	0,09%	2,9%	0,2%
8rép	10,2%	0,2	72%	5,18%	-0,82	37,4%	0,6%	59%	20,76%	0,04%	11,4%	0,3%	0,393%	0,009%	3,3%	0,2%	1,56%	0,08%
9	10,2%	0,2	40%	10,1%	-17,08	25,1%	0,9%	68%	14,8%	0,5%	8,2%	0,3%	0,26%	0,02%	1,9%	0,2%	0,041%	0,009%
11	10,2%	0,2	39%	11,0%	-10,78	25,1%	0,6%	72%	14,2%	0,4%	7,9%	0,1%	0,230%	0,001%	1,71%	0,05%	1,12%	0,05%
11rép	10,2%	0,2	37%	9,72%	-10,19	23%	1%	66%	13%	1%	7,3%	0,2%	0,264%	0,008%	1,8%	0,2%	0,043%	0,003%
12	10,2%	0,2	35%	10,5%	-0,68	21%	2%	68%	11%	1%	6,3%	0,6%	0,3%	0,1%	1,6%	0,1%	1,5%	0,2%
12rép2	10,2%	0,2	39%	9,72%	-0,27	23,1%	0,1%	64%	13,6%	0,1%	7,77%	0,05%	0,221%	0,005%	1,5%	0,2%	0,05%	0,07%

Tableau 46 Conversions et rendements obtenus dans les essais de fluoration 1 à 12 rép2

Exp n°	Paramètres de la réaction					Conversion			Rendements									
	y <sub>F2,g,e</sub> %	q <sub>i</sub> mL.min <sup>-1</sup>	r <sub>F2,a,e</sub> %	% <sub>a,l,e</sub> %	T °C	a		F <sub>2</sub>	2 fa		4 fa		3 fa		2,4 dfa		2,6 dfa	
						%	+/-	%	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-
13	10,2%	0,2	59%	9,72%	-18,75	33,2%	0,2%	63%	19,1%	0,3%	10,1%	0,2%	0,37%	0,02%	3,1%	0,1%	0,62%	0,05%
15	10,2%	0,2	63%	11,0%	-10,30	37%	2%	66%	20,8%	0,9%	11,8%	0,6%	0,35%	0,03%	3,6%	0,5%	0,62%	0,07%
15rép	10,2%	0,2	56%	9,72%	-10,22	31%	3%	63%	17%	2%	9%	1%	0,34%	0,03%	3,3%	0,3%	0,6%	0,4%
16rép	10,2%	0,2	55%	11%	-0,41	31,1%	0,5%	64%	18%	1%	9,30%	0,09%	0,31%	0,05%	2,8%	0,7%	1,1%	0,7%
16rép2	10,2%	0,2	59%	9,72%	-0,12	31,4%	0,7%	60%	17,4%	0,4%	10,0%	0,1%	0,343%	0,008%	3,1%	0,2%	0,5%	0,3%
17	10,2%	0,2	78%	9,72%	-19,65	39%	2%	57%	21%	1%	11,2%	0,2%	0,43%	0,02%	4,6%	0,3%	1,12%	0,02%
17rép	10,2%	0,2	78%	10,1%	-15,43	40%	1%	59%	21,6%	0,6%	11,5%	0,1%	0,40%	0,09%	4,5%	0,1%	2%	2%
19	10,2%	0,2	77%	11,0%	-11,26	40%	2%	59%	22%	1%	12,0%	0,7%	0,37%	0,03%	4,74%	0,09%	0,90%	0,03%
20	10,2%	0,2	75%	10,5%	0,19	37%	3%	57%	20%	2%	11%	1%	0,34%	0,05%	4,6%	0,4%	1,3%	0,8%
20rép	10,2%	0,2	76%	10,5%	-0,27	36%	2%	56%	18%	1%	11,7%	0,6%	0,32%	0,01%	4,5%	0,2%	2,00%	0,09%
38	9,7%	0,2	100%	9,26%	-0,52	43%	5%	53%	20%	2%	12%	3%	0,3%	0,1%	5%	2%	5%	2%
38rép	9,7%	0,2	102%	9,2%	-0,17	47,3%	0,6%	59%	21%	1%	12,8%	1,6%	0,35%	0,01%	6,0%	0,5%	6,8%	0,5%
39	9,7%	0,2	150%	9,26%	-0,21	53%	2%	49%	21,2%	0,2%	11,0%	0,3%	0,351%	0,002%	9,4%	0,8%	11,5%	0,2%
39rép	9,7%	0,2	151%	9,21%	-0,44	59%	2%	54%	22%	1%	13,4%	0,3%	0,34%	0,03%	11%	1%	12%	1%
40	9,7%	0,2	204%	9,26%	-0,36	60,1%	0,8%	42%	23%	2%	11,8%	0,6%	0,46%	0,01%	10,5%	0,1%	15%	3%
40rép	9,7%	0,2	203%	9,21%	-0,68	65%	3%	47%	22,4%	0,4%	12,0%	0,4%	0,39%	0,04%	14%	1%	17%	2%
41	1,0%	0,2	41%	9,26%	-10,12	23%	3%	62%	10%	4%	9,4%	0,3%	0,17%	0,09%	1,41%	0,05%	1,5%	0,3%
42	0,98%	0,2	60%	9,3%	-10,14	36%	2%	68%	16,6%	0,2%	14,3%	0,6%	0,262%	0,007%	2,52%	0,09%	2%	1%
43	1,01%	0,2	82%	9,26%	-10,17	40,3%	0,9%	57%	21%	2%	13%	2%	0,34%	0,05%	3,8%	0,4%	2,7%	0,9%

Tableau 47 Conversions et rendements obtenus dans les essais de fluoration 13 à 43

Exp n°	Paramètres de la réaction					Sélectivités									
	y <sub>F2,g,e</sub>	q <sub>l</sub>	r <sub>F2,a,e</sub>	% <sub>a,l,e</sub>	T	2 fa		4 fa		3 fa		2,4 dfa		2,6 dfa	
	%	mL.min <sup>-1</sup>	%	%	°C	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-
1	10,2%	0,2	38%	5,02%	-17,37	58,7%	0,9%	32,1%	0,1%	1,13%	0,03%	7,0%	0,3%	1,0%	0,6%
1 rép	10,2%	0,2	38%	5,02%	-19,97	58,71%	0,06%	32,2%	0,2%	1,07%	0,02%	6,9%	0,2%	1,1%	0,1%
3	10,2%	0,2	37%	5,19%	-10,19	58%	1%	32,3%	0,5%	1,20%	0,04%	6,9%	0,6%	2%	1%
3 rép	10,2%	0,2	37%	5,19%	-10,21	57,4%	0,6%	32%	1%	1,20%	0,04%	8%	1%	1,5%	0,4%
4	10,2%	0,2	36%	5,19%	-0,22	55%	2%	33%	2%	1,3%	0,5%	5,2%	0,6%	5,3%	0,9%
4 rép	10,2%	0,2	36%	5,18%	0,01	54%	2%	31%	2%	1,1%	0,1%	6,8%	0,7%	6,8%	0,2%
5 rép	10,2%	0,2	80%	5,02%	-15,10	55,75%	0,02%	29,4%	0,2%	1,0%	0,1%	11,5%	0,3%	2,2%	0,2%
5 rép2	10,2%	0,2	82%	5,02%	-20,48	55,6%	0,1%	29,5%	0,2%	1,06%	0,07%	11,73%	0,04%	2,12%	0,04%
7	10,2%	0,2	78%	5,19%	-10,24	56%	1%	28,0%	0,8%	1,16%	0,06%	11,3%	0,2%	3,50%	0,07%
7 rép	10,2%	0,2	79%	5,19%	-10,25	55,0%	0,2%	29,7%	0,2%	1,11%	0,01%	11,9%	0,2%	2,3%	0,1%
8	10,2%	0,2	73%	5,18%	0,18	51,6%	0,7%	27,9%	0,2%	1,26%	0,08%	11,4%	0,6%	7,9%	0,6%
8 rép	10,2%	0,2	72%	5,18%	-0,82	55,5%	0,8%	30,4%	0,3%	1,049%	0,007%	8,9%	0,3%	4,2%	0,2%
9	10,2%	0,2	40%	10%	-17,08	58,8%	0,4%	32,6%	0,2%	1,03%	0,05%	7,5%	0,5%	0,16%	0,03%
11	10,2%	0,2	39%	11%	-10,78	56,5%	0,1%	31,3%	0,2%	0,92%	0,02%	6,82%	0,01%	4,5%	0,1%
11 rép	10,2%	0,2	37%	9,72%	-10,19	58,3%	0,8%	32%	1%	1,16%	0,03%	7,96%	0,40%	0,191%	0,002%
12	10,2%	0,2	35%	10,5%	-0,68	53,0%	0,7%	30,5%	0,3%	1,6%	0,5%	7,9%	0,4%	7,0%	0,5%
12 rép2	10,2%	0,2	39%	10%	-0,27	58,7%	0,8%	33,6%	0,4%	0,96%	0,01%	6,4%	0,9%	0,2%	0,3%

Tableau 48 Sélectivités obtenues dans les essais de fluoration 1 à 12 rép2

Exp n°	Paramètres de la réaction					Sélectivités									
	y <sub>F2,g,e</sub> %	q <sub>i</sub> mL.min <sup>-1</sup>	r <sub>F2,a,e</sub> %	% <sub>a,l,e</sub> %	T °C	2 fa		4 fa		3 fa		2,4 dfa		2,6 dfa	
						%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-	%	+/-
13	10,2%	0,2	59%	10%	-18,75	57,4%	0,6%	30,4%	0,8%	1,12%	0,05%	9,3%	0,3%	1,9%	0,2%
15	10,2%	0,2	63%	11%	-10,30	56,0%	0,8%	31,7%	0,1%	0,95%	0,02%	9,7%	0,8%	1,7%	0,1%
15rép	10,2%	0,2	56%	9,72%	-10,22	55,6%	0,4%	30,5%	0,8%	1,11%	0,02%	10,7%	0,2%	2%	1%
16rép	10,2%	0,2	55%	11%	-0,41	57%	4%	29,9%	0,8%	1,0%	0,2%	9%	2%	4%	2%
16rép2	10,2%	0,2	59%	10%	-0,12	55,6%	0,1%	31,8%	0,2%	1,09%	0,05%	9,9%	0,8%	1,7%	0,9%
17	10,2%	0,2	78%	10%	-19,65	54,9%	0,4%	29,1%	0,6%	1,12%	0,02%	12,0%	0,3%	2,90%	0,06%
17rép	10,2%	0,2	78%	10%	-15,43	54%	3%	29%	1%	1,0%	0,2%	11,4%	0,6%	4%	4%
19	10,2%	0,2	77%	11%	-11,26	54,7%	0,4%	30,2%	0,4%	0,94%	0,06%	11,9%	0,6%	2,3%	0,2%
20	10,2%	0,2	75%	10,5%	0,19	53%	3%	30%	5%	0,9%	0,2%	12,5%	0,2%	4%	2%
20rép	10,2%	0,2	76%	10,5%	-0,27	49%	6%	32%	4%	0,88%	0,09%	13%	1%	5,5%	0,6%
38	9,7%	0,2	100%	9,3%	-0,52	47%	5%	28%	6%	0,7%	0,3%	13%	5%	11%	4%
38rép	9,7%	0,2	102%	9,2%	-0,17	45%	3%	27%	3%	0,74%	0,02%	13%	1%	14,5%	0,9%
39	9,7%	0,2	150%	9,3%	-0,21	39,6%	0,7%	20,51%	0,01%	0,66%	0,02%	18%	1%	21,6%	0,3%
39rép	9,7%	0,2	151%	9,2%	-0,44	37,5%	0,7%	23%	1%	0,58%	0,04%	18%	1%	21%	2%
40	9,7%	0,2	204%	9,3%	-0,36	38%	4%	20%	1%	0,76%	0,03%	17,4%	0,5%	25%	5%
40rép	9,7%	0,2	203%	9,2%	-0,68	34%	2%	18%	1%	0,60%	0,08%	21%	1%	25%	3%
41	1,0%	0,2	41%	9,3%	-10,12	45%	11%	42%	8%	0,7%	0,3%	6%	1%	7%	2%
42	1,0%	0,2	60%	9,3%	-10,14	46%	2%	39,8%	0,5%	0,73%	0,06%	7,0%	0,1%	6%	3%
43	1,0%	0,2	82%	9,3%	-10,17	51%	3%	32%	6%	0,85%	0,09%	9,5%	0,9%	7%	2%

Tableau 49 Sélectivités obtenues dans les essais de fluoration 13 à 43

# Annexe F.7 Notations

## Lettres latines

% : Pourcentage ou titre massique (%)  
A : Constante dans une relation (facteur)  
b : Constante dans une relation  
c : Constante dans une relation  
C: Concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ )  
Cp : Capacité calorifique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $\mathcal{D}$  : Diffusivité moléculaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )  
M : Masse molaire ou atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
q : Débit volumique ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )  
r : Ratio de débits molaires  
Re : Nombre de Reynolds  
T : Température (K)  
y : Titre molaire

## Lettres grecques

$\lambda$  : Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $\mu$  : Viscosité dynamique (Pa.s)  
 $\rho$  : Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\sigma$  : Tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ )  
 $\Psi$  : Intégrale de collision  
 $\psi$  : Diamètre de collision (m)

## Indices et exposants

a : Anisole  
amb : Ambiant  
c : Caloporteur  
e: Entrée  
g :Gaz  
l : Liquide  
S : Solvant  
s : Sortie

## **Acronymes**

CRTL: Centre de Recherche Technologique de Lyon.

HPLC : « High Performance Liquid Chromatography ». Chromatographie liquide haute performance.

UV : Ultraviolet.

v/v : « Volume / Volume ». Rapport volumique.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Christophe GOURDON, Professeur, LGC, ENSIACET, Toulouse**

**Monsieur Marcel LIAUW, Professeur, Université d' Aix-la-Chapelle, RWTH, Aachen, Allemagne**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur OBEIN Thibault**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Caractérisation d'un microréacteur à film tombant et étude de la fluoration directe de  
l'anisole dans ce microréacteur"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 septembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX





## Characterization of a falling film microreactor and study of the direct fluorination of anisole in this microreactor

This work is divided in two parts : characterization of the falling film microreactor commercialised by the *Institut für Mikrotechnik Mainz* (IMM) and the study of the direct fluorination of anisole in this microreactor. In the first part, the microreactor is described and then characterized. This microreactor is based on the principle of the falling film reactor : the liquid phase flows on a wall by action of the gravitational forces, while the gas phase flows over the liquid. Both liquid and gas phases are continuous. The characterisations of the liquid film, gas flow hydrodynamics, gas-side mass transfer and heat transfer are successively shown in the chapters 1 to 4.

In the second part, a new research facility, based on the microreactor, has been realized. This facility allows the experimental investigation of the direct fluorination of an aromatic compound, here anisole, for different experimental parameters (temperature, flow rates, concentrations). The aims of the experiments are to determine the mechanism of the reaction (radical or electrophilic substitution) and eventually its chemical kinetics, which are necessary for the later design of a semi-industrial pilot, first step of the industrialisation of the reaction. This experimental work is presented in the chapters 5 to 7. It appears that the reaction follows an electrophilic substitution mechanism and that the gas-side mass transfer is the limiting phenomenon for the rate of reaction. The yields of the desired products (ortho- and para- fluoroanisoles) are high (> 80%). The feasibility of the selective and direct fluorination of anisole seems to be established. Other experiments, with higher flow rates and concentrations could be now considered, in order to carry on the feasibility study.

**Keywords** : Direct fluorination, fluorine, microreactor, characterization, chemical engineering, multiphase reaction, kinetics, electrophilic substitution, aromatics, organic synthesis.

## Caractérisation d'un microréacteur à film tombant et étude de la fluoration directe de l'anisole dans ce microréacteur

Ce travail est constitué de deux parties successives : la caractérisation du microréacteur à film tombant de l'*Institut de Microtechnique de Mayence* (IMM) et l'étude de la fluoration directe de l'anisole dans ce microréacteur.

La première partie de ce travail a pour objectif de présenter le microréacteur à film tombant et de le caractériser. Ce microréacteur, disponible commercialement, fonctionne sur le principe du film tombant : le liquide s'écoule sur une paroi sous l'effet de la gravité, tandis que le gaz circule contre le film liquide. Les phases gazeuse et liquide y sont continues. Cette caractérisation est présentée les chapitres 1 à 4. Les caractéristiques du film gravitaire liquide, l'hydrodynamique de l'écoulement gazeux, le transfert de matière côté gaz et le transfert de chaleur côté caloporteur y sont successivement abordés.

Dans la deuxième partie, une nouvelle installation de laboratoire centrée sur le microréacteur est mise en œuvre. Elle permet l'étude approfondie de la fluoration directe d'un composé aromatique, l'anisole, notamment l'influence des différentes conditions opératoires (température, débits, concentrations des réactifs). Elle permet aussi la détermination de la nature de la réaction (substitution électrophile ou radicalaire) et l'obtention éventuelle des lois cinétiques de la réaction. Cette étude indispensable au dimensionnement fiable d'un pilote semi-industriel à film tombant, première étape vers une industrialisation de la réaction. Cette étude est présentée les chapitres 5 à 7. Il en ressort que la réaction suit un mécanisme de substitution électrophile. Les expériences montrent une limitation de la cinétique apparente par le transfert de matière côté gaz. Les sélectivités obtenues en composés désirés (ortho- et para- fluoroanisoles) sont élevées (> 80%). La faisabilité de la fluoration directe et sélective de l'anisole semble donc être établie. D'autres expériences, mettant en jeu des débits et des concentrations plus élevés, sont proposées afin de se rapprocher des conditions d'une éventuelle production industrielle.

**Mots-clés** : Fluoration directe, fluor, microréacteur, caractérisation, génie chimique, réaction polyphasique, cinétique, substitution électrophile, aromatiques, synthèse organique.

**Discipline** : Génie des Procédés et Produits

**Laboratoire** : Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)  
CNRS - ENSIC

1 rue Grandville - BP 20451 - 54001 NANCY Cedex