

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf



Faculté de chimie
Département de Chimie Organique Industrielle

Spécialité: Chimie

*Option: Extraction liquide micellaire de
contaminants métalliques par utilisation
de ligand organique polydenté.*

MEMOIRE
Présenté par

M^r. BOUDJEMAA YASSINE

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Chimie.

Thème

***Etude de simulation de la synthèse de méthane dans un
réacteur tubulaire submillimétrique***

Soutenu le 15/04/2014 à 14h00 à la salle de conférence de département de chimie, devant la commission d'examen composée de :

Président	Mr: Abdelkader. DEBAB	Professeur	USTO
Encadreur	M ^{me} : Soumia. Koadri-Mostefai	M.conf.A	UHB-Chlef
Examination	Mr: Boumediene. HADDOU	Professeur	USTO
Examineur	M ^{elle} : Hassiba. BENYOUNES	M.conf.A	USTO

Année universitaire : 2013/2014

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I: les microsystèmes	
I.1. Généralités	7
I.2. Historique de la technologie de miniaturisation	9
I.3. Les enjeux techniques associés aux microstructures	10
I.4. définition et propriété	11
I.5. Avantages et inconvénients	12
I.6. Applications	14
I.7. Description des outils disponibles pour la réaction chimique	16
I.7.1. Micro-outils	16
I.7.1.1. Les micro-mélangeurs	16
I.7.1.2. Les micro-échangeurs de chaleur.....	17
I.7.1.3. Les microréacteurs.....	17
I.7.2. Outils microstructurées.....	18
I.7.2.1. Les échangeurs de chaleur microstructurés.....	18
I.7.2.2. Les réacteurs microstructurées.....	19
I.7.2.3. Les mélangeurs microstructurées.....	20
CHAPITRE II: LA DEPOLLUTION PAR PROCEDE CHIMIQUE	
II.1. Introduction	22
II.2. quelques sources de pollution	22
II.3. Quelques procédés industriels	25
II.3.1. La production d'hydrogène.....	25
II.3.2. La synthèse de l'ammoniac.....	26
II.3.3. La synthèse de méthanol.....	26

II.5.4. La production de l'acide acrylique	27
II.5.4.1. Risques d'incendie et d'explosion.....	27
II.6. méthodes préventifs pour la dépollution	28
II.6.1. La dénitrification.....	28
II.6.2. La désulfuration	28
II.6.2.1. Procédés régénératifs.....	28
II.6.3. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils.....	29
II.6.3.1. Définitions	29
II.6.3.2. Pollution photochimique	29
II.6.3.3. Effet de serre.....	29
CHAPITRE III:étude bibliographique	
III.1.Introduction	33
III.2. Microréacteurs pour la catalyse hétérogène.....	33
III.3. Transfert de chaleur et autres modes de transfert dans les microréacteurs.....	36
III.4. Cinétique et réactions chimiques dans les microréacteurs.....	40
III.5. Microréacteurs dans les procédés chimiques	42
CHAPITRE IV : calcul et simulation	
IV.2. Équations et modèles.....	47
IV.2.1.Équations bilans	48
IV.2.1.1.Principe de conservation de la quantité de masse	48
IV.2.1.2.Principe de conservation de la quantité de mouvement	49
IV.2.1.3.Équation de conservation de l'enthalpie.....	50
IV.2.1.4. Équation de conservation d'une espèce.....	50
IV.2.2.Modèles de fermeture	51
IV.2.2.1. Modélisation de la réaction chimique.....	51
IV.2.2.2. Modélisation de la diffusion moléculaire	52
IV.3. Résolution numérique par la méthode des volumes finis	54

IV.3.1. Principe de la méthode des volumes finis	54
IV.4. Logiciels de simulation.....	61
IV.4.1.Outil de maillage « Gambit2.3»	61
IV.4.1.1. Maillage	62
IV.4.1.2. Procédure de Maillage (Gambit 2.3)	62
IV.4.2. Outil de simulation «Fluent 6.3 ».....	63
IV.5.1.Géométrie du microréacteur.....	64
IV.5.2.Maillage du microréacteur.....	65
IV.5.3.Conditions aux limites	65
IV.5.4. Schémas de discrétisation.....	66
IV.5.5. Choix de la réaction chimique.....	66
IV.5.6. Lois cinétiques	66
IV.5.8. Nature de l'écoulement.....	69
IV.5.9. Critère de convergence	70
IV.6. Simulations préliminaires	70
IV.6.1. Sensibilité des résultats au maillage	70
IV.6.2. Analyses des modèles de diffusion moléculaire et de réaction chimique.....	73
IV.6.2.1. Sans modèle de diffusion et sans modèle de réaction chimique.....	74
IV.6.2.2. Activation du modèle de diffusion	76
IV.6.2.3. Modèle de réaction chimique seul	78
IV.9.4. Couplage des modèles	81
IV.8. Vérification que l'écoulement est laminaire.....	82
IV.9.5. Optimisation des paramètres opératoires.....	84
IV.9.5.1.Vitesse optimale	84
IV.9.5.2. Taux de conversion en fonction des positions axiales.....	85
IV.9.5.3. Température optimale	86
IV.9.5.4.Rapport des réactifs	88

IV.9.5.5. Géométrie et dimensions de microréacteur	89
IV. 10. Discussion des résultats	90
Conclusion générale	93

Remerciement

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*La première personne que je tiens à remercier est mon encadreur **Mm. Koadri Mostefa Soumia**, pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.*

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Mes sincères remerciements à tous les professeurs qui m'ont enseigné et qui par leurs compétences j'ai soutenu dans la poursuite de mes études.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, plus précisément Mr Morsli Amine et Mm benabdi Fatiha.

Dédicace

A mes très chers parents :

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

A ma sœur ; Hadjar

A mes frères ; Abdelali, Ahmed, Fethi

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous ceux ou celles qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer ;

A tous mes enseignants tout au long de mes études ;

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail ;

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction générale

La technologie chimique se développe beaucoup plus rapidement que la plupart des autres branches de l'industrie. Les entreprises chimiques modernes sont constituées dans la majorité des cas par des groupes (ensembles d'entreprises) à fonction multiples [1], qui sont prévus pour l'utilisation diversifiées des matières premières et la fabrication de différents produits semi-finis nécessaires.

Les problèmes globaux de l'énergétique et de la protection de l'environnement ont pris ces dernières années une ampleur considérable. Ces problèmes sont étroitement liés à la technologie chimique, car ils exigent la reconsidération radicale de nombreuses technologies chimiques sur la base de l'utilisation diversifiées des matières premières, de la création de technologies sans déchets, de l'utilisation de la chaleur dégagée par des réactions chimiques, c'est-à-dire la transformation de la technologie proprement dite en technologie énergétique.

La technologie chimique a pour objet les techniques et les procédés de fabrication des produits industriels au départ des matières premières d'origine naturelle.

La description d'un tel système est le schéma de fabrication. Une opération se produit dans un ou plusieurs appareils (ou machines). Elle est une combinaison de différents processus technologiques. Dans les réacteurs chimiques, on observe, en règle générale, le déroulement simultané de processus hydrauliques, thermiques, de diffusion, ainsi que de réaction chimique.

La modification de l'aspect d'un corps s'accompagne souvent d'un changement de sa composition et de ses propriétés chimiques.

Dans toutes les fabrications, les transformations chimiques s'accompagnent à leur tour, de processus chimiques, comme par exemple le craquage de méthane à la vapeur, c'est un procédé très connu pour la fabrication de l'hydrogène et plusieurs espèces chimiques, a de valeur économique très élevée, ce procédé est très coûteux dont, les conditions opératoires de pression et température sont très sévères même de côté appareils sont très volumineux, le tableau suivant récapitule la consommation d'hydrogène.

La transformation chimique des combustibles fossiles par exemple (houille, pétrole, schiste, tourbe,...etc.) pourvoie l'économie mondiale de produits aussi importants que coke, combustibles pour moteur, lubrifiants, gaz combustibles et corps organiques divers. La chimie et l'industrie chimique approvisionnent notre pays d'ammoniac, d'acides nitriques, sulfuriques et phosphoriques dont on prépare les engrais minéraux.

Une des voies principales du progrès technique est l'emploi généralisé des méthodes, des procédés et matériaux chimiques dans l'économie nationale. Cela permet de produire d'une façon plus rationnelle, d'utiliser les matières premières le plus complètement possible, d'assurer une production sans déchets.

Afin de protéger la biosphère, on utilise largement les procédés chimiques de traitement des gaz.

Le mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre présent l'application sur des microréacteurs et l'intensification des procédés, nous commençons par des généralités sur les microréacteurs et un historique concernant la technologie de la miniaturisation, puis, la définition et les propriétés des microréacteurs intensifier. Puis après nous traitons les avantages et les inconvénients des microsystèmes et leurs applications sur terrain, après nous citons quelques outils disponibles pour la réaction chimique.

Le deuxième chapitre concerne des rappels sur les types d'énergies et leurs différentes sources, ainsi que la pollution engendrée par chaque type de procédé.

Le troisième chapitre est considéré comme une étude bibliographique sur la problématique des réactions endothermiques, exothermiques et l'application des catalyseurs dans les microréacteurs, ainsi que les différents travaux réalisés par modélisation, simulation et expérimentations.

Le quatrième et le dernier chapitre concerne la simulation et le choix de réaction. Nous avons procédé à une étude minutieuse sur les conditions opératoires de la réaction choisie (taux de conversion), ce qui a mené à posé les paramètres et les équations nécessaires pour l'élaboration de cette étude dans le microréacteur, pour atteindre notre objectif parmi une liste de réactions chimiques tirées de la littérature. Notre choix s'est porté sur la synthèse de méthane, et finalement création leur modèle de maillage sous Gambit que nous utilisé dans le déroulement de notre travail, finalement, nous exploitons les résultats par un synthese de l'ensemble des résultats obtenus par la simulation de la réaction choisie et comparons ces résultats par qui obtenue a autre travaux.

CHAPITRE I:
LES MICROSYSTEMES.

I.1. Généralités

Dans le contexte actuel d'une réduction des risques liés à la mise en œuvre des grands procédés de la chimie et pétrochimie (explosion de l'usine AZF à Toulouse en 2001)[2], et du développement rapide de systèmes intégrés miniaturisés (production d'électricité par reformage du méthanol pour alimenter un ordinateur portable sans les contraintes des batteries actuelles), la réduction d'échelle de tout procédé catalytique devient un impératif incontournable. Les microréacteurs constituent l'une des solutions de cette "intensification des procédés" qui vise à une économie d'énergie, une diminution des sous-produits non recyclables et une meilleure sécurité.

Cette réduction d'échelle pourrait être étendue à de nombreux périphériques d'un réacteur catalytique comme les injecteurs, mélangeurs, échangeurs thermiques, ...etc. [2].

La réduction d'échelle par rapport aux réacteurs conventionnels, requise pour l'adaptation de l'industrie chimique aux contraintes environnementales, un microréacteur unitaire ou réacteur micro-structuré présente un volume de 5 ordres de grandeur inférieur à un réacteur catalytique à iso-productivité (cas du reformage du méthane).

Cette géométrie confinée permet des écoulements laminaires avec une distribution très contrôlée des temps de séjour. Par ailleurs, les faibles volumes autorisent des fonctionnements dans des zones d'inflammabilité (effets de retard de flamme), impossibles pour des réacteurs conventionnels [3].

Ces micro-technologies appliquées aux réacteurs catalytiques représentent un exemple typique d'avancées potentielles significatives pour une chimie durable de demain. Les résistances industrielles aux changements d'échelle font cependant que pas ou peu de procédés nouveaux ont dépassé le stade "pilote". Un gros effort en R&D, des évaluations technico-économiques et des études d'impact (analyse de cycle de vie) reste donc d'actualité dans ce domaine [3].

Depuis quelque années, les technologies de micro-fabrication permettent de développer un grand nombre d'objets microstructurés (ou microsystème), qui trouve des applications en chimie analytique, en génomique, en protéomique ainsi que dans les procédés industriels. L'étude des caractéristiques fondamentales de ces nouveaux outils a fait émerger une nouvelle thématique scientifique : la Micro-fluidique, qui donne lieu actuellement à un nombre croissant de congrès et de conférences internationales. Ces objets microstructurés présentent des caractéristiques remarquables pour les procédés de transformation de la matière et de l'énergie. Leurs aires spécifiques élevées sont particulièrement intéressantes pour la maîtrise des transferts de chaleur et de matière, donc

pour le contrôle local des conditions opératoires. Cependant, un microsysteme unique ne permet généralement pas de traiter un débit de fluide typique d'un procédé de production.

C'est pourquoi il existe de réels intérêts à concevoir et réaliser des procédés macroscopiques (échelle humaine) permettant d'exploiter, par un système fluide multi-échelle, plusieurs microsystemes performants opérant en réseau. Seule l'étude conjointe de la micro-fluidique et des systèmes fluidiques multi-échelle peut permettre la maîtrise de ces nouveaux objets pour une exploitation optimale de leurs caractéristiques innovantes multi-échelle peut permettre la maîtrise de ces nouveaux objets pour une exploitation optimale de leurs caractéristiques innovantes. [2]

- Les technologies microstructures représentent une opportunité offerte à l'industrie chimique de créer une rupture technologique dans le domaine des procédés industriels [3].
- Le développement des micro-outils et outils microstructurés s'accélère aujourd'hui malgré les enjeux techniques associés, et s'appuie à la fois sur la mise en place de premiers réseaux européens et sur un dynamisme fort de l'Europe, en particulier l'Allemagne, des Etats-Unis et du Japon.
- Dans cette effervescence actuelle, la France semble aujourd'hui en retrait [4].
- Dans ce contexte, le MINEFI envisage de participer à la promotion d'une politique de soutien à la recherche industrielle sur le thème des microréacteurs pour maintenir et renforcer la compétitivité de la France par une approche d'innovation et de développement durable[4].



Figure I.1. l'objectif a atteint pour l'usine de demain.

I.2. Historique de la technologie de miniaturisation

Les microstructures sont développées depuis les années 80 sous l'impulsion de quelques pionniers aux Etats-Unis et en Europe. Elles commencent à toucher une communauté de scientifiques et d'industriels de plus en plus grande depuis le milieu des années 90, comme en témoigne le premier meeting international dédié aux microstructures, organisé par l'IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz)[4].

Les outils issus des progrès de cette technologie, qui sont développés depuis une quinzaine d'années environ, constituent aujourd'hui une classe innovante d'équipements de synthèse et de production de composés chimiques. Ces outils s'intègrent dans une approche nouvelle (liée à la micro-fluidique) s'appuyant notamment sur l'utilisation d'unités réactionnelles élémentaires associées en parallèle pour obtenir des unités de production de forte capacité.

Les microréacteurs sont développés selon cette nouvelle approche. Ils fonctionnent sur le principe d'un procédé en continu et se différencient fortement des réacteurs de synthèse traditionnels par plusieurs caractéristiques clés comme un plus haut gradient de température et de pression, un transfert thermique plus élevé et une augmentation de la surface d'échange surface/volume.

Ils permettent de favoriser un meilleur contrôle des conditions de réactions, une diminution de la taille des équipements, une amélioration des conditions de sécurité et des économies d'énergies. Ils apportent aussi une grande flexibilité lors des augmentations de capacité de production et facilitent les étapes de scale-up des procédés.

Les microréacteurs attirent ainsi les envies de nombreux industriels de la chimie qui y voient un moyen d'accéder à des procédés plus propres ou à des voies de synthèse jusqu'alors inaccessibles dans les réacteurs classiques : réactions très exothermiques, réactions dangereuses, ...etc., Ils suscitent aussi l'intérêt de l'industrie pharmaceutique qui pourrait y trouver une solution pour diminuer les temps de développement de nouvelles molécules.

Cette typologie d'acteurs se positionne sur l'approche bottom-up. Ces acteurs ont donc fait le choix de développer et de commercialiser des solutions de types micro-produits. Six sociétés apparaissent aujourd'hui comme clé :

- ✓ **Ehrfeld (BTS)** – Allemagne, CA : 720 millions _ Effectifs : 2300 (2003) - Start-up de taille moyenne fondée en 2000, Ehrfeld a été rachetée en 2004 par Bayer Technology Services (BTS). Cette société propose une large gamme de systèmes

microstructurés : micro-mélangeurs, - échangeurs, -réacteurs, -capteurs, -
actuateurs... pour des applications R&D ou de production.

- ✓ **IMM** – Allemagne, Effectifs : 100 (2005) – IMM a été fondé en 1990, et se définit comme un fournisseur de microsystèmes pour la R&D, avec une large gamme de micro-mélangeurs, micro-échangeurs de chaleur, micro-réacteurs, micro-capteurs, micro- actuateurs, puces...
 - ✓ **CPC-Systems** – Allemagne, Effectifs : 25 (2005) - Spin-off d'IMM, CPC-Systems a été fondé en 1999, et propose le microréacteur CYTOS à destination de l'industrie pharmaceutique.
 - ✓ **MikroGlas** – Allemagne, Effectifs : 15 (2005) - Spin-off d'IMM, MikroGlas a été fondé en 2004 et se spécialise dans la conception et la fabrication de micro-mélangeurs, -échangeurs, -réacteurs en verre.
 - ✓ **Bartels Mikrotechnik** – Allemagne, Effectifs : 30 (2005) - Bartels a été fondé en 1996 et propose des outils de micro-fluidique (Micro-pompes, micro-valves) à destination de l'industrie.
- ✓ Velocys – USA, Financement : 70 millions \$ sur 3 ans - Velocys développe des micro-réacteurs à destination des secteurs de la chimie et de l'énergie.

I.3. Les enjeux techniques associés aux microstructures

Les enjeux techniques sont cependant de taille, à la fois au niveau de la fabrication des outils eux-mêmes, mais aussi dans les phases de développement associées aux applications visées.

L'utilisation d'outils opérationnels nécessite encore des efforts de recherche et développement au niveau de leur fabrication et de leur design (design des micro-canaux, matériaux utilisés...). Les premiers essais ont montré des différences techniques fortes et des performances variées en fonction des systèmes proposés.

Par ailleurs, des tests répétés en laboratoire et au niveau pilote sont aujourd'hui nécessaires pour valider les performances de ces nouveaux outils de production et estimer leurs avantages techniques et leur intérêt économique par rapport aux procédés existants.

Enfin l'intégration des éléments de contrôle de procédé doit encore être approfondie pour envisager une utilisation de ces outils au niveau d'unités de production.

I.4. définition et propriété

Les dimensions caractéristiques d'un réacteur chimique (transport de matière, transfert de chaleur et mélange) sont généralement comprises entre 50 et 300 microns. Réaliser des écoulements de fluides à ces échelles permet donc de mettre en œuvre une physico-chimie inhabituelle et ouvre de nouveaux potentiels en termes de génie chimique.

Les écoulements de fluide à l'échelle micrométrique sont en effet des écoulements laminaires sans turbulence, caractérisés par de bas nombres de Reynolds. De ce fait, ces milieux présentent une homogénéité intéressante à mettre en œuvre au niveau industriel. Par ailleurs, à ces dimensions, les phénomènes hydrodynamiques et physico-chimiques liés aux différents mécanismes de transport de matière, de transfert de chaleur ou de mélange ne sont plus gouvernés en volume mais par des effets surfaciques. Dès lors, des comportements « non conventionnels » peuvent être observés ouvrant de nouvelles perspectives dans la conduite de réactions chimiques dites aujourd'hui « difficiles » (réductions, nitrations, oxydations...) [4].

Jusqu'à présent, le monde de la production chimique industrielle ne mettait généralement pas en œuvre de telles dimensions, vraisemblablement par manque de connaissances théoriques et par manque d'outils de production adaptés.

La micro-structuration des outils de production revêt aujourd'hui de nombreuses formes très diverses. Il n'est pas rare de rencontrer sur le marché ou dans des laboratoires académiques des réacteurs microstructurés, des microréacteurs, des micro-échangeurs thermiques des micro-mélangeurs

L'ensemble des outils dont les dimensions caractéristiques (longueur, épaisseur, finesse de gravure) sont usuellement comprises au sens large entre 50 μm et 1 mm.

Il faut également noter que ce terme générique « technologies microstructures » représente deux approches distinctes de développement : les micro-outils et les outils microstructurés.

Cette première approche consiste à développer des outils de taille micrométriques. Leur élaboration repose sur une approche dite « bottomup » qui consiste à construire, à partir d'une structure initiale, un dispositif de taille supérieure par assemblage ou auto-assemblage. Cette approche permet un contrôle précis de la matière, en s'affranchissant des limitations de la miniaturisation. Cette approche a été favorisée par les acteurs de la recherche académique, et en particulier par les spin-offs issues des centres de recherche allemands, tels Ehrfeld, CPC-Systems ou MikroGlas, qui ont conçu les premiers micro-outils il y a une dizaine d'années, au début des années 90, et qui proposent aujourd'hui des

micro-mélangeurs, des micro-échangeurs, des micro-réacteurs, des micro-capteurs, et des micro-pompes...

La micro-structuration des outils de production revêt aujourd'hui de nombreuses formes très diverses. Il n'est pas rare de rencontrer sur le marché ou dans des laboratoires académiques des réacteurs microstructurés, des micro-réacteurs, des micro-échangeurs thermiques des micro-mélangeurs,...etc.

L'ensemble des micro-outils de production (actuel ou en développement) sous le vocable « technologies microstructures ». En particulier, il a été décidé avec le comité de pilotage d'inclure dans les technologies « microstructures » l'ensemble des outils dont les dimensions caractéristiques (longueur, épaisseur, finesse de gravure) sont usuellement comprises au sens large entre 50 μm et 1 mm.

Il faut également noter que ce terme générique « technologies microstructures » représente deux approches distinctes de développement : les micro-outils et les outils microstructurés.

L'approche « microstructurés » consiste à structurer à l'échelle micro tout ou partie d'outils de production macroscopique. Cette approche dite «topdown » repose sur une logique de miniaturisation des outils existants.

Cette approche est aujourd'hui privilégiée par les fabricants d'échangeurs thermiques (Heatric ou Chart Marston) et les équipementiers de la filière traditionnelle (Alfa Laval).

Les premiers essais de conception d'appareillages microstructurés ont été réalisés à la fin des années 80, et ont abouti au développement d'une offre commerciale basée sur des échangeurs thermiques compacts et des réacteurs chimiques microstructurés de taille macroscopique.

I.5. Avantages et inconvénients

Les avantages des Réacteurs micro/milli structurés sont largement diffusés par les producteurs de ces technologies et leurs avocats dans le monde académique et industriel [4].

- L'un des avantages souvent cité pour les microréacteurs est la possibilité de pouvoir travailler dans la zone d'inflammabilité en toute sécurité. La sécurité intrinsèque est assurée par les faibles dimensions des canaux qui permettent de piéger la propagation d'une explosion. Pour cela les dimensions des canaux doivent être en dessous des distances de Quench. Dans bien des cas, en dehors des réactions de combustion, des dimensions millimétriques sont bien suffisantes [5].

Inconvénients et problèmes des réacteurs micro/milli structurés:

- Chaque fabricant de réacteur a sa propre technologie (métallurgie, soudure...), à chaque technologie son problème de corrosion
- Des dimensions à l'échelle micrométrique ne sont pas toujours justifiées (Distances de Quench sont de l'ordre du millimètre).
- Réacteurs sont intrinsèquement sûrs (Réacteurs en métal confinés dans des doubles enceintes).
- Réacteurs plus compacts (Réacteurs pas nécessairement moins chers. L'économie est faite ailleurs).

Les réacteurs micro-milli structurés ne présentent pas que des avantages, mais les inconvénients et problèmes liés à ces nouvelles technologies sont bien souvent passés sous silence dans les communications sur le sujet.

Tableau. I.1. Avantages et limitations des technologies microstructures.

	Avantages	Limitations
Critères techniques	<ul style="list-style-type: none"> -Meilleure prédictibilité et reproductibilité des phénomènes de transport (diffusion, chaleur, ...) - Amélioration du rendement et de la qualité des produits obtenus -Miniaturisation -Compacité -Automatisation 	<ul style="list-style-type: none"> -Travail de design important et dépendant de l'application envisagée - Interface avec le monde macro (problèmes de connectique) - Adaptation des systèmes aux phases solides et aux solutions visqueuses - Intégration de systèmes d'analyse miniaturisés délicate
Critères économiques	<ul style="list-style-type: none"> -Scale-up facilité et plus rapide -Passage à un procédé continu - Production sur site ou sur demande 	<ul style="list-style-type: none"> -Coûts d'investissement techniques et humains élevés - Le procédé batch est bien implanté dans les secteurs de la chimie fine et de la pharmacie
Critères écologiques / Sécurité	<ul style="list-style-type: none"> -Meilleur contrôle des réactions - Moindre quantité de déchets 	

I.6. Applications

Ces nouveaux outils doivent également trouver leur place entre la pétrochimie, la chimie fine et les nombreuses applications de la chimie de spécialités, ce qui soulève de nombreuses questions.

- Quels sont les secteurs d'applications prioritaires pour les outils issus de la technologie microstructure.
- Quel est le degré d'acceptabilité de ces outils dans des secteurs parfois composés de nombreux procédés en batch.
- Quelle va être la fiabilité de ces outils
- Quels sont les coûts d'installation acceptables et acceptés
- Quels vont être les impacts de ces nouveaux outils de production sur le secteur de la chimie : arrivée de nouveaux acteurs, changement du positionnement et du métier des utilisateurs [6].

Malgré ces nombreuses questions, le développement de cette technologie s'accélère aujourd'hui et s'appuie à la fois sur la mise en place des premiers réseaux européens et sur un dynamisme fort de l'Europe, en particulier de l'Allemagne, des Etats-Unis et du Japon.

Les outils issus des technologies microstructures pourraient pourtant participer au maintien des activités industrielles et des compétences scientifiques liées à la chimie en France et s'intégrer de façon significative dans des programmes d'innovation ou de recherche liés à la chimie verte ou aux problématiques environnementales.

Au final, le champ de l'étude concerne donc treize outils développés dans un but de transformation chimique à destination de la production industrielle ou dans un but d'acquisition et traitement de l'information pour optimiser l'étape de production (figure 1).

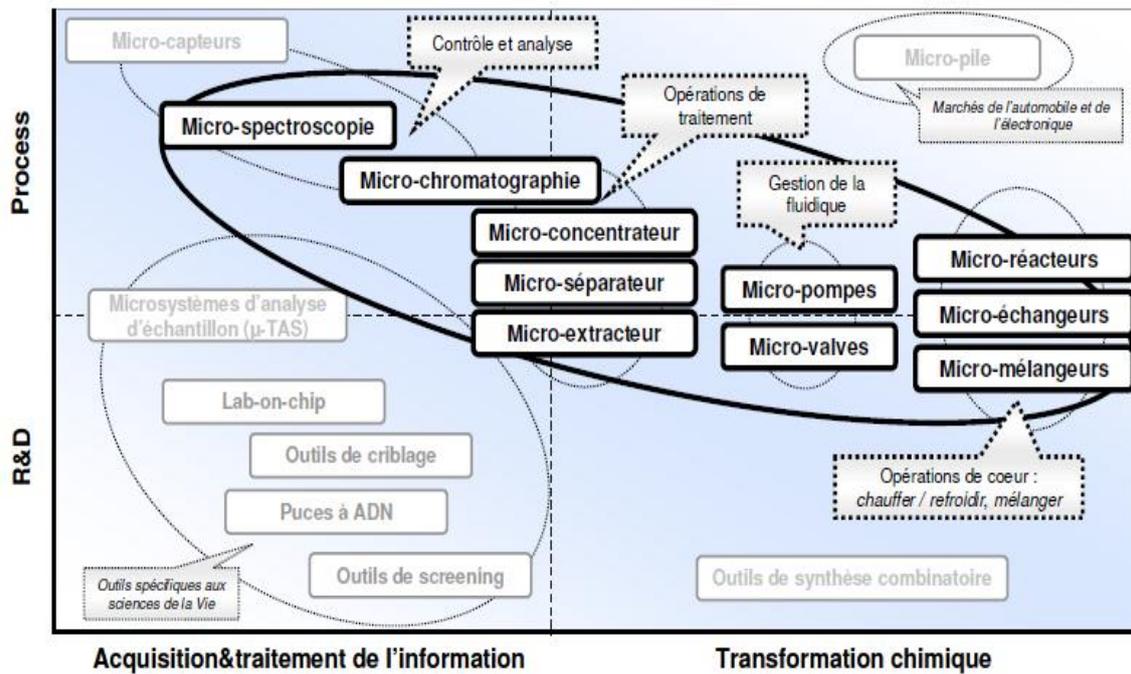


Figure. I.2: Outils issus des technologies microstructures rentrant dans le champ de l'étude.

Ces treize outils sont :

- la micro-spectroscopie
- la micro-chromatographie
- les micro-concentrateurs
- les micro-séparateurs
- les micro-extracteurs
- les micro-pompes
- les micro-valves
- les micro-réacteurs
- les micro-mélangeurs
- les micro-échangeurs de chaleur
- les réacteurs microstructurés
- les échangeurs microstructurés
- les mélangeurs microstructurés

Toute étape de production d'un composé chimique peut être décomposée en quatre étapes unitaires, à savoir (tableau. I.2):

Tableau I.2. Exemples d'outils issus des technologies microstructures utilisés.

Étapes clés dans la production de composés chimique	Principaux outils des technologies microstructures identifiées
Reaction chimique	micro-mélangeur, micro-échangeur, microréacteur (famille des micros outils) ; mélangeur microstructurés, échangeur microstructurés, réacteur microstructurés (famille des outils microstructurés)
Fluidique	micro-pompe, micro-valve
Operations de traitement	micro-extracteur, micro-séparateur, micro-concentrateur
Contrôle et Analyse	micro-chromatographie, microspectroscopie

I.7. Description des outils disponibles pour la réaction chimique

I.7.1. Micro-outils

A ce jour, trois types de micro-outils ont été identifiés : les micro-mélangeurs, les micro-échangeurs de chaleur et les microréacteurs:

I.7.1.1. Les micro-mélangeurs

Le micro-mélangeur a pour fonction de réaliser le mélange des réactifs chimiques, en préambule à l'étape de réaction chimique. Il optimise ainsi l'étape-clé de mélange des réactifs chimiques, en réalisant un mélange cent fois plus rapide qu'un système traditionnel et en améliorant la qualité du mélange (un mélange homogène est obtenu, malgré l'absence de turbulence à cette échelle).



Figure. I.3. Micro-mélangeur de type « cyclone » développé par le FZK
(Allemagne)

I.7.1.2. Les micro-échangeurs de chaleur

L'échangeur de chaleur est un appareil qui transfère la chaleur entre deux matériaux différents (entre un liquide chaud et un liquide froid, entre un liquide et l'air, ...), en maintenant une séparation physique entre les deux milieux.

La micro structuration d'un échangeur thermique permet de réaliser un échange jusqu'à 300 fois plus efficace (surface d'échange par unité de volume plus élevée) et un contrôle plus fin de la température du système par rapport à un échangeur classique.



Figure. I.4. Micro-échangeur de chaleur proposé par la société MikroGlas
(Allemagne).

I.7.1.3. Les microréacteurs

Une microstructure apporte efficacité, sécurité et flexibilité à un réacteur en assurant un meilleur contrôle des paramètres de réaction. Par ailleurs des gains sont obtenus au niveau des rendements et des sélectivités tout en s'accompagnant d'une diminution de la quantité de substances dangereuses par unité de volume.

Les microréacteurs sont aujourd'hui conçus selon un cahier des charges spécifique à l'application ciblée, pour assurer un contrôle optimal des paramètres de réaction.

Aujourd'hui, ils sont principalement utilisés en laboratoire sur des réactions de synthèse organique (réduction de cétones, nitration, sulfonation...), et commencent à être utilisés d'un point de vue industriel. Il persiste cependant de nombreux verrous technologiques qui limitent leur utilisation industrielle, en particulier la difficulté de réaliser des réactions aux temps de séjour longs, la mise en œuvre de réactions à haute température. Les principaux axes de développement concernent le dépôt de catalyseurs sur les parois, la limitation de l'encrassement des micro-canaux, la gestion des phénomènes de colmatage et de fuite.

Les micro-réacteurs sont actuellement proposés par IMM, Ehrfeld, Protensive, Lionix, MikroGlas, CPC-Systems (voir détails partie 2.5 principaux acteurs).



Figure. I.5. Microréacteur développé à l'Université de Bath (Royaume-Uni).

I.7.2. Outils microstructurés

I.7.2.1. Les échangeurs de chaleur microstructurés

La technologie des échangeurs microstructurés est relativement nouvelle, peu connue et peu validée, l'offre industrielle reste faible, et la plupart des technologies de fabrication utilisées sont des techniques sophistiquées et coûteuses. Les principaux développements portent actuellement sur de nouveaux matériaux permettant d'augmenter la résistance en température ou en pression.

Les échangeurs microstructurés de taille macro sont aujourd'hui utilisés en petite série dans le domaine de la pétrochimie ou de la chimie fine, et sont proposés par des sociétés telles que Heatric, Chart Marston, Nordon ou Alfa Laval (voir détail partie 2.5 principaux acteurs).

I.7.2.2. Les réacteurs microstructurés

D'un point de vue conceptuel, certains échangeurs microstructurés dans lesquels une réaction chimique se produit peuvent être considérés comme les premiers réacteurs microstructurés. Leur caractéristique principale, par rapport aux réacteurs conventionnels, réside dans leur rapport surface/volume, de deux ordres de grandeur supérieure (les valeurs usuelles oscillent entre 10 000 et 50 000 m²/m³). Dans l'industrie chimique, la mesure du rapport surface/volume traduit la performance du réacteur. En particulier, un rapport surface/volume élevé permet d'optimiser les échanges thermiques dans le réacteur : les points chauds peuvent être évités.

De par leurs propriétés de transfert thermique améliorées, facilitant l'évacuation de la chaleur et limitant les risques d'emballement thermique, les réacteurs microstructurés sont particulièrement bien adaptés aux réactions rapides et hautement exothermiques ou aux réactions explosives.

Leur taille macro permet en outre d'assurer des productions en volume significatif. Les exemples industriels d'utilisation de réacteurs microstructurés sont encore confidentiels, en dépit de la formidable démonstration de Degussa, dont le réacteur microstructuré catalytique permet de réaliser l'époxidation du propène en toute sécurité. Le principal verrou technique réside dans l'introduction de la phase catalytique au sein *MINEFI* de la microstructure, ce qui limite l'utilisation de tels équipements pour des procédés industriels.

Les exemples industriels de réacteurs microstructurés sont issus de développements internes ou de partenariats étroits entre des groupes chimiques et des équipementiers industriels.



Figure. I.7. Réacteur microstructurés du projet DEMIS porté par Degussa.

I.7.2.3. Les mélangeurs microstructurés

Peu de développements liés à la micro structuration d'un mélangeur classique ont été identifiés ; les efforts concernant l'étude de mélanges (en recherche, ou pour des études préindustrielles) semblent en effet plutôt porter sur le développement de micro-mélangeurs.

CHAPITRE II :
LA DEPOLLUTION PAR
PROCEDE CHIMIQUE

II.1. Introduction

L'utilisation des procédés chimiques conduisent à des déchets et à l'émission de gaz polluants. Ces derniers sont pour leur grande majorité rejetés dans l'atmosphère. Compte tenu des quantités mises en jeu ils sont impliqués dans la dégradation de l'environnement. Mais si l'énergie contribue pour une part importante aux émissions, d'autres secteurs comme l'industrie, l'agriculture...etc. émet aussi de grandes quantités de gaz dommageables pour l'environnement.

Certaines pollutions sont globales car elles concernent l'ensemble de la planète, d'autres sont régionales. Il y a enfin des pollutions locales d'ampleurs plus limités mais souvent plus visibles. L'utilisation de l'énergie a aussi un impact sur la santé.

Nos ancêtres sont souvent cités en exemple comme des défenseurs de la nature. La vérité est tout autre et nous prenons certainement plus en compte les effets de l'homme sur l'environnement qu'ils ne l'ont fait. En effet si la nature était peu perturbée dans le passé c'est que la population était moins nombreuse que maintenant et le niveau de vie beaucoup plus bas.

Ainsi, les hommes du néolithique arrachaient la végétation sauvage la brûlaient utilisaient les cendres comme engrais. Ils cultivaient aussi sur le brûlis ce qui leur permettait d'éviter de labourer pour semer. Après deux récoltes ils changeaient de lopin de forêt pour renouveler cette opération. A ce rythme on estime qu'une famille du néolithique brûlait environ 50 tonnes de bois par an [34]. Ceci correspond en supposant que le bois brûlé est humide à une énergie de quelques 150000kwh soit beaucoup plus que ce que consomme une famille aujourd'hui [34]. Cette énergie n'était même pas utilisée à des fins énergétiques : elle était inutilement dispersée dans l'atmosphère.

Nous avons l'impression depuis le début du XX^e siècle que l'environnement se dégrade paradoxalement ce n'est sans doute pas le cas et l'espérance de vie des hommes a autant augmentée en un siècle qu'en plusieurs millénaires.

II.2. quelques sources de pollution

La présence de l'homme sur la terre a progressivement modifié l'environnement. Cela s'est traduit par la disparition d'espèces végétales ou animales, par la modification des habitats des animaux, par l'apparition de cultures, de villes,...etc. L'objectif de la race humaine est de se perpétuer aussi longtemps que possible. La population humaine est maintenant importante et son degré d'industrialisation élevé. Les modifications que l'homme apporte à l'environnement

ne sont plus négligeables .Alors que les autres êtres vivants s'adaptent à un environnement qui évolue, l'homme essaye d'adapter l'environnement à lui-même, non sans parfois quelques excès.

Si la photosynthèse s'arrêtait, les végétaux ne produiraient plus d'oxygène ni de carbone pour le sol .La respiration continuerait à consommer de l'oxygène et le pourrissement des végétaux en surface ferait disparaître le carbone associé. En une vingtaine d'années ce carbone serait consommé et la concentration d'oxygène diminuerait d'environ 1% [34].

La concentration du méthane a doublé en 200 ans en passant de 0,8 à 1,7 ppm .Elle est restée comprise entre 0,6 et 0,7 ppm pendant les périodes interglaciaires en descendant jusqu'à 0,3 ppm au plus fort des glaciations [34].

Les gaz qui contribuent à un effet de serre additionnel ne donnent pas des impacts de même grandeur .En effet, cela dépend de nature de ma molécule et du temps qu'elle va rester dans l'atmosphère avant de disparaître.

Pour comparer le pouvoir des gaz entre eux, on définit la quantité PRG(X) qui est « le pouvoir de réchauffement global ».

C'est le facteur par lequel il faut multiplier les émissions d'un gaz X pour obtenir la masse de CO₂ qui produirait le même impact sur le climat dans 100ans .Cela permet de calculer pour chaque gaz un équivalent carbone .Par définition PRG (CO₂) = 1. Pour le méthane on a PRG (CH₄) = 23, ce qui signifie que 1kg de CH₄ aura le même impact sur le climat dans 100 ans que si l'on relâche 23 kg de CO₂. C'est la raison pour laquelle il vaut mieux si on ne l'utilise pas brûler le CH₄ dans des torchères que de le relâcher dans l'atmosphère. Pour les autres gaz on a PRG (N₂O) =5.700 à 11.900, PRG (SF₆)=22 200 [34].

On extrait chaque année plusieurs milliers de tonnes de combustibles fossiles (on consommait en 2000 : 3,5 Gtep de pétrole, 2,2 Gtep de gaz naturel et 2,2 Gtep de charbon). L'extraction des combustibles, leur raffinage, leur transport, leur stockage et leur utilisation ne sont pas sans avoir des conséquences importantes sur l'environnement en termes de pollution et de modification de celui-ci.

L'exploitation du charbon dans les mines souterraines ou à ciel ouvert modifie l'environnement car de grandes quantités de matériaux sont déplacées. Elle libère des matières premières, des matières volatiles (méthane de charbon) ainsi qu'une grande quantité de poussière. Le lessivage par la pluie des tas de charbon non protégé entraîne les composés solubles dans les nappes phréatiques.

L'extraction du pétrole et du gaz peuvent conduire à des affaissements de terrains et les rejets gazeux ou liquides polluent l'atmosphère. On estime qu'environ 5% de la production de gaz est perdue comme l'impact sur l'effet de serre du méthane est 23 fois plus important que celui du gaz carbonique, c'est comme si l'on relâchait dans l'atmosphère tout le volume de la production de gaz en CO₂ [34].

Le raffinage donne des rejets de produits toxiques (poussières, phénols, produits ammoniacaux,... etc.).

Les transports dépendent presque essentiellement du pétrole. L'accroissement du trafic des voyageurs en milliards de passagers-kilomètres a été multiplié par 8 entre 1950 et 1995 et la voiture a représenté 80% des voyages. A ceci il faut ajouter l'accroissement du fret. La combustion de l'essence ou du diesel dans les moteurs à explosion libère du gaz carbonique qui contribue à accroître de l'effet de serre, ainsi que des polluants (NO_x, particules,...etc.). La quantité de gaz carboniques libéré par les activités humaines ne représente que 3% à 4% des émissions totales de CO₂. Plus précisément 1% ont pour origine la déforestation et 2% (environ 3Gt de carbone) proviennent de l'utilisation des combustibles fossiles. Ce pourcentage est faible mais une petite quantité de gaz additionnelle induit une augmentation importante de l'effet de serre. En 1997, les transports ont contribué pour 16% à la quantité totale de gaz carbonique émis lors de l'utilisation combustibles fossiles. Si l'on regarde la contribution des types de transports, le trafic routier en représente 62%, le trafic aérien 17% le trafic maritime 7% et les autres trafics 14% [34].

Parmi les autres polluants émis par les transports autres que le CO₂ on trouve :

- Le monoxyde de carbone (CO) qui peut se fixer sur l'hémoglobine du sang et inhiber sa propriété de fixer l'oxygène.
- Les oxydes d'azotes (NO et NO₂) que l'on dénote NO_x (le monoxyde d'azote (NO) est le plus abondant (90 à 95 %)).
- Les hydrocarbures qui comprennent le méthane et les composés organiques volatils non méthaniques. Le méthane issu des transports ne représente qu'environ 0.7 % des émissions totales de méthane.
- L'ozone (O₃) qui résulte de la synthèse photochimique à partir des hydrocarbures et des NO_x
- Les gaz sulfureux (SO₂) qui vient du soufre contenu dans les hydrocarbures mais dont la teneur est de plus en plus faible⁹

- Les particules (fumées noires, particules en suspension ...etc.) qui viennent de la combustion incomplète du carburant. Les particules les plus fines peuvent directement pénétrer dans les poumons et sont nuisibles à la santé humaine .On sait pas quels en seront les effets à long terme.

Des progrès importants ont été faits sur l'émission des polluants (CO, NOx, particules hydrocarbures) puisque ces valeurs sont passées en moyenne pour un véhicule de 60 g/km en 1960 à 2,8 g/km en 2000 avec un objectif de 1,2g/km en 2008. Pour l'ensemble des transports routiers entre 1990 et 2000, les émissions de CO des véhicules ont diminué d'un facteur 2, celles des composés organiques volatils de 40% et les NOx de 25%. En revanche les émissions de particules ont augmenté de 65% entre 1990 et 1995 pour diminuer ensuite tout en restant en 2000 supérieures de 28 % au niveau de 1990 [34].

Cette augmentation a pour origine la plus grande proportion de véhicules diesels.

Les poids lourds et les véhicules utilitaires contribuent pour 75% aux émissions de particules des diesels .Les fumées noires que l'on observe en ville lorsque les véhicules diesel accélèrent sont d'autant plus importantes que le véhicule est âgé .Les nouveaux véhicules sont beaucoup moins polluants grâce aux nouvelles technologies et aux filtres qui sont utilisés.

La pollution due aux véhicules diminue malgré une augmentation importante du trafic.

Entre 1970 et 1996 la pollution moyenne d'un véhicule a été divisée par 30. Cette diminution a été particulièrement importante avant les années 1990 car nous partions d'une situation où les progrès technologiques permettent d'obtenir rapidement des résultats significatifs puisque la pollution était importante.

Toute diminution de la consommation de carburant d'un véhicule diminue proportionnellement la quantité de gaz carbonique émis par kilomètre. De gros progrès ont été faits dans ce domaine ces dernières années décennies puisque l'on est passé d'une base de référence pour l'homologation européenne des véhicules de 210g/km de CO₂ en 1960 à 185g/km en 1997 [34].

II.3. Quelques procédés industriels

II.3.1. La production d'hydrogène

Peut provenir soit du traitement de certains mélanges gazeux tel que : la fabrication du coke, des oléfines, ou par steam cracking...etc. ou de la décomposition des hydrocarbures, opération qui peut se faire par trois voies :

- Décomposition en carbone et hydrogène.
- Oxydation partielle.
- Traitement à la vapeur.

Le réacteur qui fait cette opération c'est un réacteur tubulaire de 16 m de longueur et 0,2 m de diamètre, ils sont des réacteurs très vastes et volumineux.

Tous ces procédés qui cités ci-dessus sont polluants et dégagent le CO₂ et CO de grande quantités [35].

II.3.2. La synthèse de l'ammoniac

Il faut premièrement réaliser le mélange azote – hydrogène correspondant a la stoechiométrie de la réaction. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

On peut obtenir un tel mélange de diverses manières :

- Si on met en œuvre l'oxydation partielle a l'oxygène, on a les opérations suivantes :
 - Distillation de l'air.
 - Oxydation partielle d'un hydrocarbure par l'oxygène.
 - Elimination de carbone et récupérer des calories.
 - Conversion catalytique du CO par la vapeur d'eau.
 - Elimination du CO₂.
 - Elimination de CO par l'azote liquide qui introduit l'azote nécessaire pour former le mélange N₂ + 3H₂.
- Si on met en œuvre le traitement a la vapeur de gaz ou d'essence on a les opérations suivantes :
 - Traitement a la vapeur.
 - Conversion du méthane résiduaire par l'air qui apporte l'azote nécessaire.
 - Conversion du CO par la vapeur d'eau.
 - Elimination du CO par traitement en chlorure cuivreux ou au méthanol, ou par méthanation si on peut admettre la quantité de CH₄ correspondant a l'oxygène de carbone dans le gaz finale.

Les dimensions de réacteur de synthèse de l'ammoniac ou de méthanation du CO aller jusqu' a 10 m de longueur et 1,5 m de diamètre, et toujours dans ce précédés il y a le une quantité considérable CO₂ et petite quantités de CO comme rejet atmosphérique [35].

Dans la synthèse de l'ammoniac il ya un risque de l'emballement et explosion de réacteur, le rendement de réaction abouti que 24%.

II.3.3. La synthèse de méthanol

Le méthanol produit par distillation du bois ne représente que quelque pour-cent de la production totale, de l'oxydation directe des hydrocarbures pétroliers en fournit environ 7% aux USA, et la plus grange partie provient de la synthèse directe [35].

Le méthanol est préparé premièrement comme l'ammoniac à partir de gaz de synthèse (CO + 2H₂), qui peut être obtenu soit par l'oxydation partielle, soit par le traitement a la vapeur.

Ensuite, par des procédés classique d'absorption, on élimine le CO₂ jusqu' au niveau de concentration acceptable par le catalyseur de synthèses du méthanol.

Dans le deuxième cas, on obtient un gaz dont le rapport H₂/CO est notablement différent de celui du gaz de synthèses du méthanol.

Comme tous les procédés, la synthèse du méthanol sa demande des grandes installations et les dimensions du réacteur de synthèse aller jusqu' a 0,9 a 1,2 m de longueur et 0,5 m de diamètre [35].

Ce procédé est aussi dégage des polluants atmosphérique comme l'excès de CO₂ et CO.

Dans la synthèse de méthanol il ya un risque de l'emballement et explosion de réacteur, le rendement de réaction abouti que 3%.

II.5.4. La production de l'acide acrylique

L'acide acrylique est utilisé principalement pour la fabrication d'estersacryliques (72 % de la production totale), de polymères acryliques (24 %) et le reste pour des applications diverses (4 % – principalement des copolymères) [36].

Les produits ainsi formés ont des applications dans les domaines de la colle, du textile, de la peinture, du revêtement, des résines...etc.

L'acide acrylique est obtenu par oxydation catalytique du propylène.

Les matières premières sont :

- le propylène provenant d'un vapocraqueur, avec une pureté variant de 95 à 99,9 % en masse.
- l'oxygène par utilisation d'air.
- les catalyseurs : oxydes métalliques composés de cobalt, fer, bismuth et molybdène.

Les catalyseurs utilisés ont une durée de vie variant de 2 à 4 ans.

Consommation de matières premières, 680 à 720 kg de propylène permettent d'obtenir une tonne d'acide acrylique.

Toxicité

L'acide acrylique est un produit très corrosif et modérément toxique. Par contact cutané, il peut provoquer des brûlures et ses vapeurs sont irritantes pour les yeux, la peau, les muqueuses digestives et respiratoires.

La concentration maximale admissible dans l'air (8 h/j), ou VME (valeur moyenne d'exposition), recommandée par l'INRS est de 30 mg/m³.

II.5.4.1. Risques d'incendie et d'explosion

L'acide acrylique est inflammable (température d'autoinflammation : 429 °C ; points d'éclair : 55 °C en coupelle ouverte et 46 °C en coupelle fermée).

Ses vapeurs peuvent former avec l'air des mélanges explosifs dans les limites de 3,9 à 19,8 % en volume.

En cas d'incendie, les moyens d'extinction recommandés sont les poudres sèches, les mousses, le dioxyde de carbone, l'eau pulvérisée.

Très réactif, l'acide acrylique a tendance à polymériser de façon très exothermique, avec possibilité d'explosion ou d'inflammation.

C'est pourquoi on le stabilise habituellement par addition d'éther mono méthylique d'hydroquinone (EMHQ) au taux de 250×10^{-6} en masse.

II.6. méthodes préventifs pour la dépollution

II.6.1. La dénitrification

Les oxydes d'azote (NOx) sont considérés comme un polluant majeur par ses effets sur les écosystèmes et la santé humaine. Ils sont produits lors de la combustion dans les équipements (réacteur, fours, chaudières, etc.) et les machines thermiques (turbine à gaz, moteurs...) [37].

La quantité d'oxydes d'azote formée lors d'une combustion peut, en partie, être réduite par action sur les conditions de cette combustion : diminution de la température maximale de la flamme, diminution de l'excès d'oxygène, ...etc.

Cette Dénitrification, ou réduction, peut se faire par « rebrûlage » à l'aide d'un hydrocarbure ou par injection dans les fumées de produits qui, en libérant un radical NH₂, transforme les NOx en N₂ et en H₂O. Cette transformation peut se faire avec ou sans catalyseur, mais dans des conditions très précises de mélange et de température.

Les NOx sont considérés comme ayant un impact important sur l'environnement :

- ils contribuent à la formation des pluies acides préjudiciables aux écosystèmes.
- ils participent à la pollution photochimique et à la formation d'ozone troposphérique.
- ils favorisent les affections pulmonaires.

II.6.2. La désulfuration

Les oxydes de soufre que l'on trouve dans les gaz de combustion, proviennent du soufre contenu dans les combustibles.

Les oxydes de soufre sont considérés, du point de vue de la protection de l'environnement, comme des polluants majeurs. Ils sont, en particulier, rendus responsables de l'acidification de certains sols et lacs et du dépérissement des forêts.

Cette situation a conduit l'Union européenne, sous la pression en particulier des pays de l'Europe du Nord qui sont les plus concernés par ce problème, à se lancer dans une vaste campagne de réduction des émissions des oxydes de soufre.

Le soufre contenu dans le combustible se transforme durant la réaction, qui s'effectue, dans le cas le plus général, à haute température en SO₂. L'oxydation du SO₂ en SO₃ est favorisée par les basses températures, elle est de ce fait, assez lente et le taux de transformation est faible : de l'ordre de 1 à 2 % en masse. Dans certains cas, temps de séjour très long, présence d'éléments catalyseurs tels que le vanadium, ce taux peut atteindre 4 à 5 % en masse. C'est le cas, en particulier, lorsque les fumées subissent un traitement de dénitrification (élimination des NOx) par voie catalytique [38].

II.6.2.1. Procédés régénératifs

On appelle procédés régénératifs [39], des procédés qui permettent de récupérer, à partir du SO₂, soit du soufre élémentaire, soit de l'acide sulfurique plus ou moins dilué.

L'avantage de ces procédés est que, en principe, ces sous-produits sont recyclables, ont parfois une valeur marchande et surtout ne se présentent pas sous forme de déchets dont on ne sait que faire.

II.6.2.2. Procédés non régénératifs

Par opposition, on appelle procédés non régénératifs [39] les procédés qui ne permettent pas de retrouver du soufre ou de l'acide sulfurique, ce qui ne veut d'ailleurs pas dire que les sous-produits n'en soient pas parfois utilisables puisque, en particulier, l'un des sous-produits de désulfuration le plus important en quantité, le gypse, peut être obtenu à partir d'un de ces procédés.

II.6.2.3. Chimie de la désulfuration

Il entre dans les processus de désulfuration un nombre plus ou moins important de réactions chimiques. Nous n'indiquerons que les réactions principales qui concernent les différents procédés décrits, sachant que de nombreuses réactions secondaires peuvent influencer notablement sur le fonctionnement industriel [39].

L'action des réactifs basiques sur le SO_2 aboutit, très généralement, à des sulfites instables qu'il y a lieu de transformer ensuite en sulfates. C'est la raison pour laquelle on trouve généralement, après l'étape d'absorption, une étape d'oxydation des sulfites en sulfates.

II.6.3. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils

II.6.3.1. Définitions

Les COV (composés organiques volatils) sont définis comme des substances organiques, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène auxquels sont substitués partiellement ou totalement d'autres atomes et qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeurs dans les conditions de fonctionnement de l'installation.

Les COV peuvent avoir des effets directs sur la santé et l'environnement (nocivité intrinsèque et propriétés physico-chimiques), ou indirects par dégradation dans l'air [40].

II.6.3.2. Pollution photochimique

La pollution photochimique [40] désigne un ensemble de polluants formés dans la basse atmosphère (7 à 10 km d'altitude environ) à partir de réactions chimiques entre divers composés qualifiés de précurseurs (oxydes d'azote, COV, monoxyde de carbone) sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. La pollution photochimique accélère la dégradation des matériaux (notamment les plastiques) et contribue aux baisses de visibilité dans l'atmosphère par les particules fines qu'elle génère. Le principal polluant photochimique est l'ozone, gaz dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes (aldéhydes, nitrates organiques, acide citrique, peroxyde d'hydrogène, etc.).

II.6.3.3. Effet de serre

Certains COV participent au réchauffement climatique de manière directe (CFC, halons, trichlo éthane, méthyle-chloroforme, tétrachlorure de carbone) en absorbant le rayonnement infrarouge des sols.

Les COV, chimiquement réactifs dans la basse atmosphère, contribuent également indirectement à l'effet de serre, en participant à la production d'ozone photochimique (gaz à effet de serre), et influent sur le contenu de l'atmosphère en radicaux et en particulier par radical hydroxyle (OH) [40].

L'action du radical hydroxyle (OH) sur les COV déclenche une chaîne complexe de réactions dont le bilan peut conduire à la production de plusieurs molécules d'ozone à partir d'une seule molécule carbonée.

- **Récapitulation**

- **Actions préventives à la source [41]**

Tableau II.1. Les actions préventives à la source

Polluant	Actions possibles sur :		
	les approvisionnements	le stockage et la manutention	le processus de fabrication
Poussières	Sélection des matières premières	Humidification des tas de matières pulvérulentes sur les parcs de stockage	
Amiante	Bannissement de l'amiante Utilisation de produits de substitution	Précautions au stockage, au découpage, à l'approvisionnement et à l'emploi	Précaution à la démolition des produits d'isolation usagés
Métaux lourds	Tri dans les déchets recyclés (procédés de fabrication à haute température)		Enrichissement en métaux lourds des poussières par recyclage, avant valorisation
Oxydes de soufre (SO ₂ , SO ₃)	Achat de combustibles et matières premières à basse teneur en soufre Désulfuration des combustibles		Économie d'énergie Combustion en lit fluidisé Injection d'agents désulfurant dans les flammes et Maîtrise les procédés

Oxydes d'azote (NO, NO ₂)	Bannissement de certains produits		Réglage de la combustion et Maîtrise les procédés
Oxydes de carbone (CO, CO ₂)	Nouvelle politique énergétique		Économies d'énergie Réglage de la combustion (dans le cas du monoxyde de carbone CO) et Maîtrise les procédés
Composés organiques volatils (COV)	Bannissement de certains solvants	Toit flottant sur les stockages d'hydrocarbures Stockages étanches	Procédés étanches et Maîtrise les procédés
Dioxines et furannes	Tri dans les déchets recyclés (procédés de fabrication à haute température)		Maîtrise les procédés

D'après ce tableau récapitulatif nous remarquons que presque dans toutes les actions possibles sur le processus de fabrication, c'est la maîtrise de procédé comme solution primordiale pour la diminution de la pollution atmosphérique, mais la question qui se pose c'est quel savoir utiliser pour maîtriser les procédés. Dans notre travail, on va faire une étude sur les microréacteurs et nous essayerons de faire une réaction chimique de synthèse de méthane à partir de monoxyde de carbone comme une matière première polluante et la vapeur d'eau, cette approche est considérée comme une nouvelle technique dans le domaine de la recherche et industriel.

CHAPITRE III:
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

III.1.Introduction

L'un des avantages les plus marquants de la miniaturisation est l'obtention d'un rapport surface sur volume de la zone réactionnelle très élevé ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) ce qui améliore nettement les transferts de masse ou d'énergie. Les microréacteurs présentent des temps de réponses rapides, ce qui constitue d'une part un avantage pour le contrôle du procédé et d'autre part permet des opérations sûres dans le cas de réactifs très actifs ou dangereux.

Par rapport aux réacteurs macroscopiques, les microréacteurs permettent de gérer plus efficacement la chaleur et d'opérer de façon isotherme, en particulier dans le cas des réactions fortement endothermiques ou exothermiques. Toutes ces caractéristiques autorisent d'originales conceptions capables de réduire le nombre d'étapes réactionnelles et de simplifier le procédé, tout en opérant avec des sélectivités accrues. De telles améliorations permettent en outre la réduction de la consommation d'énergie et la baisse du coût de production, des facteurs constituant la raison principale de la rapide évolution des microsystèmes au niveau industriel.

La littérature contient un grand nombre de publications et thèses concernant les microréacteurs et les appareils miniaturisés, nous ne citerons brièvement ici que les principaux travaux scientifiques visant ces technologies.

III.2. Microréacteurs pour la catalyse hétérogène

Le choix de matériaux de fabrication d'un microréacteur dépend de l'application visée et des techniques d'usinage à disposition. Les substrats céramiques par exemple sont utilisés particulièrement pour des applications à très haute température, le verre pour des réactions catalytiques à température élevée et le plastique est mieux adapté à basse température ($< 80^\circ\text{C}$). Nous citons aussi le silicium qui reste un matériau de choix car il est depuis longtemps utilisé en microélectronique et les monolithes aux parois catalytiques à base de zéolithes ou d'argile.

L'étude menée par **Barbara Graf et al [7]** concernant la synthèse de Fisher et Tropsch sur deux types de catalyseurs, à base de fer seul et avec potassium, a permis de mettre en valeur l'effet du promoteur alcalin sur le rendement de la réaction. Le taux de conversion avec le catalyseur à base de fer était de 20% alors que celui enregistré avec le potassium atteignait les 96%.

Yoshihiro Kawamura et al [8] ont étudié le reformage catalytique du méthanol sur un catalyseur à base d'aluminium (Cu/ZnO/Al₂O₃). Le microréacteur utilisé est construit à partir de substrat de verre et de silicium pour former un serpentín revêtu de catalyseur en microcannal de 333 mm de longueur et de section transversale de 0.6×0.4 mm², la haute performance Cu/ZnO/Al₂O₃ a permis des taux élevés en production d'hydrogène. Le microréacteur s'est révélé capable de maintenir un taux de production d'hydrogène approprié pour alimenter de tels dispositifs tels que les téléphones cellulaires.

Le travail de **M. Zafir et al [9]** a cité la technique de revêtement de catalyseur de l'ordre micrométrique à des dimensions de l'ordre de quelques millimètres.

C. Galletti [10] a étudié l'élimination totale de CO entre en réaction avec H₂ d'un gaz riche en CO par des catalyseurs à base de Ru supporté sur γ -Al₂O₃ et CeO₂. Les catalyseurs, chargés à 3% en Ru, ont été préparés par un procédé d'imprégnation classique et leur rendement a été déterminé sur un microréacteur à lit fixe.

Le craquage catalytique du méthane sur un catalyseur Pd/Al₂O₃ est un procédé très connu dans le milieu industriel avec un taux de conversion allant de 24 à 60%, et des conditions très sévères de pression et température. Cette opération a été réalisée dans un microréacteur revêtu, les résultats des tests de craquage du méthane ont indiqué que les catalyseurs supportés sur les revêtements avec une ordonnée aléatoire ont une meilleure activité que ceux de revêtements à structure dense [11]. Les micros générateurs ont une puissance élevée. Cependant, leurs principales composantes de micro combustion ont une faible stabilité, cette expérience prouve que le catalyseur est utilisé pour améliorer cette stabilité.

Le catalyseur à base de platine (Pt) est mis dans une micro chambre de combustion réalisée à partir d'un tube en céramique d'alumine, de diamètre interne de 1mm et diamètre externe de 2,02 mm avec une longueur de 24,5 mm. Notons que le catalyseur est préparé par imprégnation d'une solution aqueuse d'H₂PtCl₆.

La modification de la structure du catalyseur Rh/Al₂O₃ à 2.5% de Rh a été observée lors d'une oxydation partielle du méthane sur un lit fixe dans un microréacteur [12].

Yang Wang et all [13] ont étudié la combustion catalytique d'hydrogène/air dans un microréacteur. Dans ce travail expérimental, le microcombusteur utilisé est un tube en alumine-céramique, la marge du débit d'entrée est entre 0.08 à 0.4 l/mn.

La combustion catalytique des hydrocarbures est une réaction technologiquement importante, mais encore relativement mal connue. Pour élucider le rôle des différentes caractéristiques physico-chimiques du catalyseur sur son activité de combustion d'hydrocarbure, des catalyseurs à base de métaux de transition ont été utilisés comme systèmes modèles. En utilisant l'approche de revêtement [14], quatre compositions représentatives ont été préparés et entièrement caractérisés par des procédés différents et leur activité a été déterminée lors de la combustion du méthane et de propane.

L'effet de la rugosité, en forme d'obstacles, placés le long de la paroi des microcanaux en forme de serpentins. La géométrie d'obstruction, le nombre de Reynolds et le coefficient de frottement ont été aussi étudiés.

Il a été constaté que le coefficient de friction augmente de façon non linéaire avec l'augmentation de la hauteur d'obstruction, le coefficient de frottement est plus important pour des obstructions rectangulaires et triangulaires et diminue lorsque la géométrie d'obstruction devient trapézoïdale. La géométrie d'obstruction, joue un rôle important dans la prédiction de coefficient de frottement dans les canaux. Il a été également constaté que la chute de pression diminue avec l'augmentation de la rugosité, ainsi, la hauteur de rugosité est un paramètre important pour la conception des microcanaux [15].

En raison des difficultés rencontrées dans le stockage et le transport d'hydrogène, le traitement du combustible des hydrocarbures a pris de l'importance. Pour atteindre la diminution de ces difficultés, le besoin de systèmes de réacteurs compacts avec des composants et l'intégration de la chaleur s'avère nécessaire. **Sujit Srinivas [16] et all** ont choisi d'utiliser la technologie de microréacteur pour le développement de systèmes compacts de traitement de combustibles qui donne de meilleurs résultats par rapport à la technologie des réacteurs à lit fixe. Un réacteur à microcanaux est fabriqué en silicium à l'aide d'outils de micro fabrication standard. Le catalyseur Pt/ Al₂O₃ est imprégné à 2% par lavage sur les parois du canal. L'oxydation préférentielle du CO dans H₂ a été choisie comme un modèle de réaction et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus à partir d'un réacteur classique à lit fixe.

Le microréacteur en silicium fonctionne d'une façon plus performante, tout en offrant des avantages distincts tels que la flexibilité de la conception du réacteur, l'intégration des caractéristiques structurelles et fonctionnelles et une faible perte de charge. L'utilisation d'un catalyseur imprégné sur les parois, par rapport à un catalyseur dans des lits fixes, n'introduit pas de perte d'efficacité des performances en raison de limitations externes de diffusion.

III.3. Transfert de chaleur et autres modes de transfert dans les microréacteurs

La température joue un rôle important en réactions chimiques, surtout les réactions hétérogène qui sont généralement limitées par des transferts thermiques, massiques ou encore hydrodynamiques. Les microréacteurs permettent d'obtenir une grande efficacité au niveau de ces transferts puisque la surface d'échange est plus importante que dans un réacteur conventionnel pour un même volume, il est donc impératif de prendre en compte le paramètre température, le contrôler et l'ajuster suivant la réaction étudiée.

Dans ce domaine, beaucoup de travaux ont été effectués, nous citons quelques uns et les plus significatifs.

N. DIMICELI RAIMONDI[17] a travaillé sur le transfert de matière en microcannal, cette étude a prouvé que la miniaturisation permettait d'obtenir des écoulements présentant des structures hydrodynamiques particulièrement intéressantes pour le transfert de matière. Il a été observé qu'une augmentation du confinement des gouttes permettait d'obtenir des cinétiques de transfert plus rapides qu'en appareils conventionnels. Ce travail a été mené au travers de simulations dont les résultats ont été validés par une étude expérimentale, les résultats obtenus ont permis de proposer une corrélation pour l'estimation des coefficients de transfert massique à partir de paramètres opératoires directement accessibles à l'opérateur. Lorsque la capacité de production des usines microstructure est augmentée, il est important de réaliser la distribution d'écoulement uniforme.

Yoshiaki Tanaka et all [18] ont travaillé sur la distribution de fluide (l'eau à 293K) à l'entrée de microréacteur par utilisation de la méthode numérique (CFD) et un calcul par le code **fluent**.

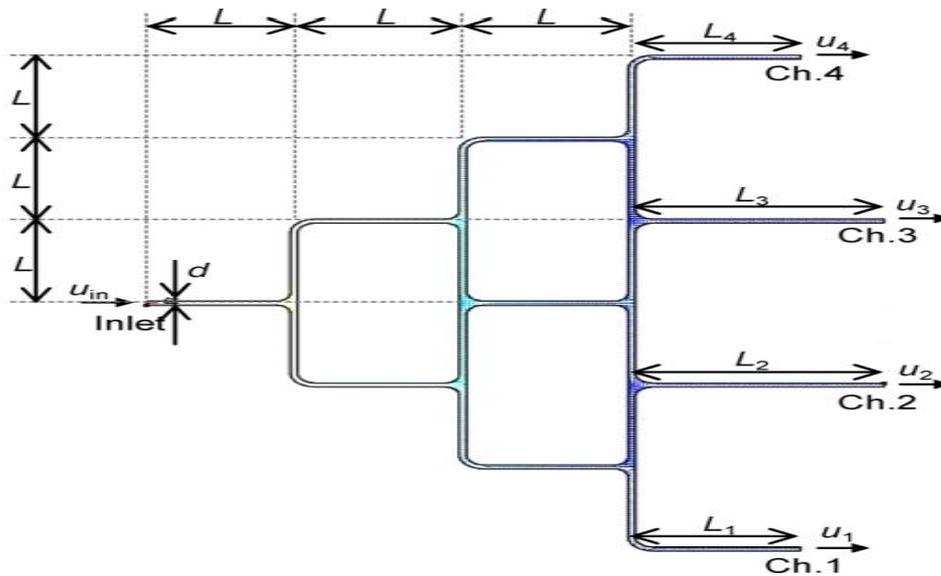


Figure III.1 : Schéma de type de distribution de fluide (l'eau à 293°K)

Yu-Tang Chen et all [19] ont étudié les écoulements laminaires de fluide et leur transfert thermique dans un microréacteur, en utilisant le méthanol comme fluide de circulation dans des microcanaux à différents diamètres hydrauliques de 57–267 μm , le Reynolds est entre 50–850.

Généralement la chaleur augmente rapidement dans les réacteurs chimiques ce qui génère une dissipation considérable, cette perte de chaleur devient un problème important de l'efficacité et au fonctionnement stable du réacteur [19]. La technologie de micro refroidissement a été mise au point pour résoudre principalement cette dissipation de chaleur tels que les micro-réfrigérateurs miniatures, micro échangeurs de chaleur et micro dissipateurs de chaleur proposés par **Yu-Tang Chen [19]**, ce phénomène montre que la rugosité de surface, la viscosité et la géométrie des canaux ont de grands effets sur les caractéristiques d'écoulement dans les microcanaux. Les résultats expérimentaux de transfert de chaleur prouvent que la convection forcée dans le dissipateur de chaleur à microcanaux donne un excellent refroidissement [19].

Une nouvelle technologie, permettant d'associer l'échangeur de chaleur / réacteur dans un même appareil, est expérimentée dans le domaine pharmaceutique et en chimie fine, la plupart des systèmes utilisés sont des réacteurs discontinus. L'exemple du réacteur à cuve agité présente un mode de fonctionnement bien connu. Le rapport entre la surface d'échange de chaleur et le volume du réacteur est limitant et la

mauvaise évacuation de la chaleur du réacteur agité pose un grand problème quant à la qualité des produits obtenus.

Z.Anxionnaz et all [20] pense que l'approche de l'échangeur de chaleur est une excellente solution pour les raisons suivantes :

- Diminution des déchets et gain de l'énergie et des matières premières.
- Haute sélectivité et des rendements élevés dus à la chaleur améliorée et la masse transférée.
- Minimisation des risques d'emballement thermique dû à la chaleur.
- Usines de petites tailles et exploitation moins chère.
- Contribution prometteuse vers le transfert de système à batch continu.

Un réacteur multifonctionnel est un équipement dans lequel une ou plusieurs fonctions de traitement ont lieu tels que le transfert de masse, de chaleur et les transports dynamiques. Le couplage de fortes réactions endothermiques avec échange de chaleur se trouve souvent dans un processus à grande échelle tels que le craquage à la vapeur, reformage catalytique et de déshydrogénation.

Le craquage à la vapeur de méthane est une technique très connue dans le domaine industriel pour et la production d'hydrogène. Une étude théorique de vaporeformage du méthane associé à la combustion du méthane a été simulée dans un réacteur catalytique avec des couches de catalyseur de l'ordre du micromètre distantes de quelques millimètres [21], la réaction exothermique peut fournir la demande de chaleur de la réaction endothermique à haute température.

Le problème de l'écoulement des fluides dans des microcanaux résulte des conditions de faible nombre de Knudsen et Mach, et du régime continu. Les données de la littérature sur la chute de pression dans les canaux circulaire, rectangle, triangulaire et trapézoïdale avec un diamètre hydrodynamique allant de 1,01 ml à 4010 ml sont analysées le nombre de Reynolds au passage de l'écoulement laminaire à l'écoulement turbulent. [22].

Les études sur les modes de transfert sont nombreuses sur les micros tubes. **Matthieu Roudet et all [23]** travaillent dans ce domaine, appelé l'hydrodynamique, le transfert de masse dans un tube carré serpentin millimétrique de section différente,

en utilisant l'air et l'eau comme fluide de test dans un écoulement de régime de Taylor est schématisé par la figure III.2.

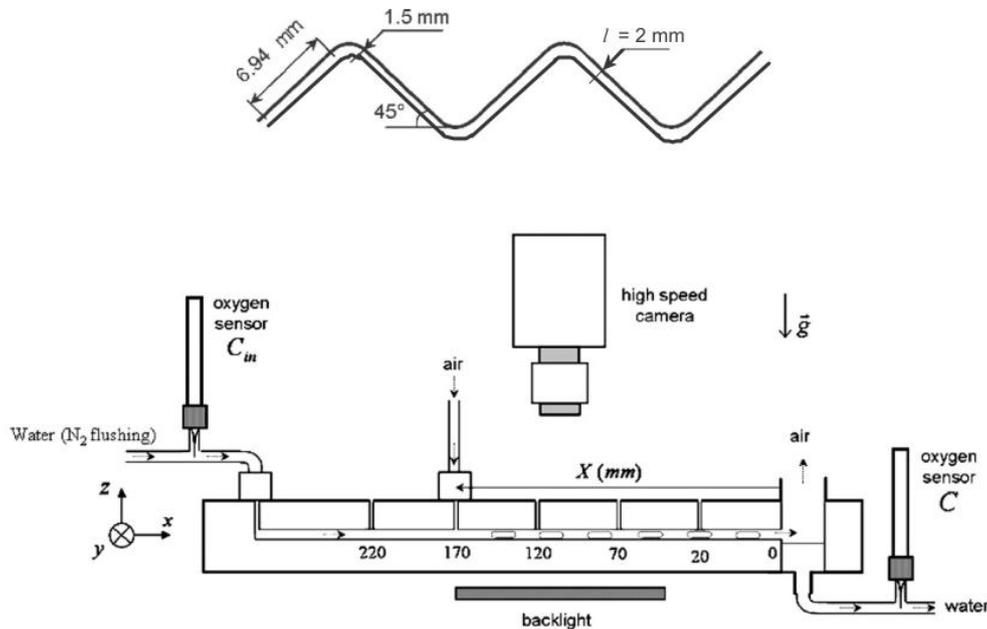


Figure III.2. Diapositif expérimental de l'étude des modes de transfert [23].

Cette expérience est basée sur la mesure de la concentration d'oxygène quand l'eau est ionisée le long de microcannal, et détermine à chaque fois le coefficient de transfert de masse.

Dans ce contexte (modes de transfert), il y a aussi des travaux concernant la modélisation et simulation des courants dans un réacteur microstructure, **M.N. Kashid [24] et all** ont modélisé la stabilité du courant à l'intérieur du tube par utilisation de code ANSYS Fluent, et le modèle de VOF (volume of fluid), la validation des résultats est faite par une comparaison avec des résultats expérimentaux. L'étude a prouvé que la stabilité d'un écoulement dans un tube annulaire est vérifiée quand le diamètre de tube est 1.6mm, cette stabilité décroît quand le nombre Reynolds est compris entre 300 et 4000 [24].

Il y a aussi les problèmes du petit nombre de Knudsen et Mach dans les microréacteurs que se soit circulaire, triangulaire, rectangulaire ou trapézoïdal, de diamètre hydraulique entre 1.01 μm et 4010 μm . **G. Hetsroni et all [22]** ont travaillé sur l'hydrodynamique dans les micros tubes à des petites géométries, le tableau ci-dessous résume leur expériences dans le tableau suivant :

Tableau III.1.récapitulation des données et résultats obtenu [2]

Géométrie de tube	Taille		parois		Fluide		Re	Vitesse (m/s)	Paramètres mesurés	
	Diamètre (µm)	Long (µm)	matière	surface	liquide	gaz				
Circulaire	3-4*10 ³	0,51-250	silice	lisse	eau de	air	10 ⁻³	10 ⁻⁴		
l'écoulement										
Rectangulaire			de verre rigoureux		robinet		Ar, He	4*10 ³	30	pression
Trapézoïde			acier		eau distillée					vitesse
Triangulaire					eau ionisée					
					Méthanol					
					Isopropanol					
					Carbone					
					tétrachlorure					

S. Rawool et all [15] ont fait presque le même travail mais par méthode numérique et utilisation de CFD - ACE+ comme code de calcul. Ils ont observé l'effet de la rugosité des parois sur l'écoulement de fluide, la variation de facteur de friction en fonction des différentes géométries et plusieurs nombres de Reynolds. Les chercheurs ont trouvé que le facteur de friction augmente proportionnellement à la hauteur d'obstruction, ce facteur devient plus important dans les géométries rectangulaires et triangulaires que trapézoïdale.

III.4. Cinétique et réactions chimiques dans les microréacteurs

De nombreux procédés chimiques ont été optimisés pour des raisons de limitations d'équilibre, des conversions meilleures ou des rendements satisfaisants. Un certain nombre de procédés catalytiques essayent d'éviter l'équilibre en utilisant des méthodes renouvelées telles que la distillation catalytique, synthèse sélective ou contrôle cinétique et réactions couplées. Cette approche consiste à faire des réactions chimiques en vue d'obtenir des rendements élevés en essayant de «tricher l'équilibre». De nouveaux concepts de réacteurs utilisant de nouvelles méthodes techniques promettent d'offrir des améliorations spectaculaires en qualité de rendement et de sélectivité.

Dans plusieurs cas, les rendements de réactions sont limités par l'équilibre comme la synthèse de l'ammoniac et du méthanol. Dans d'autres cas, on cherche à améliorer la sélectivité à un produit spécifique, en évitant le produit secondaire comme l'alkylation des hydrocarbures aromatiques. Les approches classiques pratiquées pour augmenter le rendement d'une réaction équilibrée est l'augmentation de la température ou la pression en faveur du produit désiré ; exemple de synthèse de l'ammoniac.

Il y a aussi d'autres approches qui cherchent à conduire une réaction loin de l'équilibre telle que l'oxydation sélective des hydrocarbures. La modification de la conception du réacteur est un moyen efficace pour éliminer ces limitations et améliorer le rendement de réaction [16]. Afin d'atteindre ces objectifs on utilise toujours le principe de Le Chatelier, proposant une augmentation apparente de la conversion au-delà de la limite thermodynamique perçue (ΔG) [16].

Une autre approche consiste à précipiter un des produits, ou d'éliminer les produits volatils lors de leur formation. Par exemple, dans la production de H_2SO_4 , le processus se déroule sur plusieurs étages du réacteur [16]. Il y a une mesure d'améliorer l'inverse de la réaction de conversion gaz à eau par utilisation de deux réacteurs parallèles pour assurer une production continue du produit.

Pour la réaction $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, on peut atteindre les 36% de conversion à $565^\circ C$ sur un catalyseur traditionnel $Cu-ZnO$ ou de zéolithe NaX à $275^\circ C$, comme on peut aussi réaliser la même réaction mais avec une conversion de 99% à $250^\circ C$ (55 psi).

La production de carburants repose presque entièrement sur le pétrole et le gaz naturel dont les réserves sont limitées. Par conséquent, il est souhaitable d'atteindre un approvisionnement en énergie sûre.

Une des solutions est la conversion du charbon, de la biomasse ou de la substitution du gaz naturel (SNG) par gazéification ou méthanisation. La simulation d'une usine de méthanisation est dans l'intérêt de procéder. **Bader, A. et all [25]** ont travaillé dans ce sens et ont synthétisé le méthane par un procédé classique à partir des gaz de synthèse. Ils ont fait une étude sur les réactions de méthanisation, qui sont des réactions catalytiques exothermiques, à basses températures et haute pression. Le but

étant d'éviter une limitation dans le rendement en méthane due à l'approche de l'équilibre chimique, ils ont obtenu un rendement de 51% de méthane.

Les gaz d'échappement automobile sont aujourd'hui l'une des sources majeures de pollution, théoriquement il existe plusieurs méthodes qui peuvent être utilisées pour retirer le CO. Cependant, le choix possible d'obtenir une très faible concentration de CO, est la méthanisation sélective du CO [21], cette dernière est pratiquée sur différents catalyseurs métalliques ou supportés tels que Co, Ni, Ru, Rh,...etc. Elle a été largement étudiée du côté rendement en CH₄, et plus récemment, du point de vue élimination du CO résiduel [21].

La production de méthanol nécessite un gaz de synthèse comme matière première. La fourniture de ce gaz est assurée à partir d'une combinaison de reformage à la vapeur et combustion catalytique du méthane. **Ahmet K. Avci** [26], a fait une comparaison entre deux systèmes de petits réacteurs dans le contexte de la production de méthanol à partir du gaz de synthèse et de l'éthylène par la déshydrogénation de l'éthane. Le premier a été modélisé pour un réseau parallèle de microcanaux et le deuxième une cascade de réacteurs. Bien que la conversion fût légèrement plus élevée dans le système de microcanaux mais avec l'avantage de mieux contrôler la température et le remplacement facile de catalyseur désactivé.

L'utilisation des deux systèmes de réacteur a également été modélisée pour la déshydrogénation de l'éthane, une réaction dans laquelle le contrôle de température est nécessaire pour minimiser la cokéfaction. Dans ce cas, la combustion catalytique du méthane fourni de la chaleur directement à la chambre de déshydrogénation, or les chercheurs ont constaté que les micros canaux ont donné une conversion légèrement meilleure, mais avec un contrôle de la température plus efficace dans le système en cascade.

Le temps de résidence est un facteur important pour une réaction chimique, il y a eu plusieurs recherches dans ce domaine, mais peu sont récents dans les technologies miniaturisées. **J. Aubinet et al** [27], ont travaillé par simulation et ont utilisé le CFD en se basant sur une approche de dispersion et de distribution de temps de résidence pour un fluide newtonien dans un microréacteur. Ils ont conclu que la dispersion axiale du coefficient de temps de résidence est linéaire avec le nombre de Reynolds malgré le changement de la viscosité, le nombre de Peclet est proportionnel au

nombre de Reynolds même avec le changement de diamètre hydraulique. Le résultat final de cette étude est que pour réduire la dispersion axiale, les microréacteurs doivent être conçus avec un taux très bas de moins de 0,3.

III.5. Microréacteurs dans les procédés chimiques

La production d'hydrogène à partir d'un microréacteur multifonctionnel composé de couplage de plaques thermiques et une combustion catalytique, a été simulée pour le reformage de méthane et du méthanol comme fluide de test, à haute et à basse température. Les deux procédés de reformage sont réalisables à une gamme de vitesse d'entrée, et peuvent être réglés pour fournir une puissance de sortie variable.

Le dégagement de chaleur qui est gaspillée, comme «enthalpie d'excès" dans les produits, n'est pas significativement différent à basse ou haute température.

L'efficacité de puissance d'hydrogène est prévue pour le système de méthanol en raison de la teneur élevée en CO₂ et de CO [28].

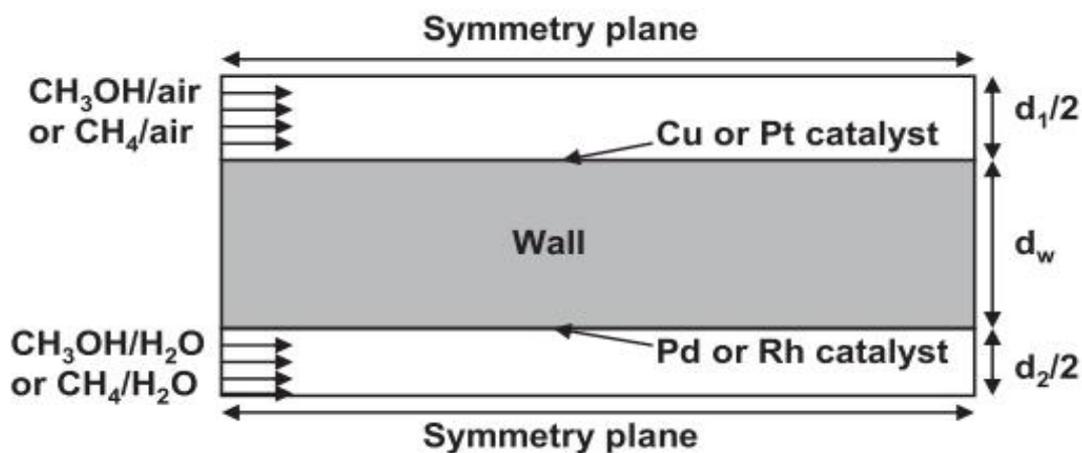


Fig. III.3. Schéma représentatif de microréacteur multifonctionnel.

La synthèse de gaz de pétrole liquéfié à partir de gaz de synthèse dans un microréacteur catalytique (catalyseur mixte ou hybride (Cu / ZnO)), entraîne un taux de conversion de C3 et C4 à 75% [29].

Une comparaison est faite entre deux petits systèmes de réacteurs, dans le contexte de la production de méthanol à partir du gaz de synthèse (gaz de synthèse) et l'éthylène par la déshydrogénation de l'éthane. Ce travail est réalisé par simulation. La production de méthanol nécessite un gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du carbone monoxyde à des températures contrôlées.

L'approvisionnement en gaz de synthèse à partir d'une combinaison de reformage à la vapeur et la combustion catalytique du méthane a été modélisé pour un réseau de microcanaux parallèles et destinés à un réacteur en cascade. La réaction se produit dans une série de lits, les microcanaux sont interconnectés pour maintenir la température désirée, bien que la conversion fût légèrement plus élevée dans les microcanaux. L'utilisation des deux systèmes de réacteurs a également été modélisée pour la déshydrogénation de l'éthane, une réaction dans laquelle la régulation de température est essentielle pour réduire au minimum la cokéfaction. Dans ce cas, la combustion catalytique du méthane fournit une chaleur directe à la chambre de déshydrogénation [30].

La réaction de gaz à eau est une réaction très importante parmi les réactions chimiques, cette réaction est faite dans un microréacteur monolithique, revêtu par une couche de catalyseur de type Pt/CeO₂/Al₂O₃. La conversion du CO sur les catalyseurs monolithiques est reformée, ce qui indique que les catalyseurs macroporeux monolithiques sont une nouvelle voie potentielle pour la miniaturisation des réacteurs [31].

Ranjeeth Kalluri et al [32], ont travaillé sur la synthèse de méthane à partir de dioxyde de carbone et l'hydrogène (la réaction de Sabatier), cette étude est faite par une simulation CFD, (fluent), et a abouti à un taux de conversion de 25%.

Parmi la technologie des microréacteurs nous trouvons les microréacteurs au silicium et en tube fin revêtu, **Sujit Srinivas [18] et al**, ont fait une comparaison entre ces deux types, par une expérience de traitement de combustibles en utilisant une technologie de micro fabrication. Sujit a construit un microréacteur en silicium et a pu étaler une couche mince de catalyseur sur la paroi du tube.

La recherche ne cesse de se développer dans le domaine de la pétrochimie, non seulement la synthèse de méthanol, mais aussi la fabrication de l'ammoniac, l'éthylène...etc. **Yoshihiro Kawamura et al [33]** ont concentré leurs recherches dans la synthèse de méthanol, et ont découvert un micro reformeur catalytique basé sur une cellule de combustion avec une membrane de l'échange de proton, c'est une nouvelle technologie prometteuse de la miniaturisation.

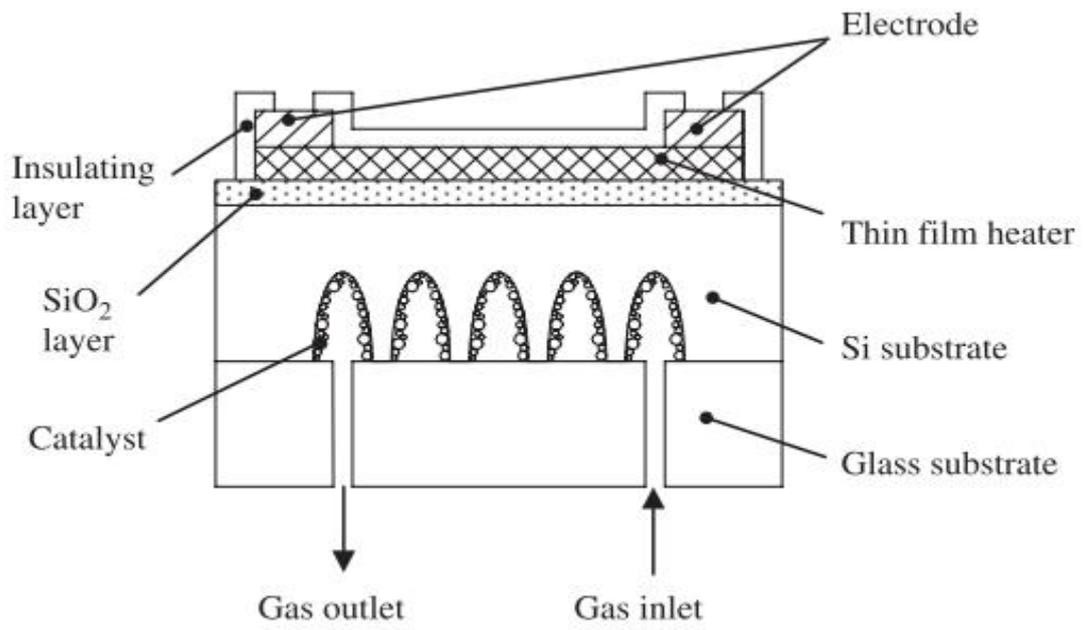


Figure III.4. structure de microréacteur

CHAPITRE IV :
CALCULE ET SIMULATION

IV.1. Introduction

L'objectif de cette étude est de modéliser et simuler l'écoulement à l'intérieur d'un microréacteur en présence de réaction chimique en phase gazeuse. Il s'agit d'analyser la faisabilité de la réaction de synthèse de méthane qui se produit selon un schéma réactionnel en deux étapes (02 réactions), et de montrer l'influence des conditions opératoires et des paramètres clés intervenant dans cette réaction. Cette phase de simulation est effectuée avant d'entamer toute expérience pour pouvoir définir les paramètres de dimensionnement.

Dans ce chapitre, nous présentons en premier les équations et les hypothèses considérées pour développer le modèle adapté aux phénomènes mis en jeux lors de cette étude.

Une explication de la mise en œuvre des simulations et du déroulement de la phase des calculs sera proposée. Nous avons utilisé le code commercial Fluent 6.3 pour l'ensemble des simulations numériques.

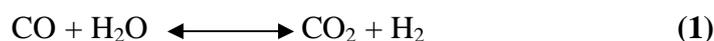
La méthode numérique du code utilisé (Fluent) et les conditions de simulation sont détaillées. Nous présenterons la géométrie du microréacteur, les schémas de discrétisations, le type de maillage choisi et la convergence obtenue.

Ensuite, les résultats obtenus à l'échelle micrométrique seront analysés, en prenant en considération plusieurs phénomènes physiques tels que l'influence des modèles de diffusion et/ou de réaction chimique.

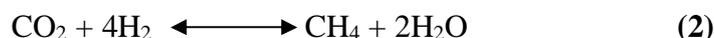
Enfin, nous exploiterons une série de simulations en deux dimensions pour étudier l'influence des différents paramètres opératoires sur l'évolution de la fraction massique du méthane et proposer une interprétation des phénomènes et des résultats. Une analyse spécifique portera sur l'influence des dimensions du microréacteur, en étudiant l'évolution du taux de conversion (paramètre nécessaire pour quantifier l'efficacité de l'opération) de la réaction chimique en question.

IV.2. Équations et modèles

Dans notre étude, On s'intéresse à la synthèse de méthane à partir des molécules de monoxyde de carbone et de l'eau vapeur selon les deux réactions successives :



et la réaction de méthanisation :



Nous nous sommes intéressés à des réactions mise en œuvre en écoulement dans un microcannal en mode continu.

IV.2.1.Équations bilans

Les équations de conservation sont des équations de bilans connues, en donnant les hypothèses adaptées à notre système. Dans la présente étude le système est considéré comme milieu continu, ne dépend pas des forces de gravité et nous considérons un régime permanent, pour un fluide Newtonien et incompressible.

IV.2.1.1.Principe de conservation de la quantité de masse

L'équation de conservation de la quantité de matière s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{\vartheta}) = S_m \quad (1)$$

Pour un système en coordonnées cylindriques, l'équation 1 devient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho v_\theta) = S_m$$

Pour un système à deux dimensions, on obtient l'équation:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_r) = S_m \quad (2)$$

Les hypothèses considérées pour notre cas d'étude sont :

- Ecoulement laminaire, faibles vitesses d'écoulement et débits.
- Régime permanent ;
- Fluide incompressible, faibles vitesses d'écoulement et débits.
- Fluide newtonien.

$$\nabla(\rho \vec{\vartheta}) = 0 \quad (3)$$

Avec :

- ρ : la masse volumique (kg/m^3).
- $\vec{\vartheta}$: le vecteur de vitesse.
- S_m : *terme source*

IV.2.1.2.Principe de conservation de la quantité de mouvement

L'équation de conservation de quantité de mouvement s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \text{div}(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\overrightarrow{\text{grad}} p - \text{div}(\vec{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (4)$$

Les produits dynamique $\rho \vec{v} \times \vec{v}$ et $\vec{\tau}$ sont des tenseurs.

Avec :

- P : la pression statique.
- $\vec{\tau}$: tenseur de contrainte.
- $\rho \vec{g}$ et \vec{F} : les forces de gravités.

d'ou :

$$\vec{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \vec{v} I \right] \quad (5)$$

Avec :

- μ : la viscosité moléculaire.
- I : tenseur unité.

Pour un fluide Newtonien, la conservation de quantité de mouvement conduit à trois équations scalaires :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_i v_j) + \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = \rho g_i$$

Dans le cas d'un fluide incompressible (ρ constant) et à viscosité constante (μ), on obtient les équations de Navier-Stokes.

$$\rho \frac{D}{Dt}(\vec{v}) = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \mu \Delta \vec{v} + \rho \vec{g}$$

- D : dérivée particulière.

Ou sous la forme :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \nu \nabla^2 \vec{v} + \vec{g} \quad (6)$$

$\nu = \frac{\mu}{\rho}$: désigne la viscosité cinématique du fluide (unité SI : $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v}$: est le terme de convection.

IV.2.1.3. Équation de conservation de l'enthalpie

La conservation de l'énergie suit une loi de bilan énergétique de type :

$$\nabla(\rho \vec{v} h) = -\nabla(\sum h \vec{j}_j) + S_h \quad (7)$$

Avec:

$$\mathbf{h} = \sum y_j H_j \quad (8)$$

$$H_j = \int_{T_{\text{ref},i}}^T C_{p,j} dT + h_j^\circ(T_{\text{ref},j}) \quad (9)$$

Le terme S_h correspond donc à la production d'énergie de la réaction chimique et s'écrit à partir de cette équation:

$$s_h = -\sum \left(\frac{h_j^\circ}{M_j} + \int_{T_{\text{ref},i}}^T C_{p,j} dT \right) R_j \quad (10)$$

- R_j : correspond à la quantité d'espèce j formée par la réaction.
- j_j : le flux global de transfert (kg/s).
- h_j° : l'enthalpie standard de formation ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- H_j : l'enthalpie de l'espèce j et c_p la chaleur spécifique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La solution des équations de Navier-Stokes dans un écoulement stationnaire incompressible laminaire d'un fluide visqueux newtonien dans un tube cylindrique avec une différence de pression entre l'entrée et la sortie : c'est l'écoulement de Poiseuille.

IV.2.1.4. Équation de conservation d'une espèce

L'évolution de la concentration d'une espèce en présence de réaction chimique s'écrit :

$$\nabla(\rho \vec{v} y_i) = -\nabla \vec{j}_i + R_i \quad (11)$$

Avec :

- f_i : la fraction massique de l'espèce i .

VI.2.2. Modèles de fermeture

Les modèles de fermetures sont des équations qui viennent compléter les équations bilans. Dans notre cas, il s'agit de fermer le modèle global en modélisant le terme de réaction chimique et le terme de diffusion moléculaire.

IV.2.2.1. Modélisation de la réaction chimique

Nous pouvons représenter le terme de réaction chimique présent dans l'équation par:

$$R = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \widehat{R}_{i,r} \quad (12)$$

Où :

- $M_{w,i}$: la masse molaire de l'espèce i .
- $\widehat{R}_{i,r}$; la vitesse d'apparition ou de disparition de l'espèce i suivant la réaction r , qui peut s'écrire sous une forme généralisée :

$$\sum_{i=1}^N \overrightarrow{v}_{i,r} \cdot X_i \xleftrightarrow{k_f} \sum_{j=1}^N \overrightarrow{v}_{j,r} \cdot X_j \quad (13)$$

Où:

- N est le nombre d'espèces chimiques dans le système.
- $v_{j,r}$ et $v_{i,r}$ sont les coefficients stœchiométriques des réactifs i et des produits j dans la réaction r .
- X_i et X_j sont les symboles chimiques des réactifs i et des produits j .
- $k_{f,r}$ est la constante cinétique suivant la loi d'Arrhenius de la réaction r , dans le cas d'un équilibre réactionnel, Dans notre cas, la réaction présentée est considérée totale dans le sens d'apparition du produit.

Nous pouvons écrire la loi de disparition du réactif ou d'apparition des produits en exprimant $\widehat{R}_{i,r}$.

$$\widehat{R}_{i,r} = (\overrightarrow{v}_{j,r} - \overrightarrow{v}_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{n_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{i=1}^{N_r} [C_{i,r}]^{n_{i,r}} \right) \quad (14)$$

Où:

- N_r est le nombre d'espèces chimiques dans la réaction r .
- $[C_{j,r}]$ et $[C_{i,r}]$ les concentrations molaires de chaque réactif i et de chaque produit j (kmol/m^3).
- $n_{j,r}$ et $n_{i,r}$ les ordres d'avancement de la réaction des réactifs i et des produits j dans le cas d'une réaction équilibrée.

IV.2.2.2. Modélisation de la diffusion moléculaire

Il existe deux mécanismes de transport de matière : la convection met en jeu le déplacement d'un ensemble de molécules, la diffusion correspond à une succession de déplacements élémentaires de molécules dans un système. Elle s'apparente au mouvement brownien qui permet les échanges de chaleur entre molécules ou phénomènes osmotiques en biologie.

Le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration, nous pouvons en déduire le taux de flux de diffusion de chaque espèce par la loi de Fick (1855) pour un mélange binaire:

$$\vec{j}_i = -\rho D_{i,m} \nabla y_i \quad (15)$$

Où :

- $D_{i,m}$ est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i dans le mélange.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs espèces et d'une réaction chimique, il est nécessaire de prendre en compte la diffusion multi-constituante. On résout alors les équations de Maxwell-Stefan. Ces équations permettent d'obtenir des résultats plus soigneux pour exprimer les phénomènes de transfert de matière et d'énergie lorsque plusieurs espèces interviennent. Ici, les équations de Maxwell-Stefan permettent d'obtenir le flux de matière par diffusion en fonction du coefficient de diffusion. L'équation de Maxwell-Stefan s'écrit comme suit :

$$\frac{-P}{P} \frac{dY_A}{dz} = \frac{\alpha_{AB}}{P} C_A C_B (V_{Az} - V_{Bz}) + \frac{\alpha_{AC}}{P} C_A C_C (V_{Az} - V_{Cz})$$

$$\frac{-P}{P} \frac{dY_B}{dz} = \frac{\alpha_{BA}}{P} C_B C_A (V_{Bz} - V_{Az}) + \frac{\alpha_{BC}}{P} C_B C_C (V_{Bz} - V_{Cz})$$

$$\frac{-P}{P} \frac{dY_C}{dz} = \frac{\alpha_{CA}}{P} C_C C_A (V_{Cz} - V_{Az}) + \frac{\alpha_{CB}}{P} C_B C_C (V_{Cz} - V_{Bz})$$

Le profil de concentration :

- $Y_A = f(z)$
- $Y_B = f(z)$
- $Y_C = f(z)$

Parmi les 3 équations de Stefan-Maxwell, 2 seulement sont indépendantes, donc, la 3^{ème} est :

- $Y_A + Y_B + Y_C = 1$

On a :

$$P_i = Y_i * P \quad \text{et} \quad \frac{\alpha_{ij}}{P} = \frac{R^2 T^2}{P^2 D_{ij}} = \frac{1}{C^2 D_{ij}}$$

$$-\overrightarrow{\text{grad}} Y_i = \sum_{j=1}^n \frac{C_i C_j}{C^2 D_{ij}} (\vec{V}_i - \vec{V}_j)$$

$$-\overrightarrow{\text{grad}} Y_i = \sum_{j=1}^n \frac{Y_i Y_j}{D_{ij}} (\vec{V}_i - \vec{V}_j)$$

$$-\overrightarrow{\text{grad}} Y_i = \sum_{j=1}^n \frac{\overline{Y_j N_i} - Y_i \overline{N_j}}{C D_{ij}} \quad (16)$$

$$D'où : \quad \frac{C_i}{C} = Y_i \quad \text{et} \quad C_i C_j V_i = N_i C_j$$

Où :

- Y : la fraction molaire.

- V : la vitesse de diffusion de l'espèce i .
- D_{ij} : le coefficient de diffusion de l'espèce i transférant dans j .

IV.3. Résolution numérique par la méthode des volumes finis

Les équations présentées dans cette étude sont très complexes et ne peuvent pas être résolues analytiquement, cependant il existe des méthodes numériques permettant la discrétisation et la résolution de ces équations avec une précision considérable telle que la méthode des volumes finis qui demeure la plus utilisée actuellement dans les codes de calculs commerciaux. Néanmoins les trois grandes méthodes numériques dans les codes de calculs sont les volumes finis, les différences finies et les éléments finis.

La méthode des différences finies consiste à discrétiser les équations continues aux nœuds d'un maillage prédéfini en calculant chaque dérivée partielle à l'aide de séries de Taylor tronquées, On obtient des équations non-linéaires reliant la valeur des inconnues en un nœud aux valeurs de ces mêmes inconnues aux nœuds voisins.

La technique des éléments finis discrétise l'espace à l'aide d'éléments géométriques simples (triangles, rectangles en 2D et tétraèdres, hexaèdres en 3D). Elle convient pour modéliser des géométries très complexes.

La méthode des volumes finis consiste à discrétiser le domaine de l'écoulement en une multitude de volumes de contrôle (cellules) puis d'effectuer des bilans (de masse, d'énergie, de quantité de mouvement,...etc.) sur ces petits volumes. Pour cette raison, la formulation fait apparaître des intégrations de volume. La méthode des volumes finis a été introduite dans le domaine du calcul numérique des écoulements par McDonald (1971), MacCormack et Paullly (1972), pour la résolution des écoulements bidimensionnels, et par Rizzi et Inouye (1973) pour la résolution des écoulements tridimensionnels. L'avantage de la résolution par la méthode des volumes finis réside dans le caractère conservatif des équations, ainsi que dans la simplicité de la discrétisation du domaine d'écoulement.

IV.3.1. Principe de la méthode des volumes finis

Le domaine de calcul est divisé en une série de sous domaines appelés volumes de contrôle. Ces volumes de contrôle enveloppent tout le domaine de calcul sans chevauchement, de telle façon que la somme de leurs volumes soit égale exactement au volume du domaine de calcul. Un point est positionné au centre de chaque volume et est appelé centre du volume de contrôle, il sera noté P . Les nœuds des volumes voisins seront notés suivant leurs positions N, S, W, E, T et B (se rapportant aux directions North, South, West, East, Top et Bottom respectivement). Dans la méthode des volumes finis les lois de conservation de la masse, de la

quantité de mouvement et de l'énergie sont exprimées localement sous une forme intégrale. La pierre angulaire de cette méthode réside dans le théorème de Gauss (appelé aussi le théorème de la divergence ou théorème d'Ostrogradski) et qui permet de transformer une intégrale de volume en une intégrale de surface. Le but de cette méthode est de convertir l'équation différentielle générale en un système d'équations algébriques en mettant en relation les valeurs de la variable considérée ϕ aux points nodaux adjacents d'un volume de contrôle typique. Cela est obtenu par l'intégration de l'équation différentielle gouvernante dans ce volume de contrôle avec l'approximation des différents termes (convection, diffusion et source).

Prenant l'exemple de l'équation stationnaire de transport d'une variable ϕ par convection - diffusion dans un système de coordonnées cartésiennes. L'équation s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho U_i \phi - \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) = S_\phi \quad i = 1, 2, 3 \quad (17)$$

- U_i : est la composante de la vitesse suivant la direction x_i .
- ρ : la masse volumique.
- Γ_ϕ : le coefficient de diffusion.
- ϕ : une des variables suivantes $\phi = u, v, w, k, \varepsilon$ et T .
 - S_ϕ : le terme source relatif à la variable ϕ

L'équation (17) s'écrit encore sous la forme suivante :

$$\text{div}(\rho u \phi) = \text{div}(\Gamma_\phi \text{grad}(\phi)) + S_\phi \quad (18)$$

et en intégrant sur un volume de contrôle (théorème de la divergence)

$$\int_A \rho (u \cdot n) \cdot \phi \cdot dA = \int_A \Gamma_\phi \text{grad}(\phi) \cdot n \cdot dA + \int_{CV} S_\phi dV$$

Où n est le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface d'intégration. L'équation précédente s'écrit sous la forme :

$$\sum_f \rho (u \cdot n)_f \cdot \phi_f \cdot A_f = \sum_f \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right)_f \cdot A_f + \bar{S}_\phi \cdot \Delta V \quad f = e, w, n, s, t \text{ et } b \quad (19)$$

IV.3.2. Discrétisation des équations gouvernantes

Chaque nœud est entouré par un ensemble de surfaces qui comportent un élément de volume. Toutes les variables du problème et les propriétés du fluide sont stockées aux nœuds de l'élément.

Considérant la forme moyenne des équations de conservation de la masse, de quantité de mouvement et de l'énergie, exprimée en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_j) = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho U_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_j U_i) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu_{\text{eff}} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right) + \bar{S}_\phi \quad (21)$$

ou sous la forme générale suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_j \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{\text{eff}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) \right) + S_\phi$$

Où:

- Γ est le coefficient de diffusion .
- S est le terme source.

Ces équations peuvent être intégrées dans un volume de contrôle, en utilisant le théorème de la divergence de Gauss pour convertir les intégrales de volume en intégrales de surface comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v \rho \, dv + \int_s \rho U_j \, dn_j = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v \rho U_i \, dv + \int_s \rho U_j U_i \, dn_j = -\int_s P \, dn_j + \int_s \mu_{\text{eff}} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \, dn_j + \int_v S_{u_i} \, dv \quad (23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v \rho \phi \, dv + \int_s \rho U_j \phi \, dn_j = \int_s \Gamma_{\text{eff}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) \, dn_j + \int_v S_\phi \, dv \quad (24)$$

La première étape pour résoudre numériquement ces équations continues est d'employer des fonctions discrètes. Considérant maintenant un élément de maille isolé tel que celui montré ci-dessous (figure IV.1) :

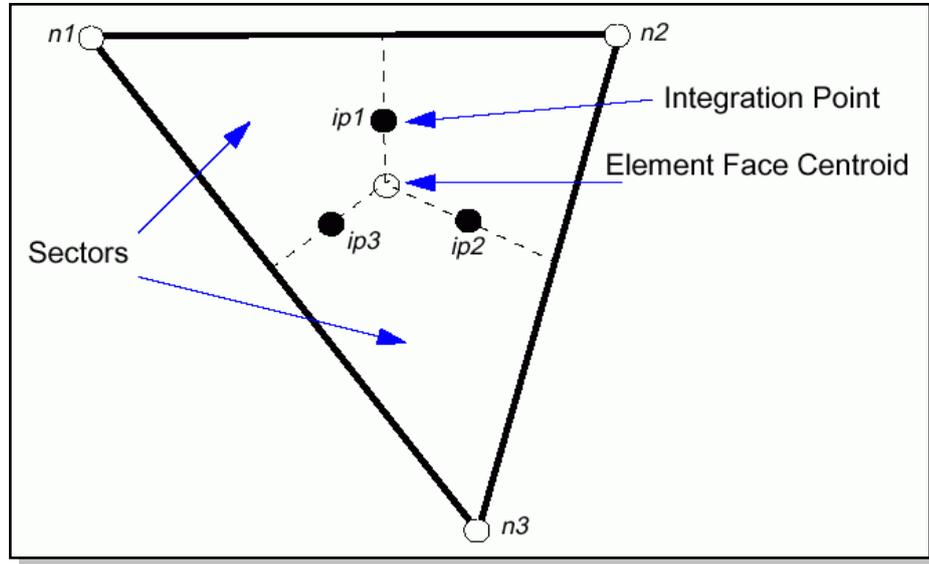


Figure IV.1: Présentation d'un point d'intégration point dans un volume de contrôle.

Les points d'intégrations, ipn, sont situés au centre de chaque segment de surface dans un élément 3D entourant le volume de contrôle. La forme discrète des équations intégrales sont écrites comme suit :

$$V \left(\frac{\rho - \rho^0}{\Delta t} \right) + \sum_{ip} (\rho U_j \Delta n_j) = 0$$

$$V \left(\frac{\rho U_i - \rho^0 U_i^0}{\Delta t} \right) + \sum_{ip} \dot{m}_{ip} (U_i)_{ip} = \sum_{ip} (P \Delta n_j)_{ip} + \sum_{ip} \left(\mu_{eff} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \Delta n_j \right)_{ip} + \bar{S}_{u_i} V \quad (25)$$

$$V \left(\frac{\rho \phi - \rho^0 \phi^0}{\Delta t} \right) + \sum_{ip} \dot{m}_{ip} \phi_{ip} = \sum_{ip} \left(\Gamma_{eff} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) \Delta n_j \right)_{ip} + \bar{S}_\phi V \quad (26)$$

Sachant que :

- V : est le volume d'intégration de la grandeur Φ .
- ip : est l'indice du point d'intégration.
- Δn_j : est la surface d'intégration de la grandeur Φ .
- Δt : est un intervalle de temps.

L'indice supérieur 0 se rapporte au vieux niveau de temps. Le débit massique discret

\dot{m}_{ip} traverse une surface du volume de contrôle est donnée par :

$$\dot{m}_{ip} = (\rho U_j \Delta n_j)_{ip}^0 \quad (27)$$

V.3.3. Couplage Pression Vitesse

La représentation unidimensionnelle de la conservation de la masse peut être écrite comme suit :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_i + \frac{\Delta x^3 A}{4m} \left(\frac{\partial^4 P}{\partial x^4} \right) = 0 \quad (28)$$

Où :

$$\dot{m} = \rho U_j \Delta n_j \quad (29)$$

IV.3.4. Les fonctions de forme

Les solutions sont stockées aux nœuds de maille. Cependant, les divers termes dans les équations exigent des solutions ou des gradients de solution à évaluer aux points d'intégration. Pour cette raison nous devons avoir une manière de calculer la variation de la solution dans un élément.

Une variable ϕ varie dans un élément comme suit :

$$\phi = \sum_{i=1}^{noeud} N_i \phi_i \quad (30)$$

Où

- N_i est la fonction de forme pour le nœud i et ϕ_i est la valeur de la grandeur ϕ dans le même nœud. Une particularité des fonctions de forme, fait en sorte que :

$$\sum_{i=1}^{noeud} N_i = 1 \quad (31)$$

Notons que pour le nœud j : $N_j = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

Les fonctions de forme utilisées dans fluent sont linéaires en termes de coordonnées. Par exemple, considérons l'élément hexaèdre suivant:

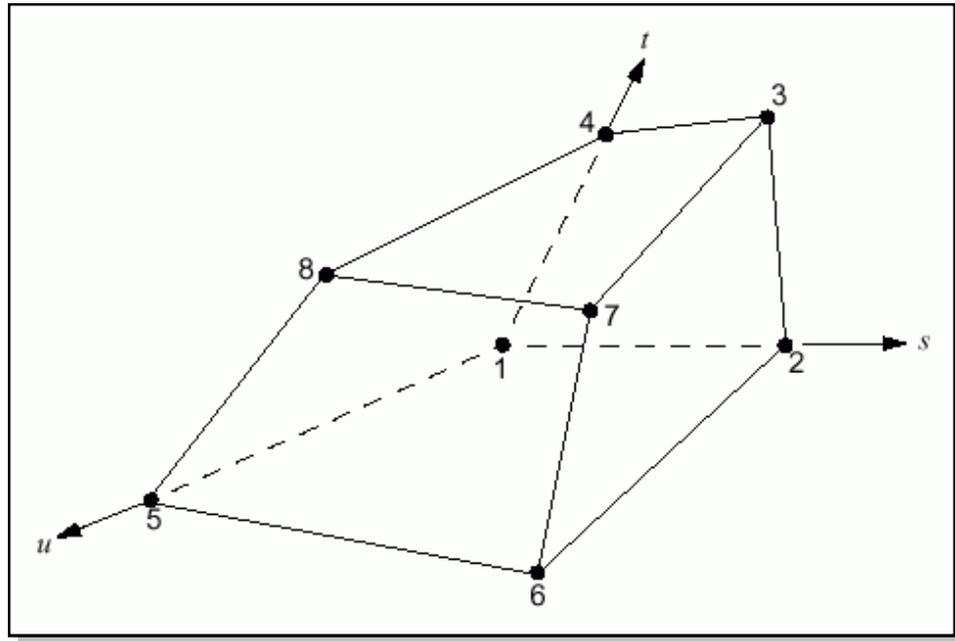


Figure IV.2: Détermination des positions de nœuds dans un élément hexaèdre.

Les fonctions de forme dans l'espace pour chaque nœud sont données par les formules suivantes :

$$N_1(s, t, u) = (1-s) (1-t) (1-u) \quad (a)$$

$$N_2(s, t, u) = s (1-t) (1-u) \quad (b)$$

$$N_3(s, t, u) = s t (1-u) \quad (c)$$

$$N_4(s, t, u) = (1-s) t (1-u) \quad (d)$$

$$N_5(s, t, u) = (1-s) (1-t) u \quad (e)$$

$$N_6(s, t, u) = s (1-t) u \quad (g)$$

$$N_7(s, t, u) = s t u \quad (h)$$

$$N_8(s, t, u) = (1-s) t \quad (i)$$

Ces fonctions sont également employées pour le calcul des diverses quantités géométriques, telles que les positions, les coordonnées des points d'intégral (ip), les surfaces et les différents vecteurs. Les équations de formes sont également applicables pour les coordonnées cartésiennes, dans ce cas, elles peuvent être écrites de la manière suivante :

$$x = \sum_{i=1}^{\text{noeud}} N_i x_i \quad (32)$$

$$y = \sum_{i=1}^{\text{noeud}} N_i y_i \quad (33)$$

$$z = \sum_{i=1}^{\text{noeud}} N_i z_i \quad (34)$$

D'après l'approche standard d'élément fini, des fonctions de forme sont employées pour évaluer les dérivés pour tous les termes de diffusion. Par exemple, pour un dérivé dans la direction x au point d'intégration est :

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{ip} = \sum_n \left. \frac{\partial N_n}{\partial x} \right|_{ip} \phi_n \quad (35)$$

Les dérivés cartésiens des fonctions de forme peuvent être exprimés en termes de leurs dérivés locaux par l'intermédiaire de la matrice de transformation de *Jacobian* :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial N}{\partial x} \\ \frac{\partial N}{\partial y} \\ \frac{\partial N}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial s} & \frac{\partial y}{\partial s} & \frac{\partial z}{\partial s} \\ \frac{\partial x}{\partial t} & \frac{\partial y}{\partial t} & \frac{\partial z}{\partial t} \\ \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial u} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial N}{\partial s} \\ \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial u} \end{bmatrix} \quad (36)$$

IV.3.5 Couplage du système d'équations

Le système des équations peut être écrit sous la forme :

$$\sum_{\text{nb}} a_i^{\text{nb}} \phi_i = b_i \quad (37)$$

Où :

- ϕ : est la solution à atteindre, b est le côté droit, a est le coefficient de l'équation à résoudre.
- i est l'indice qui identifie le numéro du volume de contrôle ou le nœud en question et nb signifie (Neighbour) ou (voisin). Notons que nous devons aussi prendre considération du coefficient central de chaque volume en le multipliant par la solution du nième élément.

Il est bon de noter que pour les équations scalaires telles que l'équation de l'enthalpie ou de l'énergie cinétique de turbulence, chaque a_i^{nb} , ϕ^{nb} et b_i est un nombre singulier. En ce

qui concerne le couplage en trois dimensions de l'équation de conservation de Masse avec celle de quantités de mouvement, nous aurons une matrice (4 x 4) et deux vecteurs (4 x 1).

$$a_i^{nb} = \begin{bmatrix} a_{uu} & a_{uv} & a_{uw} & a_{up} \\ a_{vu} & a_{vv} & a_{vw} & a_{vp} \\ a_{wu} & a_{wv} & a_{ww} & a_{wp} \\ a_{pu} & a_{pv} & a_{pw} & a_{pp} \end{bmatrix}_i^{nb} \quad (38)$$

et :

$$\phi_i = \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \\ p \end{bmatrix}_i \quad (39)$$

et :

$$b_i = \begin{bmatrix} b_u \\ b_v \\ b_w \\ b_p \end{bmatrix}_i \quad (40)$$

IV.4. Logiciels de simulation

IV.4.1. Outil de maillage «Gambit 2.3 »

Gambit 2.3 est un logiciel de maillage permettant de réaliser la géométrie du profil, le maillage et la définition des conditions aux bords. On a opté pour un profil bidimensionnel plutôt qu'un profil tridimensionnel pour les raisons suivantes :

- La simulation d'un écoulement 2D montre que la couche limite près des parois du tunnel de cavitation côté extérieur et côté intérieur du profil reste de faible épaisseur. On peut donc en conclure qu'il est de même pour les parois latérales. La couche limite sur les parois latérales n'est pas décrite par le modèle 2D. On peut donc raisonnablement négliger la couche limite latérale au profil en passant à une simulation 2D [42].
- Le temps de calcul étant une fonction croissante du nombre de mailles, comme un maillage 2D comporte moins de nœuds qu'un maillage 3D pour la même dimension des cellules de maillage, il est clair qu'un maillage 2D engendre un temps de calcul moindre [42].
- La considération précédente permet d'affirmer qu'un maillage 2D peut être sensiblement plus raffiné qu'un maillage 3D, tout en opérant avec des temps de calcul raisonnables [42].

IV.4.1.1. Maillage

• La modélisation et la simulation par le code de calcul Fluent dans la version 6.3 nous permet d'utiliser des maillages structurés, non structurés ou hybrides. Un maillage structuré est généralement composé de mailles quadrilatérales en deux dimensions (2D ou maillage surfacique) et hexaédriques en trois dimensions (3D ou maillage volumique), tandis qu'un maillage non structuré va être composé de mailles quadrilatérales ou triangulaires en 2D et hexaédriques ou tétraédriques en 3D. Dans un maillage hybride les mailles proches des parois sont des quadrilatères en 2D et des hexaèdres en 3D et les mailles du reste du domaine sont des triangles en 2D et des tétraèdres en 3D. En proche paroi, il est nécessaire d'avoir des mailles les plus petites possibles pour bien modéliser les écoulements à cet endroit, cette particularité est d'autant plus importante en régime turbulent. En 3D, les mailles qui font les liaisons entre les hexaèdres et les tétraèdres sont des prismes ou des pyramides. La Figure IV.3 (annexe I) représente les trois types de maillage et ceux structurés par blocs en 2D.

La principale contrainte du maillage structuré provient du fait que deux arêtes opposées doivent avoir le même nombre de nœuds. Pour avoir plus de souplesse, la géométrie tend à être découpée en plusieurs blocs. Cette contrainte n'est alors respectée qu'au sein et à l'interface de chaque bloc.

IV.4.1.2. Procédure de Maillage (Gambit 2.3) [42]

- Création des vertex (points de jonction des lignes formant les surfaces, puis les volumes). On fait entrer les coordonnées (x; y) de chaque point définissant le profil.
- Interpolation des vertex par une courbe, pour l'extérieur et l'intérieur.
- Effacer les vertex non utilisés par l'interpolation et création d'une surface à partir des deux lignes d'interpolation : **surface 1**.
- Opération logique sur les surfaces : on soustrait la surface 1.
- Maillage : on insère les nœuds sur les arêtes du profil et de l'enceinte en prenant soin à ce que la densité de nœuds soit plus élevée sur les contours du profil, pour assurer un maillage plus fin autour du profil. On choisit d'insérer une couche limite sur les parois et autour du bord du profil (maillage structuré plus raffiné). Pour mailler un tel profil, un maillage non structuré permet d'obtenir facilement une densité de nœuds sensiblement plus élevée sur le bord du profil. La surface est ensuite maillée en utilisant des éléments triangulaires.
- Conditions aux bords : on désire imposer une certaine vitesse de gaz à l'entrée. Pour cela on attribue au segment d'entrée la condition `VELOCITY_INLET`, le type de fluide est spécifié par la suite avec Fluent. Les segments définissant l'intérieur « intrados » et

l'extérieur « extrados » reçoivent la condition WALL, la sortie du canal l'attribut OUTPRESSURE (on n'impose pas de conditions sur l'écoulement à la sortie).

- On exporte le maillage sous format .msh.

IV.4.2. Outil de simulation «Fluent 6.3 »

Fluent est un logiciel (1998) offrant de nombreuses possibilités. Il permet de modéliser, par la méthode des volumes finis, des écoulements très variés dans des configurations plus ou moins complexes. Le logiciel propose de nombreux modèles physiques et schémas numériques avec lesquels l'utilisateur est normalement en mesure de traiter la quasi-totalité des problèmes de base en mécanique des fluides ; telles que la simulation d'écoulements diphasiques, la cavitation (transitions de phase), les réactions chimiques, des écoulements à nombre de Mach supérieur à 1, flux de chaleur, combustion, ...etc.

IV.4.2.1 Critère de convergence

A chaque itération, des résidus sont calculés pour chaque variable du calcul, par exemple, la pression, les composantes de vitesse, les fractions massiques des composés. Ils nous renseignent sur le degré de déséquilibre de l'équation associée à chaque variable. La convergence est déterminée à partir de ces résidus. Il n'existe pas vraiment de critères absolus pour l'évaluer, mais il est recommandé d'examiner non seulement les résidus ainsi que leur évolution, mais aussi les valeurs des quantités calculées. Le résidu ϕ_R correspond au résidu de l'équation qui est associée à la variable ϕ . Le calcul se fait dans chaque volume de contrôle puis le résidu est normé par un facteur d'échelle représentatif du flux de la variable ϕ . La racine de la somme des résidus aux carrés est divisée sur l'ensemble des cellules définissant le système. Le critère de convergence par défaut est de 10^{-3} [43], cette valeur est généralement insuffisante pour assurer une bonne convergence. Il faut seulement que les résidus soient inférieurs à une valeur suffisamment petite.

IV.5. Préparation des simulations

La résolution numérique des équations dans un problème continu comporte une phase de maillage et une phase de discrétisation. La phase de maillage consiste à diviser le domaine d'étude en de petits volumes appelés volumes de contrôle. La phase de discrétisation transforme le problème continu en un problème discret. Les équations ainsi que les conditions aux limites sont approchées par des équations et conditions discrètes.

Dans un premier temps l'utilisateur est tenu de réaliser sa géométrie au sein du logiciel Gambit. Dans le cas d'une géométrie très simple, engendrée par un assemblage de volumes

rectangulaires. Il suffit de donner les dimensions dans les trois directions du système de coordonnées pour réaliser cette structure. Dans le cas d'une géométrie plus complexe, l'utilisateur disposera d'une série d'options graphiques qui lui permettra de couper et de modifier des volumes pour construire sa géométrie.

L'étape la plus délicate est la construction du maillage, se faisant progressivement des arêtes et des faces pour mailler les surfaces. Les surfaces de mailles sont tétraédriques. Enfin dans une dernière étape, il est nécessaire de définir les conditions aux limites sur les surfaces. Une surface maillée peut être définie comme une paroi solide, une entrée ou une sortie de fluide, ...etc.

La résolution des équations se fait au sein de chaque volume de contrôle selon l'algorithme suivant [43] :

1. résolution de l'équation de conservation de la quantité de mouvement ;
2. résolution de l'équation de conservation de la matière ;
3. résolution des équations auxiliaires ;
4. actualisation des propriétés physico-chimiques des fluides ;
5. vérification de la convergence ;
6. si la convergence n'est pas atteinte, retour à l'étape 1 ;

La résolution se fait en considérant les variables les unes après les autres et en les résolvant pour toutes les cellules en même temps. Un solveur d'équation linéaire implicite en un point (Gauss-Seidel) est utilisé conjointement avec une méthode à grille multiple algébrique (AMG).

IV.5.1.Géométrie du microréacteur

Le microréacteur est en forme de tube cylindrique, avec une seule alimentation en réactifs. C'est typiquement un mélangeur par contact direct.





Figure IV.6. Schéma du microréacteur

IV.5.2. Maillage du microréacteur

- On exporte le maillage sous format .msh.

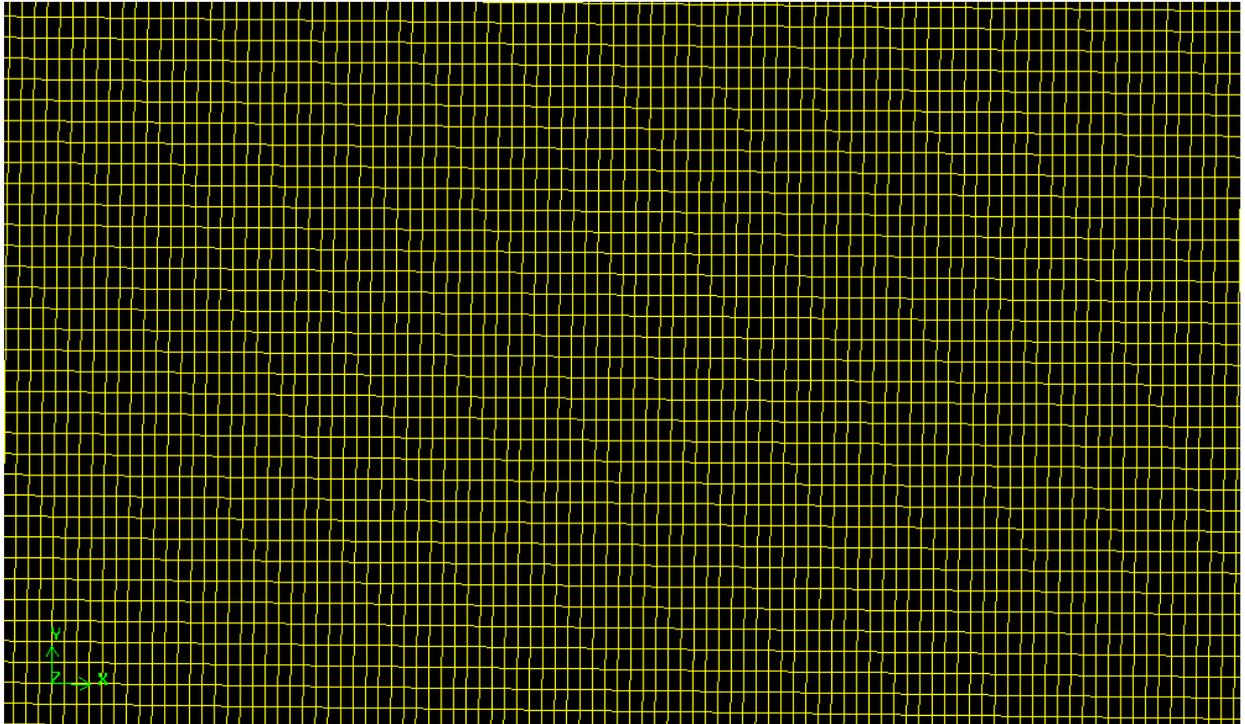


Figure IV.4. Exemple d'un maillage considéré dans les simulations

IV.5.3. Conditions aux limites

Les conditions aux limites spécifient les valeurs des variables pour l'écoulement aux limites du domaine physique. Les modèles et les hypothèses aux frontières sont donc déterminants pour la précision des résultats. On considère que la vitesse en paroi solide est nulle [43].

IV.5.4. Schémas de discrétisation

Les simulations préliminaires se feront exclusivement à partir de cette géométrie en 2D. Les gaz (CO) et (H₂O vapeur) rentrent instantanément en contact avec un angle de 0°. Les deux gaz circulent à Co-courant et diffusent l'un dans l'autre.

IV.5.5. Choix de la réaction chimique

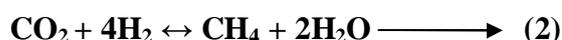
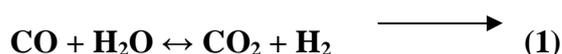
La réaction choisie doit être réalisable en simulation numérique : c'est à dire qu'il est indispensable de posséder toutes les données cinétiques et les données physico-chimiques de

chaque espèce présente dans la réaction, et que ces dernières existent dans la base de données des espèces du logiciel, ainsi que les données de catalyseur.

Nous avons choisi d'étudier la conversion de monoxyde de carbone en méthane. La dite réaction convient premièrement en phase gazeuse, tout en préservant l'environnement car si le monoxyde de carbone, par exemple, est rejeté vers l'atmosphère à des concentrations assez grandes il peut provoquer des conséquences, l'effet de serre et des maladies très dangereuses. Aussi, le facteur énergie est très important dans notre vie, donc nous pensons de produire que consommer. C'est l'ensemble des aspects environnemental et énergétique qui a motivé notre choix.

Conversion de monoxyde de carbone en méthane

Nous présentons la réaction de conversion de monoxyde de carbone en méthane selon un schéma réactionnel constitué de deux étapes : la première consiste à transformer du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone en présence de vapeur d'eau. Cette réaction endothermique suit une cinétique chimique d'ordre 2. La deuxième est une réaction de méthanisation, aussi endothermique et suit une cinétique chimique d'ordre 1,5 [33, 44].



IV.5.6. Lois cinétiques

La cinétique de la réaction suit une loi d'Arrhenius, qui exprime la constante de la réaction en fonction de l'énergie d'activation et de la température. Pour cela, il est nécessaire de donner les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré exponentiel (ou facteur de fréquence). La valeur de la constante cinétique varie en fonction de la méthode expérimentale. La détermination des valeurs des paramètres (l'énergie d'activation et le facteur de fréquence), dans les expressions des constantes cinétiques pour le système réactionnel étudié a fait l'objet de plusieurs études expérimentales, en utilisant différents types de catalyseurs. Les unités en s^{-1} sont pour une cinétique du pseudo-premier ordre, et les unités (en l/mol.s) sont pour une cinétique d'ordre 2 (Tableau IV.1).

$$\frac{-d[\text{CO}]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}]^n * [\text{CO}]^m \longrightarrow \quad (1)$$

$$\frac{-d[\text{CO}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}]^n * [\text{CO}_2]^m \longrightarrow \quad (2)$$

Où [CO], [H₂O] et [CO₂] sont les concentrations en monoxyde de carbone, en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone.

On obtient la valeur de la constante cinétique **k** par la relation d'Arrhenius :

$$\mathbf{k} = \mathbf{A} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (41)$$

Avec

- A : le facteur de fréquence en l.mol⁻¹s⁻¹ et E_a l'énergie d'activation en J.mol⁻¹.

Tableau IV.1. Paramètre de l'expression $r = k e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} P_{H_2O}^n P_{CO}^m$. [33]

La réaction	E _a (KJ/mol)	Ln k ₀	n	m	Catalyseur
1	52,8	15,2	1	1	ICI-Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
1	69,3	-	1,9	1	Cu/Al ₂ O ₃
1	41,8	-	1	0	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
1	55,0	-	1	1	CuO/MnO ₂
1	47,4	12,6	1	1	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
2	94,60	21,101	0,5	1	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃

Nous conservons les valeurs de la 5^{ème} ligne du tableau lors de la mise en œuvre de nos calculs et simulations pour la réaction (1).

IV.5.7. Propriétés physico-chimiques

Nous présenterons l'ensemble des données physico-chimiques et de transport nécessaires au modèle dans les tableaux IV.2 et IV.3.

Tableau IV.2. Propriétés physiques de mélange réactionnel (réaction 1 et 2) [44]

Réaction	μ (Kg/m .S)	h (W/m .K)	C_p (J/Kg. °K)	ΔH (KJ/mol)
(1)	0,0186	0,04301	5,25	-41
(2)	0,01533	0,01822	11,38	-156

Tableau IV.2. Le coefficient de diffusion de chaque couple de molécule [35].

$D_{A/B}$ (m ² /sec)	CO/H ₂ O	CO/H ₂	CO/CO ₂	CO/CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /H ₂
Valeur	0,06787	0,43	0,0791	0,11	0,31	0,026	0,38
D (m ² /sec)	CH ₄ /H ₂ O	CO ₂ /H ₂ O	H ₂ O/H ₂				
valeur	0,087	0,065	0,28				

Loi de mélange

Les valeurs de la viscosité et de toutes les propriétés thermodynamiques de chaque espèce suivent une loi de mélange

$$B = \sum b_i y_i \quad (42)$$

Où B est la grandeur du mélange (k , C_p , μ , ...), b_i la grandeur de l'espèce i , y_i la fraction massique de l'espèce i ,

La masse volumique suit une loi de mélange différente :

$$\rho = \frac{1}{\sum \left(\frac{y_i}{\rho_i} \right)} \quad (43)$$

Estimation des coefficients de diffusion

En absence de théorie rigoureuse permettant de calculer un coefficient de diffusion en phase gaz, nous utilisons une corrélation connue : la corrélation D'HIRSCHFELDER [35] pour estimer les coefficients de diffusion en fonction de la température du milieu (pour les gaz à basse pression < 20 bars).

$$D_{AB} = 0,001858 T^{3/2} \left[\frac{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{(p (\sigma_{AB}^2 \Omega))} \right] \quad (44)$$

D'où:

- $\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$ diamètre caractéristique de A et B (Å).
- $\Omega = f\left(\frac{kT}{\xi_{AB}}\right)$: l'intégrale de collision (choc).

$$\frac{KT}{\xi_{AB}} = \frac{T}{\left(\frac{\xi_A}{k}\right)\left(\frac{\xi_B}{k}\right)}$$

- ξ_i : énergie caractéristique (erg/molécule).
- k: constante de Boltzmann (erg/molécule, K.).

Avec: A: le monoxyde de carbone et B: la vapeur d'eau.

IV.5.8. Nature de l'écoulement

La gamme de vitesse utilisée permet d'être toujours en régime laminaire, le tableau IV.4 permet de faire rapidement le lien entre le nombre de Reynolds, le débit volumique et la vitesse d'entrée.

Tableau IV.4. Gamme de vitesse utilisée et valeur du nombre de Reynolds associé.

Vitesse (m/s)	Débit (m ³ /s)	Débit (µl/min)	Re
1,0	7,85E-07	0,785	51,07
0,5	6,28E-07	0,628	40,85
0,2	3,93E-07	0,3925	25,53
0,8	1,57E-07	0,157	10,21
0,02	1,57E-08	0,0157	1,02
0,002	1,57E-09	0,00157	0,10
0,0002	1,57E-10	0,000157	0,010

IV.5.9. Critère de convergence

Le nombre d'itérations dépend du nombre de mailles totales de la géométrie et des paramètres inclus dans le modèle. Les résidus de la continuité, des fractions massiques en produits sont notés respectivement « continuité, espèces H₂O, H₂, CO, ...etc.) ».

Dans notre cas, le résidu de la continuité doit atteindre une valeur de 10⁻⁵ pour que le résultat ne soit plus modifier (Figure IV.5). Les simulations sont considérées convergées pour des résidus inférieurs à 10⁻⁵

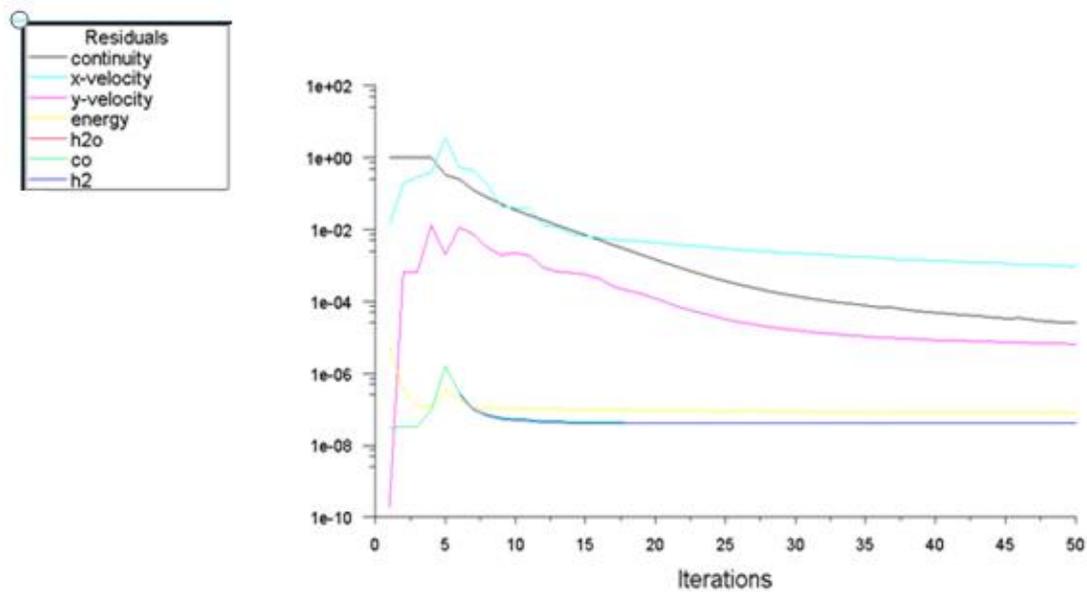


Figure IV.5: Convergence des résidus.

IV.6. Simulations préliminaires

IV.6.1. Sensibilité des résultats au maillage

Le temps de calcul et la précision du résultat sont directement liés à la qualité du maillage, Il est donc important d'obtenir un maillage le plus performant possible. Le maillage du microréacteur est composé d'un maillage structuré tétraédrique pour sa globalité (Figure IV.5), annexe II.

Nous étudions l'influence du nombre de mailles à l'intérieur du canal sur le résultat en sortie du microréacteur. Pour des raisons pratiques, nous nous intéressons d'abord à la géométrie 2D du microréacteur. Le but de ces simulations préliminaires est de définir un maillage définitif applicable à l'ensemble des simulations et pour tous les paramètres étudiés.

Il suffit de déterminer la largeur et la longueur des mailles du microcanal. Une fois établies, les dimensions des mailles sont constantes et uniformes dans le microcanal où a lieu la réaction.

Pour le catalyseur, on suppose que les parois sont des couches catalytiques, et nous introduisons les propriétés de catalyseur à la place des propriétés de la paroi, car le réacteur est un tube très fin de dimension millimétrique.

On réalise plusieurs simulations (Tableau IV.5) pour différents types de maillage, la largeur des mailles varie de 0,007 à 0,002 mm et la longueur varie de 0,01 à 0,007 mm. On relève la fraction massique d'oxyde de carbone sur la largeur et la longueur du microcanal.

Le but est d'atteindre une valeur de la vitesse et des fractions massiques en sortie indépendantes du maillage. Les résultats sont répertoriés dans les figures IV.7 et IV.8. La vitesse d'entrée des fluides est égale à 0,2 m/s.

Tableau IV.5. Résultats obtenus à partir de la méthode Gambit pour le maillage final.

Ai	Nb de nœud	Lx	Ly
A1	95743	0,007	0,015
A2	111689	0,006	0,015
A3	134000	0,005	0,015
A4	142900	0,007	0,01
A5	185037	0,006	0,009
A6	166700	0,006	0,01
A7	200000	0,005	0,01
A8	250000	0,004	0,01
A9	277500	0,004	0,009

Pour déterminer le maillage adéquat qui sera retenu lors des simulations, nous avons utilisé deux approches. Ce maillage nous permettra d'obtenir des résultats satisfaisant en matière de précision par rapport aux moyens de simulation.

1. faire un calcul pour une seule réaction (la réaction de gaz avec l'eau), et tracer la courbe de profil axial de fraction de CO₂ en fonction de nombre de maille, le tableau IV.6 (annexe III) résume les résultats obtenus d'après ces calculs.

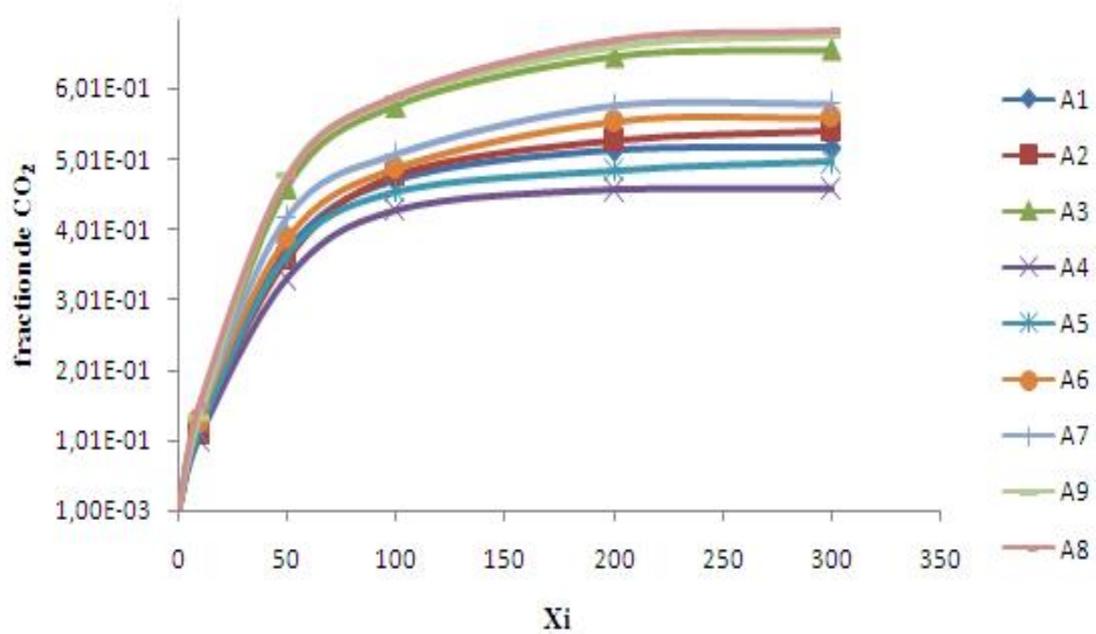


Figure. IV.6. Profil axiale de la fraction de CO₂ en fonction de nombre de maille au milieu de réacteur.

D'après la figure IV.6 nous remarquons que les courbes de la fraction de CO₂ sont à peu près superposés pour les nombres de nœud considérés dans les simulations A7, A8 et A9, alors nous pouvons choisir le type de maillage **A7 (200000 mailles)**, afin d'optimiser le temps.

2. On garde ces dimensions pour la géométrie de microréacteur et faire un calcul pour les deux réactions en même temps. Les vitesses des fluides sont égales à 0,2 m/s pour un débit volumique correspondant à **0,000000157 m³/s (157 µl/s)**.

Nous trouvons les résultats cités dans le tableau IV.7 (l'annexe III):

D'après les résultats du tableau IV.7 (annexe III), les courbes du profil radial de vitesse en fonction du nombre de maille sont tracées en figure IV.7.

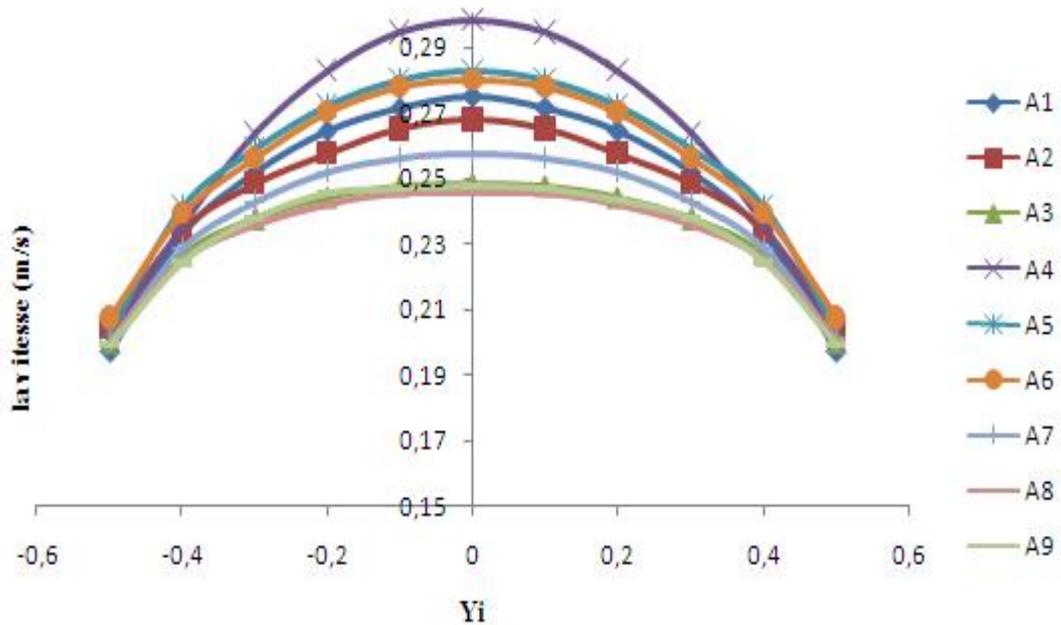


Figure. IV.7. Profil radial de vitesse en fonction de nombre de maille.

D'après la courbe IV.7 nous remarquons que les courbes de profil de vitesse sont à peu près superposées pour les nombres de nœud (200000, 250000, 277500) considérés dans les maillages A7, A8 et A9 respectivement. Alors nous pouvons choisir le type de maillage optimum A7, avec **200000** mailles, pour toutes les simulations.

IV.6.2. Analyses des modèles de diffusion moléculaire et de réaction chimique

La mise en place du modèle adéquat pour tenir compte des phénomènes intervenant nécessite une première série de simulations préliminaires.

L'analyse de sensibilité des modèles permet de valider par approche théorique la réalité physique des résultats obtenus numériquement. Dans la mise en œuvre des simulations, nous utilisons plusieurs modèles de fermeture, le modèle de diffusion, le modèle de réaction et d'autres modèles qui permettent de calculer les paramètres physiques des réactifs dans un mélange. Cette partie a pour but d'énoncer les domaines de validité des modèles afin de justifier les hypothèses faites pour chaque paramètre. Ces simulations s'inscrivent dans des simulations préliminaires pour optimiser le modèle global. Nous étudierons en particulier l'influence de plusieurs phénomènes physiques sur le résultat final de l'écoulement réactif considéré ; telle que l'influence des modèles de diffusion couplés avec le modèle de réaction chimique.

Dans le tableau IV.6, nous rapportons les modèles testés et les conditions et paramètres des simulations.

Tableaux IV.6. Conditions et paramètres d'application des modèles.

Conditions d'application des Modèles						
	V (m/s)	T°C	CO/H ₂ O	H (mm)	D(mm)	Nb de nœud
Sans modèle de diffusion et sans modèle de réaction						
A3	0,2	250	1	300	1	200000
Modèle de diffusion seul						
A3	0,2	250	1	300	1	200000
Modèle de réaction chimique seul						
A3	0,2	250	1	300	1	200000
Couplage des modèles						
A3	0,2	250	1	300	1	200000

IV.6.2.1. Sans modèle de diffusion et sans modèle de réaction chimique

Afin de tester les modèles de réaction chimique et de diffusion moléculaire, une première analyse est faite logiquement sans activer ces modèles de fermeture. La figure IV.12 montre le résultat d'une simulation sans activation des modèles de diffusion et de réaction.

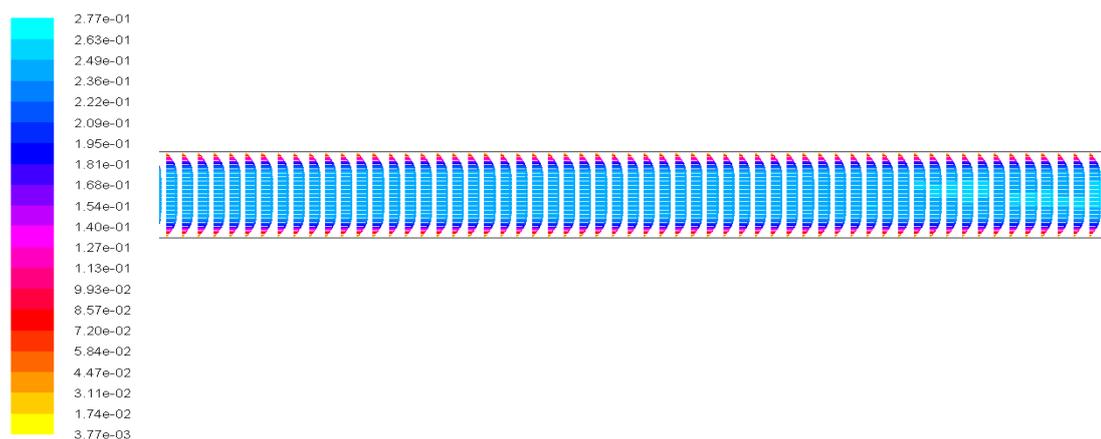


Figure VI.12. Champ des vecteurs de vitesses dans le microréacteur.

D'après cette figure, nous remarquons que le régime d'écoulement est toujours laminaire.

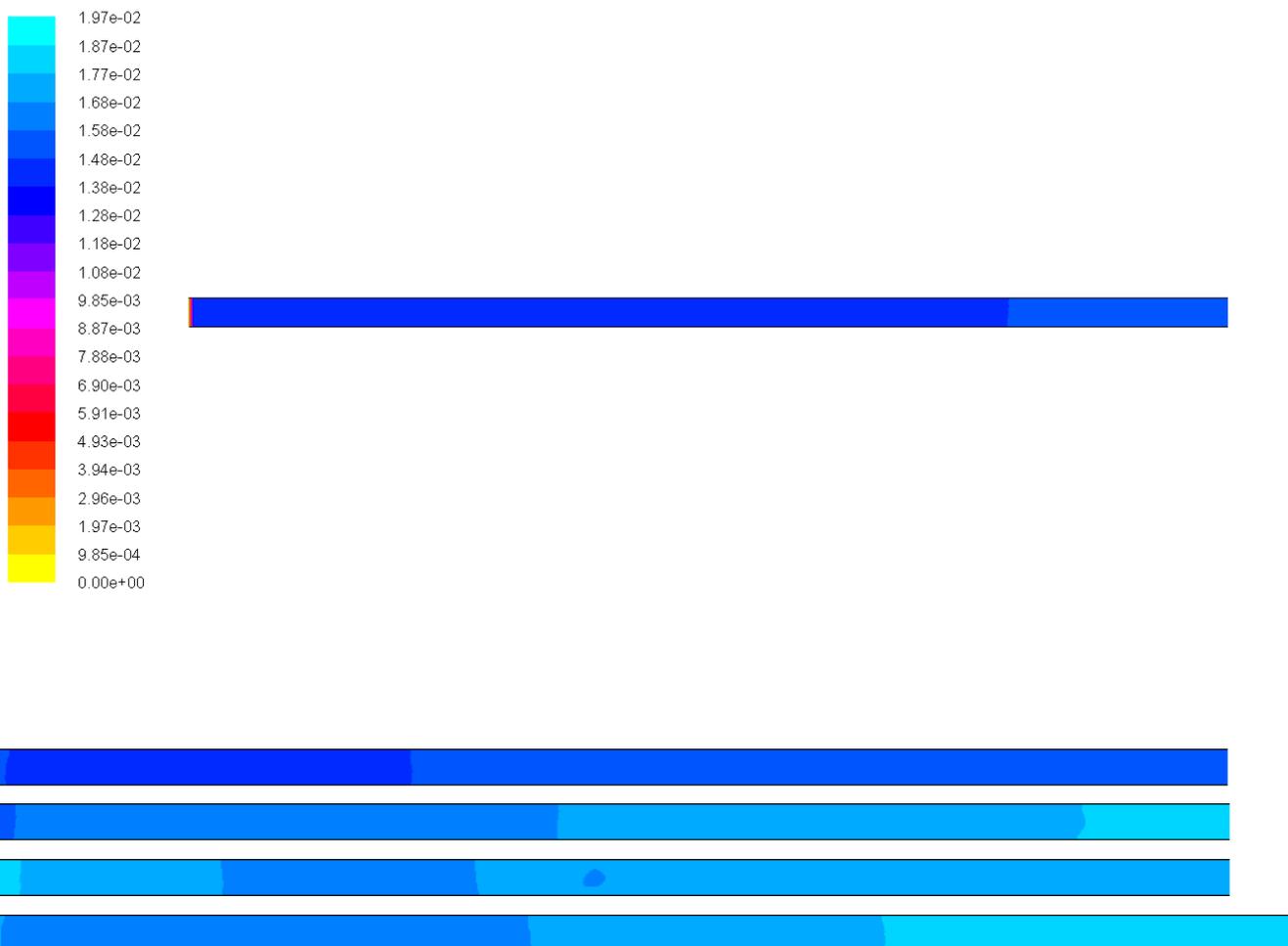
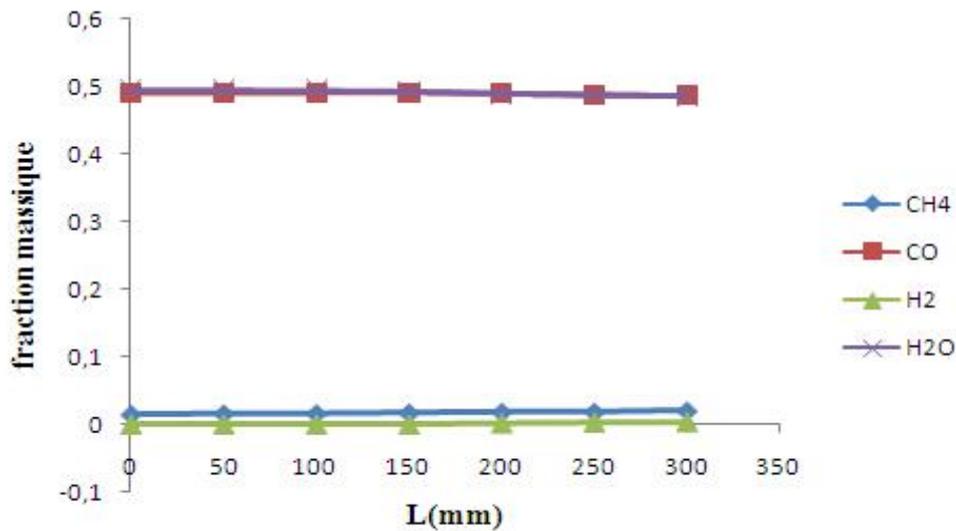


Figure IV.13: Simulations sans modèle de diffusion ni modèle de réaction (Contour de vitesse).

Tableau VI.6. Les fractions massiques des différentes espèces le long de microcannal.

L	CH ₄	CO	H ₂	H ₂ O
0	0,0142306	0,4907027	0,00E+00	0,4950667
50	0,0152368	0,4902312	0	0,494532
100	0,0154549	0,4907285	0	0,4938166
150	0,0165863	0,4910327	0	0,492381
200	0,0176803	0,4896174	0,00175395	0,4891944
250	0,0177539	0,4885248	0,00346252	0,4867962
300	0,0195421	0,48722	0,00413266	0,4849726



Figures IV.14 : Variation des fractions massiques le long du microcannal.

Nous remarquons qu'en absence de modèle de réaction, il n'y a pas de formation de méthane et l'eau dans le microcannal (figure IV.13 et IV.14), et en absence de diffusion, il n'y a pas de transport par diffusion de monoxyde de carbone vers la vapeur d'eau ou l'inverse, cette interface représente le volume des réactifs occupé dans une seule maille du système. Le transport par diffusion reste alors bloqué au centre et ne peut continuer vers les parois du microréacteur. Ce sont des résultats numériques attendus qui traduisent une logique physique du modèle.

IV.6.2.2. Activation du modèle de diffusion

Il existe deux modèles de diffusion disponibles dans Fluent, le modèle mono-constituant et le modèle poly-constituants. Le modèle mono-constituant est employé pour le mélange binaire tandis que le modèle multi constituant est plus adapté aux mélanges complexes. Dans notre cas, deux gaz rentrent en contact pour en former un troisième, Pour que la réaction se fasse dans de bonnes conditions, le mélange doit être performant. L'étape de mélange des deux réactifs est prédominante par rapport à la dilution de monoxyde de carbone dans le volume du microcannal. De cette hypothèse, nous pouvons évaluer l'impact de la modification du coefficient de diffusion sur le résultat.

Il est important de vérifier, au préalable, par simulation comment deux gaz se comportent en fonction de la diffusion moléculaire. En désactivant le modèle de réaction, les fluides circulent à des vitesses moyennes lentes (0,2 m/s) pour visualiser le phénomène de transport par diffusion d'une espèce vers l'autre.

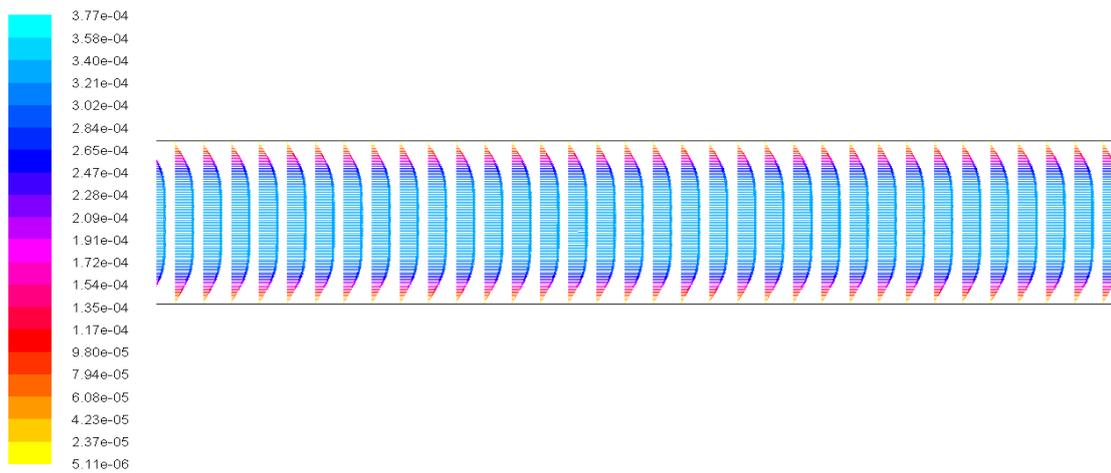


Figure. IV.15. Champ des vecteurs de vitesses dans le microréacteur.

D'après ces champs, le régime reste laminaire.

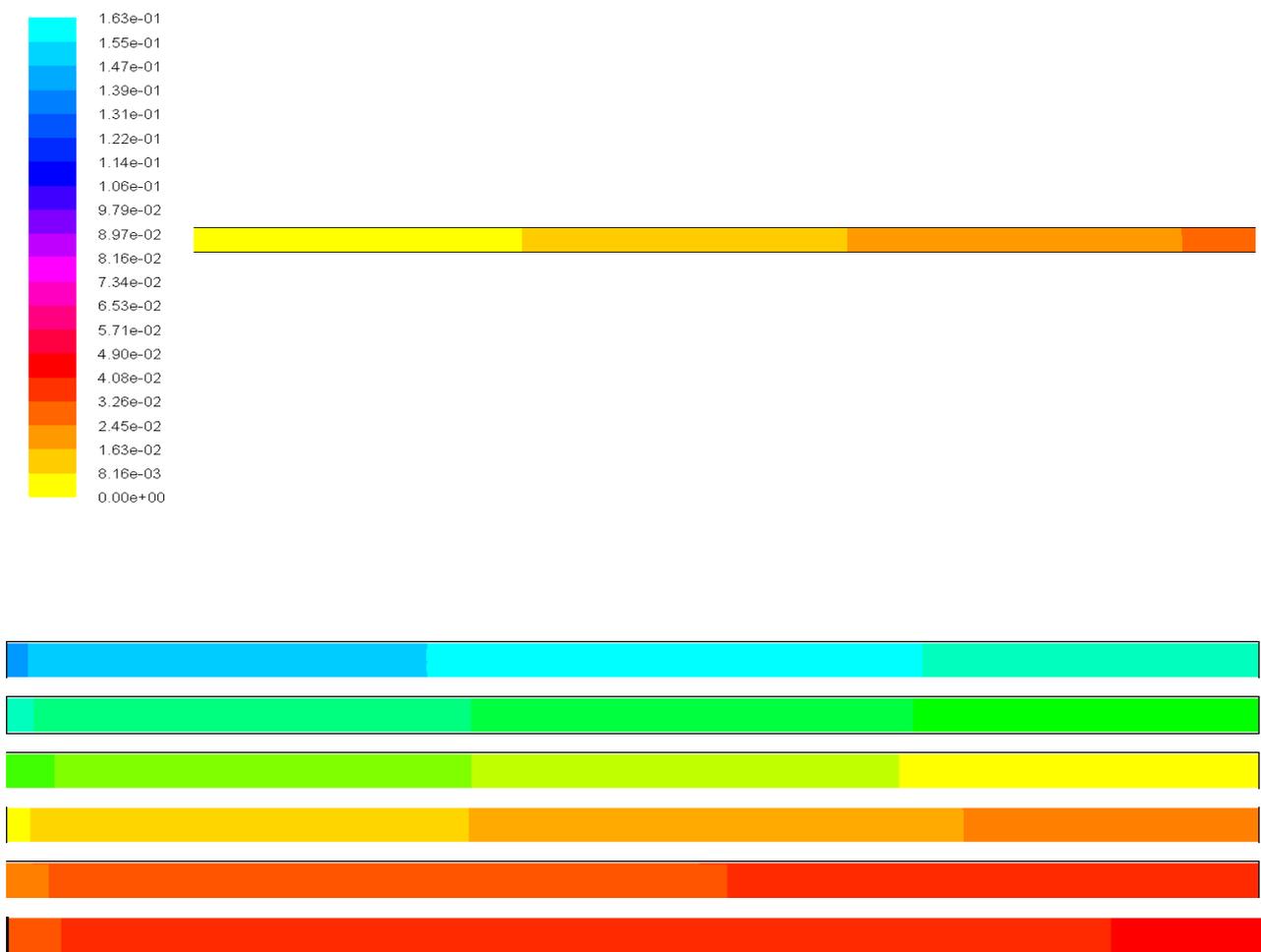


Figure IV.6 : Visualisation du transport par diffusion de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau dans le microréacteur.

On remarque sur le champ de fraction massique de méthane que les deux fluides sont mélangés par diffusion. Le flux diffusif est proportionnel à la surface d'échange, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion (loi de Fick).

Tableau IV.7. Les fractions massiques des différentes espèces le long de microcannal.

L	CH ₄	CO	H ₂	H ₂ O
0	2,40E-06	0,4999954	4,52E-06	0,4999932
50	0	0,4999954	0,00329921	0,4958895
100	0	0,4975121	0,00710315	0,4911014
150	0	0,4917638	0,01111093	0,4860143
200	0	0,4891624	0,01474662	0,4813443
250	0	0,4872586	0,01739718	0,4779471
300	0	0,4865268	0,01841331	0,4766466

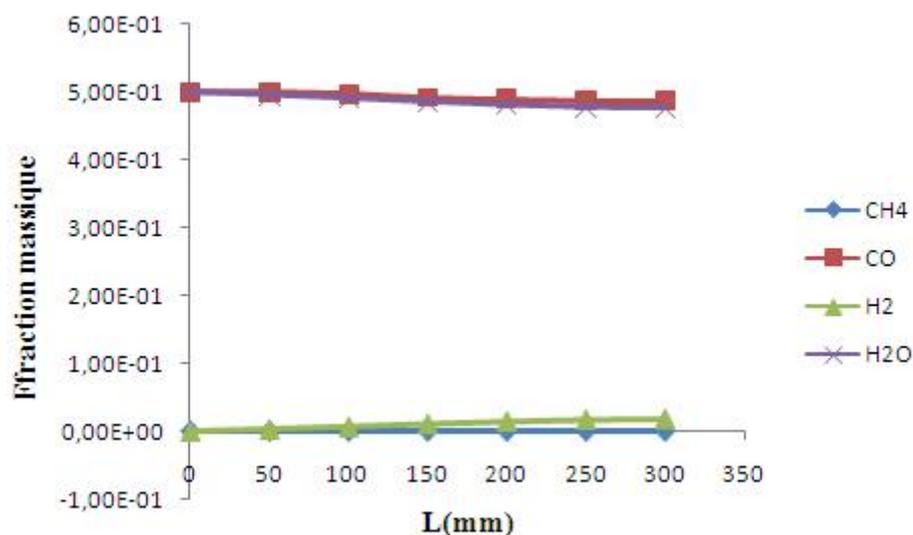


Figure IV.17. Variation des fractions massiques en fonction de long d microcannal.

Même il y a une diffusion mais la formation de méthane reste presque nulle, donc le modèle de diffusion seule est insuffisant pour une réaction chimique.

IV.6.2.3. Modèle de réaction chimique seul

Nous activons le modèle de réaction en absence de modèle de diffusion pour les mêmes conditions opératoires ($V=0,2\text{m/s}$, $T=250^\circ\text{C}$, $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}=1$). L'intérêt est de visualiser si la réaction se produit et s'il n'y a pas de diffusion à l'intérieur de cellule contenant les deux fluides différents. La vitesse de passage des fluides est de $0,2\text{ m/s}$ à 250K . Les résultats des

simulations sont présentés dans les figures IV.18, IV.19, où la fraction massique de méthane est schématisée le long du microcannal.

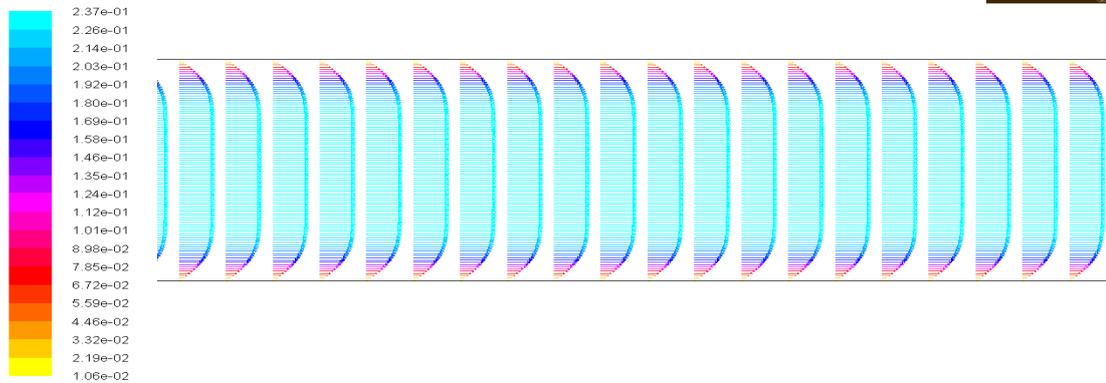


Figure IV.18. Champ des vecteurs de vitesses dans le microréacteur.

Nous travaillons toujours dans le régime laminaire.

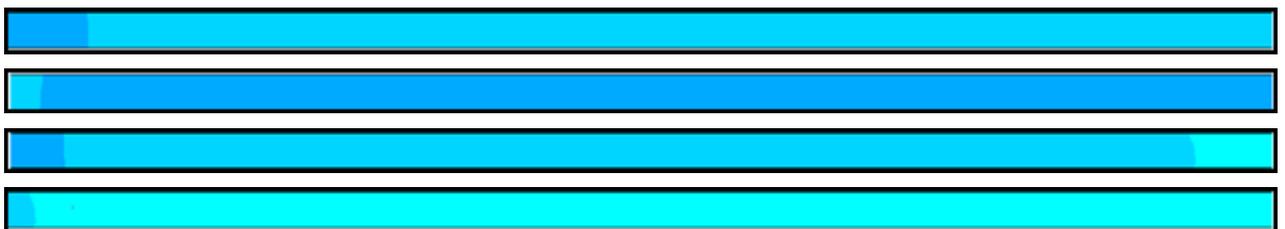


Figure IV.19 : Evolution de la fraction de méthane le long du microréacteur en absence de modèle de diffusion et en présence le modèle de réaction chimique.

D'après la figure ci-dessus (IV.19), nous remarquons la formation d'une faible quantité de méthane en présence de réaction par rapport aux résultats déjà obtenus en présence du modèle de diffusion.

Tableau IV.8. Les fractions massiques des différentes espèces le long de microcannal.

L	CH ₄	CO	H ₂	H ₂ O
0	0,00E+00	0,4985409	4,46E-03	0,5014591
50	0	0,4986932	0	0,5013068
100	0	0,499365	0	0,500635
150	0	0,4994603	0	0,4991042
200	0	0,4982958	0,000717427	0,4965472
250	0	0,4973913	0,002578087	0,4947177
300	0	0,4970487	0,003945061	0,4940325

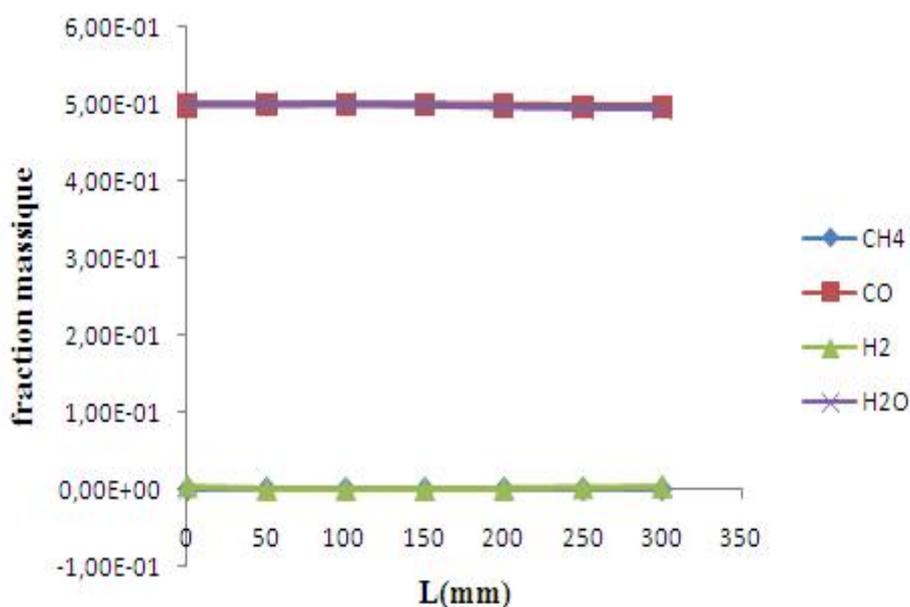


Figure IV.20 : Variation des fractions massiques le long du microcannal.

Cette représentation permet de mieux visualiser et de quantifier le phénomène de réaction. La fraction massique du méthane est faible (aussi presque nulle) en fin de microréacteur, ce qui montre que le modèle de diffusion doit obligatoirement apparaître et accompagner avec le modèle de réaction dans le modèle global.

IV.9.4. Couplage des modèles

Dans un premier temps, une série de simulations consiste d’abord à coupler le modèle de diffusion et le modèle de réaction. Pour cela, nous étudions l’évolution de la fraction massique CH₄ le long du microréacteur pour une vitesse d’écoulement de 0,2 m/s. Le résultat de cette série de simulations est contenu dans la Figure IV.21.

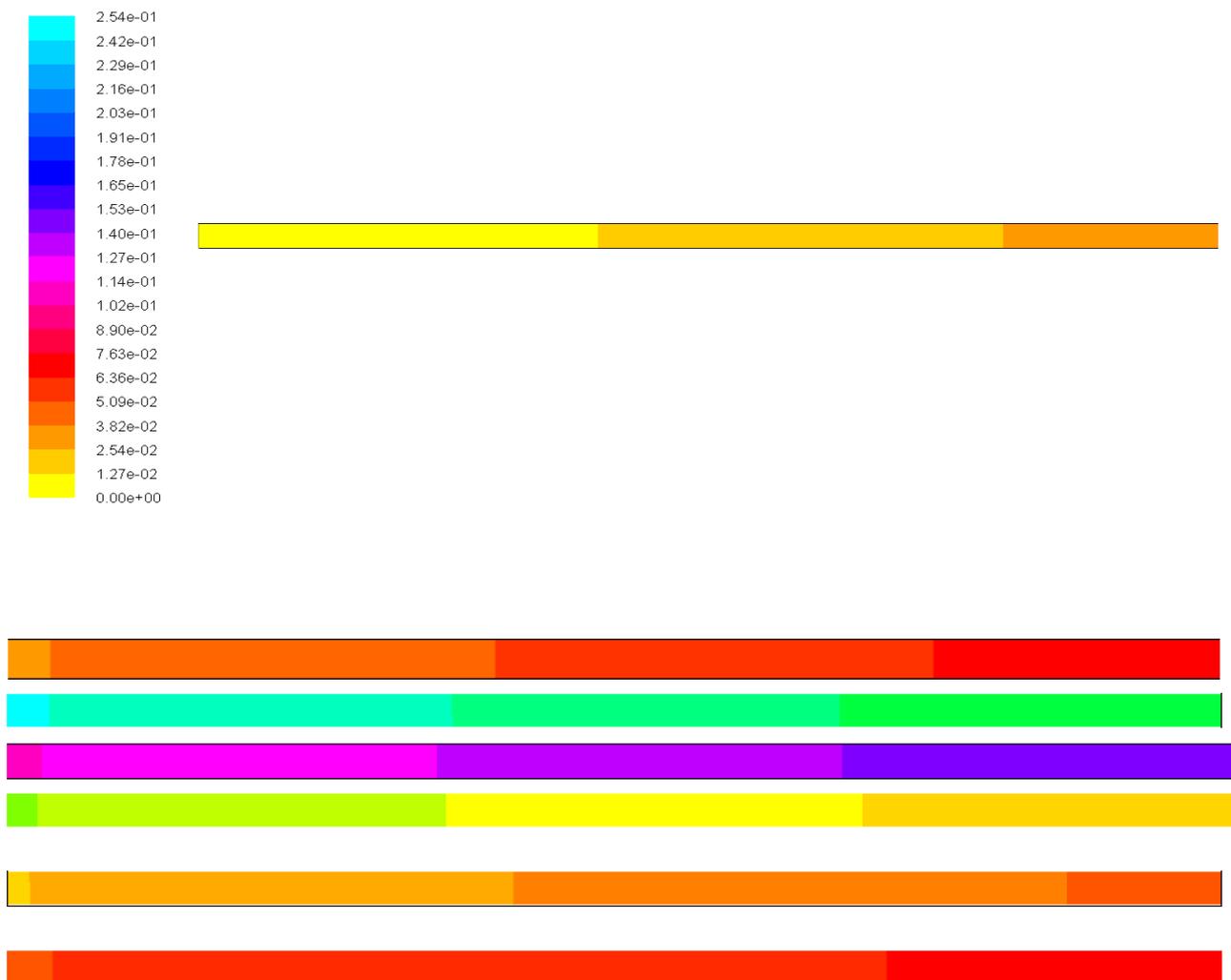


Figure IV.21: Fraction massique en méthane le long du microréacteur.

Nous constatons clairement dans ce contour une variation de couleurs du jaune, bleu jusqu’au rouge, qui montre l’évolution de la fraction massique de méthane de 0 à 0,028. La variation croissante de la fraction massique de méthane est plus importante que celle obtenue sans prendre en considération les deux modèles. Alors, le modèle de réaction couplé avec le modèle de diffusion donne des résultats globalement cohérents.

Tableau IV.9. Les fractions massiques des différentes espèces le long de microcannal.

L	CH ₄	CO	H ₂	H ₂ O
0	1,15E-05	0,4999942	1,14E-14	0,4999942
50	0,008011596	0,4959942	2,99E-14	0,4959942
100	0,016897	0,4915514	2,87E-14	0,4915514
150	0,01559143	0,4922042	2,82E-14	0,4922042
200	0,02154992	0,4892249	2,78E-14	0,4892249
250	0,02635523	0,4868222	2,75E-14	0,4868222
300	0,02875524	0,4856222	2,76E-14	0,4856222

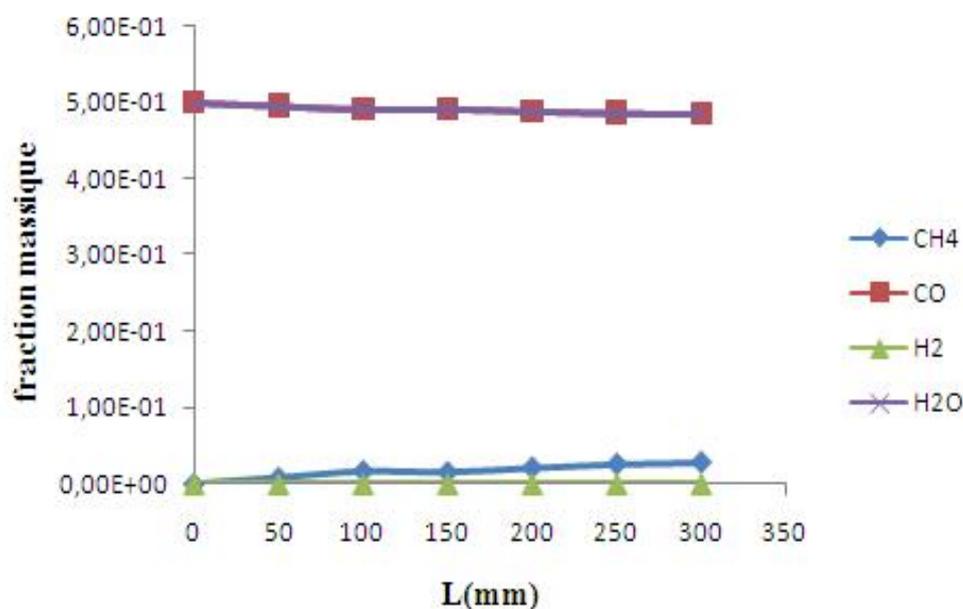


Figure IV.22. Variation des fractions massiques le long du microcannal.

IV.8. Vérification que l'écoulement est laminaire

L'écoulement à l'intérieur du microréacteur est laminaire, la théorie donne un profil de vitesse parabolique constant le long du microcannal.

Le principe de cette analyse consiste à comparer deux profils de vitesse différents, l'un obtenu par simulation numérique et l'autre calculé à partir de la théorie, Le profil de vitesse théorique est donné par l'équation de Poiseuille suivante :

$$V_x(r) = V_{\max} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) = 2V \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (45)$$

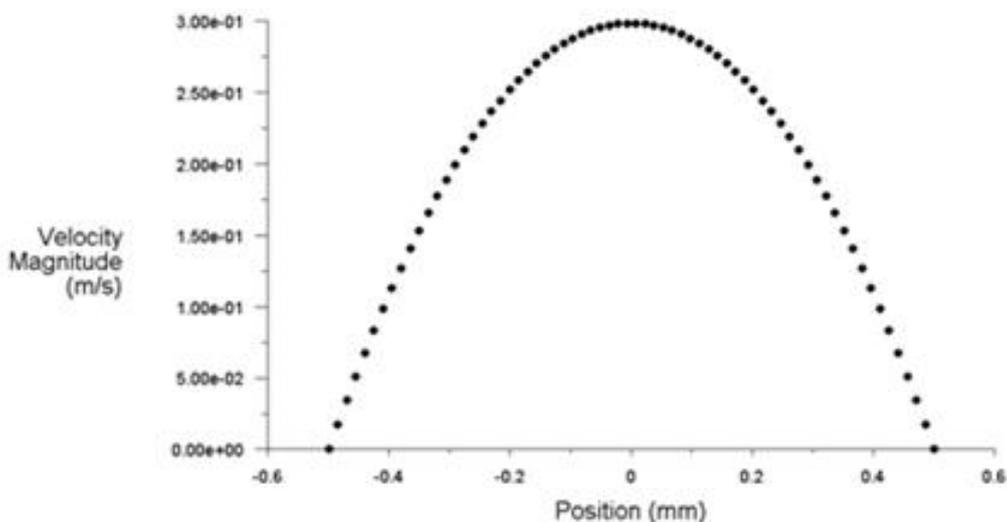


Figure IV.23: Champ des vecteurs de vitesses et profil parabolique correspondant à une vitesse d'entrée de 0,2 m/s, obtenus par calcul numérique.

Cette figure représente la vitesse de l'écoulement, elle est la même que celle de poiseuille, la vitesse est faible sur les parois de l'ordre de 10^{-8} m/s et forte au centre de microréacteur, environ 0,2m/s.

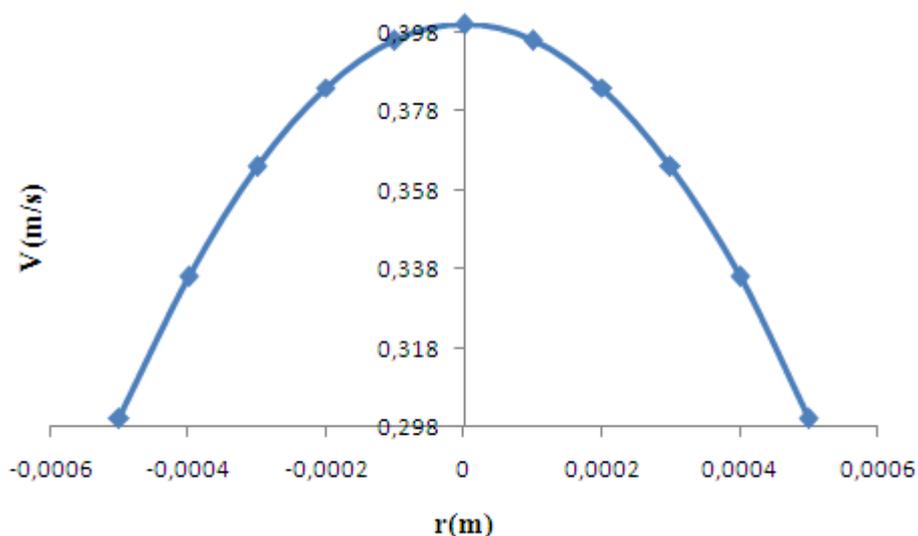


Figure IV.24. Profil parabolique de vitesses correspondant à une vitesse d'entrée de 0,2 m/s, obtenus par l'équation(45).

Nous présentons par la figure ci-dessous (Fig IV.25) le champ des vecteurs de vitesse à travers tous le microréacteur.

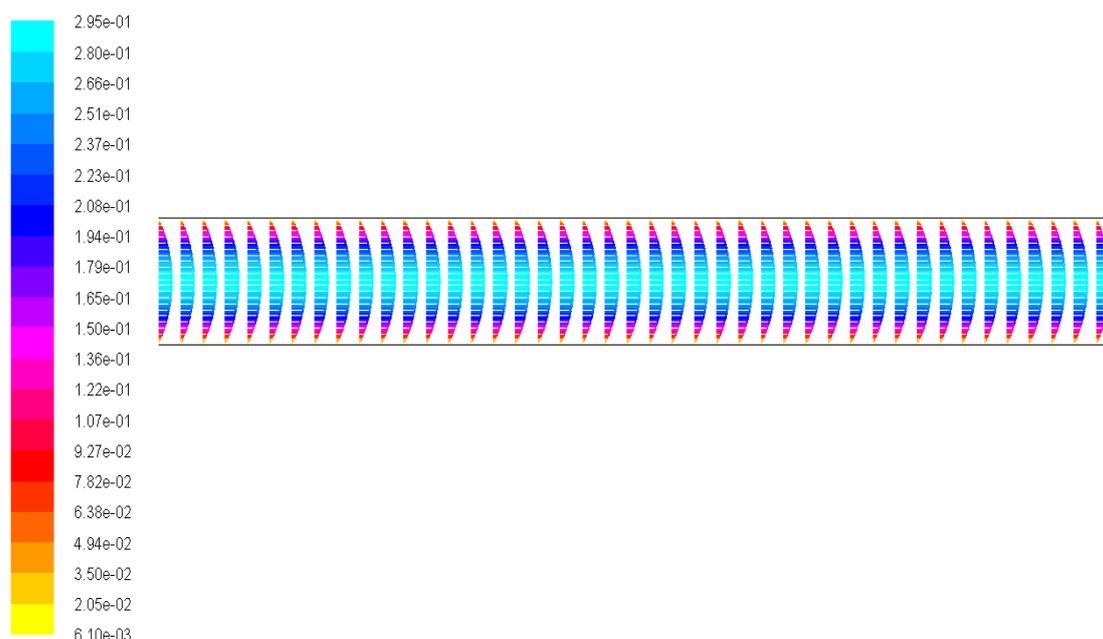


Figure. IV.25. Champ des vecteurs de vitesses dans le microréacteur.

Les couleurs et leur dégradation montrent que le champ de vecteur de vitesse est faible sur les parois, en couleur rouge, et augmente de plus en plus vers le centre du microréacteur en couleur bleu.

IV.9.5. Optimisation des paramètres opératoires

IV.9.5.1. Vitesse optimale

Nous avons fait plusieurs essais pour différentes valeurs de vitesses, en vérifiant chaque fois le taux de conversion ou la fraction massique en méthane, le tableau IV.7 contient ces valeurs, présentées aussi sur la figure IV.26.

Tableau IV.10 : Les fractions massiques de méthane et de monoxyde de carbone en fonction de vitesse d'entrée.

Vitesse d'entrée (m/s)	Fraction massique (CO)	Fraction massique (CH ₄)
1	0,494	0,004324
0,8	0,49	0,00704
0,5	0,49	0,0011
0,2	0,47	0,028
0,02	0,32	0,18
0,002	0,24	0,2543356

0,0002	0,15	0,4485022
--------	------	-----------

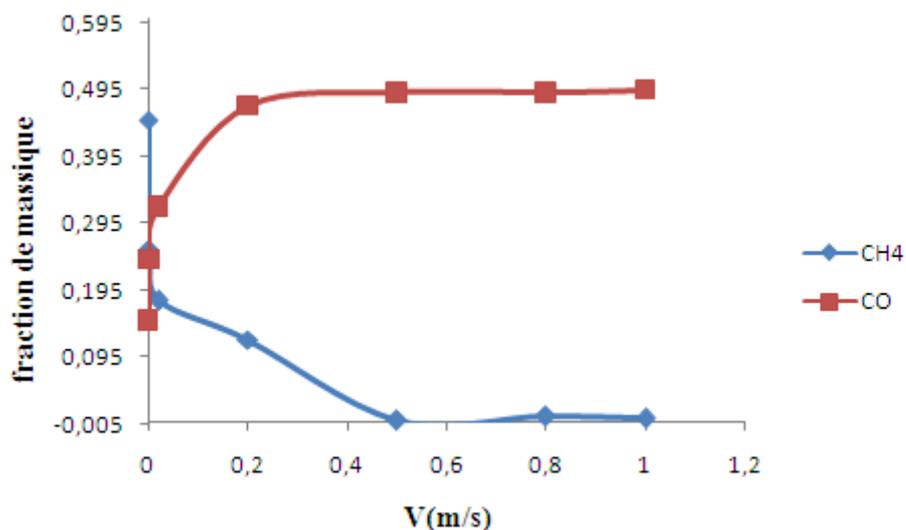


Figure. IV.26. Fractions massiques de méthane et de monoxyde de carbone en fonction de la vitesse d'entrée de fluide.

Pour une vitesse de 0,002m/s la fraction massique atteint 25% alors que pour une vitesse dix fois plus lente, la fraction massique est environ 44%. De plus, larges investigations vont permettre d'établir un lien entre la vitesse de passage des fluides avec le taux de conversion de la réaction chimique. Donc nous pouvons dire que d'après ce graphe, la vitesse optimale est 0,0002m/s.

IV.9.5.2. Taux de conversion en fonction des positions axiales

Le graphe IV.27 représente la variation des fractions massiques de méthane le long de micro canal.

Tableau IV.11. Les fractions massiques des différentes espèces le long de microcanal.

L	CH4	CO	H ₂	H ₂ O
0	0,000101057	0,499934	2,43E-05	0,4999165
50	0,07079339	0,4537902	0,0168524	0,4417116
100	0,1541208	0,4031196	0,0305681	0,3816234
150	0,2480628	0,3519192	0,0365022	0,3270134
200	0,3396283	0,3066824	0,0350059	0,2836775
250	0,4099752	0,2745262	0,0299949	0,2555087

300	0,4377744	0,2624393	0,0271396	0,2455072
-----	-----------	-----------	-----------	-----------

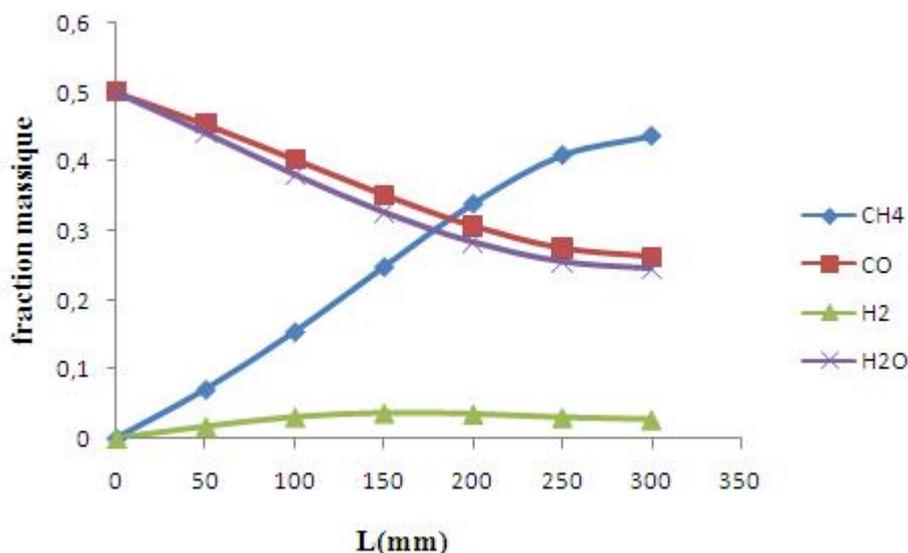


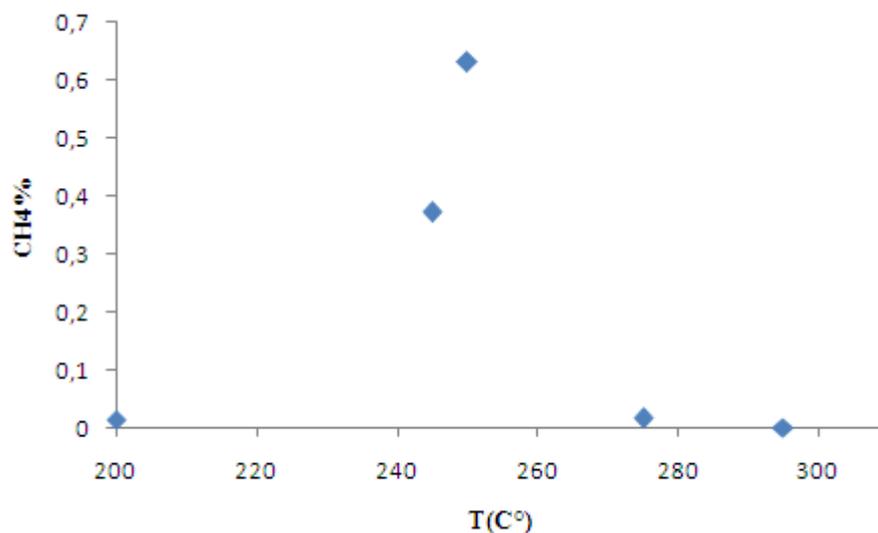
Figure. IV.27: Variation de la fraction massique de méthane le long de microréacteur.

D’après la figure IV.24, la fraction massique de CH₄ augmente le long de microcannal et au même temps il y a une diminution de quantité de CO d’après cette représentation, il y a une consommation de monoxyde de carbone, la vapeur d’eau et l’hydrogène et une formation du méthane.

IV.9.5.3. Température optimale

Tableau IV.12 : Fraction massique en méthane en fonction de la température imposée.

Température (°C)	Fraction massique (CH ₄)
200	0,01286396
245	0,3716224
250	0,6313227
275	0,01613898
295	8,70152e-09



Figure, IV.28: Variation de la fraction massique de méthane en fonction de la température.

Tableau IV.13. Fraction massique du méthane en fonction de long du microcanal.

T (°C)	200	245	250	275	300
L (mm)					
0	9,00E-06	9,32E-05	0,0001232	4,02E-06	0
50	0	0,06243951	0,0919413	0,0093997	0
100	0	0,1288152	0,1970277	0,0076462	0
150	0,001714239	0,1994497	0,307157	0,0056895	0
200	0,002229302	0,2747338	0,4203385	0,0116922	0
250	5,56E-03	0,3332216	0,5285136	0,0150092	0
300	0,01286396	0,3716224	0,6313227	0,016139	8,70E-09

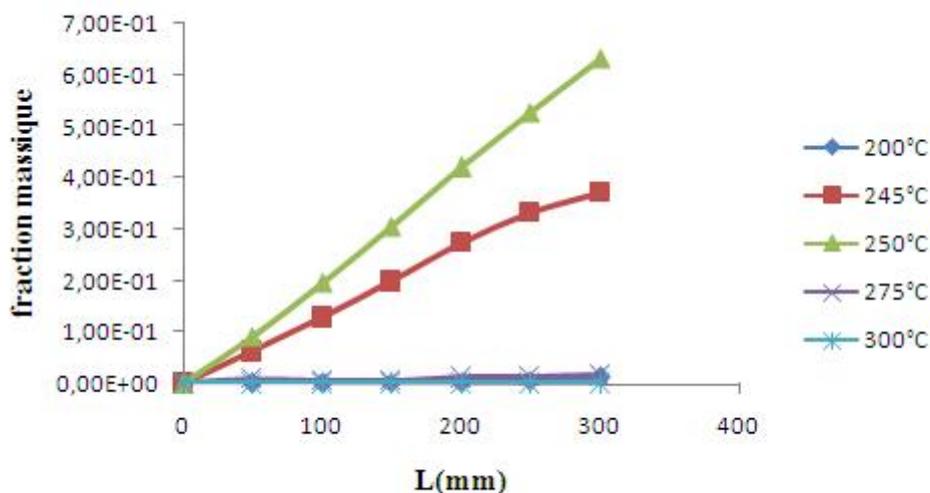


Figure IV.29: Variation du méthane le long du microcannal et en fonction de la longueur de microréacteur.

Le graphe IV.29 comme un pic, le sommet du pic représente un taux de conversion le plus élevé 63% accompagne la température 250°C Pour une vitesse de 0,0002m/s, alors que a 200°C et 295°C il y a un taux plus faible, ce qui indique qu'il y a d'autres composés chimiques qui produisent à part du méthane, donc nous concluons que la température optimale pour l'apparence de méthane est 250°C.

IV.9.5.4. Rapport des réactifs

Tableau IV.14. Rapport des réactifs en fonction de la fraction massique de méthane.

Rapport (CO/H ₂ O)	Fraction massique (H ₂)	Fraction massique (H ₂ O)	Fraction massique (CO)	Fraction massique (CH ₄)
0,25	0,021545	0,5970492	0,1750919	0,1847688
0,33	0,0219419	0,4894848	0,1886639	0,2779675
0,5	0,0173462	0,2060074	0,1158045	0,6434957
1	0,0016131	0,4689328	0,4701103	0,05773043
2	0,0348413	0,2972704	0,6133153	0,0197314
3	0,0192813	0,1969445	0,5908237	0,1736691
4	0,0072239	0,071492	0,2827374	0,6313227

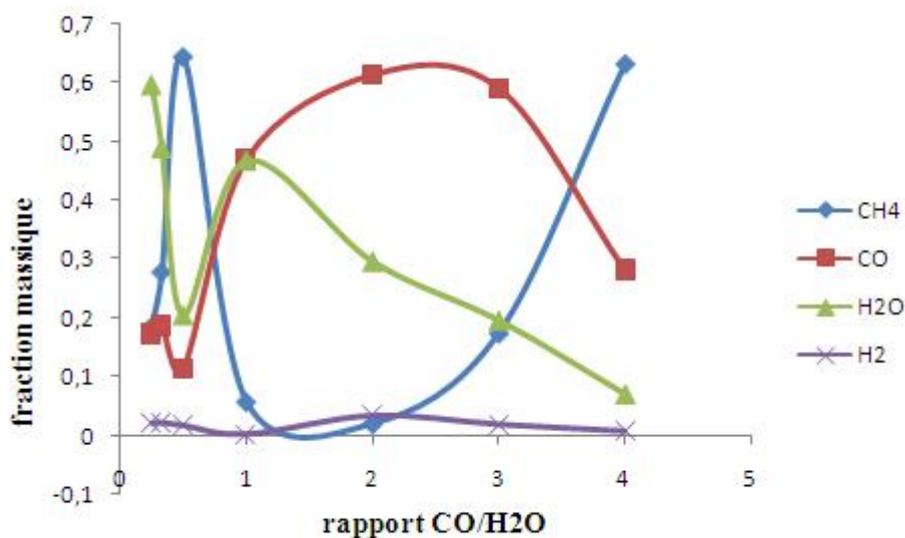


Figure. IV.30 : Variation de la fraction massique de CH₄ et CO en fonction du rapport des réactifs.

D'après cette courbe, quand le rapport CO/H₂O augmente la fraction massique de méthane augmente jusqu'à CO/H₂O= 0,5 et CO/H₂O= 4 correspond 63% et 64% respectivement de méthane.

Donc le rapport d'entrée de CO/H₂O est très important pour une valeur de conversion acceptable.

IV.9.5.5. Géométrie et dimensions de microréacteur

Tableau IV.15. Géométrie du microréacteur

Fraction massique à la sortie du microcannal (CH ₄)	La hauteur H (mm)	Le diamètre (mm)
0,999	600	1,0
0,348	450	1,0
0,274	360	1,0
0,226	300	1,0
0,188	250	1,0
0,180	240	1,0
0,999	600	0,5
0,998	450	0,5

0,997	360	0,5
0,356	300	0,5
0,286	250	0,5
0,273	240	0,5

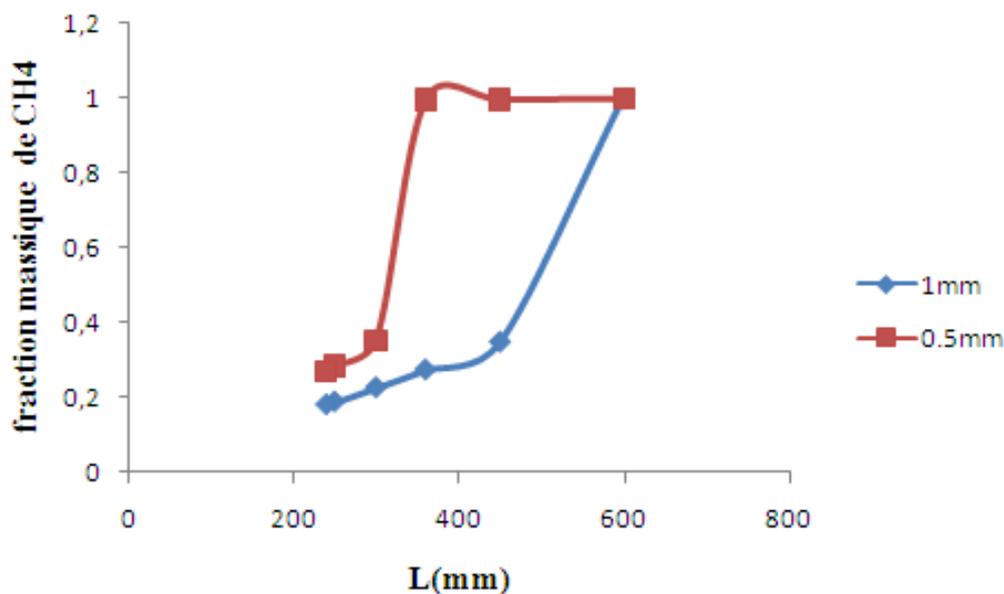


Figure IV.31. Variation de la fraction de méthane le long de microcannal pour deux dimensions différentes.

Par rapport au tableau ci-dessus (IV.15) la géométrie du microréacteur joue un rôle très important sur le taux de conversion, d'où, nous trouvons un taux de 0,9994 correspond a un microcannal d'une longueur de 600mm et de diamètre 1mm, finalement, nous trouvons 0,9987 de CH₄, a une longueur 600mm, 0,998 a 450mm et 0,997 a 360mm pour le même diamètre 0,5mm.

Donc la dimension optimale pour ce microréacteur est 360mm de longueur et 0,5 mm de diamètre.

IV. 10. Discussion des résultats

Au terme de ce travail nous avons essayé d'étudier la simulation de synthèse du méthane obtenu selon les deux réactions :



Ainsi, l'optimisation du maillage quadrilatérales nous a permis de chercher, par la suite, le modèle final de la réaction en étudiant séparément le mode diffusion et le mode réaction. Le couplage des deux modèles a donné un meilleur résultat.

En prenant des intervalles différents de vitesse, de température et de rapport CO/H₂O nous avons pu établir un domaine optimal de ces deux paramètres (V=0,0002m/s, T=250°C, et CO/H₂O =0,5), et avoir accès au dimensionnement du microréacteur dont la longueur calculée est 360 mm et le diamètre 0,5 mm.

Le rendement obtenu, à la fin de simulation et optimisation de différentes paramétrées, est de l'ordre de 99% en méthane. Confronté à d'autres études cette conversion est nettement meilleure puisque des travaux antécédents ont obtenus des rendements ne dépassant pas les 0,125% Ranjeeth Kalluri et all [33].

Les procédés classiques visant les mêmes réactions ont pu atteindre les 36% de conversion à 565°C sur un catalyseur traditionnel Cu-ZnO à 275°C [22].

L'étude faite par Bader, A. et all [6] concernant la synthèse du méthane à basses températures et haute pression par un procédé classique à partir des gaz de synthèse, a donné un rendement de 51% en méthane.

Peu de travaux, en littérature, ont étudié la synthèse du méthane dans les conditions des micros usines. Nous pensons que notre contribution est originale du fait que les études des procédés classiques sont plus onéreuses et peu rentable par rapport aux microréacteurs. Notre approche est donc prometteuse et peut avoir un essor très important dans le proche avenir.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce projet, nous nous sommes basé surtout sur le développement d'une méthodologie d'étude du taux de conversion la mise en œuvre et la conduite d'une réaction endothermique dans les microcanaux.

Afin de réaliser ce projet, nous avons opté pour le logiciel de calcul Fluent (CFD).

Pour utiliser ce logiciel, il faut réunir toutes les données physico-chimiques des espèces des deux réactions ainsi que les données cinétiques de la réaction elle-même.

Chercher des corrélations des données physiques (viscosité, conductivité, chaleur spécifique et masse volumique).

Ces données nous ont prit beaucoup de temps pour les trouver, les rassembler et les utiliser par la suite dans nos simulations.

Par conséquent nous n'avons pas eu l'occasion d'avoir un module spécialement sur le logiciel Fluent, donc l'apprentissage nous a aussi coûté beaucoup de temps nécessaire pour la réalisation des simulations planifiées pour ce projet .Grâce à ce mémoire nous avons pu élargir un peu nos connaissances sur les logiciels Fluent et Gambit. L'analyse paramétrique et la possession des informations et éléments nécessaires, pour simulation, pour réaliser par la suite des expériences dans les ateliers, nous épargne la perte de temps et le gaspillage des matières premières des solutions.

Après l'ensemble des simulations réalisées dans la configuration du microréacteur et pour le système réactionnel choisi, nous avons pu rassembler quelques résultats :

- Dans la réaction de gaz a eau, pendant les simulations, lorsque l'on a augmenté la vitesse, il s'est produit un choc de réaction où la température a augmenté en ce point qui a engendré des difficultés quant au bon déroulement de la réaction ($v = 0,02\text{m/s} : X_{\text{CH}_4}=0,18$) .Par contre, avec une diminution de vitesse, la réaction s'est déroulée correctement ($v = 0,002\text{m/s} : X_{\text{CH}_4}=0,25$) avec un rendement de réaction important et ainsi de suite jusqu'à ($v= 0,0002\text{m/s} : X_{\text{CH}_4} = 0,44$), donc l'objectif recherché est atteint.

CONCLUSION GENERALE

- Le taux de conversion est encore augmenté quand nous modifions le rapport des réactifs CO/H₂O comme par exemple (CO/H₂O= 4 : X_{CH₄} = 0,63).
- Le changement de température, il a un rôle d'influence sur le taux de conversion, celui de T est meilleur que celui de (T= 250°C : X_{CH₄} = 63%).
- Quand nous jouons sur les démentions du microcannal (la largeur, la longueur), aussi le taux de conversion de méthane est augmente jusqu' a 0.99.

ANNEXE

ANNEXE I

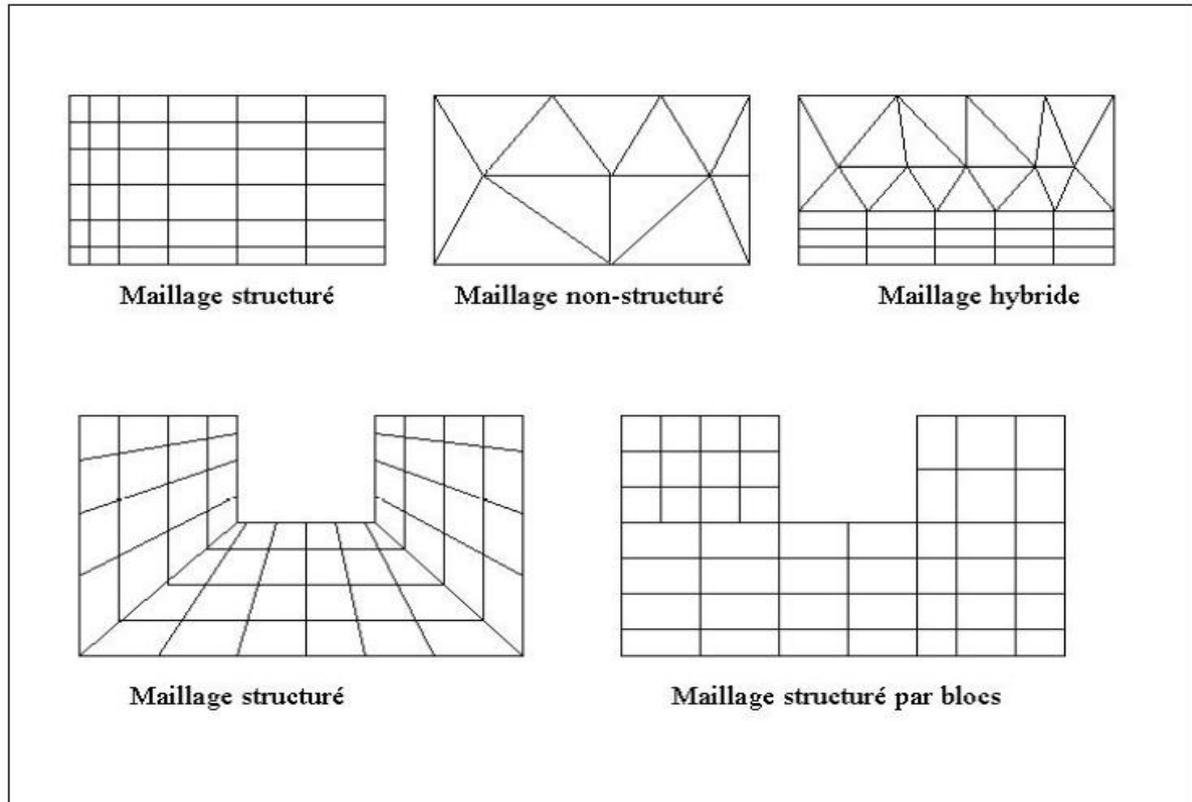


Figure IV.3: types de maillages et maillages structurés par blocs en 2D.

ANNEXE

ANNEXE II

Tableau IV.6. Résultats obtenue après une simulation avec une seule réaction

Xi	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
0	1,63E-04	0,00012719	1,04E-04	1,03E-04	1,33E-04	1,52E-04	1,29E-04	1,79E-04	1,72E-04
10	0,129134	0,1108065	0,1292061	0,1011605	0,1117066	0,1273015	1,33E-01	0,1480625	0,1329971
50	0,3708713	0,3583512	0,4594649	0,3305171	0,3634571	0,3874634	0,4182902	0,47366756	0,47853
100	0,4724441	0,4781125	0,5764502	0,4278653	0,4539489	0,4889929	0,5089538	0,5895405	0,586974
200	0,512968	0,5277413	0,6471497	0,4559184	0,4856582	0,5551491	0,5766759	0,6706618	0,6610083
300	0,5169675	0,5412334	0,6564129	0,4574506	0,4963317	0,56023632	0,5791149	0,682715	0,675318

ANNEXE

ANNEXE III

Tableau IV.7 : Résultats obtenus d'après un calcul de deux réactions en même temps

i	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
0,5	0,1970073	0,2042822	0,199991	0,2000497	0,2032824	0,2073061	0,2000003	0,200527	0,1993527
0,4	2,33E-01	2,34E-01	2,27E-01	2,36E-01	2,41E-01	2,39E-01	2,29E-01	2,25E-01	2,25E-01
0,3	0,2517521	0,248173	0,2374841	2,64E-01	2,59E-01	0,2561611	2,43E-01	0,2357657	0,2376433
0,2	0,2645021	0,2577119	0,2443646	0,2829952	0,2719709	0,2699599	2,52E-01	0,2421097	0,2432489
0,1	0,2714565	0,264929	0,247423	0,2944331	0,2799821	0,2780527	2,56E-01	0,2451231	0,2466367
0	0,275175	0,2676135	0,2483764	0,2983356	0,2823587	0,2799209	0,2570768	0,24563	0,247712
-0,1	0,2714565	0,264929	0,2474423	0,2944331	0,2799821	0,2780527	0,2561099	0,2451231	0,2466367
-0,2	0,2645021	0,2577119	0,2443646	0,2829952	0,2719709	0,2699599	0,2518063	0,2421097	0,2452489
-0,3	0,2517521	0,248173	0,2374841	0,2635579	0,2585036	0,2561611	0,2425099	0,2357657	0,2376433
-0,4	0,2330784	0,2340675	0,2265093	0,2359415	0,2413457	0,239281	0,2289144	0,2250776	0,2245317
-0,5	0,1970073	0,2042822	0,199991	0,2000497	0,2032824	0,2073061	0,2000003	0,200527	0,1993527

Référence bibliographique

- [1] Cyril RENAULT « Développement de microréacteur pour la synthèse de radio-traceurs pour l'imagerie médicale » thèse de doctorat, université de Toulouse, 2011.
- [2] « L'Intensification des Procédés au cœur du développement durable », Agence Américaine de Protection de l'Environnement, université de Toulouse, 2008. (Présentation).
- [3] Yoshiaki Tanaka, Osamu Tonomura, Katsumi Isozaki, Shinji Hasebe « Detection and diagnosis of blockage in parallelized microreactors», Chemical Engineering Journal, 2011.
- [4] Yu-Tang Chen, Shung-Wen Kang, Wen-Chian Tuh and Tsung-Hsin Hsiao, «Experimental Investigation of Fluid Flow and Heat Transfer in Microchannels», Journal of Science and Engineering, 2004.
- [5] Barbara Graf, Hendrik Schulte, Martin Muhler « The formation of methane over iron catalysts applied in Fischer–Tropsch synthesis: A transient and steady state kinetic study», Journal of Catalysis, article pdf 2010.
- [6] Bader, A Bauersfeld, S.Brunhuber, C.Pardemann, R.Meyer, B. « Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant», Department of Energy Process Engineering and Chemical Engineering Germany.
- [7] Flavie Sarrazin « Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse.
- [8] Yoshihiro Kawamura, Naotsugu Ogura, Tadao Yamamoto, Akira Igarashi « A miniaturized methanol reformer with Si-based microréacteur for a small PEMFC», Chemical Engineering Science, 2006.
- [9] A.Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, D. Qiu, T. LaPlante, W.A. Rogers « Microchannel process technology for compact methane steam reforming », Chemical Engineering Science, 2004.
- [10] I. moukhlenov « principe de la technologie chimique » édition MIR.MOSCO, 1986.
- [11] Guoqing Guan, Katsuki Kusakabe, Masatsugu Taneda, Masato Uehara, Hideaki Maeda « Catalytic combustion of methane over Pd-based catalyst supported on a macroporous alumina layer in a microchannel reactor», Chemical Engineering Journal, 2008.
- [12] Mohammad Irani, Asghar Alizadehdakhel, Ali Nakhaei Pour, Nasibeh Hoseini, Morteza Adinehnia « CFD modeling of hydrogen production using steam reforming of methane in monolith reactors: Surface or volume-base reaction model», journal of hydrogen energy, 2011.
- [13] Guoqing Guan, Katsuki Kusakabe, Masatsugu Taneda, Masato Uehara, Hideaki Maeda Catalytic «combustion of methane over Pd-based catalyst supported on a

macroporous alumina layer in a microchannel reactor», *Chemical Engineering Journal*, 2008.

[14] Yu-Tang Chen, Shung-Wen Kang, Wen-Chian Tuh and Tsung-Hsin Hsiao «Experimental Investigation of Fluid Flow and Heat Transfer in Microchannels», *Journal of Science and Engineering*, 2004.

[15] A. S. Rawool, Sushanta K. Mitra, S. G. Kandlikar «Numerical simulation of flow through microchannels with designed roughness», *Microfluid Nanofluid*, 2005.

[16] Sujit Srinivas, Amit Dhingra, Hong Im, Erdogan Gulari «A scalable silicon microreactors for preferential CO oxidation: performance comparison with a tubular packed-bed microreactors», *Applied Catalysis*, 2004.

[17] N. DIMICELI RAIMONDI «transfert de matière en microcannal : application a la réaction chimique », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2008.

[18] G. Arzamendi, Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía « Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors studied through kinetic analysis and CFD simulations», *Chemical Engineering Journal*, 2011.

[19] Adrien Wanko, Robert Mose, Antoine Sadowski «simulation des transferts réactifs multi-constituants au sein des lits d'infiltration percolation – évaluation des capacités d'oxygénation », *Journal of Water Science*, 2006.

[20] Nobuyuki Satofuka, Koji Morinishi, and Keigo Kamitsuji « Comparison of Kinetic and Navier-Stokes Solutions for Rarefied Gas Flows in Micro-channels», The University of Shiga Prefecture, Japan.

[21] C. Galletti, S. Specchia, V. Specchia « CO selective méthanation in H₂ -rich gas for fuel cell application: Microchannel reactor performance with Ru-based catalysts», *Chemical Engineering Journal*, 2011.

[22] Yang Wang, Zhijun Zhou, Weijuan Yang, Junhu Zhou, Jianzhong Liu, Zhihua Wang, Kefa Cen «Combustion of hydrogen-air in micro combustors with catalytic Pt layer», *Energy Conversion and Management*, 2010.

[23] le génie chimique a l'usage des chimistes et corrélation des constantes de Lennard-Jones.

[24] M.N. Kashid, n, W. Kowalin´ski, A. Renken, J. Baldygan, L. Kiwi-Minsker «Analytical method to predict two-phase flow pattern in horizontal micro-capillaries», *Chemical Engineering Science*, 2012.

[25] Marilyne Roumanie « microréacteur pour la catalyse hétérogène: stockage d'hydrogène dans les hydrocarbures, filtre pour capture gaz », thèse de doctorat, école nationale supérieure des mines Saint-Etienne 2005.

[26] Ahmet K. Avcı, David L. Trimm, Mustafa Karakaya « Microréacteur catalytic combustion for chemicals processing », *Catalysis Today*, 2010.

- [27] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon « Heat exchanger / reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art», Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse.
- [28] Georgios D. Stefanidis, Dionisios G. Vlachos « High vs. low temperature reforming for hydrogen production via micro technology », Chemical Engineering Science, 2009.
- [29] Qianwen Zhang, Xiaohong Li, Kenji Asami, Sachio Asaoka, Kaoru Fujimoto «Synthesis of LPG from synthesis gas», Fuel Processing Technology, 2004.
- [30] Ahmet K. Avcı, David L. Trimm, Mustafa Karakaya «Microreactors catalytic combustion for chemicals processing », Catalysis Today, 2010.
- [31] Hao Liang, Yuan Zhang, Yuan Liu «Monolithic macroporous catalysts — a new route for miniaturization of water-gas shift reactor», Journal of Natural Gas Chemistry, 2009.
- [32] Ranjeeth Kalluri, Jing Huang, Aqil Jamal, Brian Turk and Raghubir Gupta «Use of CFD as a Design Tool for Scale-Up of Fluidized-bed Reactors», Center for Energy Technology, RTI International, Research Triangle Park, NC, 2010.
- [33] M. Zanfır, A. Gavriilidis «Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor », Chemical Engineering Science, 2003.
- [34] Matthieu Roudet, Karine Loubieren, Christophe Gourdon, Michel Cabassud «Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels», Chemical Engineering Science, 2011.
- [35] P. LEPRINCE, A. CHAUVEL, J-P. CATRY, L. CASTEX « procédés de pétrochimie », édition TECHNIP, PARIS 15°, 1971
- [36] ALCIMED « Les microréacteurs : opportunités et applications pour les industries chimiques», 2006 (présentation)
- [37] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, D. Klvana «Methane and propane combustion over lanthanum transition-metal perovskites: role of oxygen mobility», Applied Catalysis, 2004.
- [38] G. Hetsroni, A. Mosyak, E. Pogrebnyak, L.P. Yarin «Fluid flow in micro-channels», International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005.
- [39] C. Boyer – P. Font «Les microréacteurs : Quelles opportunités pour les industries chimiques », Expérience IFP, 2007.
- [40] J. Aubin, L. Prat, C. Xuereb, C. Gourdon « Effect of Microchannel Aspect Ratio on Residence Time Distributions and the Axial Dispersion Coefficient», Laboratoire de Génie Chimique CNRS / INPT / UPS, Université of Toulouse, France, 2008.
- [41] calculer par logiciel ASPEN.
- [42] Manuel opératoire Gambit

[43] Manuel opératoire Fluent

[44] Yongtaek Choi, Harvey G. Stenger « Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen», Journal of Power Sources, 2003.

[34] Christian Ngo « l'énergie, ressources, technologies, et environnement», 3^{eme} édition, Dunod, paris 2008.

[45] Yang Wang, Zhijun Zhou, Weijuan Yang , Junhu Zhou, Jianzhong Liu, Zhihua Wang, Kefa Cen « Combustion of hydrogen-air in micro combustors with catalytic Pt layer», Energy Conversion and Management, 2010.

[46] Flavie Sarrazi, Laurent Prat, Gilbert Casamatta « Mise en œuvre de microréacteurs à l'échelle de microgouttes : caractérisation du mélange», Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse.