

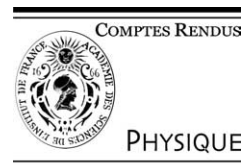


ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Physique 5 (2004) 597–608



Microfluidics/Microfluidique

## Intensification des procédés par microstructuration

Jean-Marc Commenge, Laurent Falk \*, Jean-Pierre Corriou, Michael Matlosz

Laboratoire des sciences du génie chimique – CNRS, École nationale supérieure des industries chimiques,  
1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy cedex, France

Disponible sur Internet le 28 mai 2004

Présenté par Guy Laval

### Résumé

A partir d'une représentation analytique simple d'un procédé comportant des opérations de transfert et/ou de réaction, on relie l'efficacité du procédé au rapport de 2 constantes de temps : le temps de passage du fluide et le temps caractéristique d'opération. L'analyse de l'évolution du temps caractéristique d'opération en fonction des dimensions caractéristiques du système montre, en fonction de la nature de l'opération, comment la microstructuration permet d'améliorer les performances et/ou de miniaturiser le procédé étudié. *Pour citer cet article : J.-M. Commenge et al., C. R. Physique 5 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Process intensification by microstructuration.** Based on a simple model of a process involving transfer operations and/or reactions, this study relates the process efficiency to the ratio of two time constants: the space time of the fluid and the characteristic time of the operation. Further analysis of the variation of the characteristic time as a function of the characteristic dimensions of the system demonstrates how microstructuration enables the improvement the process efficiency and/or the miniaturization of the process, depending on the main operation involved. *To cite this article: J.-M. Commenge et al., C. R. Physique 5 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* Temps caractéristique ; Microstructuration ; Procédé ; Transfert ; Réacteur ; Intensification ; Miniaturisation

*Keywords:* Characteristic times; Microstructuration; Process; Transfer; Reactor; Intensification; Miniaturization

### Notations

$C$	Concentration [mol/m <sup>3</sup> ]
$C_p$	Chaleur spécifique [J/kg/K]
$D$	Diffusivité moléculaire [m <sup>2</sup> /s]
$E$	Energie d'activation [J/mol/K]
$h$	Coefficient d'échange thermique [W/m <sup>2</sup> /K]
$k_s$	Constante cinétique [m/s]
$k_v$	Constante cinétique [(mole m <sup>-3</sup> ) <sup><math>n</math></sup> -1/s]
$k_{ech}$	Coefficient d'échange de matière [m/s]
$L$	Longueur [m]
$\dot{m}$	Débit massique [kg/s]
$N_c$	Nombre de canaux [–]

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [laurent.falk@ensic.inpl-nancy.fr](mailto:laurent.falk@ensic.inpl-nancy.fr) (L. Falk).

$Nu$	Nombre de Nusselt = $2hR/\lambda$ [-]
$NUT$	Nombre d'unités de transfert [-]
$Q$	Débit volumique [ $m^3/s$ ]
$R$	Rayon [m]
$R_g$	Constante des gaz parfait [J/mol/K]
$S$	Section droite [ $m^2$ ]
$Sh$	Nombre de Sherwood = $2k_{ech}R/D$ [-]
$t$	Temps [s]
$T$	Température [K]
$u_m$	Vitesse moyenne [m/s]
$V$	Volume [ $m^3$ ]

### Notations grecques

$\Delta P$	Perte de charge [Pa]
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction [J/mol]
$\Delta T$	Variation de température [K]
$\eta$	Efficacité [-]
$\lambda$	Conductivité thermique [W/m/K]
$\rho$	Masse volumique [ $kg/m^3$ ]
$\tau$	Temps caractéristique [s]

### Indices et exposants

0	initial
A	activation
c	canal
diff	diffusionnel
ech	échange
in	entrée
n	ordre cinétique
out	sortie
p	paroi
reac	réaction
s	surfactive
ther	thermique
v	volumique

## 1. Introduction

Les procédés de transformation de la matière et de l'énergie font intervenir de multiples phénomènes couplés, hydrodynamique, transferts de matière et de chaleur et des réactions chimiques, à différentes échelles spatiales et temporelles. Les processus les plus lents ont les temps caractéristiques les plus élevés, ce qui traduit l'influence des phénomènes limitants. En pratique, ces limitations affectent considérablement les performances d'un procédé de transformation mais peuvent être partiellement levées par une intensification des transferts obtenue en dégradant un surplus d'énergie mécanique (circulation forcée, agitation mécanique, fluidisation des lits de particules, ...). L'intensification reste toutefois limitée car pour diminuer les temps caractéristiques d'un facteur 2, il faut dépenser une puissance environ 15 fois plus importante. Par ailleurs, ces méthodes sont parfois difficilement applicables (milieux fortement visqueux) et peuvent entraîner des inconvénients sur les performances de transformation (dispersion, rétro mélange).

Une voie alternative pour l'intensification des transferts consiste, grâce à une utilisation pertinente de la microfluidique, à effectuer la structuration des procédés, en adaptant les dimensions géométriques du système aux temps caractéristiques des processus limitants. Les phénomènes physico-chimiques rapides, impliquant des temps caractéristiques faibles, peuvent alors nécessiter de très faibles dimensions caractéristiques.

Le développement considérable des microtechniques permet à l'heure actuelle de réaliser des micro objets. Grâce à leurs très faibles dimensions de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de millimètres, ces micro objets sont caractérisés par des canaux de petites dimensions et un rapport surface sur volume extrêmement important. Grâce à ce grand rapport

surface sur volume, l'apport ou l'évacuation de la chaleur peut ainsi se faire de manière extrêmement rapide et efficace. De même les processus de mise au contact et de mélange entre deux fluides réactifs sont particulièrement accélérés du fait de la très faible dimension des canaux. En contrôlant mieux les transferts de matière et de chaleur, les réactions secondaires parasites peuvent être supprimées permettant ainsi d'obtenir des produits de très grande pureté avec une grande sélectivité. Les réacteurs microstructurés offrent donc des conditions totalement nouvelles de fonctionnement jusqu'alors non applicables dans des réacteurs de grandes tailles. Ces objets multi-échelle offrent de nouvelles possibilités pour les procédés de transformation en permettant une intensification sélective des processus physiques et chimiques : nouvelles voies de synthèse produisant moins d'effluents non-valorisables, sécurisation d'installations à risque, etc.

L'utilisation de faibles dimensions caractéristiques dans les réacteurs microstructurés peut permettre, grâce à l'intensification des transferts, à une réduction de taille conséquente d'un appareil. Bien que cela ne soit pas une fin en soi en Génie des Procédés, l'étude de miniaturisation permet de montrer comment en jouant sur l'échelle caractéristique du système on parvient à l'intensification désirée. Cette étude présente donc une démarche générale de miniaturisation, c'est-à-dire une réduction quantitative du volume de l'installation, à efficacité et production constantes. La description de cette démarche dans le cas des transferts de chaleur et de matière devra également permettre de déduire des stratégies de miniaturisation pour le développement de procédés embarqués.

## 2. Temps caractéristique et efficacité d'opération

Considérons différents procédés continus dans lesquels on effectue une opération particulière : transfert thermique dans un échangeur de chaleur, transfert de matière dans un contacteur ou un absorbeur et réaction chimique dans un réacteur. Il est évidemment courant de rencontrer des procédés dans lesquels on effectue des opérations combinées et le raisonnement présenté ci-après peut être généralisé. On peut définir dans chacun des cas un temps caractéristique d'opération qui est soit un temps d'échange thermique, soit un temps de transfert par diffusion, soit un temps caractéristique de la réaction. Ces temps caractéristiques qui apparaissent lors de l'adimensionnalisation des équations de bilans expriment l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour réaliser la même opération en mode discontinu.

Pour chaque opération de transfert (chaleur, matière, etc.) ou de transformation (réaction homogène, réaction hétérogène, etc.), on peut définir le nombre d'unités de transfert NUT comme le rapport du temps de passage  $\tau$  du fluide dans l'appareil sur le temps caractéristique d'opération  $\tau_{op}$  tel que :

$$NUT = \frac{\tau}{\tau_{op}}. \quad (1)$$

Pour chacune de ces opérations, l'efficacité ou le rendement de l'opération est définie comme le rapport du débit d'extensité réellement transféré ou transformé sur le débit maximal d'extensité transférable ou transformable. On conçoit très naturellement que l'efficacité du procédé est d'autant plus élevée que le temps de passage du fluide est grand devant le temps caractéristique d'opération, (nombre d'unités de transfert important) puisqu'on laisse plus de temps au fluide pour assurer le transfert ou la conversion nécessaire.

Considérons le cas simple d'un écoulement de type piston dans un canal de longueur  $L_c$ , dans lequel on effectue une opération caractérisée par un système du 1<sup>er</sup> ordre :

- température constante de la paroi dans le cas du transfert de chaleur ;
- concentration constante à la paroi dans le cas du transfert de matière ;
- réaction homogène ou hétérogène de cinétique proportionnelle à la concentration du réactif.

Le Tableau 1 présente les temps caractéristiques d'opération impliqués dans les cas de figure considérés ici, ainsi que leur variation en fonction de la dimension caractéristique des canaux de longueur  $L_c$  et de rayon  $R$ . Le Tableau 2 regroupe les définitions de l'efficacité en fonction du nombre d'unités de transfert dans les cas précités.

Par exemple dans le cas de l'échangeur thermique, le fluide échange de la chaleur avec la paroi à température constante  $T_p$ . Les températures d'entrée et de sortie du fluide sont respectivement  $T_{in}$  et  $T_{out}$ . L'efficacité de l'échange est alors le rapport de la puissance thermique échangée par le fluide  $\dot{m}C_p(T_{in} - T_{out})$  sur le maximum de puissance thermique échangeable. L'expression reportée dans le Tableau 2 s'obtient en négligeant les variations du débit  $\dot{m}$  et de la chaleur sensible  $C_p$ . L'efficacité s'exprime alors aisément en fonction du nombre d'unités de transfert thermique  $NUT_{ther}$ , donc en fonction des propriétés du fluide, des dimensions du canal et du coefficient d'échange.

Dans le cas simple d'un système du premier ordre, on note que l'efficacité de l'opération  $\eta$  est une fonction exponentielle décroissante du nombre d'unités de transfert :  $\eta = 1 - e^{-NUT}$ . Lorsque le temps de passage est égal au temps caractéristique de l'opération, le rendement est de 63 % et il est nécessaire d'atteindre un temps de passage au moins 3 fois plus important

Tableau 1  
Temps caractéristique d’opération et dépendance par rapport au rayon caractéristique  $R$

Type de transfert	Temps caractéristique d’opération $\tau_{op}$	Dépendance par rapport à la dimension $R$
Echange thermique laminaire	$\rho C_p R^2 / (\lambda Nu)$	$\sim R^2$
Réaction hétérogène		
– limitation diffusionnelle	$R^2 / (DSh)$	$\sim R^2$
– limitation cinétique	$R / (2k_s)$	$\sim R$
Réaction homogène		
– limitation cinétique	$1/k_v$	<i>cste</i>

Tableau 2  
Définitions de l’efficacité et du nombre d’unités de transfert NUT pour différents types d’opération

Type de transfert	Efficacité $\eta$	Expression	$NUT_i$
Echange thermique laminaire	$(T_{in} - T_{out}) / (T_{in} - T_p)$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{th})$	$(\lambda Nu L_c) / (\rho u_m C_p R^2)$
Réaction hétérogène			
– limitation diffusionnelle	$1 - C/C_0$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{diff})$	$2k_d L_c / (u_m R)$
– limitation cinétique	$1 - C/C_0$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{rea})$	$2k_s L_c / (u_m R)$
Réaction homogène			
– limitation cinétique	$1 - C/C_0$	$\eta = 1 - \exp(-NUT_{rea})$	$2k_s L_c / (u_m R)$

pour parvenir à un rendement de 95 %. Ce résultat tout à fait classique montre dans quelle mesure la diminution du temps caractéristique d’opération peut permettre à temps de passage constant d’atteindre une efficacité plus élevée ou à efficacité égale de diminuer la longueur du canal et ainsi de miniaturiser le procédé et de diminuer la perte de charge.

Suivant le Tableau 1, on note que le gain possible est fonction de la variation du temps caractéristique d’opération, fonction du rayon  $R$ , et est très différent selon les phénomènes impliqués. Ainsi,  $\tau_{op}$  varie comme le carré du rayon pour l’échange de chaleur à nombre de Nusselt  $Nu$  constant, ainsi que pour des réactions limitées par le transfert par diffusion. Par contre, dans le cas d’une réaction hétérogène dont l’efficacité est limitée par la vitesse de la réaction à la paroi du canal, le temps caractéristique est proportionnel à  $R$ . Enfin, le temps d’opération est indépendant de la dimension caractéristique pour une réaction homogène sans limitation diffusionnelle.

Le Tableau 2 montre également que l’efficacité d’un procédé dépend uniquement, en première approximation, du seul nombre d’unités de transfert NUT de l’opération prédominante. Par conséquent, afin que le processus de miniaturisation d’un procédé conserve l’efficacité de ce procédé, donc sa productivité, il est nécessaire de conserver le nombre d’unités de transfert, donc de modifier simultanément  $\tau$  et  $\tau_{op}$ . On peut donc s’attendre à ce que la miniaturisation soit menée de manière différente selon le phénomène prédominant.

### 3. Intensification locale et intensification globale

La diminution du temps caractéristique d’opération peut permettre un gain significatif soit sur le rendement, soit sur la compacité d’un procédé. Cette diminution du temps caractéristique d’opération, c’est à dire l’intensification des transferts, peut être atteinte de deux manières différentes, soit de manière globale, soit de manière locale. Pour mettre en évidence cette distinction, le transfert de chaleur à température de paroi constante dans un canal est un exemple pertinent. Le temps caractéristique de cette opération s’écrit :

$$\tau_{op} = \frac{\rho C_p R}{2h} = \frac{\rho C_p R^2}{\lambda Nu} \tag{2}$$

L’intensification globale consiste à réduire la dimension caractéristique du canal pouvant aller jusqu’à l’échelle du micron. Pour un échange à température constante en écoulement laminaire dans des canaux cylindriques rectilignes, le nombre de Nusselt établi en canal lisse est égal à 3,66 et est indépendant de la dimension caractéristique. La réduction du diamètre des canaux implique alors simultanément une augmentation de la surface spécifique d’échange et du coefficient d’échange, ces deux propriétés variant comme l’inverse du rayon  $R$ . Il est donc possible d’échanger la même puissance thermique dans un volume plus petit, sans modifier la qualité de l’échange, c’est-à-dire le nombre de Nusselt. L’intensification est globale car le volume nécessaire de l’échangeur est plus petit, mais non locale, car le nombre de Nusselt est invariant.

Par opposition, l'intensification locale cherche à augmenter les nombres de Nusselt moyens. Pour cela, la force motrice du transfert doit être localement augmentée, via la réduction des limitations au transfert, par la fabrication d'une géométrie appropriée. Ainsi, dans le cas de l'échange thermique d'un gaz s'écoulant dans une structure métallique, les principales limitations au transfert de chaleur résident dans le transfert conductif dans la phase gazeuse. Pour mettre en oeuvre une intensification locale du transfert, la géométrie doit permettre de briser ces résistances en amenant le fluide s'écoulant au centre des canaux, en contact direct avec la paroi. Des géométries adaptées ont été proposées, où la structuration de l'écoulement est telle que des points de mélange thermique sont présents dans l'échangeur [1,2]. Les profils de température et les nombres de Nusselt n'ont alors pas le temps de s'établir et la valeur du coefficient d'échange moyenné sur le volume du réacteur est supérieure à celle d'un échange à température constante. L'intensification est alors locale car il est possible dans ce cas d'augmenter la puissance thermique échangée sans réduire les dimensions caractéristiques du système. Nous ne traiterons ici que le problème de l'intensification globale.

#### 4. Moyens de miniaturisation

Nous étudions, dans le cas de différents types de transfert, la miniaturisation d'un appareil constitué initialement d'un seul macro-canal et pouvant évoluer en une multitude de micro-canaux parallèles. On conserve la productivité du procédé constante, c'est-à-dire le débit  $Q_{\text{tot}}$  traversé et l'efficacité  $\eta$ . Dans chaque cas, l'évolution du nombre de microcanaux  $N_c$ , de leur longueur  $L_c$ , du volume total de l'installation  $V$ , de sa section droite  $S$  et de la perte de charge  $\Delta P$  seront décrits en fonction du rayon  $R$  des microcanaux.

##### 4.1. Temps d'opération indépendant de $R$

Le Tableau 1 montre que le temps caractéristique de l'opération est indépendant du rayon  $R$  pour une réaction homogène limitée par la vitesse de réaction. Afin de conserver l'efficacité de la conversion, il est nécessaire de travailler avec le même nombre d'unités de transfert, donc la miniaturisation doit conserver le temps de passage  $\tau$ .

A efficacité constante, la production est maintenue constante en traitant le même débit  $Q_{\text{tot}}$  qui peut être relié au nombre de canaux  $N_c$ , à leur rayon  $R$  et à la vitesse débitante dans chaque canal  $u_m$ , tel que :

$$Q_{\text{tot}} = N_c \pi R^2 u_m. \quad (3)$$

De la même manière, le temps de passage  $\tau$  s'écrit :

$$\tau = \frac{L_c}{u_m} = \frac{\pi N_c L_c R^2}{Q_{\text{tot}}} \quad (4)$$

ce qui implique, pour un temps de passage constant, un produit  $N_c L_c R^2$  constant. Or, le volume du réacteur varie comme le volume des canaux, donc :

$$V \sim N_c L_c R^2 = \text{cte}. \quad (5)$$

Il est donc impossible de réduire le volume global du procédé lorsque le temps caractéristique de l'opération est indépendant du rayon des canaux  $R$ .

##### 4.2. Temps d'opération variant comme $R$

Pour les réactions hétérogènes limitées par la vitesse de réaction à la paroi, le temps caractéristique d'opération varie comme le rayon des canaux. Afin de conserver le nombre d'unités de transfert, le temps de passage doit donc également varier comme le rayon  $R$ . Dans ce cas, la miniaturisation doit conserver le produit  $N_c L_c R$ . Par conséquent, le volume global de l'installation varie comme le rayon et la miniaturisation est possible.

##### 4.3. Temps d'opération variant comme $R^2$

Pour des réactions hétérogènes limitées par la diffusion, ainsi que pour l'échange de chaleur par convection forcée, le temps caractéristique de l'opération varie comme le carré du rayon  $R$ . Le temps de passage doit donc également varier comme  $R^2$ . La miniaturisation doit alors conserver le produit  $N_c L_c$ . Dans ce cas, le volume varie comme  $R^2$  et une réduction très importante peut être atteinte sans nécessiter de dimensions caractéristiques trop faibles.

Tableau 3

Evolution du nombre de canaux  $N_c$ , de leur longueur  $L_c$ , de la section droite du bloc  $S$ , de la perte de charge  $\Delta P$  et du volume du bloc  $V$  en fonction du rayon des canaux  $R$  lorsque l'une ou l'autre de ces propriétés est maintenue constante, pour des temps caractéristiques d'opération  $\tau_p$  indépendants de  $R$  ou variant comme  $R$  ou  $R^2$

$m$	$\tau_{op}$	$\tau$	$V$	$N_c$	$L_c$	$S$	$\Delta P$
0	<i>cst</i>	<i>cst</i>	<i>cst</i>	<i>cst</i>	$\sim 1/R^2$	$\sim R^2$	$\sim 1/R^6$
				$\sim 1/R^2$	<i>cste</i>	<i>cste</i>	$\sim 1/R^2$
				$\sim 1/R^3$	$\sim R$	$\sim 1/R$	<i>cste</i>
1	$\sim R$	$\sim R$	$\sim R$	<i>cst</i>	$\sim 1/R$	$\sim R^2$	$\sim 1/R^5$
				$\sim 1/R$	<i>cste</i>	$\sim R$	$\sim 1/R^3$
				$\sim 1/R^2$	$\sim R$	<i>cste</i>	$\sim 1/R^2$
				$\sim 1/R^{5/2}$	$\sim R^{3/2}$	$\sim 1/R^{1/2}$	<i>cste</i>
2	$\sim R^2$	$\sim R^2$	$\sim R^2$	<i>cst</i>	<i>cste</i>	$\sim R^2$	$\sim 1/R^4$
				$\sim 1/R^2$	$\sim R^2$	<i>cste</i>	<i>cste</i>

#### 4.4. Synthèse des différents cas de figure

Pour résumer les différents cas traités, lorsque le temps caractéristique d'opération varie comme  $R^m$  ( $m = 0, 1, 2$ ), la miniaturisation à efficacité constante doit conserver le produit  $N_c L_c R^{2-m}$ , ce qui implique une variation du volume global comme  $R^m$ . La miniaturisation n'est possible que pour des valeurs de  $m$  strictement positives. Un degré de liberté supplémentaire permet encore d'ajuster le nombre de canaux et leur longueur, donc la géométrie générale du système. Pour cela, une étude de la distribution des temps de séjour dans les canaux et son influence sur la productivité pourrait être un critère de choix, mais de façon plus pratique, le calcul de la perte de charge permet de fixer plus précisément ces grandeurs. Dans le cas présent, on a supposé que l'écoulement dans le canal a lieu en régime laminaire et de type Poiseuille. Ainsi, le Tableau 3 présente, pour les différents cas de figure étudiés, l'évolution du nombre de canaux  $N_c$ , de leur longueur  $L_c$ , de la section droite du bloc  $S$ , de la perte de charge  $\Delta P$  et du volume du bloc  $V$  en fonction du rayon des canaux  $R$  lorsque l'une ou l'autre de ces propriétés est maintenue constante.

Pour les différentes valeurs de  $m$ , le Tableau 3 rappelle la relation entre  $\tau_{op}$  et  $R$ . Comme la miniaturisation doit conserver l'efficacité, donc le NUT,  $\tau$  doit varier comme  $\tau_{op}$ , ce qui oblige à conserver le produit  $N_c L_c R^{2-m}$  et fixe dès lors la relation entre le volume  $V$  et  $R$ . Les quatre dernières colonnes montrent comment évoluent les grandeurs caractéristiques selon que l'une ou l'autre est maintenue constante.

Ainsi, par exemple, pour l'échange de chaleur ( $m = 2$ ), il est possible, en réduisant  $R$ , de miniaturiser l'échangeur ( $V \sim R^2$ ) tout en maintenant la perte de charge constante. Il est nécessaire pour cela de réduire la longueur des canaux dans les mêmes proportions ( $L_c \sim R^2$ ), mais d'en augmenter inversement le nombre ( $N_c \sim 1/R^2$ ). Si ces conditions sont respectées, le macro-canal initial aura la même section droite que les  $N_c$  microcanaux réunis.

## 5. Opération surfacique ou volumique

Les résultats présentés dans le Tableau 3 montrent qu'une intensification ne peut être réalisée que pour des types d'opération faisant intervenir des phénomènes de surface ou des transferts par conduction et diffusion, ces deux derniers cas étant les plus adaptés. En effet, la réduction de la dimension caractéristique par un facteur 10 induit alors une miniaturisation d'un facteur 100. Néanmoins, ces types d'opération bénéficient directement des fortes surfaces spécifiques des réacteurs microstructurés.

A contrario, pour des réactions homogènes, l'intensification globale d'un procédé ne permet pas, à productivité constante, de réduire son volume. Cela signifie que la miniaturisation par intensification doit alors être réalisée par intensification locale en augmentant la vitesse de la réaction en travaillant à plus haute température, à pression plus élevée ou à plus forte concentration de réactifs. Néanmoins, les réacteurs microstructurés conservent un intérêt pour ces réactions. En effet, lorsqu'un effet thermique ou des effets de mélange, dont les temps varient en  $R^2$ , introduisent des limitations, la microstructuration permet de s'en affranchir en améliorant l'efficacité de ces effets et donc en découplant les transferts. La sélectivité d'un processus homogène peut donc s'en trouver améliorée.

### 5.1. Nombre de microcanaux

Le Tableau 3 met aussi en évidence le fait qu'il est indispensable de multiplier le nombre de microcanaux parallèles. Dans le cas contraire, c'est-à-dire en conservant le nombre de canaux, quel que soit le type d'opération, l'augmentation de la perte

de charge en  $R^{m-6}$  devient trop importante pour que la miniaturisation soit effective en pratique. Par contre, si le nombre de microcanaux est augmenté, il est possible de restreindre l'augmentation de la perte de charge.

Il ressort ainsi que la miniaturisation à efficacité et production constantes ne s'accompagne pas systématiquement d'une augmentation de la perte de charge. Celle-ci peut même être maintenue constante si le nombre de microcanaux augmente comme  $R^{m/2-3}$ . Cependant, comme le montre le Tableau 3, le dimensionnement d'un tel appareil entraîne une augmentation importante du nombre de microcanaux et donc de la section droite du bloc microstructuré. On obtient ainsi un appareil présentant une forme de galette qui peut présenter plusieurs inconvénients majeurs à l'utilisation :

- la première raison est la difficulté de distribuer de manière uniforme le fluide dans l'ensemble des canaux. On conçoit que les mal-distributions de fluide peuvent très fortement dégrader les performances globales de l'appareil : diminution des temps de passage dans les canaux irrigués et donc de l'efficacité, augmentation des pertes de charge, formation de points chauds, etc. ;
- d'autre part, pour assurer la distribution du fluide, le volume du système de distribution devrait aussi être considéré lors de la miniaturisation d'une installation. Les différentes géométries possibles ne permettent pas d'inclure ce point dans la quantification du volume de l'installation. Il convient néanmoins de noter que ce volume est susceptible de prendre une part importante lorsque le nombre de canaux devient très grand ;
- enfin, l'augmentation importante de la section peut entraîner une nouvelle limitation diffusionnelle au transfert dans le sens transversal (largeur globale du système variant comme  $\sqrt{S}$ ). C'est par exemple le cas du refroidissement thermique par conduction entre un canal placé au centre de la structure et l'extérieur de l'ensemble du bloc structuré pour lequel le temps caractéristique de diffusion thermique varie comme la section  $S$ . Si le canal est le siège d'une réaction exothermique, les dégradations des performances thermiques peuvent entraîner la formation d'un point chaud et détériorer localement la structure.





Pour remédier à ces problèmes géométriques, il existe quelques éléments technologiques innovants, par exemple en termes de conception de distributeurs dans des colonnes de chromatographie industrielle de grand diamètre [3] ou de colonnes d'absorption gaz/liquide, et des réalisations d'échangeurs de chaleur compacts qui rejoignent ces préoccupations. Nous donnons quelques illustrations à la Section 6.

### 5.2. Miniaturisation à perte de charge constante

Pour tous les phénomènes considérés ici, la miniaturisation à perte de charge constante induit une diminution de la longueur de l'installation, mais une augmentation ou une conservation de la section droite. Le Tableau 4 présente l'évolution de la forme géométrique d'un bloc structuré suite à la réduction du diamètre des canaux, à efficacité et perte de charge constantes en fonction du type de transfert impliqué. Pour des phénomènes conductifs ou diffusionnels limitants, la forme de l'installation tend vers une sorte de galette constituée d'une multitude de micro canaux parallèles. Si une diminution de la perte de charge est souhaitée, la section droite du bloc devient très grande et la distribution du fluide peut être très mauvaise. De nouvelles géométries du système de distribution sont alors nécessaires. Ce point sera abordé au paragraphe suivant.

Tableau 4

Evolution de la forme géométrique d'un bloc structuré suite à la réduction du diamètre des canaux d'un facteur 2, à efficacité et perte de charge constantes en fonction du type de transfert impliqué

	Réacteur initial	Réacteur après réduction du diamètre des canaux		
Temps caractéristique		$\tau_{op} \sim R^0$	$\tau_{op} \sim R$	$\tau_{op} \sim R^2$
Nombre de canaux	100	800	560	400
Rayon des canaux	$R_0$	$R_0/2$	$R_0/2$	$R_0/2$
Section droite	$S_0$	$2S_0$	$\sqrt{2} S_0$	$S_0$
Longueur des canaux	$L_0$	$L_0/2$	$L_0/(2\sqrt{2})$	$L_0/4$
Forme géométrique du bloc				

### 5.3. Découplage des phénomènes de transfert

La comparaison de ces différentes opérations met en évidence l'importance de la dimension caractéristique lorsque plusieurs phénomènes de transfert interviennent simultanément sur l'efficacité d'une opération. En réduisant cette dimension, on améliore l'efficacité du mélange par diffusion et de l'échange de chaleur d'un facteur plus important que l'efficacité des réactions hétérogènes, elles-mêmes favorisées par rapport aux réactions homogènes.

En supposant que les efficacités de ces opérations simultanées puissent être exprimées par des relations simples comme celles présentées dans le Tableau 2, il est clair que la microstructuration permet de s'affranchir des limitations dues au mélange et au transfert thermique. Il est donc possible de se focaliser sur les effets de réaction.

En pratique, d'autres couplages peuvent intervenir, notamment dans le cas des réactions hétérogènes, pour lesquelles la limitation au transfert dépend elle-même de la dimension caractéristique : pour des rayons importants, le transfert est limité par la diffusion alors que c'est la réaction qui finit par imposer sa vitesse aux faibles dimensions. Le temps caractéristique d'opération varie donc aussi en fonction de  $R$ . La miniaturisation d'une telle opération doit donc tenir compte de cette transition.

### 5.4. Elargissement à d'autres cas de figure

Enfin, l'intérêt de la démarche générale présentée ici réside dans le fait qu'elle ne se restreint pas aux phénomènes simples en écoulement monophasique. Dans la mesure où il est possible d'exprimer l'efficacité en fonction d'un nombre d'unités de transfert, les comportements observés peuvent être également appliqués. Citons notamment les réactions gaz-liquide, le mélange dans les réactions de polymérisation ou de précipitation et les séparations liquide-liquide [4–8].

## 6. Approche constructale des procédés microstructurés

L'intensification par microstructuration entraîne une augmentation importante du nombre de microcanaux qui nécessitent, pour être performante, un dispositif d'équi-répartition des débits d'alimentation de chaque canal. Par ailleurs, le volume du système de distribution doit être aussi faible que possible et ne doit pas générer une perte de charge importante. Enfin la disposition des canaux parallèles dans le volume de l'appareil, doit être telle qu'elle n'entraîne pas une nouvelle limitation au transfert macroscopique entre le bloc structuré et le milieu ambiant.

Un certain nombre d'études ont montré que des structures de type arborescent pour l'alimentation d'un réseau de canaux parallèles, ou bien même dans certains cas, un réseau arborescent remplaçant totalement le réseau parallèle permettent un gain significatif sur les performances de l'appareil. Ces réseaux peuvent présenter une structure fractale [9] pour laquelle on postule une auto-similarité entre les échelles (invariance géométrique d'échelle) ou bien constructale [10,11] pour laquelle les échelles sont liées entre elles par une relation résultant d'une optimisation sous contrainte (covariance géométrique entre les échelles).

Pour illustrer le propos on peut citer l'étude comparative réalisée par Chen et Cheng [9] sur le refroidissement d'un bloc métallique par un fluide caloporteur. Le bloc est irrigué soit par un réseau de canaux parallèles soit par un réseau à structure fractale, ce dernier étant défini par les deux dimensions suivantes :

- la dimension fractale sur la longueur des canaux

$$D = -\frac{\ln(N)}{\ln(\gamma)} ;$$

- et la dimension fractale sur le diamètre des canaux

$$\Delta = -\frac{\ln(N)}{\ln(\beta)} ;$$

où  $N$  est le nombre de branches de bifurcation d'un canal et  $\gamma$  le rapport de longueur entre deux canaux de niveaux successifs et  $\beta$  le rapport des diamètres entre deux canaux de niveaux successifs. La Fig. 1 représente une telle structure. Ces auteurs ont ainsi montré que la structure fractale présente un gain considérable par rapport à la structure parallèle en terme de perte de charge et de puissance thermique échangée. Ainsi, à partir de 5 niveaux de structuration, la perte de charge peut être divisée par 3 et la puissance d'échange peut être augmentée par un facteur 2 ( $N = 2$ ,  $D = 2$  et  $\Delta = 3$ ).

## 7. Exemple : application à la sûreté des réacteurs

Les dimensions caractéristiques des réacteurs microstructurés sont susceptibles d'apporter un gain concernant la sûreté des procédés par l'augmentation des transferts de matière et de chaleur. En effet, dans le cas de réactions exothermiques, les faibles



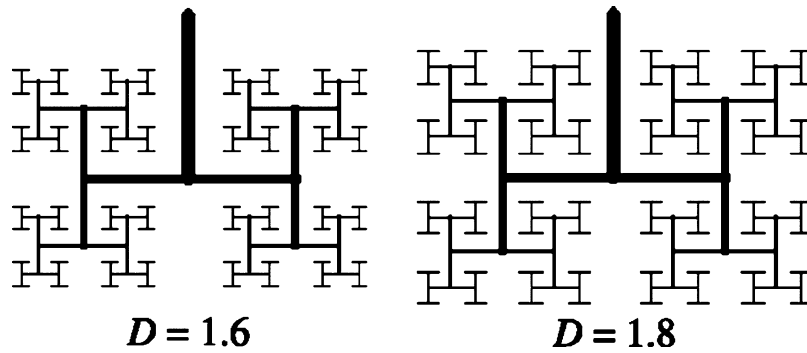


Fig. 1. Réseaux fractal de dimensions 1,6 et 1,8 ( $N = 2, 7$  niveaux) [8].

dimensions peuvent favoriser l'évacuation de la chaleur vers la masse métallique qui constitue le réacteur et devraient ainsi prévenir la formation des points chauds et restreindre les risques d'emballement thermique. La réaction  $H_2-O_2$  a ainsi pu être mise en oeuvre dans des microcanaux d'une centaine de microns de diamètre et maîtrisée thermiquement grâce à un bon échange de chaleur [12,13]. Plus généralement, les réactions exothermiques rapides devraient être plus finement maîtrisées.

Pour des applications plus spécifiques, certaines réactions radicalaires en chaîne peuvent conduire à l'explosion du réacteur. Pour éviter cela, il est nécessaire de favoriser les réactions de terminaison du mécanisme, donc les collisions entre les molécules et les parois en augmentant l'effet de grille. Ainsi, Vlachos [14] a montré que le temps d'induction de la réaction explosive  $H_2-O_2$  croît lorsque la dimension caractéristique du système devient micronique, empêchant même l'initiation de la réaction en chaîne. Bien que les dimensions caractéristiques nécessaires dans ce cas soient très faibles, l'effet de grille sera succinctement décrit.

### 7.1. Maîtrise des réactions exothermiques

Les études du comportement thermique montrent que de forts coefficients d'échange convectif peuvent être atteints dans les microcanaux. Cette capacité peut être avantageusement exploitée pour la mise en oeuvre de réactions fortement exothermiques afin d'évacuer la chaleur produite en évitant la formation de points chauds dans le fluide réactionnel. Pour quantifier cette possibilité, il devient nécessaire de coupler le transfert de matière réactif et le bilan d'énergie dans un microcanal. Les paragraphes suivants cherchent donc à dimensionner les microcanaux de façon à maîtriser l'augmentation de température.

Pour une réaction homogène  $A \rightarrow B$  d'ordre  $n$  et de constante cinétique  $k_v$ , les évolutions de la concentration  $C$  et de la température  $T$ , en fonction du temps de séjour  $t$  dans le microcanal, sont régies par les équations :

$$\frac{dC}{dt} + k_v C^n = 0, \tag{6}$$

$$\frac{dT}{dt} + \frac{2h}{\rho R C_p} (T - T_p) = -\frac{k_v C^n \Delta_r H}{\rho C_p}, \tag{7}$$

où  $h$  est le coefficient d'échange convectif,  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $R$  le rayon du microcanal,  $C_p$  la chaleur sensible du fluide,  $T_p$  la température uniforme de paroi et  $\Delta_r H$  l'enthalpie de la réaction. La constante cinétique  $k_v$  sera supposée suivre la loi d'Arrhénius, qui s'écrit alors :

$$k_v = k_v^0 \exp(-E/R_g T), \tag{8}$$

où  $k_v^0$  est le facteur préexponentiel,  $E$  l'énergie d'activation,  $R_g$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

L'évolution de la température du fluide et de la concentration est alors une fonction du temps caractéristique de la réaction  $\tau_{\text{reac}}$ , du temps caractéristique de l'échange  $\tau_{\text{ech}}$ , de l'augmentation adiabatique de température à conversion totale  $\Delta T_{\text{ad}}$  et de la température d'activation  $T_A$ , définis tels que [15] :

$$\tau_{\text{reac}} = \frac{1}{k_v^0 \exp(-T_A/T_p) C_0^{n-1}}, \quad \tau_{\text{ech}} = \frac{\rho R C_p}{2h}, \quad \Delta T_{\text{ad}} = -\frac{C_0 \Delta_r H}{\rho C_p} \quad \text{et} \quad T_A = -\frac{E}{R_g}. \tag{9}$$

Lorsque le temps caractéristique de la réaction  $\tau_{\text{reac}}$  est grand devant le temps de l'échange  $\tau_{\text{ech}}$ , la chaleur présente dans le fluide est évacuée vers la masse métallique plus rapidement qu'elle n'est produite par la réaction. Il n'y a donc pas de forte accumulation et l'augmentation de température du fluide est faible. Dans le cas contraire, la chaleur générée par la réaction s'accumule dans le fluide et des emballements thermiques peuvent se produire. Ces problèmes sont, d'une part, un risque pour

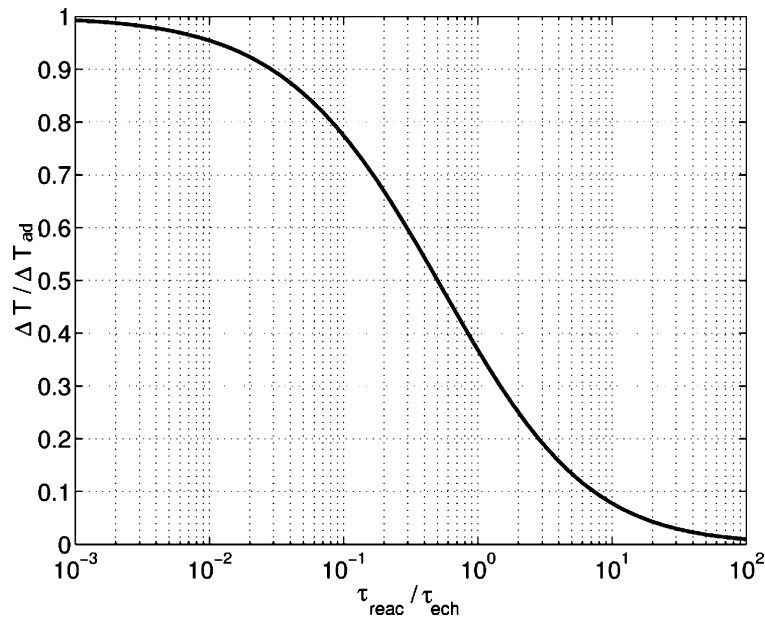


Fig. 2. Augmentation maximale de température normalisée par  $\Delta T_{ad}$  en fonction du rapport du temps caractéristique de réaction sur le temps caractéristique d'échange.

la mise en oeuvre de telles réactions dans des unités de production, et induisent, d'autre part, des erreurs lors de la détermination de paramètres cinétiques.

En structurant l'écoulement dans des microcanaux, on réduit non seulement le rayon caractéristique mais on augmente conjointement le coefficient d'échange, si bien que le temps d'échange diminue comme le carré du rayon. Ceci permet de se placer dans des conditions telles que l'échange de chaleur est aisé et donc de maîtriser l'augmentation de température. Pour mettre en évidence l'intérêt des réacteurs microstructurés pour un tel contrôle de la température, les résultats seront présentés pour des réactions de premier ordre.

### 7.2. Cas d'une énergie d'activation négligeable

Dans un premier temps, si on néglige l'influence de l'énergie d'activation ( $E < 10^4$  J/mol), les paramètres qui régissent l'évolution de la température dans le canal pour une réaction de premier ordre sont :

$$\tau_{reac} = \frac{1}{k_v}, \quad \tau_{ech} = \frac{\rho R C_p}{2h} \approx \Delta T_{ad} = -\frac{C_0 \Delta_r H}{\rho C_p}. \quad (10)$$

Il convient ici de signaler que le réacteur tubulaire considéré est, dans tous les cas, suffisamment long pour que la conversion puisse être considérée totale. La Fig. 2 présente le rapport de l'augmentation effective de température  $\Delta T$ , normalisée par l'augmentation adiabatique de température  $\Delta T_{ad}$  en fonction du rapport du temps caractéristique de la réaction sur le temps caractéristique de l'échange de chaleur. On retrouve ici le résultat selon lequel  $\tau_{ech}$  doit être très petit devant  $\tau_{reac}$  afin de pouvoir négliger l'augmentation de température due à l'exothermicité de la réaction.

La Fig. 3 présente, sous la forme d'un diagramme, le rayon caractéristique maximal requis pour éviter une augmentation de température inférieure à  $\Delta T_{max} = 10$  K en fonction du temps caractéristique de la réaction et de l'augmentation adiabatique de température, avec les propriétés de l'azote à 300 °C et 1 atm et un nombre de Nusselt constant  $Nu = 3,66$ . Pour un rayon caractéristique fixé, toutes les réactions correspondant à des points situés sous la courbe induisent des augmentations de température supérieures à 10 K. Inversement, pour une dimension caractéristique fixée, tous les points du diagramme situés au-dessus de la courbe correspondent à des réactions qui induisent une augmentation de température inférieure à 10 K. Ainsi, une réaction correspondant à  $\Delta T_{ad} = 100$  K et  $\tau_{reac} = 0,01$  s, induit une augmentation de température inférieure à 10 K dans un canal de rayon 100  $\mu\text{m}$  mais supérieure à 10 K pour un rayon de 1 mm. En l'occurrence, le rayon maximal requis vaut 600  $\mu\text{m}$ .

Ce diagramme met en évidence l'importance des réacteurs microstructurés pour l'étude et la mise en oeuvre de réactions rapides et fortement exothermiques, donc situées en bas à droite du diagramme. Pour de telles réactions dans ce type de bloc monolithique isotherme, seules des dimensions submillimétriques permettent de maîtriser l'augmentation de température, et donc d'éviter simultanément les risques d'emballement thermique ou les réactions secondaires activées thermiquement.

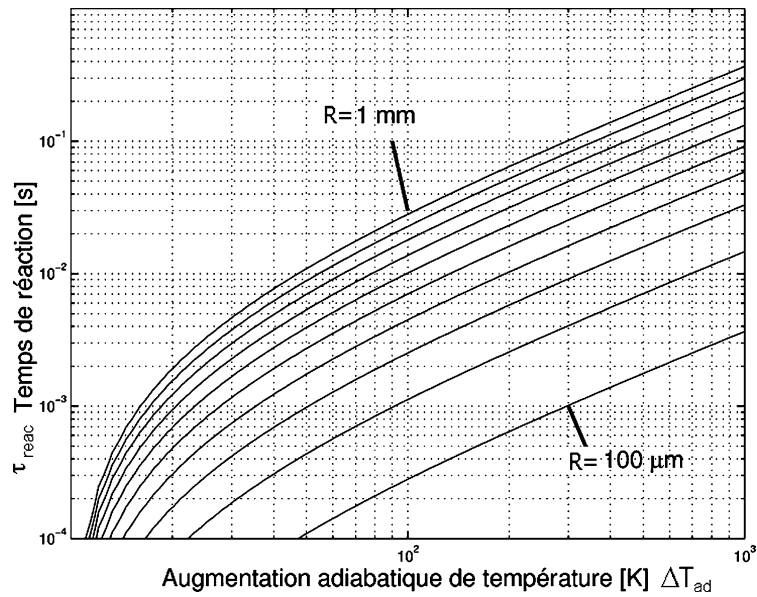


Fig. 3. Lieu des rayons caractéristiques maximaux requis pour éviter une augmentation de température inférieure à  $\Delta T_{\text{max}} = 10 \text{ K}$  en fonction du temps caractéristique de la réaction pseudo-homogène de premier ordre et de l'augmentation adiabatique de température, avec les propriétés de l'azote à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ atm}$  et un nombre de Nusselt constant  $Nu_T = 3,66$ . Pour un rayon fixé, chaque réaction correspondant à un point situé au-dessus de la courbe induit une augmentation inférieure à  $10 \text{ K}$ .

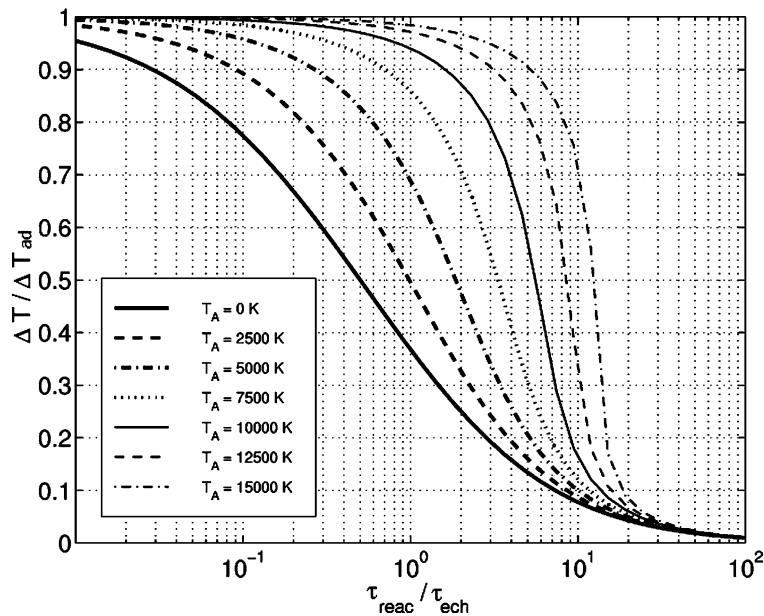


Fig. 4. Augmentation maximale de température, normalisée par  $\Delta T_{\text{ad}}$  en fonction du rapport du temps caractéristique de réaction sur le temps caractéristique de l'échange.

### 7.3. Energies d'activation élevées

Lorsque l'énergie d'activation de la réaction ne peut plus être négligée, la constante cinétique varie avec la température le long du canal et les résultats précédents sont modifiés. Afin de visualiser les possibilités, il est donc nécessaire de prendre en compte le paramètre supplémentaire qui est la température d'activation. La Fig. 4 présente l'augmentation maximale de

température dans le canal, normalisée par l'augmentation adiabatique de température en fonction du rapport du temps de réaction sur le temps d'échange, pour différentes valeurs de la température d'activation.

Les résultats présentent des variations semblables au cas sans énergie d'activation, mais les augmentations de température sont plus brutales. Ce comportement traduit le problème de l'emballement thermique.

Ainsi, une réaction correspondant à  $\Delta T_{ad} = 100$  K et  $\tau_{\text{reac}} = 0,01$  s et ayant une température d'activation de 10000 K, induit, dans un canal de rayon 600  $\mu\text{m}$ , une augmentation de température supérieure à 30 K. L'augmentation ne valait que 10 K lorsque l'influence de l'énergie d'activation était négligée. Pour cette énergie d'activation, afin de restreindre l'augmentation de température à 10 K, il est nécessaire de travailler avec un rapport de temps caractéristiques de l'ordre de 15, au lieu de 7,23. Par conséquent, le rayon nécessaire pour ne pas dépasser 10 K vaut 430  $\mu\text{m}$ .

Ces résultats, notamment ceux présentés sur la Fig. 2, montrent l'intérêt des réacteurs microstructurés pour la mise en oeuvre pratique de réactions rapides et fortement exothermiques. Des dimensions submillimétriques sont alors indispensables pour respecter et maintenir des conditions opératoires optimales de température.

## 8. Conclusions

La présente étude montre comment la microstructuration par la simple réduction des dimensions caractéristiques des canaux, peut permettre, sans modifier les lois de transfert, l'intensification globale des procédés, c'est-à-dire la miniaturisation d'une installation à productivité et perte de charge constantes. Cette miniaturisation est particulièrement intéressante lorsque le phénomène limitant l'efficacité est régi par une loi de diffusion (matière ou chaleur). Une des applications possibles est la sécurité des procédés où, grâce à la forte surface spécifique associée aux coefficients de transfert thermique élevés (inversement proportionnels à l'échelle caractéristique de structuration) il est possible d'évacuer la chaleur générée par des réactions rapides fortement exothermiques, limitant ainsi les risques d'emballement thermique. Il convient cependant de garder à l'esprit que l'intensification n'est pas possible lorsque le temps caractéristique de l'opération (cas par exemple d'une réaction chimique homogène) est indépendant de la dimension géométrique caractéristique du système. Par contre, en agissant localement sur la géométrie ou le matériau du système, il peut être possible de modifier les lois de transfert et de parvenir à une intensification locale. Des exemples tels que des mélangeurs dont la structure interne permet des processus efficaces de mélange par étirement-repliements, desséparateurs d'émulsion dans lesquels on joue sur la prépondérance des effets capillaires par rapport aux effets inertiels, ou bien encore des micro-pompes basées sur l'effet électro-osmotique, montrent toute la potentialité de la microfluidique appliquée au Génie des Procédés pour la conception de procédés innovants.

## Références

- [1] L. Luo, U. D'Ortona, D. Tondeur, in: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt/Main, Allemagne, 18–21 avril, 1999, pp. 556–565.
- [2] J. Brandner, M. Fichtner, U. Schygulla, K. Schubert, in: Proceedings of the Fourth International Conference on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5–9 mars, 2000, pp. 244–249.
- [3] M. Kearney, V. Kochergin, Fifth World Congress of Chemical Engineering, San Diego, CA, USA, 1996.
- [4] T. Bayer, D. Pysall, O. Wachsen, in: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt/Main, Allemagne, 18–21 avril, 1999, pp. 165–170.
- [5] V. Hessel, W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Haverkamp, H. Löwe, M. Storz, C. Wille, A. Guber, K. Jähnisch, M. Baerns, in: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt/Main, Allemagne, 18–21 avril, 1999, pp. 526–540.
- [6] K. Jähnisch, M. Baerns, V. Hessel, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, H. Löwe, C. Wille, A. Guber, in: Proceedings of the Fourth International Conference on Microreaction Technology, Atlanta, USA, 5–9 mars, 2000, pp. 117–128.
- [7] J.R. Burns, C. Ramshaw, Trans. I. Chem. E 77 (1999) 206–211.
- [8] J.M. Commenge, Réacteurs microstructurés : hydrodynamique, thermique, transfert de matière et applications aux procédés, Thèse INPL, 2001.
- [9] Y. Chen, P. Cheng, Int. J. Heat Mass Transfer 45 (2002) 2643–2648.
- [10] A. Bejan, J. Heat Mass Transfer 40 (1997) 799–810.
- [11] A. Bejan, D. Tondeur, Rev. Gen. Therm. 37 (1998) 165–180.
- [12] U. Hagedorf, M. Janicke, F. Schüth, K. Schubert, M. Fichtner, in: Proceedings of the Second International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, USA, 8–12 mars, 1998, pp. 81–87.
- [13] M.T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagedorf, F. Schüth, M. Fichtner, K. Schubert, J. Catalysis 191 (2000) 282–293.
- [14] D.G. Vlachos, Chem. Engrg. Sci. 53 (1) (1998) 157–168.
- [15] J. Villermaux, Génie de la Réaction Chimique, Conception et Fonctionnement des Réacteurs, Lavoisier TEC & DOC, Paris, 1993.