



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **4 novembre 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame MEHAULT Camille**

Titre de la thèse : « *Peut-on faire plus avec les écoulements segmentés ?* »

Résumé



Dans les milli/micro canaux, un des modes de contact privilégié est l'écoulement segmenté qui permet un transfert de matière performant et une faible dispersion axiale. Les écoulements segmentés gaz/liquide ou liquide/liquide ont été largement étudiés dans la littérature. Cependant, certaines applications chimiques nécessitent plus de deux phases. Ce travail est consacré à la caractérisation d'écoulements segmentés multiphasiques plus complexes (avec plus de deux phases) et leur utilisation dans le cadre d'applications chimiques.

Plus particulièrement, cette étude porte d'abord sur l'écoulement segmenté alterné où deux phases miscibles sont injectées successivement sous forme de gouttes dispersées et sont séparées par une phase inerte continue. Jusqu'à présent, cet écoulement a très peu été étudié dans la littérature. Pour générer cet écoulement alterné, la difficulté majeure est d'empêcher la coalescence des deux phases miscibles à l'injecteur. Après l'étude de différents systèmes d'injection, l'écoulement alterné Org./Aq./Aq. a pu être généré avec succès dans un tube en PFA utilisant une jonction en croix. Cependant, après quelques secondes de temps de séjour, les gouttes ont tendance à coalescer, ce qui est problématique dans l'optique d'une utilisation de ces écoulements pour des applications chimiques. Deux stratégies ont été proposées pour stabiliser l'écoulement alterné. La première consiste à ajouter une entrée supplémentaire de phase continue pour espacer d'avantage les gouttes et ainsi retarder la coalescence. Cette stratégie permet d'allonger le temps de séjour jusqu'à 10 minutes avant d'observer de la coalescence. La deuxième stratégie consiste à ajouter une phase gaz après la formation de l'écoulement alterné. En effet, placer une bulle de gaz entre chaque goutte permet d'avoir une barrière qui empêche totalement la coalescence. En utilisant cet écoulement Org./Aq./Aq./Gaz, un temps de séjour de 30 minutes a été observé dans un réacteur de 10 m. De plus, l'influence des propriétés physiques des liquides sur la génération de l'écoulement alterné est également abordée. La formation de l'écoulement alterné dépend grandement de la viscosité de la phase continue et de la tension superficielle entre les phases dispersée et continue. Pour générer l'écoulement alterné dans le système étudié, des règles simples sont proposées en première approche: la phase continue doit avoir une viscosité supérieure à 19 cP et la tension superficielle entre phases dispersée et continue doit être supérieur à 30 mN/m.

Après cette étude hydrodynamique, on peut s'interroger sur l'efficacité du transfert de matière entre les deux gouttes dans l'écoulement alterné Org./Aq./Aq./Gaz. Ce transfert de matière entre les deux gouttes a donc été caractérisé. Pour cela, une solution d'acide acétique est injectée en tant que première phase dispersée et une solution d'hydroxyde de sodium avec un indicateur coloré est utilisée en tant que deuxième phase dispersée. L'acide acétique est transporté de la première à la deuxième goutte aqueuse en passant par la phase organique continue. La vitesse de transport est mesurée en suivant la décoloration de la goutte basique. A forte concentration initiale d'acide acétique ($>0.1M$), un gradient de concentration est observé au niveau de la goutte basique indiquant une limitation de transfert par le mélange dans la goutte. A faible concentration initiale d'acide acétique, ce gradient de concentration n'est plus observé et la vitesse de transport de l'acide acétique

suit une loi linéaire par rapport à la concentration initiale d'acide acétique. Par ailleurs, l'influence de la bulle de gaz a été étudiée en comparant les écoulements alternés Org./Aq./Aq./Gaz et Org./Aq./Aq. La bulle de gaz placée entre les deux gouttes aqueuses limite le transport de l'acide acétique mais cette limitation n'est pas si importante. On suppose ainsi que le film liquide à la paroi permet de transporter une grande partie de l'acide acétique. Un modèle basé sur la cellule unitaire est proposé pour caractériser le transfert de matière entre les deux gouttes. Ce modèle distingue la contribution du film (caractérisée par le coefficient k_{f-d}) et la contribution du slug (caractérisée par le coefficient k_{caps}). k_{caps} and k_{f-d} sont estimés à environ 1.10^{-5} m/s ce qui est cohérent avec la littérature sur le transfert dans les écoulements segmentés diphasiques. Une légère augmentation de k_{f-d} est observée en augmentant la vitesse superficielle globale. La caractérisation de l'écoulement segmenté alterné (hydrodynamique et transfert de matière) permet de fournir un outil pour utiliser deux phases miscibles différentes en écoulements segmentés.

Ensuite, ce travail aborde l'utilisation d'écoulements segmentés multiphasiques complexes pour différentes applications notamment la synthèse de matériaux. La synthèse de nanoparticules (NPs) métalliques de ruthénium et bimétalliques de ruthénium/cuivre a été étudiée dans un écoulement segmenté H_2 /liquide ionique visqueux. Pour la synthèse de Ru NPs, le précurseur métallique, $Ru[COD][COT]$ est décomposé sous hydrogène et par conséquent, il est possible de suivre la réaction en regardant l'évolution du volume des bulles d'hydrogène. Avec ce procédé, des petites NPs de ruthénium (1.3 nm de diamètre) avec une étroite distribution de taille (0.3 nm) ont été synthétisées. Comparé aux expériences en batch qui durent de 16h à 2 jours, le temps de séjour en réacteur continu est de quelques minutes. Par ailleurs, étant donné que la conversion à la sortie du réacteur augmente avec la vitesse superficielle, la réaction est limitée par le transfert de l'hydrogène. La synthèse de nanoparticules bimétalliques ruthénium-cuivre a aussi été étudiée dans le même type de système. Ru-Cu NPs avec un ratio atomique 80-20 ont été synthétisées. Par contre, dans les mêmes conditions mais sans précurseur de ruthénium, la synthèse de NPs de cuivre ne fonctionne pas. On peut donc supposer que la formation des NPs de ruthénium favorise la synthèse des NPs de cuivre et donc que des nanoparticules avec un noyau de ruthénium et une enveloppe de cuivre ont été formées.

Enfin, ce travail porte sur l'utilisation des écoulements segmentés multiphasiques pour implémenter en continu des réactions en cascade avec des étapes incompatibles. L'idée est d'utiliser les écoulements segmentés pour compartimenter et séparer les composés incompatibles (i.e. composés qui sont impliqués dans des réactions parasites). Deux cas d'étude ont été examinés : la synthèse de tétrahydrofurfural à partir du xylose et la synthèse de (R) 1-phenylethanol à partir du styrène. Pour le premier cas d'étude, la déshydratation du xylose en furfural et l'extraction du furfural par une phase organique permettant ainsi d'éviter la formation d'humines (i.e. due à la polymérisation et combinaison de molécules de xylose et de furfural en phase aqueuse acide) ont été effectuées dans un écoulement segmenté toluène/eau. Cependant, l'ajout de la deuxième étape de la réaction en cascade (i.e. hydrogénation du furfural en tétrahydrofurfural) n'a pas été possible. En effet, le tétrahydrofurfural est transféré dans la phase aqueuse acide et va réagir pour donner des produits secondaires. Dans le deuxième cas d'étude, la première étape (i.e. oxydation de Wacker du xylose en acétophénone) requiert des ions cuivre alors que la deuxième étape (i.e. réduction enzymatique de l'acétophénone en (R) 1-phenylethanol) se fait en présence d'enzymes qui sont désactivées par les ions cuivre. Les milieux réactionnels étant miscibles, l'écoulement segmenté alterné est proposé pour les compartimenter. Malheureusement, l'oxydation de Wacker dans les conditions de l'écoulement alterné est trop lente ce qui empêche d'implémenter la réaction en cascade en écoulement segmenté. Cependant, la réduction enzymatique de l'acétophénone en styrène a pu être réalisée en écoulement alterné en présence d'ions cuivre. Les deux phases miscibles (une avec les enzymes et l'autre avec les ions cuivre) ont été compartimentées avec succès par l'écoulement alterné. Par ailleurs, pour rationaliser l'implémentation de réactions en cascade dans les écoulements segmentés, une méthodologie simple à base de diagramme logique est proposée.