



HAL
open science

Conduite de la réaction chimique en réacteurs discontinus : application aux réactions catalytiques homogènes et hétérogènes stabilité thermique

Nader Frikha

► **To cite this version:**

Nader Frikha. Conduite de la réaction chimique en réacteurs discontinus : application aux réactions catalytiques homogènes et hétérogènes stabilité thermique. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL091N . tel-01752534

HAL Id: tel-01752534

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752534v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ENSIC**

THESE

présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Nader FRIKHA

Ingénieur de l'Ecole Nationale
d'Ingénieurs de Gabès - Tunisie

**Conduite de la réaction chimique en réacteurs
discontinus : application aux réactions catalytiques
homogènes et hétérogènes. Stabilité thermique**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 10 NOVEMBRE 2005 DEVANT LA COMMISSION
D'EXAMEN

Président : A. LAURENT

Rapporteurs : M. BURGARD
F. STOESSEL

Examineurs : M. BOUROUKBA
J.L. HOUZELOT
E. SCHAEER

Invité : D. Carson

AVANT-PROPOS

La présente étude a été réalisée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, au sein du groupe Génie de la Réaction Chimique. Je remercie pour leur accueil M. Michel Sardin, directeur du laboratoire, M. Hervé Muhr, responsable du groupe dans lequel j'ai évolué.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Jean Léon Houzelot et M. Eric Schaer, pour avoir assuré l'encadrement de ma thèse. Les conseils et le soutien qu'ils ont pu m'apporter tout au long de ces trois années ont joué un rôle déterminant dans le bon déroulement de ce travail. Ils m'ont fait bénéficier de leur compétence et expérience tout en me laissant une très large autonomie quant à la réalisation de cette étude. Qualités scientifiques et humaines, liberté de réflexions, tel est le début d'une longue liste qui peut donner une idée de l'étendue de ma gratitude.

Ma gratitude va également au personnel de l'atelier pour avoir fabriqué l'ensemble des pièces nécessaires à ce travail et aussi à M Mathieu Weber et M. Alain Chenu, qui ont assuré la partie instrumentation.

Je remercie sincèrement les professeurs M. Michel Burgard de l'ECPM de Strasbourg et M. Francis Stossel de l'Institut Suisse pour la Promotion de la Sécurité d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie également M. André Laurent, professeur émérite à l'ENSIC, M Mohamed Bouroukba du LTMP de l'ENSIC et M Douglas Carson de l'INERIS, de m'avoir accordé l'honneur d'évaluer ce travail et de participer au jury.

Je ne saurais terminer sans évoquer les nombreuses et fructueuses discussions partagées avec les divers membres de l'équipe GRC. Je pense également à toute l'équipe du laboratoire du bâtiment CEGEP avec qui j'ai partagé une ambiance agréable et eu des échanges enrichissants. Un immense merci à mes amis du quotidien Aurelie, Sebastien, Neila, Nizar, Akrama, Khaled ...

Enfin, je n'oublierai pas le soutien moral apporté par ma famille au cours de ces trois années de recherches.

RESUME

Ces dernières années ont connu un développement important des procédés de la chimie fine et des produits pharmaceutiques à haute valeur ajoutée. Pour ces procédés, le mode discontinu est de loin le plus adapté. Ainsi le développement et la maîtrise de la conduite des réactions en réacteurs discontinus sont devenus d'importance primordiale. Dans ce contexte, nous avons étudié la conduite de deux réactions catalytiques exothermiques, l'une homogène et l'autre hétérogène, en réacteurs discontinus.

Un des principaux résultats de l'étude de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate, est que sa cinétique est proportionnelle à la concentration initiale en dichromate, et d'ordre compris entre zéro et deux par rapport au peroxyde d'hydrogène. Nous avons aussi montré que l'on peut orienter la réaction en jouant sur deux paramètres : d'une part sur la thermicité de la réaction par augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène et d'autre part sur sa cinétique en augmentant la concentration de dichromate de potassium. Nous avons proposé une définition expérimentale de la recherche des conditions de stabilité. Cette définition repose sur l'observation en ligne de la concavité du profil temporel de température au sein du mélange réactionnel. Nous avons pu prévoir les conditions de stabilité vis à vis de l'emballement thermique et vérifier expérimentalement la pertinence de l'application des critères de stabilité.

Nous avons présenté une méthodologie pour déterminer les conditions optimales de conduite de la réaction polyphasique d'hydrogénation catalytique du nitrobenzène sur catalyseur solide à base de palladium en toute sécurité. Nous avons développé une méthode d'identification des paramètres cinétiques et thermiques de la réaction en s'appuyant uniquement sur une procédure expérimentale légère fondée sur des mesures de températures et de pressions au sein du réacteur. L'étude en mode semi fermé nous a permis de mettre en place un modèle complet qui prend en compte le couplage entre le bilan de matière et le bilan thermique. Ce modèle cinétique global associe les processus de transfert de matière et les processus de cinétique chimique. A partir de ce modèle, nous avons pu rechercher les paramètres de conduite afin de réaliser la réaction tout en évitant des conditions expérimentales qui entraîneraient un emballement thermique. Cette étude montre que pour les réactions limitées par le transfert de matière gaz - liquide le paramètre clé qui conditionne la stabilité thermique du système est la vitesse d'agitation. Nous avons établi deux modèles transitoires rigoureux basés sur la théorie du film, un pour le mode fermé et un autre pour le mode semi-fermé. Ces modèles nous ont permis de montrer que la réaction se déroule essentiellement dans le liquide et que la cinétique est modérément rapide et de valider le modèle global établi.

Mots clés : Réacteurs discontinus, Conduite de réaction, Stabilité thermique, Cinétique.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	1
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I : NOTIONS GENERALES	9
I-1 CLASSIFICATION ET CARACTERISATION DES REACTIONS CATALYTIQUES	9
I-1-1 : Introduction	9
I-1-2 : Réactions catalytiques homogènes	10
I-1-3 : Réactions catalytiques hétérogènes	10
I-2 TECHNOLOGIE DES REACTEURS POLYPHASIQUES	11
I-2-1 Types des réacteurs polyphasiques	11
I-2-2 Suspension des particules	12
I-2-3 Transfert thermique	12
I-3 TRANSFERT DE MATIERE	13
I-3-1 Méthodes de détermination du coefficient de transfert gaz - liquide $k_L a$	14
I-3-2 Effet de la présence de solide sur le coefficient $k_L a$	15
I-4 STABILITE THERMIQUE	16
CHAPITRE II : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGENE PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM	19
II-1 : INTRODUCTION	19
II-2 : REACTION ETUDIEE	19
II-2-1 : Introduction	19
II-2-2 : Mise en équation	20
II-3 : PRINCIPE DE DETERMINATION EXPERIMENTALE DES GRANDEURS PHYSICO CHIMIQUES DU MILIEU REACTIONNEL	21
II-3-1: Caractérisation thermique	22
II-3-2: Bilan de matière et de chaleur	22
II-4 : ETUDE EN REACTEUR FERME ADIABATIQUE	23
II-4-1: Mode opératoire	23
II-4-2 : Exploitation des courbes de températures	24
II-4-3 : Etude paramétrique	26
II-4-3-1 : Influence de la température initiale	26
II-4-3-2 : Influence de la concentration en dichromate	26
II-4-3-3 : Influence de la concentration en peroxyde	27
II-4-3-4 : Interprétation	27
II-4-4 : Détermination de l'enthalpie et de la cinétique de réaction	29
II-5 : ETUDE EN REACTEURS FERMES FONCTIONNANT SUR LE PRINCIPE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	33
II-5-1 : Mode opératoire	34
II-5-2 : Résultats expérimentaux	35
II-5-3 : Détermination de l'enthalpie et de la cinétique de réaction	36
II-6 : ETUDE EN MODE ISOPERIBOLIQUE	37
II-6-1 : Résultats expérimentaux	37
II-6-2 : Détermination de l'enthalpie et de la cinétique de réaction	39
II-7: CONCLUSION	40
CHAPITRE III : ETUDE DE LA STABILITE DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGENE PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM	43
III-1 : INTRODUCTION	43

III-2 : REALISATION ET SIMULATION D'EXPERIENCES	43
III-3 : APPROCHE METHODOLOGIQUE	46
III-4 : COMPARAISON AVEC LES CONDITIONS DE STABILITE DE LA LITTERATURE	47
III-4-1 : Introduction.....	47
III-4-2 : Les conditions de stabilité de la littérature.....	48
III-4-3 : Conclusion	51
III-5 : EFFET DE L'ACCUMULATION DE CHALEUR POUR UNE REACTION D'ORDRE 0	52
III-6 : EXTRAPOLATION DU VOLUME DU REACTEUR.....	54
III-6-1 : Conduite de la réaction	55
III-6-2 : Extrapolation des conditions de stabilité	56
III-7 : CONCLUSION.....	58
CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE LA REACTION	
D'HYDROGENATION DU NITROBENZENE	59
IV-1 INTRODUCTION	59
IV-2 EXPERIENCES D'HYDROGENATION.....	59
IV-2-1 Matériel et conditions opératoires.....	59
IV-2-2 Réactifs	60
IV-2-3 Mode opératoire.....	61
IV-3 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT GAZ – LIQUIDE ET DE LA SOLUBILITE DE	
L'HYDROGENE DANS LE NITROBENZENE ET L'ANILINE :	62
IV-3-1 Détermination expérimentale du coefficient de transfert gaz – liquide	62
IV-3-1-1 Mode opératoire	63
IV-3-1-2 Mise en équation	63
IV-3-1-3 Résultats et discussion	66
IV-3-2 Détermination de la solubilité de l'hydrogène.....	69
IV-3-2-1 Détermination de la solubilité de l'hydrogène dans des mélanges de nitrobenzène et d'aniline	70
IV-3-2-2 Influence de la présence de particules solides sur la solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène	71
IV-4 IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE LA REACTION.....	72
IV-4-1 Détermination de la constante cinétique apparente.....	72
IV-4-2 Résultats.....	73
IV-5 DETERMINATION D'UN MODELE GLOBAL	75
IV-5-1 Etude des limitations du transfert de matière.....	76
IV-5-2 Détermination de la constante cinétique et de l'énergie d'activation	81
IV-5-3 Etablissement du modèle cinétique global.....	82
IV-6 CONCLUSION.....	84
CHAPITRE V : CONDUITE ET STABILITE DE LA REACTION	
D'HYDROGENATION DU NITROBENZENE EN MODE SEMI-FERME.....	87
V-1 INTRODUCTION.....	87
V-2 IDENTIFICATION THERMIQUE DU REACTEUR.....	87
V-3 ETUDE DE LA REACTION EN MODE SEMI FERME.....	88
V-3-1 Analyse chimique.....	89
V-3-2 Détermination de la vitesse initiale	89
V-3-3 Influence de la concentration du catalyseur et de la vitesse d'agitation.....	91
V-3-4 Conclusion	92
V-4 CONDUITE DE LA REACTION EN MODE SEMI – FERME	92
V-4-1 Bilan de matière	94
V-4-2 Bilan thermique.....	95
V-4-3 Etablissement du modèle global.....	96
V-5 STABILITE THERMIQUE.....	97
V-5-1 Effet de l'agitation	98
V-5-2 Effet de la pression.....	99
V-5-3 Critère de stabilité	101
V-6 OPTIMISATION TECHNICO-ECONOMIQUE	103
V-7- CONCLUSION.....	105

CHAPITRE VI : MODELISATION D'UNE REACTION GAZ LIQUIDE EN REACTEUR DISCONTINU : APPLICATION A L'HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROBENZENE.....	107
VI-1 INTRODUCTION	107
VI-2 APPROCHE THEORIQUE	108
VI-2-1 Le modèle des deux films	108
VI-2-2 Signification physique du critère de Hatta	110
VI-2-3 Facteur d'accélération	110
VI-2-4 Régimes de fonctionnement suivant la valeur du critère de Hatta	111
VI-3 MODELISATION EN REACTEUR DISCONTINU	112
VI-3-1 Mode fermé.....	113
<i>VI-3-1-1 Etablissement du modèle.....</i>	113
<i>VI-3-1-2 Détermination du régime de fonctionnement</i>	116
<i>VI-3-1-3 Détermination des paramètres du régime pour la réaction d'hydrogénation conduite en mode fermé ...</i>	117
VI-3-2 Mode semi-fermé.....	123
<i>VI-3-2-1 Etablissement du modèle.....</i>	123
<i>VI-3-2-2 Validation du modèle global établi pour la réaction d'hydrogénation conduite en mode semi-fermé : ..</i>	124
VI-4 CONCLUSION.....	126
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	127
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131
ANNEXES	139

NOMENCLATURE

A	: Surface d'échange thermique	(m ²)
A _p	: Surface d'une particule de catalyseur	(m ²)
a	: Aire interfaciale gaz – liquide	(m ²)
C _a	: Nombre de Carbery	(-)
C _{cat}	: Concentration massique du catalyseur	(kg.m ⁻³)
C _p	: Capacité calorifique	(J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
D	: Diffusivité	(m ² .s ⁻¹)
D _e	: Diffusivité effective	(m ² .s ⁻¹)
d	: Diamètre de l'agitateur	(m)
d _p	: Diamètre moyen des particules de catalyseur	(m)
E	: Energie d'activation	(J.mol ⁻¹)
E _A	: Facteur d'accélération	(-)
g	: Constante d'accélération de la pesanteur	(m s ⁻²)
Ha	: Nombre de Hatta	(-)
H _e	: Constante d'Henry	(Pa m ³ mol ⁻¹)
h	: Coefficient de transfert thermique	(W.m ⁻² .K ⁻¹)
J	: Elévation de température adiabatique	(K)
K	: Constante d'équilibre thermodynamique	(L ² .mol ⁻²)
k	: Constante cinétique	(s ⁻¹)
k _{app}	: Constante cinétique apparente	(s ⁻¹)
k _L	: Conductance de transfert gaz - liquide	(m.s ⁻¹)
k _{LS}	: Conductance de transfert liquide - solide	(m.s ⁻¹)
k ₀	: Facteur de fréquence	(s ⁻¹)
M	: Rapport stœchiométrique	(-)
m	: Masse	(kg)
N	: Vitesse d'agitation	(s ⁻¹ ou rpm)
N _{Fr}	: Nombre de Froude	(-)
N _{Pr}	: Nombre de Prandtl	(-)
N _{Re}	: Nombre de Reynolds	(-)
n	: Nombre de mole	(mol)
P	: Pression	(Pa)
Q	: Consommation cumulée d'hydrogène	(m ³)

r	: Vitesse de réaction	(mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
S	: Solubilité	(mol.m ⁻³)
T	: Température	(K)
T	: Diamètre du réacteur	(m)
t	: Temps	(s)
t _{Rp}	: Temps de réaction	(s)
U	: Coefficient global de transfert thermique	(W.m ⁻² .K ⁻¹)
V _G	: Volume gazeux	(m ³)
V _L	: Volume liquide	(m ³)
V _p	: Volume d'une particule de catalyseur	(m ³)
V _R	: Volume du réacteur	(m ³)
W	: Puissance électrique	(W)
X	: Avancement	(-)
z	: distance	(m)

Lettres grecques :

α	: Ordre cinétique	(-)
β	: Critère de Mears	(-)
δ	: Epaisseur du film	(m)
ΔG°	: (= $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) Energie de formation du Cr ₂ O ₉ ²⁻	(J.mol ⁻¹)
$\Delta_r H$: Enthalpie de la réaction	(J.mol ⁻¹)
ε_L	: Fraction volumique en liquide	(-)
ε_p	: Porosité du catalyseur	(kg.m ⁻³)
Φ	: Flux	(mol.s ⁻¹)
γ	: Rapport des capacités calorifiques (réacteur / réactifs)	(-)
η	: Facteur d'efficacité	(-)
φ	: Module de Thiele	(-)
φ	: Inertie thermique du réacteur	(-)
ρ	: Masse volumique	(kg.m ⁻³)
λ	: Conductivité thermique	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
τ	: Tortuosité	(-)
τ_c	: Temps de refroidissement	(s)
μ	: Viscosité dynamique	(Pa.s)
ν	: Coefficient stœchiométrique	(-)

Indice :

ad	:	Adiabatique
an	:	Aniline
d	:	Différentiel
exp	:	Expérimental
nb	:	Nitrobenzène
réactifs	:	Réactifs
réacteur	:	Réacteur
th	:	Théorique
p	:	Paroi
0	:	Initial

Exposant :

max	:	Valeur maximale
-----	---	-----------------

INTRODUCTION GENERALE

Depuis deux décennies, l'industrie chimique est en train de vivre une profonde mutation en passant progressivement de la production de grandes molécules intermédiaires (production de gros tonnage à faible valeur ajoutée) à la production de molécules à haute valeur ajoutée ; c'est ainsi que sont apparues les notions de chimie fine ou de chimie de spécialité. Dans ce contexte, le Génie de la Réaction Chimique a du faire face à une profonde adaptation. En effet, développé à l'origine pour l'optimisation, le contrôle et la stabilité de réactions conduites en mode continu, ses principes et méthodes doivent désormais être étendus en mode discontinu.

L'enjeu de cette thèse est de s'intéresser à l'étude de réactions catalytiques en réacteurs discontinus qui sont monnaie courante en industries pharmaceutiques et para-chimiques. Cette étude entre bien dans le cadre des Sciences pour l'Ingénieur avec le double souci de développer une approche fondamentale et d'élaborer des méthodes facilement utilisables par le monde industriel.

Pour ce type de systèmes réactionnels, en général très complexe, les fabrications sont très souvent loin d'être optimisées, de sorte que des gains importants en productivité ou en qualité sont à attendre de la mise en œuvre de conditions opératoires moins empiriques. En particulier sont recherchés les paramètres de conduite tels que la durée de l'opération, la loi d'ajout des réactifs, le profil de température, les quantités de réactifs initiaux, de manière à optimiser un critère technico-économique prenant en compte, selon les besoins, les aspects de sécurité, de rendement ou de pureté ou de coûts.

Vers les années 1950, au tout début du Génie de la Réaction Chimique, il ne semblait pas utopique de penser à remplacer les vieux ateliers discontinus par de modernes unités fonctionnant en continu. Pourtant, depuis deux décennies, comme nous le faisait déjà remarquer Ripplin en 1983, une part non négligeable, en volume et surtout en valeur, de la production chimique mondiale se fait encore en mode discontinu. Il est vrai que pour certains procédés particuliers, le passage en continu n'est pas envisageable, mais pour la majeure partie d'entre eux, ce mode de fonctionnement résulte d'un choix réfléchi. Alors pourquoi cet engouement pour les procédés discontinus ?

Tout d'abord, il faut constater que bien souvent le mode de fonctionnement discontinu est plus flexible que le mode continu. Les procédés discontinus utilisant des réacteurs de géométrie standard ne sont pas, dans la plupart des cas, propres à un produit particulier, et si c'est le cas, ils peuvent être facilement adaptés à la demande du marché [Aziz 2002]. Ensuite, ce type d'atelier est particulièrement adapté aux productions de faible tonnage pour lesquelles quelques compagnes par an suffisent. Il faut encore ajouter, pour expliquer l'importance des procédés discontinus, que ces dernières années ont connu un développement important des procédés de la chimie fine et des produits pharmaceutiques à haute valeur ajoutée [Mchedlov-Petrosyan 2003]. Or, pour ce genre de produits, il est impératif de

travailler en mode discontinu, de façon à assurer une production par lot. A cette liste pourraient s'ajouter bien d'autres arguments en faveur des procédés discontinus comme la possibilité de suivre assez facilement la qualité du produit obtenu ou encore d'effectuer des ajouts de réactifs en cours de réaction. A noter enfin que l'automatisation d'un procédé discontinu est souvent beaucoup plus aisée que celle d'un procédé continu [Marchal-Brassely 1990,1992].

On comprend mieux alors, devant l'importance des procédés discontinus, le développement des études visant à l'amélioration du fonctionnement des unités. En effet, très souvent, les procédés discontinus pèchent par une maîtrise insuffisante qui conduit à une mauvaise reproductibilité, à une médiocre qualité ou des difficultés d'extrapolation. C'est pourquoi, conscient des gains que leur apporterait une bonne qualité de leur produit, un contrôle efficace de leur unité, une meilleure reproductibilité dans leur fabrication, les industriels mettent de plus en plus de moyens dans les études de tels procédés.

Une caractéristique générale de la mise en œuvre de réactions dans des réacteurs discontinus est que l'on aboutit très vite, dans le cadre d'une modélisation, à la résolution de systèmes d'équations différentielles qui présentent de très fort couplage et pour lesquelles seule l'approche numérique est possible. En effet les processus de transferts de matière et de chaleur dépendent fortement du milieu environnant. Comme ce dernier est en perpétuelle transformation, la modélisation fine de ces transferts est beaucoup plus délicate que celle qui est couramment faite pour les procédés fonctionnant en régime permanent. Cette évolution continue des processus de transfert conditionne la cinétique apparente qui gouverne le fonctionnement du procédé. Elle a pour conséquences de rendre plus délicate la maîtrise du réacteur notamment du point de vue emballement thermique ou d'extrapolation des conditions opératoires.

Dans ce contexte, la concurrence croissante de règlements environnementaux a eu comme conséquence le développement de nouveaux processus où la catalyse a gagné une importance croissante. Le remplacement des processus stoechiométriques conventionnels par de nouveaux processus, basés sur la catalyse, présente une solution évidente pour les problèmes de sécurité. Ces réactions étant souvent fortement exothermiques, il est indispensable qu'elles s'opèrent dans des conditions très strictes de température et de concentration. Une explosion pouvant en effet résulter d'une accumulation irrégulière d'un agent réactif ou d'un mauvais profil de température [Bonvin 1987, Laurent 2003].

De plus, les schémas cinétiques, souvent incomplets, ne sont applicables que pour une région opérationnelle limitée. Cette méconnaissance du processus rend inutilisable certaines méthodes de réglage et d'optimisation basées rigoureusement sur un modèle du système réacteur/réaction.

Une première phase de recherche bibliographique sur les processus de transferts dans les réacteurs discontinus ainsi que sur les réactions modèles nous a permis de choisir deux réactions

catalytiques que nous avons mises en œuvre expérimentalement. Les réactions choisies sont respectivement, la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromates (réaction homogène) et l'hydrogénation catalytique du nitrobenzène sur catalyseur solide à base de palladium (réaction hétérogène). Ces deux réactions permettent d'une part d'illustrer une famille de réactions fortement présente en chimie fine et de spécialités et d'autre part d'aborder, par leurs exothermicités, les problèmes liés à la stabilité thermique des réacteurs discontinus.

Leur mise en œuvre et leur étude en mode discontinu ont ainsi permis de développer de nouvelles méthodes d'identification des paramètres cinétiques, thermodynamiques ou hydrodynamiques et de proposer des conditions de conduite stables pour les réactions exothermiques discontinues.

Ce travail de thèse présente donc 6 chapitres, et une conclusion, en plus de la présente introduction, dont le détail est présenté ci-après.

Le domaine des réactions catalytiques est spécifique, nous présentons donc des notions générales dans le chapitre I afin de donner au lecteur une idée des caractéristiques des réactions catalytiques. Nous exposons aussi les grandes lignes liées à la stabilité thermique des réacteurs.

Nous abordons dans le chapitre II l'étude de la réaction homogène : la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromates. Cette approche est réalisée en utilisant trois modes opératoires: mode adiabatique, mode reposant sur l'analyse thermique différentielle (ATD) et mode isopéribolique. Ces trois modes permettent d'étudier l'influence des paramètres opératoires et de déterminer la cinétique de la réaction.

Dans le chapitre III, nous proposons une étude expérimentale de l'emballement thermique de la réaction homogène. Ainsi, une définition expérimentale de la stabilité est proposée ce qui permet de porter sur un diagramme les essais qualifiés de stables et d'instables et de comparer les résultats obtenus à ceux issus des corrélations classiques de la littérature.

La deuxième partie de travail concerne la modélisation de la réaction polyphasique choisie. Cette partie, entrant dans le contexte de la maîtrise de la conduite des réactions dans des réacteurs discontinus, présente une méthodologie pour déterminer les conditions optimales de conduite d'une réaction d'hydrogénation catalytique en toute sécurité.

Le chapitre IV représente l'identification du transfert de matière gaz – liquide et la détermination de la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. Dans un deuxième temps, nous entamons l'étude de la réaction en mode fermé, par une méthode originale d'identification des paramètres cinétiques et thermiques de la réaction qui s'appuie uniquement sur une procédure expérimentale légère fondée sur des mesures de températures et de pressions au sein du réacteur. Cette démarche a permis de mettre en

place un modèle cinétique associant les processus cinétiques de transfert de matière et les processus de cinétique chimique

Dans le chapitre V, la réaction a été conduite en mode semi-fermé et ce en opérant sous pression constante d'hydrogène afin d'obtenir la conversion totale tout en satisfaisant de bonnes conditions de stabilité thermique. A partir des différentes études, nous avons mis en place un modèle plus complet qui prend en compte le couplage entre le bilan de matière et le bilan thermique. Ce modèle nous a permis en dernière étape de rechercher les paramètres de conduite afin de réaliser la réaction tout en évitant des conditions expérimentales qui entraîneraient un emballement thermique et de définir une stratégie d'actions à tenir en cas de dépassements intempestifs de température, c'est à dire de conduire l'opération en toute sécurité.

Dans le dernier chapitre (chapitre VI), nous avons développé un modèle transitoire rigoureux permettant de décrire le comportement d'un réacteur gaz – liquide en mode fermé et en mode semi fermé. Ce modèle est élaboré en se basant sur le modèle classique des deux films de Whitman et en utilisant le logiciel de calcul 'MATLAB'. Ce chapitre nous a permis de comparer ces modèles rigoureux avec les modèles globaux et simplifiés établis dans les chapitre IV et V.

Nous terminons ce travail par des conclusions et perspectives, qui reprennent les points importants à retenir et envisagent les conditions d'applications et d'extension des méthodes développées à d'autres systèmes réactifs.

CHAPITRE I : NOTIONS GENERALES

Ce chapitre représente une étude bibliographique qui illustre les caractéristiques des réactions catalytiques et leur importance dans l'industrie chimique. Cette étude présente aussi les problèmes spécifiques rencontrés lors de la mise en œuvre de ce type de réactions : suspension du solide, transfert thermique, transfert de matière... Nous insisterons particulièrement sur les spécificités du transfert gaz - liquide qui est souvent très important pour les réactions catalytiques homogènes et hétérogènes. Nous terminons ce chapitre par les grandes lignes liées à la stabilité thermique des réacteurs.

I-1 Classification et caractérisation des réactions catalytiques

I-1-1 : Introduction

Les processus chimiques utilisés pour la fabrication des produits pharmaceutiques et les produits chimiques de spécialité impliquent souvent la production de produits à hautes valeurs ajoutées. Ces processus mettent très souvent en œuvre des produits de structures complexes qui doivent répondre à des conditions de grande pureté et à des caractéristiques rigoureuses pour des applications très spécifiques.

L'objectif, ces dernières années, a beaucoup porté sur la qualité des produits finaux, très souvent au détriment du rendement global du produit désiré qui dans beaucoup de situations restait très faible. Cette pratique était acceptable en raison de la grande différence entre le prix de vente et le coût de fabrication de ces produits. Les règlements environnementaux et la concurrence croissante ont eu comme conséquence une diminution des profits et donc le développement de nouveaux processus où la catalyse, la conception de réacteur et la conduite des réactions ont pris une part importante. Le remplacement des processus stoechiométriques conventionnels par de nouveaux processus, basés sur la catalyse, présente en effet une solution évidente pour limiter les impacts sur l'environnement (pollution) et mieux contrôler les processus de transfert de façon à réduire les problèmes de stabilité thermique. Ces dernières années, de nombreuses découvertes importantes dans la catalyse ont ainsi révolutionné les processus pharmaceutiques conventionnels [Mills 1997].

La plupart des procédés catalytiques impliquent des réactions polyphasiques avec des réactifs en phase liquide réagissant avec d'autres en phases liquide, gaz ou solide et des catalyseurs homogènes solubles ou solides. La classification des procédés catalytiques peut généralement être effectuée en distinguant les réactions homogènes des réactions hétérogènes polyphasiques.

I-1-2 : Réactions catalytiques homogènes

Pour des réactions catalytiques homogènes, le catalyseur est habituellement totalement soluble dans la phase liquide et les réactions peuvent être classifiées selon les phases en présence : gaz - liquide, liquide - liquide ou gaz - liquide - liquide.

Les processus catalytiques homogènes se retrouvent principalement dans les réactions gaz - liquide, telles que la carbonylation, l'hydroformylation et l'oxydation, la fabrication de produits chimiques de parfumerie ou d'intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique.

Bien que les processus catalytiques homogènes aient un impact significatif sur différents processus synthétiques en raison de leur sélectivité élevée dans des conditions de fonctionnement relativement douces, un inconvénient important de ces systèmes est la difficulté dans la séparation et l'élaboration des méthodes économiquement fiables pour la réutilisation de catalyseurs, souvent chers. Dans ce contexte, un développement important ces dernières années consiste en l'utilisation de la catalyse hydrosoluble qui présente l'avantage d'une séparation facile du catalyseur des produits grâce à leur immiscibilité [Chaudhari 1995]. Les deux facteurs importants qui augmenteraient le développement et l'application de la catalyse homogène dans l'industrie pharmaceutique, les produits de chimie fine et de spécialité incluent :

- la concurrence accrue dans l'industrie pharmaceutique, avec un besoin de procédés sélectifs, efficaces et acceptables de point de vue environnemental ;
- une nouvelle catalyse homogène qui peut produire des molécules biologiques actives avec des centres asymétriques qui permettent la commande précise de chiralité.

Un impact important de la catalyse homogène sur l'industrie pharmaceutique a été dans la fabrication des composés optiquement actifs et stéréo sélectifs. Quelques exemples importants sont trouvés dans des réactions d'hydrogénation, d'isomérisation et d'hydroformylation.

I-1-3 : Réactions catalytiques hétérogènes

Les réactions catalytiques hétérogènes peuvent être classifiées en réactions gaz - liquide - solide, liquide - solide, ou gaz - liquide - liquide - solide où à chaque fois le catalyseur est présent en phase solide avec des réactifs et des produits en phases gazeuse et liquide.

Les processus catalytiques polyphasiques sont utilisés pour la fabrication de produits agrochimiques, de produits pharmaceutiques, de détergents, de colorants, de parfums, de saveurs, de produits alimentaires, de polymères, d'agents dépolluants, de textiles ou encore de fibres synthétiques [Dudukovic 1999]. Une grande variété de réactions utilisées dans l'industrie pharmaceutique et la chimie fine utilise des catalyseurs solides, tels que des métaux et des zéolites.

Les applications importantes incluent: l'hydrogénation, l'oxydation, l'alkylation, l'amination, l'hydroxylation, l'isomérisation, l'acylation et la carbonylation. Ces réactions ont remplacé des processus stoechiométriques conventionnels tout en fournissant des technologies plus conformes du point de vue environnemental et ce en raison de la réduction des pertes ou de formation de produits non désirés.

La cinétique intrinsèque de réaction est un élément essentiel pour l'analyse de sa conduite. Les données cinétiques sont spécifiques à un système réactionnel catalytique particulier et sont indépendantes du support de la réaction. Le problème général est de développer une expression qui représente en juste proportion la cinétique de réaction sur le domaine des conditions de fonctionnement. À cette fin, des expressions empiriques sont fréquemment employées. Une des méthodes communes employées pour la détermination des modèles cinétiques est basée sur l'analyse des vitesses initiales de réaction. Cette approche est utile pour obtenir une compréhension préliminaire des tendances cinétiques en fonction des paramètres de la conduite, toutefois elle n'explique pas les phénomènes liés au changement de l'activité et la sélectivité du catalyseur.

I-2 Technologie des réacteurs polyphasiques

La technologie utilisée pour les réactions catalytiques polyphasiques doit tenir compte des différentes spécificités de ce type de réaction. En effet, l'homogénéisation du catalyseur, le mode d'alimentation et la séparation prennent une importance considérable. Ainsi, le choix de la technologie appropriée est primordial pour résoudre les problèmes tels que : suspension du solide, mélange, limitations de transfert...

I-2-1 Types des réacteurs polyphasiques

Les réacteurs qui peuvent être employés pour des réactions catalytiques polyphasiques dépendent généralement des phases impliquées. Les réacteurs mécaniquement agités sont très flexibles pour conduire une variété d'opérations gaz - liquide, avec ou sans réaction chimique et en présence ou absence de particules solides. Ces réacteurs sont aussi très utilisés pour des réactions liquide - liquide et gaz – liquide - liquide. Ils peuvent fonctionner en modes fermé, semi-fermé ou continu, et, le transfert de matière et de chaleur y jouant un rôle très important, le type et le nombre d'agitateurs, la surface d'échange thermique, les chicanes font souvent l'objet d'une considération particulière.

Pour les réactions catalytiques comme l'hydrogénation de composés organiques, l'efficacité du transfert de matière gaz – liquide et la commande de température sont souvent les facteurs importants dans le choix du type de réacteur. Pour ces réactions, un type dead-end en mode semi-fermé est parfois employé. Dans ce cas, l'alimentation continue en réactif gazeux est commandée par la réaction.

I-2-2 Suspension des particules

La suspension des particules revêt une très grande importance pratique. Les conditions d'homogénéité changent selon le but de l'opération, mais dans la plupart des cas on recherche une phase liquide – solide homogène et bien mélangée, où toutes les particules de la phase solide sont en suspension, de sorte que la surface du solide soit bien exposée au liquide [Joshi 1982].

La plupart des travaux de la littérature ne fournissent qu'une information quantitative très limitée concernant les conditions d'agitation exigées pour la suspension complète. Par exemple, ils ne définissent pas de règles générales permettant de déterminer les propriétés requises du système d'agitation pour une suspension complète homogène. La vitesse d'agitation est le paramètre principal qui permet d'assurer une mise en suspension complète des particules. Si certaines particules sédimentent temporairement (plus de 1 à 2 secondes) au fond et demeurent pendant une courte période dans une position fixe, la suspension est considérée non complète [Saravanan 1997]. La vitesse minimale d'agitation requise pour une suspension complète dépend de divers paramètres tels que la dimension du réacteur, le type d'agitateur, la dimension et la position de l'agitateur, la quantité, la densité et la dimension des particules solide et la densité et la viscosité du liquide [Zwietering 1958]. Dans de nombreux cas, il est important de concevoir un réacteur vérifiant cette condition limite, car une augmentation de vitesse au-dessus de ce point n'entraîne qu'une très faible amélioration du transfert de matière.

Plusieurs auteurs ont étudié les systèmes gaz - liquide - solide mais il semble qu'aucun n'ait rapporté de corrélations qui décrivent l'effet du gaz d'une façon satisfaisante. De façon incorrecte, on pense souvent que l'introduction du gaz améliore la qualité de la suspension. En fait cette introduction peut provoquer la sédimentation des particules et pour certains débits de gaz elle peut causer une sédimentation complète [Zwietering 1958].

I-2-3 Transfert thermique

De nombreuses réactions catalytiques homogènes ou hétérogènes sont accompagnées d'effets thermiques importants. Pour maintenir la température désirée au sein du réacteur, la chaleur est généralement évacuée au moyen d'un serpentin ou à l'aide d'un fluide caloporteur circulant au niveau de la paroi du réacteur. La connaissance des coefficients de transfert de chaleur est nécessaire pour la maîtrise de la conduite de la réaction.

Dans la littérature, les expressions qui permettent la détermination du coefficient de transfert, ont la forme suivante [Poggemann 1980]:

$$\frac{hT}{k} = a (N_{Re})^b (N_{Pr})^c \left(\frac{\mu_{paroi}}{\mu_{liquid}} \right)^d (N_{Fr})^e \quad \text{Eq I- 1}$$

Avec

$$N_{Re} = \frac{Nd^2 \rho_L}{\mu}, N_{Pr} = \frac{\mu C_p}{\lambda} \text{ et } N_{Fr} = \frac{N^2 d}{g}$$

Dans le cas des réacteurs discontinus hétérogènes, les gradients de température internes entre le gaz et le liquide, ou le gradient intraparticulaire, sont généralement négligeables [Chaudhari 1980].

La connaissance des caractéristiques du transfert de matière dans les procédés catalytiques est un élément primordial pour la maîtrise de la conduite de ces réactions. Dans la partie suivante, nous présentons les différents processus de transfert de matière pouvant avoir lieu et nous donnons au lecteur une idée plus précise sur le transfert de matière gaz - liquide dans les réactions polyphasiques.

I-3 Transfert de matière

Les réactions catalytiques polyphasiques sont souvent utilisées dans des conditions où des limitations significatives de transfert de matière sont présentes. Ainsi, l'analyse de la cinétique globale de réaction est une première étape importante qui permet de mettre en évidence les principales limitations au transfert de matière.

Les étapes importantes impliquées dans une réaction catalytique gaz - liquide - solide qui se produit sur un catalyseur poreux incluent: [Villiermaux 1995]

- transport du réactif gazeux A de la phase gazeuse à la phase liquide,
- transport du réactif gazeux A et du réactif liquide B du liquide à la surface de catalyseur,
- la diffusion intraparticulaire de A et B à l'intérieur du catalyseur,
- adsorption de A et de B suivie d'une réaction chimique,
- désorption des produits,
- diffusion des produits dans les pores du catalyseur,
- transport du produit de la surface du catalyseur vers le liquide homogène.

Afin de déterminer un modèle permettant la description précise d'un réacteur catalytique polyphasique, il est nécessaire de déterminer l'étape de transfert la plus lente, qui contrôle la cinétique. La connaissance de cette étape est également nécessaire pour s'assurer que les paramètres cinétiques mesurés correspondent effectivement à la réaction chimique, et ne traduisent pas une éventuelle autre limitation au transfert. De nombreux critères, permettant d'évaluer ces résistances, sont disponibles dans la littérature. Ils sont pour la plupart basés sur la vitesse initiale de réaction, puisque c'est habituellement la vitesse maximale.

Dans des réactions catalysées gaz – liquide - solide, la réaction est généralement limitée par les résistances au transfert de matière gaz - liquide, liquide - solide et/ou par la diffusion intraparticulaire [Chaudhari 1980].

Pour pouvoir évaluer ces différentes limitations, il est nécessaire de déterminer les coefficients de transfert de matière correspondants. Dans la littérature, il existe de nombreuses corrélations qui expriment le coefficient de transfert liquide - solide $k_{L,S}$. Par contre il n'existe que peu d'informations permettant le calcul du coefficient de transfert de matière coté phase gaz k_G . La principale difficulté dans la détermination de k_G est due au fait que la conversion du gaz en soluté est très élevée dans le film gazeux et que la connaissance du degré de mélange dans la phase gazeuse est indispensable. D'une façon générale, l'utilisation de gaz pur permet de s'affranchir des limitations de transfert coté gaz.

Le paragraphe suivant présente les méthodes expérimentales utilisées pour l'évaluation du coefficient de transfert de matière gaz - liquide $k_L a$

I-3-1 Méthodes de détermination du coefficient de transfert gaz - liquide $k_L a$

Diverses méthodes peuvent être employées pour la mesure du coefficient de transfert de matière gaz - liquide ($k_L a$) dans un réacteur triphasique. Celles qui sont généralement utilisées pour les systèmes gaz - liquide (méthodes physiques, méthodes chimiques) peuvent également être employées pour les réacteurs triphasiques.

Parmi les techniques utilisées, on cite les méthodes suivantes [Ramachandran 1983]:

Méthode physique d'absorption ou de désorption : Pour cette méthode, une phase gazeuse contenant une espèce soluble est mise en contact avec la phase liquide, et la concentration du soluté dissous dans le liquide et/ou la phase gazeuse est mesurée.

De même, dans la méthode de désorption, un gaz inerte est employé pour dégazer un liquide initialement saturé avec un gaz dissous, les concentrations de ce dernier dans le flux de gaz sortant sont analysées. En utilisant ces données, le coefficient de transfert de matière $k_L a$ peut être obtenu, à condition que les caractéristiques de l'équilibre gaz - liquide dans le réacteur soient connues.

Méthode dynamique d'absorption : Cette méthode est généralement employée pour la mesure du coefficient de transfert $k_L a$ dans des opérations en mode semi - fermé. Dans cette méthode, un gaz pur est introduit dans le liquide à l'instant initial, et la concentration du gaz dissous dans le liquide est mesurée en fonction du temps. La variation de concentration du liquide ($C_{A,l}$) est alors liée au coefficient de transfert de matière :

$$k_L a = -\frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{C_{A,l}}{C_A^*} \right) \quad \text{Eq I- 2}$$

où C_A^* représente la concentration de A dans le liquide à l'équilibre

Méthode d'absorption avec réaction chimique : Dans cette méthode, l'absorption du gaz dans un liquide réactif est effectuée dans des conditions telles que le processus est commandé par le transfert de matière gaz - liquide. Les conditions de fonctionnement doivent être choisies de façon à ce que la concentration du gaz dissous dans le liquide soit nulle et qu'il n'y ait pas d'accélération de transfert de matière due à la réaction chimique. Dans ces conditions, le processus est commandé par le transfert de matière gaz liquide et la vitesse est donnée par la relation suivante : $r = k_L a C_A^*$

L'avantage de cette méthode est que les caractéristiques de mélange de la phase liquide n'ont pas besoin d'être connues pour le calcul du coefficient, puisque la concentration du gaz dissous dans le liquide est nulle.

I-3-2 Effet de la présence de solide sur le coefficient $k_L a$

Le coefficient de transfert $k_L a$ peut être influencé par la présence des particules solides. En effet l'aire interfaciale 'a' peut changer en présence des particules et la conductance de transfert k_L peut être influencé par la présence de particules même lorsqu'elles sont inertes.

Les recherches faites sur l'influence de la présence de particules solides sur le transfert gaz - liquide montrent que cet effet dépend des caractéristiques du système étudié, telles que la concentration massique ou la taille des particules, les densités du liquide et des particules, ou encore des conditions opératoires comme les débits du gaz et du liquide [Shah et Sharma 1987]. L'étude bibliographique que nous avons effectuée montre que selon ces caractéristiques, la présence de particules solides peut accélérer ou inhiber le transfert de matière gaz-liquide. En effet, Dietrick et al [1992] ont étudié l'effet des particules solides dans des opérations d'hydrogénation ; ces auteurs reportent que pour une concentration de 2,3% de nickel actif, le produit $k_L a$ diminue de 80%. Cependant en utilisant du nickel oxydé inactif, le $k_L a$ augmente de 20%.

Le phénomène d'accélération dans les systèmes gaz - liquide - solide, est aussi décrit dans la littérature. On pense que les particules présentes à l'interface gaz - solide peuvent accélérer l'absorption du gaz dans le liquide [Joly-Vuillemin 1996, Bennackers 1993, Vinke 1992]. Les mécanismes qui peuvent expliquer ce phénomène sont les suivants :

1. Les particules dans la zone de transfert adsorbent les composants gazeux transférés (adsorption physique),
2. Les particules dans la zone de transfert catalysent une réaction chimique impliquant le transfert du composant de la phase gazeuse,
3. Les particules dans la zone de transfert réagissent avec le composant gazeux transféré,
4. Les particules dans la zone de transfert se dissolvent et le réactif dissous réagit avec le composant transféré de la phase gazeuse,
5. Combinaisons de 1 à 4.

Quand la différence de densité entre le solide et le liquide est faible, ou lorsque la viscosité du liquide est importante, le réacteur se comporte de façon pseudo-homogène, et les relations donnant le coefficient $k_L a$ seront fonction de la viscosité effective de la suspension. Öztürk et Shumpe [1987] ont étudié l'influence des particules solides pour différents milieux, ils ont proposé la relation suivante :

$$k_L a = (k_L a)_0 \left(\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} \right)^\alpha \quad \text{Eq I- 3}$$

avec $\alpha = -0,42$ pour les milieux organiques et $-0,39$ pour les milieux ioniques et aqueux. L'indice 0 indique l'absence de particules solides et μ_{eff} désigne la viscosité effective.

La relation précédente peut être appliquée dans plusieurs systèmes, cependant les particules peu mouillables peuvent réduire le $k_L a$ de façon plus sévère que ne le décrit la relation précédente.

Quelques années avant la publication de Öztürk, Nguyen-Tien [1985] a proposé une relation dans le cas des lits fluidisés triphasiques :

$$k_L a = (k_L a)_0 \left(1 - \frac{\varepsilon_s}{0,58} \right) \quad \text{Eq I- 4}$$

où ε_s : fraction massique du solide dans la suspension

Selon Beenackers [1993], grâce à sa grande surface active disponible à l'adsorption, le charbon actif connu par sa tendance à coller sur l'interface gaz – liquide, peut accélérer le transfert de matière gaz - liquide. Linder [1988] a aussi étudié l'effet des particules de charbon actif sur le coefficient de transfert $k_L a$. Il reporte que de très faibles quantités de solides peuvent affecter le coefficient $k_L a$ très sensiblement. Selon ces auteurs une fraction massique en solide de 0,002 peut multiplier le coefficient $k_L a$ d'un facteur trois. La nature du milieu peut aussi jouer un rôle important. En effet Shumpe [1987] ne reporte aucune augmentation du $k_L a$ quand la phase liquide est de l'eau.

Selon Joosten [1977], de nombreuses recherches ont été réalisées sur l'influence du solide sur le produit $k_L a$. Malgré l'ensemble de ces travaux, aucune relation générale ne peut décrire la variation du produit $k_L a$ pour tout type de particules, toute fractions massiques, dans n'importe quel liquide.

Les réactions catalytiques sont souvent fortement exothermiques, il est indispensable de les conduire dans des conditions assurant les aspects de sécurité et de stabilité thermique. Dans le paragraphe suivant nous présentons quelques notions sur la stabilité thermique des réacteurs.

I-4 Stabilité thermique

La stabilité des réacteurs chimiques revêt une importance accrue depuis que le public et les medias ont été sensibilisés par une série d'accidents survenus dans des installations industrielles

(explosion d'AZF en 2001 à Toulouse, ...). Les procédés discontinus conduits en réacteurs fermés ou semi-fermés représentent la classe des procédés les plus risqués de point de vue emballement thermique. En effet, certaines statistiques montrent que 60% des emballements thermiques se produisent dans la chimie fine, l'industrie des plastiques et des résines ou la fabrication des produits organiques de base [Laurent 2003].

L'emballement thermique peut être défini comme la conséquence de la perte de contrôle de la température d'un procédé [Gustin 2002]. Les conséquences de cette perte de contrôle se traduisent par l'augmentation de la vitesse de la réaction, l'apparition de réactions indésirables et l'augmentation de la pression totale qui peut conduire à l'explosion du réacteur. Les causes de l'emballement thermique sont généralement complexes et diverses. En effet, l'emballement thermique peut être initié par une introduction imprévue d'un réactif contrôlant ou de catalyseur, mais aussi par une température locale excessive qui résulte d'une agitation insuffisante. La perte de la capacité de refroidissement ou l'accumulation de réactifs peuvent aussi engendrer des emballements thermiques.

La théorie de l'emballement thermique la plus simple est celle de Semenov. D'autres théories plus élaborées reposent toutefois sur les mêmes considérations. La théorie de Semenov repose sur l'hypothèse d'une distribution homogène de température au sein du mélange réactionnel. Ceci est assez bien vérifié pour une phase liquide en réacteur vigoureusement agité. Selon cette théorie, le risque d'emballement est régi par le nombre de Semenov (Se), qui correspond au rapport de l'élévation de température adiabatique par la capacité de transfert thermique du réacteur:

$$Se = \frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \frac{\tau_c}{t_{Rp0}} \quad \text{Eq I- 5}$$

Avec $T_A = \frac{E}{R}$, T_p la température à la paroi du réacteur, τ_c le temps de refroidissement et t_{Rp0} le temps de réaction initiale et ΔT_{ad} l'élévation de température adiabatique.

Le critère de Semenov est considéré très restreint mais aussi très sûr [Heiszwolf 1996]. Dans la littérature, il existe d'autres critères basés sur des considérations géométriques [Adler 1964] et d'autres sur la sensibilité aux conditions opératoires [Morbidelli 1988]. Ces critères sont intrinsèques et donnent une description fondamentalement correcte de l'emballement thermique, mais ils sont implicites et une quantité significative de calcul est généralement exigée pour déterminer les conditions critiques [Wu 1998].

Adler [1964] a défini les valeurs critiques des paramètres de conduite comme ceux menant à une valeur négative ou nulle de la dérivée seconde de la température avant que le maximum de température et de conversion soit atteint. D'autres approches ont été rapportées dans la littérature, parmi lesquelles on cite deux approches : La première est basée sur la perturbation singulière et

l'analyse asymptotique [Balakotaiah 1995]. La deuxième utilise les résultats obtenus par la première méthode et considère simultanément les conditions critiques d'emballement définies par Adler [1964] afin de déduire une expression approximative [Gray 1965; Morbidelli 1985].

Les résultats expérimentaux au sujet de l'emballement thermique des réacteurs sont peu nombreux. On peut citer quelques travaux : l'hydrolyse de l'anhydride acétique [Haldar 1992], la réaction entre l'acide propionique et le 2-butanol [Strozzi 1994], l'hydratation du 2,3-époxypropanol [Heiszwolf 1996].

Ainsi, cette première partie nous a permis d'exposer les différentes classes de réactions catalytiques, leurs caractéristiques et leurs applications. Nous avons présenté les spécificités de ce type de réactions et nous avons rassemblé diverses interprétations et corrélations issues de la littérature et concernant la suspension de solide, la stabilité thermique ou le transfert de matière. Nous allons maintenant appliquer ces notions au cas d'une réaction catalytique homogène (chapitres II et III) et à celui d'une réaction catalytique hétérogène (chapitres IV, V et VI).

**CHAPITRE II : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE
DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGENE PAR LE
DICHROMATE DE POTASSIUM**

II-1 : Introduction

La calorimétrie est peut-être l'une des technologies les plus anciennement connues, avec des exemples publiés remontant au 18^{ème} siècle [Landau 1996]. La calorimétrie de réaction est un outil scientifique qui permet la mesure directe des paramètres thermodynamiques : chaleurs spécifiques, chaleurs latentes, pouvoirs calorifiques, enthalpie de formation de réaction ou de transformation. Les applications de la calorimétrie de réaction ont été élargies ces dernières années à des domaines relatifs au développement ou à la sûreté de procédé et à la recherche fondamentale [Rowe 1996, Ubrich 2001, Zogg 2004]. En effet, cet outil permet l'analyse thermique et cinétique des réactions chimiques, ainsi que l'étude de leur stabilité. Ainsi la calorimétrie de réaction est devenu un outil indispensable pour le développement de procédés sûrs.

En utilisant la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate, nous voulons ici répondre à une double attente. D'une part proposer une réaction exothermique assez facile à mettre en œuvre pour étudier expérimentalement l'emballement thermique d'un réacteur, sans que cet emballement se traduise par la mise en œuvre de réactifs à caractère toxique, et d'autre part comparer différentes méthodes de mise en œuvre de la réaction pour l'estimation de paramètres physico-chimiques liés à cette réaction.

L'objectif est ici de déterminer simultanément les grandeurs thermodynamiques (enthalpie de réaction et constante d'équilibre) et la loi cinétique de la réaction, alors que bien souvent, la calorimétrie n'est utilisée que pour la détermination des paramètres thermodynamiques.

Plusieurs dispositifs expérimentaux sont testés : réacteur fermé adiabatique, réacteurs fermés reposant sur le principe de l'analyse thermique différentielle et enfin le réacteur fermé avec échange à la paroi en fonctionnement isopéribolique.

II-2 : Réaction étudiée

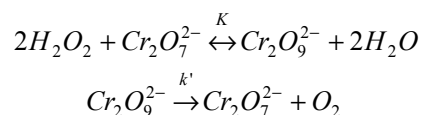
II-2-1 : Introduction

La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate présente les avantages suivants : une réaction facile à mettre en œuvre à température ambiante, une "exothermicité réglable" en jouant sur la concentration de peroxyde d'hydrogène, enfin l'utilisation de réactifs non toxiques et donc sans conséquences graves en cas d'emballement thermique accidentel.

En général, dans l'industrie, on ne possède aucun renseignement d'ordre cinétique ou thermodynamique sur la réaction que l'on veut mettre en œuvre. C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous sommes attachés à déterminer expérimentalement les caractéristiques cinétiques et

thermodynamiques de la réaction. De plus cette réaction est peu étudiée dans la littérature, d'où l'importance de déterminer sa cinétique.

Cette réaction a fait l'objet de quelques études [Korneeva 1972, Kobozev 1972, Brungs 1988], et obéit au schéma stœchiométrique suivant :



II-2-2 : Mise en équation

On admet que la première étape réactionnelle est équilibrée et rapide, et que la seconde constitue l'étape cinétique déterminante [Frugoni 1986].

$$K = \frac{[Cr_2O_9^{2-}]}{[Cr_2O_7^{2-}][H_2O_2]^2} \quad \text{Eq II- 1}$$

D'une façon générale, si la réaction est d'ordre α , la vitesse de réaction r_{cr} peut être exprimée comme suit :

$$r_{Cr} = k'[Cr_2O_9^{2-}]^\alpha \quad \text{Eq II- 2}$$

Soit $[Cr_2O_7^{2-}]_0$ la concentration initiale en dichromate :

$$[Cr_2O_7^{2-}]_0 = [Cr_2O_7^{2-}] + [Cr_2O_9^{2-}] \quad \text{Eq II- 3}$$

Des équations II-1 et II-3 nous pouvons tirer facilement l'expression suivante :

$$[Cr_2O_9^{2-}] = \frac{K[H_2O_2]^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0}{1 + K[H_2O_2]^2} \quad \text{Eq II- 4}$$

En tenant compte de la stœchiométrie, la vitesse de réaction rapportée à la consommation d'une mole de peroxyde, s'écrit:

$$r_{H_2O_2} = 2r_{Cr} = 2k'[Cr_2O_9^{2-}]^\alpha = k[Cr_2O_9^{2-}]^\alpha \quad \text{Eq II- 5}$$

Nous avons choisi de définir le taux de conversion de la réaction X par rapport au peroxyde d'hydrogène car le dichromate est régénéré au cours de la réaction comme le montre le schéma réactionnel. Le taux de conversion est ainsi défini par :

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0(1 - X) \quad \text{Eq II- 6}$$

Un bilan de matière en réacteur fermé conduit à :

$$\frac{dX}{dt} = k [Cr_2O_7^{2-}]^\alpha [H_2O_2]_0^{-1} \quad \text{Eq II- 7}$$

Dans la suite on pose $r = r_{H_2O_2}$. Pour un ordre quelconque α on trouve :

$$r = k [Cr_2O_7^{2-}]^\alpha = k \left(\frac{K [H_2O_2]_0^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0}{1 + K [H_2O_2]_0^2} \right)^\alpha \quad \text{Eq II- 8}$$

et en mode fermé le bilan de matière conduit à :

$$\frac{dX}{dt} = k \left(\frac{K [H_2O_2]_0^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0 (1-X)^2}{1 + K [H_2O_2]_0^2 (1-X)^2} \right)^\alpha \quad \text{Eq II- 9}$$

Ainsi la cinétique ne dépend pas des formes des ions intermédiaires du dichromate présents dans la solution, mais de la somme de leurs concentrations, c'est-à-dire de la concentration initiale en dichromate de potassium.

Dans la littérature, la réaction est dite d'ordre $\alpha=1$. Dans ce cas, la loi cinétique prend la forme générale :

$$r = k \frac{K [H_2O_2]_0^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0}{1 + K [H_2O_2]_0^2} \quad \text{Eq II- 10}$$

Selon les conditions expérimentales cette loi cinétique peut prendre une forme simplifiée. En effet à forte concentration en peroxyde d'hydrogène, elle ne dépend plus de ce réactif, et la vitesse devient constante:

$$r = k_1 [Cr_2O_7^{2-}]_0 \quad \text{Eq II- 11}$$

II-3 : Principe de détermination expérimentale des grandeurs physico chimiques du milieu réactionnel

Le principe général de mesure des grandeurs physico chimiques consiste à mettre en œuvre la réaction chimique au sein du système choisi et d'enregistrer, en fonction du temps, l'évolution des caractéristiques du milieu réactionnel. Dans cette approche, nous suivrons la température du milieu réactionnel, et en déduirons des grandeurs thermodynamiques ainsi que la cinétique de la réaction mise en jeu.

La partie suivante présente la méthodologie générale de détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques. La méthode de caractérisation thermique et les bilans de matière et de chaleur sont ainsi présentés.

II-3-1: Caractérisation thermique

Les différents types de réacteurs utilisés pour la détermination cinétique et thermodynamique ne sont pas parfaitement adiabatiques. Pour chaque mode étudié, les caractéristiques thermiques du réacteur et du mélange réactionnel sont déterminées par une mesure calorimétrique classique utilisant une source thermique de puissance connue. La procédure consiste à chauffer le contenu du réacteur par une source thermique et à suivre l'évolution de la température au cours du temps.

Les caractéristiques thermiques déterminées sont:

- le coefficient de transfert global U, qui tient compte des éventuelles pertes thermiques,
- le facteur d'adiabaticité ϕ qui caractérise l'inertie thermique et représente le rapport de la somme des capacités calorifiques respectives de la solution et du réacteur sur la capacité calorifique de la solution seule.

$$\phi = 1 + \frac{m_{\text{réacteur}} C_{p_{\text{réacteur}}}}{m_{\text{réactifs}} C_{p_{\text{réactifs}}}}$$

On définit T_p la température externe ou la température de la double enveloppe, W est la puissance thermique et A la surface d'échange thermique. La résolution du bilan thermique permet de déterminer les caractéristiques thermiques:

$$UA(T_p - T) = m_{\text{réactifs}} C_{p_{\text{réactifs}}} \phi \frac{dT}{dt} - W \quad \text{étalonnage} \quad \text{Eq II- 12}$$

La résolution de l'équation II-12 se fait numériquement en utilisant Matlab. La somme des moindres carrés entre les températures calculées et expérimentales est minimisée en utilisant le sous-programme prédéfini 'fminsearch' qui permet d'identifier les deux paramètres U et ϕ .

II-3-2: Bilan de matière et de chaleur

L'inconvénient de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène est le dégagement d'oxygène qui pourrait faire varier le volume réactionnel. Pour cette raison on a choisi de travailler avec des concentrations en peroxyde modérées pour l'étude de la cinétique de la réaction, et ce pour que la variation entre le volume initial et le volume final ne soit pas importante. Les concentrations étudiées en peroxyde sont : 0,45 ; 0,9 ; 1,8 et 2,7 M et dans ces conditions la variation du volume est comprise entre 0,25 et 1,5%. Elle sera donc négligée.

De même, les températures initiales et les concentrations en dichromate choisies permettent de s'assurer qu'il n'y a pas d'élévation de température importante et ainsi que le flux de chaleur lié à l'évaporation des constituants du milieu réactionnel reste très faible par rapport aux autres flux de chaleur échangés. (Annexe III-A)

Ainsi pour une réaction à stœchiométrie simple mise en œuvre en mode fermé, les bilans de matière et de chaleur conduisent dans le cas général à :

$$\frac{dn_j}{dt} = \nu_j r V \quad \text{matière} \quad \text{Eq II- 13}$$

$$UA(T_p - T) = m_{\text{réactifs}} C_{p \text{réactifs}} \varphi \frac{dT}{dt} + rV\Delta_r H \quad \text{thermique} \quad \text{Eq II- 14}$$

Le mode adiabatique, lorsqu'il est possible de conduire la réaction sans risque d'emballement, est sans doute le plus simple à utiliser car il conduit à une relation simple entre la température et le taux de conversion de la réaction.

D'autres modes, qui assurent l'évacuation de la chaleur produite par la réaction, sont préférés pour des raisons de sécurité (réacteur isopéribolique...). Cependant, si la relation entre la température et le taux de conversion est moins directe, il est possible d'analyser les résultats obtenus, pour exprimer l'évolution du taux de conversion et de la température au cours du temps et finalement pour déterminer la cinétique de la réaction par la résolution des bilans couplés de matière et de chaleur.

En premier temps, la réaction a été étudiée en mode adiabatique. Ces résultats seront confrontés à ceux obtenus pour les différents modes non adiabatiques étudiés, à savoir le mode d'analyse thermique différentiel et le mode isopéribolique.

II-4 : Etude en réacteur fermé adiabatique

Le mode adiabatique est caractérisé par une faible inertie thermique et de faibles pertes thermiques [Rowe 1996]. L'étude en mode adiabatique constitue souvent une étape de caractérisation de la réaction. Elle permet de quantifier les quantités de chaleur dégagées et consommées au cours de la réaction et de déduire par suite les paramètres thermodynamiques et cinétiques.

II-4-1: Mode opératoire

Les réactifs ont été fournis par Prolabo, la pureté du dichromate de potassium est supérieure à 99,9 % et la concentration du peroxyde d'hydrogène est de 9,82 M (110 V).

On commence par préparer deux solutions séparées de peroxyde d'hydrogène et de dichromate de potassium. Les volumes de ces solutions sont choisis de façon à conserver, pour chaque essai, un volume total de 0,5 L. La mise en œuvre d'une réaction est simple : dans le vase Dewar, sous agitation

vive ($N = 700$ rpm) assurée par une turbine Rushton, on introduit le peroxyde d'hydrogène. On met le système de chauffage en marche, et dès que la température initiale désirée est atteinte, on ajoute rapidement la solution de dichromate. Les concentrations en dichromate sont faibles par rapport à celles du peroxyde, ainsi le volume de dichromate ajouté est négligeable (inférieur à 3% du volume du peroxyde) et par suite sa dispersion peut être considérée instantanée.

Le système d'acquisition permet d'enregistrer les valeurs de température au cours du temps. La vitesse d'acquisition est de 10 points par seconde.

La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène est mesurée par titrage volumétrique au permanganate de potassium (Annexe II-A).

II-4-2 : Exploitation des courbes de températures

- *Traitement des courbes de température*

Le réacteur utilisé est un vase Dewar qui n'est pas rigoureusement adiabatique. Pour tenir compte des pertes, un étalonnage thermique, réalisé à partir d'une source électrique sur un volume d'eau de 0,5 litre, a permis d'estimer d'une part le coefficient de transfert global UA , qui dans ce cas vaut $0,27 \text{ W.K}^{-1}$, d'autre part le coefficient ϕ qui vaut : 1,085. La caractérisation thermique du réacteur est présentée en détail dans l'annexe II-B. Ci-dessous, nous représentons la méthode de traitement des courbes de températures :

Les bilans de matière et de chaleur en mode fermé sont :

$$r = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = [H_2O_2]_0 \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq II- 15}$$

$$\text{et } UA(T_{amb} - T) = m_{réactifs} C_{p,réactifs} \phi \frac{dT}{dt} + n_0 \frac{dX}{dt} \Delta_r H \quad \text{Eq II- 16}$$

On pose τ_c la constante de temps de refroidissement du réacteur : $\tau_c = \frac{m_{réactif} C_{p,réactif}}{UA}$

$$\text{On trouve : } \frac{dT}{dt} = \frac{(T_{amb} - T)}{\tau_c \phi} + \frac{\Delta T_{ad}}{\phi} \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq II- 17}$$

$$\text{et finalement : } \frac{\Delta T_{ad}}{\phi} X = (T - T_0) + \int_0^t \frac{(T - T_{amb})}{\tau_c \phi} dt \quad \text{Eq II- 18}$$

avec ΔT_{ad} l'élévation de température adiabatique : $\Delta T_{ad} = \frac{[H_2O_2]_0 (-\Delta_r H)}{\rho_{réactif} C_{p,réactif}}$

$T(t)$, T_0 et T_{amb} sont respectivement la température réactionnelle à un instant t , la température initiale et la température ambiante.

Ainsi on peut calculer une nouvelle température (Eq II-19), notée T_{ad} , qui correspondrait à la température que l'on obtiendrait en mode purement adiabatique. Cette température est corrigée par rapport aux pertes thermiques et à l'inertie thermique du réacteur c'est-à-dire par rapport à la quantité de chaleur nécessaire à chauffer le réacteur et ses équipements.

$$T_{ad} = T_0 + \Delta T_{ad} X = T_0 + \varphi(T - T_0) + \int_0^t \frac{(T - T_{amb})}{\tau_c} dt \quad \text{Eq II- 19}$$

Un exemple de variation des températures mesurée et adiabatique est représenté sur la figure II-1. Les deux températures sont proches, surtout au le début de la réaction, ce qui montre que les pertes de chaleur sont faibles. La température adiabatique permet d'identifier la fin de la réaction et de calculer l'élévation de température adiabatique et le taux de conversion au cours du temps.

L'étalonnage est correctement réalisé lorsque la courbe adiabatique obtenue correspond bien à une marche adiabatique caractérisée par un palier horizontal à la fin de l'expérience.

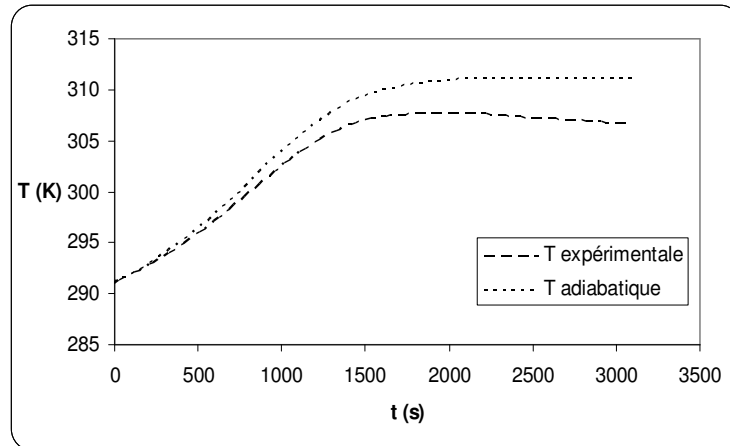


Figure II- 1: Ajustement des courbes de températures

$T_0 = 291 \text{ K}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,9 \text{ M}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_7]_0 = 0,003 \text{ M}$

- Détermination de l'élévation de température adiabatique et de la conversion de la réaction au cours du temps

Dans un réacteur fermé adiabatique, le bilan de chaleur s'écrit simplement :

$$T_{ad} - T_0 = \Delta T_{ad} X \quad \text{Eq II- 20}$$

Pour un taux de conversion total ($X = 1$), on atteint une température T_{max} :

$$\Delta T_{ad} = T_{ad}^{max} - T_0 \quad \text{Eq II- 21}$$

Pour l'essai représenté sur la figure II-1, on tire $\Delta T_{ad} = 20,2 \text{ K}$.

Pour une marche adiabatique, le taux de conversion est directement proportionnel à l'augmentation de température :

$$X = \frac{T_{ad} - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad \text{Eq II- 22}$$

II-4-3 : Etude paramétrique

Dans cette partie nous décrivons l'influence de différents paramètres sur le procédé de décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par le dichromate de potassium en mode fermé adiabatique.

II-4-3-1 : Influence de la température initiale

Pour cette étude, nous avons fait varier la température initiale du milieu réactionnel (291, 303 et 313 K) pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (entre 0,45 et 2,7 M). La concentration du dichromate est maintenue à 0,003 M.

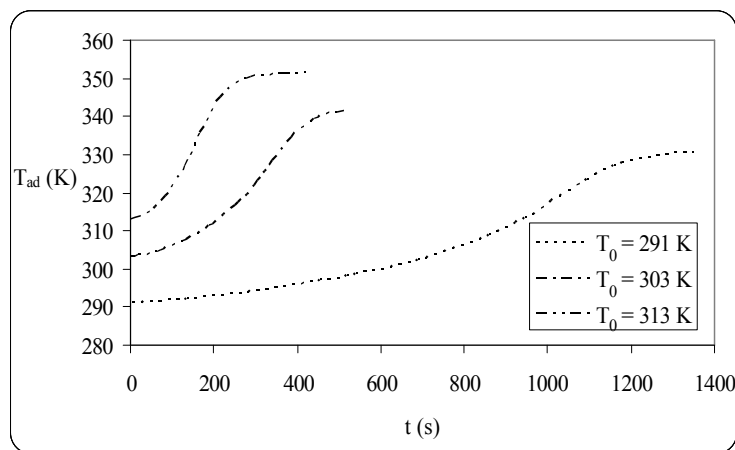


Figure II- 2: Influence de la température initiale: $[H_2O_2]_0 = 1,8 \text{ M}$; $[Cr_2O_7]_0 = 0,003 \text{ M}$

La figure II-2 représente la variation de la température adiabatique pour $[H_2O_2]_0 = 1,8 \text{ M}$. L'ensemble des résultats de cette étude est présenté dans l'annexe II-C.

II-4-3-2 : Influence de la concentration en dichromate

La figure II-3 rassemble les essais conduits avec une concentration initiale de H_2O_2 de 0,9 M, pour différentes concentrations de dichromate de potassium.

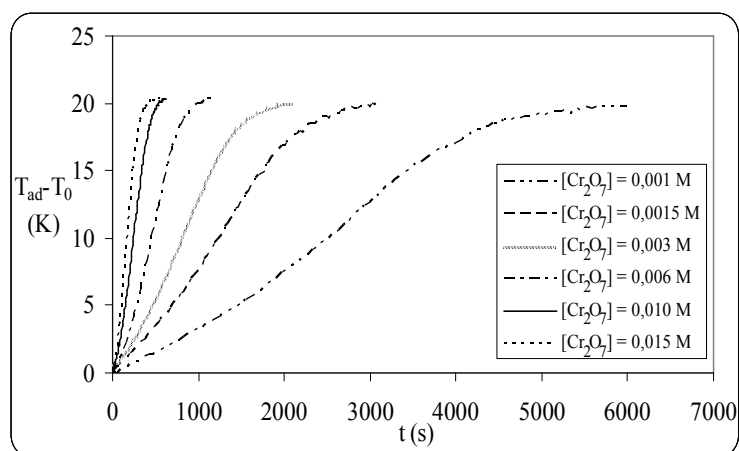


Figure II- 3: Effet de la variation de la concentration de dichromate : $T_0 = 291$ K ; $[H_2O_2]_0 = 0,9$ M

II-4-3-3 : Influence de la concentration en peroxyde

Une autre série d'essais a été conduite en gardant constante la concentration de dichromate et en faisant varier la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

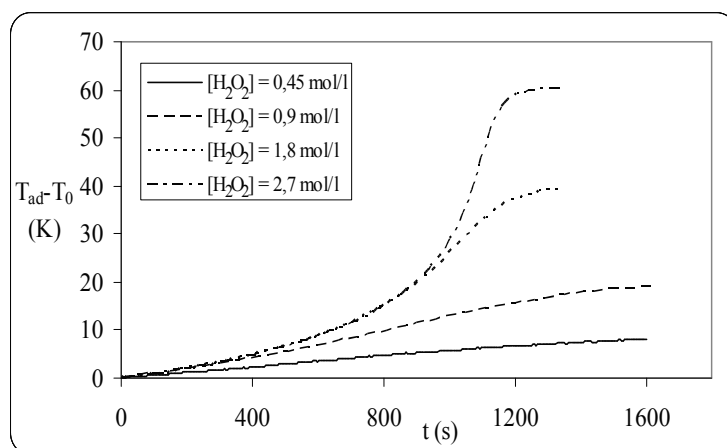


Figure II- 4: Effet de la variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène
 $T_0 = 291$ K ; $[Cr_2O_7]_0 = 0,003$ M

II-4-3-4 : Interprétation

Sur la figure II-2, on remarque que la réaction est accélérée par une augmentation de la température initiale, ce qui traduit simplement la variation de la constante de vitesse en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius. On peut considérer que la variation de température est linéaire au début de la réaction lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée.

Sur la figure II-3, la réaction s'accélère avec l'augmentation de la concentration en dichromate. On remarque aussi que l'élévation de température maximale est la même, ce qui traduit que le dichromate modifie seulement le vitesse de réaction : l'élévation de température adiabatique dépend seulement de la concentration en peroxyde. A partir de cette figure, on peut remarquer aussi qu'au début de la réaction la température varie linéairement avec le temps. La variation de la température en fonction du temps change ensuite d'allure à la fin de l'expérience, c'est à dire pour les faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène.

Ainsi on peut déterminer une vitesse initiale de réaction.

$$\text{On a } \frac{dX}{dt} = \frac{1}{\Delta T_{ad}} \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq II- 23}$$

$$\text{D'où } r_0 = [H_2O_2]_0 \left. \frac{dX}{dt} \right|_{t=0} = [H_2O_2]_0 \left. \frac{1}{\Delta T_{ad}} \frac{dT_{ad}}{dt} \right|_{t=0} \quad \text{Eq II- 24}$$

La figure II-5 représente la vitesse initiale de consommation du peroxyde en fonction de la concentration initiale en dichromate.

La variation linéaire montre bien que la cinétique initiale est proportionnelle à la concentration initiale en dichromate. On vérifie ainsi que l'ordre α est bien égal à 1.

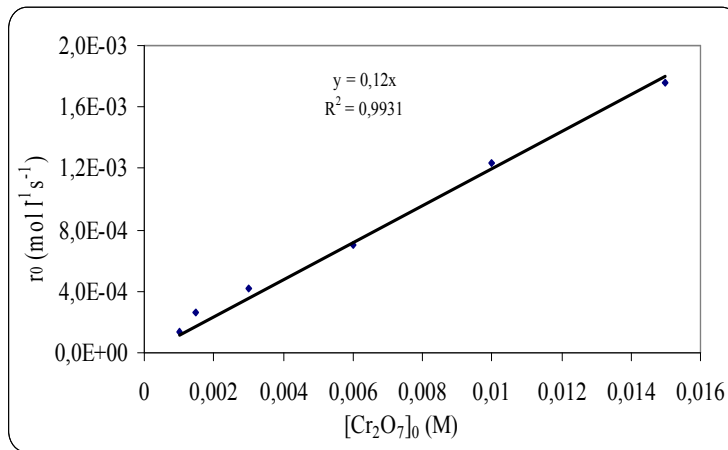


Figure II- 5: Vitesse initiale de consommation du H₂O₂ en fonction de la concentration initiale en dichromate : T₀ = 291 K ; [H₂O₂]₀ = 0,9 M

La figure II-4 illustre bien la dégénérescence de la réaction à l'ordre zéro aux fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène : en effet on constate que les vitesses initiales sont proches (pour [H₂O₂] > 0,9 M) donc indépendantes de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

Le tableau suivant regroupe les vitesses initiales d'augmentation de températures (proportionnelles à la vitesse de consommation du peroxyde).

Tableau II- 1: Comparaison de la vitesse initiale

Concentration en H ₂ O ₂ (M)	0,45	0,9	1,8	2,7
r ₀ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	2,63 10 ⁻⁴	4,15 10 ⁻⁴	4,75 10 ⁻⁴	4,79 10 ⁻⁴

Ce tableau montre que pour des concentrations élevées en peroxyde, la cinétique ne dépend pas de ces concentrations au début de la réaction. En effet, pour ces concentrations, la cinétique est du pseudo ordre zéro en peroxyde (voir Eq II- 10 et Eq II- 11) et la vitesse de réaction dépend seulement de la concentration en dichromate. Pour des faibles concentrations en peroxyde, le terme K.[H₂O₂]² devient du même ordre de grandeur que 1 et la vitesse de variation de la température dépend ainsi de concentration de peroxyde.

Conclusion : L'étude paramétrique montre que la cinétique est activée par la température, ne dépend pas de la concentration du peroxyde (concentration élevée) et est proportionnelle à la concentration initiale du dichromate. La partie suivante présente la détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques.

II-4-4 : Détermination de l'enthalpie et de la cinétique de réaction

- *Détermination de l'enthalpie molaire de la réaction*

L'élévation de température adiabatique ΔT_{ad} étant déterminée auparavant, on peut donc estimer la valeur expérimentale de l'enthalpie de réaction Δ_rH.

$$\Delta_r H = - \frac{m_{\text{réactifs}} C_{p \text{ réactifs}} \Delta T_{ad}}{n_0} \quad \text{Eq II- 25}$$

Avec n₀ le nombre initial de mole de H₂O₂.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de Δ_rH obtenues pour une concentration en peroxyde de 0,9 M, une température initiale T₀ = 293 K et pour différentes concentrations de dichromate.

Tableau II- 2: Détermination de Δ_rH

[Cr ₂ O ₇] ₀ (mol/l)	0,001	0,0015	0,003	0,006	0,01	0,015
-Δ _r H (kJ/mol)	93,8	92,8	95,4	94,4	96,3	94,6

Ce tableau conduit à un Δ_rH moyen de -94,6 kJ par mole de H₂O₂ avec une incertitude de 2,3 %.

- Détermination de la loi cinétique

La loi cinétique dépend de quatre paramètres:

- 2 pour la constante de vitesse, décrite par la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Eq II- 26}$$

Avec E est l'énergie d'activation de la réaction,

- et 2 pour la constante d'équilibre:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad \text{Eq II- 27}$$

Avec ΔG° est l'énergie libre de formation du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. L'approximation d'Ellingham, qui suppose que ΔG° varie linéairement en fonction de T est utilisée ici. Ainsi, pour le domaine de variation de température (293 to 323 K), l'énergie libre de formation du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peut être décrite comme suit:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) - T \Delta S^\circ(T_0) \quad \text{Eq II- 28}$$

Où $\Delta H^\circ(T_0)$ et $\Delta S^\circ(T_0)$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à $T_0 = 298$ K.

L'identification simultanée des quatre paramètres est très délicate et ne peut pas donner des résultats précis sans avoir des valeurs initiales des paramètres. Pour cette raison, nous avons essayé de déterminer expérimentalement la constante d'équilibre K à partir des valeurs de vitesses initiales :

- Détermination de la constante d'équilibre K

$$\text{On a } r = \frac{kK[\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]^2} \quad \text{Eq II- 29}$$

$$\text{et } K = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad \text{Eq II- 30}$$

La relation suivante exprime l'inverse de r :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0} + \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} + \frac{1}{k[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0} \quad \text{Eq II- 31}$$

En raisonnant sur la vitesse initiale de réaction, on trouve :

$$\frac{1}{r_0} = \alpha \frac{1}{[H_2O_2]_0^2} + \beta \quad \text{Eq II- 32}$$

Avec $\alpha = \frac{1}{kK[Cr_2O_7^{2-}]_0}$ et $\beta = \frac{1}{k[Cr_2O_7^{2-}]_0}$ ainsi, on peut tirer : $K = \frac{\beta}{\alpha}$ Eq II- 33

La vitesse initiale est facilement déduite à partir de la variation de la température adiabatique (Eq II- 24). Les essais dépouillés pour la détermination des vitesses initiales sont présentés dans l'annexe II - C.

La figure II-6 présente la variation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse du carré de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

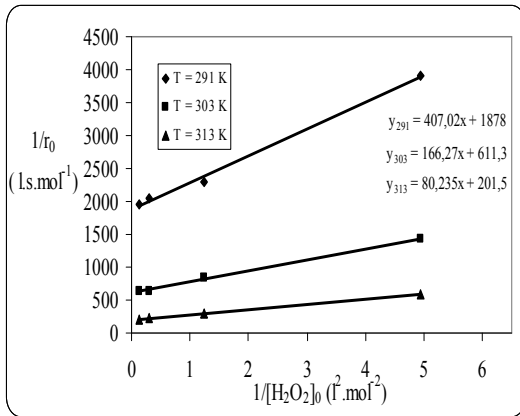


Figure II- 6: Détermination de la constante d'équilibre K, $[Cr_2O_7]_0 = 0,003 \text{ M}$

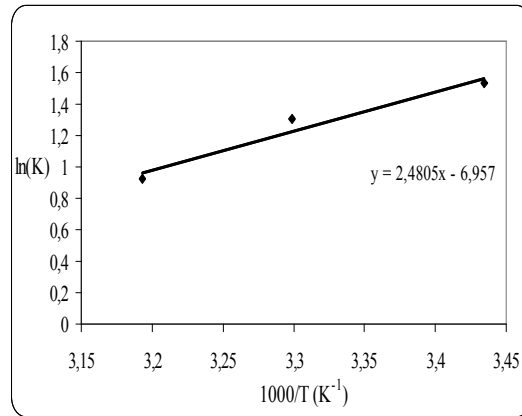


Figure II- 7: Détermination des paramètres de la constante K

La constante d'équilibre est alors déduite, pour différentes températures à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. La variation logarithmique de K en fonction de 1/T est présentée dans la figure II-7. L'expression initiale de la constante d'équilibre est ainsi:

$$K = \exp\left(\frac{2480}{T} - 6,957\right) \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}$$

Cette méthode n'est pas très précise, d'une part par son caractère graphique et en raison du fait que la vitesse initiale dépend de l'intervalle de temps choisi pour la détermination de la pente initiale de la courbe et d'autre part car seulement trois points ont été utilisés pour la détermination d'une relation linéaire. Cependant cette approche a permis de déterminer l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre K.

L'identification cinétique a été réalisée par régression non linéaire sur une série de courbes de la figure II-3. Cette identification est effectuée par la résolution couplée du bilan de matière et de chaleur. L'ensemble des équations du bilan de matière et de chaleur (exprimé en fonction de X et T, Eq II- 34) est résolu par la méthode d'intégration numérique du type Runge-Kutta disponible sur Matlab® 'ode45'. La somme des moindres carrés entre les températures calculées et expérimentales est minimisée en utilisant le sous-programme prédéfini 'fminsearch' qui permet de déterminer l'écart minimal d'une fonction scalaire à plusieurs variables (2 pour k et 2 pour K), et ce en partant d'une estimation initiale de ces paramètres. Ce sous programme est désigné généralement sous le terme d'optimisation non-linéaire et sans contrainte [Lagarias 1998]. Le programme d'optimisation est présenté en annexe II-D.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{kK[H_2O_2]_0 [Cr_2O_7^{2-}]_0 (1-X)^2}{1 + K[H_2O_2]_0^2 (1-X)^2} \quad \text{et} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{(T_{amb} - T)}{\tau_c \varphi} + \frac{\Delta T_{ad}}{\varphi} \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq II- 34}$$

Les résultats de l'optimisation conduisent à :

$$k = 2,53 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6920}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad K = \exp\left(\frac{2776}{T} - 5,19\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

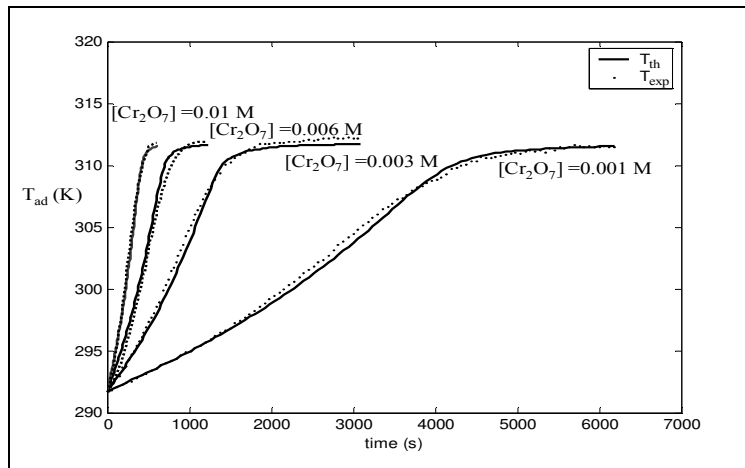


Figure II- 8: Comparaison du modèle proposé avec l'expérience; $[H_2O_2]_0 = 0,9 \text{ M}$

Sur la figure II-8 où sont représentées d'une part les courbes expérimentales et d'autre part les courbes calculées à partir du modèle. L'accord est très satisfaisant. La valeur de K déterminée par l'optimisation, et en particulier l'entropie de formation, est différente de la valeur initiale, ce qui montre l'importance de l'optimisation réalisée.

L'incertitude entre les températures calculées et expérimentales peut être décrite par l'écart relatif moyen:

$$\sigma = \left(\frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}}{T_{\text{exp}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad \text{Eq II- 35}$$

ou par la moyenne des différences absolues, exprimée en Kelvin :

$$d_{\text{am}} = \frac{1}{n} \sum_n |T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}| \quad \text{Eq II- 36}$$

avec n est le nombre de points expérimentaux.

Pour l'ensemble des essais étudiées en mode adiabatique, l'écart relative moyen vaut $1,610^{-3}$ et la moyenne des différences absolues est de 0,39 K.

Conclusion : Au début de l'expérience, l'avancement est faible, le terme $K[H_2O_2]_0^2(1-X)^2$ est grand par rapport à 1, on trouve ainsi une cinétique proche du pseudo ordre zéro en peroxyde. A la fin de l'expérience, l'avancement est important, le terme $K[H_2O_2]_0^2(1-X)^2$ est faible par rapport à 1 et la cinétique devient d'ordre deux. Ainsi la réaction dépend de la concentration en peroxyde et son ordre est compris entre zéro et deux.

La cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions dichromate est proportionnelle à la concentration initiale en dichromate, et s'exprime par la relation Eq II- 10. Son énergie d'activation (E) est de 57,6 kJ/mol, le facteur préexponentiel k_0 vaut $2,53 \cdot 10^9$ (s⁻¹). Les paramètres de la constante d'équilibre sont aussi déterminées : $\Delta H^0(T_0) = -23,1$ kJ/mol et $\Delta S^0(T_0) = -43,1$ J/mol/K.

Un autre dispositif expérimental est présenté dans la section suivante.

II-5 : Etude en réacteurs fermés fonctionnant sur le principe de l'analyse thermique différentielle

Le principe de l'analyse thermique différentielle ou ATD consiste en la mesure des effets thermiques associés aux transformations physiques et chimiques se produisant lorsqu'on chauffe où qu'on refroidit une substance à vitesse uniforme.

Il s'agit ici d'utiliser deux petits réacteurs agités fermés. La réaction est conduite dans un réacteur et on ne met que le solvant dans l'autre. Le signal généralement utilisé est la différence de température entre deux réacteurs [Zogg 2004]. Cette différence nous permet de remonter à la signature thermique de la réaction, et d'en déduire l'enthalpie de la réaction, ainsi que la constante cinétique et l'énergie d'activation pour un schéma réactionnel donné.

II-5-1 : Mode opératoire

- **Principe**

On utilise ainsi deux réacteurs identiques à doubles enveloppes (0,25 litre). Ces réacteurs sont en borosilicate et ont été achetés de chez Dilvac. Dans l'un, on place le mélange réactionnel eau peroxyde d'hydrogène sans catalyseur et dans l'autre, le mélange réactionnel complet. Les mélanges sont agités sans interruption avec des agitateurs magnétiques, la vitesse d'agitation est la même pour les deux réacteurs (700 rpm) et la température initiale est suffisamment basse pour que la vitesse de réaction soit pratiquement nulle. On exerce alors une rampe sur la température du liquide caloporteur circulant dans les doubles enveloppes. Les réponses des températures $T_{ref}(t)$ pour le réacteur de référence et $T_{réac}(t)$ pour le réacteur siège de la réaction sont enregistrées. La réaction commence après addition de la solution de dichromate. Le montage expérimental est représenté sur la Figure II- 9.

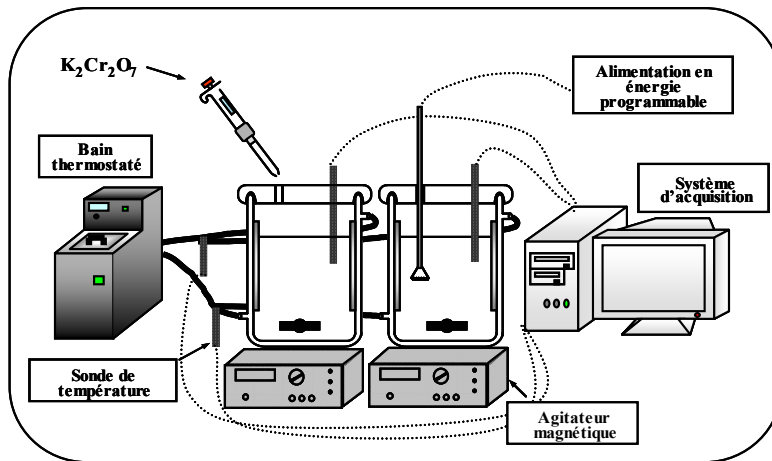


Figure II- 9: Montage expérimental

La température T_p est imposée et varie linéairement au cours du temps selon une loi de la forme $T_p = a + b t$

Une première étape consiste donc à vérifier que les deux réacteurs ont un comportement thermique identique. Pour cela, on remplit les deux réacteurs avec le mélange réactionnel sans catalyseur et on exerce une rampe de température sur le liquide circulant dans les doubles enveloppes. On vérifie que les réponses des températures mesurées dans les deux réacteurs sont identiques.

- **Détermination de τ_c et φ**

Pour pouvoir déterminer les paramètres thermiques (φ et τ_c), on a eu recours à la méthode d'étalonnage utilisée pour le réacteur adiabatique (utilisation d'une source thermique de puissance connue, voir Eq II- 12). Par cette approche, on trouve en moyenne: $UA = 2,48 \text{ WK}^{-1}$ puis $\varphi = 1,057$ et $\tau_c = 253 \text{ s}$.

II-5-2 : Résultats expérimentaux

Une variation linéaire de la température de la double enveloppe a été alors imposée, et les variations des températures du réacteur de référence T_{ref} et du réacteur T ont été alors enregistrées.

On définit:

$$T_d = T - T_{ref} \quad \text{Eq II- 37}$$

La différence entre le bilan thermique dans le réacteur et le réacteur de référence conduit à :

$$\frac{\Delta T_{ad}}{\varphi} \frac{dX}{dt} = \frac{dT_d}{dt} + \frac{T_d(t)}{\tau_c \varphi} \quad \text{Eq II- 38}$$

L'intégration de l'Eq II- 38 permet de définir la température adiabatique:

$$T_{ad}(t) = T_0 + \Delta T_{ad} X(t) = T_0 + \varphi T_d(t) + \int_0^t \frac{T_d(t)}{\tau_c} dt \quad \text{Eq II- 39}$$

La température adiabatique est très différente de la température réelle, et permet simplement de calculer l'élévation de température adiabatique et d'illustrer les variations du taux de conversion en fonction du temps.

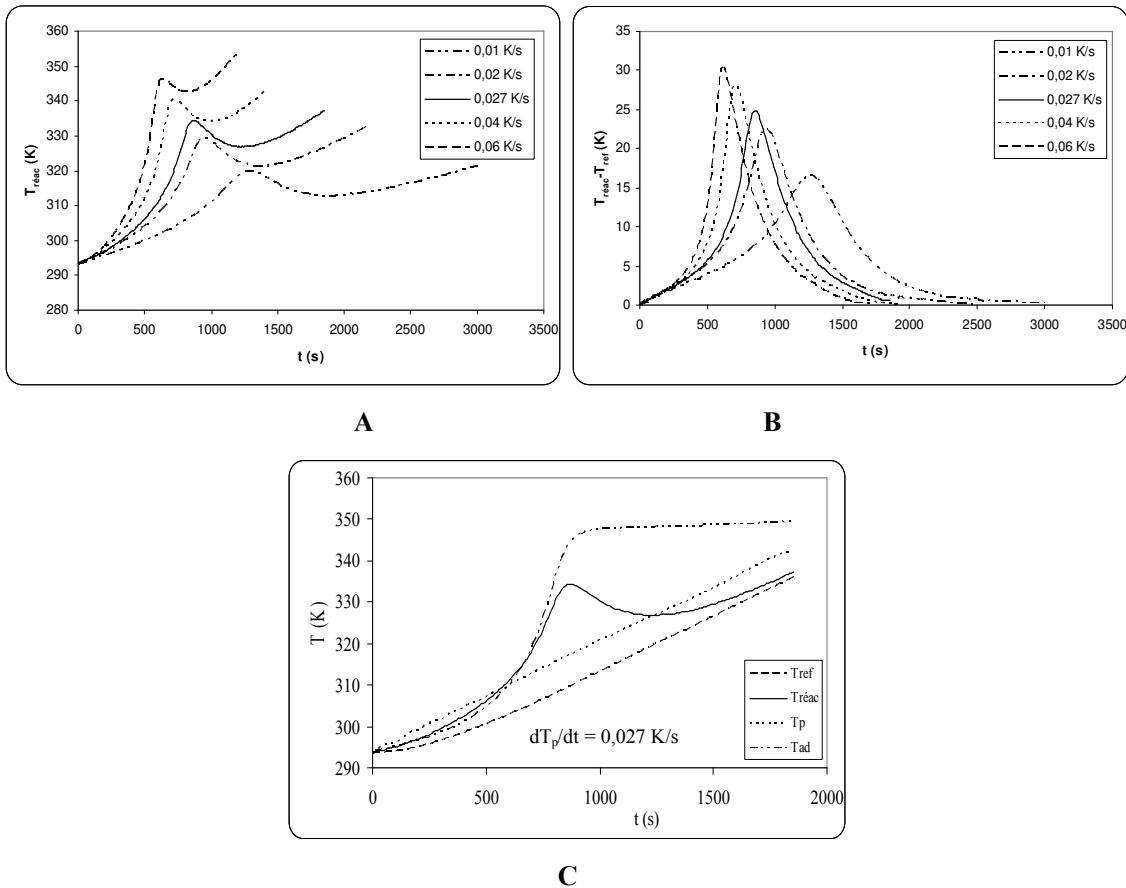


Figure II- 10: Analyse thermique différentielle : Variation des températures réelles et différentielles

Les figures II-10-A et II-10-B présentent les résultats obtenus pour une concentration initiale en peroxyde d'hydrogène de 2,7 M, une concentration en catalyseur de 0,003 M, un volume réactionnel de 0,15 l, et des montées en températures de 0,01 à 0,06 K .s⁻¹.

La figure II-10-C représente les quatre températures T_{ref}, T_p, T_{réac} et T_{ad} pour une montée en température de 0,027 K.s⁻¹.

II-5-3 : Détermination de l'enthalpie et de la cinétique de réaction

L'enthalpie de la réaction est calculée à partir de l'élévation de température adiabatique ($\Delta T_{ad} = 58,8$ K pour C_{H₂O₂} = 2,7 M), on trouve un $\Delta_r H$ de $-91,2 kJ \pm 5,6\%$ par mole de peroxyde d'hydrogène.

Les paramètres du modèle cinétique de la réaction sont déduits par régression non linéaire sur le profil de température en appliquant la même méthode que celle présentée dans l'étude en mode adiabatique. L'identification est réalisée sur la série d'expériences présentée dans la figure II-10-A. Nous prenons comme valeurs initiales des quatre paramètres les valeurs déterminées précédemment en mode adiabatique. Nous trouvons ainsi :

$$k = 6,11 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{6320}{T}\right) \text{ s}^{-1} \qquad K = \exp\left(\frac{2803}{T} - 5,38\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

On retrouve un résultat concordant avec la mesure effectuée en système adiabatique. La figure II-11 montre que l'accord entre expérience et modèle est satisfaisant.

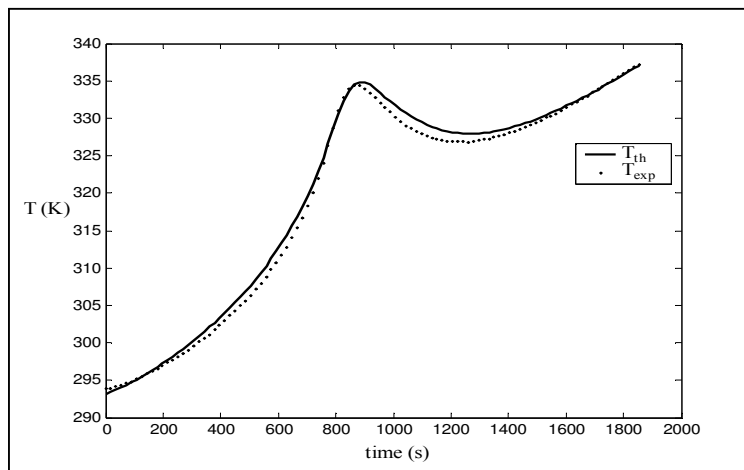


Figure II- 11: Comparaison du modèle proposé avec l'expérience: $T_p = 293 + 0,027t$
 $[H_2O_2] = 2,7 \text{ M}$; $[Cr_2O_7] = 0,003M$

L'ensemble des résultats est rassemblé dans l'annexe II-E.

L'écart type relatif vaut $4,1 \cdot 10^{-3}$ et la moyenne des différences absolues est de 1,1 K. L'incertitude est légèrement plus élevée par rapport au mode adiabatique, mais l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques reste bon. Pour ce mode, les variations de température sont plus

importantes, ainsi les hypothèses (approximation d'Ellingham, pertes de chaleur par vaporisation négligeables) peuvent trouver leurs limites de validité.

Si la réaction est fortement exothermique, il est souvent préférable de l'étudier dans un réacteur à double enveloppe avec une température constante à la paroi, c'est à dire en mode isopéribolique où la chaleur de réaction est facilement évacuée. En outre, quand la détermination de la cinétique doit être faite en absence de calorimètre (par exemple dans une usine : en réacteur de production), la section suivante confirme que l'utilisation du mode isopéribolique permet aussi la détermination précise des lois cinétiques.

II-6 : Etude en mode isopéribolique

Le fonctionnement en mode isopéribolique consiste à conduire la réaction dans un réacteur à double enveloppe.

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour l'analyse thermique différentielle, mais pour cette étude on utilise un seul réacteur, et la température imposée sur la paroi du réacteur T_p est constante.

La méthode de détermination de la constante thermique est la même que celle utilisée pour le mode d'analyse thermique différentielle (utilisation d'une source thermique de puissance connue). Cette étude a permis de définir les conditions d'échange thermique et conduit à : $\varphi = 1,057$, $UA = 5,97 \text{ WK}^{-1}$ et $\tau_c = 105,1 \text{ s}$.

II-6-1 : Résultats expérimentaux

La figure II-12 présente les profils de température mesurés pour deux essais conduits à une composition chimique identique, (concentration initiale en peroxyde d'hydrogène fixée à 2,7 M et en dichromate de 0,003 M), mais pour deux températures initiales différentes (292,85 K et 323 K). A chaque essai, le volume réactionnel est fixé à 0,15 litre.

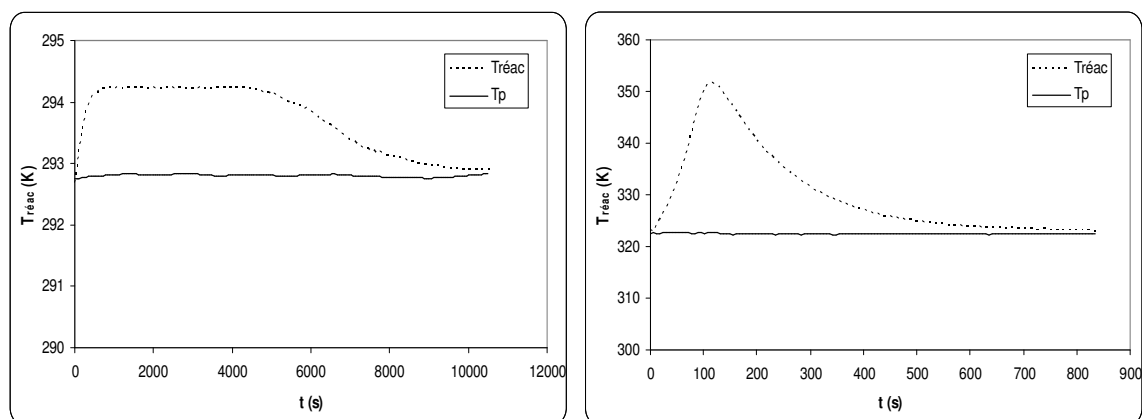


Figure II- 12: Exemple de variation de la température au cours de la réaction,

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,7 \text{ M} ; [\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,003\text{M}$$

Sur la figure pour laquelle l'essai est conduit à basse température, on constate un palier horizontal sur le profil thermique : cette observation confirme la dégénérescence de la loi cinétique en pseudo ordre zéro (caractéristique d'une vitesse constante de réaction) par rapport à la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Pour l'essai basse température, le bilan thermique se simplifie et prend la forme suivante : $UA(T_p-T) = rV\Delta_rH$, pour un ΔT de 1,45 K. De la connaissance de UA (mesurée par étalonnage calorimétrique), on peut estimer la valeur de la vitesse de réaction à 294,3 K soit $r = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui conduit à une valeur de k de $0,2 \text{ s}^{-1}$ tout à fait en accord avec les expressions des constantes cinétiques déjà proposées.

Le mode de dépouillement de ces essais se refait de la même manière que précédemment. En effet, en partant du système couplé des bilans de matière et de chaleur on aboutit à :

$$\Delta T_{ad} X = \varphi(T - T_0) + \int_0^t \frac{(T - T_p)}{\tau_c} dt \quad \text{Eq II- 40}$$

De cette expression on peut numériquement calculer une "température adiabatique" T_{ad} représentant le profil thermique que l'on obtiendrait si la réaction était conduite sans pertes thermiques, ni échanges à la paroi.

$$T_{ad} = T_0 + \Delta T_{ad} X = T_0 + \varphi(T - T_0) + \int_0^t \frac{(T - T_p)}{\tau_c} dt \quad \text{Eq II- 41}$$

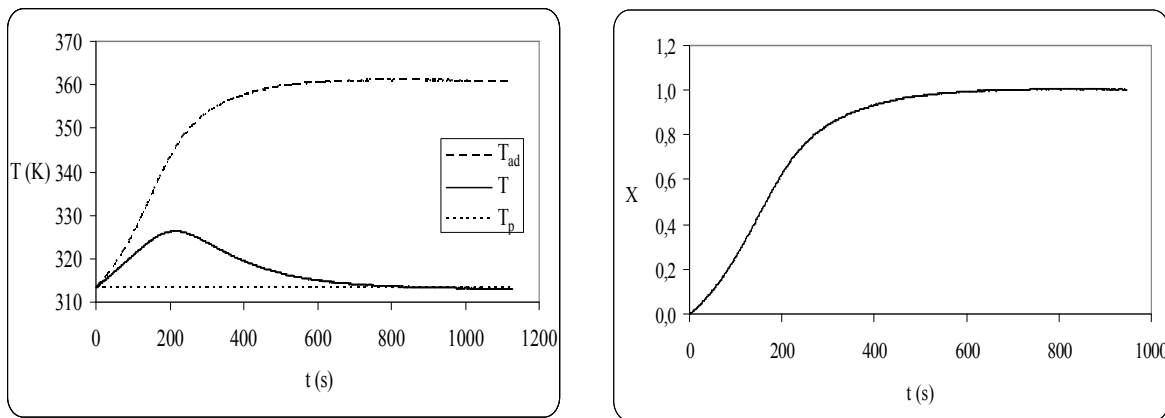


Figure II- 13: Détermination de l'avancement de la réaction

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,8 \text{ M}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,003\text{M}$, $T_0 = 313 \text{ K}$

Cet artifice de calcul de la trajectoire adiabatique permet par son allure de vérifier que l'identification calorimétrique du réacteur a été réalisée de manière correcte. On peut déduire ΔT_{ad} pour T_{ad} constante puis le profil de conversion en fonction du temps. (figure II-13)

II-6-2 : Détermination de l'enthalpie et de la cinétique de réaction

A partir de l'élévation de température adiabatique on a pu déterminer l'avancement de la réaction ainsi que son enthalpie.

Pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de 1,8 M on trouve une valeur de ΔT_{ad} de 41,3 K. L'enthalpie de la réaction $\Delta_r H$ est alors égale à -96,1 kJ par mole de peroxyde d'hydrogène. Cette valeur est proche de celles déterminées précédemment.

A partir du profil de température réel et toujours par régression non linéaire, on peut identifier les quatre paramètres du modèle cinétique. Cette optimisation, qui comporte la recherche simultanée de quatre paramètres (k_0 , E , $\Delta H^0/R$, $\Delta S^0/R$), est assez délicate. Elle a ici été conduite de façon différente des cas précédents : Les paramètres cinétiques ont été déterminés sur les débuts de courbes en utilisant la loi cinétique de pseudo ordre zéro puis, partant des valeurs initiales ainsi obtenues, l'optimisation a été conduite sur l'ensemble des courbes avec la loi cinétique globale.

Pour une série comportant 6 essais, on obtient :

$$k = 1,74 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6570}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad K = \exp\left(\frac{2725}{T} - 4,91\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

La figure II-14 représente une comparaison entre les températures expérimentales et calculées pour un essai conduit en mode isopéribolique.

L'annexe II-F regroupe les résultats des autres expériences.

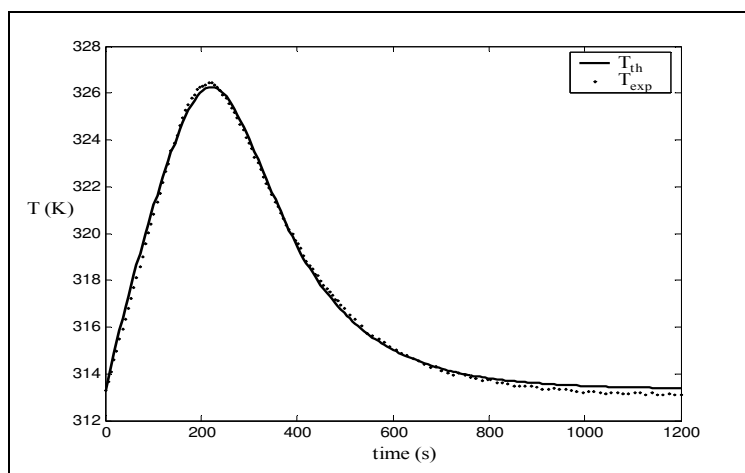


Figure II- 14: Validation du modèle cinétique en mode isopéribolique

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,8 \text{ M} ; [\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,003 \text{ M} ; T_0 = 313 \text{ K}$$

Les paramètres du modèle cinétique proposé ont des valeurs proches de celles déterminées précédemment.

L'écart type relatif est de $1,9 \cdot 10^{-3}$ et la moyenne des différences absolues est de 0,52 K. Les incertitudes et les paramètres cinétiques et thermodynamiques déterminés sont très proches de ceux obtenues en mode adiabatique. Ainsi, le mode adiabatique comme le mode isopéribolique peuvent être employés aux mesures cinétiques et thermodynamiques de façon performante et avec des précisions comparables.

II-7: Conclusion

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est étudiée par trois modes opératoires: mode adiabatique, mode reposant sur l'analyse thermique différentielle (ATD) et mode isopéribolique. Ces trois modes permettent d'étudier l'influence des paramètres opératoires et de déterminer la cinétique de la réaction.

Sur la figure II-15, nous avons représenté la variation des trois constantes cinétiques k déterminées en fonction de la température.

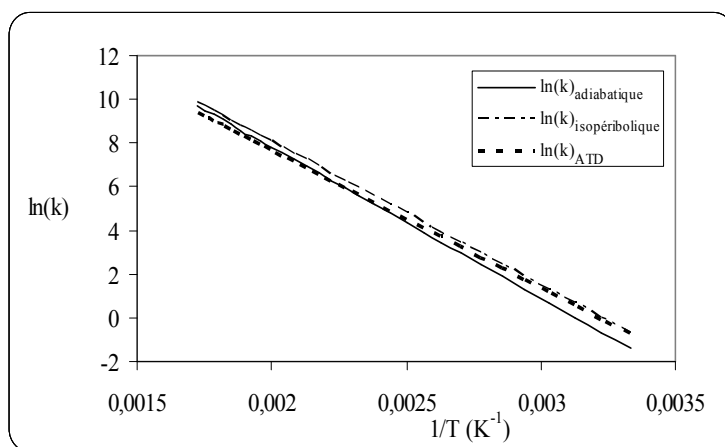


Figure II- 15: Comparaison des constantes cinétiques des trois modes opératoires

L'accord est satisfaisant entre les trois modes et ceci prouve que chacun d'eux peut être employé pour la détermination de la cinétique de la réaction.

L'exploitation des données du mode adiabatique est la plus simple, le mode isopéribolique offre l'avantage d'une dissipation thermique plus facile et le mode reposant sur la ATD permet d'étudier des réactions se produisant à différentes températures. La comparaison des incertitudes prouve que la meilleure précision est obtenue en modes adiabatique et isopéribolique.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous l'ensemble des résultats obtenus par ces différentes méthodes.

Tableau II- 3: Comparaison des résultats

	E/R (K)	Ln (k ₀)	Δ _r H (kJ/mol)	-ΔH ⁰ /R (K)	-ΔS ⁰ /R (-)
Adiabatique	6920	21,65	-94,6	2776	5,19
ATD	6320	20,23	-91,2	2803	5,38
Isopéribolique	6570	21,28	-96,1	2725	4,91

On constate que l'incertitude varie entre 6 % pour la détermination de E/R et 4% pour la détermination de l'enthalpie de la réaction. Ceci nous incite à proposer des valeurs moyennes :

$$k = 1,39 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6600}{T}\right) \text{ s}^{-1}, \quad \Delta_r H = -94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad K = \exp\left(\frac{2768}{T} - 5,16\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

La valeur de l'enthalpie de la réaction déterminée dans cette étude est proche de la valeur citée dans la littérature $\Delta_r H = -98,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ par Korneeva [1972].

Il est intéressant de noter que la vitesse de la décomposition dépend du pH de la solution, car son augmentation accélère la vitesse de la réaction. Korneeva a conduit ses expériences avec des solutions de peroxyde 'neutres' (pH ≈ 4,7) alors que Brungs a travaillé avec des solutions commerciales stabilisées (pH ≈ 3,2). La constante de vitesse proposée par Brungs pour T = 313 K est de 0,6 s⁻¹, et celle proposée par Korneeva de 3,8 s⁻¹. Pour cette étude nous avons utilisé une solution commerciale stabilisée de pH de 2,7 et la constante de vitesse mesurée est du même ordre que celles proposées par ces deux auteurs : en effet, pour T = 313 K, nous trouvons ici k = 0,97 s⁻¹.

Ainsi, en utilisant la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate, on a voulu comparer différentes méthodes de fonctionnement (marche adiabatique, marche isopéribolique, ou fonctionnement en analyse thermique différentielle) pour l'estimation de paramètres physico-chimiques liés à la réaction. Une des originalités de cette étude est qu'elle ne fait pas appel à de gros équipements coûteux car elle est fondée sur l'utilisation de matériels courants de laboratoire.

Un des principaux résultats de cette étude, est que la cinétique de la réaction est d'ordre compris entre zéro et deux par rapport au peroxyde d'hydrogène et que l'on peut orienter la réaction en jouant sur deux paramètres, d'une part sur la thermicité de la réaction par augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène et d'autre part sur la cinétique en augmentant la concentration de dichromate de potassium.

Le modèle cinétique ainsi établi va nous permettre d'étudier dans le prochain chapitre la stabilité thermique de la réaction.

**CHAPITRE III : ETUDE DE LA STABILITE DE LA REACTION DE
DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGENE PAR LE
DICHROMATE DE POTASSIUM**

III-1 : Introduction

La prise en compte de la sûreté dans les procédés chimiques a fait l'objet de nombreuses études théoriques [Alós 1996, Morbidelli 1982, 1985, 1988, Oroskar 1979], notamment sur l'emballlement thermique des réacteurs. Cependant peu d'exemples expérimentaux ont été publiés à ce jour [Stoessel 2001, Ubrich 2001, Duh 1996]. C'est dans ce cadre que nous présentons ici une étude expérimentale sur la mise en œuvre, en réacteur fermé, d'une réaction catalytique homogène exothermique : la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le dichromate de potassium.

La démarche expérimentale a consisté à mettre en œuvre cette réaction dans un réacteur fermé et à jouer sur les conditions opératoires pour observer leur influence sur la stabilité du réacteur.

L'observation de l'évolution de la température du milieu réactionnel au cours du temps nous conduit à proposer une définition expérimentale des conditions requises pour obtenir la stabilité. Nos résultats seront ensuite comparés avec ceux issus des corrélations classiques de la littérature [Wu 1998, Morbidelli 1985, Trambouze 1984, Van Welsenaere 1970, Hlavacek 1969] qui pour la plupart sont obtenues de façon semi-empiriques.

III-2 : Réalisation et simulation d'expériences

Cette partie concerne la réalisation d'expériences de décomposition du peroxyde d'hydrogène par le dichromate de potassium en mode isopéribolique. Afin d'étudier la stabilité thermique de cette réaction, des expériences seront réalisées, et les plus dangereuses seront simulées.

Contrairement à l'étude présentée au chapitre II, les concentrations et les températures étudiées ne sont ici pas limitées. Pour cette raison on a tenu compte du flux d'oxygène évaporé et du flux de chaleur lié à l'évaporation des constituants du milieu réactionnel. Les bilans de matière et de chaleur sont présentés en détail dans l'annexe III-A.

Une première démarche consiste à simuler la réaction pour prévoir l'influence des concentrations initiales des réactifs et de la température initiale sur la conduite et la stabilité de la réaction (annexe III-B). Les expériences conduisant à des élévations de température modérées (non dangereuses pour l'opérateur) seront réalisées. Les expériences sont alors conduites dans le réacteur en fonctionnement isopéribolique avec différentes conditions ou compositions initiales. Chaque essai est conduit comme suit : le mélange eau peroxyde d'hydrogène est introduit dans le réacteur, et dès que l'équilibre thermique est atteint entre les températures du milieu réactionnel et de la double enveloppe, on injecte la quantité requise de catalyseur. Le démarrage de la réaction est caractérisé par une élévation de la température dans le réacteur.

Le tableau III-1 regroupe les expériences réalisées. Les paramètres étudiés sont les concentrations initiales en dichromate de potassium et en peroxyde d'hydrogène ainsi que la température initiale des réactifs (égale à la température du fluide caloporteur).

Tableau III- 1: Plan d'expériences

n° d'expérience	[Cr ₂ O ₇] M	[H ₂ O ₂] M	T ₀ K
1	0,003	1,8	303
2	0,003	2,7	303
3	0,003	6	303
4	0,003	1,8	313
5	0,003	2,7	313
6	0,003	6	313
7	0,003	1,8	323
8	0,003	2,7	323
10	0,03	1,8	303
13	0,03	1,8	313

La figure III-1 représente les résultats obtenus pour les deux essais 1 et 8. On remarque que la température expérimentale est très bien décrite par le modèle développé au chapitre II. De plus, pour la courbe T1, on remarque que la réaction se déroule d'une façon stable, l'élévation de température n'est pas très importante et n'est pas brusque. En ce qui concerne la courbe T8, on voit bien que la réaction s'emballe et qu'elle atteint des températures élevées. Cette courbe (T8) est caractérisée par une concavité tournée vers le haut.

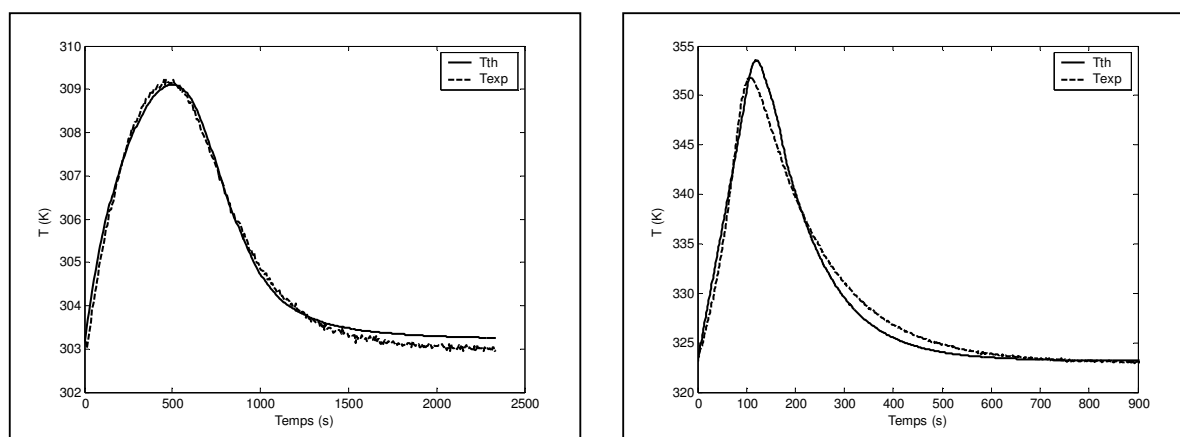


Figure III- 1 : Evolution de la température en fonction du temps pour les essais 1 et 8 (T1 et T8)

La figure III-2 représente l'évolution de la température pour deux expériences (5, 6). Pour ne pas alourdir le graphique, les températures calculées par le modèle n'ont pas été présentées, mais comme précédemment, elles sont très proches des températures expérimentales. On remarque alors que l'expérience 5 caractérisée par une faible élévation de température est stable. En ce qui concerne

l'expérience 6, on voit que la réaction démarre d'une façon stable et qu'elle a l'allure de la courbe T5 sur sa première partie, mais à partir d'un certain moment, la courbe change d'allure, la vitesse de variation de température augmente et la réaction s'emballe. Ainsi, on remarque, pour l'expérience 6, que la réaction démarre d'une façon stable mais, après un certain temps, elle change de concavité et s'emballe.

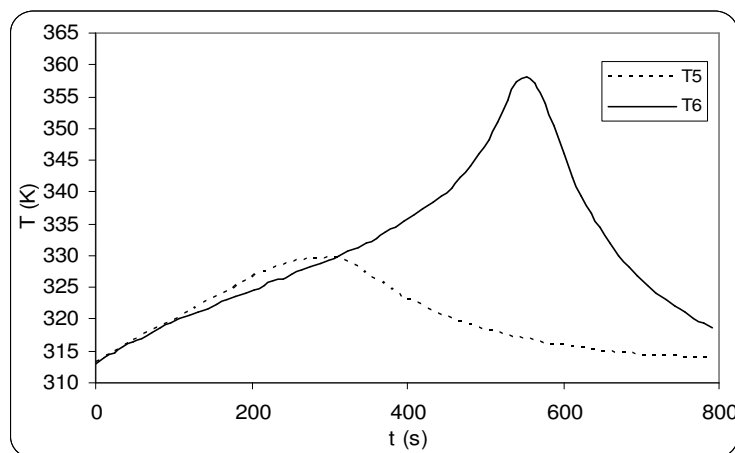


Figure III- 2 : Evolution de la température en fonction du temps

T5 et T6 correspondent aux expériences numéro 5 et 6

Nous avons vu que l'étude conduite en première partie (chapitre II) conduit à une très bonne description de la réaction. Nous verrons dans la partie III-6 que ce modèle décrit aussi très bien la réaction extrapolée à un plus grand volume. Ainsi, afin d'éviter un trop grand nombre d'expériences, et aussi afin de ne pas réaliser d'expériences potentiellement dangereuses, nous avons simulé un nombre d'essais complémentaires aux essais du tableau III-1, pour des conditions conduisant à un emballement thermique.

Tableau III- 2: Essais simulés

n° d'expérience	[Cr ₂ O ₇] M	[H ₂ O ₂] M	T ₀ K
9*	0,003	6	323
11*	0,03	2,7	303
12*	0,03	6	303
14*	0,03	2,7	313

L'annexe III-C regroupe l'ensemble des résultats de cette étude (expériences et simulations). Nous disposons ainsi d'un grand nombre d'expériences, dont l'étude nous permettra de définir les conditions de stabilité.

III-3 : Approche méthodologique

Comment définir expérimentalement un critère de stabilité ? A l'instant initial, le réacteur est, par l'égalité des températures, en régime adiabatique, et dès que la réaction démarre, la température augmente pour passer par un maximum. La condition de stabilité que nous avons choisi de définir stipule qu'au cours de la réaction, la température croît sans accélération, c'est-à-dire que la vitesse d'augmentation de température décroît au cours du temps, assurant ainsi l'absence d'un risque d'emballement :

Condition de stabilité : $\frac{dT}{dt} \geq 0$ et $\frac{d^2T}{dt^2} \leq 0$

Graphiquement cette condition exige l'absence d'un point d'inflexion dans la partie croissante de la courbe de variation de température en fonction du temps. Nous définirons expérimentalement la marche stable du réacteur si le profil de température en fonction du temps ne présente pas de point d'inflexion, c'est à dire un changement de concavité durant la montée en température. En effet si le profil thermique présente une concavité tournée vers le haut, cela signifie que l'on est en présence d'une accélération, donc dans une situation à risque et de danger en cas de panne du système de refroidissement. Dans ces conditions, l'essai 5 (présenté en figure III-2) est stable, alors que l'essai 6 est instable. Certes, cette définition peu être considérée comme un peu sévère, cependant elle a le mérite d'être facilement observable tout en permettant de définir une situation à risque.

Sur la figure III-3, nous avons porté dans le diagramme proposé par Villiermaux et Froment [1995, 1990] l'ensemble des essais réalisés. Les petits carrés représentent les essais qui ont conduit à une marche stable, tandis que les triangles représentent les essais instables.

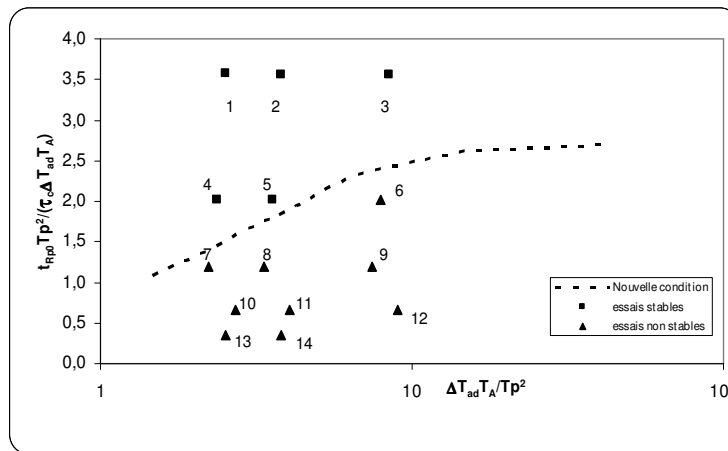


Figure III- 3 : condition de stabilité thermique

Dans le but de mieux définir la frontière entre la zone stable et instable, nous avons adopté une démarche pseudo expérimentale fondée sur l'approche suivante. Nous avons simulé un très grand

nombre d'essais en faisant varier les conditions opératoires. Pour chaque essai, nous avons tracé le profil thermique à l'intérieur du réacteur et avons appliqué la définition expérimentale de notre critère de stabilité. La frontière entre les zones stables et instables est alors tracée en pointillée sur la figure III-3. Nous allons par la suite comparer cette condition de stabilité avec les corrélations généralement utilisées.

III-4 : Comparaison avec les conditions de stabilité de la littérature

III-4-1 : Introduction

En mode isopéribolique, le bilan thermique s'écrit :

$$UA(T_p - T) = mC_p \frac{dT}{dt} + rV\Delta_r H \quad \text{Eq III- 1}$$

$$d'où : \varphi \frac{dT}{dt} = \frac{T_p - T}{\tau_c} + \frac{\Delta T_{ad}}{t_R} \quad \text{Eq III- 2}$$

$$\text{Avec } t_R = \frac{C_0}{r}$$

$$\text{Le bilan de matière s'écrit : } \frac{dX}{dt} = \frac{r}{C_0}$$

$$\text{Pour une réaction d'ordre } n : r = kC^n = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_0^n (1 - X)^n$$

La puissance calorifique dégagée par la réaction est proportionnelle à :

$$q_r = \Delta T_{ad} \frac{dX}{dt} = \frac{\Delta T_{ad}}{t_R} \quad \text{Eq III- 3}$$

La puissance calorifique évacuée par le dispositif de refroidissement est proportionnelle à :

$$q_c = \frac{T - T_p}{\tau_c} \quad \text{Eq III- 4}$$

Pour que le fonctionnement soit stable, il faut que le dispositif de refroidissement arrive à évacuer la chaleur plus rapidement qu'elle n'est produite, donc q_c doit augmenter plus vite avec T que q_r , soit :

$$\frac{\partial q_c}{\partial T} \gg \frac{\partial q_r}{\partial T} \quad \text{Eq III- 5}$$

$$\text{Avec } \frac{\partial q_c}{\partial T} = \frac{1}{\tau_c} \quad \text{Eq III- 6}$$

$$\text{et } \frac{\partial q_r}{\partial T} \geq \frac{1}{T^2} \frac{E}{R} q_r \quad \text{Eq III- 7}$$

$$\text{L'équation III-7 devient ainsi: } \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T^2} \right) \ll \frac{t_R}{\tau_c} \quad \text{Eq III- 8}$$

Cette relation III-8 sert de base à de nombreuses conditions de stabilité publiées dans la littérature. On retrouve fréquemment les deux facteurs, t_R/τ_c comparant le temps de réaction sur le temps de refroidissement et le nombre de réaction thermique $(\Delta T_{ad} T_A)/T^2$, noté B, et qui traduit une mesure directe du potentiel de risque du procédé chimique étudié [Laurent 2003]. Ces facteurs sont toutefois la plupart du temps comparés pour les conditions initiales.

III-4-2 : Les conditions de stabilité de la littérature

- Morbidelli [1985] a proposé une condition de stabilité semi empirique dont l'expression est rappelée, ci-dessous :

$$\frac{t_{R0}}{\tau_c} \frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} > \lambda e^1 \left[1 - \left(\alpha_c^0 / \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \text{Eq III- 9}$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{8,7}{(7,66 + n^{0,6})}, \text{ et pour } n = 0 : \alpha_c^0 = \frac{T_A}{2T_p} \left(\left(\frac{T_A}{T_p} - 2 \right) \left(\frac{T_A}{T_p} \left(\frac{T_A}{T_p} - 4 \right) \right)^{0,5} \right)$$

En appliquant la relation à notre réaction ($n = 0$), on trouve :

$$\frac{t_{R0}}{\tau_c} \frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} > 1,136 e^1 \left[1 - \left(1,1 / \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \text{Eq III- 10}$$

La condition que nous avons définie au paragraphe III-3 est représentée en pointillé sur la figure III-4 et nous constatons que cette courbe semi expérimentale est en très bon accord avec la condition proposée par Morbidelli [1985] (représentée en ligne continue).

On peut alors proposer une relation, basée sur la forme de l'équation de Morbidelli, pour décrire la condition de stabilité que nous venons de définir :

$$\frac{t_{R0}}{\tau_c} \frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} > 1,09 e^1 \left[1 - \left(0,815 / \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \text{Eq III- 11}$$

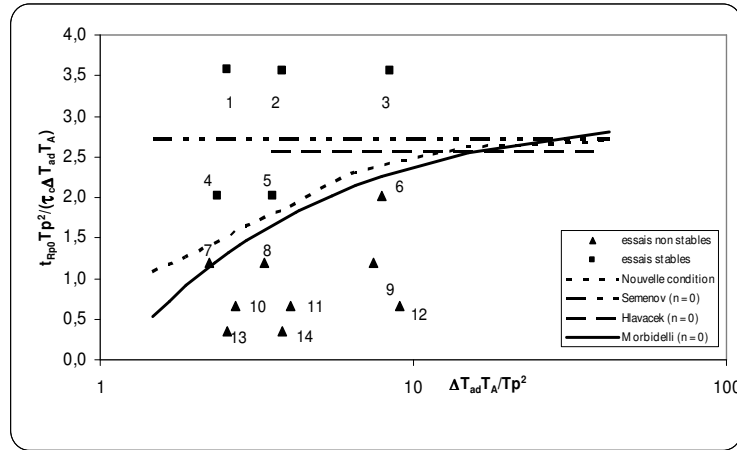


Figure III- 4 : Comparaison avec le critère de Morbidelli, Semenov et Hlavacek

• Semenov [1928] a étudié un système de réaction exothermique d'ordre zéro où il a considéré qu'il n'y a aucune consommation de réactifs [Heiszwolf 1996]. L'auteur a défini un critère Se (nombre de Semenov) qui correspond à :

$$Se = \frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \frac{\tau_c}{t_{Rp0}} \quad \text{Eq III- 12}$$

La condition de stabilité de Semenov est la suivante :

$$Se \leq e^{-1} \quad \text{et} \quad T - T_p \leq \frac{T_p^2}{T_A} \quad \text{Eq III- 13}$$

Cette condition est très restreinte, par exemple pour notre système et pour une température $T_p = 303$ K, l'élévation de température ne doit pas dépasser 15 K.

La condition de Semenov peut être écrite de la manière suivante :

$$\frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} \frac{t_{Rp0}}{\tau_c} \geq e^1 \quad \text{Eq III- 14}$$

Cette condition est représentée sur le graphique III-4 et on remarque qu'elle suppose instables certains essais qui expérimentalement n'ont pas conduit à un emballement thermique.

• Hlavacek [1969] a proposé une condition de stabilité pour les réactions d'ordre 0, dont l'expression est la suivante :

$$\frac{t_{Rp0}}{\tau_c} > \frac{1}{\left(1 + \frac{T_0}{T_A} \theta_{crit}\right)^2} \exp\left(\frac{\theta_{crit}}{1 + \frac{T_0}{T_A} \theta_{crit}}\right) \quad \text{Eq III- 15}$$

avec θ_{crit} représente la température réduite maximale autorisée :

$$\theta_{crit} = \frac{T_{max}}{T_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{T_A}{T_0} \right)^2 \left(1 - 2 \frac{T_0}{T_A} - \left(1 - 4 \frac{T_0}{T_A} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad \text{Eq III- 16}$$

On note que l'élévation de température maximale (Eq III-16) pour avoir un système stable est de l'ordre de 30 K pour notre réaction.

Nous avons représenté cette relation sur la figure III-4, la courbe trouvée est très proche de celle obtenue à partir de la relation de Semenov. On trouve encore un critère qui surestime les conditions de sécurité.

- Hlavacek a proposé aussi une relation semi empirique pour les réactions d'ordre 1. Cette condition donne des résultats semblables à d'autres corrélations issues de la littérature [Dente 1964, Barkelew 1959, Wu 1998, Van Weisenaere 1970]. Nous avons choisi de présenter celle de Hlavacek comme exemple :

$$\frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} \frac{t_{Rp0}}{\tau_c} \geq e^{1 - \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} - 1 \right)} \left(1 - \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad \text{Eq III- 17}$$

Cette relation est présentée sur la figure III-5 qui reprend les essais stables et instables, ainsi que la condition que nous avons établie.

La courbe qui représente cette condition est en dessous de celle qu'on avait établie, et des essais instables peuvent être jugés stables par cette condition (exemple essai 6).

- Trambouze [1984] a proposé une condition de stabilité semi empirique définie par l'expression suivante:

$$\left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \right)^{1,18} < \frac{t_{R0}}{\tau_c} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} \right)^{1,18} \frac{t_{R0}}{\tau_c} > 1 \quad \text{Eq III- 18}$$

Dans cette relation, on vérifie que l'auteur définit lui aussi la condition par rapport à l'état initial de la réaction (t_{R0}) ce qui est le cas pour la plupart des conditions de stabilité classiques.

Toutefois la condition rigoureuse $\left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \right) \ll \frac{t_R}{\tau_c}$ doit être rigoureusement vérifiée à tout moment.

La condition proposée par Trambouze est tracée graphiquement sur la figure III-5.

La condition de Trambouze étant établie pour un ordre 1, est moins sévère que la condition que nous avons établie (voir figure III-5). Cependant, cette relation a l'avantage d'être plus simple et par suite permet d'interpréter plus aisément l'influence des différents paramètres du procédé (température initiale, concentration, τ_c ...) sur la conduite de la réaction.

L'annexe III-D présente l'ensemble des résultats de l'étude de la relation de Trambouze. Y sont reportés les calculs du critère de Trambouze pour quatre températures : 293, 303, 313 et 323 K, ainsi que les limites de stabilité en fonction de différents paramètres tels que la température initiale, la concentration du peroxyde ou du dichromate. Cette étude montre que l'augmentation de la température initiale ou des concentrations des réactifs accélère la cinétique de la réaction ce qui est équivalent à des augmentations de température de plus en plus importantes, d'où des risques d'emballement thermique plus élevés.

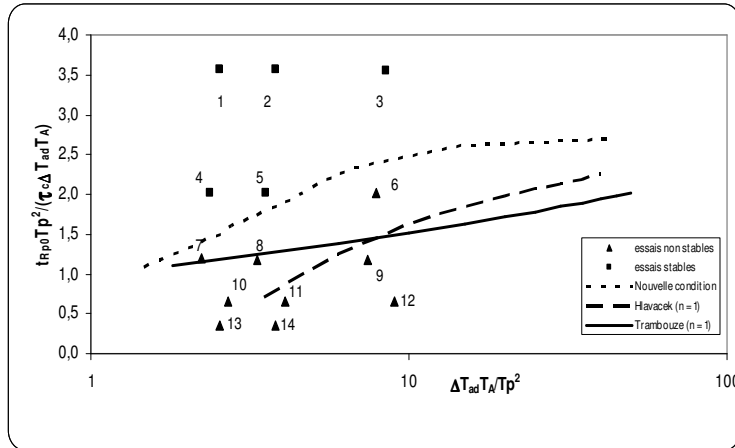


Figure III- 5 : Comparaison de différents critères de stabilité

III-4-3 : Conclusion

Parmi les conditions de stabilité établies pour un ordre 0, celle de Semenov est la plus sévère, mais l'hypothèse d'une consommation nulle de réactifs rend l'atteinte d'une température infinie possible [Heiszwolf 1996].

Pour un ordre $n = 1$, les conditions de stabilité sont moins strictes que pour un ordre 0. En effet la frontière de stabilité établie pour $n = 1$ (courbe Hlavacek 1969) est au dessous de la courbe établie pour $n = 0$. Ceci se traduit par le fait que pour deux cinétiques d'ordres différents et qui ont des enthalpies de réaction, des temps de réaction initiaux et des énergies d'activations semblables, la vitesse de la réaction qui a un ordre plus élevé dépend plus fortement des concentrations des réactifs. Ces concentrations diminuent au cours du temps, ce qui implique des élévations de températures moins importantes et ainsi des conditions de sécurité moins sévères. Par exemple pour $n = 0$, la vitesse ne dépend pas de la variation de la concentration des réactifs et par suite la température va croître tout le long de la réaction et va atteindre des températures supérieures a celles obtenues pour un ordre plus élevé.

Comme on a vu dans la détermination de la loi cinétique de la réaction, l'ordre par rapport au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0 et 2. Lorsque la concentration en peroxyde est élevée et au début de la réaction, l'ordre est très proche de zéro. Dans cette condition, le risque d'emballement thermique est plus important (ΔT_{ad} est grand), c'est pour cette raison que la condition de stabilité est proche de celle de Morbidelli proposée pour une réaction d'ordre 0.

Notre critère de stabilité conduit à des conditions de fonctionnement plus strictes que celui de Trambouze, mais rappelons simplement que ces deux critères correspondent à des ordres cinétiques différents. De plus, le notre n'est pas basé uniquement sur les conditions initiales, et doit être vérifié à chaque instant. Cette caractéristique est liée à l'ordre de la réaction en peroxyde.

III-5 : Effet de l'accumulation de chaleur pour une réaction d'ordre 0

Sur les courbes T5 et T6 (figure III-2), nous avons remarqué que ces deux expériences malgré qu'elles aient les mêmes températures initiales et concentrations en dichromate (même vitesse réactionnelle) se déroulent d'une façon différente. En effet, au début de la réaction, elle se conduisent de la même façon (stable) et les courbes $T = f(t)$ ont la même allure. Par la suite, à cause de l'accumulation de chaleur, l'essai 6 s'emballe. Pour mieux comprendre cette particularité caractéristique de l'ordre 0, nous avons effectué une série de simulations pour différentes concentrations en peroxyde, présentée sur la figure suivante.

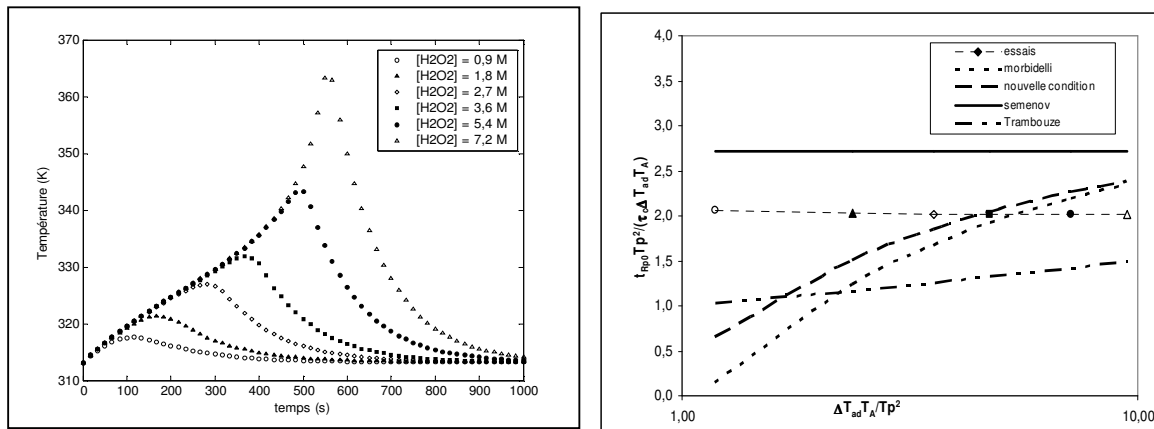


Figure III- 6 : Effet de l'accumulation de chaleur

$$[Cr_2O_7] = 0,003 \text{ M}, T_0 = 313 \text{ K}, t_{R0}/\Delta T_{ad} = 30,8$$

La figure III-6-1 représente des résultats de simulations. Elle porte la variation de la température réactionnelle, pour différentes concentrations en peroxyde et des températures initiales et concentrations en dichromate identiques, en fonction du temps. On remarque que l'allure de ces courbes est la même sur la première partie. Pour les concentrations faibles en peroxyde la conduite est stable. En augmentant cette concentration l'élévation de température augmente et à partir d'une

certaine concentration (5,4 M) les courbes présentent un point d'inflexion signalant ainsi un risque d'emballement thermique en cas de panne d'échangeur ou du système de refroidissement.

La figure III-6-2 présente les essais réalisés et les conditions de stabilité selon les différents critères. La condition de Trambouze prévoit que tous les essais sont conduits d'une façon stable, ce qui est tout a fait à l'encontre de la condition de Semenov qui les considère tous instables. La condition que nous avons définie et celle de Morbidelli prévoient que les essais conduits pour des concentrations en peroxyde d'hydrogène inférieures à 3,6 M sont stables, ce qui est confirmé par les allures de courbes de la figure III-6-1. Ainsi, la démarche expérimentale abordée est plus appropriée pour des réactions caractérisées par des accumulations de chaleur (ordre 0)

Pour des ordres supérieurs, l'élévation de température au cours du temps à tendance à accélérer la réaction, mais la vitesse dépend aussi des concentrations des réactifs qui diminuent au cours du temps en raison de leur consommation, et par conséquent, l'emballement est évité. Ceci n'est pas le cas pour une réaction d'ordre 0 où la cinétique ne dépend pas de la concentration. L'augmentation de température entraîne une augmentation de la vitesse de réaction qui n'est pas compensé par une diminution des concentrations des réactifs, d'où l'emballement.

La figure III-7 illustre des simulations obtenues pour deux réactions d'ordres 1 et 2, qui ont la même énergie d'activation (celle de la réaction de décomposition du peroxyde) et pour des concentrations initiales en dichromate et peroxyde identiques à celles de la figure III-6. Les valeurs du facteur k_0 sont choisies de façon à garder une valeur constante du terme $t_{R0}/\Delta T_{ad}$ pour toutes les simulations.

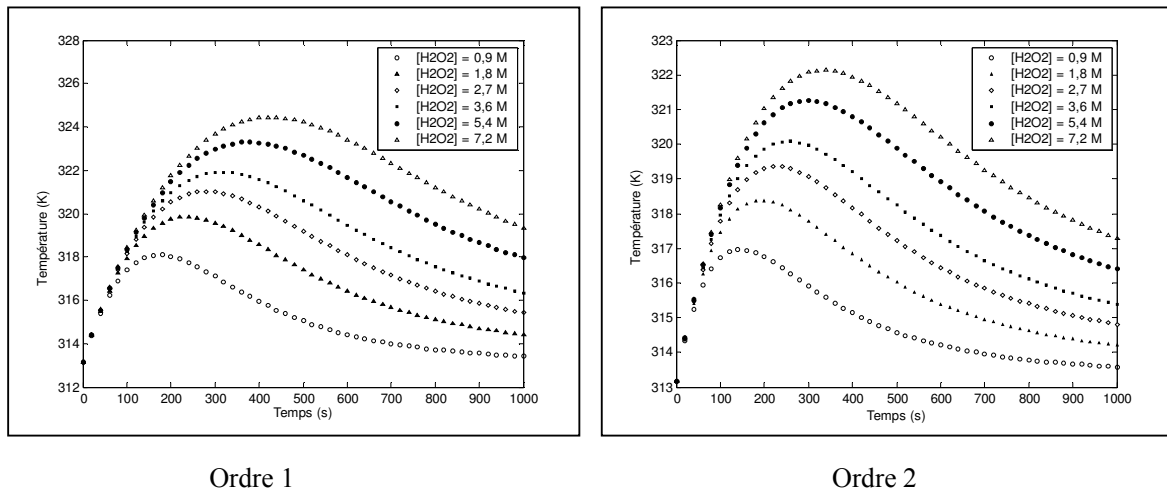


Figure III- 7 : Simulations de la conduite pour un ordre 1 et 2

$$[Cr_2O_7] = 0,003 \text{ M}, T_0 = 313 \text{ K}, t_{R0}/\Delta T_{ad} = 30,8$$

La figure III-7 montre que pour les deux ordres 1 et 2, les élévations de température sont moins importantes que celles obtenues pour un ordre 0 (figure III-6) et que la conduite de la réaction se déroule d'une façon plus stable.

Pour ces ordres, on peut prévoir la conduite de la réaction dès son début. En effet l'accumulation de chaleur n'est pas importante au cours de la réaction, et par suite si elle démarre d'une façon stable (absence de point d'inflexion), il est difficile d'envisager qu'elle puisse s'emballer. Au contraire, dans le cas particulier d'une réaction d'ordre 0 et en raison de la non dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la consommation des réactifs, la condition de stabilité ne doit pas s'appliquer uniquement pour des conditions initiales à $t = 0$ mais doit être vérifiée à chaque instant.

La figure III-8 représente un exemple de comparaison entre les profils de température pour les ordres 0 et 1 et 2 et pour une même concentration en peroxyde d'hydrogène et les mêmes valeurs de T_A , τ_c , T_p , $t_{R0}/\Delta T_{ad}$. Pour ces trois profils, la condition $\left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2}\right) \ll \frac{t_{R0}}{\tau_c}$ est bien vérifiée à l'instant initial.

On remarque alors que les réactions d'ordre 1 et 2 restent stables au cours du temps, alors que la réaction d'ordre 0 finit par s'emballer.

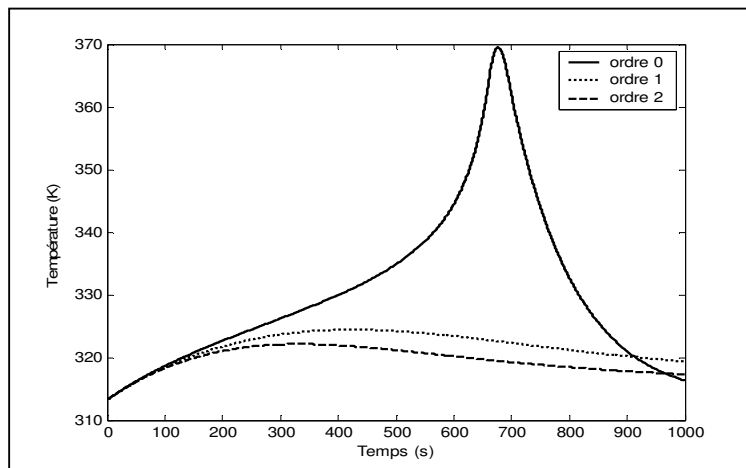


Figure III- 8: Comparaison du profil de température pour les ordre 0, 1 et 2

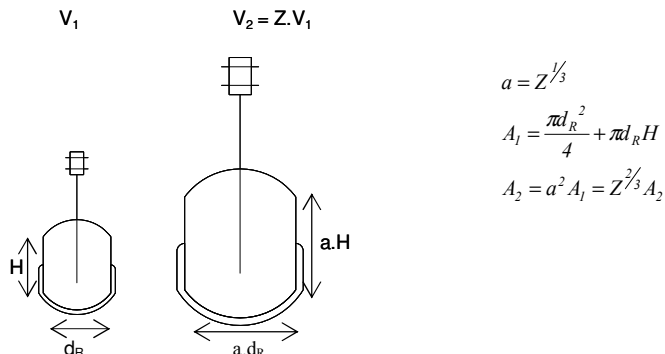
$[H_2O_2] = 7,2 \text{ M}$; $[Cr_2O_7] = 0,003 \text{ M}$; $T_0 = 313 \text{ K}$, $t_{R0}/\Delta T_{ad} = 30,8$

III-6 : Extrapolation du volume du réacteur

Afin d'extrapoler le modèle cinétique établi précédemment à des volumes de réacteurs plus importants, nous avons étudié la réaction dans un réacteur de 6 litres. En effet, les conditions de stabilité sont particulièrement importantes lors de l'extrapolation, par exemple d'une taille pilote à une taille industrielle, d'où l'intérêt d'étudier l'effet du volume sur la conduite de la réaction.

III-6-1 : Conduite de la réaction

Dans l'illustration ci-dessous, on passe d'un volume V_1 à un volume V_2 , le facteur d'extrapolation étant Z .



Le réacteur utilisé est un réacteur à double enveloppe, son volume est 40 fois supérieur au premier réacteur, l'hypothèse d'une surface d'échange multipliée par $Z^{2/3}$ est bien vérifiée.

Pour pouvoir imposer une température constante sur la paroi du réacteur, nous avons utilisé un bain de refroidissement thermostaté de 5 kW. Les caractéristiques thermiques du réacteur sont déterminées par étalonnage thermique ($UA = 28,81 \text{ WK}^{-1}$, $\varphi = 1,051$ et $\tau'_c = \varphi \cdot \tau_c = 906 \text{ s}$).

La figure III-9 présente le résultat d'une expérience réalisée dans ce réacteur de volume $V_2 = 6 \text{ L}$ (trait discontinu) et le résultat d'une simulation sans optimisation basée sur le modèle déterminé précédemment (trait continu) et pour les conditions suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,01 \text{ M}$; $T_0 = 293 \text{ K}$.

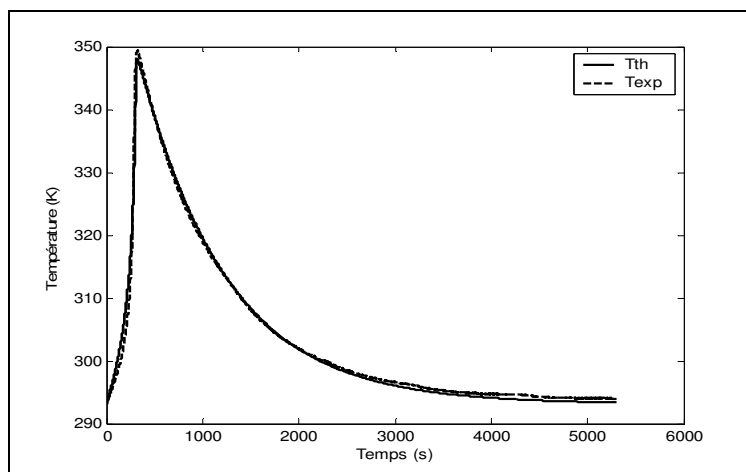


Figure III- 9: Comparaison entre l'expérience et le modèle pour une expérience réalisée dans un réacteur à l'échelle pilote $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,01 \text{ M}$; $T_0 = 293 \text{ K}$ et $\tau'_c = 906 \text{ s}$

La figure III-9 confirme donc sur une extrapolation, le très bon niveau de description du modèle élaboré.

III-6-2 : Extrapolation des conditions de stabilité

Les conditions de stabilité sont importantes lors de l'extrapolation, et pour cette raison on se propose d'étudier l'effet du volume du réacteur sur la stabilité de la réaction.

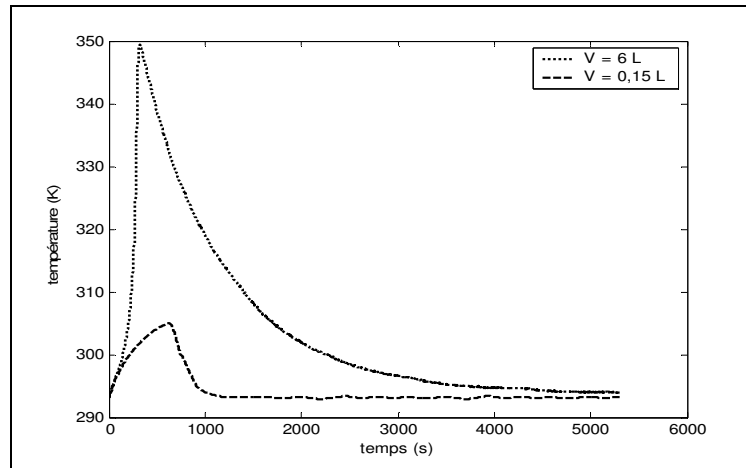


Figure III- 10: Comparaison de deux expériences conduites dans deux volumes différents

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M} ; [\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,01 \text{ M} ; T_0 = 293 \text{ K} ; \tau'_{c,V=0,15L} = 111 \text{ s} ; \tau'_{c,V=6L} = 906 \text{ s}$$

La figure III-10 représente l'évolution de la température pour deux essais réalisés dans chacun des réacteurs et dans les mêmes conditions expérimentales. Cette figure montre que l'augmentation du volume a conduit à une démarche non stable en 6 litres, malgré que pour le petit volume, la conduite soit stable. Ceci est dû à la variation de U lors de l'extrapolation. En effet, rappelons l'expression du coefficient de transfert thermique pour un réacteur à double enveloppe :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad \text{Eq III- 19}$$

Le coefficient d'échange thermique U est généralement limité par le transfert dans la double enveloppe (h_{ext}). Ce coefficient peut aussi varier avec la taille du réacteur, en effet pour les mêmes conditions de circulation et même si le coefficient de film (h_{ext}) dans la double enveloppe est maintenu constant ce qui est le cas ici, le transfert thermique au niveau de la paroi peut être différent et dans la plupart des cas devient limitant car il est proportionnel à l'épaisseur de la paroi (e/λ) qui dépend de la taille du réacteur.

Dans cette expérience d'extrapolation, il était difficile d'assurer le même coefficient d'échange dans les deux réacteurs et ceci car nous étions limité par le transfert au niveau de la paroi du

réacteur. Les coefficients de transfert internes et externes sont sensiblement les mêmes quelle que soit la taille du réacteur, mais l'épaisseur de la paroi est bien plus importante pour le réacteur de 6 litres (en verre), d'où la diminution du coefficient de transfert U et l'augmentation de la constante de temps thermique τ_c .

Pour conserver le même coefficient de transfert de chaleur U , il aurait fallu faire le calcul suivant. Si on multiplie le volume du réacteur par un facteur Z , le premier terme de l'équation Eq III-8 ($\Delta T_{ad} T_A / T_p^2$) ne varie pas. La masse du réactif est multipliée par le facteur Z et la surface d'échange est multipliée par $Z^{2/3}$ et par suite pour le même coefficient de transfert thermique (U), le deuxième terme (t_{R0}/τ_c) est divisé par $Z^{1/3}$ (autrement dit, τ_c est multiplié par $Z^{1/3}$). Dans la figure III-11 nous avons représenté la courbe expérimentale (obtenue avec $\tau_c = 906$ s) et une simulation réalisée pour une constante de temps thermique $\tau_c = \tau_{c,V=0,15} \cdot Z^{1/3} = 376$ s tenant compte de la variation du volume. On voit que l'élévation de température pour $\tau_c = 376$ s est plus faible mais conduit toujours dans ce cas à une conduite non stable. Ainsi, même si nous avons expérimentalement conservé le même coefficient de transfert de chaleur U en passant de 0,15 à 6 litres, l'extrapolation pour de mêmes concentrations aurait conduit à un emballement thermique.

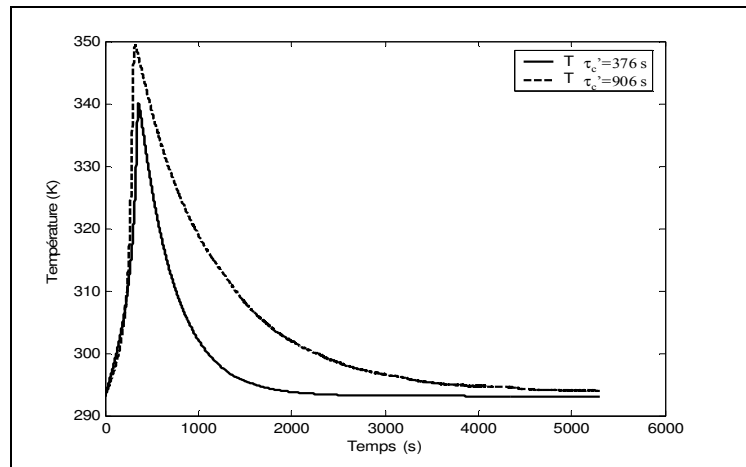


Figure III- 11: Evolution de la température pour deux valeurs de coefficient de transfert différent : $[H_2O_2] = 3$ M ; $[CR_2O_7] = 0,01$ M ; $T_0 = 293$ K ; $V = 6$ L

Pour que la conduite de la réaction reste stable, il faudra prévoir un moyen de refroidissement supplémentaire (serpentin...), pour pouvoir accroître le coefficient d'échange global. Si le coefficient de transfert de chaleur est multiplié par $Z^{1/3}$, le coefficient τ_c sera le même que celui du petit réacteur et par suite l'allure de la température restera la même lors d'une extrapolation.

En pratique, il est difficile d'accroître le coefficient d'échange avec la taille et de ce fait il est plus facile de jouer sur les conditions expérimentales (baisser la concentration en catalyseur...). Pour

l'expérience conduite dans le réacteur de 6 litres, une concentration en dichromate de $1,5 \cdot 10^{-3}$ conduit à une réaction plus lente mais stable, comme le montre la figure III-12 ci dessous.

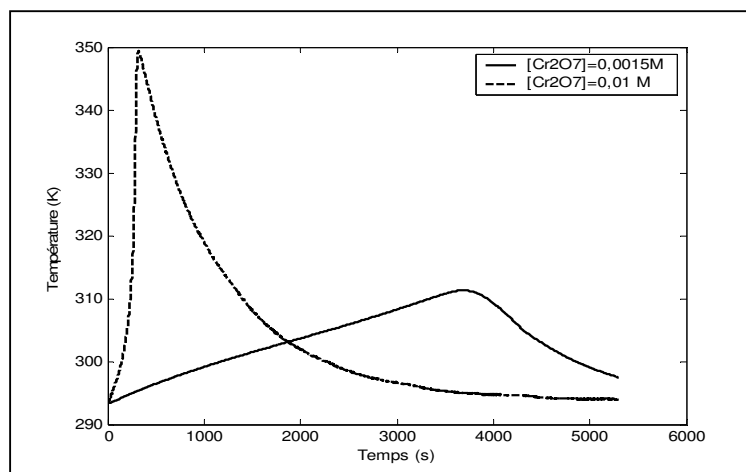


Figure III- 12: Evolution de la température pour deux concentrations en dichromate différentes

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M} ; T_0 = 293 \text{ K} ; V = 6 \text{ L}$$

III-7 : Conclusion

Ce chapitre présente une étude expérimentale sur les conditions de stabilité thermique lors de la mise en œuvre d'une réaction chimique de catalyse homogène. En utilisant la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate, nous avons proposé une définition expérimentale de la recherche des conditions de stabilité qui est en très bon accord avec celle issue des relations semi-empiriques de la littérature. Ainsi, l'observation en ligne de la concavité du profil temporel de température au sein du mélange réactionnel devient un élément clé permettant d'attirer l'attention sur les conditions à risques. A partir, de ces résultats, nous avons pu prévoir les conditions de stabilité d'un réacteur vis à vis de l'emballement thermique et vérifier expérimentalement la pertinence de l'application des critères de stabilité.

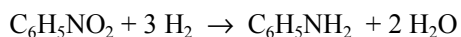
Nous avons montré que les réactions d'ordre zéro sont caractérisées par des accumulations de chaleur importantes en raison de l'indépendance de leurs vitesses à l'évolution des concentrations des réactifs. Cette caractéristique impose des conditions de stabilité plus strictes et vérifiées à chaque instant.

**CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DE LA CINETIQUE DE LA
REACTION D'HYDROGENATION DU NITROBENZENE**

IV-1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, on assiste à un regain d'intérêt pour la conduite des réactions en réacteurs discontinus.

Si de nombreuses études ont été fortement développées pour les réactions en phase homogène, il faut constater qu'elles ont été beaucoup plus discrètes pour les réactions hétérogènes en phases multiples. En effet, la mise en œuvre des réactions polyphasiques est beaucoup plus délicate, car contrairement aux réactions homogènes pour lesquelles les paramètres étudiés sont la concentration des réactifs et la température, il convient de prendre en compte des paramètres hydrodynamiques comme la vitesse d'agitation qui conditionne les transferts entre phases. C'est donc dans ce cadre que s'inscrit la présente étude. Pour répondre à cette attente nous avons choisi la réaction d'hydrogénation catalytique du nitrobenzène sur catalyseur solide à base de palladium. Cette réaction obéit à la stœchiométrie suivante :



Ce choix permet d'une part d'illustrer une famille de réactions fortement présentes en chimie fine et de spécialités et d'autre part d'aborder, par son exothermicité, les problèmes liés à la stabilité thermique des réacteurs. Afin d'étudier expérimentalement la mise en œuvre de cette réaction en réacteur discontinu, la démarche suivante a été adoptée.

Dans un premier temps, l'identification du transfert de matière gaz – liquide en absence de réaction dans le réacteur a été réalisée. Nous avons aussi déterminé la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Ensuite dans une seconde phase, nous avons développé une méthode d'identification des paramètres cinétiques et thermiques de la réaction en s'appuyant uniquement sur une procédure expérimentale légère fondée sur des mesures des variations de températures et de pressions au sein du réacteur en mode fermé. Cette démarche a permis de mettre en place un modèle simplifié associant les processus hydrodynamiques de transfert gaz - liquide et les processus de cinétique chimique.

IV-2 Expériences d'hydrogénation

IV-2-1 Matériel et conditions opératoires

Le réacteur utilisé est une cuve cylindrique en acier inoxydable. Pour assurer les échanges thermiques, il est muni d'une double enveloppe sur sa paroi latérale. Il obéit à la configuration classique de Holland et Chapman [1966], son diamètre interne est de 0,11 m et son volume total est de 1,39 litre. Un schéma exact du réacteur est présenté dans l'annexe IV-A.

L'agitation est assurée par une turbine de Rushton à pales droites, sa vitesse de rotation étant contrôlée entre 0 à 5000 rpm. Un ensemble, constitué de sondes de température (Pt 100) permet

d'enregistrer les températures du milieu réactionnel et du liquide de refroidissement circulant dans la double enveloppe. Le dispositif est aussi équipé d'un débitmètre massique Alborg (0-5 NL/mn) pour mesurer la consommation instantanée d'hydrogène et d'un manomètre électronique muni d'un capteur de pression (0-5 bars). L'installation comporte aussi une vanne de purge du ciel gazeux, une vanne de vidange et une canne d'alimentation en gaz composée d'un tube en acier inoxydable. L'injection se fait près et en dessous du mobile ce qui assure une bonne dispersion des bulles de gaz.

Un schéma du montage est présenté sur la figure IV-1. Le réacteur sous l'atmosphère d'hydrogène peut être amené à la température désirée au moyen d'un bain thermostaté puissant, permettant le contrôle et la régulation de la température dans le réacteur par circulation du fluide caloporteur dans la double enveloppe. Un système de prélèvement, constitué d'une tige qui plonge dans le milieu réactionnel et d'une vanne, permet de retirer des échantillons de la phase liquide pendant la réaction. Ces échantillons sont analysés par RMN. Le montage comporte un micro-ordinateur permettant l'acquisition de données.

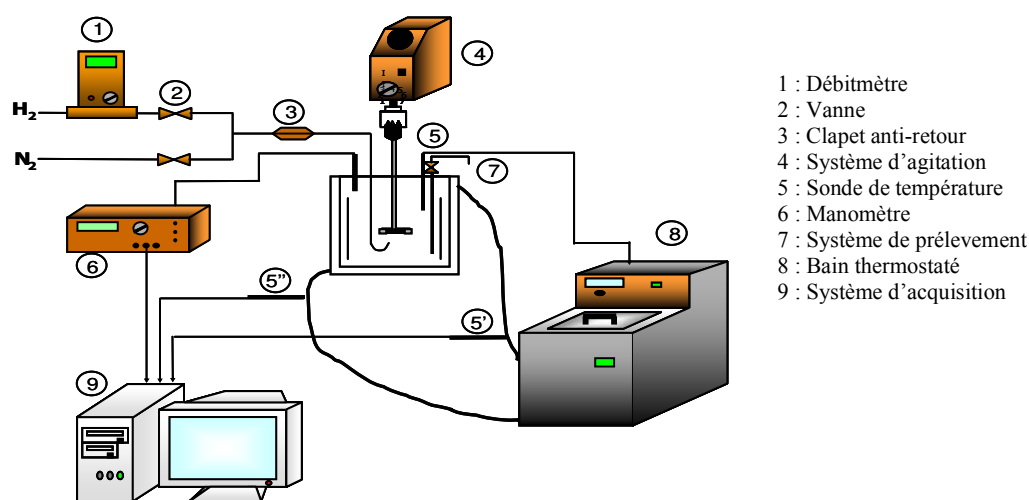


Figure IV- 1: Montage expérimental

IV-2-2 Réactifs

Nous avons utilisé les réactifs suivants :

- Nitrobenzène Prolabo Rectapur en bidons de 5 litres.
- Hydrogène en bouteille Air Liquide
- Le catalyseur utilisé se présente sous la forme de grains de charbon actif imprégnés à 5% en poids de palladium (Acros Organics). Les propriétés du catalyseur sont données dans le tableau IV-1 :

Tableau IV- 1: Propriétés du catalyseur

Surface spécifique	1000 m ² /g
Porosité	0,53
Masse volumique apparente	530 kg.m ⁻³
Taille moyenne des particules	<20 μm

Les caractéristiques du catalyseur sont rassemblées en détail dans l'annexe IV-B et les propriétés du nitrobenzène et de l'aniline sont présentées dans l'annexe IV-C.

IV-2-3 Mode opératoire

A chaque essai, on introduit 0,75 litre de nitrobenzène avec la quantité requise de catalyseur. Lors du remplissage, il est impératif de satisfaire une procédure de sécurité : afin de s'assurer de l'absence d'oxygène dans le ciel du réacteur, celui-ci doit être purgé à l'azote. Ensuite, on procède par purges successives à la mise sous atmosphère pure d'hydrogène. La réaction est initiée par la mise en route de l'agitation.

La pression est fixée et la réaction commence lorsqu'on lance l'agitation. L'expérience est arrêtée quand la totalité de l'hydrogène est consommé ($P_{H_2} \approx 0$). Afin de garder des conditions isothermes, le bain de refroidissement fonctionne en mode de régulation externe : il réagit en fonction de la température du réacteur, et la température du fluide caloporteur varie de façon à garder une température réactionnelle constante.

Les concentrations étudiées du catalyseur varient de 0,5 à 2 kg.m⁻³, le domaine de température est de 283 K à 333 K et la vitesse d'agitation varie entre 16 et 67 s⁻¹ soit 1000 et 4000 rpm. Pendant la réaction, la température et la pression sont enregistrées.

La précision de régulation de la température mène à des variations de température inférieures à $\pm 0,1$ K.

La vitesse minimale d'agitation est calculée par la relation de Joosten [1977] établie pour des suspensions de particules flottables :

$$N_{Fr,min} = 3,3 \cdot 10^{-3,65} \left(\frac{\rho_l - \rho_s}{\rho_l} \right)$$

Où N_{Fr} est le nombre de Froude : $N_{Fr} = \frac{N^2 d}{g}$, d le diamètre de l'agitateur, d_R le diamètre du réacteur, ρ_l la masse volumique du liquide et ρ_s la masse volumique du solide.

La vitesse minimale pouvant assurer une suspension totale est de 810 rpm. Dans toute l'étude, nous avons travaillé à des vitesses supérieures à 1000 rpm et ce pour s'affranchir des limitations de mélange, et ainsi garantir l'homogénéisation de la suspension.

Avant d'entamer l'étude de la cinétique de la réaction nous allons tenter de déterminer expérimentalement le coefficient de transfert gaz - liquide ($k_L a$) et la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. Nous allons étudier aussi l'effet de différents paramètres sur ces deux grandeurs (présence de solides, températures ...). La partie suivante est consacrée à cette approche.

IV-3 Détermination du coefficient de transfert gaz – liquide et de la solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène et l'aniline :

IV-3-1 Détermination expérimentale du coefficient de transfert gaz – liquide

Pour les réacteurs triphasiques (gaz - liquide - solide), diverses méthodes permettent la mesure du coefficient de transfert de matière gaz - liquide ($k_L a$). En effet, les méthodes généralement utilisées pour les réacteurs biphasiques (gaz – liquide) peuvent être employées [Ramachandran 1983]. Parmi ces méthodes, on cite des techniques basées sur:

- l'absorption avec la réaction chimique, (méthode d'oxydation des sulfites)
- l'absorption ou la désorption physique.

Détermination du coefficient de transfert $k_L a$ par une méthode d'absorption avec réaction chimique (méthode d'oxydation des sulfites) :

Cette étude est présentée en détail dans l'annexe IV-D, et nous a permis de proposer l'expression du coefficient de transfert gaz - liquide suivante:

$$k_L a = 1,110^{-4} N^{2,33}$$

Eq IV- 1

Bien que cette méthode soit largement utilisée, elle donne des valeurs de $k_L a$ différentes de celles mesurées dans des réacteurs triphasiques [Ramachandran 1983]. En effet, cette méthode ne tient pas compte des propriétés physico-chimiques de la phase liquide et de la phase gazeuse. C'est pour cette raison que nous présentons dans le paragraphe suivant une étude faite sur des mélanges de nitrobenzène et d'aniline et en se basant sur une méthode d'absorption sans réaction chimique.

Détermination de $k_L a$ par une méthode d'absorption physique:

La détermination du coefficient de transfert gaz – liquide $k_L a$ est réalisée en utilisant la méthode physique d'absorption basée sur la variation de pression en mode fermé [Dietrich 1992, Chaudhari 1987, Crezee 2003, Hoffer 2004]. Cette méthode est utilisée pour la détermination des valeurs du coefficient de transfert de l'hydrogène dans le nitrobenzène $k_L a_{nb}$, dans l'aniline $k_L a_{an}$, et dans des mélanges de ces deux produits $k_L a_{mélange}$ pour différentes vitesses d'agitation et différentes températures.

La méthode expérimentale employée dans la présente étude pour mesurer le $k_{L,a}$ implique l'absorption d'un gaz soluble dans une solution initialement dégazée. Le coefficient de transfert de matière est déterminé en mesurant la variation totale de pression de la phase gazeuse pendant l'absorption. Un manomètre couplé au système d'acquisition rapide a été employé pour ces mesures. Cette technique expérimentale offre beaucoup d'avantages:

- en plus du coefficient de transfert $k_{L,a}$, elle fournit la solubilité du gaz dans le mélange réactionnel réel.
- elle peut être appliquée à n'importe quel système gaz - liquide et gaz - liquide - solide sans mesures de concentration.

L'effet de la pression sur le coefficient de transfert n'est pas étudié, mais d'une façon générale cet effet est supposé négligeable [Hichri 1992, Dietrich 1992, Gérard 1989].

IV-3-1-1 Mode opératoire

La procédure de l'opération est la suivante :

- Dégazer le liquide en l'agitant par un gaz inerte (N_2) ensuite par l'hydrogène jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique pour une pression donnée P_i ($P_i = 1$ atm d'hydrogène) et une température donnée T . Le maintien de cette température est assuré par le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe du réacteur.
- Arrêter l'agitation et pressuriser lentement le réacteur à une pression P_0 ($P_0 > P_i$). Maintenir le réacteur dans ces conditions un temps suffisant pour que l'équilibre thermique soit atteint entre les deux phases.
- Quand l'équilibre thermique est atteint dans les deux phases, l'agitation est à nouveau activée et au cours du temps les valeurs de pression sont enregistrées jusqu'à ce qu'on ait atteint une pression finale P_f .

La mise en régime de l'agitation n'est pas instantanée, les premiers points de l'enregistrement de pression ($t < 1s$) ne sont pas considérés dans le traitement numérique.

IV-3-1-2 Mise en équation

- Expression des concentrations en fonction des pressions :

Soit $C_{H_2}^*$ la concentration obtenue à l'équilibre thermodynamique (solubilité) pour une pression donnée P :

$$C_{H_2}^* = \frac{P}{H_e} \quad \text{Eq IV- 2}$$

La concentration de l'hydrogène dans le liquide C_{H_2} est liée à la pression dans la phase gazeuse par la relation suivante :

$$-\frac{V_G}{RT} \frac{dP}{dt} = V_L \frac{dC_{H_2}}{dt} \quad \text{Eq IV- 3}$$

Condition initiale : pour $t = 0$ on a $P = P_0$ mais la concentration de l'hydrogène au sein du liquide correspond à la concentration initiale, c'est-à-dire celle à l'état d'équilibre initial pour $P = P_i$

$$C_{H_2, t=0} = \frac{P_i}{H_e} \quad \text{Eq IV- 4}$$

Ainsi, l'intégration de l'équation Eq IV- 3 conduit à :

$$C_{H_2} = -\frac{V_G}{V_L RT} (P - P_0) + \frac{P_i}{H_e} \quad \text{Eq IV- 5}$$

A la fin de l'expérience ($t = t_f$ et $P = P_f$), un nouveau équilibre thermodynamique est atteint, l'équation Eq IV- 5 devient :

$$C_{H_2, t=t_f} = \frac{P_f}{H_e} = -\frac{V_G}{V_L RT} (P_f - P_0) + \frac{P_i}{H_e} \quad \text{Eq IV- 6}$$

$$\text{d'où } H_e \frac{V_G}{V_L RT} = \frac{P_f - P_i}{P_0 - P_f} \quad \text{Eq IV- 7}$$

- Bilan de matière :

Nous avons utilisé de l'hydrogène pur et par suite la résistance de transfert coté gaz a été négligée. Ainsi, le bilan de matière global s'écrit comme suit :

$$\frac{dn_{H_2, G}}{dt} = \frac{V_G}{RT} \frac{dP}{dt} = k_L a (C_{H_2} - C_{H_2}^i) V_L \quad \text{Eq IV- 8}$$

Nous supposons que l'équilibre thermodynamique règne à l'interface gaz - liquide $C_{H_2}^i = C_{H_2}^*$. L'équation Eq IV- 8 devient :

$$\frac{dP}{dt} = -k_L a \frac{RTV_L}{V_G} (C_{H_2}^* - C_{H_2}) \quad \text{Eq IV- 9}$$

En remplaçant $C_{H_2}^*$ et C_{H_2} par leurs expressions (Eq IV- 2 et Eq IV- 5), on trouve:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= -k_L a \frac{RTV_L}{V_G} \left(\frac{P}{H_e} - \left(-\frac{V_G}{V_L RT} (P - P_0) + \frac{P_i}{H_e} \right) \right) \\ &= -k_L a \left(\frac{RTV_L}{V_G H_e} (P - P_i) + (P - P_0) \right) \end{aligned} \quad \text{Eq IV- 10}$$

En intégrant l'équation IV-7 dans l'équation précédente, nous trouvons :

$$\frac{dP}{\left(\frac{P_0 - P_f}{P_f - P_i}(P - P_i) + (P - P_0)\right)} = -k_L a dt \quad \text{Eq IV- 11}$$

Le développement de l'équation IV-11 donne :

$$\frac{dP}{(P - P_f)} = -k_L a \left(\frac{P_0 - P_i}{P_f - P_i}\right) dt \quad \text{Eq IV- 12}$$

Après intégration entre l'état initial ($t = 0, P = P_0$) et un instant t ($t, P = P(t)$), nous trouvons :

$$f(P) = \frac{\ln\left(\frac{P_0 - P_f}{P - P_f}\right)}{\left(\frac{P_0 - P_i}{P_f - P_i}\right)} = k_L a t \quad \text{Eq IV- 13}$$

Ainsi le $k_L a$ peut être déterminé en portant la fonction $f(P)$ en fonction du temps.

La figure suivante représente un enregistrement typique de la pression en hydrogène en fonction du temps ainsi que le dépouillement correspondant pour l'évaluation de $k_L a$. Le tracé correspond bien à une droite, ce qui montre que le coefficient $k_L a$ est constant pendant l'essai et que la vitesse régulière d'agitation est atteinte très rapidement.

Cette étude est faite pour différentes températures ($T = 293, 313$ et 333 K) et différentes vitesses d'agitations variant entre $16,7$ et 50 s^{-1} soit 1000 et 3000 rpm. Le rapport gaz – liquide est maintenu constant pour toute les expériences ($V_G/V_L = 0,85$)

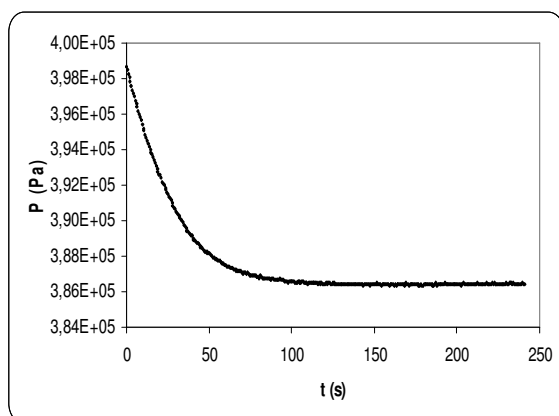


Figure IV- 2: Variation de la pression en fonction du temps $N = 16,7$ s^{-1} , $T = 293$ K (Nitrobenzène)

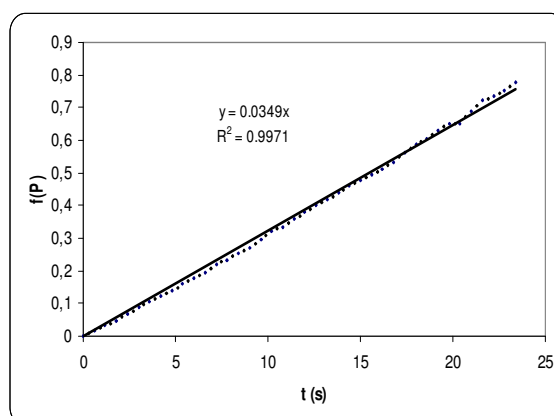


Figure IV- 3: Détermination de $k_L a_{nb}$ $N = 16,7$ s^{-1} , $T = 293$ K (Nitrobenzène)

Pour déterminer la reproductibilité de nos tests, nous avons effectué cinq essais dans les mêmes conditions, ce test permet d'évaluer l'erreur relative lors de la recherche du coefficient de transfert de matière. Ce test est effectué pour une vitesse $N = 16,7 \text{ s}^{-1}$ et une température $T = 293 \text{ K}$.

Ses résultats sont présentés dans le tableau IV-2.

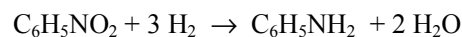
Tableau IV- 2: Valeurs du coefficient de transfert $k_L a$ de cinq essais identiques

	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5
$k_L a_{nb} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,0370	0,0349	0,0324	0,0350	0,0345

Le tableau précédent met en évidence la faible dispersion des mesures. En effet, à partir d'un traitement statistique de ces résultats (test de Student avec une précision de 95%), on constate que le coefficient de transfert $k_L a$ peut être calculé avec une incertitude d'environ 4,2%, ce qui est satisfaisant pour ce genre de mesures.

IV-3-1-3 Résultats et discussion

Nous rappelons le schéma réactionnel de l'hydrogénation catalytique du nitrobenzène :



Ainsi, le système réactionnel est composé d'une phase aqueuse (eau) et d'une phase organique (nitrobenzène et aniline). Au cours de la réaction, la composition de la phase organique évolue. Pour cette raison, nous avons mesuré le coefficient $k_L a$ pour des mélanges de différentes compositions en nitrobenzène et en aniline et pour un volume total constant ($V_L = 750 \text{ mL}$). Les compositions des différents mélanges étudiés sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV- 3: Compositions des différents mélanges étudiés

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
x_{nb}	1,00	0,73	0,47	0,23	0,00
x_{an}	0,00	0,27	0,53	0,77	1,00

avec x_{nb} et x_{an} sont respectivement les fractions molaire en nitrobenzène et en aniline.

Le mélange S₁ est pour le nitrobenzène et correspond à celui que l'on aura au départ alors que S₅ correspond à l'aniline obtenue dans le cas d'une conversion totale.

IV-3-1-3-1 Effet de l'agitation et la température

Nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation et de la température sur le coefficient de transfert gaz – liquide de l'hydrogène ($k_L a$) dans le nitrobenzène et l'aniline purs. Les résultats sont présentés ci-dessous.

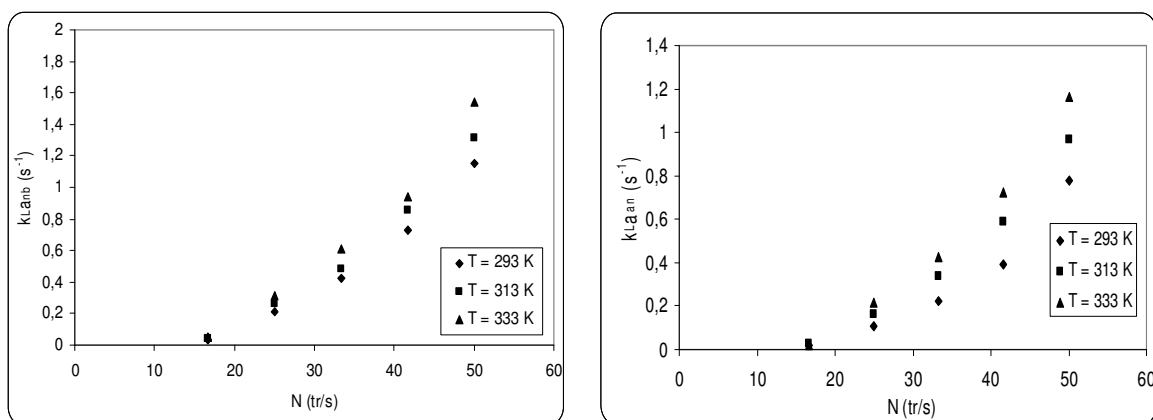


Figure IV- 4: Effet de la température et de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert de l'hydrogène dans le nitrobenzène et l'aniline (S_1 et S_5)

Le domaine de vitesse d'agitation étudié est compris entre 16 et 50 s^{-1} . Les figures précédentes montrent l'effet de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert $k_L a$. Selon toute attente, les valeurs de $k_L a$ augmentent avec la vitesse d'agitation.

Nous avons étudié les trois températures suivantes 293, 313, 333 K. La figure IV-4 montre que l'augmentation de la température accélère le transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. En effet, l'influence de la température est double : pour des fortes températures, la tension superficielle, la densité et la viscosité diminuent, ce qui facilite la formation de petites bulles et augmente l'aire interfaciale 'a' [Crezee 2003, Joosten 1977]. En outre, la diffusivité augmente, ainsi le coefficient de transfert k_L peut augmenter.

A partir des résultats expérimentaux, on peut proposer une loi qui décrit la variation du coefficient de transfert $k_L a$ de l'hydrogène dans le nitrobenzène, en fonction de la vitesse d'agitation et de la température :

$$k_L a_{nb} = 4,17 \cdot 10^{-12} T^{2,52} N^{3,1} \quad \text{Eq IV- 14}$$

Pour une température moyenne de la gamme de température étudiée ($T = 313$ K), on peut proposer une expression de $k_L a$ simplifiée :

$$k_L a_{nb} = 8,1 \cdot 10^{-6} N^{3,1} \quad \text{Eq IV- 15}$$

Le coefficient de transfert de l'hydrogène dans l'aniline est plus faible que celui dans le nitrobenzène. Nous avons tenté de déterminer une loi qui décrit au mieux la variation du coefficient $k_L a_{an}$ en fonction de la vitesse d'agitation et la température en gardant la même forme que l'expression de $k_L a_{nb}$ déterminée. Nous proposons l'équation suivante.

$$k_L a_{an} = 2,77 \cdot 10^{-12} T^{2,52} N^{3,1} \quad \text{Eq IV- 16}$$

Qui peut, pour une température moyenne ($T = 313$ K) se ramener à :

$$k_L a_{an} = 5,39 \cdot 10^{-6} N^{3,1} \quad \text{Eq IV- 17}$$

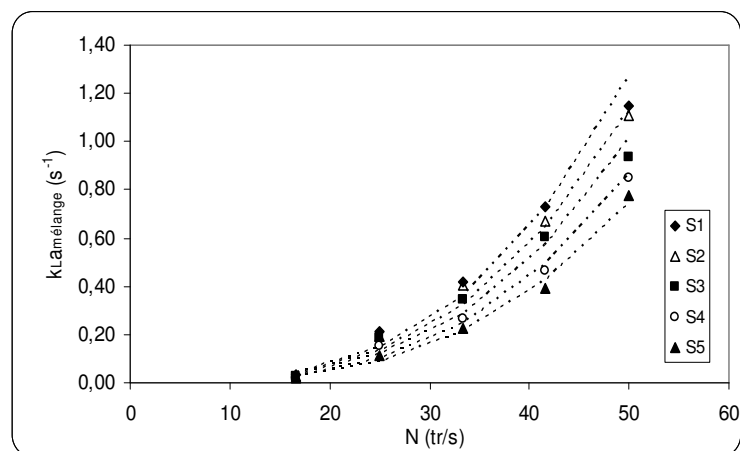


Figure IV- 5: Le coefficient de transfert des différents mélanges en fonction de la température et de la vitesse d'agitation

Sur la figure IV-5 nous avons présenté le coefficient de transfert des différents mélanges étudiés (S₂, S₃ et S₄). Les points sont les valeurs mesurées et les courbes en pointillé représentent les valeurs du coefficient de transfert calculées en appliquant la formule suivante :

$$k_L a_{\text{mélange}} = x_{nb} k_L a_{nb} + x_{an} k_L a_{an} \quad \text{Eq IV- 18}$$

Cette figure montre qu'il y a des écarts entre les valeurs expérimentales et le modèle proposé, mais globalement ces écarts sont de l'ordre de la précision de la détermination expérimentale du coefficient de transfert.

IV-3-1-3-2 Effet de la présence de particules solides

Plusieurs recherches ont été réalisées concernant l'influence du solide sur le coefficient de transfert $k_L a$. Malgré ces travaux, aucune relation générale ne peut décrire cette influence, quel que soit le type de particules, la fraction massique ou la nature du liquide.

Si la diminution du coefficient $k_L a$ en présence de fortes concentrations de particules solides est rapportée par la plupart des auteurs qui ont étudié ce phénomène, l'effet des faibles concentrations est très difficile à prédire, car ce coefficient peut dépendre des caractéristiques des particules (taille, densité, forme, mouillabilité...). La présence de particules peut avoir un effet bénéfique sur le coefficient de transfert. Ce phénomène est décrit dans la littérature [Hoffer 2004, Joosten 1977, Özturk 1987, Dietrich 1992 Linder 1988]. On pense que les particules à l'interface gaz -solide adsorbent l'hydrogène de la phase gazeuse et le transportent à la phase liquide [Joly-Vuillemin 1996, Bennackers 1993, Vinke 1992].

Pour cette raison nous avons étudié l'effet des particules solides à faible concentration sur le coefficient de transfert gaz - liquide dans le système hydrogène - nitrobenzène.

Une série d'expériences a été réalisée avec des particules de charbon actif sans catalyseur de taille moyenne de 20 μm . Les concentrations en solide étudiées sont les suivantes : 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8

et 20 kg/m³. Dans la figure ci-dessous nous avons représenté les résultats pour les différentes concentrations étudiées.

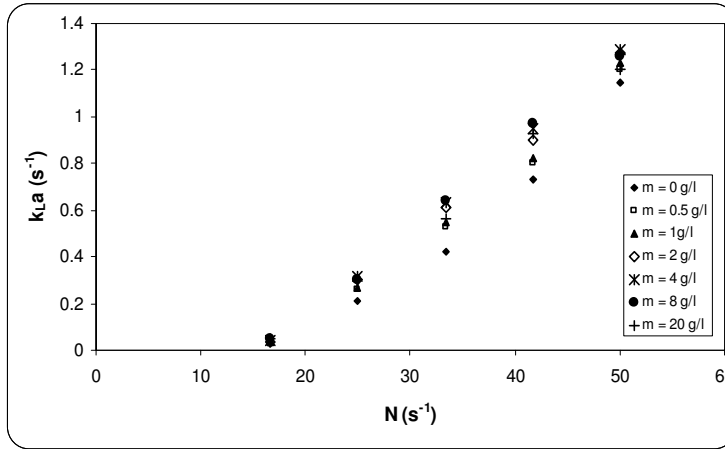


Figure IV- 6: Influence de la présence de particules solides sur le k_La

On observe une légère augmentation du produit k_La en présence de particules solides pour des concentrations modérées en solide. En effet, pour la gamme de concentrations en solide (0,5 - 4 kg/m³), on observe une élévation moyenne de 3,8 % par kg/m³. Au-delà de 4 kg/m³ l'augmentation du coefficient de transfert de matière volumique (k_La) devient moins nette. Pour une concentration élevée en solide (20 kg/m³), on observe une baisse du k_La (de 8 à 20 kg/m³ on note une baisse de 4%).

En conclusion, on retiendra que pour des faibles fractions en solide le produit k_La augmente légèrement et que pour le domaine de concentrations étudié (0 - 2 kg/m³), cette influence peut être négligée, car elle est de l'ordre de la précision de la mesure.

IV-3-2 Détermination de la solubilité de l'hydrogène

La solubilité a été mesurée par la même méthode que celle utilisée pour la détermination du coefficient de transfert et qui consiste en l'absorption physique de l'hydrogène dans des mélanges de nitrobenzène et d'aniline. Le bilan de matière global sur le réacteur et la mesure de la variation de pression entre l'état initial et l'état d'équilibre permettent de déterminer la solubilité du gaz dans le liquide. La constante d'Henry est déterminée par l'équation Eq IV- 7.

$$H_e = \frac{V_L RT}{V_g} \frac{P_f - P_i}{P_0 - P_f} \text{ (Pa.mol}^{-1} \text{.m}^3 \text{)} \quad \text{Eq IV- 19}$$

On peut exprimer la relation entre le coefficient d'Henry et la solubilité de la manière suivante :

$$S_{H_2} = \frac{P}{H_{e_{H_2}}} \text{ (mol.m}^{-3} \text{)} \quad \text{Eq IV- 20}$$

En premier temps, cette étude a permis de déterminer la solubilité du H₂ dans des mélanges de nitrobenzène et d'aniline et ensuite dans le nitrobenzène en présence de particules solides.

Un test de reproductibilité a montré que l'erreur de mesure est de l'ordre de 3%.

IV-3-2-1 Détermination de la solubilité de l'hydrogène dans des mélanges de nitrobenzène et d'aniline

Cette étude est réalisée pour les mêmes mélanges que ceux étudiés dans la détermination du coefficient k_{La} et dont la composition est présentée dans le tableau IV-3.

Le tableau IV-4 regroupe les valeurs de solubilité de l'hydrogène. Cette étude est réalisée pour des températures variant entre 283 et 323 K.

Tableau IV- 4: Solubilité de l'hydrogène dans les différents mélanges (mol.m^{-3})

T (K)	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
283	1,452	1,407	1,360	1,328	1,300
293	1,533	1,476	1,440	1,403	1,371
303	1,651	1,592	1,540	1,483	1,430
312	1,718	1,660	1,600	1,537	1,500
322	1,839	1,737	1,689	1,626	1,570

Les valeurs de solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène sont proches de celles publiées par Radhakrishnan [1983] et présentées dans l'annexe IV-E.

Le coefficient d'Henry suit une loi du type Arrhenius. La figure IV-7 porte le logarithme népérien de la solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène et l'aniline en fonction de l'inverse de la température.

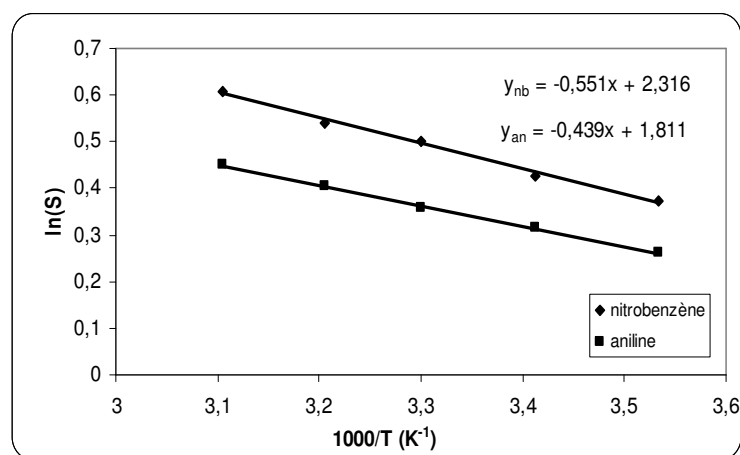


Figure IV- 7: Détermination du coefficient d'Henry

Les coefficients d'Henry des deux composés peuvent alors être exprimés par les relations suivantes :

$$He_{nb}(T) = 1,00 \cdot 10^4 \exp\left[\frac{551,2}{T}\right] \quad (\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}) \quad \text{Eq IV- 21}$$

$$He_{an}(T) = 1,66 \cdot 10^4 \exp\left[\frac{438,6}{T}\right] \quad (\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}) \quad \text{Eq IV- 22}$$

Le coefficient d'Henry des mélanges est exprimé d'une façon générale par la relation empirique suivante [Hichri 1992] :

$$\ln(He_{mélange}) = x_1 \ln(He_1) + x_2 \ln(He_2) - \frac{ct}{RT} x_1 x_2 \quad \text{Eq IV- 23}$$

La figure IV-8 représente le logarithme népérien du coefficient de Henry des mélanges étudiés en fonction de l'inverse de la température.

Les courbes en pointillé représentent $x_{nb} \ln(He_{nb}) + x_{an} \ln(He_{an})$. L'écart par rapport à l'idéalité est inférieur à 2%, cet écart est proche de l'erreur expérimentale de détermination de la solubilité et donc on peut considérer que les écarts par rapport à l'idéalité sont faibles. Ainsi, on peut exprimer le coefficient d'Henry pour le mélange nitrobenzène - aniline par l'expression suivante :

$$\ln[He_{mélange}(T)] = x_{nb} \ln\left[1,00 \cdot 10^4 \exp\left[\frac{551,2}{T}\right]\right] + x_{an} \ln\left[1,66 \cdot 10^4 \exp\left[\frac{438,6}{T}\right]\right] \quad \text{Eq IV- 24}$$

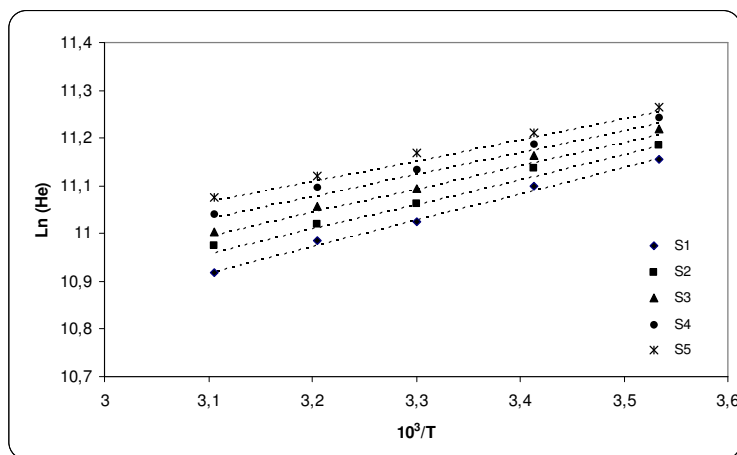


Figure IV- 8: Evolution du coefficient d'Henry en fonction de la température

IV-3-2-2 Influence de la présence de particules solides sur la solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène

Le tableau IV-5 regroupe les valeurs de solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène pur et en présence de particules solides. Cette étude est effectuée pour une charge en charbon actif sans catalyseur variant entre 0,5 et 1,5 kg/m³ et pour des températures variant entre 283 et 323 K.

Tableau IV- 5: Solubilité en présence de particules de charbon (mol/m³)

Concentration massique du charbon (kg/m ³)	0	0,5	1	1,5	moyenne	écart moyen %
T = 283 K	1,45	1,41	1,50	1,47	1,46	1,87
T = 293 K	1,53	1,54	1,48	1,65	1,55	3,12
Température (K) T = 303 K	1,65	1,62	1,70	1,67	1,66	1,49
T = 312 K	1,72	1,72	1,74	1,75	1,73	0,76
T = 322 K	1,84	1,86	1,79	1,97	1,87	2,77

Ce tableau montre que les valeurs pour une même température sont assez proches. L'écart moyen ne dépasse pas 3,2 %, ces variations peuvent être attribuées aux erreurs de mesure sachant que nous avons montré précédemment que l'erreur de mesure est de l'ordre de 3%. Cependant une élévation de solubilité n'est pas surprenante, car effectivement en présence de solides un phénomène d'adsorption du gaz peut avoir lieu.

Conclusion : Dans cette partie, on a pu mesurer le coefficient de transfert gaz - liquide et la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel et dans la partie suivante nous allons tenter d'identifier la cinétique de la réaction de l'hydrogénation du nitrobenzène.

IV-4 Identification de la cinétique de la réaction

L'objectif est ici de déterminer une loi cinétique apparente de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène par une approche ne nécessitant pas de gros moyens expérimentaux. Les essais sont conduits en réacteur fermé pour le liquide et pour le gaz selon le protocole suivant : une fois le mélange réactionnel introduit et la purge d'hydrogène réalisée, on pressurise le réacteur sous une pression de 3 10⁵ Pa. Dès que l'agitation est actionnée on constate une chute de pression que l'on enregistre tout en vérifiant l'isothermicité de la réaction.

L'avantage de cette méthode est que les essais sont conduits avec une sous-stœchiométrie très élevée pour l'hydrogène par rapport au nitrobenzène, de l'ordre de 1 pour 1000 de telle sorte qu'à chaque essai la conversion en nitrobenzène reste très faible. Ainsi, sur une même charge réactionnelle, on peut conduire de multiples essais sans avoir à effectuer ni sa vidange ni son renouvellement.

IV-4-1 Détermination de la constante cinétique apparente

Lors de chaque essai, nous avons pu constater que la marche était isotherme et que la chute de pression en fonction du temps obéissait à une loi exponentielle décroissante, caractéristique d'une réaction d'ordre apparent de 1 par rapport à l'hydrogène.

Un bilan global sur la phase gazeuse conduit à la relation suivante :

$$\phi_{H_2} = -\frac{dn_{H_2}}{dt} = -\frac{V_G}{RT} \frac{dP_{H_2}}{dt} = k_{app} \frac{V_G}{RT} P_{H_2} \quad \text{Eq IV- 25}$$

Avec n_{H_2} le nombre de mole d'hydrogène (mol), V_G et V_L les volumes de gaz et de liquide dans le réacteur (m^3), P_{H_2} la pression de l'hydrogène (Pa), T la température réactionnelle (K) et H_e la constante de Henry ($Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -k_{app} P_{H_2} \quad \text{Eq IV- 26}$$

$$\text{D'où: } \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2,t=0}} \right] = -k_{app} t \quad \text{Eq IV- 27}$$

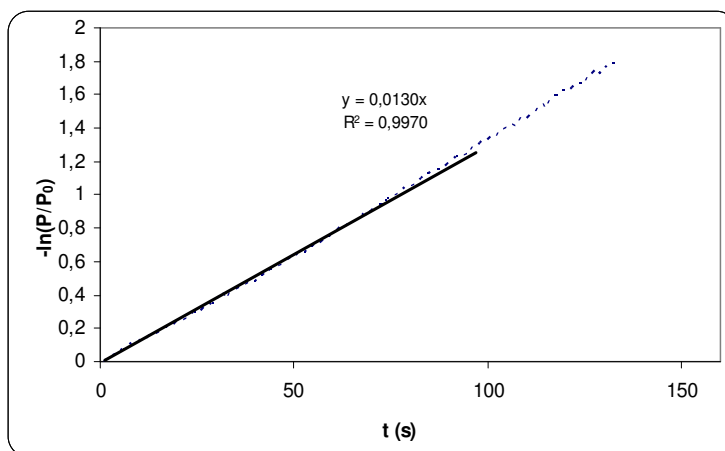


Figure IV- 9: Détermination de k_{app} : $C_{cat} = 1kg/m^3$, $N = 3000$ rpm, $T = 303K$

La figure IV-9 présente un exemple de dépouillement. On obtient une droite, de pente k_{app} , ce qui justifie bien que la vitesse apparente de réaction est d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène

Cinq mesures pour une expérience faite dans les conditions suivantes $C_{cat} = 1kg/m^3$, $T = 303$ K et $N = 3000$ rpm ont été réalisées. Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau ci dessous :

Tableau IV- 6 : Etude de reproductibilité

	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5
k_{app} (s^{-1})	0,0136	0,0133	0,0130	0,0132	0,0131

A partir d'un test de Student, nous avons trouvé que l'erreur expérimentale est de l'ordre de 3,5%.

IV-4-2 Résultats

Nous avons effectué quatre séries de manipulations et ce, en faisant varier la concentration du catalyseur. Les charges utilisées sont: 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 kg/m^3 . Le choix de cette gamme de

concentration est basé sur des études antérieures faites sur des réactions d'hydrogénation dans des milieux organiques [Rode 2001, Rode 1994, Wisniak 1984, Acres 1972...].

Dans chaque série, nous avons fait varier la température entre 283 et 333 K avec un pas de 10 K, et pour chaque température la vitesse d'agitation est comprise entre 1000 et 4000 rpm par pas de 500 rpm.

Les tableaux de valeurs de k_{app} trouvées pour les différentes charges de catalyseur sont rassemblés dans l'annexe IV-F.

La figure IV-10 représente l'ensemble des valeurs de k_{app} pour différents essais réalisés, en fonction de la température, de la vitesse d'agitation et de la concentration en catalyseur.

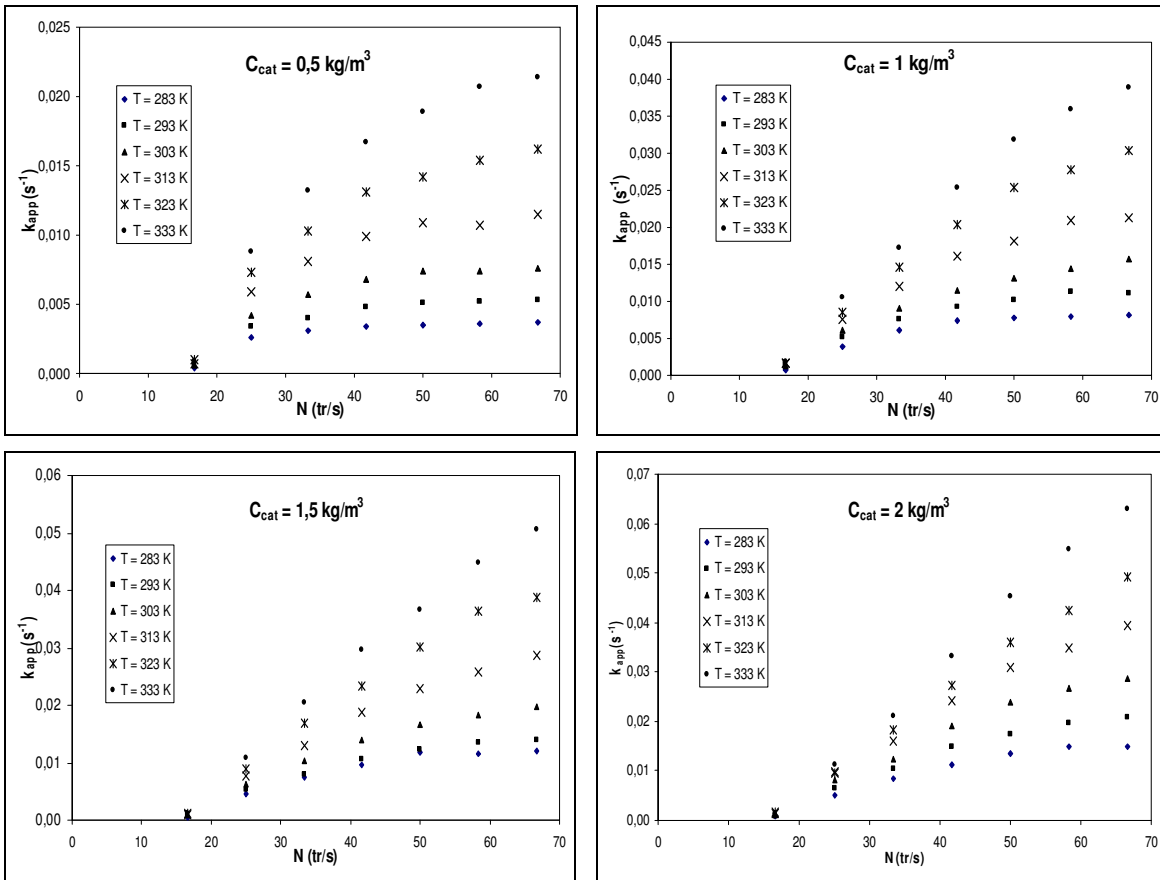


Figure IV- 10: Variation de k_{app} en fonction de la vitesse d'agitation, de la température et de la concentration en catalyseur

- **Effet de l'agitation**

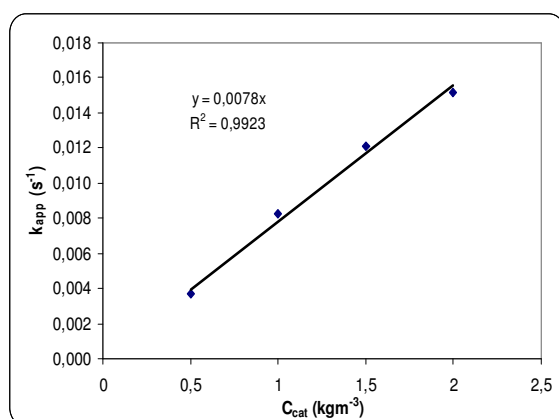
La vitesse d'hydrogénation dépend de la vitesse d'agitation. Pour les faibles températures et pour des vitesses d'agitation élevées, les valeurs de k_{app} deviennent presque constantes. Ce palier traduit que le régime chimique caractéristique de l'absence de limitations hydrodynamiques ou diffusionnelles est atteint.

- **Effet de la température**

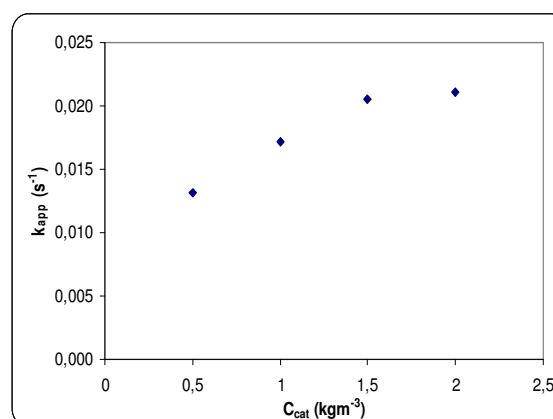
L'influence de la température est importante sur les valeurs de k_{app} . Ces valeurs augmentent avec la température et cet effet est plus important pour les vitesses d'agitation plus élevées. Ceci vient du fait que pour ces vitesses, les limitations de transfert de matière sont moins importantes.

L'influence de la température est essentiellement cinétique car le coefficient de transfert $k_L a$ varie relativement peu en fonction de la température. Par contre la constante cinétique chimique varie d'une façon importante en fonction de ce paramètre.

- **Effet de la masse du catalyseur**



T = 283 K, N = 4000 rpm



T = 333 K, N = 2000 rpm

Figure IV- 11: Variation de la cinétique en fonction de la masse du catalyseur

Pour les faibles températures et les fortes vitesses d'agitation, le régime limitant est le régime chimique. La constante apparente de réaction varie alors linéairement en fonction de la masse du catalyseur. Pour des températures plus élevées et/ou des vitesses d'agitations plus faibles, la variation n'est plus linéaire, en effet les limitations de transfert gaz - liquide commencent à intervenir.

Ainsi la proportionnalité entre la vitesse de réaction chimique et la concentration du catalyseur est bien vérifiée pour le régime chimique.

IV-5 Détermination d'un modèle global

Les réactions catalysées gaz – liquide - solide dans les réacteurs discontinus impliquent la prise en compte de différents processus :

- 1- transfert de matière gaz - liquide
- 2- transfert de matière liquide - solide
- 3- diffusion interne (intra - particulaire)
- 4- adsorption
- 5- réaction à la surface
- 6- désorption des produits

Les résistances de transfert de matière (1, 2 et 3) sont généralement prépondérantes [Mills 1997].

Le développement d'un modèle cinétique complet nécessite ici la détermination du régime limitant. Ainsi, il est important d'évaluer la signification des limitations de transfert de matière.

IV-5-1 Etude des limitations du transfert de matière

Bien que le milieu réactionnel soit composé de deux phases : une organique et l'autre aqueuse, la réaction d'hydrogénation est localisée dans la phase organique, le transfert liquide - liquide (entre les deux phases liquides) peut être négligé. De plus comme le taux de conversion reste très faible, le milieu réactionnel est constitué essentiellement de nitrobenzène.

Les différents régimes de contrôle sont discutés ci-dessous :

- **Transfert de matière gaz - liquide :**

Dans la théorie des deux films, on suppose que le transfert est réglé par la résistance dans un film gazeux et dans un film liquide placés en série de part et d'autre de l'interface.

- Le flux d'hydrogène transféré du gaz à l'interface gaz – liquide peut être exprimé comme suit :

$$\phi_{H_2} = R_{H_2} V_L = k_G a_L V_L (C_{H_2,G} - C_{H_2,G}^i) \quad \text{Eq IV- 28}$$

Où $C_{H_2,G}$ et $C_{H_2,G}^i$ les concentrations de l'hydrogène dans la phase gazeuse et à l'interface gaz – liquide, k_G le coefficient de transfert coté gaz et a_L l'aire interfaciale gaz – liquide.

R_{H_2} représente la vitesse observée (mole de $H_2/m^3/s$) :

$$R_{H_2} = \frac{\phi_{H_2}}{V_L} = \frac{k_{app}}{RT} \frac{V_G}{V_L} P_{H_2}$$

Après avoir vérifié que la tension de vapeur du mélange est faible (voir annexe IV-E), nous faisons l'hypothèse d'une atmosphère d'hydrogène pur, la résistance de transfert dans le film côté gazeux est nulle : k_G est infini ($C_{H_2,G} = C_{H_2,G}^i$).

- Le flux d'hydrogène transféré par unité de volume de l'interface gaz – liquide au liquide est donné par l'expression suivante :

$$R_{H_2} = k_L a_L E_A (C_{H_2,L}^i - C_{H_2,L}) \quad \text{Eq IV- 29}$$

où $C_{H_2,L}$ est la concentration de l'hydrogène dans la phase liquide et E_A est le facteur d'accélération.

Mills [1997] et Rode [1994], définissent un nombre adimensionnel α qui représente le rapport de la vitesse observée de consommation de H_2 par rapport au flux maximal transféré de la phase gaz à la phase liquide :

$$\alpha = \frac{R_{H_2}}{k_L a C_{H_2}^*}$$

avec $C_{H_2}^*$ la solubilité de l'hydrogène (mol/m^3).

En cas d'absence de limitation de diffusion gaz – liquide, le nombre adimensionnel α doit être inférieur à 0,1.

La vitesse observée R_{H_2} est variable au cours du temps. Pour cette étude, on va prendre la valeur initiale qui est la plus grande et qui représente ainsi la situation où les limitations sont plus importantes. Ces calculs conduisent à des valeurs de α inférieures à 0,1 pour des vitesses d'agitations élevées et des concentrations en catalyseur et des températures faibles et des valeurs de α supérieures à 0,1 dans d'autres conditions. L'ensemble de ces calculs est rassemblé dans l'annexe IV-I. Ci-dessous un exemple de calcul fait pour une concentration massique en catalyseur de 1 kg.m^{-3} et pour les différentes vitesses d'agitation et températures étudiées :

Tableau IV- 7: Etendue des limitations de transfert gaz - liquide

Valeurs de α pour $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,39	0,57	0,37	0,22	0,13	0,08	0,06
293	0,72	0,67	0,41	0,25	0,16	0,11	0,07
303	0,57	0,74	0,45	0,28	0,18	0,12	0,09
313	0,62	0,83	0,54	0,36	0,23	0,16	0,11
323	0,61	0,85	0,60	0,42	0,30	0,20	0,15
333	0,61	0,97	0,65	0,48	0,34	0,24	0,17

Conclusion : les limitations de transfert de matière gaz - liquide sont importantes et peuvent être éliminées par le choix d'une vitesse d'agitation convenable.

▪ **Transfert de matière liquide - solide :**

Le flux d'hydrogène transféré par unité de volume du liquide à la surface du catalyseur est donné par la relation suivante :

$$R_{H_2} = k_S a_S (C_{H_2,L} - C_{H_2,S}) \quad \text{Eq IV- 30}$$

$C_{H_2,s}$, la concentrations de l'hydrogène à la surface du solide, a_s l'aire interfaciale liquide - solide et k_s le coefficient de transfert liquide – solide.

Pour évaluer l'étendue des limitations de transfert de matière dus au transfert du liquide au solide, nous avons eu recours à la méthode de Carberry. Le nombre de Carberry Ca caractérise l'étendue des limitations du transfert de matière externe.

$$Ca = \frac{R_{H_2}}{\left(\frac{k_s C_{cat} C_{H_2}^*}{L_p \rho_p} \right)}$$

où $L_p = \frac{V_p}{A_p}$, ρ_p est la densité apparente du catalyseur (kg/m^3), V_p le volume d'une particule de catalyseur (m^3) et A_p la surface d'une particule de catalyseur (m^2).

La limitation diffusionnelle externe est négligeable lorsque $Ca < 0,1$ [Lee 2000].

Pour pouvoir calculer le nombre de Carberry, il faut accéder au coefficient de transfert liquide - solide k_s . Dans la littérature on trouve plusieurs corrélations qui permettent sa détermination [Levins et Glastonbury 1972, Sano et al 1974, Armenante et Kirwan 1989], ces différentes corrélations sont présentées dans l'annexe IV-G.

Ci-dessous un exemple de calcul du nombre de Carberry fait pour une concentration massique en catalyseur de 1 kg.m^{-3} et pour les différentes vitesses d'agitation et températures étudiées :

Tableau IV- 8: Etendue des limitations de transfert liquide - solide

Valeurs de Ca pour $C_{cat} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
293	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
303	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
313	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
323	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
333	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04

Les valeurs de Ca calculées sont inférieures à 0,1 et ainsi les limitations de transfert liquide solide ne sont pas importantes et pourront être négligées.

▪ **Limitation de transfert intraparticulaire :**

La cinétique de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène peut être donnée par l'expression suivante :

$$r = k C_{cat} C_{H_2,S}^n C_{NB,S}^m \quad \text{Eq IV- 31}$$

Avec $C_{NB,S}$, la concentrations du nitrobenzène à la surface du catalyseur, n et m les ordres de la réaction par rapport à l'hydrogène et le nitrobenzène et k la constante cinétique.

En cas ou il y a des limitations de transfert intraparticulaire, le flux d'hydrogène transféré par unité de volume à la surface du catalyseur s'écrit comme suit :

$$R_{H_2} = \eta r \quad \text{Eq IV- 32}$$

où η représente le facteur d'efficacité de la réaction qui est le rapport entre la vitesse observée sur la vitesse obtenue en absence de limitations de transfert interne.

Généralement, dans le cas des réacteurs polyphasiques, la diffusion interne dépend fortement de la dimension particulaire. Dans le cas étudié (palladium déposé sur charbon actif), la taille moyenne des particules est de l'ordre de 20 μm . Pour cette taille, on peut prévoir que la limitation de diffusion interne soit négligeable [Toppinen 1997]. Selon Chaudhari [1980], pour les particules de taille inférieure à 40 μm , la réaction se produit principalement sur la surface externe car elle est importante par rapport à la surface interne dans le cas des particules de telles tailles.

Le module de Thiele caractérise la limitation diffusionnelle interne dans les pores des particules. Ce nombre est compris entre 0 et l'infini.

$$\phi^2 = \frac{R_{H_2}}{\frac{D_{eff} C_{cat} C_{H_2}^*}{L_p^2 \rho_p}}$$

Avec D_{eff} le coefficient de diffusion effective: $D_{eff} = \frac{\epsilon_p D}{\tau}$ (m^2/s), ϵ_p la porosité du catalyseur et τ sa tortuosité.

Pour $\phi^2 < 0,3$ la limitation de diffusion interne est faible et ainsi le facteur d'efficacité η est sensiblement égal à 1.

La diffusivité de l'hydrogène dans le nitrobenzène est déterminée par la relation de Wilke et Chang [1955]. (Annexe IV-H)

La diffusivité effective dépend de la morphologie du support catalytique, essentiellement sa tortuosité. La détermination de ce paramètre s'avère difficile. On trouve dans la littérature que les valeurs sont généralement comprises entre 1,5 et 3,5, la tortuosité peut être déterminée approximativement par la corrélation suivante :

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \quad [\text{Lordgooei 2001}].$$

On trouve $\tau = 1,9$ et on prendra la valeur de tortuosité suivante : $\tau = 2$. (Voir annexe IV-B)

Cette valeur est utilisée pour le calcul du module de Thiele employé dans l'évaluation des limitations internes de diffusion en se basant sur des données cinétiques expérimentales.

Tableau IV- 9: Etendue des limitations de transfert interne
Valeurs de ϕ^2 pour $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,01	0,04	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08
293	0,01	0,04	0,06	0,08	0,09	0,10	0,09
303	0,01	0,05	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12
313	0,01	0,05	0,08	0,11	0,13	0,15	0,15
323	0,01	0,05	0,09	0,12	0,16	0,18	0,19
333	0,01	0,06	0,10	0,14	0,18	0,21	0,22

Le tableau IV-9 représente un exemple de calcul fait pour une concentration massique en catalyseur de 1 kg.m^{-3} .

Pour les quatre concentrations étudiées, les valeurs du module de Thiele ϕ^2 sont comprises entre 0 et 0,27. Ces valeurs sont faibles et ainsi, les limitations de transfert dues à la diffusion à l'intérieur du catalyseur sont négligeables. Cependant, il convient de noter que le module de Thiele et le nombre de Carberry sont calculés en se basant sur les vitesses initiales de réaction, qui sont beaucoup plus élevées que les vitesses moyennes de réaction. On se place en conséquence dans le cas le plus sévère.

Les valeurs des différents modules sont regroupées dans l'annexe IV-I.

Conclusion : les limitations de transfert liquide - solide et de diffusion interne sont négligeables, et la résistance au transfert gaz – liquide est importante. On considèrera par la suite le mélange réactionnel nitrobenzène – catalyseur, comme un liquide pseudo homogène.

Pour pouvoir étudier les limitations du transfert thermique dans les particules, il est nécessaire de connaître l'énergie d'activation de la réaction, ce paramètre sera déterminé par la suite et la quantification des limitations du transfert thermique est présentée dans l'annexe IV-J. On y montre alors que les limitations au transfert thermique intraparticulaire sont négligeables.

IV-5-2 Détermination de la constante cinétique et de l'énergie d'activation

Nous avons montré que seule les limitations de transfert de matière gaz – liquide sont importantes ($C_{H_2,L} = C_{H_2,S}^i$, $C_{nb,L} = C_{nb,S}^i$ et $\eta = 1$), ainsi l'expression de R_A peut s'écrire de la manière suivante :

$$R_{H_2} = \frac{C_{H_2,L}^i - C_{H_2,L}}{\frac{1}{k_L a} E_A} = \frac{C_{H_2,L}}{\frac{1}{k C_{cat} C_{H_2,L}^{n-1} C_{nb,L}^m}} = \frac{C_{H_2,L}^i}{\frac{1}{k_L a} E_A + \frac{1}{k C_{cat} C_{H_2,L}^{n-1} C_{nb,L}^m}} \quad \text{Eq IV- 33}$$

Nous avons vérifié lors de la détermination de la constante apparente de la réaction que l'ordre par rapport à l'hydrogène est $n = 1$.

La conversion en nitrobenzène reste très faible au cours de la réaction (voir annexe IV-K). Ainsi l'ordre de la réaction par rapport au nitrobenzène ne peut être identifiable par cette étude. Pour cette raison on supposera la concentration en nitrobenzène constante au cours de la réaction, et on essaiera de déterminer cet ordre ultérieurement.

En première étape on va supposer que l'accélération est négligeable (cette hypothèse sera discutée et vérifiée au chapitre VI). Ainsi, on obtient l'expression suivante :

$$R_{H_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k C_{cat}}} C_{H_2}^i = k'_{app} C_{H_2}^i \quad \text{Eq IV- 34}$$

En remplaçant $C_{H_2}^i$ par son expression (P_{H_2}/He) dans l'équation Eq IV-34 et en faisant l'identification avec l'équation Eq IV-25, nous déduisons la relation entre la constante cinétique modifiée k'_{app} et la constante cinétique apparente k_{app} :

$$\frac{1}{k'_{app}} = \frac{V_L}{V_G} \frac{RT}{H_e} \frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k C_{cat}} \quad \text{Eq IV- 35}$$

Plus l'agitation est importante, plus la conductance de transfert $k_L a$ est forte et donc le terme $\frac{1}{k_L a}$ devient négligeable. On note $k'_{app,lim}$ la valeur limite de k'_{app} .

Si le régime chimique est atteint on peut écrire la relation suivante :

$$k'_{app,lim} = k C_{cat} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{cat} \quad \text{Eq IV- 36}$$

Ainsi en traçant $\ln(k'_{app,lim})$ en fonction de la température, on obtiendra une droite dont la pente est $(-E/R)$ et l'ordonné à l'origine est le terme $\ln(k_0 C_{cat})$

La figure IV-12 présente les résultats obtenus en dépouillant les essais relatifs à la concentration en catalyseur la plus faible ($C_{cat} = 0,5 \text{ kg/m}^3$) et aux températures inférieures ou égales à 313 K, car se sont les courbes qui se rapprochent le plus asymptotiquement du régime chimique

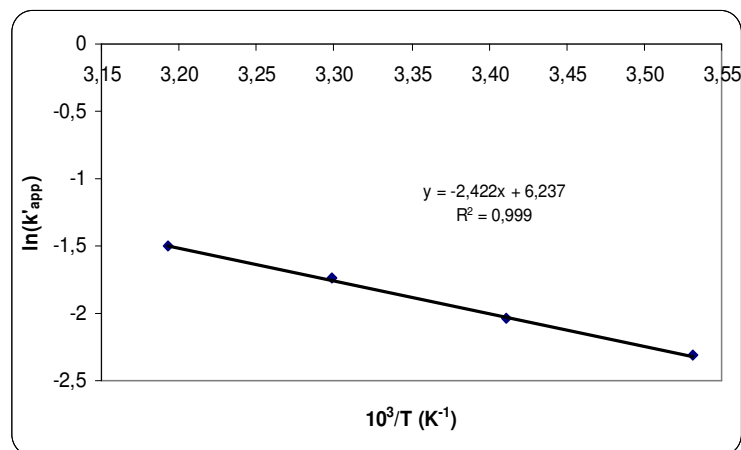


Figure IV- 12: Détermination de l'énergie d'activation : $C_{cat} = 0,5 \text{ kg/m}^3$

On trouve $\frac{E}{R} = 2422 \text{ K}$ ($E = 20,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et $k_0 = 1023 \text{ (m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$

$$\text{Ainsi } k = 1023 \exp\left(\frac{-2422}{T}\right) \quad \text{Eq IV- 37}$$

IV-5-3 Etablissement du modèle cinétique global

L'identification de ce modèle avec l'ensemble des résultats expérimentaux a été réalisée en proposant pour $k_L a$ une loi de la forme AN^B et une loi d'Arrhénius pour la constante cinétique chimique.

En présence de limitations de transfert gaz – liquide, nous avons : $k'_{app} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k C_{cat}}\right)}$

$$\text{D'où } k'_{app} = \frac{1}{\left(\frac{1}{AN^B} + \frac{1}{k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) C_{cat}}\right)} \quad \text{Eq IV- 38}$$

Le programme d'optimisation est présenté dans l'annexe IV-L, il permet d'identifier les paramètres du modèle par régression non linéaire sur l'ensemble des résultats expérimentaux.

Dans l'expression de k'_{app} précédente, nous avons quatre paramètres à déterminer: deux pour $k_L a$ (A et B) et les deux paramètres de la cinétique chimique (k_0 et E). Les estimations précédentes de ces paramètres permettent de fournir des valeurs initiales pour assurer l'identification.

En choisissant pour critère d'optimisation la somme des moindres carrés $S = \sum_n (k'_{app,exp} - k'_{app,calc})^2$, les quatre paramètres du modèle ont été déterminés simultanément. On trouve $k = 959 \exp\left(\frac{-2391}{T}\right)$ et $k_L a = 1,61 \cdot 10^{-5} N^{3,0}$ avec un écart $S = 0,0653$.

Les valeurs des quatre paramètres déterminés par le programme d'identification sont proches de celles déterminées expérimentalement et séparément. Ceci nous a incité à calculer l'écart trouvé en se basant sur ces expressions déterminées expérimentalement ($k_L a = 8,1 \cdot 10^{-6} N^{3,1} s^{-1}$, $k = 1023 \exp\left(\frac{-2422}{T}\right)$). On trouve un écart $S = 0,0688$. Vu que l'écart entre les deux valeurs de σ n'est pas grand, on pourra prendre le modèle basé sur les valeurs des paramètres déterminés expérimentalement.

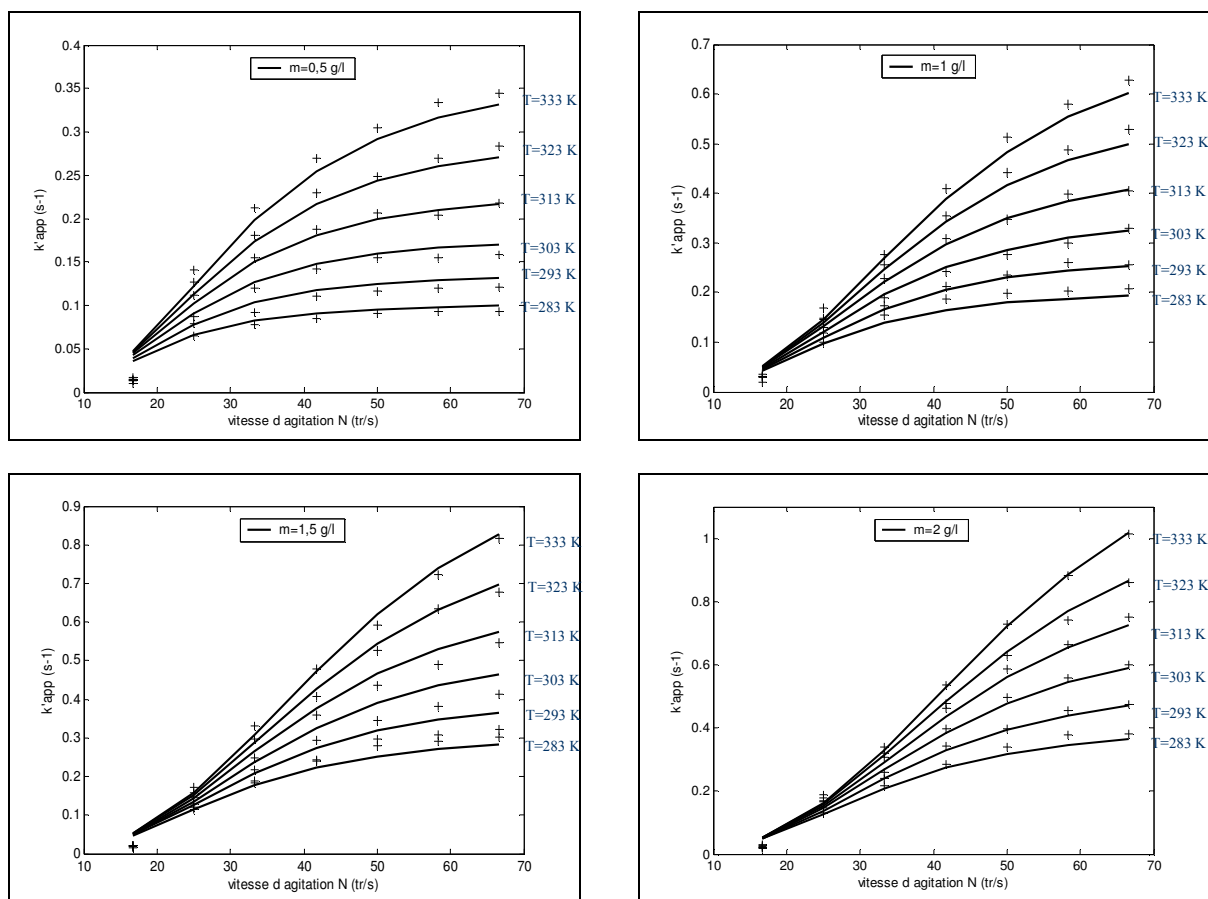


Figure IV- 13: Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle cinétique proposé

La figure IV-13 représente une comparaison entre les valeurs expérimentales (représentées par des croix) et celles données par le modèle (courbes en traits pleins) des constantes k'_{app} . Cette figure montre que l'accord est très satisfaisant et conduit à proposer les relations suivantes :

$$k_L a = 8,1 \cdot 10^{-6} N^{3,1} s^{-1} \quad (N \text{ est exprimé en } s^{-1}), \quad k' = 1023 \exp\left(-\frac{2422}{T}\right) m^3 \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1} \text{ de catalyseur}$$

L'incertitude entre les constantes cinétiques apparentes calculées et expérimentales peut être décrite par l'écart relatif moyen:

$$\sigma = \left(\frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{k'_{app,exp} - k'_{app,calc}}{k'_{app,exp}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad \text{Eq IV- 39}$$

avec n est le nombre de points expérimentaux

Pour l'ensemble des essais étudiées, l'écart relative moyen vaut $6,810^{-2}$, ce qui est équivalent à une incertitude de 6,8%.

La puissance de 3,1 de la vitesse de rotation dans l'expression du $k_L a$, est très intéressante car elle est à rapprocher de la puissance mécanique dissipée par une agitation au sein d'un liquide qui est proportionnelle à la vitesse de rotation à la puissance 3. En effet, c'est la puissance mécanique dissipée au sein du réacteur qui fixe la valeur de l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide.

La valeur de l'énergie d'activation déterminée dans cette étude ($T_A = 2422 \text{ K}$ correspondant à $E = 20,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est proche de la valeur citée par Acres et Cooper [1972] $E = 23,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il est intéressant de noter que la vitesse de consommation de l'hydrogène mesurée est du même ordre de grandeur que celle proposée par Acres pour les concentrations élevées en nitrobenzène.

Dans cette étude, nous avons supposé que la réaction se produisait essentiellement au sein du liquide et ainsi qu'il n'y avait pas de phénomène d'accélération. Dans la suite, nous présenterons le calcul des valeurs du nombre adimensionnel Hatta et nous élaborons un modèle cinétique plus rigoureux basé sur la théorie du film [Whitman, 1923], qui prendra en compte le phénomène d'accélération et permettra de déterminer la variation des concentrations dans le liquide homogène et dans le film au cours du temps.

IV-6 Conclusion

Dans un premier temps une étude du transfert de matière gaz - liquide a été faite dans le but de déterminer le coefficient de transfert et la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. Nous avons étudié aussi l'influence de la présence de particules solides sur le coefficient de transfert $k_L a$ et la solubilité. Nous avons montré que l'influence des particules solides est négligeable dans le domaine de concentration étudiée.

Dans une seconde partie, une étude cinétique complète a été réalisée afin de mettre en place un modèle cinétique global associant les processus hydro-cinétiques de transfert gaz liquide et les

processus de cinétique chimique. Cette étude a été réalisée dans un réacteur discontinu isotherme, le domaine de température est de 283 à 333 K.

Dans le chapitre suivant, nous allons aborder la conduite de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène dans le même réacteur mais réalisée en mode semi fermé. A partir de ces différentes études, nous tenterons de mettre en place un modèle complet qui prend en compte le couplage entre le bilan de matière et le bilan thermique. Les paramètres qui conditionnent le comportement du réacteur sont la pression d'hydrogène, la température du fluide de refroidissement, la concentration massique du catalyseur et la vitesse d'agitation. Ce modèle va nous permettre de simuler avec précision l'avancement et l'évolution de la température de cette réaction catalytique polyphasique en tenant compte de la résistance au transfert gaz - liquide.

**CHAPITRE V : CONDUITE ET STABILITE DE LA REACTION
D'HYDROGENATION DU NITROBENZENE EN MODE SEMI-FERME**

V-1 Introduction

Dans ce chapitre, l'objectif est de conduire la réaction à conversion totale. La modélisation du réacteur devient plus complexe, ceci est dû au caractère exothermique de la réaction. En effet le changement de la température et de la composition au cours du temps affectent la vitesse de transfert et la cinétique de réaction. Ces variations affectent aussi les paramètres physico-chimiques comme la solubilité et la diffusivité. Cette étude vise donc à mettre en place une modélisation de la conduite de la réaction d'hydrogénation catalytique du nitrobenzène prenant en compte le couplage des bilans de matière et de chaleur.

Dans un premier temps, l'identification thermique du réacteur sera réalisée par différentes méthodes.

Dans un deuxième temps, la réaction sera conduite en opérant sous pression constante d'hydrogène afin d'obtenir la conversion totale tout en satisfaisant de bonnes conditions de stabilité thermique.

Enfin dans une troisième phase, nous allons tenter de mettre en place un modèle plus complet qui prend en compte le couplage entre le bilan de matière et le bilan thermique. A partir de ce modèle, on pourra rechercher les paramètres de conduite afin de réaliser la réaction en se fixant un objectif technico-économique minimal à respecter tout en évitant des conditions expérimentales qui entraîneraient un emballement thermique. Ce modèle permet en plus de définir une stratégie d'actions à tenir en cas de dépassements intempestifs de température, c'est à dire de conduire l'opération en toute sécurité.

V-2 Identification thermique du réacteur

Cette partie est consacrée à la caractérisation thermique du réacteur, elle consiste à déterminer le coefficient d'échange global et la capacité calorifique du réacteur.

La réaction d'hydrogénation du nitrobenzène est fortement exothermique, son enthalpie de réaction est $\Delta_r H = -464,3$ kJ par mole de nitrobenzène [Sun et al 2001]. Aussi afin de conduire cette réaction en toute sécurité, une phase d'identification thermique du réacteur s'avère nécessaire.

Cette démarche a été réalisée par trois méthodes différentes. La première est la méthode présentée dans le chapitre II et qui consiste en l'introduction d'une petite résistance électrique qui dissipe par effet joule une puissance thermique connue au sein de la charge. Les deux autres sont réalisées par une perturbation échelon ou par une rampe sur la température du liquide de refroidissement circulant dans la double enveloppe.

En s'appuyant sur le bilan thermique général (Eq V-1), on peut déterminer facilement les paramètres physico chimiques qui régissent la dynamique de refroidissement du réacteur.

$$UA(T_p - T) = (m_{\text{réactif}} C_{P_{\text{réactif}}} + m_R C_{P_R}) \frac{dT}{dt} - W = m_{\text{réactif}} C_{P_{\text{réactif}}} \varphi \frac{dT}{dt} - W \quad \text{Eq V- 1}$$

Ainsi, on peut écrire :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{W}{m_{\text{réactif}} C_{p_{\text{réactif}}} \varphi} - \frac{T - T_p}{\tau_c \varphi} \quad \text{Eq V- 2}$$

Où l'on a posé $\tau_c = \frac{m_{\text{réactif}} C_{p_{\text{réactif}}}}{UA}$. φ est l'inertie thermique, T_p la température à la paroi du réacteur (K), m la masse du milieu réactionnel (kg), m_R la masse du réacteur (kg), $C_{p_{\text{réactif}}}$ la capacité calorifique du milieu réactionnel ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) et C_{p_R} la capacité calorifique du réacteur ($J.K^{-1}.kg^{-1}$).

W représente la puissance de chauffe dissipée par la résistance électrique. La résolution de l'équation V-2 est réalisée à l'aide du logiciel de calcul Matlab et permet l'évaluation de φ et UA . Les dépouillements d'une série d'essais, réalisés pour différentes vitesses d'agitation, conduisent à une valeur de $\varphi = 1,125$ et sont rassemblés dans le tableau V-1:

Tableau V- 1 : Détermination du coefficient du transfert thermique

Exp n°	N (rpm)	τ_c (s)	UA ($W.K^{-1}$)
1	1000	108	12,5
2	1500	100	13,6
3	2000	96	14
4	2500	92	14,7
5	3000	95	14,2

On peut constater que la valeur de UA , à l'exception de celle obtenue pour une vitesse de rotation fixée à 1000 rpm, est indépendante de la valeur de ce paramètre. Ce résultat illustre bien le fait que, dans un réacteur à double enveloppe, la résistance de transfert de chaleur est principalement localisée à l'interface paroi - fluide de refroidissement. La petite différence, observée pour une vitesse de rotation fixée à 1000 rpm, tient sans doute au fait que la paroi latérale n'est alors mouillée par le mélange réactionnel que sur une fraction partielle.

Dans la suite, on prendra $\varphi = 1,125$ et une valeur moyenne de UA de $14,1 W.K^{-1}$.

Cette étude est présentée en détail dans l'annexe V-A.

V-3 Etude de la réaction en mode semi fermé

Des expériences en mode semi fermé ont été effectuées en maintenant la température à la paroi du réacteur constante et ce en employant une vitesse élevée de circulation du fluide caloporteur dans la double enveloppe.

Dans cette partie, la consommation d'hydrogène ainsi que la température du volume liquide varient au cours du temps. Le réacteur fonctionne à une pression constante. La consommation d'hydrogène est calculée à partir de la variation du débit de l'hydrogène. La réaction s'arrête lorsque la quantité du nitrobenzène initialement introduite est totalement consommée, autrement quand le débit d'hydrogène s'arrête (Procédure du type dead - end).

La procédure de mise en œuvre reste identique à celle décrite dans l'étude en mode fermé, à l'exception du fait que l'on maintient constante la pression de travail. Dès que l'agitation est mise en œuvre, la réaction débute et la consommation de l'hydrogène est suivie par un débitmètre massique placé à l'entrée du réacteur.

La température du réacteur, les températures à l'entrée et à la sortie de la double enveloppe et le débit d'hydrogène sont enregistrés sans interruption pendant l'expérience.

V-3-1 Analyse chimique

Dans la littérature on trouve que l'hydrogénation du nitrobenzène est complexe, elle peut conduire à plusieurs réactions parallèles et consécutives. Ainsi la présence de produits intermédiaires comme le phenylhydroxylamine, le nitrosobenzène, l'azobenzène... est possible. [Lamy-Pitara 1999, Burge 1980].

Dans l'annexe V-B nous avons présenté les différentes réactions qui peuvent se produire pour l'hydrogénation du nitrobenzène.

Pour vérifier la présence ou l'absence des produits intermédiaires, plusieurs analyses sur différents échantillons pris au cours des expériences ont été réalisées. Ces analyses sont effectuées par RMN, et ont montré que seules l'aniline et l'eau sont formées. On rappelle ici que pour l'étude en mode fermé le taux de conversion de la réaction était très faible, il était donc difficile d'effectuer des analyses quantitatives.

V-3-2 Détermination de la vitesse initiale

A chaque instant, si on fait l'hypothèse tout à fait justifiée d'un état quasi stationnaire, la mesure du débit d'hydrogène entrant permet d'estimer la vitesse de consommation du nitrobenzène. La figure ci-après présente, pour les conditions $T_p = 303 \text{ K}$, $N = 2500 \text{ rpm}$ et $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$, la consommation cumulée d'hydrogène $Q_{\text{H}_2} (\text{m}^3)$ en fonction du temps.

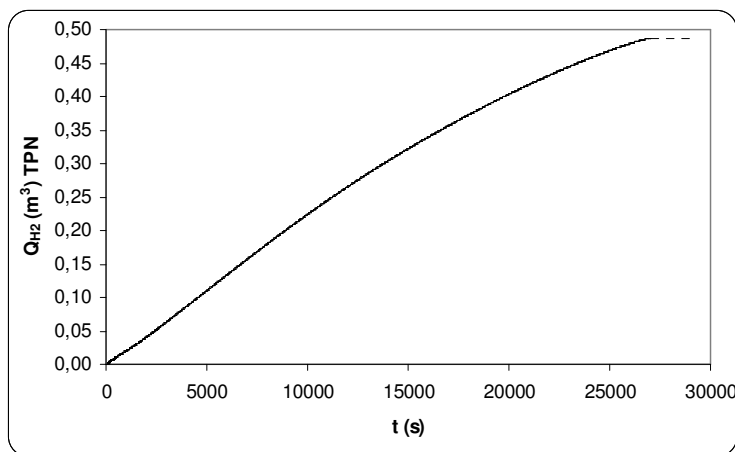


Figure V- 1: Quantité d'hydrogène consommée au cours du temps
 $T_p = 303 \text{ K}$, $N = 2500 \text{ rpm}$ et $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$

Pour l'interprétation des expériences réalisées en mode semi fermé, nous nous sommes basés sur la vitesse initiale d'hydrogénation correspondant à la vitesse initiale de consommation d'hydrogène.

Cette vitesse (r_{init,H_2}) est proportionnelle à la pente de la courbe $Q_{H_2}(t)$ tracée pour des temps faibles.

$$r_{init,H_2} = \frac{\left(\frac{dQ_{H_2}}{dt} \right)_{t=0}}{V_{mol} V_0} \quad \text{Eq V- 3}$$

Avec V_0 le volume de nitrobenzène initialement introduit et V_{mol} le volume molaire de l'hydrogène ($m^3 \cdot mol^{-1}$) dans les conditions normales.

Sur la figure précédente, on voit que la variation est presque linéaire tout le long de la réaction sauf à sa fin, c'est à dire à faible concentration en nitrobenzène. A priori, la cinétique ne dépend pas de la concentration en nitrobenzène, du moins pour ses concentrations élevées. Ceci montre aussi que la cinétique est indépendante de la concentration en aniline et en eau.

La détermination de la vitesse initiale est effectuée en tenant compte des 900 premières secondes et ce pour toutes les manipulations. Le choix d'un temps fixe pour tous les dépouillements permet de garder une erreur expérimentale aussi faible que possible.

Trois expériences identiques dans les conditions suivantes ($C_{cat} = 1kg/m^3$ $T = 303$ K, $N = 3000$ rpm, $P = 3$ bar) ont été réalisées. Les valeurs expérimentales de la vitesse initiale sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V- 2: Reproductibilité

	Exp1	Exp2	Exp3
r_{init,H_2} (mole $H_2/m^3/s$)	1,345	1,304	1,250

L'erreur expérimentale sur la détermination de vitesse initiale de l'hydrogénation est ainsi de l'ordre de 5%. Les effets de deux paramètres sur la vitesse initiale de l'hydrogénation sont alors étudiés. Ces paramètres sont la vitesse d'agitation (N) et la masse du catalyseur (C_{cat}). Le tableau suivant regroupe les manipulations faites.

Tableau V- 3 : Plan d'expériences, $T_p = 303$ K

Exp n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
N (rpm)	2500	2500	2500	2500	1200	1500	2000	3000	1200	1500	2000	3000	3000	1500
C_{cat} ($kg \cdot m^{-3}$)	0,5	1	1,5	2	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	2

V-3-3 Influence de la concentration du catalyseur et de la vitesse d'agitation

- **Concentration du catalyseur**

Quatre expériences ont été faites dans les conditions suivantes $P = 3$ bar, $N = 2500$ rpm, $T_p = 303$ K et pour quatre concentrations massiques de catalyseur. Les résultats de ces expériences sont représentés dans la figure V-2.

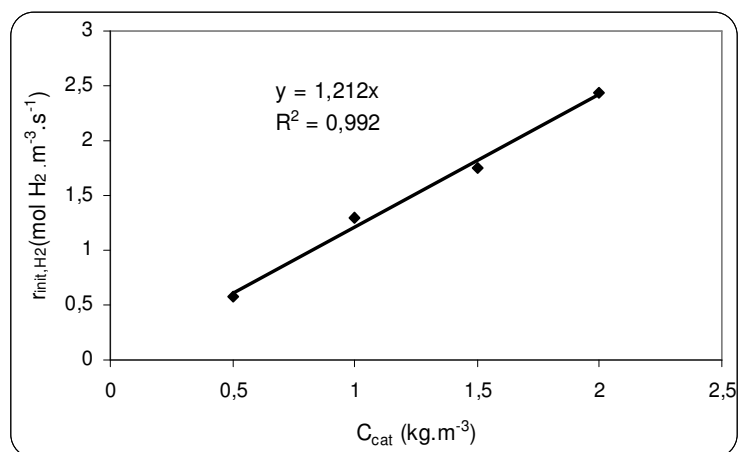


Figure V- 2: Variation de la cinétique initiale en fonction de la masse du catalyseur

Cette figure montre clairement que la vitesse initiale varie linéairement en fonction de la masse du catalyseur. Ceci confirme les résultats trouvés dans l'étude en mode fermé : la cinétique est d'ordre 1 par rapport à la masse du catalyseur.

- **Vitesse d'agitation**

L'effet de la vitesse d'agitation est étudié pour deux différentes charges en catalyseur: ($C_{cat} = 1$ kg/m^3 et $C_{cat} = 1,5$ kg/m^3) et pour une température à la paroi de 303 K.

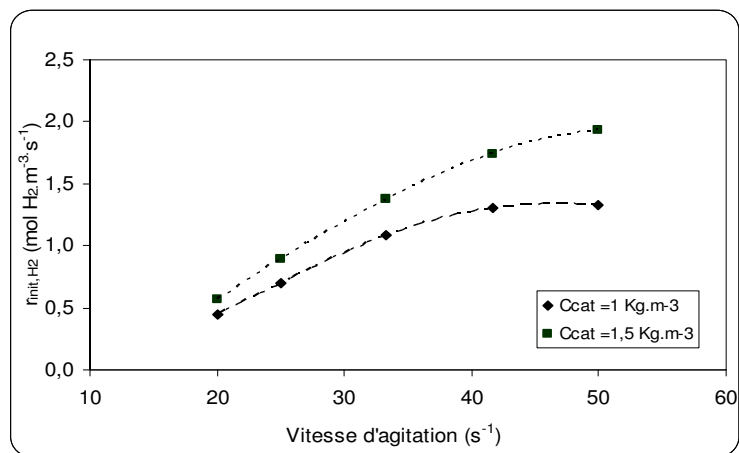


Figure V- 3: Effet de la vitesse d'agitation sur la vitesse initiale d'hydrogénation

La figure V-3 montre que la vitesse d'hydrogénation augmente avec la vitesse d'agitation. Cette observation met en évidence la résistance de transfert de matière gaz – liquide. Cette résistance est plus significative pour des vitesses inférieures à 2500 rpm. Pour des vitesses supérieures on remarque que la vitesse d'hydrogénation a tendance à se stabiliser, ce qui signifie que les résistances au transfert deviennent moins limitantes. Enfin, la résistance de transfert est plus importante quand la concentration en catalyseur augmente.

V-3-4 Conclusion

Les valeurs de la vitesse initiale d'hydrogénation déterminées dans cette étude sont cohérentes avec le modèle élaboré dans l'étude en mode fermé. Par exemple pour une concentration en catalyseur de 1 kg.m^{-3} , une température de 303 K et une vitesse d'agitation $N = 3000 \text{ rpm}$, on trouve une vitesse de $1,26 \text{ mole de H}_2/\text{m}^3/\text{s}$ en mode fermé et de $1,3 \text{ mole de H}_2/\text{m}^3/\text{s}$ en mode semi-fermé (voir table V-2). Cet écart est de l'ordre de 3%.

La partie suivante concerne l'étude de la réaction en mode semi-fermé, jusqu'à consommation totale du nitrobenzène.

V-4 Conduite de la réaction en mode semi – fermé

Etant donnée la forte exothermicité de la réaction, une augmentation significative de la température peut se produire dans des réacteurs commerciaux, et par conséquent en plus du transfert de matière et de la réaction chimique, l'influence du dégagement de chaleur de la réaction doit être prise en compte.

La solubilité et le coefficient de transfert de matière sont des paramètres qui changent au cours du temps et ce à cause de la variation de la température et de la composition du milieu réactionnel. Ceci affecterait la vitesse du transfert de matière et de la réaction, et par conséquent ce facteur a du être considéré dans cette étude.

L'interprétation des expériences réalisées passe par la mise en place d'un modèle prenant en compte les bilans de matière et de chaleur au sein du réacteur assorties des hypothèses suivantes :

- Tant que la température au sein du réacteur restera inférieure à 323 K, on fera l'hypothèse que l'atmosphère gazeuse est constituée d'hydrogène pur. Au delà, on prendra en compte les tensions de vapeur des différents produits de la réaction,
- On tient compte de la variation du volume réactionnel de la phase organique au cours d'un essai, ainsi que de la variation de la solubilité de l'hydrogène (préalablement mesurée dans le milieu organique par suivi de la cinétique d'absorption physique de l'hydrogène) et de la diffusivité en fonction de la température. L'eau formée au cours de la réaction sera considérée comme insoluble dans la phase organique. Enfin les solubilités du nitrobenzène et de l'aniline dans la phase aqueuse sont négligeables [Smith 1949],

- Le liquide et la phase gazeuse dans le réacteur sont complètement mélangés en raison de l'agitation vigoureuse, et la particule de catalyseur est supposée complètement mouillable. Ainsi la réaction se produit dans la phase liquide et la contribution de l'hydrogénation en phase gazeuse est négligée,
- Les gradients de température et de concentration dans les phases liquides sont négligeables. Les transferts de matière à l'interphase gaz - liquide sont décrits par la théorie du film et les équilibres thermodynamiques règnent à l'interphase gaz - liquide,
- On suppose que les processus de surface (adsorption, réaction extérieure et désorption) sur le catalyseur sont dans un régime quasi-permanent.

Dans l'étude réalisée en mode fermé nous avons montré que seule la résistance au transfert gaz - liquide est limitante. Dans le cas de la conduite en mode semi fermé, le milieu réactionnel est en perpétuelle transformation. Les propriétés physicochimiques du milieu varient au cours du temps. Pour cette raison nous avons étudié l'évolution des critères qui caractérisent l'étendue des différentes résistances au transfert de matière (diffusion gaz - liquide, diffusion liquide - solide et diffusion interne).

Nous rappelons qu'en absence des limitations au transfert de matière, ces critères doivent vérifier les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{R_{H_2}}{k_L a C_{H_2}^*} \leq 0,1, \quad Ca = \frac{R_{H_2} L_p \rho_p}{k_{LS} C_{cat} C_{H_2}^i} \leq 0,1, \quad \phi^2 = \frac{L_p^2 R_{H_2} \rho_p}{D_{eff} C_{cat} C_{H_2}^i} \leq 0,3 \quad \text{Eq V- 4}$$

Sur la figure V-4 nous avons porté l'évolution des trois critères en fonction du temps pour une expérience réalisée dans les conditions opératoires suivantes : $T_p = 303 \text{ K}$, $N = 2000 \text{ rpm}$ et $C_{cat} = 1,5 \text{ kg.m}^{-3}$.

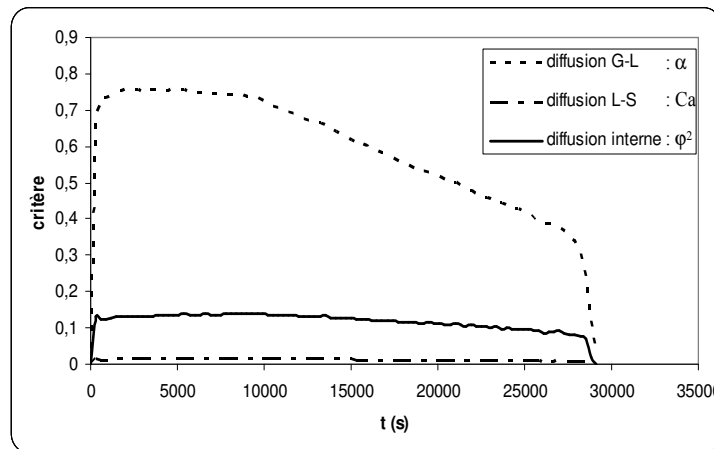


Figure V- 4: Evolution des critères du transfert de matière au cours du temps :

$$T_p = 303 \text{ K}, \quad N = 2000 \text{ rpm} \quad \text{et} \quad C_{cat} = 1,5 \text{ kg.m}^{-3}$$

Nous remarquons que les valeurs de Ca et de ϕ^2 ne varient pas beaucoup au cours du temps, alors que le critère α a tendance à baisser. En conclusion, l'étude montre que seule la résistance au transfert gaz - liquide caractérisée par le critère α est importante.

Dans la partie précédente (étude en mode fermé), nous n'avons pas pu déterminer l'ordre réel de la réaction par rapport au nitrobenzène. Dans l'étude en mode semi fermé, la concentration du nitrobenzène varie entre la valeur initiale et une concentration nulle. Ainsi l'ordre par rapport à ce réactif pourra être déterminé.

V-4-1 Bilan de matière

A partir de l'enregistrement du débit cumulé d'hydrogène au cours de la réaction (figure V-1), un bilan global permet à chaque instant de définir le taux de conversion du nitrobenzène :

$$X(t) = \frac{Q_{H_2}(t)}{3 V_{mol} n_{nb,0}} \quad \text{Eq V- 5}$$

Avec $n_{nb,0}$ le nombre de mole initiale de nitrobenzène (mol)

En reprenant la formulation décrite pour les essais en système fermé, le bilan de matière s'écrit :

$$F_{H_2}(t) = r_{H_2} V_{org} = k_{app} \frac{V_G}{RT} P_{H_2} = k_L a V_{org} (C_{H_2}^I - C_{H_2}) = k' C_{H_2} C_{cat} V_{org} = k C_{H_2} C_{cat} C_{nb}^\alpha V_{org} \quad \text{Eq V- 6}$$

De cette relation on en déduit l'expression de la vitesse de transformation du nitrobenzène :

$$r_{nb} = \frac{r_{H_2}}{3} = \frac{1}{3} \frac{\frac{P_{H_2}(t)}{H_e}}{\frac{1}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{cat} C_{nb}^\alpha} + \frac{1}{k_L a}}} \quad \text{Eq V- 7}$$

C_{nb} et C_{nb0} sont respectivement les concentrations en nitrobenzène à l'instant t et à l'instant initial.

La vitesse de réaction r peut être exprimée de la manière suivante :

$$r_{nb} = -\frac{dC_{nb}}{dt} = C_{nb,0} \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq V- 8}$$

D'où l'évolution en fonction du temps du taux de conversion du nitrobenzène, exprimée comme suit:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{3 * C_{nb,0}} * \frac{\frac{P_{H_2}(t)}{H_e}}{\frac{1}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{cat} C_{nb,0}^\alpha (1-X)^\alpha} + \frac{1}{k_L a}}} \quad \text{Eq V- 9}$$

On peut noter que la constante cinétique k est différente de k' déterminée dans l'étude réalisée en mode fermé. En effet les facteurs préexponentiels sont liés par la relation suivante :

$$k_0 = \frac{k_0'}{C_{nb,0}^\alpha} (m^{3(1+\alpha)} mol^{-\alpha} kg^{-1} s^{-1}) \quad \text{Eq V- 10}$$

La composition de la phase gazeuse est par ailleurs définie de manière assez simple. Le dispositif de détente permet de maintenir constante la pression de la phase gazeuse à la valeur P_T . Ainsi à chaque instant on écrit :

$$P_{H_2}(t) = P_T - P_{nb}(T) - P_{an}(T) - P_{H_2O}(T) \quad \text{Eq V- 11}$$

$P_{nb}(T)$, $P_{an}(T)$ et $P_{H_2O}(T)$ représentant respectivement les pressions partielles du nitrobenzène, de l'aniline et de la vapeur d'eau à la température $T(t)$.

Pour exprimer ces pressions partielles, en s'appuyant sur l'hypothèse faite ci dessus sur la composition de la phase liquide, nous avons considéré que la pression partielle de l'eau était égale à sa tension de vapeur saturante à la température considérée, et que le mélange aniline nitrobenzène était idéal. Ainsi :

$$P_{H_2O}(T) = P_{v,H_2O}, P_{nb}(T) = x_{nb} P_{v,nb}, P_{an}(T) = (1 - x_{nb}) P_{v,an} \quad \text{Eq V- 12}$$

Où x_{nb} représente le titre molaire du nitrobenzène dans la phase organique et $P_{v,nb}$, $P_{v,an}$, P_{v,H_2O} sont les pressions de vapeur saturante du nitrobenzène, de l'aniline et de l'eau, en Pa, tirées de la base DIPPR.

Dans cette approche, il ne faut pas perdre de vue que les températures d'ébullition du nitrobenzène et de l'aniline sont beaucoup plus élevées que celles de l'eau et donc que c'est surtout l'évaporation de l'eau qui est à prendre en compte dans le bilan thermique.

V-4-2 Bilan thermique

Dans ce bilan, les échanges de chaleur avec le milieu extérieur, ainsi que les chaleurs de vaporisations des constituants sont prises en compte.

Des expériences préliminaires ont prouvé que la chaleur dissipée par l'agitation est négligeable devant celle reçue par le fluide caloporteur. Ainsi le bilan thermique est donné par l'équation suivante :

$$UA(T_p - T) + F_{H_2} \Gamma_{p,H_2} (T_{ext} - T) = (m_{réactif} C_{p,réactif} + m_R C_{PR}) \frac{dT}{dt} + V_{org} r_{nb} \Delta_r H + \frac{dn_{nb,g}}{dt} \Delta_v H_{nb} + \frac{dn_{an,g}}{dt} \Delta_v H_{an} + \frac{dn_{H_2O,g}}{dt} \Delta_v H_{H_2O} \quad \text{Eq V- 13}$$

Autrement dit :

$$UA(T_p - T) = m_{réactif} C_{p,réactif} \varphi \frac{dT}{dt} + V_{org} r_{nb} \Delta_r H + F_{H_2} \Gamma_{p,H_2} (T - T_{ext}) + \sum_{i=1}^3 \frac{dn_{i,g}}{dt} \Delta_v H_i \quad \text{Eq V- 14}$$

Où Γ_{P,H_2} est la capacité calorifique molaire de l'hydrogène ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T_{ext} la température extérieure (K), $n_{nb,g}$, $n_{an,g}$, $n_{H_2O,g}$ les nombres de moles de nitrobenzène, d'aniline et d'eau dans la phase gazeuse (mol) et $\Delta_v H_{nb}$, $\Delta_v H_{an}$, $\Delta_v H_{H_2O}$ les enthalpies de vaporisation ($J.mol^{-1}$).

Etant donné que la capacité calorifique de l'hydrogène est faible devant celle du mélange réactionnel et que le débit gazeux est aussi faible, on peut négliger les termes correspondants au gaz d'alimentation dans l'équation précédente. D'où le bilan thermique :

$$UA (T_p - T) = m_{réactif} C_{P,réactif} \varphi \frac{dT}{dt} + V_{org} r_{nb} \Delta_r H + \sum_{i=1}^3 \frac{dn_{i,g}}{dt} \Delta H_{v,i} \quad \text{Eq V- 15}$$

Le développement du dernier terme de l'équation est présenté dans l'annexe V-C. On obtient finalement une relation liant la variation de température aux variations de l'avancement et de la composition.

Cas particulier : Dans les conditions où $T < 323$ K, la somme des pressions ne dépasse pas 3% de la pression totale. Ainsi, le dernier terme de l'équation précédente peut être négligé.

$$UA (T_p - T) = m_{réactif} C_{P,réactif} \varphi \frac{dT}{dt} + V_{org} r_{nb} \Delta_r H \quad \text{Eq V- 16}$$

En divisant les termes de l'équation du bilan thermique par $m_{réactif} C_{P,réactif} \varphi$, on obtient :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA (T_p - T) - V_{org} r_{nb} \Delta_r H}{m_{réactif} C_{P,réactif} \varphi} \quad \text{Eq V- 17}$$

$$\text{Soit : } \frac{dT}{dt} = \frac{UA (T_p - T)}{m_{réactif} C_{P,réactif} \varphi} - \frac{V_{org} \Delta_r H C_0}{m_{réactif} C_{P,réactif} \varphi} \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq V- 18}$$

Les équations Eq V- 18 et Eq V- 9 représente le système couplé des bilans de chaleur et de matière.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{3 * C_{nb,0}} * \frac{\frac{P_{H_2}(t)}{H_e}}{1} + \frac{1}{k_L a}}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{cat} C_{nb,0}^\alpha (1-X)^\alpha} \quad \text{Eq V- 9}$$

V-4-3 Etablissement du modèle global

En identifiant ce modèle sur une série d'expériences dont les conditions sont rassemblées dans le tableau V-3, nous avons voulu déterminer l'ordre de la réaction par rapport au nitrobenzène. Cette approche nous a permis d'identifier et de valider le modèle par régression non linéaire simultanée sur les profils d'avancement et de température en fonction du temps. La figure V-5 montre, sur un cas traité, que l'accord est très satisfaisant.

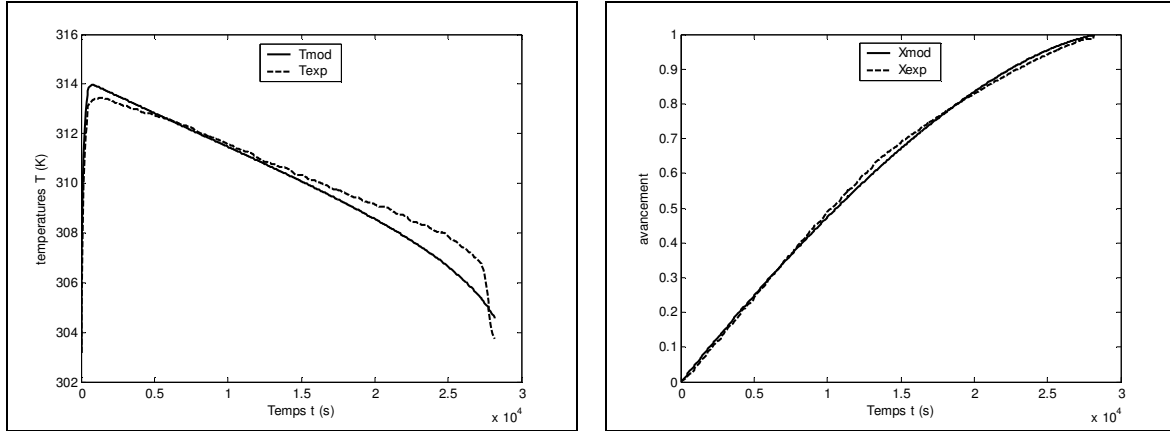


Figure V- 5: Identification du modèle sur les profils T(t) et X(t) :
 $T_p = 303 \text{ K}$, $N = 2500 \text{ rpm}$ et $C_{cat} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$

Cette identification permet de mieux préciser la loi cinétique chimique. Ainsi on trouve que l'ordre de la réaction par rapport au nitrobenzène est de 1/3. La vitesse de la réaction chimique rapportée par mole de nitrobenzène se met alors sous la forme :

$$r_{nb} = \frac{r_{H_2}}{3} = \frac{1}{3} * \frac{\frac{P}{H_e}}{\frac{1}{47,8 \exp\left(-\frac{2422}{T}\right) C_{cat} C_{nb}^{1/3}} + \frac{1}{k_L a}} \quad \text{Eq V- 19}$$

$$\text{Et } \frac{dX}{dt} = \frac{1}{3 * C_0} * \frac{\frac{P}{H_e}}{\frac{1}{47,8 \exp\left(-\frac{2422}{T}\right) C_{cat} C_0^{1/3} (1-X)^{1/3}} + \frac{1}{k_L a}} \quad \text{Eq V- 20}$$

On rappelle l'expression du coefficient de transfert : $k_L a = x_{nb} k_L a_{nb} + (1 - x_{nb}) k_L a_{an}$

$$\text{et } k_L a_{nb} = 4,17 \cdot 10^{-12} T^{2,52} N^{3,1}, \quad k_L a_{an} = 2,77 \cdot 10^{-12} T^{2,52} N^{3,1}, \quad x_{nb} = 1 - X$$

Enfin, pour un régime chimique ($k_L a$ très grand), on a :

$$r_{H_2} = 47,8 \exp\left(-\frac{2422}{T}\right) C_{cat} C_{nb}^{1/3} C_{H_2} \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq V- 21}$$

V-5 Stabilité thermique

L'étude cinétique préalable a permis de mettre en place un modèle mathématique de fonctionnement du réacteur avec une bonne précision. Une première démarche concernant l'étude de la stabilité consiste à simuler la réaction en utilisant le modèle global et en tenant compte de la variation du coefficient de transfert de chaleur U ainsi que de la variation du coefficient de transfert

gaz - liquide $k_{L,a}$ en fonction de la vitesse d'agitation et la température. Cette démarche permet de prévoir l'influence de la vitesse d'agitation, de la concentration initiale en catalyseur, et de la température initiale sur la conduite et la stabilité de la réaction (annexe V-D).

V-5-1 Effet de l'agitation

Une fois les simulations effectuées, les essais ne présentant pas de danger potentiel (ou de risque d'emballement) ont alors été réalisés à composition initiale de charge constante pour différentes vitesses d'agitation.

Durant cette étude, nous avons remarqué qu'une augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une augmentation de la température du milieu réactionnel. En effet, la figure V-6 qui représente l'influence de la vitesse d'agitation sur la conduite de la réaction, montre clairement que l'augmentation de cette vitesse conduit à des marches à fort gradient de température.

L'explication de ce paradoxe est due au fait que la cinétique globale de la réaction est contrôlée par des limitations de transfert gaz – liquide. L'augmentation de l'agitation diminue ces limitations et entraîne une accélération de la vitesse de réaction, donc une augmentation de la chaleur libérée. D'autre part, pour les réacteurs à double enveloppe, la résistance de transfert de chaleur est principalement localisée à l'interface paroi - fluide de refroidissement et par suite l'effet de l'agitation est faible sur le coefficient d'échange global UA (voir annexe V-A).

Ainsi en réacteur agité, l'augmentation de la vitesse d'agitation aura tendance à favoriser la réaction, et n'aura que peu d'influence sur le coefficient de transfert thermique.

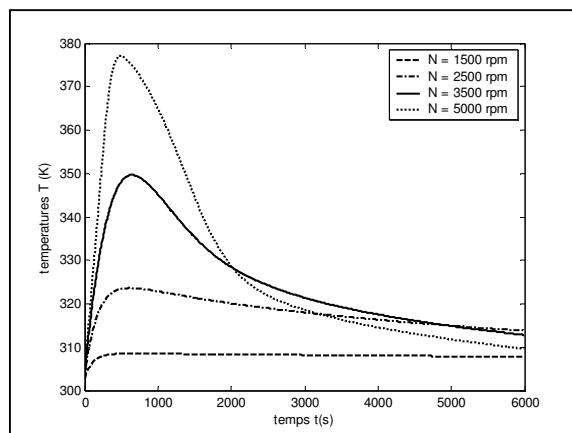


Figure V- 6: Conduite de la réaction en fonction de la vitesse d'agitation :

$$P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}, C_{\text{cat}} = 2 \text{ kg.m}^{-3}, C_{\text{nb},0} = 9,8 \text{ kmol.m}^{-3} T_p = 303 \text{ K}$$

* Les résultats pour les vitesses d'agitation de 3500 et 5000 rpm sont ceux des simulations. En effet ces conditions conduisent à un emballement thermique très important.

En conclusion, dans le cas d'une réaction exothermique conduite en réacteur double enveloppe, l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le risque d'un emballement thermique. Ce phénomène montre qu'il est préférable de diminuer la vitesse d'agitation et/ou de couper l'alimentation en gaz en cas d'emballement thermique.

V-5-2 Effet de la pression

Le mode semi fermé (à pression constante) assure une conduite de réaction plus sûre. En effet, en cas d'augmentation importante de température, les pressions de vapeurs des constituants (surtout celle de l'eau) augmentent, limitant ainsi la pression partielle d'hydrogène. La réaction est alors ralentie et les risques d'emballement thermique se réduisent.

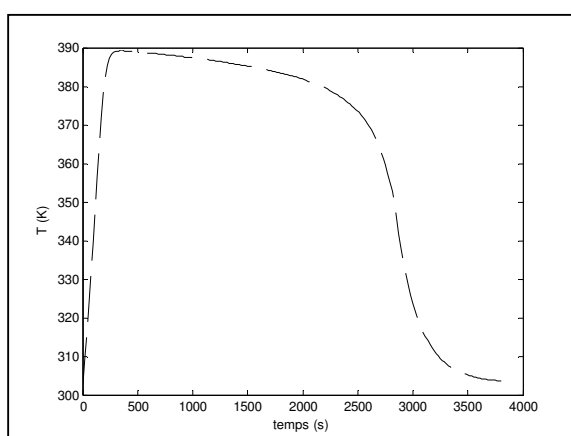


Figure V-7-a

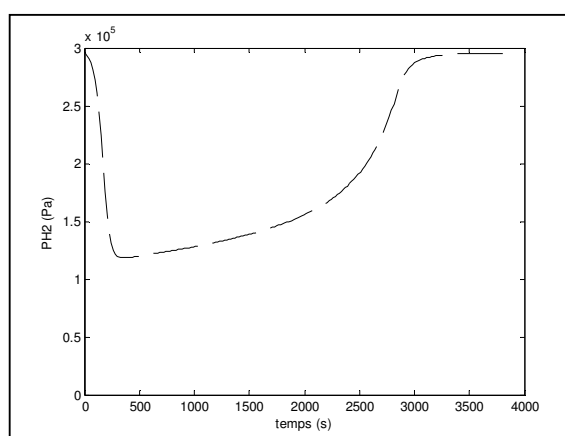


Figure V-7-b

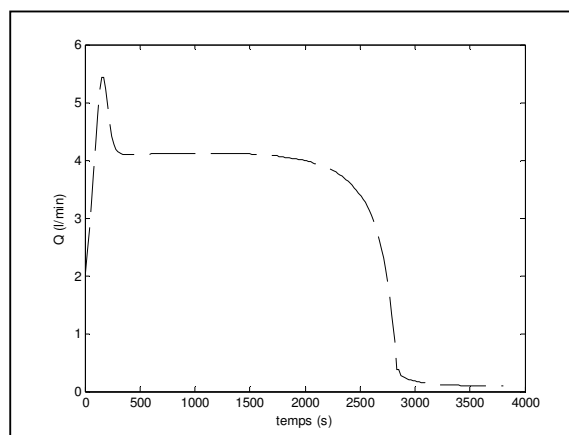


Figure V-7-c

Figure V- 7: Evolution de la température (a), de la pression partielle en H₂ (b) et du débit (c) pour une réaction conduite en mode semi-fermé

$$P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}, C_{\text{cat}} = 5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, C_{\text{nb},0} = 9,8 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} T_p = 303 \text{ K}, N = 4000 \text{ rpm}.$$

La figure V-7 représente l'évolution de la température, du taux de conversion, de la pression d'hydrogène et du débit de d'hydrogène au cours du temps pour une simulation réalisée dans les conditions suivantes : $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T_p = 303\text{K}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ kg.m}^{-3}$ et $N = 4000 \text{ rpm}$.

La température augmente au début de la réaction pour atteindre une valeur maximale (figure V-7-a). Dans le même temps, les pressions partielles des constituants augmentent, limitant ainsi la pression partielle d'hydrogène (figure V-7-b) et le débit d'hydrogène est alors autorégulé (figure V-7-c) de façon à garder une pression totale constante. La diminution de la pression d'hydrogène conduit ainsi à l'amortissement de la vitesse de la réaction si bien que la quantité de chaleur dégagée devient moins importante. Ce système d'autorégulation conduit à la diminution de la température et ainsi minimise le risque d'emballement thermique.

Ainsi, en choisissant une valeur de pression totale du système, nous pouvons imposer une température maximale que le système ne pourra pas dépasser, comme le montre la figure V-8. En effet, sous faible pression totale, les pressions partielles des constituants prennent rapidement une part importante de la pression totale, limitant très tôt dans le temps l'apport d'hydrogène. La réaction est stable, mais sa vitesse reste limitée. Au contraire, sous forte pression, il faut atteindre une température très importante pour que les pressions partielles des constituants limitent l'apport d'hydrogène. La réaction se déroule alors plus rapidement, mais les températures atteintes sont très élevées. C'est donc la pression totale du système qui fixe les conditions de stabilité de conduite de la réaction.

Dans l'industrie, on travaille généralement avec des pressions plus élevées, dans ces conditions les risques d'emballement thermique ne sont pas négligeables et pour cette raison les températures du liquide de refroidissement choisies sont très basses (de l'ordre de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$).

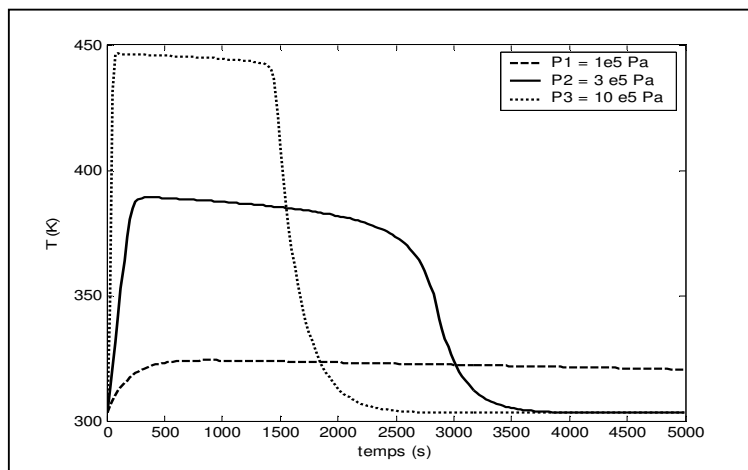


Figure V- 8: Conduite de la réaction pour différentes pressions
 $P_1 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $P_2 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $P_3 = 1 \cdot 10^6 \text{ Pa}$,
 $C_{\text{cat}} = 5 \text{ kg.m}^{-3}$, $C_{\text{nb},0} = 9,8 \text{ kmol.m}^{-3}$, $T_p = 303 \text{ K}$, $N = 4000 \text{ rpm}$.

V-5-3 Critère de stabilité

A partir de quelques essais réalisés d'une part, et des résultats obtenus par simulations numériques d'autre part, nous pouvons alors rechercher, à partir de la définition expérimentale de la condition de stabilité thermique présentée dans le chapitre II, les conditions limites de fonctionnement stable. La marche stable est obtenue si la courbe du profil de température présente une concavité tournée vers le bas.

On rappelle, la condition de stabilité, présentée par Trambouze [2002] : $\left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2}\right)^{1,18} < \frac{t_{R0}}{\tau_c}$

Avec $\Delta T_{ad} = \frac{n_{nb,0}(-\Delta_r H)}{m_{réactif} C_{p,réactif}}$ l'élévation de température adiabatique (K), $t_{R0} = \frac{C_{nb,0}}{r_{nb,init}}$ le temps caractéristique de réaction défini sur la vitesse globale à l'instant initial (s), $T_A = \frac{E}{R}$ la température d'activation (K).

Prenant le cas d'une concentration $C_{cat} = 2 \text{ kg.m}^{-3}$ et $T_p = 303 \text{ K}$ qui correspond aux essais de la figures V-6, la détermination expérimentale de la condition limite de stabilité conduit ici à $t_{R0}/\tau_c = 133$ pour une vitesse limite de 3500 rpm. Par ailleurs pour ces quatre essais, $(\Delta T_{ad}.T_A/T_p^2)^{1,18}$ vaut 141 et la condition de stabilité que nous avons définie est donc bien vérifiée par la relation semi empirique proposée par Trambouze.

D'une façon plus générale, la figure V-9 représente la variation de t_{R0}/τ_c en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes concentrations en catalyseur et pour $T_p = 303 \text{ K}$. La figure V-10 représente le même paramètre en fonction de la température à la paroi pour différentes vitesses d'agitation et pour une concentration en catalyseur $C_{cat} = 2 \text{ kg.m}^{-3}$.

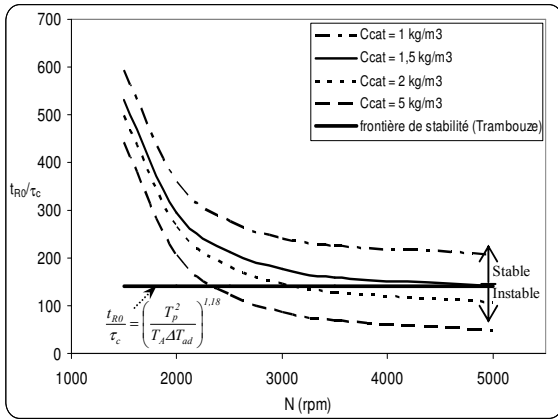


Figure V- 9: Variation de t_{R0}/τ_c en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes concentrations en catalyseur, $T_p = 303\text{K}$

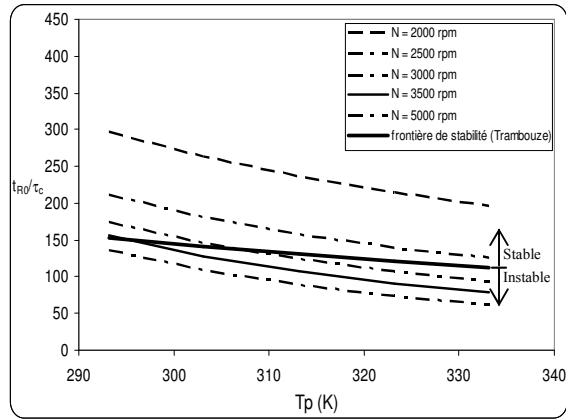


Figure V- 10: Variation de t_{R0}/τ_c en fonction de la température à la paroi pour différentes vitesses d'agitation $C_{cat} = 2 \text{ kg.m}^{-3}$

Les figures V-9 et V-10 confirment l'observation selon laquelle l'augmentation de la vitesse d'agitation et de la concentration en catalyseur diminue la stabilité thermique du système.

L'augmentation de la concentration du catalyseur accélère la vitesse de la réaction et par suite augmente la quantité de chaleur dégagée. Pour cette raison, l'augmentation de la concentration du catalyseur (figure V-9) favorise le risque d'un emballement thermique. De même, l'augmentation de la vitesse d'agitation diminue la résistance au transfert gaz – liquide et ainsi augmente la quantité de chaleur dégagée et favorise le risque d'emballement thermique.

Dans le but de mieux définir cette frontière entre la zone stable et instable, nous avons simulé un grand nombre d'essais en variant les paramètres de la conduite ainsi que la concentration initiale en nitrobenzène et ce pour pouvoir faire varier le terme $\Delta T_{ad} \cdot T_A / T_p^2$. Pour chaque essai, nous avons tracé le profil de la température réactionnelle et manuellement nous avons appliqué notre définition expérimentale du critère de stabilité. Nous avons porté dans le diagramme proposé par Villiermaux et Froment [1995, 1990] les simulations réalisées. Les paramètres étudiés sont les concentrations initiales en nitrobenzène et la vitesse d'agitation et la condition obtenue est représentée sur la figure V-11.

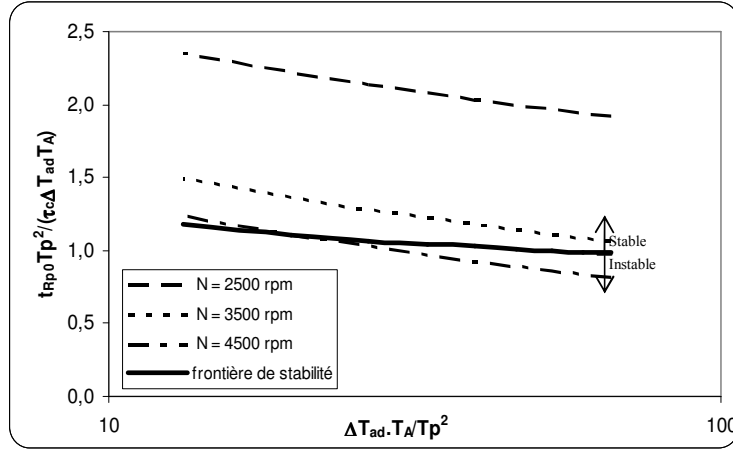


Figure V- 11: Diagramme de définition de stabilité
 $T_p = 303 \text{ K}$ $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $C_{cat} = 5 \text{ kgm}^{-3}$

Les courbes ($N = 2500 \text{ rpm}$, $N = 3000 \text{ rpm}$, $N = 3500 \text{ rpm}$) représentent l'évolution du terme $t_{Rp0} \cdot T_p^2 / (\tau_c \cdot \Delta T_{ad} \cdot T_A)$ en fonction de $\Delta T_{ad} \cdot T_A / T_p^2$ pour les trois vitesses d'agitation étudiées. Nous remarquons que pour les vitesses (2500 et 3000 rpm), le système est stable sur le domaine étudié, ce qui n'est pas le cas pour la vitesse de 3500 rpm , en effet la courbe correspondante coupe la frontière de stabilité pour une valeur donnée de $\Delta T_{ad} \cdot T_A / T_p^2$.

Nous proposons une relation décrivant la frontière de stabilité basée sur l'équation de Morbidelli [1985] (Eq III-9):

$$\frac{t_{R0}}{\tau_c} \frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}} > 0,344 e' \left[1 - \left(-5,69 / \left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \text{Eq V- 22}$$

V-6 Optimisation technico-économique

L'optimisation du procédé consiste à déterminer les conditions opératoires qui le rendent le plus compétitif du point de vue économique. La recherche des conditions optimales est réalisée par l'intermédiaire d'un critère technico-économique permettant de satisfaire un certain nombre d'exigences industrielles. Ces exigences prennent en compte les coûts directs et indirects de l'opération.

Dans notre cas, il s'agira de produire l'aniline à moindre coût. Le meilleur critère est celui qui répond à une durée de l'opération la plus courte possible afin de minimiser les coûts de fonctionnement et d'entretien et à une consommation minimale de catalyseur et de puissance électrique nécessaire à l'agitation. Bien évidemment, on cherche aussi à produire dans des conditions stables de fonctionnement.

La température du fluide de refroidissement est un paramètre de conduite : nous avons choisi de faire l'étude pour une température $T_p = 303$ K qui correspond à la température choisie pour les expériences réalisées en mode semi - fermé.

Il s'agit donc de trouver un optimum entre temps de réaction, concentration en catalyseur et puissance d'agitation. La puissance d'agitation étant proportionnelle à la vitesse d'agitation au cube, le critère technico-économique à minimiser aura donc la forme suivante.

$$J = 1 + a t_R + b C_{cat} + c N^3 \quad \text{Eq V- 23}$$

Où t_R désigne la durée de l'opération, C_{cat} la concentration en catalyseur et N la vitesse d'agitation.

Les coefficients a , b et c sont des coefficients pondéraux qui influent sur le poids respectif de chaque terme. Afin de donner un poids relatif identique aux exigences, les coefficients pondéraux sont choisis de manière à ce que chacun des termes soit voisin de 1 dans les conditions moyennes des essais et des simulations effectués. Ceci permet d'assurer une bonne sensibilité du critère aux variations des trois paramètres du problème.

Le domaine de variation de la concentration en catalyseur est compris entre 0,5 et 5 kg.m³. La vitesse d'agitation, N , a comme valeurs limites 1000 et 5000 rpm.

Les coefficients pondéraux b et c ont pour valeurs l'inverse des médianes des domaines de variation des paramètres de la conduite:

$$b = \frac{1}{2,75} \quad c = \frac{1}{(3000)^3} \quad \text{Eq V- 24}$$

La durée de l'opération correspond au temps nécessaire pour obtenir une conversion totale de nitrobenzène. Elle n'est pas considérée comme un paramètre de conduite. En effet, elle est fonction des paramètres de conduite. On a choisi une valeur moyenne de la durée d'opération de 4 heures.

$$a = \frac{1}{14400}$$

Eq V- 25

En première approche nous avons calculé le critère technico-économique (J) pour l'ensemble du domaine de variations des deux paramètres de la conduite (C_{cat} et N). Sur la figure suivante nous avons présenté l'allure de J.

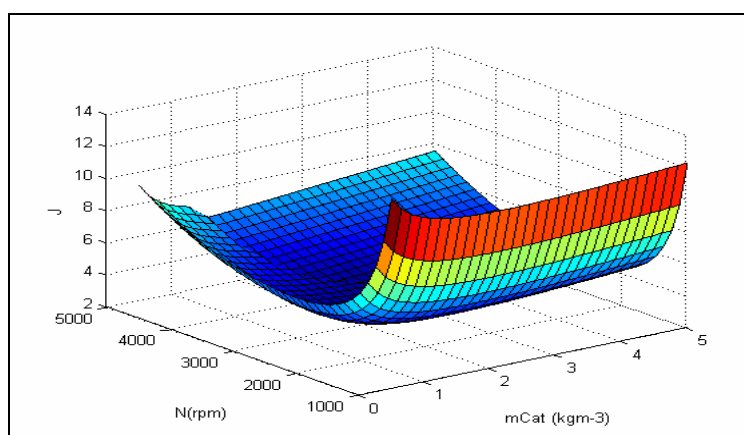


Figure V- 12: Variation du critère technico-économique en fonction des paramètres de conduite

La figure précédente montre que le coût d'opération le plus élevé est obtenu pour la vitesse d'agitation la plus faible ($N = 1000$ rpm). En augmentant cette vitesse, le coût diminue jusqu'à atteindre une valeur optimale. On observe la même tendance pour la concentration en catalyseur, le coût d'opération est élevé pour $C_{cat} = 0,5 \text{ kgm}^{-3}$.

La deuxième étape consiste à déterminer les deux paramètres qui conduisent à une conduite optimale économiquement.

Tableau V- 4 : Résultats de l'optimisation

N (rpm)	C_{cat} (kg.m ⁻³)	t_R (s)	J
2598	2,206	14082	3,429

Le temps d'opération déterminé correspond à une durée de 3 heures et 55 minutes. Sur la figure suivante nous avons représenté l'allure de la température calculée à partir du modèle ($N = 2600$ rpm et $C_{cat} = 2,2 \text{ kg.m}^{-3}$).

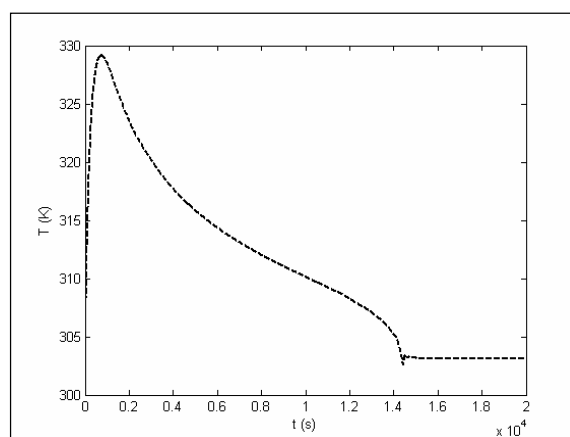


Figure V- 13: Conduite de la réaction pour les valeurs déterminées par l'optimisation
 $N = 2600 \text{ rpm}$ et $C_{\text{cat}} = 2,2 \text{ kg.m}^{-3}$

Les valeurs ainsi déterminées par l'optimisation conduisent à une démarche thermiquement stable et économiquement rentable en même temps.

V-7- Conclusion

Cette étude, entrant dans le contexte de la maîtrise de la conduite des réactions dans des réacteurs discontinus, présente une méthodologie pour déterminer les conditions optimales de conduite d'une réaction d'hydrogénation catalytique en toute sécurité. L'identification thermique du réacteur a été réalisée en provoquant des perturbations de température sur le liquide caloporteur circulant dans la double enveloppe et en relevant les réponses dynamiques de chauffage ou de refroidissement du réacteur. La mise en œuvre de cette réaction à pression constante a permis de déterminer l'ordre cinétique de la réaction par rapport au nitrobenzène et de mettre en place un modèle complet qui prend en compte le couplage entre le bilan de matière et le bilan thermique.

Cette étude en mode semi-fermé montre que le paramètre clé le plus important est la vitesse d'agitation et que c'est ce dernier qui conditionne la stabilité thermique du système. On peut à ce titre relever un certain paradoxe. En effet, l'augmentation de la vitesse d'agitation est pratiquement sans effet sur le transfert thermique à la paroi tandis qu'elle contribue à une augmentation importante du transfert gaz-liquide. Ainsi, lorsque l'on est en présence d'un emballement thermique, la tendance qui voudrait que l'on augmente la vitesse d'agitation afin de favoriser les transferts thermiques à la paroi du réacteur est à proscrire. Au contraire, le constat expérimental montre que c'est inverse qu'il convient de faire.

Enfin, le modèle établi nous a permis de déterminer les paramètres de conduite permettant de réaliser l'opération en toute sécurité tout en respectant un objectif technico-économique minimal.

CHAPITRE VI : MODELISATION D'UNE REACTION GAZ LIQUIDE
EN REACTEUR DISCONTINU : APPLICATION A
L'HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROBENZENE

Dans les deux chapitres précédents, nous avons établi un modèle global et simplifié pour la réaction d'hydrogénation catalytique du nitrobenzène conduite dans un réacteur discontinu en mode fermé (chapitre IV) et en mode semi fermé (chapitre V). Pour établir ce modèle nous avons supposé que la réaction se faisait essentiellement dans la masse du liquide, autrement dit la résistance au film est faible et la consommation du gaz (A) dans le film est négligeable. Pour pouvoir vérifier la pertinence de ces hypothèses, nous avons établi un modèle rigoureux basé sur la théorie du film [Whitman, 1923]. Ce modèle tient compte des accumulations dans le film et permet de déterminer la variation des concentrations dans le liquide homogène et dans le film au cours du temps.

VI-1 Introduction

Les réactions fluides - fluides sont fréquemment rencontrées dans les procédés chimiques industriels. Dans le cas des réactions gaz - liquide, une phase gaz et une autre liquide sont mises en contact et le transfert de matière est souvent accompagné d'une réaction chimique simultanée. Le transfert de matière peut avoir lieu de la phase gaz vers la phase liquide aussi bien que de la phase liquide vers la phase gaz. La réaction chimique peut survenir dans le gaz et/ou dans le liquide. Les applications industrielles typiques incluent des réactions d'oxydation, d'hydrogénation et d'halogénéation ou de traitement de gaz.

Un modèle numérique de réacteur gaz - liquide typique requiert deux parties principales : le micromodèle qui décrit le transfert de matière entre les phases gaz et liquide et le macromodèle qui décrit le mélange entre les phases gaz et liquide.

Les micromodèles rapportés dans la littérature sont:

- a- le modèle du film [Whitman, 1923], dans lequel on suppose que le transfert de matière procède par l'intermédiaire de la diffusion moléculaire stationnaire par un film stagnant d'épaisseur δ ;
- b- le modèle de la pénétration [Higbie, 1935], où le paramètre caractéristique est le temps de séjour à l'interface du liquide ;
- c- le modèle de renouvellement de la surface [Danckwerts, 1951], où une probabilité du remplacement d'un élément liquide est présentée ;
- d- en fin le modèle combiné film - pénétration [Dobbins, 1956 et Toor & Marchello, 1958], qui est un modèle combinant le modèle du film et les modèles de pénétration.

Van Krevelen et Hoftijzer ont présenté un facteur d'accélération E_A qui caractérise l'accélération de transfert de matière provoquée par la réaction chimique en mode continu. On le détermine habituellement à partir de solutions approximatives, car les solutions analytiques de ce modèle sont limitées aux cas où beaucoup d'hypothèses de simplification doivent être faites, comme le choix d'une cinétique simple de réaction et des vitesses lentes ou rapides de réaction. Cette approche

classique décrit correctement le transfert de matière dans le cas des réactions continues. Autrement dit, elle ne peut être appliquée que pour un réacteur à l'état d'équilibre, pour lequel les valeurs des concentrations ne varient pas au cours du temps. Peu d'études traitent des réactions conduites en réacteurs discontinus, lorsque les concentrations varient au cours du temps et de l'espace. Dans les quelques travaux publiés [Benbelkacem 2003], les termes d'accumulation dans le film sont négligés. Dans ce chapitre, un modèle mathématique, basé sur la théorie de film, est développé pour décrire le comportement d'un réacteur gaz – liquide discontinu. La première partie du travail décrit en détail l'approche théorique à laquelle le modèle se réfère. En deuxième partie, nous décrivons le développement du modèle à partir des équations de bilan de matière pour le mode fermé, puis à partir du bilan couplé de matière et de chaleur pour le mode semi fermé. Ces deux modèles permettent enfin de déterminer le régime cinétique de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène conduite dans un réacteur discontinu.

VI-2 Approche théorique

Dans un système gaz - liquide, où l'absorption de gaz est suivie d'une réaction chimique, deux étapes commandent la cinétique de la réaction : le transfert de matière à partir de la phase gazeuse à la phase liquide et la réaction chimique dans la phase liquide. Le modèle le plus simple et le plus généralement utilisé est le modèle du film de Whitman.

VI-2-1 Le modèle des deux films

Il est connu que ce modèle ne correspond pas à la réalité. En fait, l'interface est renouvelée de manière aléatoire par des paquets de fluide en provenance du liquide. Ceux-ci se chargent ou se déchargent par diffusion transitoire au contact de l'interface. Bien que les théories développées autour du modèle du renouvellement de l'interface soient plus proches de la réalité, on utilise généralement plutôt la théorie des deux films en raison de sa simplicité et en raison du fait qu'elle conduit à des résultats sensiblement équivalents [Villiermaux 1995].

Dans la théorie des deux films, on suppose que le transfert est réglé par la résistance dans un film gazeux et dans un film liquide placés en série de part et d'autre de l'interface.

Chaque film est considéré comme une couche rigide d'épaisseur δ à travers laquelle les solutés diffusent en régime quasi-stationnaire. La conductance de transfert s'exprime alors par :

$$k_L = \frac{D}{\delta} \qquad \text{Eq VI- 1}$$

La Figure VI- 1 représente schématiquement les profils de concentration :

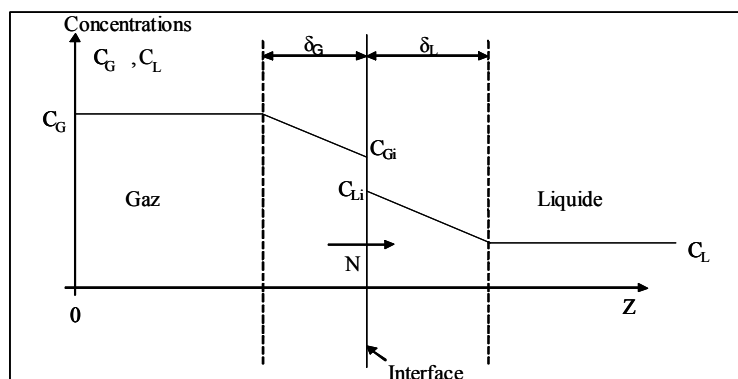


Figure VI- 1 : Théorie des deux films. Schéma indiquant les profils des concentrations de part et d'autre de l'interface

On postule que l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface :

$$C_{Gi} = K C_{Li} \quad \text{Eq VI- 2}$$

Les conductances des deux films sont caractérisées respectivement par les coefficients de transfert k_G côté gaz et k_L côté liquide. La densité de flux s'écrit :

$$N = k_G (C_G - C_{Gi}) = k_L (C_{Li} - C_L) \quad \text{Eq VI- 3}$$

D'où :

$$N = \frac{C_G - C_{Gi}}{1/k_G} = \frac{C_{Li} - C_L}{1/k_L} = \frac{K \cdot C_{Li} - K \cdot C_L}{K/k_L} = \frac{C_G - K \cdot C_L}{1/k_{Gl}} \quad \text{Eq VI- 4}$$

où k_{Gl} est la conductance globale de transfert.

Le flux transféré par unité de volume est :

$$a \cdot N = a \cdot k_{Gl} \cdot (C_G - K \cdot C_L) \quad \text{Eq VI- 5}$$

où a désigne l'aire interfaciale par unité de dispersion gaz – liquide.

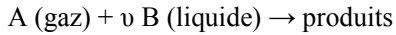
Pour la plupart des réactions gaz-liquide, la résistance de transfert de matière est surtout située dans le film liquide [Detrez 1984].

L'utilisation d'un gaz réactif pur permet de s'affranchir de la résistance côté gaz.

VI-2-2 Signification physique du critère de Hatta

Ce qui précède concerne uniquement le transfert physique. En présence de réaction chimique, le changement des concentrations à proximité de l'interface, due au déroulement de la réaction chimique, peut apporter des perturbations sur le transfert de matière. Ainsi, plusieurs cas de figure peuvent être envisagés.

On considère la réaction générale :



selon la loi cinétique suivante :

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B^n \quad \text{Eq VI- 6}$$

où C_A et C_B désignent les concentrations des réactifs en phase liquide.

$$\text{On pose } Ha = \frac{N}{N_f} = \frac{\text{flux maximal de transfert en présence de réaction}}{\text{flux maximal de transférable par le film}} \quad \text{Eq VI- 7}$$

Si la réaction n'est pas limitée par le transfert de A, il n'y a pas de gradient de concentration dans le film et les concentrations y sont uniformes et égales respectivement à C_{Ai} et C_{BL} . Le débit maximum de réaction dans le film par unité de surface est alors $k \cdot C_{Ai} \cdot C_{BL}^n \cdot \delta$. Il faut comparer cette quantité au débit transférable par diffusion en l'absence de réaction si le film est entièrement polarisé avec $C_A = C_{Ai}$ à l'interface et $C_A = 0$ à la profondeur δ . Ce débit est $D_A C_{Ai} / \delta$. Le rapport de ces deux quantités donne le carré du critère de Hatta.

Lorsque Ha est petit, cela signifie que les possibilités de transfert du film sont grandes devant la consommation chimique et il n'y a pratiquement pas de gradient de concentration à l'interface. Au contraire, lorsque Ha est grand, le débit de consommation peut être beaucoup plus grand que ce que peut transférer le film et la réaction a lieu uniquement dans le film.

Ainsi, la valeur du critère de Hatta va permettre de caractériser le régime de fonctionnement de la réaction.

VI-2-3 Facteur d'accélération

Le facteur E_A caractérise l'accélération de transfert de masse provoquée par la réaction chimique dans le cas où $Hatta > 0,3$. Ce facteur traduit en quelque sorte l'effet de pompage de la réaction chimique derrière le film [Houzelot 2000]. On écrit généralement :

$$N = k_L E_A (C_{Ai} - C_{AL}) \quad \text{Eq VI- 8}$$

La valeur exacte de E_A doit être obtenue à partir de l'expression Eq VI- 9. Elle représente le rapport entre le flux transféré à l'interface et le flux transférable par le film [Schluter 1999].

$$E_A = \frac{-D_A \cdot (dC_A / dz)_0}{k_L \cdot (C_{Ai} - C_{AL})} \quad \text{Eq VI- 9}$$

On est ainsi naturellement amené à définir un facteur d'accélération E_A supérieur ou égal 1.

Il n'existe pas de solution analytique générale du système permettant de calculer E_A et la valeur de C_{AL} n'est pas toujours accessible à la mesure. Van Krevelen et Hoftijzer ont établi une expression implicite du facteur d'accélération, valide seulement pour un ordre cinétique global de deux [Trambouze 1984].

$$E_A = \frac{Ha \cdot \left(\frac{E_{Ai} - E_A}{E_{Ai} - 1} \right)^{1/2}}{\text{th} \left(Ha \cdot \left(\frac{E_{Ai} - E_A}{E_{Ai} - 1} \right)^{1/2} \right)} \quad \text{Eq VI- 10}$$

Selon la valeur du critère de Hatta, on peut distinguer cinq régimes de fonctionnement en mode continu.

VI-2-4 Régimes de fonctionnement suivant la valeur du critère de Hatta

- $Ha < 0,02$: la réaction est très lente dans toute la masse du liquide, il n'y a pas de gradient de concentration ($C_A = C_{Ai}$, $C_B = C_{BL}$), le transfert est facile à travers le film (cas I de la figure VI-2, page suivante). Le flux de transfert s'exprime à partir de la loi de vitesse:

$$N = \frac{\varepsilon_L}{a} \cdot k \cdot C_{Ai} \cdot C_{BL}^n \quad \text{Eq VI- 11}$$

- $0,02 < Ha < 0,3$: la réaction est lente au sein du liquide. La résistance au film commence à intervenir mais la consommation de A dans le film est négligeable et la réaction se fait essentiellement dans la masse du liquide. ($E_A = 1$)

$$N = k_L \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad \text{Eq VI- 12}$$

- $0,3 < Ha < 3$: la réaction est modérément rapide. Une fraction non négligeable de A est consommée dans le film. $E_A > 1$ est donné par exemple par l'équation :

$$N = k_L \cdot E_A \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad \text{Eq VI- 13}$$

- $Ha > 3$: la réaction est rapide dans le film. Si $3 < Ha < E_{Ai}$, on est en régime de pseudo premier ordre rapide et $E_A = Ha$ et $C_{AL} = 0$, d'où :

$$N = C_{Ai} \cdot (k \cdot C_{BL}^n \cdot D_A)^{1/2} \quad \text{Eq VI- 14}$$

La vitesse de réaction ne dépend plus de la conductance de transfert gaz-liquide (k_L).

- Enfin, si $Ha > 5E_{Al}$, on est en régime de réaction instantanée ($C_{AL} = 0$) :

$$N = k_L \cdot C_A \cdot \left(1 + \frac{D_B \cdot C_{BL}}{\nu \cdot D_A \cdot C_{Ai}} \right)$$

Eq VI- 15

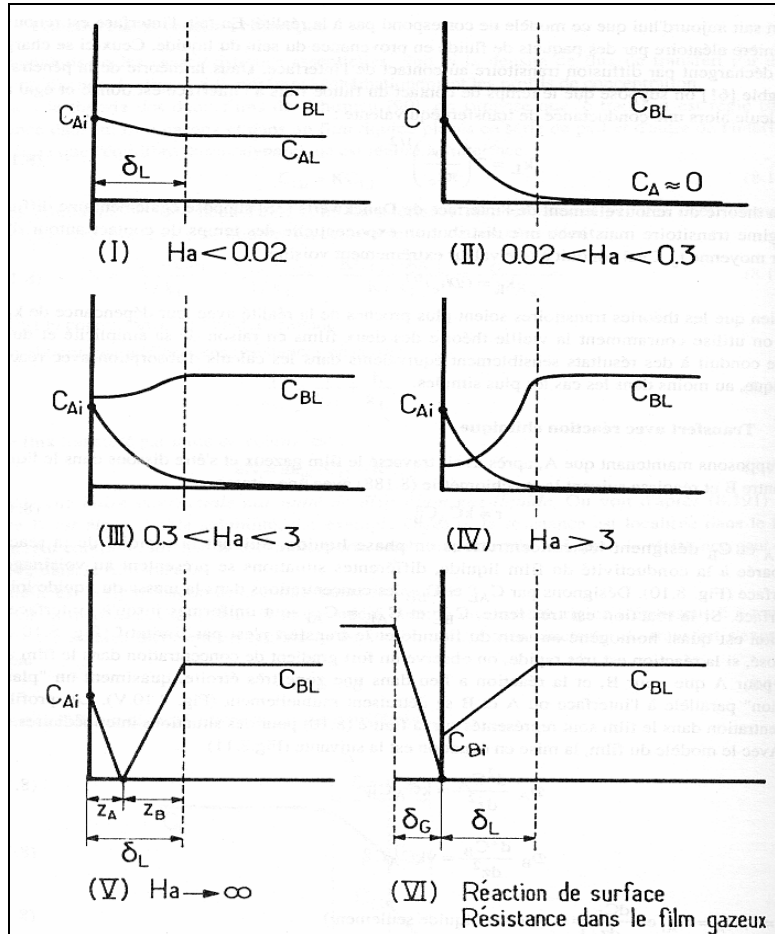


Figure VI- 2 : Profils de concentration au voisinage de l'interface. Modèle du film, [Villermux 1995]

VI-3 Modélisation en réacteur discontinu

Nous décrivons ici le transfert et la réaction d'un gaz A vers un liquide B conduite dans un réacteur discontinu. La difficulté, pour les réacteurs discontinus, concerne les variations des concentrations au cours du temps. Ainsi les régimes de fonctionnement définis classiquement en mode continu ne sont obtenus que pendant une durée limitée.

On considère toujours la réaction générale $A \text{ (gaz)} + \nu B \text{ (liquide)} \rightarrow \text{produits}$, mise en œuvre dans un réacteur de volume total V_R , d'un volume gazeux V_G , un volume liquide V_L , et d'une aire interfaciale a .

On suppose que A, après avoir traversé le film gazeux et s'être dissous dans le liquide rencontre B et réagit suivant la loi cinétique suivante :

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B^n \quad \text{Eq VI- 16}$$

Le mélange réactionnel est constitué de deux phases et on y distingue trois zones :

- Zone n° 1 : la phase gazeuse : $V_G = (1 - \varepsilon_L) V_R$
- Zone n°2 : le film liquide : $V_{fL} = a \delta V_R$
- Zone n°3 : le noyau homogène de liquide : $V_{hL} = (\varepsilon_L - a \delta) V_R$

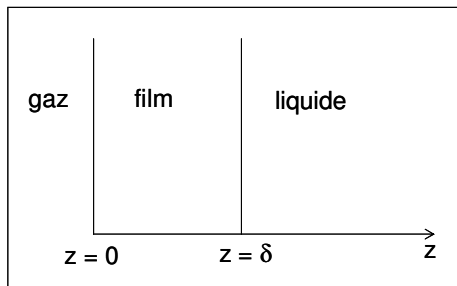


Figure VI- 3 : Modélisation selon la théorie du film

Ce modèle est d'abord établi et comparé aux expériences en mode fermé puis en mode semi-fermé.

VI-3-1 Mode fermé

VI-3-1-1 Etablissement du modèle

a- Le bilan dans la phase gazeuse conduit à :

$$-\frac{\partial n_A}{\partial t} = -V_G \frac{1}{RT} \frac{\partial P_A}{\partial t} = -a D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} V_R \quad \text{Eq VI- 17}$$

En posant $C_A^i = \frac{P_A}{H_e}$

$$\text{On trouve : } \frac{a D_A R T}{H_e (1 - \varepsilon_L)} \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{\partial C_A^i}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 18}$$

b- Bilans dans le film

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = k C_A C_B^n + \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 19}$$

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} = \nu k C_A C_B^n + \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 20}$$

c- Bilans sur le noyau homogène de liquide :

Pour le constituant A :

$$-aD_A V_R \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=\delta} - V_{hl} k C_{AL} C_{BL}^n = V_{hl} \frac{\partial C_{AL}}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 21}$$

$$\text{D'où } -\frac{aD_A}{\varepsilon_L - a\delta} \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=\delta} - k C_{AL} C_{BL}^n = \frac{\partial C_{AL}}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 22}$$

Pour le constituant B :

$$-aD_B V_R \left(\frac{\partial C_B}{\partial z} \right)_{z=\delta} - V_{hl} \nu k C_{AL} C_{BL}^n = V_{hl} \frac{\partial C_{BL}}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 23}$$

$$\text{Soit : } -\frac{aD_B}{\varepsilon_L - a\delta} \left(\frac{\partial C_B}{\partial z} \right)_{z=\delta} - \nu k C_{AL} C_{BL}^n = \frac{\partial C_{BL}}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 24}$$

Conditions aux limites

- En $z = 0$:

$$C_A = C_A^i, \frac{\partial C_B}{\partial z} = 0, \frac{\partial C_A^i}{\partial z} = 0, \frac{\partial C_{AL}}{\partial z} = 0 \text{ et } \frac{\partial C_{BL}}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq VI- 25}$$

- En $z = \delta$:

$$C_A = C_{AL}, C_B = C_{BL}, \frac{\partial C_A^i}{\partial z} = 0, \frac{\partial C_{AL}}{\partial z} = 0 \text{ et } \frac{\partial C_{BL}}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq VI- 26}$$

Conditions initiales

$$C_A = 0, C_B = C_{BL,0}, C_A^i = C_{A,0}, C_{AL} = 0 \text{ et } C_{BL} = C_{BL,0} \quad \text{Eq VI- 27}$$

avec :

- z : distance de l'interface (m)
- a : aire interfaciale par unité de volume (m^2/m^3)
- ε_L : fraction volumique en liquide (-)
- ν : coefficient stoechiométrique (-)
- D_A, D_B : diffusivités respectives de A et de B ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$),
- k : constante cinétique de réaction ($\text{mole m}^{-3} \text{s}^{-1}$),
- C_A : concentration de A dans le film (mole m^{-3}),
- C_B : concentration de B dans le film (mole m^{-3}),

- C_A^i : pression de A, homogène à une concentration coté gaz (mole m⁻³),
 C_{AL} : concentration de A à l'interface (mole m⁻³), (défini pour $z = \delta$),
 C_{BL} : concentration de B à l'interface (mole m⁻³), (défini pour $z = \delta$),
 $C_{A,0}$: concentration de A initiale à l'interface en équilibre avec le gaz ($C_{A,0} = P/H_e$) (mole m⁻³),
 $C_{B,0}$: concentration initiale de B dans le liquide homogène (mole m⁻³),

La réduction des variables où l'on pose :

$$\begin{aligned}
 Y_A &= \frac{C_A}{C_{A,0}} & \beta &= \frac{\varepsilon_L}{a\delta} \\
 Y_B &= \frac{C_B}{C_{BL,0}} & x &= \frac{z}{\delta} \\
 Y_A^i &= \frac{C_A^i}{C_{A,0}} & \psi &= \frac{vC_{A,0}}{C_{BL,0}} \\
 Y_{AL} &= \frac{C_{AL}}{C_{A,0}} & \theta &= \frac{t}{t_0} \text{ (avec } t_0 = \frac{1}{kC_{BL,0}^n} \text{)}, \\
 Y_{BL} &= \frac{C_{BL}}{C_{BL,0}}
 \end{aligned}$$

fait apparaître les critères adimensionnels :

$$Ha_0^2 = \frac{\delta^2 \cdot k \cdot C_{BL,0}^n}{D_A} \quad \text{et} \quad El_0 = 1 + \frac{D_B C_{BL,0}}{v D_A C_{A,0}} \quad \text{Eq VI- 28}$$

Les nombres adimensionnels Ha_0 et El_0 correspondent aux valeurs initiales du nombre de Hatta (Ha) et du facteur d'accélération limite (El) (calculées à $t = 0$). Les valeurs de ces paramètres peuvent varier au cours du temps en raison de la variation des concentrations.

Le système d'équations peut être ainsi résolu d'une façon adimensionnelle.

Méthodes de résolution

Le système d'équations aux dérivées partielles étant non linéaire, une solution analytique exacte ne peut être obtenue et des techniques numériques sont exigées pour obtenir les profils de concentration dans le film.

Un programme de résolution a été développé en utilisant le logiciel de calcul Matlab pour résoudre ce système (annexe VI-D). Ce programme tient compte des conditions aux limites et des conditions initiales.

Le sous-programme prédéfini 'pdepe' permet de résoudre les systèmes d'équations différentielles aux dérivées partielles (PDEs). Le système est discrétisé dans l'espace selon la méthode de Skeel [1990] et les équations différentielles ordinaires (ODEs) résultant de la discrétisation sont alors intégrées dans le

temps selon la méthode de Gear (ode15s). La fonction pdepe renvoie enfin les valeurs de la solution pour chaque point de l'espace et chaque instant.

Dans ce modèle, les quantités de A et B qui s'accumulent dans le film ne sont pas négligées. La résolution de ce système est rigoureuse du fait qu'elle tient compte des variations des concentrations dans le temps et l'espace.

Dans l'annexe VI-A, nous avons présenté les résultats de simulations ayant permis l'étude de l'influence de quelques paramètres (ordre de la réaction, ...).

VI-3-1-2 Détermination du régime de fonctionnement

Le régime de fonctionnement est identifié à partir des valeurs de Hatta, dont l'expression est la suivante :

$$Ha(t) = \left(\frac{\delta^2 \cdot k \cdot C_{BL}^n(t)}{D_A} \right)^{0,5} \quad \text{Eq VI- 29}$$

Le modèle établi permet de déterminer le profil de concentration du réactif A dans le film et dans le temps. Ces données permettent de calculer les valeurs du facteur d'accélération à partir de sa définition (Eq VI- 9).

Le rapport $\psi = \nu C_{A,0}/C_{BL,0}$ n'est pas vraiment significatif car $C_{A,0}$ ne présente pas la quantité totale de A qui va réagir. Autrement dit il ne tient pas compte de la quantité de A qui va passer de l'état gazeux à l'état dissous. On pose un nouveau rapport stœchiométrique M, qui représente le rapport entre le nombre de mole total de A qui peut passer en solution (multiplié par le coefficient stœchiométrique ν) et le nombre de mole total de B présent dans la solution :

$$M = \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{H_e}{RT} \frac{\nu C_{A,0}}{C_{BL,0}} \quad \text{Eq VI- 30}$$

Généralement, dans les applications industrielles, la concentration du liquide est très élevée par rapport à celle du gaz, d'où un très fort défaut stœchiométrique par rapport au gaz. La figure VI-4 représente le cas où $M = 0,01$. On voit bien qu'il n'y a pas de changement de régime dans ce cas de figure, Ha ne varie pas au cours du temps. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration de B est quasiment constante (M très faible), et par suite la composition du milieu réactionnel ne varie pas au cours du temps.

Ainsi, dans la pratique, si le critère de Hatta ne varie pas au cours du temps, le facteur d'accélération restera constant. Dans ce cas, on peut alors appliquer une méthode pratique et simple de détermination du facteur d'accélération E_A . Cette méthode consiste à identifier ce paramètre E_A à partir de la variation réelle de la pression (expérimentale) et elle est présentée dans le cas général dans l'annexe VI-C.

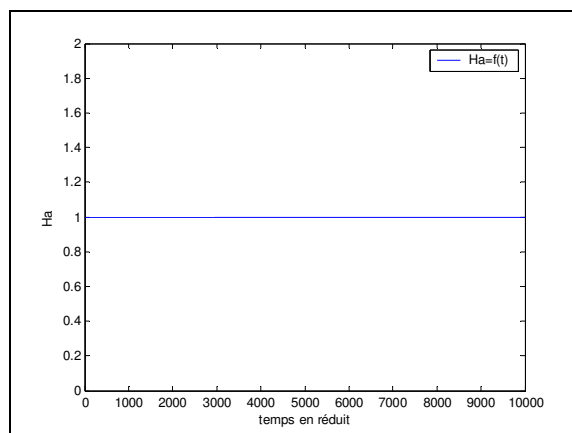
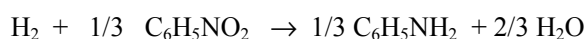


Figure VI- 4 : Variation de Hatta au cours du temps : $M = 0,01$, $Ha^0 = 1$, $E_{al-1} = 10$, $\beta = 100$

VI-3-1-3 Détermination des paramètres du régime pour la réaction d'hydrogénation conduite en mode fermé

Pour la réaction d'hydrogénation conduite en mode fermé (chapitre IV), le rapport stoechiométrique M est de l'ordre de 0,0035. Nous avons montré que pour un rapport M faible le régime ne varie pas au cours du temps ainsi nous allons tenter de déterminer la valeur initiale de Hatta qui va permettre d'identifier ce régime.

On rappelle le schéma réactionnel de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène (mis sous la forme de l'équation Eq VI- 16):



La cinétique de la réaction déterminée précédemment s'exprime par la loi suivante :

$$r_{H_2} = 47,8 \exp\left(-\frac{2422}{T}\right) C_{cat} C_{nb}^{1/3} C_{H_2} \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Eq VI- 31}$$

Dans la suite, on désigne par k le terme $k = 47,8 \exp(-2422/T) C_{cat}$, ainsi $r = r_{H_2} = k C_{H_2} C_{nb}^{1/3}$

- **Détermination de l'aire interfaciale :**

Dans l'étude en mode fermé nous avons réussi à déterminer le coefficient volumique de transfert gaz liquide $k_L a$ par une méthode d'absorption physique. Pour pouvoir déterminer les valeurs de Hatta, la connaissance de la conductance de transfert k_L et de l'aire interfaciale (a) séparément est indispensable. Le modèle rigoureux établi permet l'identification de ces deux paramètres.

Nous rappelons l'expression du coefficient de transfert $k_L a$ de l'hydrogène dans le nitrobenzène déterminée précédemment et qui décrit sa variation en fonction de la vitesse d'agitation et de la température :

$$k_L a_{nb} = 4,17 \cdot 10^{-12} T^{2,52} N^{3,1} \quad \text{Eq VI- 32}$$

Ici, nous supposons que l'aire interfaciale (a) est constante pour une vitesse d'agitation fixée. L'identification est alors conduite en cherchant à reproduire les profils de variation de pression en fonction du temps obtenus au chapitre IV en minimisant l'écart quadratique entre les courbes expérimentales et issues du modèle en postulant la valeur de $k_L a$ donnée par la relation VI-32. Cette régression est conduite en jouant sur la valeur de a , on peut alors en déduire la valeur de k_L correspondante.

Les figures suivantes représentent un exemple de résultats de l'identification. Le programme utilisé est présenté dans l'annexe VI-D.

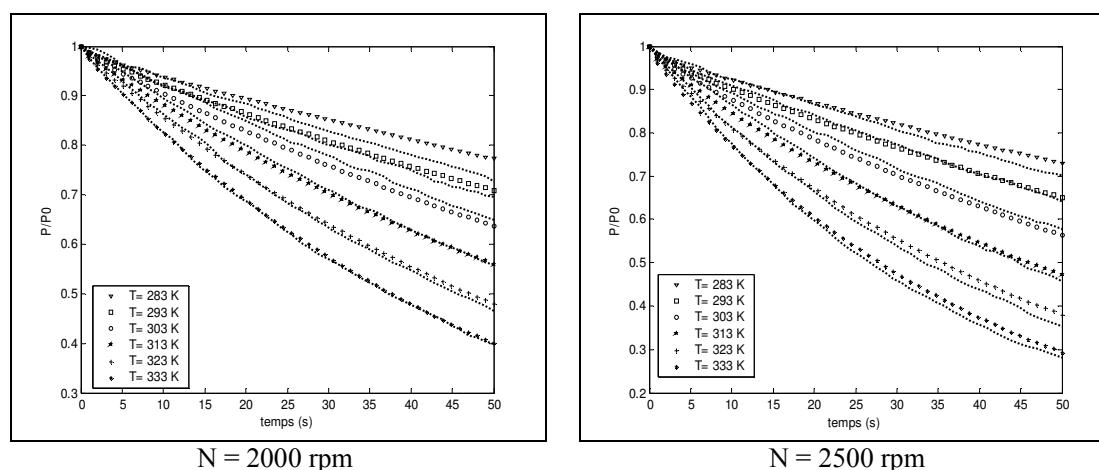


Figure VI- 5 : Identification de l'aire interfaciale (a) : $C_{cat} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$; $P_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

L'identification a été réalisée sur l'ensemble des expériences pour différentes températures et vitesses d'agitation. Le tableau suivant regroupe les valeurs de (a) pour 5 vitesses d'agitation étudiées, et les valeurs de k_L calculées à partir de ces valeurs pour une température de 313 K :

Tableau VI- 1: Valeurs de a et de k_L pour différentes vitesses d'agitation

N (rpm)	1500	2000	2500	3000	3500
$a \text{ (m}^2 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	433	645	1248	2112	3346
k_L pour $T = 313 \text{ K (m.s}^{-1}\text{)}$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$6,61 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-4}$	$7,22 \cdot 10^{-4}$

Nous remarquons que de l'aire interfaciale dépend fortement de la vitesse d'agitation et que les valeurs de la conductance de transfert k_L sont proches à l'exception de la valeur correspondant à la vitesse d'agitation de 1500 rpm.

Nous avons porté sur la figure VI-6 le logarithme de l'aire interfaciale (a) en fonction du logarithme de la vitesse d'agitation.

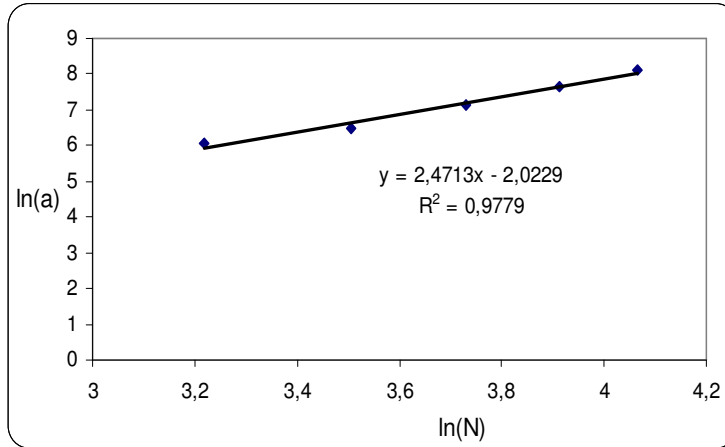


Figure VI- 6 : Identification de l'aire interfaciale (a)

La variation de ln (a) en fonction de ln (N) se rapproche de la linéarité, ainsi nous pouvons proposer une loi décrivant la variation de l'aire interfaciale en fonction de la vitesse d'agitation :

$$a = 0,1322N^{2,47} \quad \text{Eq VI- 33}$$

La connaissance de l'aire interfaciale nous permet de déterminer l'épaisseur du film :

$$\delta = \frac{D_A}{k_L} = \frac{aD_A}{k_L a} \quad \text{Eq VI- 34}$$

L'épaisseur du film dépend essentiellement du coefficient de transfert k_L . Ce coefficient varie d'une façon modérée en fonction de la vitesse d'agitation, et conduit à des valeurs de δ de l'ordre de 8 μm . Cette valeur est inférieure à la taille moyenne des particules de catalyseur ($d_p = 20 \mu\text{m}$), ce qui pourra justifier que la fraction de B qui réagit dans le film soit négligeable.

Discussion :

Le coefficient volumétrique de transfert de matière gaz – liquide ($k_L a$) est généralement exprimé en fonction de la puissance spécifique dissipée :

$$k_L a = c_1 \left(\frac{P}{V} \right)^{\alpha_1} \quad \text{Eq VI- 35}$$

Pour des vitesses d'agitation (N) élevées, la puissance P est proportionnelle à N^3 [Sideman 1966], si bien la relation VI-35 conduit à:

$$k_L a = c_2 N^{3\alpha_1} \quad \text{Eq VI- 36}$$

Les valeurs de α_1 proposées dans la littérature sont généralement comprises entre 0,4 et 1 [Van't Riet 1979, Westerterp 1963, Sideman 1966]. Pour les réacteurs agités par des turbines à 8 pales, Westerterp a rapporté une valeur de α égale à 1. Pour les turbines Rushton, Perry [1998] donne une valeur de 0,76. Ces valeurs sont cohérentes avec l'expression de $k_L a$ proposée dans l'équation VI-32 ($\alpha_1 = 3,1/3 = 1,03$). Nous notons aussi que les valeurs de $k_L a$ obtenues à partir de cette expression ont des ordres de grandeur tout à fait analogues à celles couramment mesurés dans les cuves agitées mécaniquement.

Pour les réacteurs agités, il existe de nombreuses corrélations qui expriment l'aire interfaciale. Ces corrélations sont du type $a = c_3 (P/V)^{\alpha_2}$. Hassan [1980] donne une valeur de α_2 égale à 0,9, et Sideman [1966] propose l'intervalle suivant : $0,65 < \alpha_2 < 0,9$.

Dans l'expression de 'a' que nous avons proposée (Eq VI- 33), la valeur de α_2 vaut 0,82 ($\alpha_2 = 2,47/3$), cette valeur est ainsi en accord avec la littérature.

Cependant, nous notons que pour des vitesses d'agitation faibles ($N < 1000$ rpm), les valeurs reportées de α_2 sont plus faibles : $\alpha_2 = 0,54$, Oinas [1995] ; $\alpha_2 = 0,4$, Sridhar [1980].

Selon plusieurs auteurs [Trambouze 1984, Villermaux 1995], la conductance de transfert k_L est pratiquement indépendante de la puissance spécifique dégradée au sein du liquide. Ce paramètre (k_L) dépend essentiellement des caractéristiques propres du liquide (coefficient de diffusion, viscosité ...). D'autres auteurs rapportent que ce paramètre peut dépendre de la turbulence créée dans le liquide [Bouaifi 2001, Sideman 1966, Linek 2004]. Néanmoins cette dépendance est beaucoup moins importante que celle de l'aire interfaciale. Parmi les corrélations rapportées dans la littérature, on peut citer les trois relations suivantes:

$$k_L = c_3 N^{0,42} \text{ [Sideman 1966]}, \quad k_L = c_4 N^{0,66} \text{ [Bouaifi 2001]}, \quad k_L = c_5 N^{0,75} \text{ [Linek 2004]}$$

On peut donner des ordres de grandeurs de k_L (en m/s) mesuré en réacteur agité :

$$0,3 \cdot 10^{-4} < k_L < 7 \cdot 10^{-4} \text{ [Lara Marquez 1994];} \quad 4,4 \cdot 10^{-4} < k_L < 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ [Linek 2004] ;}$$

$$2 \cdot 10^{-4} < k_L < 6 \cdot 10^{-4} \text{ [Trambouze 1984]}$$

Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec les valeurs que nous avons déterminées:

$$4,03 \cdot 10^{-4} < k_L < 7,22 \cdot 10^{-4} \text{ m/s.}$$

- **Détermination des valeurs de Hatta:**

Afin de déterminer le régime cinétique, nous avons calculé les valeurs de Hatta pour l'ensemble des expériences réalisées. Le tableau VI-2 représente les valeurs de Ha obtenues pour une vitesse d'agitation $N = 2500$ rpm :

Tableau VI- 2: Valeurs de Hatta pour différentes températures et concentrations en catalyseur, N=2500 rpm

T (K)	283	293	303	313	323	333
C_{cat} (kg.m ⁻³)						
0,5	0,026	0,031	0,036	0,042	0,048	0,054
1	0,037	0,044	0,051	0,059	0,067	0,076
1,5	0,045	0,053	0,063	0,072	0,082	0,093
2	0,052	0,062	0,072	0,083	0,095	0,107

Pour les différents essais réalisés en mode fermé, les valeurs de Hatta sont faibles et sont comprises entre 0,02 et 0,3. Ainsi l'hypothèse d'un régime modérément rapide où la réaction se déroule essentiellement dans le liquide homogène est bien justifiée.

- **Calcul du facteur d'accélération E_A**

Le programme permet aussi de calculer les valeurs du facteur d'accélération en utilisant la fonction prédéfinie 'pdeval' qui détermine la dérivée partielle de la concentration à l'interface film – liquide.

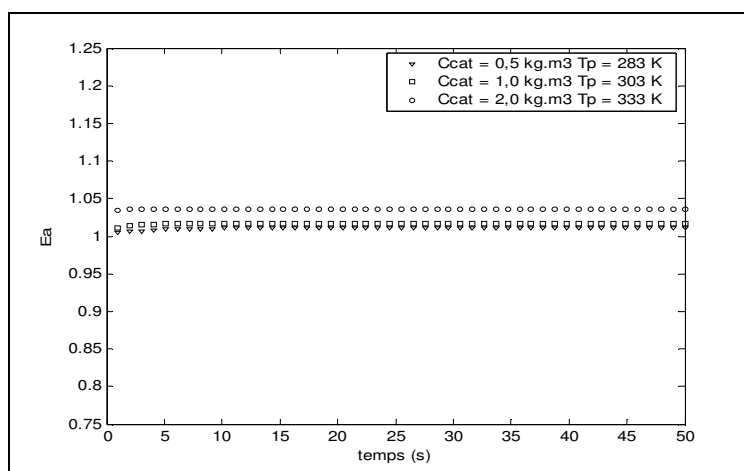


Figure VI- 7 : Détermination du facteur d'accélération, N = 2500 rpm

Sur la figure VI-7, nous avons représenté l'évolution du facteur d'accélération en fonction du temps pour trois expériences conduites à différentes températures et concentrations en catalyseur. On observe que la variation de E_A en fonction du temps est très faible et que les valeurs sont très proches de 1, elles varient de 1,01 à 1,035. Cette dernière valeur correspond à l'expérience représentant les conditions où on s'attend au maximum d'accélération, en effet, elle est réalisée avec la concentration maximale en catalyseur $C_{cat} = 2 \text{ kg.m}^{-3}$ et à la température maximale $T = 333 \text{ K}$.

Il est évident que l'accélération est faible dans cette étude, le modèle global établi précédemment (chapitre IV) ne peut pas tenir compte de ce phénomène. Le modèle du film plus rigoureux décrit ainsi avec plus de précision les expériences réalisées.

- **Variation des concentrations de l'hydrogène et du nitrobenzène dans le film**

Nous avons représenté sur la figure VI-8 l'évolution des concentrations relatives en hydrogène et en nitrobenzène dans le film au cours du temps.

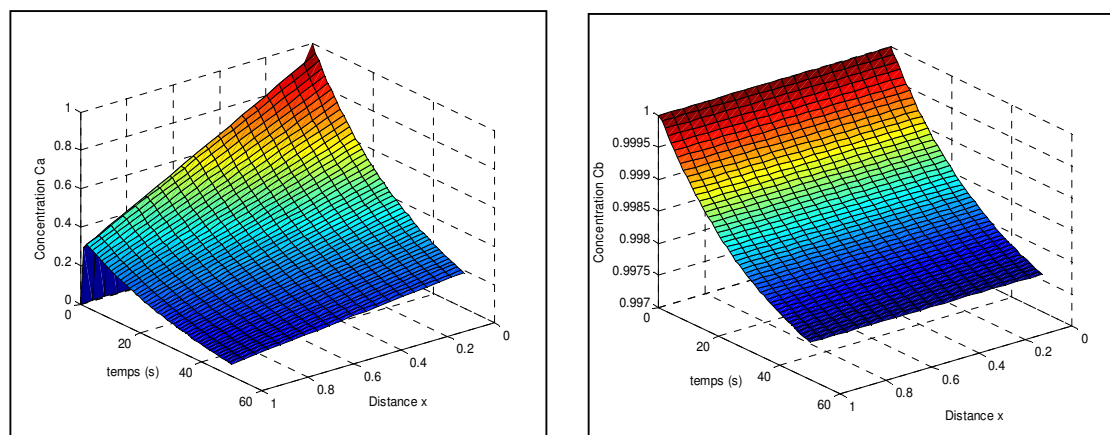


Figure VI- 8 : Evolution de C_{H_2} et C_{nb} dans le film au cours du temps

$$N = 2500 \text{ rpm}, T = 333 \text{ K}, C_{\text{cat}} = 2 \text{ kg.m}^{-3}, M = 0,0035$$

On observe sur le graphe de droite que la variation de la concentration en nitrobenzène au cours du temps reste très faible (de l'ordre de 0,3%) (*attention aux apparences car l'échelle des ordonnées est fortement dilatée*). Cette concentration ne dépend pas de la position dans le film, en effet elle est la même quelle que soit la distance x pour un temps donné et elle correspond à la concentration dans le liquide homogène. Par contre, la concentration en hydrogène évolue dans le film, ce qui montre que la réaction est limitée par la diffusion de l'hydrogène au sein du liquide. Pour un temps donné, on trouve une allure classique (cas II de la figure VI-2) correspondant à une réaction lente ou modérément rapide [Villermux 1995].

- **Conclusion**

Ainsi la méthode simplifiée de détermination de la cinétique de réaction conduite en mode fermé présentée dans le chapitre IV est bien justifiée. En effet $E_A = 1$ et on peut écrire :

$$N_A = k_L a (C_{Ai} - C_{AL}) = k_L a \left(\frac{P}{H_e} - C_{AL} \right) \quad \text{Eq VI- 37}$$

Nous présentons dans l'annexe VI-B, une approche qui consiste à identifier les paramètres cinétiques à partir de la variation réelle de la pression (expérimentale) pour les différents régimes cinétiques possibles en tenant compte de l'accélération.

VI-3-2 Mode semi-fermé

VI-3-2-1 Etablissement du modèle

Le modèle du film en mode semi - fermé ressemble à celui établi pour le mode fermé avec quelques différences qui viennent du fait que la pression du gaz est constante et que les effets de la variation de température et de composition doivent être pris en compte.

T_p et T_L désignent respectivement la température à la paroi du réacteur et la température dans la phase homogène (phase organique).

Nous ne pouvons pas déterminer les valeurs exactes des caractéristiques physicochimiques du film (ρ_f , C_{pf} , λ). Ces données étant non accessibles, nous avons choisi de supposer que la quantité de chaleur relative à la réaction dans le film est faible devant celle générée par la réaction dans le liquide homogène. Nous ferons aussi l'hypothèse d'une température identique entre le liquide et la masse du réacteur.

La mise en équation conduit au système suivant :

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = k C_A C_B^n + \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 38}$$

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} = \nu k C_A C_B^n + \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 39}$$

$$-a D_A V_R \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=\delta} - V_{hl} k C_{AL} C_{BL}^n = V_{hl} \frac{\partial C_{AL}}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 40}$$

$$-a D_B V_R \left(\frac{\partial C_B}{\partial z} \right) - V_{hl} \nu k C_{AL} C_{BL}^n = V_{hl} \frac{\partial C_{BL}}{\partial t} \quad \text{Eq VI- 41}$$

$$\frac{dT_L}{dt} = \frac{UA(T_p - T_L) - V_{hl} \nu k C_{AL} C_{BL}^n \Delta_r H}{\varepsilon_L V_R \rho C_p + m_R C_{pr}} \quad \text{Eq VI- 42}$$

Conditions aux limites

- En $z = 0$:

$$C_A = C_A^i, \quad \frac{\partial C_B}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial C_{AL}}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial C_{BL}}{\partial z} = 0 \text{ et } \frac{\partial T_L}{\partial z} = 0$$

- En $z = \delta$:

$$C_A = C_{AL}, \quad C_B = C_{BL}, \quad \frac{\partial C_{AL}}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial C_{BL}}{\partial z} = 0 \text{ et } \frac{\partial T_L}{\partial z} = 0$$

Conditions initiales

$$C_A = 0, \quad C_B = C_{BL,0}, \quad C_{AL} = 0, \quad C_{BL} = C_{BL,0}, \quad T_L = T_p$$

VI-3-2-2 Validation du modèle global établi pour la réaction d'hydrogénation conduite en mode semi-fermé :

Dans l'étude de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en mode semi-fermé, il y a formation de l'eau (phase aqueuse). V_{hl} désigne le volume de la phase organique qui évolue au cours du temps. En faisant l'hypothèse d'un mélange idéal, ce volume est lié à la conversion de la réaction (X) par l'expression suivante :

$$V_{hl} = V_{org} = C_{BL}^0 V_0 \left((1-X) \frac{M_{nb}}{\rho_{nb}} + X \frac{M_{an}}{\rho_{an}} \right) \quad \text{Eq VI- 43}$$

où M_{nb} , M_{an} désignent respectivement les masses molaires du nitrobenzène et de l'aniline, et ρ_{nb} , ρ_{an} leurs masses volumiques.

La figure VI-9-1 représente un exemple de comparaison entre l'évolution expérimentale de la température et celle déterminée par ce modèle (modèle du film, ou rigoureux). A titre de comparaison, nous avons aussi tracé sur la même figure les profils déjà déterminés de la température et de la conversion (au chapitre V) par le modèle global pour ces conditions expérimentales.

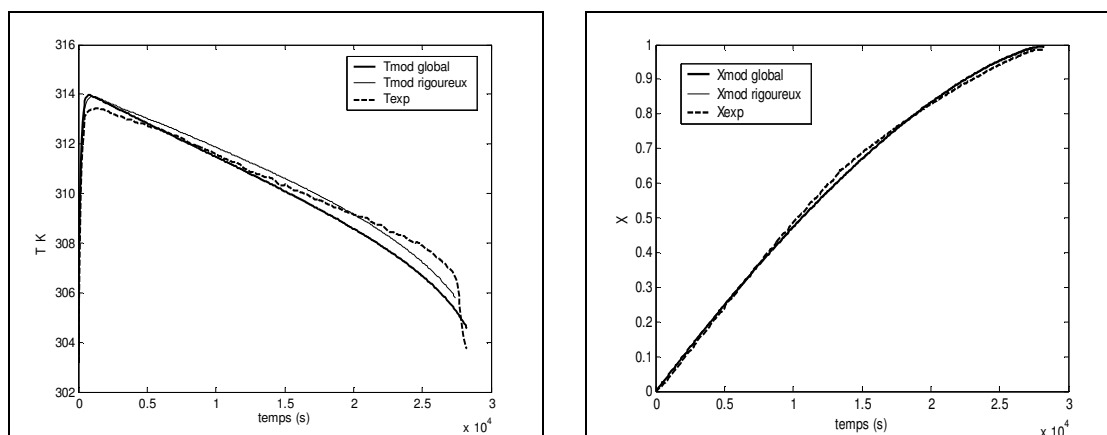


Figure VI- 9 : Exemple de comparaison entre les profils de température et de conversion expérimentaux, les profils déterminés par le modèle global et par le modèle du film :
 $N = 2500 \text{ rpm}$ $C_{cat} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$ $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

La figure montre que l'accord est très satisfaisant. Afin de mieux quantifier ces écarts, nous pouvons calculer la différence moyenne entre les valeurs de température calculées par les modèles et les valeurs expérimentales. On rappelle l'expression de la moyenne des différences absolues, exprimée en Kelvin:

$$d_{am} = \frac{1}{n} \sum_n |T_{exp} - T_{calc}| \quad \text{Eq VI- 44}$$

Nous trouvons pour le modèle global un écart moyen $d_{am,mod-global} = 0,45 \text{ K}$ et pour le modèle rigoureux un écart $d_{am,mod-rigoureux} = 0,33 \text{ K}$. Les deux écarts sont faibles, mais on peut conclure que le modèle rigoureux décrit un peu plus précisément l'évolution de la température réactionnelle.

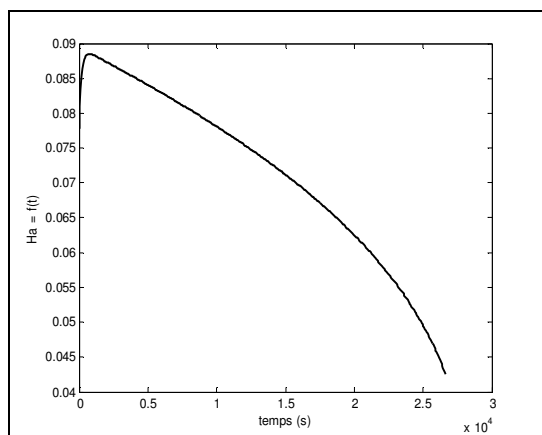


Figure VI- 10 : Evolution du nombre de Hatta au cours du temps
 $N = 2500 \text{ rpm}$, $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$, $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

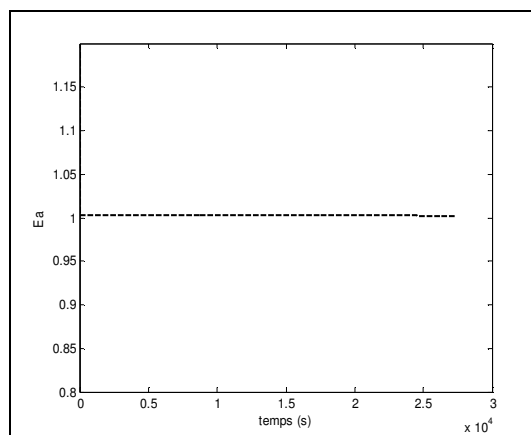


Figure VI- 11 : Evolution du facteur d'accélération E au cours du temps
 $N = 2500 \text{ rpm}$, $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$, $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Le programme a permis aussi de déterminer l'évolution du nombre de Hatta au cours du temps. La figure VI-10 représente son allure pour l'exemple traité précédemment.

Nous remarquons que le nombre de Hatta évolue au cours du temps, son allure est semblable à celle de la température. La valeur maximale atteinte correspond à la température maximale. Pour l'exemple présenté, le nombre de Hatta est inférieur à 0,1. Sur l'ensemble des essais réalisés en mode fermé (tableau V-3), les valeurs de Hatta ont été inférieures à 0,3.

La figure VI-11 représente l'évolution du facteur d'accélération au cours du temps, on remarque que sa valeur est très proche de 1 et qu'il est quasiment constant. Ainsi nous pouvons considérer que l'accélération est négligeable.

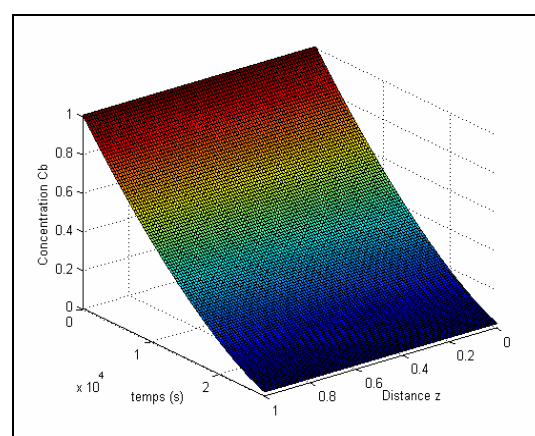
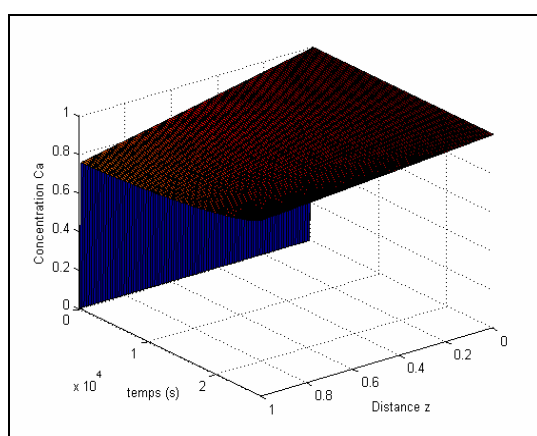


Figure VI- 12 : Profil des concentrations dans le film : $N = 2500 \text{ rpm}$, $C_{\text{cat}} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$, $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Nous avons aussi présenté l'évolution des concentrations réduites en hydrogène et en nitrobenzène dans le film (figure VI-12). La concentration d'hydrogène est constante coté gaz et égale

à la concentration maximale. Les valeurs de concentration sont plus faibles coté liquide et ce à cause des limitations diffusionnelles. La concentration de B évolue au cours du temps pour atteindre une valeur nulle à la fin de l'expérience. Cette concentration est quasiment constante dans le film (pour un temps t donné), ce qui montre qu'il n'y a pas de réaction dans le film.

VI-4 Conclusion

Dans ce travail, on propose un modèle pour des réactions de type gaz – liquide mises en œuvre en mode discontinu. L'approche est basée sur le modèle du film et les profils de concentration dans le film sont déterminés en utilisant le logiciel de calcul MATLAB qui a permis de résoudre les bilans de matière dans le film. Ce modèle basé sur les bilans de matière dans un réacteur gaz - liquide (fermé et semi - fermé) permet de décrire le comportement global du réacteur au cours du temps, en calculant le nombre de Hatta et le facteur d'accélération à tout moment. Ce modèle prend en compte les termes d'accumulation respectivement dans la phase gazeuse, dans le film et dans le liquide.

Pour illustrer cette approche, nous avons utilisé la réaction d'hydrogénation catalytique du nitrobenzène. Le modèle établi pour le mode fermé a permis de déterminer l'évolution de l'aire interfaciale en fonction de la vitesse d'agitation et de montrer que dans les conditions où la réaction a été conduite dans le chapitre IV, la réaction se déroule essentiellement dans le liquide et que la cinétique est modérément rapide. Le modèle en mode semi-fermé a permis de déterminer l'évolution des concentrations des réactifs et du nombre de Hatta au cours du temps. Cette étude a montré que les hypothèses prises pour l'établissement du modèle global simplifié sont bien vérifiées.

Le modèle rigoureux ainsi développé nous a aussi permis de montrer que dans le cas d'une réaction gaz – liquide d'ordre 1 en gaz, il est possible de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur ou cinétiques de la réaction à partir de l'évolution de la pression en fonction du temps. Cette approche est présentée en annexe VI-B.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était de mener une étude sur la conduite des réactions catalytiques en réacteurs discontinus avec le double souci de développer une approche fondamentale et d'élaborer des méthodes facilement utilisables par le monde industriel. Deux réactions catalytiques, l'une homogène et l'autre hétérogène, ont été choisies comme réactions modèles.

Avec la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate, nous avons voulu proposer une réaction catalytique homogène exothermique permettant d'étudier expérimentalement l'emballement thermique d'un réacteur, et comparer différentes méthodes de fonctionnement pour l'estimation de paramètres physico-chimiques liés à la réaction.

Une des originalités de cette étude est qu'elle ne fait pas appel à de gros équipements coûteux car elle est fondée sur l'utilisation de matériels courants de laboratoire. Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été testés : réacteur fermé adiabatique, réacteurs reposant sur le principe de l'analyse thermique différentielle, enfin réacteur fermé avec échange à la paroi en fonctionnement iso-péribolique. Cette étude a permis de déterminer simultanément les paramètres physico-chimiques du système réactionnel et la loi cinétique. L'accord est satisfaisant entre les trois modes d'analyse et ceci prouve que chacun d'entre eux peut être employé pour la détermination de la cinétique de la réaction. La comparaison des incertitudes prouve que la meilleure précision est obtenue selon les modes adiabatique et isopéribolique.

Un des principaux résultats de cette première étude, est que la cinétique de la réaction est proportionnelle à la concentration initiale en dichromate, et d'ordre compris entre zéro et deux par rapport au peroxyde d'hydrogène. On peut aussi à loisir orienter la réaction en jouant sur deux paramètres : d'une part sur la thermicité de la réaction par augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène et d'autre part sur la cinétique en augmentant la concentration de dichromate de potassium. Ce schéma réactionnel pourrait ainsi servir de modèle à des études de stabilité des réacteurs discontinus.

Le modèle cinétique établi nous a permis d'étudier les conditions de stabilité thermique d'un réacteur opérant en mode fermé. Nous avons proposé une définition expérimentale de la recherche des conditions de stabilité. Cette définition est en très bon accord avec celles issues des relations semi-empiriques de la littérature. Ainsi, l'observation en ligne de la concavité du profil temporel de température au sein du mélange réactionnel devient un élément clé permettant d'attirer l'attention sur les conditions à risques. A partir, de ces résultats, nous avons pu prévoir les conditions de stabilité d'un réacteur vis à vis de l'emballement thermique et vérifier expérimentalement la pertinence de l'application des critères de stabilité. Nous avons montré que dans le cas particulier d'une réaction d'ordre 0, les conditions de stabilité ne doivent pas être définies à l'instant initial mais vérifiées tout au long de la réaction.

La deuxième partie de ce travail, entrant dans le contexte de la maîtrise de la conduite des réactions polyphasiques dans des réacteurs discontinus, présente une méthodologie pour déterminer les conditions optimales de conduite de la réaction d'hydrogénation catalytique du nitrobenzène sur catalyseur solide à base de palladium en toute sécurité. Dans un premier temps, l'identification du transfert de matière gaz – liquide et la détermination de la solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel ont été réalisées. Nous avons montré que l'influence de la présence de particules solides sur le coefficient de transfert $k_L a$ et la solubilité des particules solides est négligeable dans le domaine de concentration étudiée.

Dans un deuxième temps, nous avons développé une méthode d'identification des paramètres cinétiques et thermiques de la réaction en s'appuyant uniquement sur une procédure expérimentale légère fondée sur des mesures de températures et de pressions au sein du réacteur. En effet, si les réacteurs discontinus présentent l'inconvénient de conduire à une modélisation compliquée du point de vue de la résolution numérique du modèle, en revanche ils ont l'avantage de permettre d'effectuer expérimentalement des mesures cinétiques de manière simple et rapide. La cinétique apparente de la réaction est mesurée par la variation de pression en fonction du temps. Cette méthode présente en plus l'avantage d'être en très fort défaut stœchiométrique par rapport au gaz. Ainsi, avec une même charge de liquide on peut effectuer un grand nombre de mesures en faisant varier les paramètres hydrodynamiques ou physiques comme la vitesse d'agitation et la température. Dans une seconde partie, une étude cinétique complète a été réalisée afin de mettre en place un modèle cinétique global associant les processus de transfert de matière et les processus de cinétique chimique.

L'étude de la conduite de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en mode semi fermé nous a permis de mettre en place un modèle complet qui prend en compte le couplage entre le bilan de matière et le bilan thermique. Les paramètres qui conditionnent le comportement du réacteur sont la pression d'hydrogène, la température du fluide de refroidissement, la concentration massique du catalyseur et la vitesse d'agitation. A partir de ce modèle, nous avons pu rechercher les paramètres de conduite afin de réaliser la réaction le plus rapidement possible, tout en évitant des conditions expérimentales qui entraîneraient un emballement thermique.

Cette étude en mode semi-fermé montre que le paramètre clé le plus important est la vitesse d'agitation et que c'est ce dernier qui conditionne la stabilité thermique du système. On peut à ce titre relever un certain paradoxe. En effet, l'augmentation de la vitesse d'agitation est pratiquement sans effet sur le transfert thermique à la paroi tandis qu'elle contribue à une augmentation importante du transfert gaz-liquide. Ainsi, lorsque l'on est en présence d'un emballement thermique, la tendance voudrait que l'on augmente la vitesse d'agitation afin de favoriser les transferts thermiques à la paroi du réacteur. Au contraire, le constat expérimental montre que c'est l'inverse qu'il convient de faire.

Nous avons aussi montré que dans le cas d'une réaction gaz – liquide exothermique conduite en mode semi-fermé, la pression totale au dessus de l'enceinte réactionnelle permet de réguler efficacement la réaction et de limiter ainsi la chaleur dégagée ou d'éviter un éventuel emballement thermique.

Dans une dernière partie, nous avons établi deux modèles transitoires rigoureux basés sur la théorie du film, l'un pour le mode fermé et l'autre pour le mode semi-fermé. Ces modèles sont élaborés en se basant sur le modèle classique des deux films de Whitman et en utilisant le logiciel de calcul 'MATLAB'. Ces modèles tiennent compte des accumulations dans le film et permettent de déterminer la variation des concentrations dans le liquide homogène et dans le film au cours du temps. Le modèle établi pour le mode fermé a permis de déterminer l'évolution de l'aire interfaciale en fonction de la vitesse d'agitation et de montrer que dans les conditions où la réaction d'hydrogénation a été conduite, cette dernière se déroule essentiellement dans le liquide et que la cinétique est modérément rapide. Le modèle en mode semi-fermé a permis de déterminer l'évolution des concentrations des réactifs et du nombre de Hatta au cours du temps. Cette étude a montré que l'hypothèse prise concernant le fait que la réaction s'effectue essentiellement dans la masse du liquide pour l'établissement du modèle global simplifié, est bien vérifiée.

Les perspectives de ce travail concernent l'extension des méthodes développées pour l'identification de paramètres cinétiques et hydrodynamiques à d'autres systèmes réactifs tels que les réactions liquide – liquide hétérogènes, les réactions liquide – solide, liquide - solide consommable ou encore liquide – liquide - solide. Dans le cas de réactions exothermiques, l'application des méthodes de stabilité développées au cours de ce travail devrait aussi permettre la conduite sûre de telles réactions en modes fermé et semi-fermé.

La méthode simple présentée en annexe VI-C et permettant la détermination du facteur d'accélération à partir de mesures de la variation de pression est valide pour un ordre 1 en réactif gazeux. Le développement d'une méthodologie analogue pour des réactions où l'ordre en réactif gazeux est différent de 1 peut fournir un outil de grand intérêt pour l'identification, la conduite ou l'extrapolation de telles réactions dans le monde industriel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Acres, G.J.K. et B.,J. Cooper, Carbon-supported platinum metal catalysts for hydrogenation reactions, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, (1972), 22, pp 769-785.

Adler, J. et J.W. Enig, The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption, *Combustion and flame*, (1964), 9, pp 97-103.

Alós, M.A., F. Strozzi, et J.M. Zaldívar, A new method for assessing the thermal stability of semibatch processes based on Lyapunov exponents, *Chemical Engineering Science*, (1996), 51, pp 3089-3094.

Armenante, P. M. et D. J. Kirwan, Mass Transfer to Microparticules in Agitated Systems, *Chemical Engineering Science*, (1989), 44, pp 2781-2796.

Aziz, N. et I.M. Mujtaba, Optimal operation policies in batch reactors, *Chemical Engineering Journal*, (2002), 85, pp 313-325.

Balakotaiah, V., D. Kodra et D. Nguyen, Runway limits for homogeneous and catalytic reactors, *Chemical Engineering Science*, (1995), 50, pp 1149-1171.

Barkleew, C.H., Stability of chemical reactors, *Chem Eng Progr Symp Ser*, (1959), 55, pp 37-46.

Benbelkacem, H. et H. Debellefontaine, Modelling of a gas-liquid reactor in batch conditions – Study of the intermediate regime when part of reaction occurs within the film and part within the bulk, *Chemical Engineering and Processing*, (2003), 42, pp 723-732.

Bennackers, A.A.C.M. et W.P.M. Van Swaaij, Mass transfer in gas-liquid slurry reactors, *Chemical Engineering Science*, (1993), 48, pp 3109-3139.

Bonvin, D, Optimisation de la conduite des réacteurs discontinus, *Information chimie*, (1987), 228, pp 229-231.

Bouaifi, M., G. Hebrard, D. Bastoul et M. Roustan, A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirrer gas – liquid reactors and bubble columns, *Chemical Engineering and Processing*, (2001), 40, pp 97-111.

Brungs, M.P., B.G. Madden et P.L. Seage, Simulation and experimental studies of metastable states of peroxide reactions in stirred reactors, *Chemical Engineering Science*, (1988), 43, pp 2451-2455.

Burge, H.D., D.J. Dermot et B.H. Davis, Intermediates in the raney nickel catalysed hydrogenation of nitrobenzene to aniline, *Ind. Eng Chem. Prod. Res. Dev.*, (1980), 19, pp 389-391.

Chapman, F.S., H. Dallenbach et F.A. Holland, Heat transfer in baffled, jacketed, agitated vessels, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, (1964), 42, pp 398-406.

Chaudhari, R.V. et A. Bhattacharya et B.M. Bhanage, Catalysis with soluble complexes in gas – liquid - liquid systems, *Catalysis Today*, (1995), 24, pp 123-133.

Chaudhari, R.V. et P.A. Ramchandran, three phase slurry reactors, *AIChE Journal*, (1980), 26, pp177-185.

Chaudhari, R.V. et R.V. Gholap, Gaz-Liquid Mass Transfer in « Dead-End » Autoclave Reactors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1987), 65, pp 744-751.

Chen, C.Y., G.A. Hawkins et H.L. Solberg, Heat transfer in annuli, *Transactions of the ASME*, (1946), 68, pp 99-106.

Chilton, T.H., T.B. Drew et R.H. Jebens, Heat transfer coefficients in agitated vessels, *Ind. Eng Chem*, (1944), 36, pp 510-516.

Crezee, E., B.W. Hoffer., R.J. Berger., M. Makkee., F. Kapteijn. et J.A. Moulijn, Three-phase hydrogenation of D-glucose over carbon supported ruthenium catalyst-mass transfer and kinetics, *Applied Catalysis*, (2003), 251, pp 1-17.

Dack, M.R.J., *Solutions and Solubilities*, (1975), Part I, pp 386, J.Wiley&Sons, New York - Toronto.

Danckwerts, P.V., Significatif of liquid-film coefficients in gas absorption, *Ind Eng Chem.*, (1951), 43, pp 1460-1467.

Detrez, C., A. Jartel., J.L. Houzelot. et J. Villermaux, Un nouveau contacteur gaz-liquide : le réacteur spontanément agité par jets gazeux, (1983), *Entropie*, 113-114, pp 115-120.

Detrez, C., Hydrodynamique, transferts et cinétique appliqués à des réacteurs d'hydroliquefaction, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1984).

Dente M. et A. Collina, Il comportamento dei reattori chimici a flusso longitudinale nei riguardi della sensitività, *Chim Industria*, (1964), 46, pp 752-761.

Dietrich, E., C. Mathieu, H. Delmas et J. Jenck, Raney-nickel catalysed hydrogenations: gas-liquid mass transfer in gas-induced stirred slurry reactors, *Chemical Engineering Science*, (1992), 47, pp 3597-3604.

Dudukovic M.P., F. Larachi. et P. L. Mills, Multiphase reactor – revisited, *Chemical Engineering Science*, (1999), pp 1975-1995.

Duh, Y.S., C.C. Hsu, C.S. Kao et S.W. Yu, Applications of reaction calorimetry in reaction kinetics and thermal hazard evaluation, *Thermochimica Acta*, (1996), 285, pp 67-79.

Froment, G.F. et K.,B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, New York, John Wiley & Sons, (1990).

Frugoni, J.A.C., M. Zepka, A.R. Figueira, et A.S. Campos, An experiment on homogeneous catalysis, *Journal of Chemical Education*, (1986), 63, pp 549.

Gérard, C., C. Roizard, N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, Influence de la pression sur l'absorption d'un gaz dans un liquide suivie de réaction chimique, *Récents progrès en génie des procédés* 3, (1989), 8, pp 26-31.

Gray, P. et P.R. Lee, Thermal explosions and the effect of reactant consumption on critical conditions, *Combustion and Flame*, (1965), 9, pp 201.

Gustin, J.L., Management des risques chimiques – Explosion en phase condensée, *Techniques de l'ingénieur*, (2002), J3896, pp 1-26.

Hassan, I.T.M. et C.W. Robinson, Mass-transfer-effective bubble coalescence frequency and specific interfacial area in mechanically agitated gas-liquid contactor, *Chemical Engineering Science*, (1980), 35, pp 1277-1289.

Haldar, R. et D.P. Rao, Experimental studies on parametric sensitivity of a batch reactor, *Chemical Engineering Technologie*, (1992), 15, pp 34-38.

- Heiszwolf**, J.J. et J.M.H. Fortuin, Runaway behaviour and parametric sensitivity of a batch reactor – an experimental study, *Chemical Engineering Science*, (1996), 51, pp 3095-3100.
- Hichri**, H., A. Accary, J.P. Puaux et J. Andrieu, Gas-liquid mass transfer coefficients in a slurry batch reactor equipped with a self-gas-inducing agitator, *Ind Eng Chem Res*, (1992), 31, pp 1864-1867.
- Higbie**, R., The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, *Trans Amer Inst Chem Engng*, (1953), 31, pp 365-369.
- Hlavacek**, M., M. Marek et T.M. John, Modelling of chemical reactors: Tubular non-isothermal non-adiabatic packed bed reactors analysis of a one-dimensional approximation, *Collection Czechoslov Chem. Commun*, (1969), 34, pp 3868-3880.
- Hoffer**, B.W., P.H.J. Schoenmakers, P.R.M. Mooijman, G.M. Hamminga, R.J. Berger, A.D. van Langeveld et J.A. Moulijn, Mass transfer and kinetics of the three-phase hydrogenation of a dinitrile over a Raney-type nickel catalyst, *Chemical Engineering Science*, (2004), 59, pp 258-269.
- Holland**, F.A. et F.S. Chapman, *Liquid mixing and processing in stirred tanks*, Reinhold Publishing Corporation, (1966), pp 12-13.
- Houzelot**, J.L., Réacteurs chimiques polyphasés – Couplage réaction/diffusion, *Techniques de l'ingénieur*, (2000), J4012, pp1-14.
- Huang**, D.T.J., J.J. Carberry. et A. Varma, Gas absorption with consecutive second-order reactions, *Aiche Journal*, (1980), 26, pp 832-839.
- Joly-Vuillemin**, C., C. de Bellefon. et B. Delmas, Solid effects on gas-liquid mass transfer in three-phase slurry catalytic hydrogenation of adiponitrile over raney nickel, *Chemical Engineering Science*, (1996), 51, pp 2149-2158.
- Joosten**, G.E.H., J.G.M. Schilder et A.M. Broere, The suspension of floating solids in stirred vessels, *Trans IchemE*, (1977), 55, pp 220-222.
- Joosten**, G.E.H., J.G.M. Schilder et J.J. Janssen, The influence of suspended solid material on the gas-liquid mass transfer in stirred gas-liquid contactors, *Chemical Engineering Science*, (1977), 32, pp 563-566.
- Joshi**, J.B., A.B. Pandit et M.M. Sharma, Mechanically agitated gas-liquid reactors, *Chemical Engineering Science*, (1982), 37, pp 813-844.
- Klassen**, N.V., D. Marchington. et H.C.E. McGowen, H₂O₂ determination by the I₃- method and by KMnO₄ titration, *Analytical chemistry*, (1994), 66, pp 2921-2925.
- Kobozev**, N.I., V.I. Shekhobalova. et N.I. Korneeva, Intermediate products in the homogeneous decomposition of hydrogen peroxide by potassium dichromate, *Russian Journal of Physical Chemistry*, (1972), 46, pp 840-842.
- Komiyama**, H. et J.M. Smith, Sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon, *Aiche Journal*, (1975), 21, pp 664-676.
- Korneeva**, N.I., V.I. Shekhobalova, et N.I. Kobozev, Kinetics of the decomposition of concentrated hydrogen peroxide solutions by potassium dichromate in a neutral medium, *Russian Journal of Physical Chemistry*, (1972), 46, pp 210-212.

- Lagarias**, J.C., J.A. Reeds, M.H. Wright et P.E. Wright, Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM Journal of Optimization*, (1998), 9, pp 112-147.
- Lamy-Pitara**, E., B. N'Zembra. J. Barbier. F. Barbot et L. Miginiac, Simple and competitive catalytic hydrogenation of nitrobenzene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (1999), 142, pp 39-50
- Landau**, R.N., Expanding the role of calorimetry, *Thermochimica Acta*, (1996), 289, pp 101-126.
- Lara Marquez**, A., G. Wild et N. Midoux, A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient $k_L a$ in gas-liquid reactors, *Chemical Engineering and Processing*, (1994), 33, pp 247-260.
- Laurent**, A., Sécurité des procédés chimiques, *Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*, Tec et Doc, (2003).
- Lee**, S.P. et Y.W. Chen, Nitrobenzene hydrogenation on Ni-P, Ni-B and Ni-P-B ultrafine materials, *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, (2000), 152, pp 213-223.
- Levins**, D.M. et J.R. Glastonbury, Application of Kolmogoroff's Theory to Particle-Liquid Mass Transfer in Agitated Vessels, *Chemical Engineering Science*, (1972), 27, pp 537-543.
- Levins**, D.M. et J.R. Glastonbury, Particle-Liquid Hydrodynamics and Mass Transfer In a Stirred Vessel, *Transaction of the Institution of Chemical Engineers*, (1972), 50, pp 132-146.
- Linder**, D. et M. Werner, Hydrogen transfer in slurries of carbon supported catalyst (HPO Process), *Aiche Journal*, (1988), 34, pp 1691-1697.
- Linek**, V., M. Mordac, M. Fugasova et T. Moucha, Gas –Liquid mass transfer coefficient in stirrer tanks interpreted through models of idealized eddy structure of turbulence in the bubble vicinity, , *Chemical Engineering and Processing*, (2004), 43, pp 1511-1517.
- Linek**, V. et J. Mayrhoferova, The kinetics of oxidation of aqueous sodium sulphite solution, *Chemical Engineering Science*, (1970), 25, pp 787-800.
- Lordgooei**, M., M.J. Rood et M. Rostom-Abadi, Modelling effective diffusivity of volatile organic compounds in activated carbon fiber, *Environmental Science and Technology*, (2001), 35, pp 613-619.
- Lühring**, P. et A. Schumpe, Gas Solubilities (H_2 , He, N_2 , CO, O_2 , Ar, CO_2) in Organic Liquids at 293.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, (1989), 34, pp 250-252
- Mchedlov-Petrossyan**, P.O., W.B. Zimmerman et G.A. Khomenko, Fast binary reaction in a heterogeneous catalytic batch reactor, *Chemical Engineering Science*, (2003), 58, pp 2691-2703.
- Marchal – Brassely**, S., Conduite optimale de réacteurs discontinus, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1992).
- Marchal – Brassely**, S., J. Villiermaux, J.L. Houzelot et J.L. Barnay, Optimal operation of semi-batch reactor by self adaptative models for temperature and feed-rate profiles, *Chemical Engineering Science*, (1992), pp 2445-2450.
- Mears**, D.E., Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors, *Journal of Catalysis*, (1970), 20, pp 127-131.
- Mills**, P.L. et R.V. Chaudhari, Multiphase catalytic reactor engineering and design for pharmaceuticals and fine chemicals, *Catalysis today*, (1997), 37, pp 367-404.

Morbidelli, M. et A. Varma, Parametric sensitivity and runaway criteria in tubular reactors, *Aiche Journal*, (1982), 28, pp 705-713.

Morbidelli, M. et A. Varma, On parametric sensitivity and runaway criteria of pseudohomogeneous tubular reactors, *Chemical Engineering Science*, (1985), 40, pp 2165-2168.

Morbidelli, M. et A. Varma, A generalized criterion for parametric sensitivity: Application to thermal explosion theory, *Chemical Engineering Science*, (1988), 43, pp 91-102.

Nakanishi, K., Prediction of Diffusion Coefficient of Nonelectrolytes in Dilute Solution Based on Generalized hammond-Stokes plot, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, (1978), 17, pp 253-256.

Nguyen-Tien, K., A.N. Patwari, A. Schumpe et W.D. Deckwer, Gas – liquid mass transfert in fluidized particle beds, *Aiche Journal*, (1985), 31, pp 194-201.

Oinas, P., G. Wild., N. Midoux et H. Haario, Identification of mass-transfer parameters in cases of simultaneous gas absorption and chemical reaction, *Chemical Engineering and Processing*, (1995), 34, pp 503-513.

Oroskar, A. et S.A. Stern, Stability of chemical reactors, *Aiche Journal*, (1979), 25, pp 903-905.

Öztürk, S.S. et A. Shumpe, The influence of suspended solids on oxygen transfer to organic liquids in a bubble column, *Chem. Engng. Sci*, (1987), 42, pp 1781-1785.

Perry, R.H., D.W. Green, *Perry's Chemical engineer's Handbook*, Heat and mass transfer, 7^{ième} Edition, International Editions, McGraw-Hill, (1998).

Poggemann, R., A. Steiff. et P.M. Weinspach, Heat transfert in agitated vessels with single-phase liquids, *Ger. Chem. Eng. J*, (1980), pp 163-174.

Radhakrishnan, K., P. A. Ramachandran., P.H. Brahme. et R. V. Chaudhari, Solubility of Hydrogen in Methanol, Nitrobenzene, et Their Mixtures. Experimental Data et Correlation, *J. Chem. Eng. Data* (1983), 28, pp 1-4.

Ramachandran, P.A. et R.V. Chaudhari, *Three-Phase Catalytic reactors*, Gordon and Breach Science Publishers, Paris, (1983).

Rao, K.B. et P.S. Murti, Heat transfer in mechanically agitated gas-liquid systems, *Ind. Eng Chem. Prod. Res. Dev*, (1973), 12, pp 190-197.

Reddy, K.A. et L.K Doraiswamy, Estimating Liquid Diffusivity, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, (1967), 6, pp 77-79.

Rippin, D.W.T., Simulation of single and multiproduct batch chemical plants for optimal design and operation, *Computers and Chemical Engineering*, (1983), 7, pp 137-156.

Rode, C.V. et R.V. Chaudhari, Hydrogenation of m-nitrochlorbenzene to m-chloraniline: reaction kinetics and modelling of a non isothermal slurry reactor, *Ind Eng Chem Res*, (1994), 33, pp 1645-1653.

Rode, C.V., M.J. Vaidya, R. Jaganathan et R.V. Chaudhari, Hydrogenation of nitrobenzene to p-aminophenol in a four-phase reactor: reaction kinetics and mass transfer effects, *Chemical Engineering Science*, (2001), 56, pp 1299-1304.

Rowe, S.M., The role of calorimetry in chemical plant safety: a chlorination reaction, *Thermochimica Acta*, (1996), 289, pp 167-175.

Sano, Y., N. Yamaguchi. et T. Adachi, Mass Transfer Coefficients For Suspended Particles in Agitated Vessels and Bubble Columns, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, (1974), 7, pp 255-261.

Saravanan, K., A.W. Patwardhan et J.B. Joshi, Critical impeller speed for solid suspension in gas inducing type mechanically agitated contactors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1997), 75, pp 664-676.

Schluter, S. et T. Schulzke, Modelling mass transfer accompanied by fast chemical reaction in gas/liquid reactors, *Chemical Engineering Technology*, (1999), 22, pp 742-1999.

Sehr, R.A., The thermal conductivity of catalyst particles, *Chemical Engineering Science*, (1958), 9, pp 145-152.

Shah, Y.T. et M.M. Sharma, Gas – liquid – Solid reactor, *Chemical Industries*, (1987), 26, pp 667-734.

Shibuya, H. et Y. Uruguchi, Effective diffusivities in activated carbon pellets by a dynamic Wicke-Kallenbach apparatus, *Journal of Chemical Engineering of Japon*, (1977), 10, pp 446-450.

Sideman, S., O. Horatacsu et J.W. Fulton, Mass transfer in gas-liquid contacting systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, (1966), 58, pp 32-47.

Skeel, R.D. et M. Berzins, A method for the spatial discretization of parabolic equations in one space variable, *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, (1990), 11, pp 1-32.

Smith, J.C., N.J. Foecking et W.P. Barber, Solubility data for aniline-nitrobenzene-water system, *Industrial and Engineering Chemistry*, (1949), 41, pp 2289-2291.

Sridhar, T. et O.E. Potter, Interfacial aeras in gas-liquid stirred vessels, *Chemical Engineering Science*, (1980), 35, pp 683-695.

Stephen, H. et T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol 1, Part 1 Pergamon press, London, (1963), pp 553.

Stoessel, F. et O. Ubrich, Safety assessment and optimization of semi-batch reactions by calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2001), 64, pp 61-74.

Strozzi, F., M.A. Alólos et J.M. Zaldivar, A method of assessing thermal stability of batch reactors by sensitivity calculation based on Lyapunov exponents: experimental verification, *Chemical Engineering Science*, (1994), 49, pp 5549-5561.

Sun, A., Z. Qin et J. Wang, Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with nitrobenzene hydrogenation, *Catalysis Letters*, (2002), 79, pp 33-37.

Toor, H.L., J.M. Marchello, Film penetration model for mass and heat transfer, *Aiche Journal*, (1958), 4, pp 97-101.

Toppinen, S., T. K. Rantakylä., T. Salmi. et J. Aittamaa, The liquid phase hydrogenation of benzene and substituted alkylbenzenes over a nickel catalyst in a semi-batch reactor, *Catalysis Today*, (1997), 38, pp 23-30.

- Trambouze**, P., H. Van Landeghem et J.P. Wauquier, *Les Réacteurs Chimiques*, Paris, Technip, (1984).
- Tyn**, M.T. et W.F. Calus, Diffusion Coefficients in Dilute Binary Liquid Mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, (1975), 20, pp 106-109.
- Ubrich**, O., B. Srinivasan, P. Lerena, D. Bonvin et F. Stossel, The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors, *Chemical Engineering Science*, (2001), 56, pp 5147-5156.
- Van't Riet**, K., Review of measuring methods and results in nonviscous gas-liquid mass transfer in stirred vessels, *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, (1979), 18, pp 357-364.
- Van Welsenaere**, R.J. et G.F. Froment, Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors, *Chemical Engineering Science*, (1970), 25, pp 1503-1516.
- Westerterp**, K.R., L.L. Van Dierendonck et J.A. De Kraa, Interfacial areas in agitated gas-liquid contactors, *Chemical Engineering Science*, (1963), 18, pp 157-176.
- Whitman**, W., G., Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption, *Chem and Met. Eng*, (1923), 29, pp 146-148.
- Villiermaux**, J., *Génie de la Réaction Chimique. Conception et Fonctionnement des Réacteurs*, Paris, Tec et Doc, (1995).
- Wilke**, C.R. et P. Chang, Correlation of Diffusion Coefficients in dilute Solutions, *A.I.C.H.E Journal*, (1955), 1, pp 264-270.
- Vinke**, H., P.J. Hamersma. et J.M.H. Fortuin, The enhancement of the gas-absorption rate in agitated slurry reactors due to the adhesion of gas-adsorbing particles to gas bubbles, *Chemical Engineering Science*, (1992), 47, pp 3589-3596.
- Wisniak**, J. et M. Klein, Reduction of nitrobenzene to aniline, *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, (1984), 23, pp 44-50.
- Wu**, H., M. Morbidelli. et A. Varma, An approximate criterion for reactor thermal runaway, *Chemical Engineering Science*, (1998), 53, pp 3341-3344.
- Zogg**, A., F. Stoessel, U. Fischer, et K. Hungerbühler, Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis, *Thermochimica Acta*, (2004), 419, pp 1-17.
- Zwietering**, T.N., Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chemical Engineering Science*, (1958), 8, pp 244-253.

ANNEXES

SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXES CHAPITRE II.....	141
ANNEXE II-A : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'UNE SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGENE	141
ANNEXE II-B : CARACTERISATION THERMIQUE DES REACTEURS UTILISES.....	143
ANNEXE II-C : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE INITIALE EN MARCHE ADIABATIQUE	147
ANNEXE II-D : PROGRAMME D'IDENTIFICATION DU MODELE EN MODE ADIABATIQUE	148
ANNEXE II-E : ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	151
ANNEXE II-F : ETUDE EN MODE ISOPERIBOLIQUE	152
ANNEXES CHAPITRE III.....	153
ANNEXE III-A : EQUATIONS DE BILANS DE MATIERE ET DE CHALEUR	153
ANNEXE III-B : INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES.....	157
ANNEXE III-C : ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE	158
ANNEXE III-D : STABILITE THERMIQUE SELON LE CRITERE DE TRAMBOUZE	160
ANNEXES CHAPITRE IV.....	163
ANNEXE IV-A : CONFIGURATION DU REACTEUR.....	163
ANNEXE IV-B : CARACTERISATION DU CATALYSEUR.....	164
ANNEXE IV-C : CARACTERISATIONS DU NITROBENZENE ET DE L'ANILINE	165
ANNEXE IV-D : DETERMINATION DE K_{LA} PAR UNE METHODE D'ABSORPTION AVEC REACTION CHIMIQUE (METHODE D'OXYDATION DES SULFITES) :	167
ANNEXE IV-E : SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS LE MILIEU REACTIONNEL.....	169
ANNEXE IV-F : VALEURS DE K_{APP}	172
ANNEXE IV-G : DETERMINATION DE K_{LS}	173
ANNEXE IV-H : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LE NITROBENZENE.....	174
ANNEXE IV-I : LIMITATIONS DE TRANSFERT DE MATIERE	176
ANNEXE IV-J : ETUDES DES LIMITATIONS DE TRANSFERT THERMIQUE	179
ANNEXE IV-K : VARIATION DE LA CONCENTRATION DU NITROBENZENE AU COURS D'UN ESSAI .	180
ANNEXE IV-L : PROGRAMME D'IDENTIFICATION DU MODELE CINETIQUE GLOBAL.....	181
ANNEXES CHAPITRE V	185
ANNEXE V-A : CARACTERISATION THERMIQUE DU REACTEUR	185
ANNEXE V-B : SCHEMA DE LA REACTION	191
ANNEXE V-C : EQUATIONS DE BILAN THERMIQUE	192
ANNEXE V-D : SIMULATIONS	195
ANNEXES CHAPITRE VI.....	197
ANNEXE VI-A : RESULTATS DES SIMULATIONS EN MODE FERME	197
ANNEXE VI-B : IDENTIFICATION DES PARAMETRES CINETIQUES ET HYDRODYNAMIQUES D'UNE REACTION GAZ LIQUIDE CONDUITE EN REACTEUR FERME	201
ANNEXE VI-C : DETERMINATION DU FACTEUR D'ACCELERATION EN MODE FERME	208
ANNEXE VI-D : PROGRAMME DU MODELE ETABLI POUR LE MODE FERME	210

ANNEXES CHAPITRE II

Annexe II-A : Détermination de la concentration d'une solution de peroxyde d'hydrogène

Expression des concentrations pour H₂O₂

On trouve généralement dans le commerce des solutions de peroxyde d'hydrogène dont la concentration (ou le « titre ») s'exprime de diverses manières :

- au laboratoire, on trouve de l'eau oxygénée à 110 V (volumes)
- les pharmaciens vendent une solution à 3 % comme antiseptique.
- on vend également des solutions à 6 % qui servent à décolorer les cheveux.

Molarité du H₂O₂ à N volumes

Une eau oxygénée H₂O₂ à N volumes est celle dont un litre, décomposée par dismutation fournirait N litres d'oxygène, dans les conditions normales.



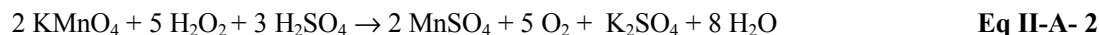
Un litre de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes dégage donc 110 litres d'O₂ dans les conditions normales qui correspondent à 4,91 moles d'oxygène.

L'équation (II-A-1) indique donc qu'une mole d'O₂ provient de 2 moles de H₂O₂. Une solution de peroxyde d'hydrogène à 110 Volumes a une molarité de 9,82 mol/l.

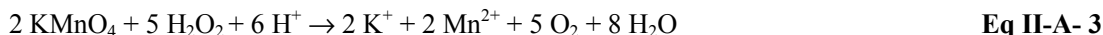
Dosage (Klassen 1994)

Un titrage manganométrique permet de doser le peroxyde d'hydrogène présent dans une solution commerciale. Pour ce faire, on ajoute une solution de KMnO₄ de concentration connue à un volume donné de la solution de H₂O₂ acidifiée.

Le KMnO₄ oxyde le peroxyde d'hydrogène selon l'équation II-A-2, en se décolorant en sel de manganèse incolore :



Pour simplifier on peut écrire :



La fin du titrage est indiquée par l'apparition d'une légère coloration rose persistante (1 goutte de la solution de KMnO₄ en excès). La sensibilité de la méthode est de l'ordre de 3 μM de H₂O₂ (Klassen 1994).

- Mode opératoire

On prépare une solution diluée de H₂O₂ (diluer 200 fois la solution d'H₂O₂ à 110 volumes). Cette solution diluée doit être fraîchement préparée. On introduit, au moyen d'une micropipette, 20 ml

de la solution diluée de H_2O_2 dans un bêcher. Ensuite, on ajoute 10 ml d' H_2SO_4 environ 2 M. Enfin on titre la solution de H_2O_2 par la solution de KMnO_4 (0,02 M) jusqu'à apparition d'une légère coloration rose persistante.

En appliquant le procédé proposé à des solutions moins concentrées, on suggère qu'un échantillon contenant une quantité de peroxyde d'hydrogène équivalente à celle contenue dans 1 g de la solution de 30% massique soit employé.

Si la taille de l'échantillon est changée de celle indiquée, on doit s'assurer que le rapport de poids de l'acide sulfurique au peroxyde d'hydrogène est au moins 60-70 à 1. Avec des rapports inférieurs, le risque de formation de bioxyde de manganèse augmente, et pour cette raison ils doivent être évités.

Annexe II-B : Caractérisation thermique des réacteurs utilisés

II-B-1 : Caractérisation thermique du réacteur adiabatique (Dewar)

Revenons à l'expression du bilan thermique (Eq II-14). Si le vase Dewar est parfaitement adiabatique et qu'ainsi, on peut négliger les pertes thermiques, le bilan thermique devient :

$$mC_p \frac{dT}{dt} + rV\Delta_r H = 0 \quad \text{Eq II-B- 1}$$

Le but de l'expérience sera la détermination de la valeur $m_{\text{réacteur}}C_{p,\text{réacteur}}$ du vase Dewar rempli d'un volume d'eau égal au volume réactionnel que l'on adoptera pour réaliser ensuite les différentes manipulations de l'étude envisagée.

- **Description de l'expérience :**

Considérons le vase Dewar rempli d'eau. On injecte à l'aide d'une résistance électrique un flux de chaleur d'une puissance constante W dans le milieu.

La figure ci-dessous représente le montage expérimental utilisé.

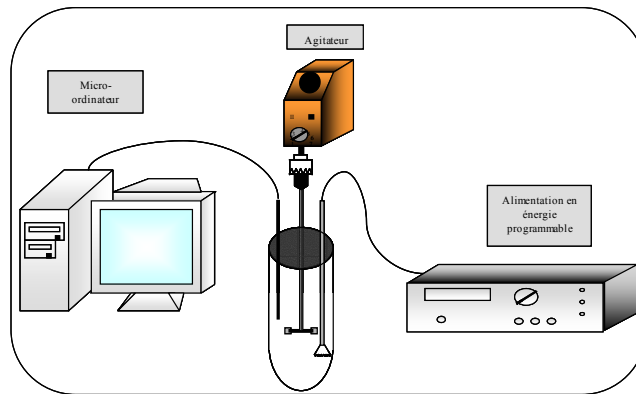


Figure II-B-1: Montage expérimental

En supposant le réacteur utilisé parfaitement adiabatique et en absence de réaction chimique :

$$mC_p \frac{dT}{dt} = W \quad \text{Eq II-B- 2}$$

Par conséquent, la température du milieu varie linéairement en fonction du temps. Ainsi, la variation de température est représentée par une droite de pente $W/(mC_p)$. La valeur de W étant connue grâce à l'alimentation stabilisée ($W = UI$), la détermination de cette pente permet d'accéder à mC_p , appelée aussi « valeur en eau » du calorimètre.

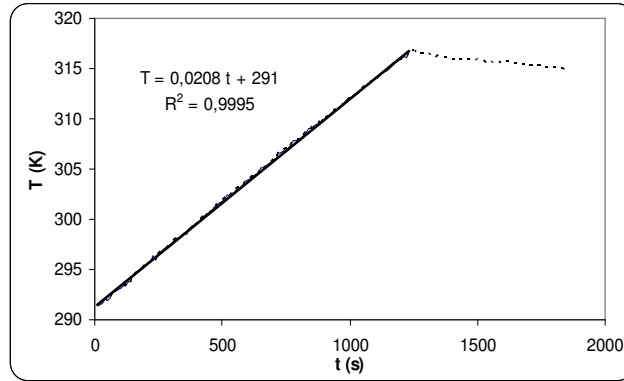


Figure II-B-2 : Détermination de la valeur en eau du vase Dewar

Une régression linéaire permet de déterminer la pente de la droite.

Sachant que $mC_p = m_{\text{eau}}C_{p_{\text{eau}}} + m_{\text{réacteur}}C_{p_{\text{réacteur}}}$, on peut calculer facilement la capacité calorifique du réacteur et de ses équipements internes (arbre et mobile d'agitation) : $m_{\text{réacteur}}C_{p_{\text{réacteur}}} = 178,5 \text{ J.K}^{-1}$

- **Adiabaticité du vase Dewar**

A l'arrêt de l'alimentation de la résistance, et en négligeant les pertes thermiques, on a :

$$mC_p \frac{dT}{dt} = 0 \quad \text{Eq II-B- 3}$$

La température est donc constante et on devrait observer graphiquement un palier. Expérimentalement, on observe bien une montée linéaire en température en plongeant la résistance dans 0,5 l d'eau, mais à l'arrêt de l'alimentation, la légère décroissance en température observée montre que le vase Dewar n'est pas parfaitement adiabatique : les pertes thermiques sont ainsi mises en évidence.

De même, lors de la mise en œuvre de la réaction, on a pu constater que le milieu refroidissait lentement après avoir atteint sa température maximale.

Nous allons tâcher d'estimer ces pertes. Si l'on tient compte des pertes le bilan de chaleur s'écrit :

$$UA(T_p - T) = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq II-B- 4}$$

On résout ce bilan après avoir chauffé le vase Dewar, de façon à accéder à UA.

L'équation (III-B-4) s'intègre aisément et on s'attend donc à une variation exponentielle décroissante de l'écart de température ($T_p - T$) en :

$$T_p - T = (T_p - T_0) \exp\left[-\frac{UA}{mC_p}(t - t_0)\right] = (T_p - T_0) \exp\left[-\frac{(t - t_0)}{\varphi\tau_c}\right] \quad \text{Eq II-B- 5}$$

t_0 est un temps de référence qui correspond à l'arrêt de l'alimentation de la résistance thermique.

T_0 est une température de référence qui peut être choisie arbitrairement. On choisit de prendre la température initiale (celle de l'eau chaude) comme température de référence.

T_p représente la température ambiante.

$$\ln \left[\frac{T_p - T}{T_p - T_0} \right] = - \frac{t}{\varphi \tau_c}$$

Eq II-B- 6

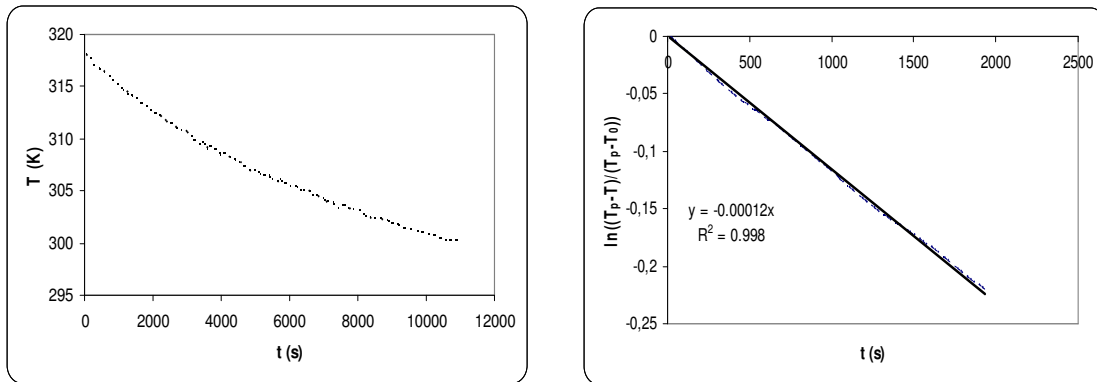


Figure II-B-3 : Détermination des pertes thermiques

Le tracé de $\ln \left[\frac{T_p - T}{T_p - T_0} \right]$ en fonction du temps doit donner une droite de pente $-\frac{UA}{mC_p}$.

mC_p ayant été estimé précédemment, on en déduit la valeur de UA . On trouve : $UA = 0,27 \text{ W K}^{-1}$.

La figure II-B-3-1 montre qu'il faut environ 600 secondes pour observer une diminution de 1 degré de température, ainsi les pertes de température sont faibles. Pour plus de précision on a tenu compte de ces pertes pour toutes les expériences effectuées.

II-B-2 : Caractérisation thermique du réacteur à double enveloppe (modes isopéribolique et ATD)

Il s'agit de la réponse d'un système du premier ordre soumis à une rampe : La mesure de la pente et de la traînée permettent d'estimer la constante de refroidissement du réacteur. L'identification est réalisée sur Matlab et consiste à résoudre l'équation suivante :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA}{mC_p} (T_p - T) = \frac{1}{\tau_c \varphi} (T_p - T) \quad \text{avec} \quad T_p = a t + b$$

Eq II-B- 7

On note $\tau_c' = \tau_c \varphi$

La figure II-B-4 présente un exemple de traitement.

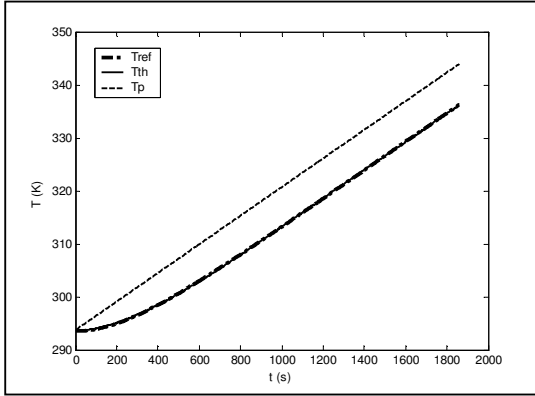


Figure II-B-4 : Réponse à une rampe
 $T_p = 293 + 0,027t$ (K)

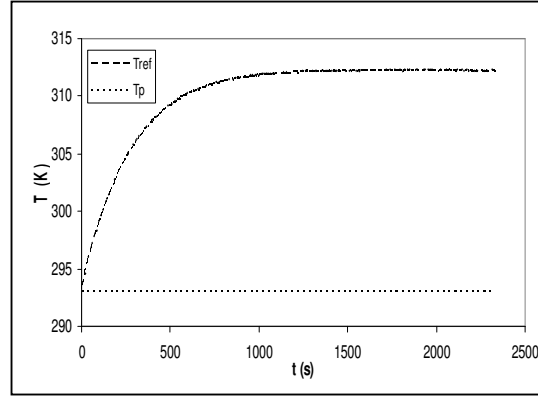


Figure II-B-5 : Chauffage par une résistance électrique. $W = 42,5$ Watt $T_p = 293$ (K)

Cette méthode permet de déterminer le produit $\varphi \cdot \tau_c$. Pour pouvoir déterminer les deux paramètres séparément, on a eu recours à une méthode d'étalonnage qui consiste en l'utilisation d'une source thermique de puissance connue. Le bilan thermique est donné par l'équation suivante :

$$UA(T_p - T) = m_{\text{reactifs}} C_{p \text{ reactifs}} \varphi \frac{dT}{dt} - W \quad \text{Eq II-B- 8}$$

La figure II-B-5 présente un exemple d'expérience pour $W = 42,5$ Watt et $T_p = 293$ K. Au bout d'un certain temps la quantité de chaleur dégagée par le système de refroidissement est égale à celle produite par la résistance et la température atteint sa valeur maximale ($dT/dt = 0$).

$$\text{L'équation II-B-8 devient : } UA(T_p - T_{\text{max}}) = -W \text{ d'où } UA = \frac{W}{(T_{\text{max}} - T_p)}$$

La résolution de l'équation II-B-8 se fait numériquement en utilisant Matlab. La somme des moindres carrés entre les températures calculées et expérimentales est optimisée en utilisant le sous-programme prédéfini 'fminsearch' qui permet d'identifier les deux paramètres U et φ .

Par cette approche, on trouve en moyenne: $\tau_c' = 268,28$ s, $UA = 2,48$ WK⁻¹ puis $\varphi = 1,057$ et $\tau_c = 253$ s.

Annexe II-C : Influence de la température initiale en marche adiabatique

Dans cette étude, nous avons fait varier la température initiale du milieu réactionnel pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène. La concentration du dichromate est de 0,003 M et celle de l'eau oxygénée varie entre 0,45 et 2,7 M. Nous avons étudié trois températures : 291, 303 et 313 K.

La figure suivante représente une étude réalisée pour quatre concentrations de peroxyde d'hydrogène: 0,45, 0,9, 1,8 et 2,7 M.

Les équations correspondent à un lissage de la variation de la température aux débuts des courbes.

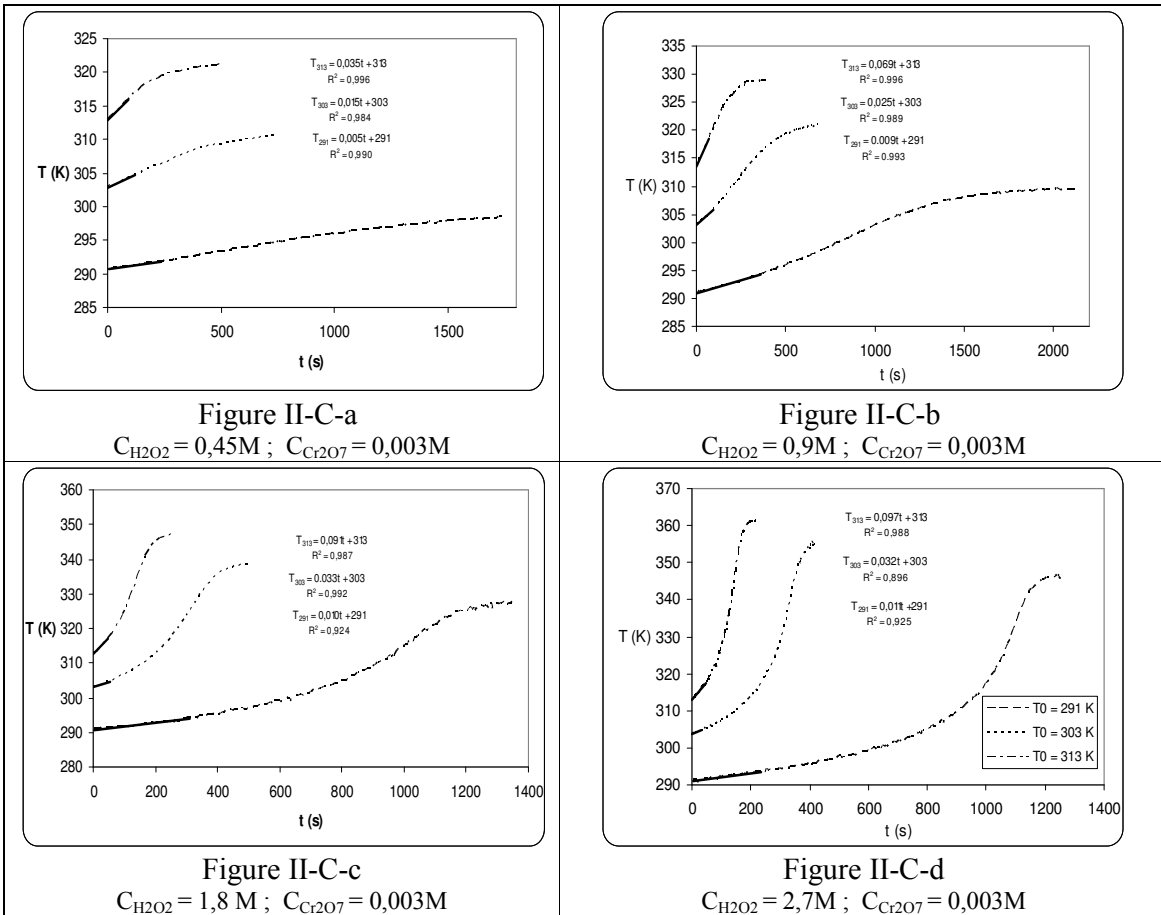


Figure II-C-1: Influence de la température initiale

Annexe II-D : Programme d'identification du modèle en mode adiabatique

Ce programme permet d'identifier simultanément les quatre paramètres du modèle cinétique (k_0 , E , $k_1(\Delta H^0/R)$, $k_2(\Delta S^0/R)$). Pour plus de précision et pour avoir des paramètres d'ordre de grandeurs semblables, on a travaillé avec des grandeurs réduites ($T=Tréel/T_0$, $C=Créel/C_0$) et on a posé $\gamma = E/(R*T_0)$ et $kT_0 = k_0/\exp(\gamma)$

L'identification est réalisée sur plusieurs fichiers de données à la fois, ce qui permet de parvenir à des valeurs moyennes et fiables pour l'ensemble des résultats.

Ci-dessous, un programme élaboré pour effectuer l'optimisation sur quatre fichiers de données. Ce programme comporte 10 fichiers: 4 fichiers de données, 1 Programme principal, 4 sous programmes qui définissent le système d'équations différentielles à résoudre, 1 sous programme de calcul d'erreurs.

1- Programme principal :

global, gamma τ ϕ kT_0 k_1 k_2 nn T_0 J γ CP0 CD0a CD0c CD0d CD0e tspana tspanc tspan d tspane Tetaa
Tetac Tetad Tetad Ta0 Tc0 Td0 Te0 Taexp Tcexp Tdexp Teexp Xa0 Xc0 Xd0 Xe0 ;

%lecteur des concentrations

```
fopen('0,001.m');
Ta=load('0,001.m');
Taexpp=Ta(:,2)+273.15;
fopen('0,003.m');
Tc=load('0,003.m');
Tcexpp=Tc(:,2)+273.15;
fopen('0,006.m');
Td=load('0,006.m');
Tdexp=Td(:,2)+273.15;
fopen('0,01.m');
Te=load('0,01.m');
Teexpp=Te(:,2)+273.15;
```

```
CP0=0.9;  $\phi$ =1.085;  $\tau$ =8485; J=20.15;
CD0a=0.001; CD0c=0.003; CD0d=0.006; CD0e=0.01;
kT0=0.2; gamma=10; k1= 2480; k2=6.957;
```

```
n=size(Taexpp);
nn=n(1,1);
for i= 1:nn
    Taexp(i,1)=Taexpp(i,1);
    Tcexp(i,1)=Tcexpp(i,1);
    Tdexp(i,1)=Tdexp(i,1);
    Teexp(i,1)=Teexpp(i,1);
end
```

```
Ta0=Taexp(1,1);
Tc0=Tcexp(1,1);
Td0=Tdexp(1,1);
Te0=Teexp(1,1);
T0=1/4*(Ta0+Tc0+Td0+Te0)
```

```
tspana=Ta(:,1);
tspanc=Tc(:,1);
```



```

tspan=Td(:,1);
tspane=Te(:,1);

Xa0=[0;1];
Xc0=[0;1];
Xd0=[0;1];
Xe0=[0;1];

Tetaa=Taexp(:,1)/Ta0;
Tetac=Tcexp(:,1)/Tc0;
Tetad=Tdexp(:,1)/Td0;
Tetae=Teexp(:,1)/Te0;

ecart=1;
ni=1;
while ecart >=1e-4

param(1)=kT0; param(2)=gamma; param(3)=k1; param(4)=k2;

options = optimset('Display','final','MaxFunEvals',1000);
[z,feval]=fminsearch('erreurtm',param,options);
ecart=feval

kT0=z(1)
gamma=z(2)
k1=z(3)
k2=z(4)

E=gamma*8.32*T0
k0=kT0*exp(gamma)
ni=ni+1;
if ni >= 10
    ecart=1e-5;
end
end

[t,XTa]=ode45('integtma',tspana,Xa0);
[t,XTc]=ode45('integtmc',tspanc,Xc0);
[t,XTd]=ode45('integtmd',tspan,Xd0);
[t,XTe]=ode45('integtme',tspane,Xe0);

figure
plot(tspana,XTa(:,2)*T0,'og',tspana,Tetaa*T0,'*r',tspanc,XTc(:,2)*T0,'og',tspanc,Tetac*T0,'+m',tspan,XTd(:,2)*T0,'og',tspan,Tetad*T0,'.c',tspane,XTe(:,2)*T0,'og',tspane,Tetae*T0,'+b');
xlabel('time (s)');
ylabel('T');
legend('Tth, Texp');

% Les valeurs de températures réelles (XTa,XTb,XTc,XTc) sont par la suite corrigées pour donner des
% températures adiabatiques qui sont comparés aux températures expérimentales corrigées (adiabatiques)

2- Système d'équation différentielles pour une loi du premier ordre: (integtma.m, integtmc.m,
integtmd.m, integtme.m) :

function sd = integtma(t,Xa)
global gamma ... Xe0 ;

```

```
%bilan matière
if Xa(1) >=1
    Xa(1)=1;
    dXadt=0;
else
dXadt=kT0*exp(-gamma*(1-Xa(2))/Xa(2))*CD0a*exp(k1/Xa(2)/T0-k2)*CP0*(1-
Xa(1))^2/(1+exp(k1/Xa(2)/T0-k2)*CP0^2*(1-Xa(1))^2);
end
%bilan thermique
dTdt=J/( $\phi$ *T0)*dXadt+(1-Xa(2))/( $\phi$ * $\tau$ );
sd=[dXadt;dTdt];
```

3- Calcul de l'erreur : erreurtm.m

```
function sd=erreurtm(param)
global gamma ... Xe0 ;
kT0=param(1); gamma=param(2); k1=param(3); k2=param(4);

%Valeurs initiales
Xa0=[0;1];Xc0=[0;1];Xd0=[0;1];Xe0=[0;1];

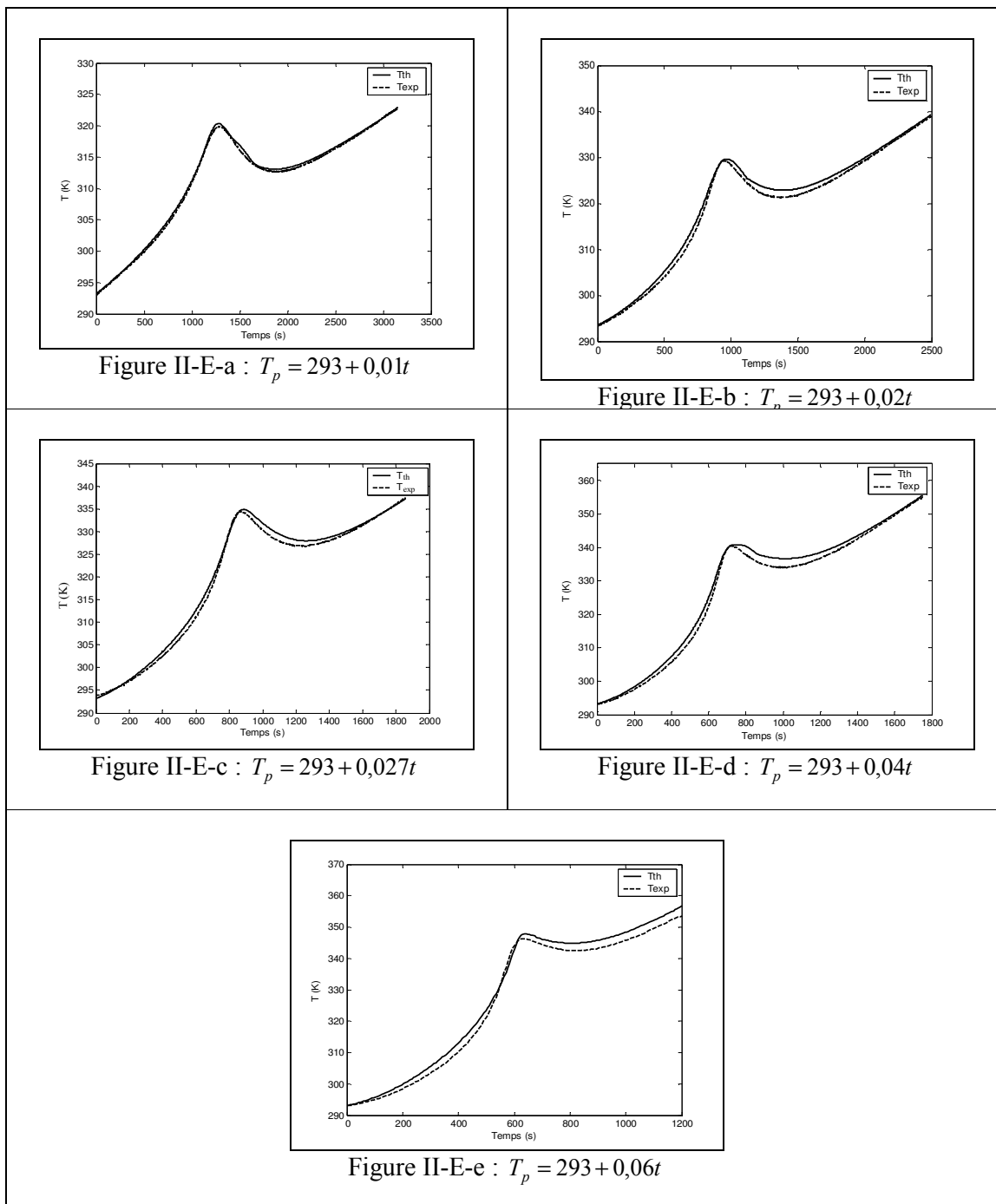
%Resolution du bilan couple
[t,Ya]=ode45('integtma',tspana,Xa0);
[t,Yc]=ode45('integtmc',tspanc,Xc0);
[t,Yd]=ode45('integtmd',tspand,Xd0);
[t,Ye]=ode45('integtme',tspane,Xe0);

DCa=1-Ya(:,2)./Tetaa;
DCc=1-Yc(:,2)./Tetac;
DCd=1-Yd(:,2)./Tetad;
DCE=1-Ye(:,2)./Tetae;
DC=DCa+DCc+DCd+DCE;
DC2=DC.^2;
sd=sum(sum((DC2)))/nn;
```

Annexe II-E : Analyse thermique différentielle

Le tableau suivant compare les résultats issus de simulations avec ceux obtenus expérimentalement. Les figures présentées correspondent aux conditions suivantes : concentration initiale en peroxyde d'hydrogène de 2,7 M, concentration en dichromate de 0,003 M, volume réactionnel de 0,15 l, montées en températures de 0,01 à 0,06 K .s⁻¹.

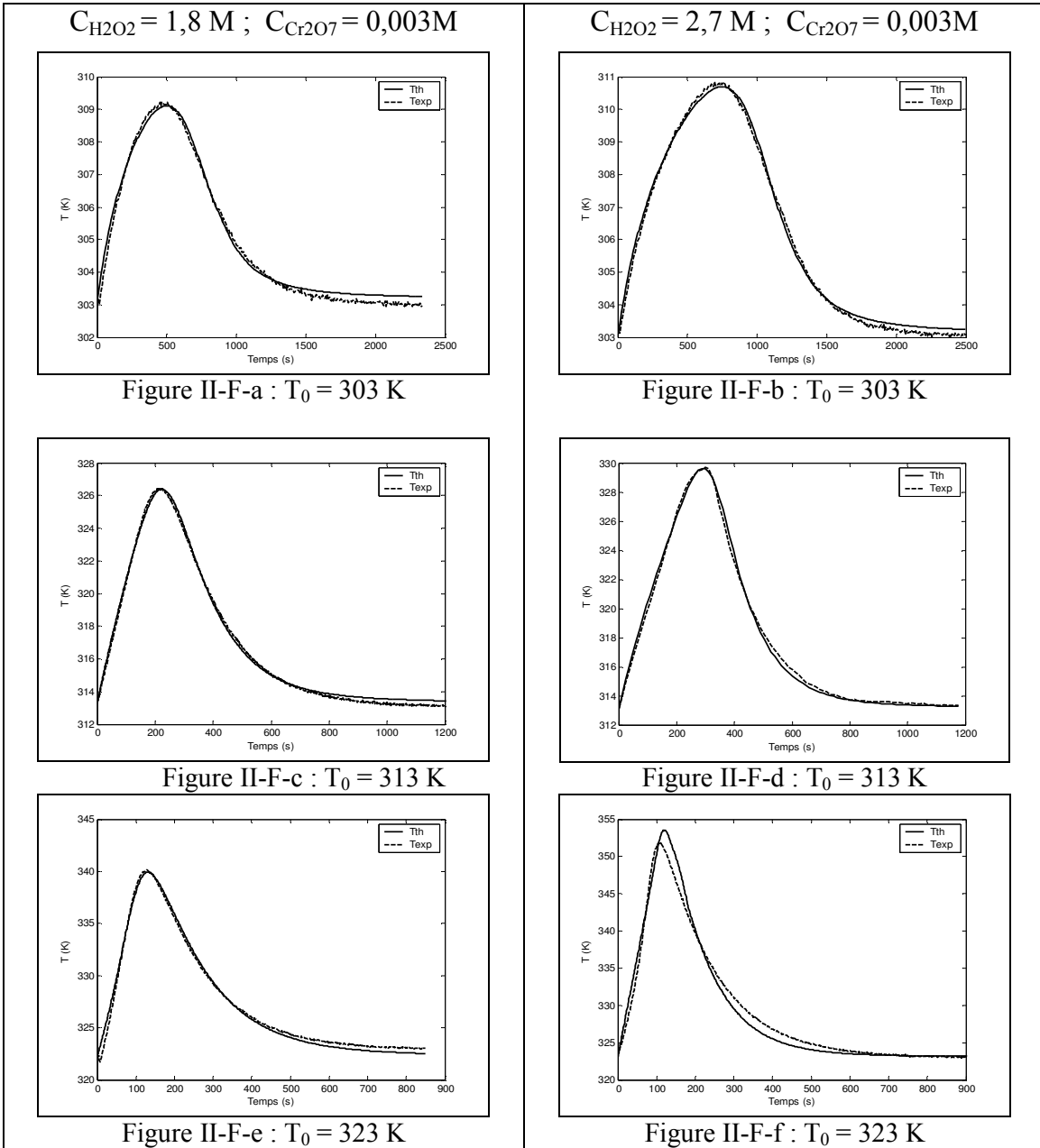
Tableau II-E-1 : Analyse thermique différentielle



Annexe II-F : Etude en mode isopéribolique

Le tableau suivant compare les résultats issus de simulations avec ceux obtenus expérimentalement:

Tableau II-F-1 : Etude en mode isopéribolique



ANNEXES CHAPITRE III

Annexe III-A : Equations de bilans de matière et de chaleur

La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène est accompagnée de dégagement d'oxygène qui pourrait faire varier le volume réactionnel et, pour des hautes températures, l'évaporation des constituants est responsable de perte de chaleur et de matière.

Données et hypothèses :

- La concentration en chrome est inférieure à 1/1000 par rapport à celle de l'eau, c'est pour cette raison que nous n'avons pas tenu compte du terme d'évaporation du chrome.
- Le nombre de mole de peroxyde présent dans le milieu réactionnel est faible par rapport à celui de l'eau. Par exemple pour une concentration initiale de peroxyde de 1,8 M, $[H_2O_2]_0$, la fraction molaire de l'eau dans le liquide x_{H_2O} est comprise entre 0,97 au début de la réaction et 1 à sa fin. Ainsi, comme première approximation on va supposer que x_{H_2O} est sensiblement égal 1.
- En comparant les pressions de vaporisation de l'eau et du peroxyde, on trouve que $P_{H_2O_2}^{sat}$ est très faible par rapport à $P_{H_2O}^{sat}$. D'où la faible quantité de peroxyde évaporée par rapport à celle de l'eau.
- Pour pouvoir évaluer la quantité d'eau évaporée, on va supposer que l'oxygène dégagé est saturé en eau et qu'en régime permanent le flux de sortie est constitué d'oxygène et de vapeur d'eau.

➤ Flux évaporé

Le flux de matière sortant peut être exprimé par l'expression suivante :

$$F_{tot} = F_{O_2} + F_{H_2O} \quad \text{Eq III-A- 4}$$

par stoechiométrie, on a : $F_{O_2} = \frac{rV}{2}$ Eq III-A- 5

La vapeur d'eau est en équilibre avec l'eau liquide. On peut ainsi écrire la relation d'équilibre liquide vapeur :

$$y_{H_2O} P = x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat} \quad \text{Eq III-A- 6}$$

$$F_{H_2O} = y_{H_2O} F_{tot} = x_{H_2O} \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P} F_{tot} \quad \text{Eq III-A- 7}$$

$$\text{d'où } F_{H_2O} = \frac{x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat} F_{O_2}}{P - x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat}} \leq \frac{P_{H_2O}^{sat} F_{O_2}}{P - P_{H_2O}^{sat}} \quad \text{Eq III-A- 8}$$

On opère à la pression atmosphérique, ainsi $P_{O_2} + P_{H_2O} = P_{atm}$. Pour $x_{H_2O} \approx 1$, on trouve :

$$F_{H_2O} = F_{O_2} \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{O_2}} = \frac{rV}{2} \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{atm} - P_{H_2O}^{sat}} \quad \text{Eq III-A- 9}$$

Pour des concentrations modérés en peroxyde, les calculs ont montré que le terme correspondant à la masse d'eau évaporée est faible devant la masse initiale (exemple : pour $T = 333 \text{ K}$ et pour une concentration initiale de peroxyde de 1,8 M, la masse d'eau évaporée représente 0,7% de la solution initiale).

➤ Variation de masse

Ainsi, on peut exprimer la masse du milieu réactionnel par l'expression suivante :

$$m_{réactifs}(t) = m_0 - \frac{M_{O_2}}{2} \int_0^t rV dt = m_0 - \frac{M_{O_2}}{2} \int_0^t n_0 \frac{dX}{dt} dt \quad \text{Eq III-A- 10}$$

$$\text{On trouve enfin } m_{réactifs}(t) = m_0 \left(1 - \frac{M_{O_2} C_0 V_0}{2 m_0} X \right) = m_0 (1 - \sigma) \quad \text{Eq III-A- 11}$$

Avec V_0 , m_0 représentent respectivement le volume et la masse réactionnelle initiale.

Le terme σ dépend de la concentration initiale en H_2O_2 . Pour des concentrations comprises entre 0,45 et 2,7 M ce terme est compris entre 0,01 et 0,04.

➤ Variation de volume

La densité de l'eau est différente de celle du peroxyde d'hydrogène, et ainsi la variation du volume n'est pas obligatoirement égale à celle de la masse.

L'évolution du volume réactionnel au cours du temps peut être exprimé par la relation suivante :

$$V(t) = V_{eau} + V_{peroxyde} \quad \text{Eq III-A- 12}$$

$$V(t) = V_0 + C_0 V_0 X \left(\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} - \frac{M_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}} \right) \quad \text{Eq III-A- 13}$$

Pour les concentrations comprises entre 0,45 et 2,7 M, la variation du volume est comprise entre **0,25** et **1,5** %.

➤ Variation de la capacité calorifique

La capacité calorifique du milieu est exprimée comme suit :

$$m_{\text{réactif}} C_{p \text{ réactifs}} = m_{H_2O} C_{p H_2O} + m_{H_2O_2} C_{p H_2O_2} \quad \text{Eq III-A- 14}$$

On trouve :

$$m_{\text{réactif}} C_{p \text{ réactifs}} = (m_{\text{réactif}} C_{p \text{ réactifs}})_0 + V_0 C_0 X (M_{H_2O} C_{p H_2O} - M_{H_2O_2} C_{p H_2O_2}) \quad \text{Eq III-A- 15}$$

La variation de la capacité calorifique globale, pour les concentrations étudiées, est comprise entre **0,11** et **0,64** %.

Pour les expériences conduites à des concentrations en peroxyde modérées (cas de l'étude cinétique), la variation de la capacité calorifique et du volume du milieu réactionnelle est faible. Pour les simulations et pour les expériences conduites avec des concentrations élevées on tient compte de la variation de la masse et du volume.

➤ Bilan de matière et de chaleur

Le bilan de matière est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dn_j}{dt} = v_j r V = v_j r \left(V_0 + C_0 V_0 X \left(\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} - \frac{M_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}} \right) \right) \quad \text{Eq III-A- 16}$$

D'une façon rigoureuse le bilan thermique est :

$$UA(T_p - T) = m C_p \frac{dT}{dt} + r V \Delta_r H + F_{O_2} \Gamma_{p, O_2} (T - T_{ext}) + \frac{dn_{H_2O, g}}{dt} \Lambda_{v, H_2O} + \frac{dn_{H_2O_2, g}}{dt} \Lambda_{v, H_2O_2} \quad \text{Eq III-A- 17}$$

Les enthalpies de vaporisation de l'eau et du peroxyde sont du même ordre de grandeur, mais on a démontré que la quantité de peroxyde évaporée est faible par rapport à celle de l'eau, ainsi le dernier terme de l'éq III-A-17 peut être négligé.

$$UA(T_p - T) = m C_p \frac{dT}{dt} + r V \left(\Delta_r H + \frac{1}{2} \Gamma_{p, O_2} (T - T_{ext}) + \frac{1}{2} \frac{P_{v, H_2O}}{P_{atm} - P_{v, H_2O}} \Lambda_{v, H_2O} \right) \quad \text{Eq III-A- 18}$$

On trouve que pour une différence de température $(T - T_{ext})$ inférieure à 50 K, le terme $\frac{1}{2} \Gamma_{p, O_2} (T - T_{ext})$ ne dépasse pas 0,8% de la valeur de $\Delta_r H$. Ceci est dû à la faible valeur de la capacité calorifique de l'oxygène. Pour une de température de 323 K, le terme $\frac{1}{2} \frac{P_{v, H_2O}}{P_{atm} - P_{v, H_2O}} \Lambda_{v, H_2O}$ est de l'ordre de 3,2 % de $\Delta_r H$.

Ainsi pour les expériences conduites dans des conditions de températures modérées, nous avons considéré que le flux de chaleur lié à l'évaporation des constituants du milieu réactionnel reste faible par rapport aux autres flux de chaleur échangé et, dans le cas des élévations de température importantes, nous avons tenu compte de ces pertes.

Annexe III-B : Influence de différents paramètres

Ci-dessous on a reporté des résultats de simulations de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le dichromate de potassium présentant l'évolution de la température en fonction du temps.

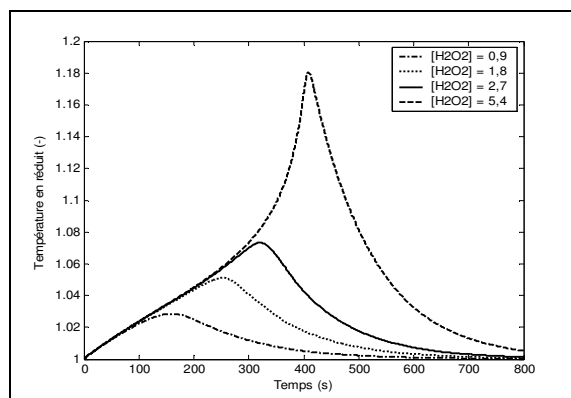


Figure III-B-13: Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène ;
 $T_0 = 303 \text{ K}$, $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,006\text{M}$

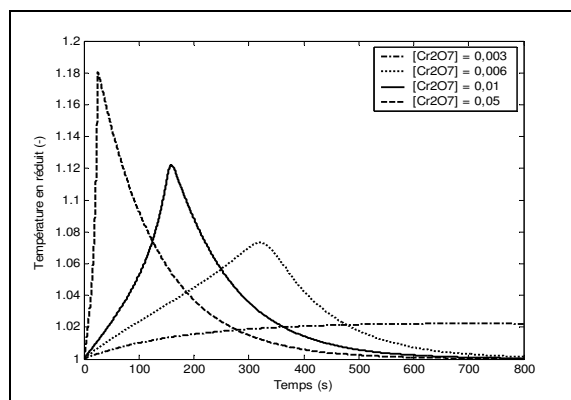


Figure III-B-2: Influence de la concentration en dichromate ; $T_0 = 303 \text{ K}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \text{ M}$

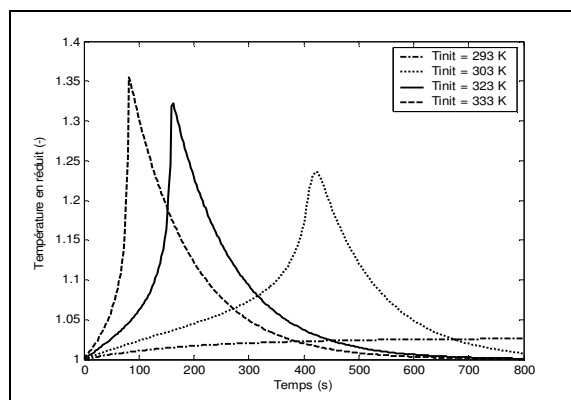


Figure III-B-3: Influence de la température initiale ; $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,006\text{M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \text{ M}$

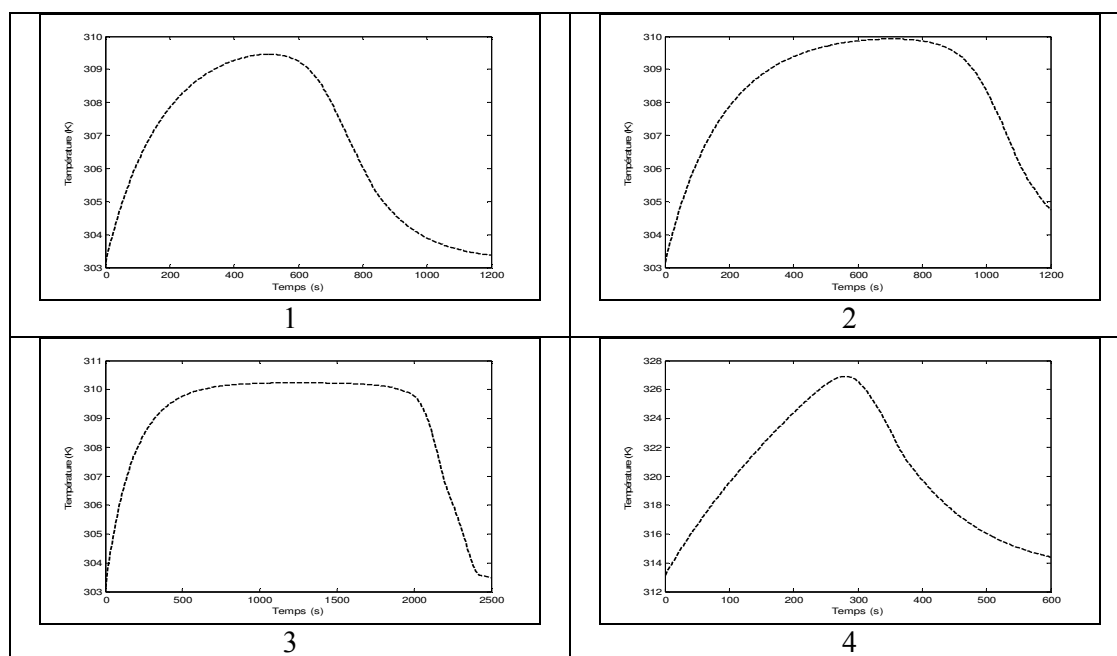
Annexe III-C : Etude de la stabilité thermique

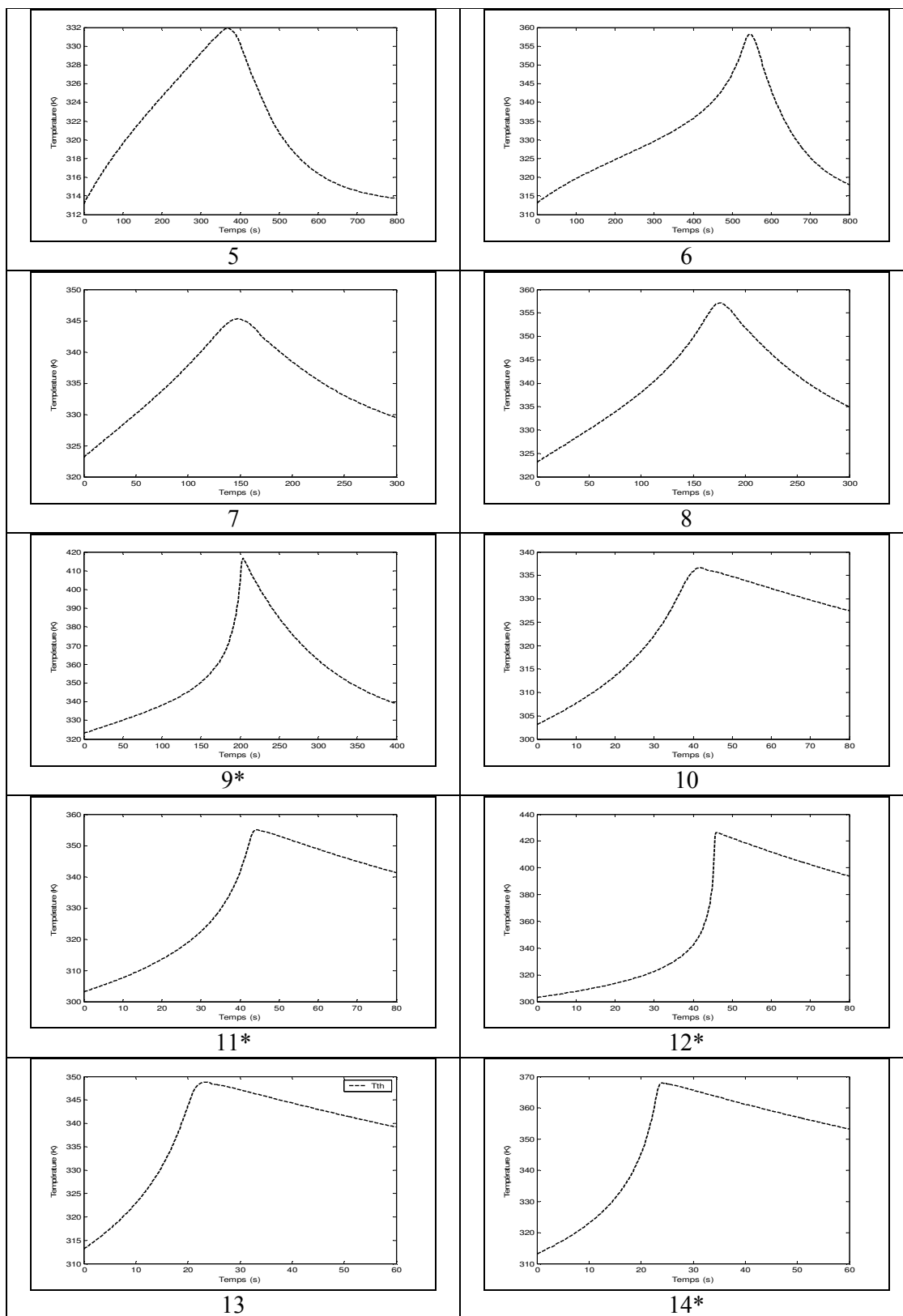
Le tableau suivant regroupe les conditions expérimentales. Les paramètres étudiés sont les concentrations initiales en dichromate de potassium et en peroxyde d'hydrogène ainsi que la température initiale des réactifs (égale à la température du fluide caloporteur).

Tableau III-C-1 : Plan d'expériences

n°	[Cr ₂ O ₇] M	[H ₂ O ₂] M	T ₀ K
1	0,003	1,8	303
2	0,003	2,7	303
3	0,003	6	303
4	0,003	1,8	313
5	0,003	2,7	313
6	0,003	6	313
7	0,003	1,8	323
8	0,003	2,7	323
9*	0,003	6	323
10	0,03	1,8	303
11*	0,03	2,7	303
12*	0,03	6	303
13	0,03	1,8	313
14*	0,03	2,7	313

Les courbes ci après sont obtenues expérimentalement à l'exception des courbes (9, 11, 12, 14).





Annexe III-D : Stabilité thermique selon le critère de Trambouze

Le tableau suivant regroupe les résultats du calcul de la condition de stabilité thermique :

$$\left(\frac{T_0^2}{T_A J} \right)^{1,18} \frac{t_{R0}}{\tau_c} > 1$$

Ce tableau représente les valeurs de $(T_0^2/T_A J)^{1,18} \cdot t_{R0}/\tau_c$ pour quatre températures étudiées : 293, 303, 313 et 323 K, pour des concentrations en peroxyde comprises entre 1 et 10 M et des concentrations en dichromate de potassium variants entre 0,001 et 0,05 M.

Tableau III-D-1: Etude de la stabilité thermique

 $T_0 = 293 \text{ K}$

$C_{H_2O_2}$ (mol/l) \ $C_{Cr_2O_7}$ (mol/l)	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050
1	23,11	7,70	4,62	2,31	0,46
1,8	20,60	6,87	4,12	2,06	0,41
2,7	19,10	6,37	3,82	1,91	0,38
5	17,07	5,69	3,41	1,71	0,34
10	15,06	5,02	3,01	1,51	0,30

 $T_0 = 303 \text{ K}$

$C_{H_2O_2}$ (mol/l) \ $C_{Cr_2O_7}$ (mol/l)	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050
1	10,23	3,41	2,05	1,02	0,20
1,8	9,08	3,03	1,82	0,91	0,18
2,7	8,41	2,80	1,68	0,84	0,17
5	7,51	2,50	1,50	0,75	0,15
10	6,63	2,21	1,33	0,66	0,13

 $T_0 = 313 \text{ K}$

$C_{H_2O_2}$ (mol/l) \ $C_{Cr_2O_7}$ (mol/l)	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050
1	6,46	2,15	1,29	0,65	0,13
1,8	5,71	1,90	1,14	0,57	0,11
2,7	5,29	1,76	1,06	0,53	0,11
5	4,72	1,57	0,94	0,47	0,09
10	4,17	1,39	0,83	0,42	0,08

 $T_0 = 323 \text{ K}$

$C_{H_2O_2}$ (mol/l) \ $C_{Cr_2O_7}$ (mol/l)	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050
1	3,65	1,22	0,73	0,36	0,07
1,8	3,21	1,07	0,64	0,32	0,06
2,7	2,97	0,99	0,59	0,30	0,06
5	2,65	0,88	0,53	0,26	0,05
10	2,33	0,78	0,47	0,23	0,05

Le digramme suivant représente les zones où le système est stable et non stable en fonction de τ_c (s) et de la température initiale pour des concentrations de réactifs données, selon le critère de Trambouze.

La zone située au dessous de chaque courbe présente le domaine stable et celle située au dessus est la zone non stable.

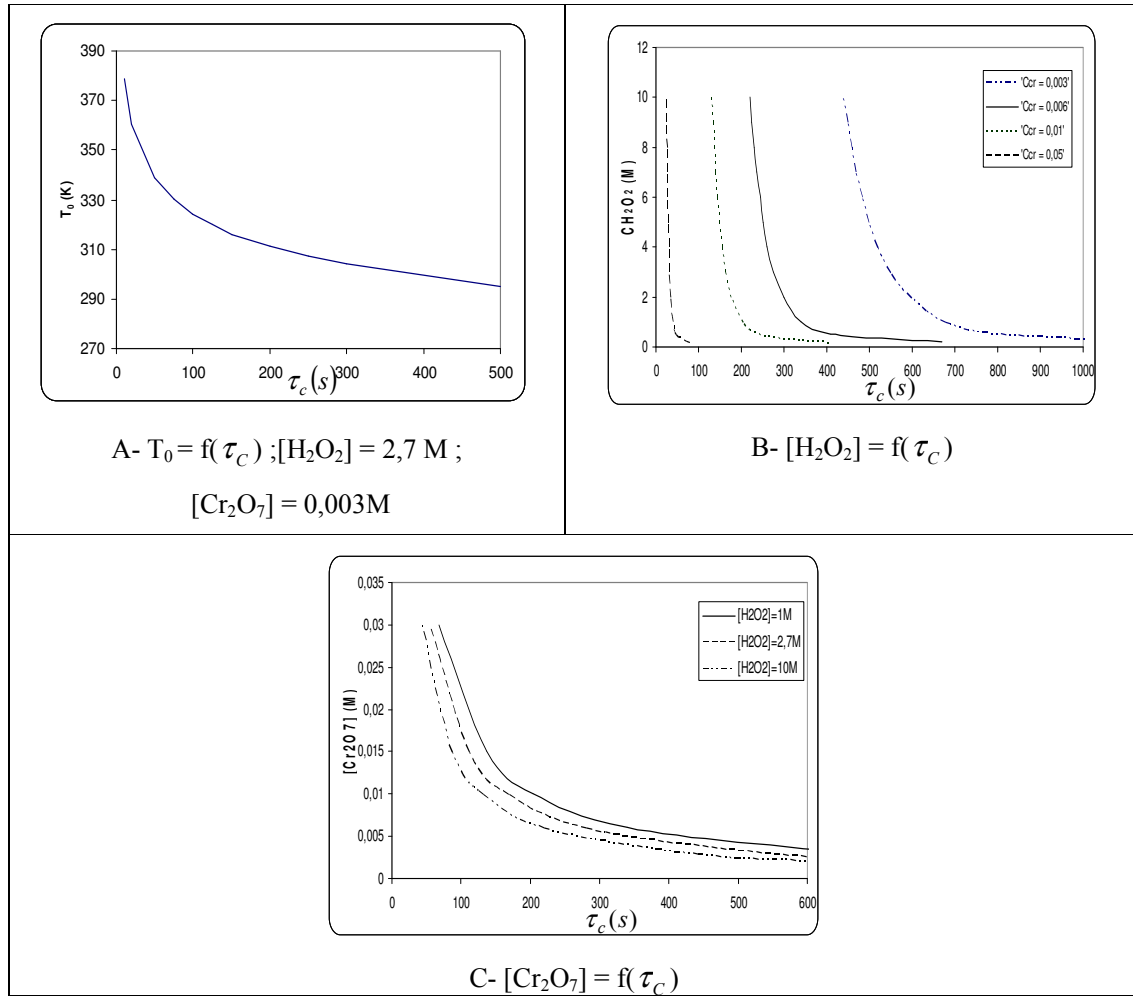


Figure III-D-14: Stabilité du réacteur

La figure III-D-2-B donne les limites de stabilité en fonction de la concentration du peroxyde et la constante thermique τ_c pour quatre concentrations en dichromate.

La figure III-D-2-C donne les limites de stabilité en fonction de la concentration du dichromate et la constante thermique τ_c pour trois concentrations en peroxyde.

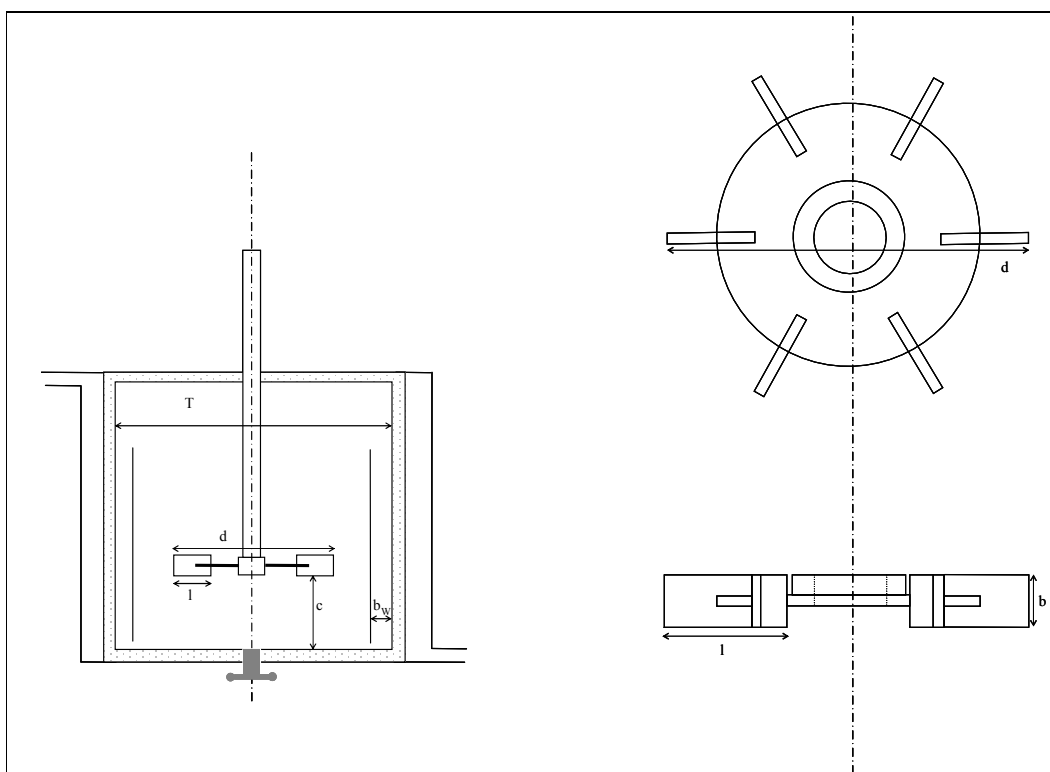
Pour de fortes valeurs de concentration du dichromate (forte exothermicité), des faibles valeurs de τ_c (grande capacité d'échange) sont requises pour obtenir la stabilité.

ANNEXES CHAPITRE IV

Annexe IV-A : Configuration du réacteur

Le réacteur utilisé est une cuve cylindrique en acier inoxydable qui obéit à la configuration classique de Holland et Chapman (1966). Ses caractéristiques sont les suivantes :

T : diamètre interne du réacteur	$11. 10^{-2} \text{ m}$
d : diamètre du mobile d'agitation	$4. 10^{-2} \text{ m}$
l : largeur des pales	$1. 10^{-2} \text{ m}$
b : hauteur des pales	$0,8. 10^{-2} \text{ m}$
b_w : largeur des chicanes	$1. 10^{-2} \text{ m}$
c : hauteur en dessous du mobile	$4,4. 10^{-2} \text{ m}$



Annexe IV-B : Caractérisation du catalyseur

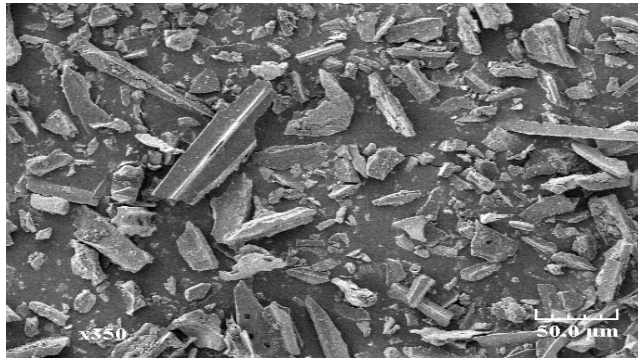
La détermination de la tortuosité s'avère difficile. On trouve dans la littérature que les valeurs sont généralement comprises entre 1,5 et 3,5

Références	Catalyseur	Tortuosité τ
Aces et Cooper (1972)	Charbon actif- Platine	2
Komiyama et Smith (1975)	Charbon actif	1,6
Shibuya et Uraguchi (1977)	Charbon actif	3,3

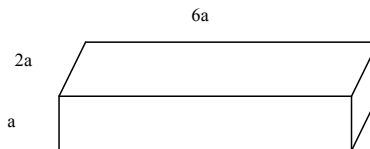
La tortuosité peut être déterminée approximativement par la corrélation suivante : $\tau = \frac{1}{\varepsilon}$ (Lordgooei 2001). On trouve $\tau=1,9$. On peut choisir la valeur de tortuosité suivante : $\tau = 2$

Forme des particules :

Comme le montre ci-dessous la photographie du microscope électronique à balayage, les particules n'ont pas une forme géométrique précise et régulière.



On peut considérer ces particules comme des parallélépipèdes de la forme suivante :



En supposant que d_p représente la plus grande dimension dans la particule, on trouve : $d_p = \sqrt{41} a$

Le diamètre équivalent d'une sphère de même surface est : $d_{p,eq} = \sqrt{\frac{40}{\pi}} a = \sqrt{\frac{40}{41 \pi}} d_p$

Pour $d_p = 20 \mu\text{m}$, on trouve $d_{p,eq} = 11,15 \mu\text{m}$.

Annexe IV-C : Caractérisations du nitrobenzène et de l'aniline

Nitrobenzène

Utilisations :

Le nitrobenzène est utilisé dans plusieurs applications industrielles. Il constitue un intermédiaire de synthèse organique notamment pour la fabrication de l'aniline, de la benzidine, d'explosifs et de colorants. Il est aussi un bon solvant qui permet le masquage des odeurs désagréables (dans les peintures...)

Propriétés physiques :

Le nitrobenzène se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore à jaune pâle, d'odeur caractéristique d'amandes amères et perceptible dès 0,018 ppm. Il est à peine soluble dans l'eau (0,19g/100g à 20°C), très soluble dans l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et les huiles.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	123,1 g/mole
Point de fusion	5,7°C
Point d'ébullition	211°C à la pression atmosphérique
Densité	1,2
Tension de vapeur	0,026 kPa à 20°C
Point d'éclair	88°C
Température d'auto – inflammation	481°C

Propriétés chimiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, le nitrobenzène est un produit stable. Il se décompose à température élevée, en particulier en présence de flammes.

Le nitrobenzène peut réagir vigoureusement ou former des mélanges détonants avec de nombreux composés, en particulier les agents oxydants, agent réducteurs, soude, acide nitrique...

Il attaque de nombreuses matières plastiques et les métaux chimiquement actifs tel que l'étain et le zinc.

Risques :

Le nitrobenzène présente un risque d'incendie, il est modérément inflammable (point d'éclair : 88°C). Ses vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 1,8 à 40% en volume. Il présente de plus des risques toxicologiques.

Aniline

Utilisations :

L'aniline est utilisée dans la fabrication des produits chimiques de colorant et de caoutchouc. Les produits chimiques en caoutchouc contribuent pour 48% tandis que le colorant à hauteur de 35% de

toute la production. L'industrie pharmaceutique contribue à presque 4-5% de la demande. L'aniline est ici utilisée dans la fabrication des analgésiques et de la vitamine B2.

Ce produit est largement répandu dans les isocyanates, les matériaux photographiques et les produits chimiques de spécialité.

Processus de fabrication :

L'aniline est produite en utilisant le nitrobenzène. Deux processus permettent la formation de l'aniline du nitrobenzène

- **Processus de Sumitomo**

L'aniline est produite par l'hydrogénation catalytique du nitrobenzène à l'état vapeur. Le gaz d'hydrogène est mélangé à du nitrobenzène au-dessus de catalyseurs tels que le tungstène pour obtenir l'aniline.

- **Méthode de Dupont**

L'hydrogénation du nitrobenzène est catalysée en phase liquide. L'aniline est ensuite distillée et condensée pour produire l'aniline pure.

Dans les deux les processus 0,875 tonnes de benzène, 0,72 tonnes d'acide nitrique, 0,08 tonnes d'hydrogène et 0,02 tonnes d'acide sulfurique sont nécessaires pour produire 1 tonne d'aniline.

Annexe IV-D : Détermination de $k_L a$ par une méthode d'absorption avec réaction chimique (méthode d'oxydation des sulfites) :

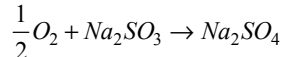
1 : Principe

Cette méthode consiste à réaliser une absorption d'un gaz dans un liquide réactif dans des conditions telles que le processus est commandé par le transfert de matière du gaz vers le liquide. Les conditions de fonctionnement doivent être choisies de façon à assurer un régime de réaction lente ($0,02 < Ha < 0,3$ et $k_L a \ll k_{C_{B,0}}$ avec B le réactif liquide). Ce régime est tel que la réaction chimique est trop lente pour modifier le taux d'absorption (pas de réaction dans le film liquide : il n'y a pas d'accélération dans le transfert de matière dû à la réaction chimique) mais assez rapide pour que la concentration du gaz dissous dans la masse liquide soit nulle. Dans cette situation, le processus est commandé par le transfert de matière gaz - liquide et ainsi la vitesse de consommation du gaz A est égale à sa vitesse de diffusion, soit :

$$r_A = k_L a C_A^*$$

On peut donc penser qu'en effectuant un bilan de matière sur une espèce toujours présente dans le milieu et dont on peut estimer la concentration, on pourra trouver une valeur de r_A et ainsi de $k_L a$.

La réaction choisie est l'oxydation du sulfite de sodium (réactif B) par l'oxygène de l'air (soluté A) :



2 : Mode opératoire

L'étude est réalisée dans la même installation que celle présentée pour l'étude de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène. Dans cette étude on travaille en mode semi fermé. On introduit une solution de sulfite de sodium avec une quantité précise d'une solution de sulfate de cobalt (catalyseur). On laisse l'alimentation en air ouverte et on lance simultanément l'agitation et l'enregistrement. Dès que l'agitation est mise en œuvre, la réaction débute. Elle est conduite jusqu'à la conversion totale du sulfite de sodium. On travaille à un débit d'air constant.

La quantité de catalyseur est choisie de façon à assurer un régime de réaction lente. La dernière étape consiste à purger le système avec l'azote avant d'ouvrir le réacteur et de le nettoyer.

La constante cinétique k dépend du pH de la solution (Linek 1970). Afin de travailler avec une valeur de k qui assure le régime de réaction désirée, on ajuste le pH de la solution à 8,2 par addition d'acide sulfurique concentré.

Le système d'échantillonnage nous permet de retirer des échantillons de la phase liquide pendant la réaction. Les sulfites présents en solution sont alors oxydés par de l'iode en excès, qui est ensuite dosé par une solution de thiosulfate. On peut ainsi grâce à un dosage en retour déterminer la concentration en sulfite et par suite suivre son évolution au cours du temps.

Dosage :

- Réaction sulfite - iode : $SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$
- Réaction iode - thiosulfate : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

La concentration en sulfite de sodium est donnée par l'expression suivante :

$$C_{SO_3^{2-}} = \frac{C_{I_2} V_{I_2} - \frac{1}{2} V_{eq} C_{S_2O_3^{2-}}}{V_{SO_3^{2-}}}$$

$$\text{Bilan de matière : } V_L \frac{dC_{SO_3^{2-}}}{dt} + 2k_L a C_{O_2}^* = 0$$

$$\text{avec } C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}}{H_e} \text{ et } r = k C_{O_2}^2 C_{CO^{2+}}$$

2 : Résultats

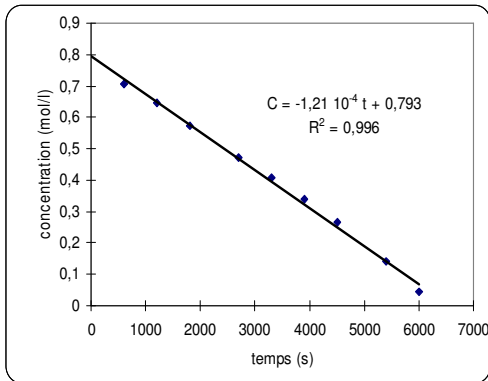


Figure IV-D-1 : Variation de la concentration de sulfite de sodium au cours du temps, N = 2000 rpm, T = 293 K

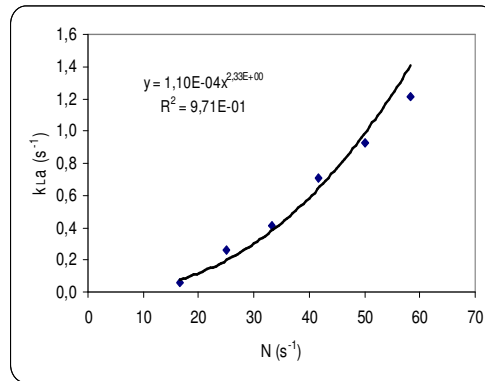


Figure IV-D-2 : Variation du $k_L a$ en fonction de la vitesse d'agitation T = 293 K

Les deux figures ci-dessus représentent une évolution typique de la concentration en sulfite de sodium en fonction du temps et l'évolution de la conductance du transfert de matière gaz – liquide en fonction de la vitesse d'agitation. A partir de la deuxième figure on peut tirer l'expression de $k_L a$ suivante : $k_L a = 1,110^{-4} N^{2,33}$

3 : Conclusion

Bien que cette méthode soit largement répandue pour les réacteurs gaz liquide, elle donne ici des valeurs de $k_L a$ différentes de celles produites dans des réacteurs triphasés.

La réaction de l'oxydation de sulfite étudiée est catalysée par les ions métalliques. Nous avons remarqué que la réaction peut se produire même sans ajout de cobalt. Ceci vient du fait que notre réacteur est métallique et ainsi il peut jouer le rôle d'un catalyseur. Malgré que la vitesse de réaction en absence de cobalt soit très faible, on peut considérer qu'elle présente une source d'erreur.

Annexe IV-E : Solubilité de l'hydrogène dans le milieu réactionnel

1 : Données bibliographiques

- **Système Hydrogène - Nitrobenzène**

On trouve dans la littérature peu de données sur la solubilité de l'hydrogène dans le nitrobenzène.

Lühring et Schumpe (1989), donnent une valeur de la constante d'Henry pour $T = 293,2 \text{ K}$: $H_e = 72370 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$, ce qui est équivalent à une solubilité de : $S = 1,39 \text{ mol/m}^3$ sous 1 atm.

Stephen et Stephen (1963) donnent des valeurs de la solubilité pour une température de 293 et 298 K.

T (K)	S ($\text{cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^3$)	S ($\text{mol H}_2/\text{m}^3$)
293	0,0353	1,576
298	0,0371	1,656

Radhakrishnan (1983) a étudié la variation de la solubilité avec la température. Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

T (K)	S (mol/m^3)
298	1,574
313	1,710
323	1,778
333	1,856
343	1,978

- **Système Hydrogène - Aniline**

Lühring et Schumpe (1989), donnent une valeur du coefficient d'Henry pour une température de 293,2K : $H_e = 93870 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ce qui est équivalent à une solubilité de $1,076 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-3}$ sous 1 atm.

Stephen et Stephen (1963) proposent deux valeurs pour deux températures différentes :

T ($^{\circ}\text{C}$)	S ($\text{cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^3$)	S ($\text{mol H}_2/\text{m}^3$)
20	0,0303	1,353
25	0,0285	1,576

On remarque qu'il y a une différence de l'ordre de 20% entre les deux auteurs.

- **Système Hydrogène - Eau**

Dack (1975) donne une solubilité pour une température de 298 K : $S = 0,789 \text{ mol/m}^3$ sous 1 atm.

Stephen et Stephen (1963) proposent les valeurs suivantes :

T (°C)	S (mol H ₂ /m ³)
20	0,892
25	0,888

A partir de ces dernières valeurs, on remarque que la solubilité de l'hydrogène dans l'eau varie peu en fonction la température.

2 : Expression du coefficient d'Henry :

A l'équilibre, la fugacité de l'hydrogène à l'état liquide est égale à celle à l'état vapeur :

$$f_{H_2,liq} = f_{H_2,vap}$$

$$\text{avec } f_{H_2,vap} = P y_{H_2} \phi_{H_2}^{vap} \approx P \phi_{H_2}^{*,vap}(T, P) \text{ car } y_{H_2} \approx 1$$

$$\text{comme } x_{H_2} \text{ est faible, on peut écrire : } f_{H_2,liq} = x_{H_2} H_{e_{H_2}}(T, P) \text{ d'où : } H_{e_{H_2}} = \frac{P}{x_{H_2}} \phi_{H_2}^{*,vap}(T, P)$$

$$\text{pour des pressions faibles on a } \phi_{H_2}^{*,vap} \approx 1, \text{ d'où } H_{e_{H_2}} = \frac{P}{x_{H_2}}$$

On peut exprimer le coefficient d'Henry en fonction de la solubilité (la fraction molaire x_{H_2} est proportionnelle à la solubilité S_{H_2}) :

$$H_{e_{H_2}} = \frac{P}{S_{H_2}} \quad (\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3)$$

$$\text{Le coefficient d'Henry peut s'écrire sous la forme suivante : } H_e(T) = H_e(T_0) \exp \left[-\frac{E_s}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

3 : Influence de la pression de vapeur sur la solubilité de l'hydrogène

La solubilité de l'hydrogène dans un composé C_i est déterminée par la relation suivante :

$$S_{H_2, C_i} = \frac{(P - P_v)}{H_{e, H_2, C_i}}$$

P_v représente la pression de vapeur du mélange réactionnel. Ce paramètre dépend de la composition du mélange et de la température.

On peut exprimer la pression de vapeur de la manière suivante :

$$P_v = x_{Nb} P_v(Nb) + x_{An} P_v(An) + P_v(H_2O)$$

où x_{Nb} , x_{An} sont les fractions molaires respectives du nitrobenzène et de l'aniline dans la phase organique. L'eau est seule dans sa phase.

$P_v(Nb)$, $P_v(An)$, $P_v(H_2O)$ sont les pressions de vapeur des trois constituants.

Le tableau suivant représente la variation de la pression de vapeur du milieu réactionnel en fonction de la température et de l'avancement de la réaction. Ce calcul est fait pour une pression totale de 3 bar.

X : représente l'avancement de la réaction par rapport au nitrobenzène et T la température.

X	Pv			Pv/P		
	0,00	0,50	1,00	0,00	0,50	1,00
T(K)						
293	2,22E+01	1,17E+03	1,56E+03	0,00007	0,00784	0,00788
303	4,84E+01	2,14E+03	2,84E+03	0,00016	0,01428	0,01436
313	9,93E+01	3,74E+03	4,95E+03	0,00033	0,02495	0,02512
323	1,93E+02	6,28E+03	8,31E+03	0,00064	0,04201	0,04237
333	3,58E+02	1,02E+04	1,35E+04	0,00118	0,06789	0,06857

On remarque que pour un avancement faible qui est le cas pour l'étude menée en réacteur fermé, la pression de vapeur de la solution est négligeable, ainsi que pour des températures inférieures à 333 K.

Annexe IV-F : Valeurs de k_{app}

Les quatre tableaux suivants représentent les valeurs de k_{app} trouvées pour les différentes charges de catalyseur étudiées.

Tableau IV-F-1: Valeurs de $k_{app} \times 10^3$ (s^{-1}) pour $C_{cat} = 0,5 \text{ kg/m}^3$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,38	2,56	3,06	3,36	3,55	3,64	3,68
293	0,62	3,44	4,01	4,83	5,06	5,22	5,28
303	0,65	4,17	5,72	6,81	7,43	7,44	7,61
313	0,72	5,88	8,14	9,87	10,86	10,72	11,47
323	0,99	7,28	10,31	13,13	14,23	15,40	16,20
333	0,89	8,78	13,18	16,75	18,92	20,73	21,38

Tableau IV-F-2: Valeurs de $k_{app} \times 10^3$ (s^{-1}) pour $C_{cat} = 1 \text{ kg/m}^3$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,77	3,93	6,13	7,37	7,86	7,96	8,15
293	1,56	5,13	7,52	9,26	10,26	11,32	11,16
303	1,36	6,20	9,12	11,57	13,24	14,38	15,78
313	1,62	7,63	12,02	16,17	18,19	20,84	21,32
323	1,73	8,48	14,64	20,30	25,29	27,83	30,32
333	1,87	10,50	17,19	25,40	31,80	35,95	38,95

Tableau IV-F-3: Valeurs de $k_{app} \times 10^3$ (s^{-1}) pour $C_{cat} = 1,5 \text{ kg/m}^3$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,57	4,49	7,42	9,54	11,70	11,49	11,95
293	0,91	5,21	7,98	10,50	12,22	13,38	14,00
303	1,02	6,26	10,42	14,06	16,51	18,25	19,83
313	1,05	7,73	13,01	18,78	22,94	25,72	28,66
323	1,13	8,99	16,95	23,34	30,17	36,32	38,80
333	1,20	10,74	20,53	29,72	36,74	44,91	50,71

Tableau IV-F-4: Valeurs de $k_{app} \times 10^3$ (s^{-1}) pour $C_{cat} = 2 \text{ kg/m}^3$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,75	5,13	8,49	11,19	13,40	14,90	15,00
293	0,95	6,40	10,46	14,89	17,30	19,80	20,71
303	1,19	8,10	12,35	19,10	23,80	26,70	28,73
313	1,43	9,87	16,05	24,19	30,86	34,85	39,39
323	1,70	9,55	18,35	27,27	35,90	42,45	49,14
333	1,33	11,15	21,04	33,20	45,20	54,70	63,08

Annexe IV-G : Détermination de k_{LS}

Dans la littérature on trouve plusieurs corrélations qui expriment la constante de transfert k_{LS} . Ces corrélations expriment le nombre adimensionnel de Sherwood. Il s'agit d'en choisir une qui soit adaptée au cas des solides en suspension dans une cuve agitée et de taille d'environ 20 μm .

Relation d'Armenate et Kirwan [1989]

La corrélation d'Armenate et Kirwan est proposée pour des particules de tailles inférieures à 30 μm :

$$Sh = 2 + 0,52 \left(\frac{\varepsilon^{1/3} dp^{4/3}}{\nu} \right)^{0,52} Sc^{1/3}$$

$$\text{avec : } Sh = \frac{k_{LS} d_p}{D}, \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{\nu}{D}, \quad \varepsilon = \frac{N_p d^5 N^3}{V}$$

avec ε est la Puissance dissipée par unité de masse, N_p le nombre de puissance, d le diamètre de l'agitateur, N la vitesse d'agitation, V le volume réactionnel, d_p le diamètre spécifique du catalyseur, ν la viscosité cinématique et D le coefficient de diffusion.

On a pris d_p le diamètre équivalent de la sphère qui a la même surface que la particule.

Relation de Sano [1974]

Cette corrélation est établie pour les cuves agitées et les colonnes à bulle, et pour des particules de diamètres compris entre 60 et 1100 μm

$$Sh = \left[2 + 0,4 \left(\frac{\varepsilon dp^4}{\nu^3} \right)^{1/4} Sc^{1/3} \right] \phi_c$$

ϕ_c : facteur de forme surfacique

Relation de Levins et Glastonbury [1972]

Cette corrélation est établie pour une cuve agitée, et qui fait intervenir le rapport d/T des diamètres respectifs du mobile d'agitation et de la cuve.

$$Sh = 2 + 0,47 \left(\frac{\varepsilon^{1/3} dp^{4/3}}{\nu} \right)^{0,62} Sc^{0,36} \left(\frac{d}{T} \right)^{0,17}$$

Conclusion : On trouve, pour $N = 2500$ rpm, les valeurs suivantes : $k_{LS} = 0,124$ cm/s, $k_{LS} = 0,116$ cm/s et $k_{LS} = 0,121$ cm/s respectivement par les relations de Armenate, Sano et Levins.

On voit que les valeurs sont proches, mais notre choix s'est porté sur la corrélation d'Armenate et Kirwan car la taille de nos particules est dans le domaine d'application de cette corrélation.

Annexe IV-H : Détermination du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nitrobenzène

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nitrobenzène peut être calculé par différentes corrélations.

Wilke-Chang [1955]

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nitrobenzène est donné par la relation suivante:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (x_B M_B)^{0,5} T}{\mu_B V_A^{0,6}}$$

où T est la température en K, M_B la masse molaire du solvant, μ_B la viscosité du solvant (Cp), V_A le volume moléculaire (cm^3/mole) à la température d'ébullition (pour l'hydrogène $V = 14,3 \text{ cm}^3/\text{mole}$) et x le paramètre d'association ($x = 2,6$ pour l'eau et 1 pour le nitrobenzène et l'aniline).

On trouve pour $T = 303 \text{ K}$, $D_{H_2,NB} = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tyn et Calus [1986]

$$D_{AB} = \frac{8,93 \cdot 10^{-8}}{\mu_B} T \left(\frac{V_A}{V_B^2} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{\psi_B}{\psi_A} \right)^{0,6} \quad \text{avec : } \psi_i = V_i \sigma_i^{0,25}$$

Le volume moléculaire du nitrobenzène est déterminé par la méthode de Calus : $V_b = 0,285 V_c^{1,018}$

Avec σ_i la tension superficielle du composé i et V_c le volume critique.

On trouve pour $T = 303 \text{ K}$, $D_{H_2,NB} = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Reddy et Doraiswamy [1967]

$$D_{AB} = \frac{8,5 \cdot 10^{-8} M_B^{0,5} T}{\mu_B V_A^{1/3} V_B^{1/3}}$$

Pour $T = 303 \text{ K}$, on trouve $D_{H_2,NB} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Nakanishi [1978]

$$D_{AB}^0 = \left(\left[\frac{2,9726 \cdot 10^{-5}}{\mu_B (I_A Q_A V_A)^{1/3}} \right] + \left[\frac{0,716 \cdot 10^{-5} A_B S_B V_B}{\mu_B I_A S_A Q_A V_A} \right] \right) \text{ et } D_{AB} = D_{AB}^0 \frac{T}{T^0}$$

Pour notre système (hydrogène - nitrobenzène), les valeurs des paramètres sont : $I_A = 1,5$, $S_A = S_B = 1$, $Q_A = 1$ et $A_B = 1$.

Pour $T = 303\text{K}$, on trouve $D_{\text{H}_2,\text{NB}} = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Conclusion : Les valeurs trouvées sont proches les unes des autres, et bien que la relation de Tyn-Calus soit la plus récente, notre choix est porté sur celle donnée par Wilke et Chang car elle est la plus simple et la plus utilisée.

Annexe IV-I : Limitations de transfert de matière

Limitation de transfert gaz liquide

$$\alpha = \frac{R_A}{k_L a C_{H_2}^I}$$

 $C_{cat} = 0,5 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,19	0,37	0,18	0,10	0,06	0,04	0,03
293	0,29	0,45	0,22	0,13	0,08	0,05	0,03
303	0,27	0,50	0,28	0,17	0,10	0,06	0,04
313	0,28	0,64	0,36	0,22	0,14	0,08	0,06
323	0,35	0,73	0,42	0,27	0,17	0,11	0,08
333	0,29	0,81	0,50	0,32	0,20	0,14	0,09

 $C_{cat} = 1 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,39	0,57	0,37	0,22	0,13	0,08	0,06
293	0,72	0,67	0,41	0,25	0,16	0,11	0,07
303	0,57	0,74	0,45	0,28	0,18	0,12	0,09
313	0,62	0,83	0,54	0,36	0,23	0,16	0,11
323	0,61	0,85	0,60	0,42	0,30	0,20	0,15
333	0,61	0,97	0,65	0,48	0,34	0,24	0,17

 $C_{cat} = 1,5 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,29	0,65	0,44	0,28	0,20	0,12	0,08
293	0,42	0,69	0,43	0,28	0,19	0,13	0,09
303	0,43	0,75	0,51	0,34	0,23	0,16	0,11
313	0,40	0,84	0,58	0,42	0,29	0,20	0,15
323	0,40	0,90	0,70	0,48	0,35	0,26	0,19
333	0,39	0,99	0,78	0,56	0,40	0,30	0,22

 $C_{cat} = 2 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,38	0,75	0,51	0,33	0,23	0,16	0,10
293	0,44	0,84	0,56	0,40	0,27	0,19	0,13
303	0,50	0,97	0,61	0,47	0,33	0,23	0,16
313	0,55	1,08	0,72	0,54	0,39	0,28	0,21
323	0,60	0,96	0,75	0,56	0,42	0,31	0,24
333	0,43	1,03	0,80	0,63	0,49	0,37	0,28

Conclusion : Les limitations de transfert gaz – liquide sont importantes.

Limitation de transfert liquide solide

$$Ca = \frac{R_A L_p \rho_p}{k_{LS} C_{cat} C_{H_2}^I}$$

$C_{cat} = 0,5 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
293	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
303	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
313	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
323	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
333	0,00	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04

$C_{cat} = 1 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
293	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
303	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
313	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
323	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
333	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04

$C_{cat} = 1,5 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
293	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
303	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
313	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
323	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
333	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03

$C_{cat} = 2 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
293	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
303	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
313	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
323	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
333	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03

Conclusion : Les valeurs du nombre de Carberry sont faibles ($Ca \leq 0,1$), ainsi la résistance au transfert liquide – solide est négligeable.

Diffusion interne (intra - particulaire)

$$\phi^2 = \frac{L_p^2 R_A \rho_p}{D_{eff} C_{cat} C_{H_2}^i}$$

 $C_{cat} = 0,5 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,01	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
293	0,01	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07
303	0,01	0,05	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09
313	0,01	0,07	0,09	0,11	0,12	0,12	0,12
323	0,01	0,07	0,11	0,13	0,15	0,16	0,17
333	0,01	0,08	0,12	0,16	0,18	0,20	0,21

 $C_{cat} = 1 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,01	0,04	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08
293	0,01	0,04	0,06	0,08	0,09	0,10	0,09
303	0,01	0,05	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12
313	0,01	0,05	0,08	0,11	0,13	0,15	0,15
323	0,01	0,05	0,09	0,12	0,16	0,18	0,19
333	0,01	0,06	0,10	0,14	0,18	0,21	0,22

 $C_{cat} = 1,5 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,00	0,04	0,07	0,08	0,10	0,10	0,11
293	0,01	0,04	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11
303	0,01	0,04	0,06	0,09	0,11	0,12	0,13
313	0,01	0,05	0,08	0,11	0,13	0,15	0,17
323	0,01	0,05	0,09	0,12	0,16	0,19	0,21
333	0,01	0,05	0,10	0,14	0,18	0,21	0,24

 $C_{cat} = 2 \text{ kg m}^{-3}$

T (K) \ N(rpm)	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
283	0,01	0,04	0,07	0,09	0,12	0,13	0,13
293	0,01	0,05	0,08	0,11	0,13	0,15	0,15
303	0,01	0,05	0,07	0,12	0,15	0,17	0,18
313	0,01	0,06	0,09	0,14	0,17	0,20	0,22
323	0,01	0,05	0,09	0,13	0,18	0,21	0,24
333	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,24	0,27

Conclusion : Les valeurs du module de Thiele sont faibles ($\phi^2 \leq 0,3$), ainsi les limitations de diffusion interne sont négligeables.

Annexe IV-J : Etudes des limitations de transfert thermique

Afin de quantifier les limitations du transfert thermique, nous avons vérifié le critère donné par Mears [1971] :

$$T_a\beta < 0,05$$

avec $\beta = \frac{C_A^i [-\Delta H_A] D_e}{\lambda_p T}$ et $T_a = \frac{E}{RT}$)

Pour calculer le paramètre β , une connaissance de la conductivité thermique efficace de la particule de catalyseur est nécessaire. Aucune donnée expérimentale n'est disponible sur la conductivité thermique, mais la valeur donnée par Sehr's (1958) ($\lambda = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ kJ.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), déterminée pour le charbon actif en poudre avec l'air, peut être prise pour notre calcul. La conductivité thermique d'un liquide dans des conditions de réaction est habituellement beaucoup plus grande (10-100 fois) que celle de l'air à la température ambiante. Ainsi, en faisant le calcul avec la valeur donnée par Sehr's, on surestime la valeur réelle de $T_a\beta$.

Pour les températures étudiées le produit $T_a\beta$ est inférieur à 0,05, ainsi l'hypothèse du transfert thermique intramoléculaire négligeable est bien vérifiée. On trouve pour $T = 303 \text{ K}$, $T_a\beta = 8,5 \cdot 10^{-4}$.

Conclusion

Les limitations du transfert thermique intraparticulaires sont négligeables, ce qui signifie que la température du catalyseur est uniforme dans toute la particule.

Annexe IV-K : Variation de la concentration du nitrobenzène au cours d'un essai

La variation du nombre de mole d'hydrogène au cours d'un essai en mode fermé peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta n_{H_2} = \frac{\Delta P \cdot V_g}{RT}$$

On déduit l'expression de la variation du nombre de mole de nitrobenzène :

$$\Delta n_{NB} = \frac{\Delta n_{H_2}}{3}$$

Le nombre de mole de nitrobenzène initialement introduit dans le réacteur est:

$$n_{NB,init} = \frac{V_L \rho_{NB}}{M_{NB}}$$

Ainsi on trouve:

$$\frac{\Delta n_{nb}}{n_{NB,init}} = \frac{\Delta P \cdot V_G \cdot M_{NB}}{3RTV_L \rho_{NB}}$$

Conclusion

La variation du nombre de mole du nitrobenzène au cours d'un essai est de l'ordre de 0,4 %, ainsi l'hypothèse d'une conversion très faible est bien vérifiée.

Annexe IV-L : Programme d'identification du modèle cinétique global

Ce programme permet d'identifier simultanément les quatre paramètres du modèle cinétique global (k_0 , E, A, B).

L'identification est réalisée sur plusieurs fichiers de données à la fois, ce qui permet de parvenir à des valeurs moyennes et fiables pour l'ensemble des résultats.

Ci-dessous, un programme élaboré pour effectuer l'optimisation sur quatre fichiers de données. Ce programme comporte 7 fichiers: 4 fichiers de données, 1 Programme principal, 1 sous programme qui définit le système d'équations différentielles à résoudre, 1 sous programme de calcul d'erreurs.

%PROGRAMME PRINCIPAL

```
global Ni ptext1 kappexp1 T kapp1 ptext2 kappexp2 T2 kapp2 ptext3 kappexp3 T3 kapp3 ptext4
kappexp4 T4 kapp4 ptext5 kappexp5 T5 kapp5 ptext6 kappexp6 T6 kapp6
%lecture des kla
fopen('kapp0,5.m');
ptexp1=load('kapp0,5.m');
fopen('kapp1.m');
ptexp2=load('kapp1.m');
fopen('kapp1,5.m');
ptexp3=load('kapp1,5.m');
fopen('kapp2.m');
ptexp4=load('kapp2.m');

mc1=0.5;
mc2=1;
mc3=1.5;
mc4=2;

VL=0.75;
VG=0.64;
R=8.314;

N=ptexp1(:,1)/60;

for j=2:7
    for i=1:7
        kappexp1(i,j-1)=ptexp1(i,j);
        kappexp2(i,j-1)=ptexp2(i,j);
        kappexp3(i,j-1)=ptexp3(i,j);
        kappexp4(i,j-1)=ptexp4(i,j);
    end
end
for i = 1:7
for j = 1:6
    T=j*10+273;
kappexp1(i,j)=kappexp1(i,j)*1.0e4*exp(552/T)*VG/VL/R/T;
kappexp2(i,j)=kappexp2(i,j)*1.0e4*exp(552/T)*VG/VL/R/T;
kappexp3(i,j)=kappexp3(i,j)*1.0e4*exp(552/T)*VG/VL/R/T;
kappexp4(i,j)=kappexp4(i,j)*1.0e4*exp(552/T)*VG/VL/R/T;
```

```

end
end

ecart=1;
ni=1;
while ecart >=1e-4

param(1)=1e-5;
param(2)=3.2;
param(3)=log(1700);
param(4)=2700;

options = optimset('Display','final','MaxFunEvals',1000000);

[z,erreur]=fminsearch('errkla',param,options)
ecart=erreur
a=z(1)
alpha=z(2)
k0=exp(z(3))
E=z(4)

ni=ni+1;
if ni >= 10
    ecart=1e-5;
end
end

for i = 1:7
    NT=N(i);
    for j = 1:6
        T=j*10+273;
        kapp1(i,j)=z(1)*NT^z(2)*exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc1/(z(1)*NT^z(2)+exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc1);
        kapp2(i,j)=z(1)*NT^z(2)*exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc2/(z(1)*NT^z(2)+exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc2);
        kapp3(i,j)=z(1)*NT^z(2)*exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc3/(z(1)*NT^z(2)+exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc3);
        kapp4(i,j)=z(1)*NT^z(2)*exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc4/(z(1)*NT^z(2)+exp(z(3))*exp(-z(4)/T)*mc4);

    end
end

figure
plot(N,kapp1(:,1),'r',N,kappexp1(:,1),'+g',N,kapp1(:,2),'r',N,kappexp1(:,2),'+g',N,kapp1(:,3),'r',N,kappexp1(
(:,3),'+g',N,kapp1(:,4),'r',N,kappexp1(:,4),'+g',N,kapp1(:,5),'r',N,kappexp1(:,5),'+g',N,kapp1(:,6),'r',N,kappex
p1(:,6),'+g')
legend('m=0,5 g/l');
xlabel('vitesse d agitation N (tr/s)');
ylabel('kLa (s-1)');

figure
plot(N,kapp2(:,1),'r',N,kappexp2(:,1),'+g',N,kapp2(:,2),'r',N,kappexp2(:,2),'+g',N,kapp2(:,3),'r',N,kappexp2(
(:,3),'+g',N,kapp2(:,4),'r',N,kappexp2(:,4),'+g',N,kapp2(:,5),'r',N,kappexp2(:,5),'+g',N,kapp2(:,6),'r',N,kappex
p2(:,6),'+g')
legend('m=1 g/l');
xlabel('vitesse d agitation N (tr/s)');
ylabel('kLa (s-1)');

figure

```

```

plot(N,kapp3(:,1),'r',N,kappexp3(:,1),'+g',N,kapp3(:,2),'r',N,kappexp3(:,2),'+g',N,kapp3(:,3),'r',N,kappexp3(
(:,3),'+g',N,kapp3(:,4),'r',N,kappexp3(:,4),'+g',N,kapp3(:,5),'r',N,kappexp3(:,5),'+g',N,kapp3(:,6),'r',N,kappex
p3(:,6),'+g')
legend('m=1,5 g/l');
xlabel('vitesse d agitation N (tr/s)');
ylabel('kLa (s-1)');

```

```

figure
plot(N,kapp4(:,1),'r',N,kappexp4(:,1),'+g',N,kapp4(:,2),'r',N,kappexp4(:,2),'+g',N,kapp4(:,3),'r',N,kappexp4(
(:,3),'+g',N,kapp4(:,4),'r',N,kappexp4(:,4),'+g',N,kapp4(:,5),'r',N,kappexp4(:,5),'+g',N,kapp4(:,6),'r',N,kappex
p4(:,6),'+g')
legend('m=2 g/l');
xlabel('vitesse d agitation N (tr/s)');
ylabel('kLa (s-1)');

```

function sd=errkla(param)

```

global N NT x Ni k0 E ptepx1 kappexp1 T1 kapp1 ptepx2 kappexp2 T2 kapp2 ptepx3 kappexp3 T3 kapp3
ptepx4 kappexp4 T4 kapp4 ptepx5 kappexp5 T5 kapp5 ptepx6 kappexp6 T6 kapp6

```

```

x=param(1);
alpha=param(2);
k0=exp(param(3));
E=param(4);

```

```

kapp1=[];
kapp2=[];
kapp3=[];
kapp4=[];

```

```

for i = 1:7
    NT=N(i);
    for j = 1:6
        T=j*10+273;

```

```

        kapp1(i,j)=x*NT^alpha*k0*exp(-E/T)*mc1/(x*NT^alpha+k0*exp(-E/T)*mc1);
        kapp2(i,j)=x*NT^alpha*k0*exp(-E/T)*mc2/(x*NT^alpha+k0*exp(-E/T)*mc2);
        kapp3(i,j)=x*NT^alpha*k0*exp(-E/T)*mc3/(x*NT^alpha+k0*exp(-E/T)*mc3);
        kapp4(i,j)=x*NT^alpha*k0*exp(-E/T)*mc4/(x*NT^alpha+k0*exp(-E/T)*mc4);

```

```

    end
end
diff1=(kapp1-kappexp1);
diff2=(kapp2-kappexp2);
diff3=(kapp3-kappexp3);
diff4=(kapp4-kappexp4);

```

```

diff1c=diff1.^2;
diff2c=diff2.^2;
diff3c=diff3.^2;
diff4c=diff4.^2;

```

```

diffT=diff1c+diff2c+diff3c+diff4c;
sd=sum(sum(diffT))

```

ANNEXES CHAPITRE V

Annexe V-A : Caractérisation thermique du réacteur

Cette annexe présente la méthode de caractérisation thermique du réacteur. Cette approche consiste à déterminer le coefficient d'échange global et la capacité calorifique du réacteur.

1. Réponse à un échelon :

Pour réaliser cet essai nous avons effectué sur le milieu réactionnel l'expérience suivante : nous réalisons un échelon de température de 18 K (soit de 295 à 313 K) sur le liquide circulant dans la double enveloppe. La température du milieu réactionnel, initialement maintenue à 295 K, augmente pour atteindre une valeur asymptotique. Le profil thermique est représenté sur la figure suivante :

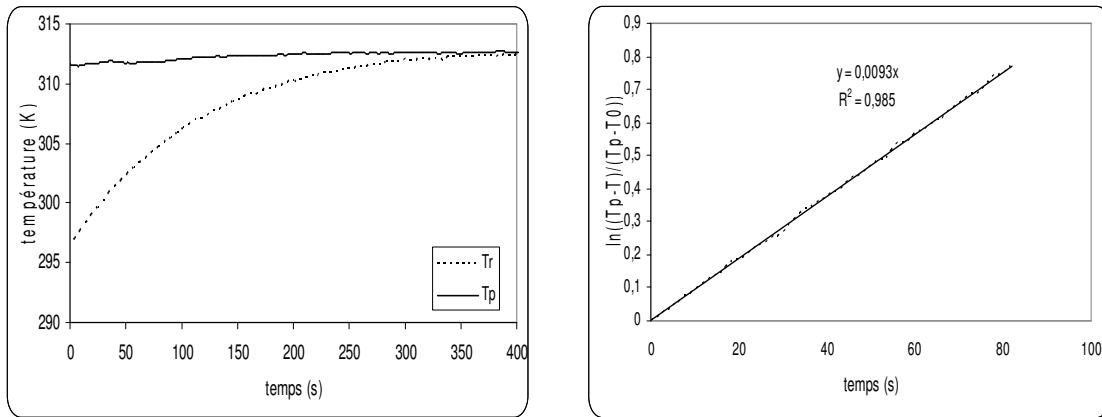


Figure V-A-14: Réponse à un échelon N = 2000 rpm

Interprétation des résultats

Ecrivons l'équation du bilan thermique durant la période de chauffe :

$$\left(m_{\text{réactif}} C_{p \text{ réactif}} + m_{\text{réacteur}} C_{p \text{ réacteur}} \right) \frac{dT}{dt} = UA(T_p - T) \quad \text{Eq V-A-26}$$

Que l'on peut écrire :

$$\varphi \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_c} (T_p - T) \quad \text{Eq V-A-2}$$

$$\text{Où : } \tau_c = \frac{m_{\text{réactif}} C_{p \text{ réactif}}}{UA} \quad \text{et} \quad \varphi = 1 + \frac{m_{\text{réacteur}} C_{p \text{ réacteur}}}{m_{\text{réactifs}} C_{p \text{ réactifs}}} \quad \text{Eq V-A-3}$$

Avec les conditions initiales $T_0 = 295$ K et $T_p = 313$ K, l'intégration conduit à :

$$\ln \left(\frac{T - T_p}{T_0 - T_p} \right) = - \frac{t}{\varphi \tau_c} \quad \text{Eq V-A-4}$$

En traçant le logarithme népérien de $\left(\frac{T_0 - T_p}{T - T_p}\right)$ en fonction du temps on obtient une droite de pente p

telle que :
$$p = \frac{1}{\varphi\tau_c}$$

Les résultats de ce traitement sont portés sur la figure V-A-1.

On trouve ainsi : $\varphi.\tau_c = 108\text{s}$

L'équation 4 donne :
$$T - T_p = (T_0 - T_p) \exp\left[-\frac{t}{\varphi\tau_c}\right]$$
 Eq V-A-5

Pour $t = \varphi.\tau_c$, $(T - T_p)$ atteint 63,2% de $(T_0 - T_p)$. On trouve de cette façon $\varphi.\tau_c = 110\text{s}$

Conclusion : Cette valeur est un peu différente de la valeur déterminée précédemment, mais on considère que la première est plus correcte du fait qu'elle est déterminée à partir de l'ensemble des points expérimentaux et que la seconde valeur est déterminée à partir d'un seul point.

2. Réponse à une rampe :

Avant de poursuivre le dépouillement des résultats, il faut s'assurer de la précision de l'estimation des paramètres. Pour cela nous allons étudier la réponse à une rampe pour différentes vitesses d'agitation. Pour comprendre cette démarche, revenons au bilan thermique en marche non isotherme qui s'écrit :

$$\varphi \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_c} (T_p - T)$$
 Eq V-A-6

Au bout d'un certains temps, la rampe $\frac{dT}{dt}$ est fixée, et la différence de température entre celle du réacteur et la double enveloppe devient alors constante. Ainsi les droites représentant les deux températures deviennent parallèles, comme l'attestent les coefficients directeurs identiques une fois le transfert établi ($0,065 \text{ K.s}^{-1}$ sur la figure V-A-2).

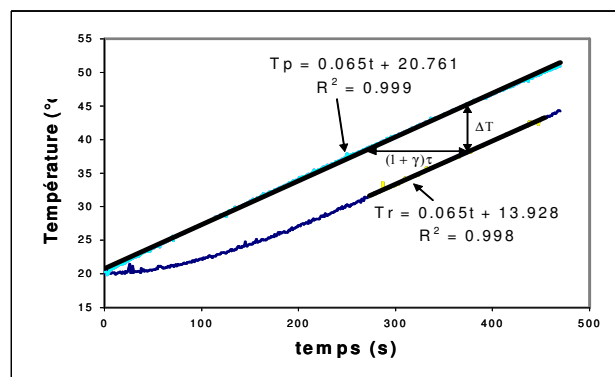


Figure V-A-15: Réponse à une rampe $N = 2000 \text{ rpm}$

La constante de temps p^{-1} ($p = 1/(\phi \cdot \tau_c)$) est égale au temps au bout duquel une température imposée sur la paroi est atteinte au sein du réacteur. L'écart ΔT pour un temps donné est égal à p^{-1} multiplié le coefficient directeur.

Le tableau suivant récapitule les valeurs de $\phi \cdot \tau_c$ pour différentes vitesses d'agitation :

Tableau V-A-1 : Les valeurs de la constante de temps τ

Exp n°	N (rpm)	$\phi \cdot \tau_c$ (s)
1	1000	121
2	1500	112
3	2000	108
4	2500	103
5	3000	107

Conclusion : Pour $N = 1000$ rpm on trouve que la valeur de $\phi \cdot \tau_c$ est supérieure aux autres valeurs, ceci vient du fait que cette vitesse d'agitation n'assure pas totalement l'homogénéisation du contenu du réacteur, et ainsi le transfert thermique de la double enveloppe est limitée.

Pour $N \geq 1500$ rpm, on voit que les valeurs sont devenues proches, on peut prendre une valeur moyenne de $\phi \cdot \tau_c$, égale à 108 s.

Les deux méthodes précédentes ne permettent pas de déterminer les deux paramètres séparément. Pour cette raison on a eu recours à une autre méthode permettant d'identifier ces deux paramètres.

3. Réponse à une puissance thermique

Au moyen d'une résistance électrique immergée dans le liquide, on chauffe le milieu, on applique une température constante sur la paroi du réacteur et on suit l'évolution de la température du liquide,

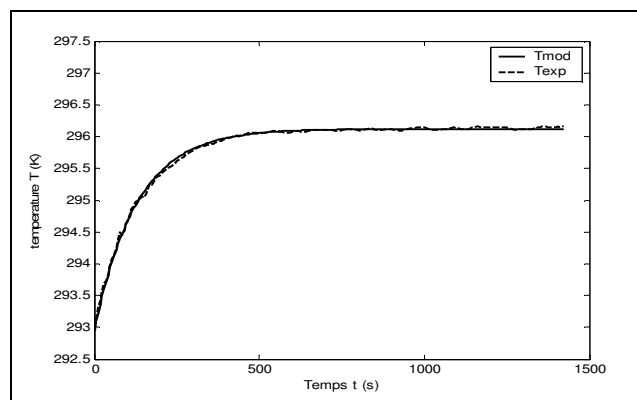


Figure V-A-3: Profil de la température : $N = 2000$ rpm, $T_p = 293$ K, Puissance de chauffe = 42W

Un programme fait sur Matlab permet de déterminer les caractéristiques thermiques de l'installation : $\phi = 1,125$ et $UA = 14,08$ W/K. On trouve alors $\tau_c = 95,9$ s

4. Détermination du coefficient global par une corrélation théorique

Cette partie consiste à étudier théoriquement la variation du coefficient de transfert de chaleur U en fonction de la vitesse d'agitation et la température.

Le coefficient d'échange U prend en compte trois composantes qui correspondent respectivement aux trois résistances au transfert thermique localisées à l'extérieur du réacteur ($1/h_{\text{int}}$), à travers la paroi ($1/h_p$) et du côté du fluide caloporteur ($1/h_{\text{ext}}$).

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad \text{Eq V-A-7}$$

- Calcul de h_p :

Le coefficient de transfert h_p est égal au rapport de la conductivité thermique de la paroi divisée par l'épaisseur.

$$h_p = \frac{\lambda_p}{e_p} \quad \text{Eq V-A-8}$$

Pour notre installation le coefficient h_p est de l'ordre de $5000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ($h_p = \frac{15}{3 \cdot 10^{-3}} = 5000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

- Calcul de h_{int} :

Rao et Murphy (Joshi 1982) ont étudié le transfert de matière pour des réacteurs agités par des turbines Rushton, et ont proposé un modèle pour les réacteurs équipés d'une double enveloppe.

$$Nu_{\text{int}} = \frac{h_{\text{int}} T}{\lambda} = 1,35 (N_{\text{Re}}^*)^{0,59} (N_{\text{Pr}})^{0,33} \left(\frac{\mu_{\text{paroi}}}{\mu_{\text{liquide}}} \right)^{-0,14} (N_{\text{Fr}})^{-0,10} \quad \text{Eq V-A-9}$$

$$\text{avec : } N_{\text{Re}}^* = \frac{d \rho_L}{\mu} (dN + 4v_g), \quad N_{\text{Pr}} = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad \text{et} \quad N_{\text{Fr}} = \frac{N^2 d}{g}$$

T : diamètre du réacteur

μ : viscosité dynamique (Pa s ou $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)

N : vitesse d'agitation (s^{-1})

d : diamètre de l'agitateur (m)

v_G : vitesse du gaz (m s^{-1})

ρ_L : masse volumique du liquide (kg m^{-3})

g : constante d'accélération de la pesanteur (m s^{-2})

λ : conductivité thermique ($\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$)

C_p : capacité calorifique du liquide ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Le tableau suivant regroupe les valeurs de h_{int} à une vitesse d'agitation de 2000 rpm et pour différentes températures :

Tableau V-A-2 : Valeurs de h_{int} à différentes températures, $N = 2000$ rpm

T (K)	293	303	313
h_{int} ($Wm^{-2}K^{-1}$)	2460	2600	2740

▪ Calcul de h_{ext} :

Dans la littérature on ne trouve pas de corrélations qui correspondent bien à notre système, néanmoins on a utilisé plusieurs corrélations qui sont utilisées pour des systèmes semblables [Rao 1973, Chilton 1944, Chapman 1964] ainsi on a trouvé différents valeurs, dont la plus cohérente est : [Chen 1946].

$$Nu_{ext} = \frac{h_{ext} D_{eq}}{k_{fc}} = 1,02 (N_{Re})^{0,45} (N_{Pr})^{0,5} \left(\frac{\mu_{liquide}}{\mu_{paroi}} \right)^{0,14} \left(\frac{D_{eq}}{H} \right)^{0,4} \left(\frac{D_a + a}{D_a} \right)^{0,8} (N_{Gr})^{0,05} \quad \text{Eq V-A-10}$$

avec : $D_{eq} = \frac{4 * \text{section}}{\text{périmètre mouillé}}$

$$N_{Re} = \frac{\rho_{fc} v_{fc} D_{eq}}{\mu_{fc}}, \quad N_{Pr} = \frac{\mu_{fc} C_{p,fc}}{\lambda_{fc}}, \quad N_{Gr} = \frac{D_{eq}^3 \rho_{fc}^2 g \beta \left(\frac{\Delta T}{2} \right)}{\mu_{fc}^2}$$

D_{eq} : diamètre équivalent (m)

D_a : diamètre externe du réacteur (m)

a : épaisseur de la double enveloppe (m)

H : hauteur du réacteur (m)

v_{fc} : vitesse du fluide caloporteur ($m s^{-1}$)

ρ_{fc} : masse volumique du fluide caloporteur ($kg m^{-3}$)

μ_{fc} : viscosité dynamique du fluide caloporteur ($Pa s$ ou $kg m^{-1} s^{-1}$)

λ_{fc} : conductivité thermique du fluide caloporteur ($W K^{-1} m^{-1}$)

$C_{p,fc}$: capacité calorifique du fluide caloporteur ($J kg^{-1} K^{-1}$)

β : Coefficient de dilatation thermique du fluide caloporteur (K^{-1})

ΔT : Élévation de température moyenne (K)

On trouve des valeurs de h_{ext} de l'ordre de $330 W.m^{-2}.K^{-1}$

On conclut alors que la résistance au transfert est localisée coté double enveloppe - milieu externe, car le coefficient de transfert externe est petit par rapport aux autres coefficients de transfert.

Le tableau suivant regroupe les valeurs du coefficient d'échange global calculées par les corrélations théoriques :

Tableau V-A-3 : Valeurs de U en fonction de la température et la vitesse d'agitation

N (rpm)	T _p (K)	293	303	313	323	333
1000		261	270	279	288	297
1500		266	276	285	295	304
2000		270	280	289	299	308
2500		273	282	292	302	311
3000		275	285	294	304	313
3500		277	286	296	306	315
5000		280	290	300	309	319

Dans le tableau V-A-4 on a regroupé les valeurs de τ_c déterminées à partir des corrélations théoriques. On remarque que ces valeurs ne varient pas beaucoup en fonction de la vitesse d'agitation (entre 1500 et 5000 une variation inférieure à 5%) et qu'elles sont proches de la valeur déterminée expérimentalement : $\tau_c = 95,9$ s.

Ce résultat n'est pas surprenant du fait que le coefficient de transfert global est peu dépendant du coefficient de transfert interne (h_{int}). Le coefficient (h_{int}) est à son tour ne varie pas beaucoup en fonction de la vitesse d'agitation :

$$h_{int} = \alpha (N_{Re}^*)^{0,59} (N_{Fr})^{-0,10} = \beta N^{1 \times 0,59 + 2 \times (-0,10)} = \beta N^{0,39}$$

Eq V-A-11

Tableau V-A-4 : Valeurs calculées de τ_c en fonction de la température et la vitesse d'agitation

N (rpm)	T _p (K)	293	303	313	323	333
1000		106	102	99	96	93
1500		104	100	97	94	91
2000		102	99	96	93	90
2500		101	98	95	92	89
3000		101	97	94	91	88
3500		100	97	93	91	88
5000		99	95	92	89	87

Cette étude a permis de conclure que la résistance au transfert est localisée coté double enveloppe - milieu externe, car le coefficient de transfert externe est petit par rapport aux autres coefficients de transfert.

Annexe V-B : Schéma de la réaction

L'hydrogénation du nitrobenzène est complexe, elle peut conduire à plusieurs réactions parallèles et consécutives et différents intermédiaires semi - hydrogénés. Haber a proposé un arrangement général de la réaction qui est en grande partie connu dans la littérature [Burge 1980].

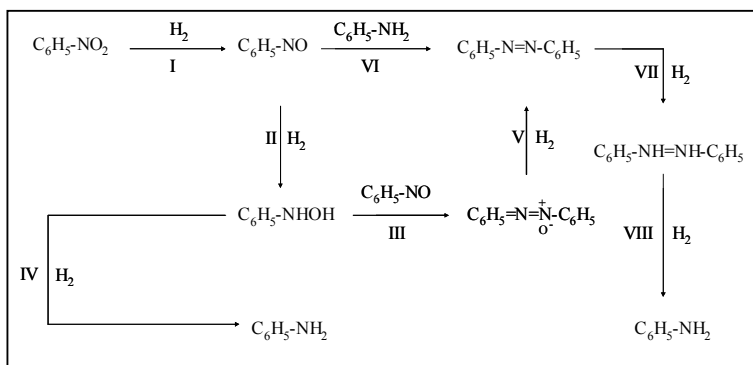


Figure V-B-1: Schéma de Haber

$C_6H_5-NO_2$:	Nitrobenzène	$C_6H_5-NH=NH-C_6H_5$:	Hydrazobenzène
C_6H_5-NO :	Nitrosobenzène	$C_6H_5-NH_2$:	Aniline
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$:	Azobenzène	$C_6H_5=N=N^+-C_6H_5$:	Azoxybenzène
C_6H_5-NHOH :	Phenylhydroxylamine		

En effet, selon ce schéma, la réduction du nitrobenzène en aniline peut se produire suivant trois voies principales:

- 1- Selon la voie I, II, IV, l'aniline est produite par l'intermédiaire de trois hydrogénations consécutives menant au nitrosobenzène et au phenylhydroxylamine comme intermédiaires de réaction.
- 2- Formation d'azobenzène par la condensation du nitrosobenzène et de l'aniline, suivie par la réduction en hydrazobenzène et en aniline (VI, VII et VIII).
- 3- Condensation des deux intermédiaires: le nitrosobenzène et le phenylhydroxylamine, menant à l'azoxybenzène (II et III).

Le mécanisme d'hydrogénation du nitrobenzène en phase liquide et les produits obtenus dépendent fortement de l'acidité de la solution. Dans les solutions acides, l'aniline est obtenue par des réactions consécutives impliquant le phenylhydroxylamine comme produit intermédiaire. En outre, l'aniline produite peut également être hydrogénée davantage ce qui diminue le rendement.

Dans les solutions basiques, les mécanismes sont plus complexes, l'hydrogénation mène d'abord à la formation de différents dimères, qui généralement sont lentement convertis en aniline.

L'hydrogénation du nitrobenzène dans l'éthanol mène à la formation du phenylhydroxylamine, comme produit intermédiaire, et de l'aniline comme produit final. L'hydrogénation dans les milieux alcalins ne donne pas des traces d'hydroxylamine par contre elle favorise la formation des dimères.

Annexe V-C : Equations de bilan thermique

Le bilan thermique dans le réacteur est donné par l'équation suivante :

$$UA(T_p - T) = m_{réactif} C_{P_{réactif}} (1 + \gamma) \frac{dT}{dt} + V_{org} r_{nb} \Delta_r H + \sum_{i=1}^3 \frac{dn_{i,g}}{dt} \Delta_v H_i \quad \text{Eq V-C-1}$$

où $n_{i,g}$ représente le nombre de mole de gaz du constituant i dans le ciel du réacteur :

$$n_{nb,g} = \frac{P_{nb} V_g}{RT}, \quad n_{an,g} = \frac{P_{an} V_g}{RT}, \quad n_{H_2O,g} = \frac{P_{H_2O} V_g}{RT} \quad \text{Eq V-C-2}$$

De plus, en supposant les phases liquides idéales :

$$n_{nb,g} = \frac{P_{v,nb} V_g}{RT} x_{nb}, \quad n_{an,g} = \frac{P_{v,an} V_g}{RT} x_{an}, \quad n_{H_2O,g} = \frac{P_{v,H_2O} V_g}{RT} x_{H_2O} \quad \text{Eq V-C-3}$$

Avec x_i la fraction molaire du constituant i dans sa phase et X l'avancement de la réaction, on a :

$$x_{nb,\varphi_{org}} = 1 - X, \quad x_{an,\varphi_{org}} = X, \quad x_{H_2O,\varphi_{aqu}} = 1, \quad \text{on pose } g_i(X) = x_i \quad \text{Eq V-C-4}$$

La variation du nombre de mole gazeux peut être exprimée comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{i,g}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[\frac{P_{v,i} V_g}{RT} x_i \right] = \frac{V_g}{R} \left(x_i \frac{d}{dt} \left[\frac{P_{v,i}}{T} \right] + \frac{P_{v,i}}{T} \frac{dx_i}{dt} \right) + \frac{P_{v,i}}{RT} x_i \frac{dV_g}{dt} \\ &= \frac{V_g}{RT^2} \left(x_i T \frac{dP_{v,i}}{dt} - P_{v,i} x_i \frac{dT}{dt} \right) + \frac{P_{v,i} V_g}{RT} \frac{dx_i}{dt} + \frac{P_{v,i}}{RT} x_i \frac{dV_g}{dt} \end{aligned} \quad \text{Eq V-C-5}$$

$P_{v,i}$ est de la forme : $P_{v,i} = \exp[f_i(T)]$

$$\frac{dP_{v,i}}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{df_i}{dT} P_{v,i} \quad \text{Eq V-C-6}$$

Les volumes des différentes phases sont variables au cours de la réaction. En négligeant les grandeurs de mélange, ils vérifient les relations suivantes :

$$V_{total} = V_L + V_G; \quad V_L = V_{org} + V_{eau}; \quad V_{org} = V_{nb} + V_{an} \quad \text{Eq V-C-7}$$

On peut exprimer ces volumes de la manière suivante :

$$V_{nb} = \frac{V_0 C_{0,nb} M_{nb}}{\rho_{nb}} (1 - X), \quad V_{an} = \frac{V_0 C_{0,nb} M_{an}}{\rho_{an}} X \quad \text{et} \quad V_{eau} = \frac{3V_0 C_{0,nb} M_{eau}}{\rho_{eau}} X \quad \text{Eq V-C-8}$$

On travaille avec une solution de nitrobenzène initialement pure : $\rho_{nb} = C_{0,nb} M_{nb}$

$$\text{ainsi : } V_{nb} = V_0(1 - X), \quad V_{an} = \frac{\rho_{nb} M_{an}}{\rho_{an} M_{nb}} X \quad \text{et} \quad V_{eau} = \frac{3\rho_{nb} M_{eau}}{\rho_{eau} M_{nb}} X \quad \text{Eq V-C-9}$$

$$\text{d'où : } V_{org} = V_0 + X \left(\frac{\rho_{nb} M_{an}}{\rho_{an} M_{nb}} - V_0 \right), \quad V_L = V_0 + X \left(\frac{\rho_{nb} M_{an}}{\rho_{an} M_{nb}} + \frac{3\rho_{nb} M_{eau}}{\rho_{eau} M_{nb}} - V_0 \right) \quad \text{et} \\ V_G = (V_T - V_0) + X \left(V_0 - \frac{\rho_{nb} M_{an}}{\rho_{an} M_{nb}} - \frac{3\rho_{nb} M_{eau}}{\rho_{eau} M_{nb}} \right) = a + bX \quad \text{Eq V-C-10}$$

$$\text{Avec } a = V_T - V_0 \quad \text{et} \quad b = V_0 - \frac{\rho_{nb} M_{an}}{\rho_{an} M_{nb}} - \frac{3\rho_{nb} M_{eau}}{\rho_{eau} M_{nb}} \quad \text{Eq V-C-11}$$

Ainsi :

$$\frac{dV_g}{dt} = b \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq V-C-12}$$

$$\text{A partir de l'équation V-D-4 (} g_i(X) = x_i \text{), on trouve } \frac{dx_i}{dt} = \frac{dX}{dt} \frac{dg_i}{dX} \quad \text{Eq V-C-13}$$

L'équation V-D-5 devient :

$$\frac{dn_{i,g}}{dt} = \frac{V_g}{RT^2} \frac{dT}{dt} P_{v,i} x_i \left(T \frac{df_i}{dT} - 1 \right) + \frac{1}{RT} \frac{dX}{dt} P_{v,i} \left[x_i b + V_g \frac{dg_i}{dX} \right] \quad \text{Eq V-C-14}$$

La vitesse de réaction r peut ici être exprimée de la manière suivante :

$$r_{nb} = -\frac{dC}{dt} = C_0 \frac{dX}{dt} \quad \text{Eq V-C-15}$$

Avec C et C_0 respectivement les concentrations à l'instant t et initiale du nitrobenzène.

L'équation V-D-1 devient :

$$U A (T_p - T) = \frac{dT}{dt} \left(V \rho C_p + m_R C_{PR} + \frac{V_g}{RT^2} \sum_{i=1}^3 \left[P_{v,i} x_i \left(T \frac{df_i}{dT} - 1 \right) \Delta_v H_i \right] \right) \\ + \frac{dX}{dt} \left(V_{nb} C_0 \Delta_r H + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^3 \Delta_v H_i P_{v,i} \left[x_i b + V_g \frac{dg_i}{dX} \right] \right) \quad \text{Eq V-C-16}$$

Finalement, on trouve

$$\frac{dT}{dt} = \frac{U A (T_p - T) - \frac{dX}{dt} \left(V_{nb} C_0 \Delta_r H + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^3 \Delta_v H_i P_{v,i} \left[x_i b + V_g \frac{dg_i}{dX} \right] \right)}{V \rho C_p + m_R C_{PR} + \frac{V_g}{RT^2} \sum_{i=1}^3 \left[P_{v,i} x_i \left(T \frac{df_i}{dT} - 1 \right) \Delta_v H_i \right]} \quad \text{Eq V-C-17}$$

Données issues de DIPPR:

$$P_{v,nb} = \exp \left[90.445 - \frac{9.7448 \cdot 10^3}{T} - 9.5228 \ln(T) + 7.5659 \cdot 10^{-18} T^6 \right] \text{ (Pa)} \quad \text{Eq V-C-18}$$

$$P_{v,an} = \exp \left[2.9128 \cdot 10^2 - \frac{1.6504 \cdot 10^4}{T} - 42.763 \ln(T) + 3.9918 \cdot 10^{-2} T \right] \quad \text{Eq V-C-19}$$

$$P_{v,H_2O} = \exp \left[73.649 - \frac{7.2582 \cdot 10^3}{T} - 7.3037 \ln(T) + 4.1653 \cdot 10^{-6} T^2 \right] \quad \text{Eq V-C-20}$$

$$\Delta_v H_{nb} = 6.7415 \cdot 10^4 \left(1 - \frac{T}{719} \right)^{0.38} \text{ (J/mol)} \quad \text{Eq V-C-21}$$

$$\Delta_v H_{an} = 7.2 \cdot 10^4 \left(1 - \frac{T}{699} \right)^{0.4584} \quad \text{Eq V-C-22}$$

$$\Delta_v H_{H_2O} = 5.2053 \cdot 10^4 \left(1 - \frac{T}{647.13} \right)^{\left(0.3199 - 0.212 \frac{T}{647.3} + 0.25795 \left(\frac{T}{647.3} \right)^2 \right)} \quad \text{Eq V-C-23}$$

Le tableau suivant regroupe les pressions de vapeur des constituants pour différentes températures :

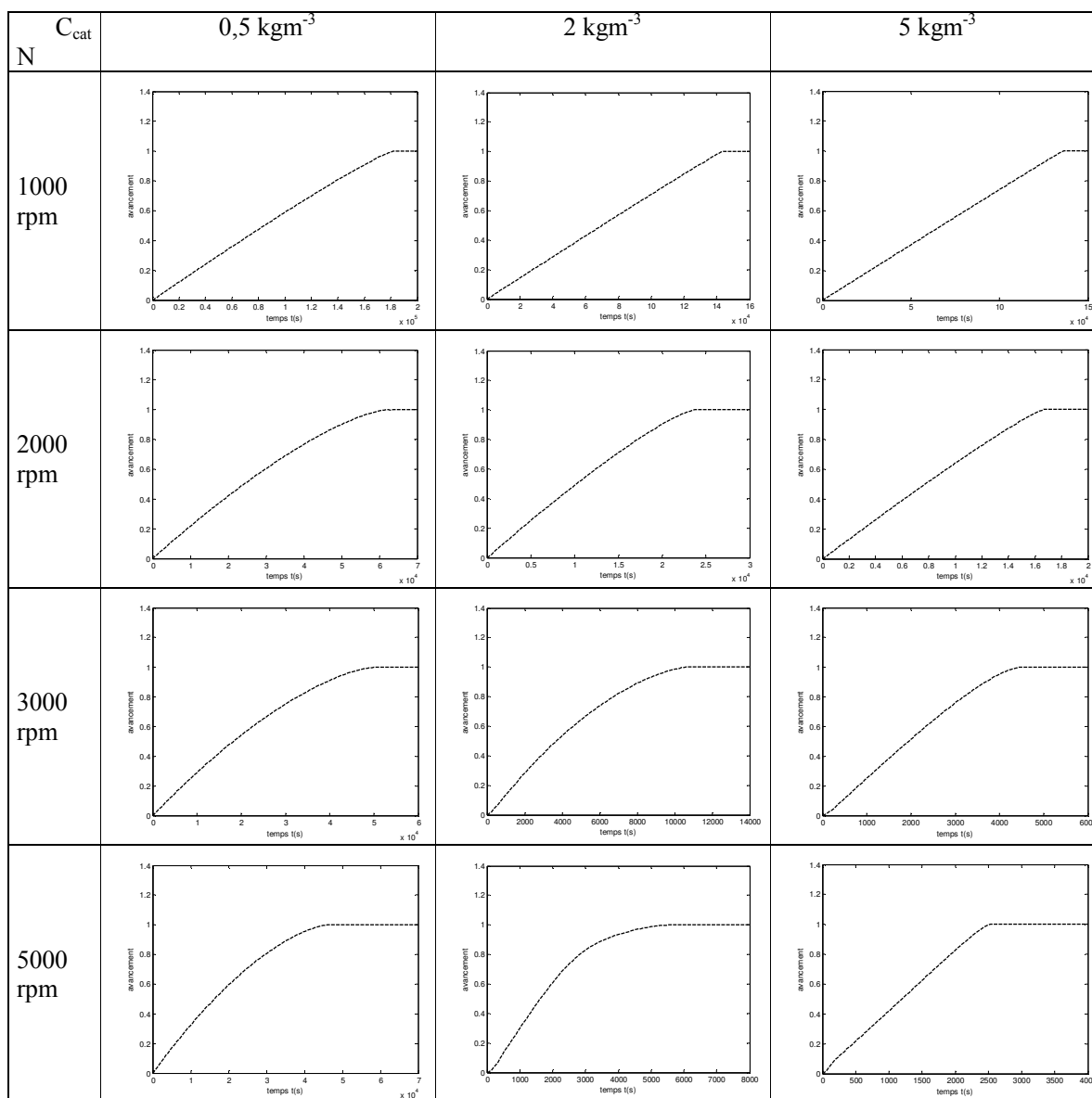
Tableau V-C-1 : Les pressions de vapeur en fonction de température

T (K)	P _{v,nb} (Pa)	P _{v,an} (Pa)	P _{v,H₂O} (Pa)
293	2,25E+01	4,29E+01	2,32E+03
313	1,00E+02	2,07E+02	7,33E+03
333	3,62E+02	7,70E+02	1,98E+04
353	1,09E+03	2,34E+03	4,71E+04
373	2,85E+03	6,03E+03	1,01E+05

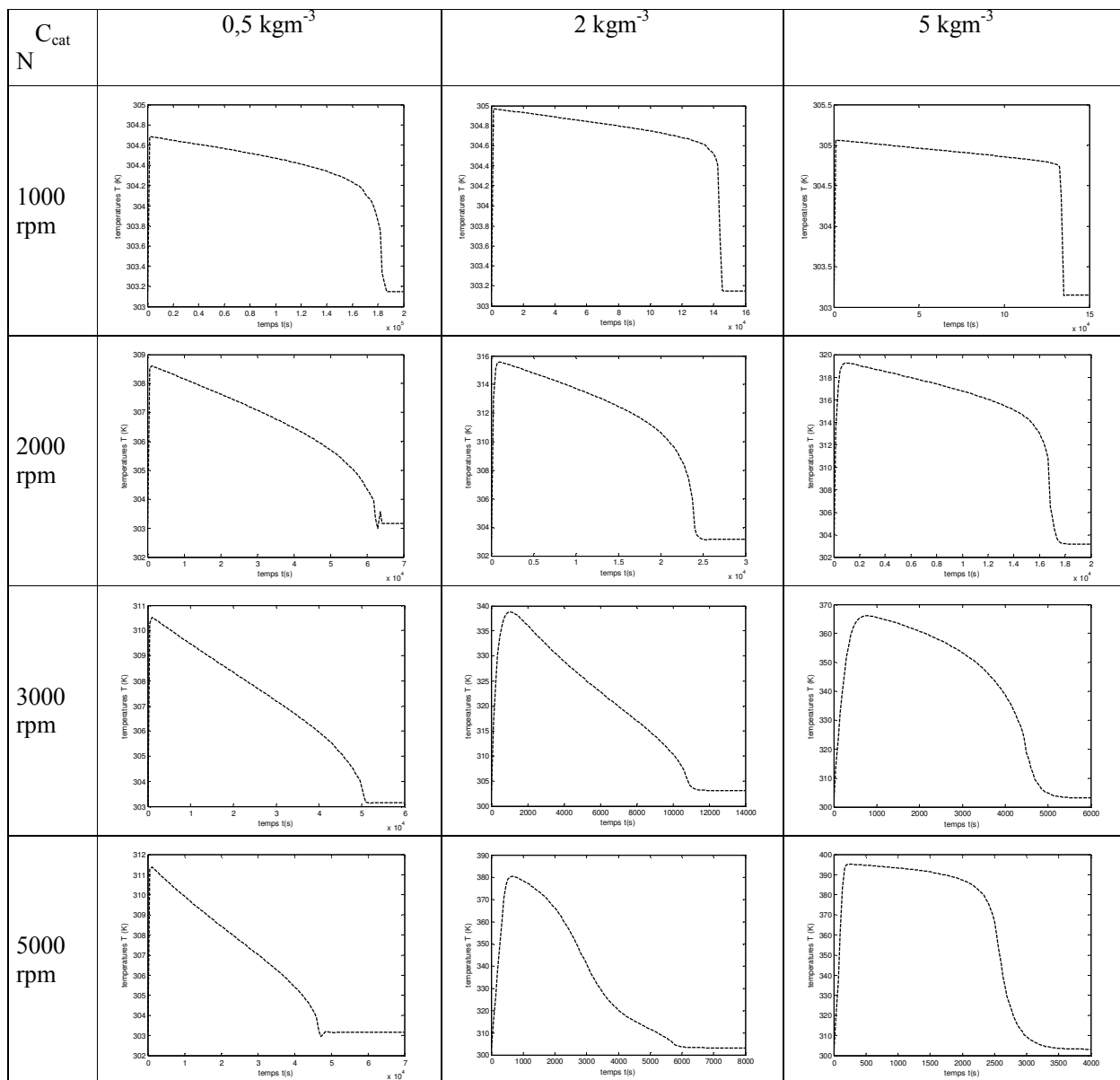
On remarque que la pression de vapeur de l'eau est la plus importante.

Annexe V-D : Simulations

Les simulations ont été réalisées en utilisant le modèle global, et en tenant compte de la variation du coefficient de transfert de chaleur U ainsi que la variation du coefficient de transfert gaz – liquide $k_L a$ en fonction de la vitesse d'agitation et de la température.

Profil de l'avancement : $T_p = 303$ K

Profil de la température : $T_p = 303\text{ K}$



ANNEXES CHAPITRE VI

Annexe VI-A : Résultats des simulations en mode fermé

Généralement, dans les applications industrielles, la concentration du liquide est très élevée par rapport à celle du gaz, d'où un très fort défaut stœchiométrique du gaz. Nous représentons ci-dessous les résultats des simulations dans le cas où $M = 0,01$.

- *Variation de la concentration relative du constituant gazeux (A) dans le film au cours du temps*

La figure VI-A-1 présente un exemple de variation de C_A en fonction de la position dans le film et du temps.

Selon la valeur de Hatta initiale (Ha^0) qui caractérise la rapidité de la réaction, on distingue une allure de variation dans le film. Pour une valeur de Ha très faible ($Ha^0 = 0,01$), on voit que la concentration de A ne varie pas en fonction de la position dans le film, ce qui montre que le transfert est très facile à travers le film. Par contre, pour une valeur de Ha très grande ($Ha^0 = 300$), la concentration est pratiquement nulle sur une grande partie du film, et ce en raison de la rapidité de la réaction dans le film et devant le transfert qui devient limitant.

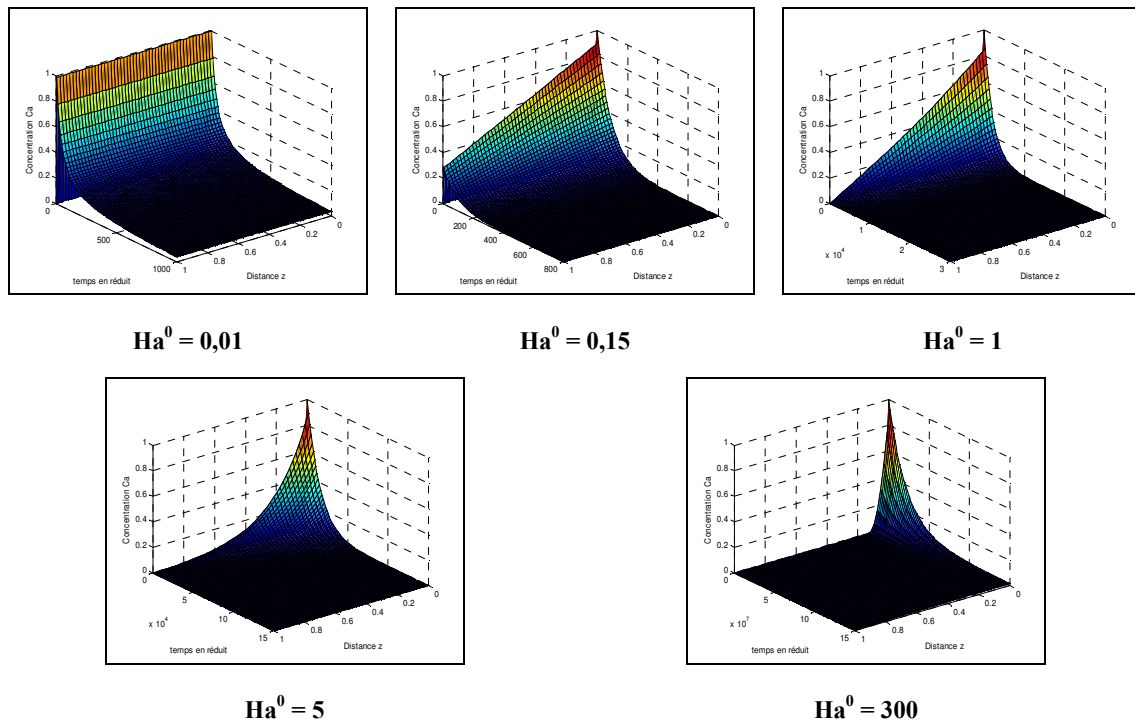


Figure VI-A-1: Variation de la concentration de A dans le film au cours du temps

$$E_{A1-1} = 10, \beta = 100, M = 0,01$$

• **Variation du régime en fonction du temps :**

Le modèle établi permet de déterminer l'évolution du nombre de Hatta au cours du temps.

$$Ha(t) = \left(\frac{\delta^2 \cdot k \cdot C_{BL}^n(t)}{D_A} \right)^{0,5} \quad \text{Eq VI-A-45}$$

Dans la figure suivante, on observe que les valeurs de Ha ne varient, ainsi il n'y a pas de changement de régime. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration de B est quasiment constante (M très faible), et par suite la composition du milieu réactionnel ne varie pas au cours du temps.

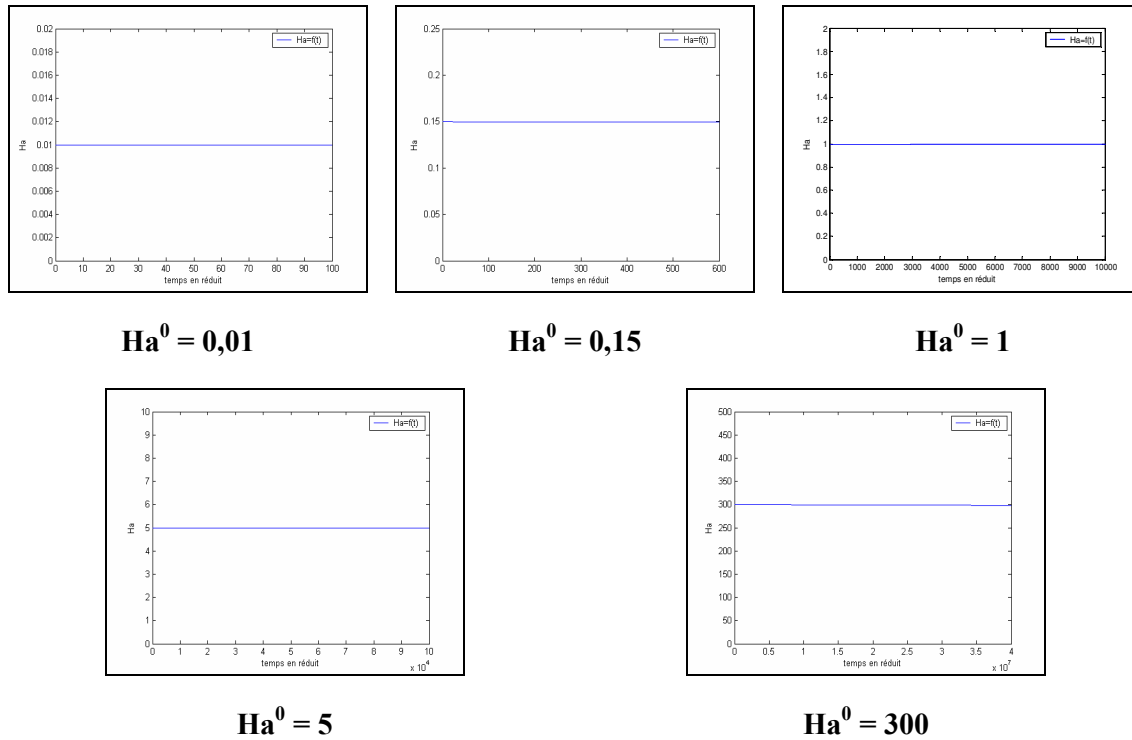


Figure VI-A-2: Variation de Ha pour M = 0,01, E_{A1}-1 = 10, β = 100

• **Détermination du facteur d'accélération**

On rappelle l'expression du facteur d'accélération:

$$E_A = \frac{-D_A \cdot (dC_A / dz)_0}{k_L \cdot (C_{Ai} - C_{AL})} \quad \text{Eq VI-A-46}$$

Pour plus de simplicité, on note E_{A1} le facteur d'accélération déterminé par l'expression précédente.

Par définition le facteur d'accélération (E_{A1}) est supérieur ou égal à 1. La connaissance ou la mesure de C_{AL} n'est pas toujours aisée, une deuxième définition du facteur d'accélération (E'_{A}) devient plus convenable et plus facile à exploiter [Huang 1980]:

$$E'_{A} = \frac{-D_A \cdot (dC_A / dz)_0}{k_L \cdot C_{Ai}} \quad \text{Eq VI-A-47}$$

On note E_{A2} le facteur d'accélération déterminé par l'expression précédente. Cette deuxième définition va nous permettre la détermination de ce paramètre par une méthode simple basée sur la variation de la pression du réactif A. Cette méthode est présentée dans l'annexe VI-C.

La figure VI-A-3 présente une comparaison entre les valeurs du facteur d'accélération obtenues par la première définition (E_{A1}), par la deuxième définition (E_{A2}) et celles obtenues par l'expression implicite approchée (valable pour un ordre global de 2) de VanKrevelen et de Hoftijzer calculées à partir des valeurs de Ha ($E_{A\text{calculé}}$).



Figure VI-A-3 : Comparaison de E_A calculé avec les autres expressions :

$$M = 0,01, E_{A1-1} = 10, \beta = 100$$

Nous notons qu'en présence d'accélération, c'est-à-dire le cas où les valeurs de Hatta sont supérieures à 0,3, la concentration C_{AL} est pratiquement nulle, ainsi il n'y a pas de différences entre les deux définitions du facteur d'accélération ($E_{A2} = E_{A1}$), et ainsi les valeurs calculées par les trois expressions sont égales (figure VI-A-3-b).

Pour Hatta inférieur à 0,3, la concentration C_{AL} est différente de 0, et les valeurs données par les expressions E_{A1} et E_{A2} sont différentes, en effet nous trouvons $E_{A1} = 1$ et $E_{A2} \leq 1$ et $E_{A\text{calculé}} = E_{A1}$ (figure VI-A-3-a). Mais de toute façon dans le cas où Hatta est faible, il n'y a pas d'accélération. On peut alors juger qu'il n'y a pas d'accélération si E_{A2} est inférieur ou égal à 1.

- **Ordre différent de 1 par rapport au constituant gazeux**

Le système d'équations présenté dans le chapitre VI pour le mode fermé est établi pour un ordre quelconque (n) par rapport au liquide et un ordre 1 par rapport au gaz, mais ce système peut être adapté pour des ordres différents de 1. Nous avons présenté ci-dessous l'évolution de la concentration de A dans le film pour trois ordres différents (0,5, 1 et 2). Nous remarquons que pour des valeurs de

Hatta identiques, les allures de l'évolution de la concentration relative de A dans le film sont semblables.

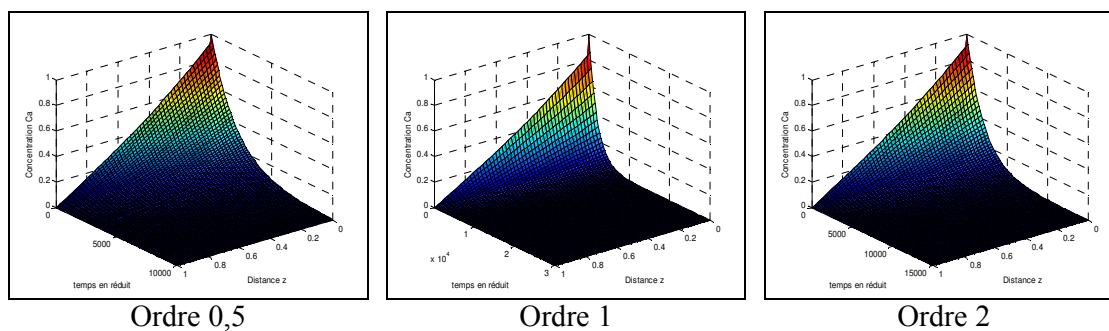


Figure VI-A- 4: Comparaison de l'évolution de C_A pour différents ordres en A,

$$Ha^0 = 1, M = 0,01, E_{A1} = 10, \beta = 100$$

Ainsi, ce travail propose un nouvel outil permettant de modéliser des réacteurs gaz -liquide discontinus en mode fermé hors état d'équilibre, pour des réactions d'ordres cinétiques quelconques.

Annexe VI-B : Identification des paramètres cinétiques et hydrodynamiques d'une réaction gaz liquide conduite en réacteur fermé

Cette méthode consiste à identifier des paramètres cinétiques à partir de la variation mesurée de la pression expérimentale.

La variation du nombre de mole du constituant gazeux A est donnée par l'expression suivante :

$$-\frac{dn_A}{dt} = -\frac{V_G}{RT} \frac{dP_A}{dt} = k_L a E_A V_L (C_A^I - C_A) = k C_A C_B^n V_L \quad \text{Eq VI-B- 1}$$

S'il convient d'écrire $\frac{dP_A}{dt} = k_{app} P_A$, (cas d'un ordre apparent de 1 en gaz) Eq VI-B- 2

on aura $k_{app} \frac{V_G}{RT} P_A = k_L a E_A V_L (C_A^I - C_A) = k C_A C_B^n V_L$, Eq VI-B- 3

ainsi $\frac{P_A}{\left(\frac{1}{k_{app}}\right)} = \frac{V_L RT}{V_G} \left[\frac{(C_A^I - C_A)}{\frac{1}{k_L a E}} + \frac{C_A}{\frac{1}{k C_B^n}} \right]$ Eq VI-B- 4

d'où $\frac{P_A}{\left(\frac{1}{k_{app}}\right)} = \frac{\varepsilon_L RT}{1 - \varepsilon_L} \left[\frac{C_A^I}{\frac{1}{k_L a E} + \frac{1}{k C_B^n}} \right]$ Eq VI-B- 5

C_A^I représente la concentration du gaz dissous à l'interface gaz - liquide en équilibre avec la pression selon la loi d'Henry.

On a $C_A^I = \frac{P_A}{H_e}$, d'où : $\frac{1}{k_{app}} = \frac{(1 - \varepsilon_L) H_e}{\varepsilon_L RT} \left(\frac{1}{k_L a E_A} + \frac{1}{k C_B^n} \right)$ Eq VI-B- 6

on pose $k'_{app} = \frac{(1 - \varepsilon_L) H_e}{\varepsilon_L RT} k_{app}$ Eq VI-B- 7

d'où : $k'_{app} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_L a E_A} + \frac{1}{k C_B^n} \right)}$ Eq VI-B- 8

Nous notons que pour un rapport stoechiométrique M très faible, la concentration du liquide B est presque constante, ainsi le terme $k C_B^n$, ne dépend que de la température.

Discussion selon la valeur de Ha**1- Ha < 0,02:**

Dans ce cas, la réaction est très lente et le transfert est facile à travers le film.

$$\frac{1}{k_L a} \ll \frac{1}{k C_B^n}$$

Eq VI-B- 9

d'où $k'_{app} \approx k C_B^n = cte$

Ainsi, en déterminant k'_{app} pour différentes températures et en portant son logarithme népérien en fonction de l'inverse de la température on peut déterminer la loi cinétique.

2- 0,02 < Ha < 0,3 :

La réaction est lente au sein du liquide. La résistance au film commence à intervenir. Mais on peut s'affranchir de la limitation de transfert gaz - liquide en travaillant à des vitesses d'agitation très élevées.

Pour une vitesse d'agitation N très grande on aura $k'_{app} \approx cte$, ainsi on peut déterminer la loi cinétique de la même façon que le premier cas. Ensuite on peut déduire les valeurs du produit $k_L a E_A$. Etant donné que pour ce régime il n'y a pas d'accélération ($E_A = 1$), on peut déterminer l'expression de $k_L a$ en fonction de la vitesse d'agitation :

$$k_L a = \frac{1}{\left(\frac{1}{k'_{app,lim}} - \frac{1}{k C_B^n} \right)}$$

Eq VI-B- 10

Nous aurions pu appliquer cette méthode au chapitre IV. Celle que nous avons retenu concerne la détermination expérimentale du produit $k_L a$ par une méthode d'absorption physique, puis la détermination de la loi cinétique à partir de $k_L a$ et de $k'_{app,lim}$ par une relation analogue à l'équation VI-B-10.

3- 0.3 < Ha < 3 :

La réaction est modérément rapide. Une fraction non négligeable de A est consommée dans le film. Le facteur d'accélération E_A est supérieur à 1.

$\frac{1}{k C_B^n}$ plus faible que $\frac{1}{k_L a}$ mais non négligeable.

Pour pouvoir déterminer l'ordre de grandeur du facteur d'accélération, nous pouvons négliger le terme

correspondant à la réaction chimique, ainsi : $E_A \approx \frac{k'_{app}}{k_L a}$

4- Ha > 3 :

La réaction est rapide dans le film et le transfert devient limitant :

$$\frac{1}{kC_B^n} \ll \frac{1}{k_L a}$$

Eq VI-B- 11

d'où $k'_{app} = k_L a E_A$

Ainsi si l'expression de $k_L a$ est connue, on peut déterminer le facteur d'accélération.

5- Ha > 5.EA_l,

On est en régime de réaction instantanée, le flux du gaz consommé ne varie pas linéairement en fonction de C_{Ai} et la relation $\frac{dP_A}{dt} = k_{app} P_A$ n'est plus vérifiée. Ainsi la méthode expérimentale n'est plus valide pour ce cas de figure. Mais nous rappelons que pour M très faible, le facteur d'accélération limite E_{Al} est proportionnel à l'inverse de M , ainsi sa valeur est très grande et par suite, expérimentalement, il est difficile d'atteindre des valeurs de Hatta supérieures à $5 E_{Al}$.

Application:

Certes, pour une réaction de cinétique donnée, on ne peut pas balayer tous les domaines de variation de Hatta et par suite tous les régimes de transfert possibles. L'avantage d'une réaction catalytique est qu'elle permet de jouer sur la vitesse de réaction en modifiant la concentration massique du catalyseur. Pour cette raison, nous avons utilisé les paramètres de l'étude de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène (présentée dans les chapitres IV) comme l'énergie d'activation ($E/R = 2422 \text{ K}$), l'expression du coefficient de transfert gaz - liquide ($k_L a = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ N}^{3,1} \text{ s}^{-1}$), et nous avons fait théoriquement varier la concentration massique du catalyseur (C_{cat}) de façon que le coefficient Hatta varie entre 0,01 et 300. L'étude en mode semi fermé (chapitre V) a permis de déterminer l'ordre cinétique de la réaction par rapport au nitrobenzène ($\alpha = 1/3$).

Le modèle rigoureux basé sur la théorie du film permet aussi de simuler la variation de la pression au cours de la réaction. En première étape nous avons généré des résultats donnant l'évolution de la pression du gaz dans le réacteur. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs simulations pour différentes valeurs de Ha , de vitesse d'agitation N et de température T . Ensuite, nous avons essayé de déterminer une constante cinétique apparente k_{app} en traçant le logarithme népérien de P/P_0 en fonction du temps. L'objectif est alors de retrouver les paramètres de la réaction à partir de la démarche présentée au paragraphe précédent.

La figure VI-B-1 représente un exemple de simulation illustrant la variation de la pression au cours du temps et l'exploitation de ce résultat:

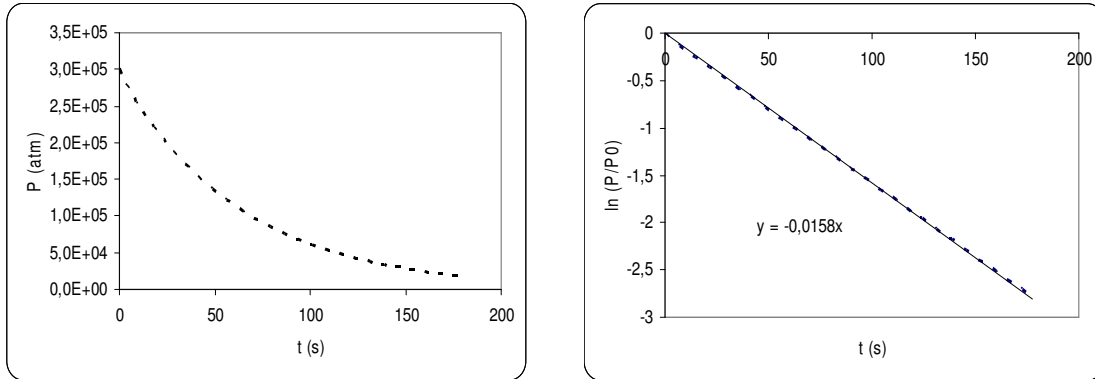


Figure VI-B-1 : Exemple de résultats

$N = 2500 \text{ rpm}$; $P_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $Ha = 0,15$; $T = 300 \text{ K}$

Ci-dessous nous représentons les résultats pour les 5 domaines de Hatta, ainsi que les informations qu'on peut tirer pour chaque cas.

▪ **1- $Ha < 0,02$**

Nous avons étudié 6 valeurs de température (380, 390, 300, 310, 320 et 330K). Les valeurs de Hatta dépendent de la température et elles couvrent le domaine suivant : $0,0075 < Ha < 0,0144$. Pour une température $T = 300 \text{ K}$ nous trouvons $Ha = 0,01$.

Le premier graphe de la figure VI-B-2 représente l'évolution de k'_{app} en fonction de la vitesse d'agitation. Nous remarquons que pour une température donnée le k'_{app} est quasiment constant. Le deuxième graphe qui porte le logarithme de k'_{app} en fonction de l'inverse de la température, nous a permis de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E . On trouve $E/R = 2406 \text{ K}$, l'écart est de l'ordre 1% par rapport à la valeur exacte.

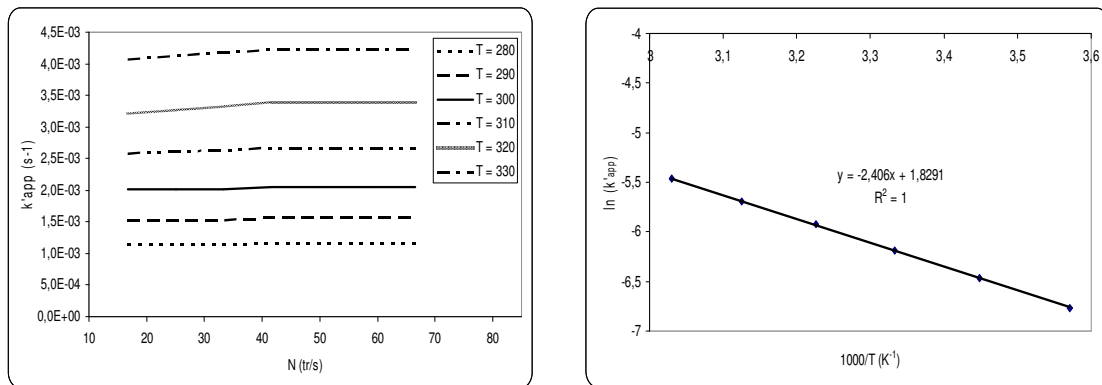


Figure VI-B-2 : Détermination de la loi cinétique,

$Ha < 0,02$, $P_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

▪ **2- $0,02 < Ha < 0,3$**

Pour les 6 valeurs de température étudiées, les valeurs de Hatta couvrent le domaine suivant : $0,11 < Ha < 0,22$. Pour une température $T = 300$ K, nous trouvons $Ha = 0,15$.

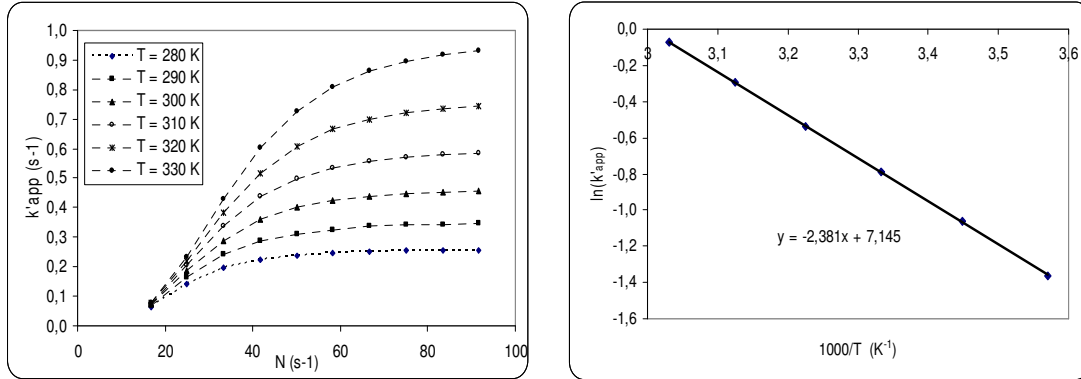


Figure VI-B- 3 : Détermination de la loi cinétique ; $0,02 < Ha < 0,3$, $P_0 = 3 \cdot 10^5$ Pa

En traçant le logarithme des valeurs de k'_{app} correspondant à la vitesse d'agitation maximale en fonction de l'inverse de la température, nous trouvons $E/R = 2381$ K ; l'écart est de l'ordre 2% par rapport à la valeur exacte.

Pour ce domaine de Hatta, la détermination du coefficient de transfert $k_L a$ est aussi possible, le coefficient $k_L a$ est donné par la relation Eq VI-B- 10.

L'expression présentée dans la figure VI-B-4 donne des valeurs de $k_L a$ proches de celles utilisées pour la génération des résultats ($k_L a = 8,1 \cdot 10^{-6} N^{3,1}$).

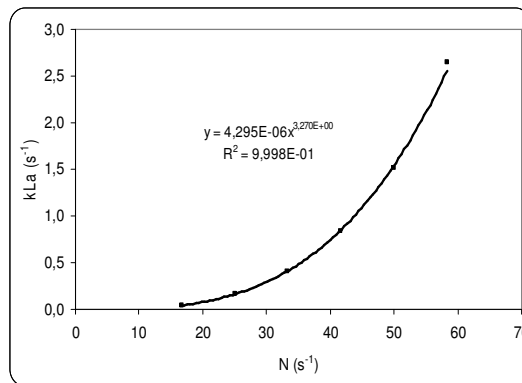


Figure VI-B- 4 : Détermination du coefficient de transfert $k_L a$

▪ **3- $0,3 < Ha < 3$**

Nous avons étudié 4 valeurs de températures (390, 300, 310 et 320 K). Les valeurs de Hatta couvrent le domaine suivant : $0,87 < Ha < 1,29$. Pour une température $T = 300$ K nous trouvons $Ha = 1$.

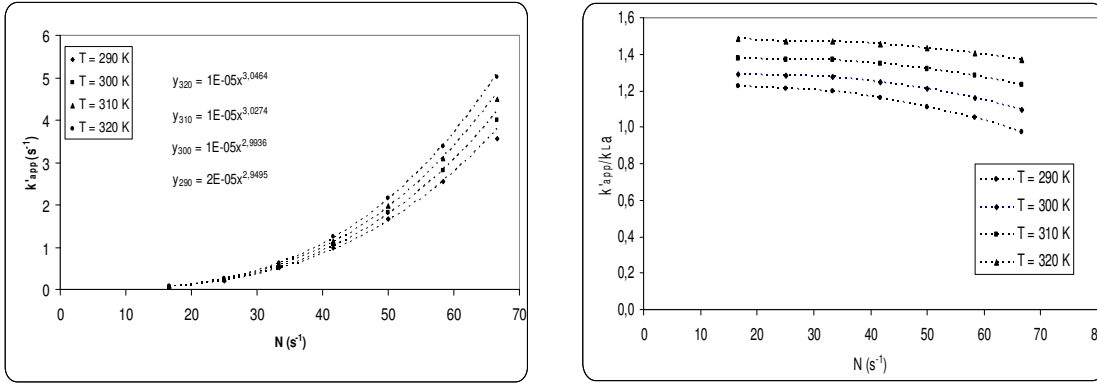


Figure VI-B- 5 : Détermination du rapport k'_{app}/k_La , $0,3 < Ha < 3, P_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Dans ce cas de figure, nous avons $E_A \approx \frac{k'_{app}}{k_La}$. Ainsi si l'expression de k_La est connue, on peut déterminer le facteur d'accélération. Nous avons utilisé l'expression de k_La qui a permis la génération des résultats ($k_La = 8,1 \cdot 10^{-6} N^{3,1}$).

Pour des vitesses d'agitation faibles et des températures élevées, le rapport $R = k'_{app}/k_La$ varie peu, nous avons calculé des valeurs moyennes de ce rapport.

Pour $T = 320 \text{ K}$ nous avons $k'_{app} \approx 1,47 k_La$, la valeur de 1,47 est proche de la valeur de E_A calculée par la formule Krevlen-Hoftzyer ($E_A = 1,5$).

▪ **4- $Ha > 3$**

Pour les 4 valeurs de température étudiées dans le cas précédent, les valeurs de Hatta couvrent le domaine suivant : $4,35 < Ha < 6,43$, pour une température $T = 300 \text{ K}$ nous trouvons $Ha = 5$.

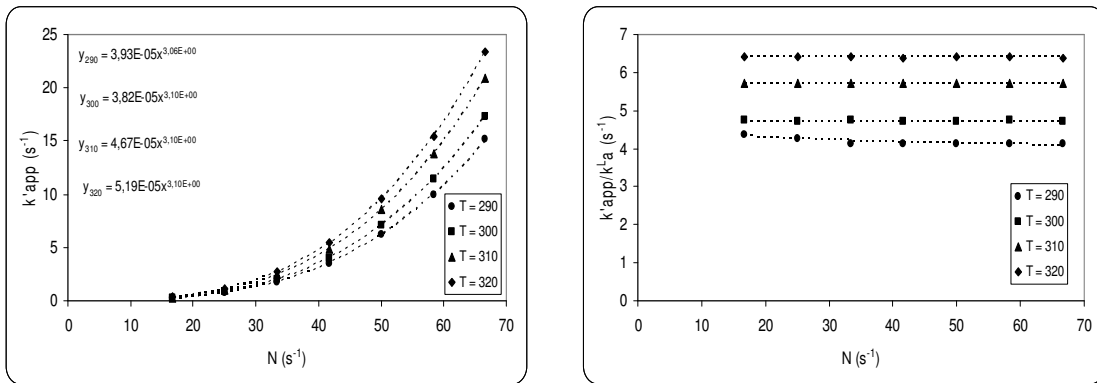


Figure VI-B- 6 : Détermination du rapport k'_{app}/k_La , $Ha > 3, P_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Sur le deuxième graphe de la figure nous remarquons que le rapport R est constant en fonction de la vitesse d'agitation, ainsi l'égalité $k'_{app} = k_La E_A$ est bien vérifiée (avec $k_La = 8,1 \cdot 10^{-6} N^{3,1}$). Le tableau

suivant regroupe les valeurs du rapport R et les valeurs de E_A calculées par la formule Krevlen-Hoftzyer. Nous remarquons que ces valeurs sont proches.

Tableau VI-B- 1 : Valeurs du facteur d'accélération calculées par la formule de Krevlen-Hoftzyer

T	R	E_A calculé par la formule de Krevlen-Hoftzyer
290	4,19	4,34
300	4,73	4,99
310	5,71	5,68
320	6,40	6,41

▪ 5- $Ha > 5 E_{a1}$

La variation de $\ln(P/P_0)$ n'est pas linéaire, et ce car le flux du gaz consommé ne varie pas linéairement en fonction de C_{Ai}

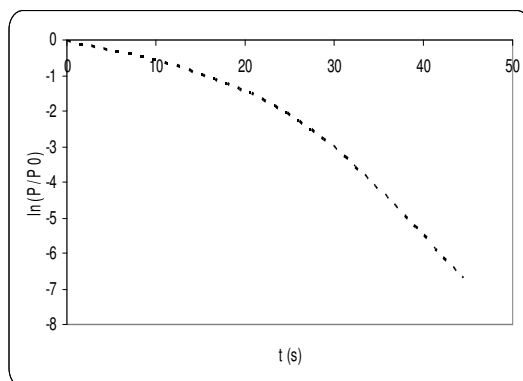


Figure VI-B- 7 : Exemple de résultats ;

$N = 2500 \text{ rpm}$; $P_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $Ha = 300$; $T = 300 \text{ K}$

Conclusion :

Si les réacteurs discontinus présentent l'inconvénient de conduire à une modélisation compliquée du point de vue de la résolution numérique du modèle, ils présentent en revanche l'avantage de permettre d'effectuer expérimentalement des mesures cinétiques de manière simple et rapide. En effet, si le réacteur est fermé pour le gaz et le liquide, la cinétique apparente de la réaction peut être mesurée par la variation de pression en fonction du temps.

Selon l'allure de la variation de $k_{app} = f(N)$, nous pouvons déjà connaître le régime de fonctionnement du réacteur et calculer $k_L a$ et E_A .

Annexe VI-C : Détermination du facteur d'accélération en mode fermé

Cette méthode consiste à déterminer le facteur d'accélération à partir de la variation réelle de la pression (expérimentale).

Le flux transféré peut être exprimé comme suit :

$$N = k_L \cdot C_{Ai} \cdot E'_A \quad \text{Eq VI-C- 1}$$

Nous rappelons que le facteur d'accélération E'_A correspond ici à la définition donnée dans l'équation VI-A-3.

$$E'_A = \frac{-D_A \cdot (dC_A / dz)_0}{k_L \cdot C_{Ai}} \quad \text{Eq VI-C- 2}$$

Ci-dessous, nous présentons les expressions du flux transféré N selon la valeur de Hatta (dans les cas où il y a accélération):

- 1- $0,3 < Ha < 3$:

$$N = k_L \cdot E'_A \cdot C_{Ai} \quad \text{Eq VI-C- 3}$$

- 2- $Ha > 3$:

$$N = C_{Ai} \cdot (k \cdot C_{BL}^n \cdot D_A)^{1/2} \quad \text{Eq VI-C- 4}$$

- 3- $Ha > 5.EAl$

$$N = k_L \cdot C_A \cdot \left(1 + \frac{D_B \cdot C_{BL}}{v \cdot D_A \cdot C_{Ai}} \right) \quad \text{Eq VI-C- 5}$$

Dans ce dernier cas, le flux N ne varie pas linéairement en fonction de C_{Ai} . Ainsi, nous ne pouvons pas définir un facteur E'_A dans ce dernier cas.

Dans les deux premiers cas, nous avons pu exprimer une relation entre ce facteur et les paramètres cinétique et hydrodynamique de la réaction (k, k_L ...).

Ainsi, la vitesse de réaction s'écrit :

$$r_N = N a = k_L a \cdot C_{Ai} \cdot E'_A \quad \text{Eq VI-C- 6}$$

D'autre part on a :

$$r_N = -\frac{1}{V_L} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{V_G}{V_L RT} \frac{dP_A}{dt} \quad \text{Eq VI-C- 7}$$

En remplaçant l'expression de r_N (Eq VI-C-6) dans la dernière équation (Eq VI-C-7) , et après intégration on trouve :

$$\frac{P_A}{P_0} = \exp\left[\left(-k_L a \frac{RT}{H_e} \frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L} E'_A\right)t\right] \quad \text{Eq VI-C- 8}$$

Avec P_0 la pression initiale dans le réacteur.

$$\text{Ainsi } E'_A = \frac{\ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right)}{\left(-k_L a \frac{RT}{H_e} \frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L}\right)t} \quad \text{Eq VI-C- 9}$$

La comparaison ente l'allure du rapport $\left(\frac{P_A}{P_0}\right)$ et celle de la fonction $f(t) = \exp\left(-k_L a \frac{RT}{H_e} \frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L} t\right)$

permet d'affirmer s'il y a accélération ou non. En effet, le premier graphe de la figure VI-C-1 montre qu'en cas d'accélération, la variation de la pression devient plus rapide que celle de $f(t)$ qui représente l'allure qu'on doit trouver en absence d'accélération.

Le deuxième graphe représente l'évolution de E'_A en fonction du temps.

On note E_{A3} le facteur d'accélération calculé par cette méthode. Nous remarquons que la méthode expérimentale donne des valeurs proches de celles déterminées par le modèle rigoureux (E_{A1}).

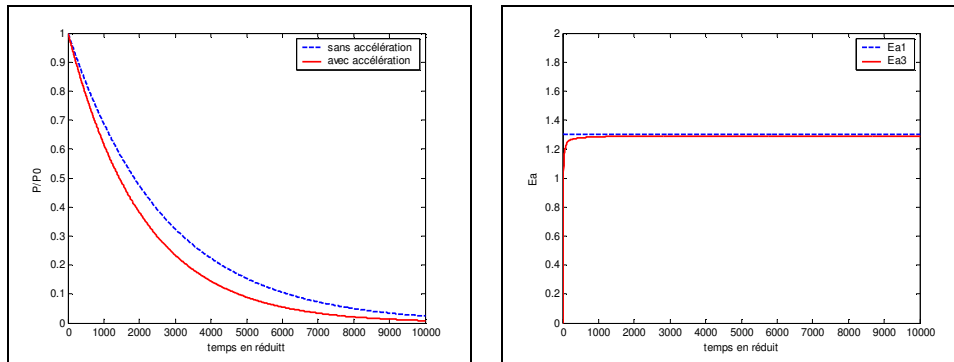


Figure VI-C-1 : Détermination du facteur d'accélération par une méthode simple
 $Ha^0 = 1$ $M = 0,01$

Annexe VI-D : Programme du modèle établi pour le mode fermé

Le système d'équations (Eq VI-18, Eq VI-19, Eq VI-20, Eq VI-22, Eq VI-24) est résolu d'une façon adimensionnelle à l'aide du logiciel de calcul Matlab. Après la réduction des variables (voir § VI-3-2), ce système d'équations devient :

$$\frac{\partial^2 Y_A}{\partial x^2} - Ha_0^2 Y_A Y_B^n = Ha_0^2 \frac{\partial Y_A}{\partial \theta} \quad \text{Eq VI-D- 1}$$

$$\frac{\partial^2 Y_B}{\partial x^2} - \frac{Ha_0^2}{El_0 - 1} Y_A Y_B^n = r \frac{Ha_0^2}{El_0 - 1} \frac{\partial Y_B}{\partial \theta} \quad \text{Eq VI-D- 2}$$

$$\frac{RT}{H_e} \frac{1}{Ha_0^2} \frac{\varepsilon_L}{(1 - \varepsilon_L)\beta} \left(\frac{\partial Y_A}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\partial Y_A^i}{\partial \theta} \quad \text{Eq VI-D- 3}$$

$$-\frac{1}{Ha_0^2} \frac{1}{\beta - 1} \left(\frac{\partial Y_A}{\partial x} \right)_{x=1} - Y_{AL} Y_{BL}^n = \frac{\partial Y_{AL}}{\partial \theta} \quad \text{Eq VI-D- 4}$$

$$-\frac{1}{Ha_0^2} \frac{1}{\psi} \frac{El_0 - 1}{\beta - 1} \left(\frac{\partial Y_B}{\partial x} \right)_{x=1} - \frac{1}{\psi} Y_{AL} Y_{BL}^n = \frac{\partial Y_{BL}}{\partial \theta} \quad \text{Eq VI-D- 5}$$

Conditions aux limites

- En $x = 0$:

$$Y_A = 1, \quad \frac{\partial Y_B}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial Y_A^i}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial Y_{AL}}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial Y_{BL}}{\partial x} = 0 \quad \text{Eq VI-D- 6}$$

- En $x = 1$:

$$Y_A = Y_{AL}, \quad Y_B = Y_{BL}, \quad \frac{\partial Y_A^i}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial Y_{AL}}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial Y_{BL}}{\partial x} = 0 \quad \text{Eq VI-D- 7}$$

Conditions initiales

$$Y_A = 0, \quad Y_B = 1, \quad Y_A^i = 1, \quad Y_{AL} = 0 \quad \text{et} \quad Y_{BL} = 1 \quad \text{Eq VI-D- 8}$$

Le programme suivant permet d'identifier la valeur de l'aire interfaciale pour une vitesse d'agitation donnée, de déterminer l'évolution de la concentration de A et de B dans le film et de calculer les valeurs de Hatta ainsi que le facteur d'accélération E_A .

L'identification est réalisée sur plusieurs fichiers de données à la fois, ces fichiers correspondent aux différentes températures étudiées pour les différentes concentrations en catalyseur. Cette approche permet de parvenir à des valeurs moyennes et fiables pour l'ensemble des résultats.

Ce programme comporte 52 fichiers: 24 fichiers de données, 1 programme principal, 24 sous programmes qui définissent le système d'équations différentielles à résoudre, 1 sous programme de calcul d'erreurs, 1 sous programme qui définit les conditions limites et 1 autre pour définir les conditions aux limites.

```
%PROGRAMME PRINCIPAL
```

```
global a k CBLiq Ha eps Db Cai1 Cai2 Cai3 Cai4 Cai5 Cai6 R xmesh tspan temps delta1 delta2 delta3
delta4 delta5 delta6 Da1 Da2 Da3 Da4 Da5 Da6 m1 m2 m3 m4 T1 T2 T3 T4 T5 T6 H1 H2 H3 H4 H5 H6
Caexpm05T10 Caexpm05T20 Caexpm05T30 Caexpm05T40 Caexpm05T50 Caexpm05T60 Caexpm10T10
Caexpm10T20 Caexpm10T30 Caexpm10T40 Caexpm10T50 Caexpm10T60 Caexpm15T10 Caexpm15T20
Caexpm15T30 Caexpm15T40 Caexpm15T50 Caexpm15T60 Caexpm20T10 Caexpm20T20 Caexpm20T30
Caexpm20T40 Caexpm20T50 Caexpm20T60
```

```
N=input(' N= ');
CBLiq=1200/123e-3; %(mol/m3);
eps=750/1390;
P=3e5; (Pa)
Db=3e-9;%(m2/s)
R=8.314; %(J/mol/K)
a=3000;
k=47.8;
```

```
m1=0.5;
m2=1;
m3=1.5;
m4=2;
```

```
T1=10+273;
T2=20+273;
T3=30+273;
T4=40+273;
T5=50+273;
T6=60+273;
```

```
H1=1e-4*exp(-552/T1);
H2=1e-4*exp(-552/T2);
H3=1e-4*exp(-552/T3);
H4=1e-4*exp(-552/T4);
H5=1e-4*exp(-552/T5);
H6=1e-4*exp(-552/T6);
```

```
Cai1=P*H1;
Cai2=P*H2;
Cai3=P*H3;
Cai4=P*H4;
Cai5=P*H5;
Cai6=P*H6;
```

```
visc1=exp(-34.557+(2611.3/T1)+(3.4283*log(T1)))*1e3; %(cp)
visc2=exp(-34.557+(2611.3/T2)+(3.4283*log(T2)))*1e3; %(cp)
```

```

visc3=exp(-34.557+(2611.3/T3)+(3.4283*log(T3)))*1e3; %(cp)
visc4=exp(-34.557+(2611.3/T4)+(3.4283*log(T4)))*1e3; %(cp)
visc5=exp(-34.557+(2611.3/T5)+(3.4283*log(T5)))*1e3; %(cp)
visc6=exp(-34.557+(2611.3/T6)+(3.4283*log(T6)))*1e3; %(cp)

```

```

Da1=7.4e-8*123^0.5*(T1)/(visc1*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)
Da2=7.4e-8*123^0.5*(T2)/(visc2*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)
Da3=7.4e-8*123^0.5*(T3)/(visc3*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)
Da4=7.4e-8*123^0.5*(T4)/(visc4*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)
Da5=7.4e-8*123^0.5*(T5)/(visc5*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)
Da6=7.4e-8*123^0.5*(T6)/(visc6*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)

```

```

kLa1=4.166e-12*T1^2.52*(N/60)^3.1;
kLa2=4.166e-12*T2^2.52*(N/60)^3.1;
kLa3=4.166e-12*T3^2.52*(N/60)^3.1;
kLa4=4.166e-12*T4^2.52*(N/60)^3.1;
kLa5=4.166e-12*T5^2.52*(N/60)^3.1;
kLa6=4.166e-12*T6^2.52*(N/60)^3.1;

```

```

delta1=a*Da1/kLa1;
delta2=a*Da2/kLa2;
delta3=a*Da3/kLa3;
delta4=a*Da4/kLa4;
delta5=a*Da5/kLa5;
delta6=a*Da6/kLa6;

```

```

Caexm05T10=load('m05T10.m');
Caexm05T20=load('m05T20.m');
Caexm05T30=load('m05T30.m');
Caexm05T40=load('m05T40.m');
Caexm05T50=load('m05T50.m');
Caexm05T60=load('m05T60.m');

```

```

Caexm10T10=load('m10T10.m');
Caexm10T20=load('m10T20.m');
Caexm10T30=load('m10T30.m');
Caexm10T40=load('m10T40.m');
Caexm10T50=load('m10T50.m');
Caexm10T60=load('m10T60.m');

```

```

Caexm15T10=load('m15T10.m');
Caexm15T20=load('m15T20.m');
Caexm15T30=load('m15T30.m');
Caexm15T40=load('m15T40.m');
Caexm15T50=load('m15T50.m');
Caexm15T60=load('m15T60.m');

```

```

Caexm20T10=load('m20T10.m');
Caexm20T20=load('m20T20.m');
Caexm20T30=load('m20T30.m');
Caexm20T40=load('m20T40.m');
Caexm20T50=load('m20T50.m');
Caexm20T60=load('m20T60.m');

```

```

Caexpm05T10=Caexm05T10(:,2);
Caexpm05T20=Caexm05T20(:,2);
Caexpm05T30=Caexm05T30(:,2);

```

```
Caexpm05T40=Caexm05T40(:,2);
Caexpm05T50=Caexm05T50(:,2);
Caexpm05T60=Caexm05T60(:,2);
```

```
Caexpm10T10=Caexm10T10(:,2);
Caexpm10T20=Caexm10T20(:,2);
Caexpm10T30=Caexm10T30(:,2);
Caexpm10T40=Caexm10T40(:,2);
Caexpm10T50=Caexm10T50(:,2);
Caexpm10T60=Caexm10T60(:,2);
```

```
Caexpm15T10=Caexm15T10(:,2);
Caexpm15T20=Caexm15T20(:,2);
Caexpm15T30=Caexm15T30(:,2);
Caexpm15T40=Caexm15T40(:,2);
Caexpm15T50=Caexm15T50(:,2);
Caexpm15T60=Caexm15T60(:,2);
```

```
Caexpm20T10=Caexm20T10(:,2);
Caexpm20T20=Caexm20T20(:,2);
Caexpm20T30=Caexm20T30(:,2);
Caexpm20T40=Caexm20T40(:,2);
Caexpm20T50=Caexm20T50(:,2);
Caexpm20T60=Caexm20T60(:,2);
```

```
n=size(Caexm10T60(:,1));
nn=n(1,1);
```

```
%Resolution
nx=100;
nt=nn;
temps=nn;
xmesh=linspace(0,1,nx);
tspan=linspace(0,1,nt);
```

```
%Conditions initiales
ecart=1;
ni=1;
while ecart >= 1e-4
    param(1)=3000;
    options = optimset('Display','final','MaxFunEvals',1000);
    [z,feval]=fminbnd('erreur',500,4000,options);
    ecart=feval
    a=z(1)
    ni=ni+1;
    if ni >= 20
        ecart=1e-5;
    end
end
```

```
solm05T10=pdepe(0,@Hattafunm05T10,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm05T20=pdepe(0,@Hattafunm05T20,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm05T30=pdepe(0,@Hattafunm05T30,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm05T40=pdepe(0,@Hattafunm05T40,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm05T50=pdepe(0,@Hattafunm05T50,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm05T60=pdepe(0,@Hattafunm05T60,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
```

```

solm10T10=pdepe(0,@Hattafunm10T10,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm10T20=pdepe(0,@Hattafunm10T20,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm10T30=pdepe(0,@Hattafunm10T30,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm10T40=pdepe(0,@Hattafunm10T40,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm10T50=pdepe(0,@Hattafunm10T50,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm10T60=pdepe(0,@Hattafunm10T60,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);

```

```

solm15T10=pdepe(0,@Hattafunm15T10,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm15T20=pdepe(0,@Hattafunm15T20,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm15T30=pdepe(0,@Hattafunm15T30,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm15T40=pdepe(0,@Hattafunm15T40,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm15T50=pdepe(0,@Hattafunm15T50,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm15T60=pdepe(0,@Hattafunm15T60,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);

```

```

solm20T10=pdepe(0,@Hattafunm20T10,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm20T20=pdepe(0,@Hattafunm20T20,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm20T30=pdepe(0,@Hattafunm20T30,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm20T40=pdepe(0,@Hattafunm20T40,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm20T50=pdepe(0,@Hattafunm20T50,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);
solm20T60=pdepe(0,@Hattafunm20T60,@Hattaic,@Hattabc,xmesh,tspan);

```

```

Ha=[];
for i = 1:4
    mc=0.5*i;
    for j = 1:6
        T=j*10+273;
        visc=exp(-34.557+(2611.3/T)+(3.4283*log(T)))*1e3;
        Da=7.4e-8*123^0.5*(T)/(visc*14.3^0.6)*1e-4;
        kLa=4.166e-12*T^2.52*(N/60)^3.1;
        delta=a*Da/kLa;
        Ha(i,j)=(delta*delta*k*CBLiq^(1/3)*mc*exp(-2422/T)/Da)^0.5;
    end
end

```

```

res=[Ha];
dlmwrite('resultats.m',res,');
for i=1:nt
    [A,dAdx1(i)] = pdeval(0,xmesh,solm20T60(i,:,1),0);
    [A,dAdx2(i)] = pdeval(0,xmesh,solm10T30(i,:,1),0);
    [A,dAdx3(i)] = pdeval(0,xmesh,solm05T10(i,:,1),0);
    Ea2060(i)=-dAdx1(i)/(solm20T60(i,1,1)-solm20T60(i,nx,1));
    Ea1030(i)=-dAdx2(i)/(solm10T30(i,1,1)-solm10T30(i,nx,1));
    Ea0510(i)=-dAdx3(i)/(solm05T10(i,1,1)-solm05T10(i,nx,1));
end

```

```

figure
y1=solm10T30(:,1);
surf(xmesh,tspan*nt,y1);
xlabel('Distance z');
ylabel('Temps t');
zlabel('Concentration Ca');

```

```

figure
y1=solm10T30(:,2);
surf(xmesh,tspan*nt,y1);
xlabel('Distance z');
ylabel('Temps t');

```

```
zlabel('Concentration Cb');
```

```
figure
```

```
plot(tspan*nt,solm05T10(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm05T20(:,1,3),'*r',tspan*nt,solm05T30(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm05T40(:,1,3),'r',tspan*nt,solm05T50(:,1,3),'+-r',tspan*nt,solm05T60(:,1,3),'*r')
legend('T= 283 K','T= 293 K','T= 303 K','T= 313 K','T= 323 K','T= 333 K');
hold on;
plot(tspan*nt,Caexpm05T10(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm05T20(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm05T30(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm05T40(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm05T50(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm05T60(:,1),'b')
xlabel('temps en réduit');
ylabel('P/P0');
```

```
figure
```

```
plot(tspan*nt,solm10T10(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm10T20(:,1,3),'*r',tspan*nt,solm10T30(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm10T40(:,1,3),'r',tspan*nt,solm10T50(:,1,3),'+-r',tspan*nt,solm10T60(:,1,3),'*r')
legend('T= 283 K','T= 293 K','T= 303 K','T= 313 K','T= 323 K','T= 333 K');
hold on;
plot(tspan*nt,Caexpm10T10(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm10T20(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm10T30(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm10T40(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm10T50(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm10T60(:,1),'b')
xlabel('temps en réduit');
ylabel('P/P0');
```

```
figure
```

```
plot(tspan*nt,solm15T10(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm15T20(:,1,3),'*r',tspan*nt,solm15T30(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm15T40(:,1,3),'r',tspan*nt,solm15T50(:,1,3),'+-r',tspan*nt,solm15T60(:,1,3),'*r')
legend('T= 283 K','T= 293 K','T= 303 K','T= 313 K','T= 323 K','T= 333 K');
hold on;
plot(tspan*nt,Caexpm15T10(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm15T20(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm15T30(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm15T40(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm15T50(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm15T60(:,1),'b')
xlabel('temps en réduit');
ylabel('P/P0');
```

```
figure
```

```
plot(tspan*nt,solm20T10(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm20T20(:,1,3),'*r',tspan*nt,solm20T30(:,1,3),'-r',tspan*nt,solm20T40(:,1,3),'r',tspan*nt,solm20T50(:,1,3),'+-r',tspan*nt,solm20T60(:,1,3),'*r')
legend('T= 283 K','T= 293 K','T= 303 K','T= 313 K','T= 323 K','T= 333 K');
hold on;
plot(tspan*nt,Caexpm20T10(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm20T20(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm20T30(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm20T40(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm20T50(:,1),'b',tspan*nt,Caexpm20T60(:,1),'b')
xlabel('temps en réduit');
ylabel('P/P0');
```

```
figure
```

```
plot(tspan*nt,Ea0510,'+b',tspan*nt,Ea1030,'-r',tspan*nt,Ea2060,'*g');
ylim([0.8 1.2])
xlabel('Temps t');
ylabel('Ea');
```

```
end
```

```
end
```

```
%SYSTEME D EQUATIONS DIFFERENTIELLES (pour chaque vitesse d'agitation 24 pg)
```

```
function [c,f,s] = Hattafunm10T30(x,t,u,DuDx)
```

```
global a ... Caexpm20T60
```

```
% u(1) = Ca;
```

```
% u(2) = Cb;
```

```

% u(3) = PH2, homogène à une concentration coté gaz !!
% u(4) = CBliq
% u(5) = CALiq

visc3=exp(-34.557+(2611.3/T3)+(3.4283*log(T3)))*1e3; %(cp)
Da3=7.4e-8*123^0.5*(T3)/(visc3*14.3^0.6)*1e-4; %(m2/s)
H3=1e-4*exp(-532/T3);

c=[delta3*delta3/Da3/temps; delta3*delta3/Db/temps; 1/temps; 1/temps; 1/temps];

f=[1; 1; 0; 0; 0] .* DuDx;

s3=R*T3*a*Da3*H3*DuDx(1)/(1-eps)/delta3;
s4=a*Db*DuDx(2)/(eps-a*delta3)/delta3;
s5=a*Da3*DuDx(1)/(eps-a*delta3)/delta3;

s=[-k*exp(-2422/T3)*m2*CBliq*CBliq^(-2/3)*delta3*delta3*u(1)*u(2)^(1/3)/Da3
-k*exp(-2422/T3)*m2*delta3*delta3*Cai3*CBliq^(-2/3)*u(1)*u(2)^(1/3)/(3*Db)
s3
-s4-k*exp(-2422/T3)*m2*Cai3*CBliq^(-2/3)*u(4)^(1/3)*u(5)/3
-s5-k*exp(-2422/T3)*m2*CBliq*CBliq^(-2/3)*u(4)^(1/3)*u(5)];

%CONDITIONS AUX LIMITES
function [pl,ql,pr,qr]=Hattabc(xl,ul,xr,ur,t)
global a ... Caexpm20T60

%Limites en z=0;
pl=[ul(1)-ul(3) ; 0; 0; 0; 0];
ql=[0 ; 1; 1; 1; 1];

%Limites en z=delta;
pr=[ur(1)-ur(5) ; ur(2)-ur(4); 0; 0; 0];
qr=[0 ; 0; 1; 1; 1];

%CONDITIONS INITIALES
function u0=Hattaic(x)
global a ... Caexpm20T60

%Valeurs initiales de Ca, Cb, PH2, CALiq et CBliq
u0=[0 ; 1; 1; 1; 0];

```

RESUME

Dans le contexte du développement et la maîtrise de la conduite des réactions en réacteurs discontinus, nous avons étudié la conduite de deux réactions catalytiques exothermiques, l'une homogène et l'autre hétérogène.

Nous avons étudié la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate. Une définition expérimentale de la recherche des conditions de stabilité a été proposée et a permis de prévoir les conditions permettant d'éviter l'emballement thermique.

Nous avons développé une méthode d'identification des paramètres cinétiques et thermiques de la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène sur catalyseur solide en s'appuyant uniquement sur une procédure expérimentale légère fondée sur des mesures de températures et de pressions. A partir du modèle global établi, nous avons pu rechercher les paramètres de conduite de la réaction et montrer que le paramètre clé qui conditionne la stabilité thermique du système est la vitesse d'agitation. Enfin, un modèle transitoire rigoureux basé sur la théorie du film a été établi et a montré que les résultats donnés par l'approche globale sont cohérents avec celles de l'approche rigoureuse.

Mots clés : Réacteurs discontinus, Conduite de réaction, Stabilité thermique, Cinétique.

Abstract

In order to better understand and control batch reactions, two exothermic catalytic reactions are studied: a homogeneous and a heterogeneous one.

The kinetics of the dichromate catalysed decomposition of the hydrogen peroxide is first studied. An experimental definition of the stability conditions is proposed and makes it possible to define the conditions avoiding any thermal runaway.

A method of identification of kinetic and thermic parameters for the solid catalysed nitrobenzene hydrogenation is then developed. This method is based only on light experimental procedure involving temperature and pressure measurements. A global model is first developed and the parameters that control the reaction and prevent thermal runways are defined. The key parameter which conditions the thermal stability of the system is shown to be the stirring speed. Lastly, a rigorous batch model, based on the film theory, is established. It shows that the results given by the global model are coherent with those of the rigorous approach.

Keywords: Batch reactors, Reaction control, Thermal stability, Kinetic.