HAL
open science

Etude d un réacteur chimique structuré de type échangeur à plaques hautes performances à l aide d un modèle à compartiments détaillé :

Mahvand Vafaei Alamdari

To cite this version:

Mahvand Vafaei Alamdari. Etude d un réacteur chimique structuré de type échangeur à plaques hautes performances à l aide d un modèle à compartiments détaillé :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL023N . tel-01752543

HAL Id: tel-01752543

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752543v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy

THESE

Présentée en vue d'obtenir le diplôme de

DOCTORAT DE L'INPL

Par

Mahvand VAFAEI-ALAMDARI

Ingénieur de l'Université de Téhéran (Iran)

ETUDE D'UN RÉACTEUR CHIMIQUE STRUCTURÉ DE TYPE ÉCHANGEUR À PLAQUES HAUTES PERFORMANCES À L'AIDE D'UN MODÈLE À COMPARTIMENTS DÉTAILLÉ

Soutenue publiquement le 14 Juin 2006 devant la commission d'examen

Jury

Rapporteurs :	Hassan Peerhossaini (Professeur de l'Université de Nantes) Michel Cabassud (Professeur de l'Université Paul Sabatier)
Examinateurs :	Fabrice Chopard (Alfa-laval Vicarb) Mickael Matlosz (Professeur de l'INPL) Laurent Falk (Directeur de recherche au LSGC) Jean-Pierre Leclerc (Ingénieur de recherche au LSGC)
Membres invités :	Michel Sardin (Professeur à l'INPL) Roda Bounaceur (Ingénieur de recherche au DCPR)

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

THESE

Présentée en vue d'obtenir le diplôme de

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Par

Mahvand VAFAEI-ALAMDARI

Ingénieur de l'Université de Téhéran (Iran)

Etude d'un réacteur chimique structuré de type échangeur à plaques hautes performances à l'aide d'un modèle à compartiments détaillé.

Soutenue publiquement le 14 Juin 2006 devant la commission d'examen

Jury :

Rapporteurs : Hassan Peerhossaini, (Professeur de l'Université de Nantes)
Michel Cabassud (Professeur de l'Université Paul Sabatier)
Examinateurs : Fabrice Chopard (Alfa-laval Vicarb)
Mickael Matlosz (professeur de l'INPL)
Laurent Falk (Directeur de recherche au LSGC)
Jean-Pierre Leclerc (Ingénieur de recherche au LSGC)

Membres invités : Michel Sardin (Professeur à l'INPL)
Roda Bounaceur (Ingénieur de recherche au DCPR)

à mes Parents,

à Tibo

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Jean Pierre LECLERC, Ingénieur de recherche et Directeur adjoint du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, qui m'a accueillie au sein du LSGC et qui a dirigé mes recherches avec toute son expérience scientifique et sa disponibilité. Je lui suis également reconnaissante pour la confiance qu'il a su m'accorder durant mon travail.

Que Roda BOUNACEUR, Ingénieur de Recherche au CNRS, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir consacré une partie de son temps à m'initier à la modélisation et à la programmation en FORTRAN. Je n'oublie pas de le remercier pour ses nombreux conseils et analyses, notamment sur le plan scientifique.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Hassan PEERHOSSAINI, Professeur de l'Université de Nantes, et à Monsieur Michel CABASSUD, Professeur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je remercie également les Professeurs Michel SARDIN, Directeur du LSGC, et Mike MATLOSZ d'avoir accepté d'être membres du jury.
Je suis très reconnaissante envers Monsieur Fabrice CHOPARD, qui a initié ce projet de recherche au sein d'Alfa Laval et qui a toujours suivi mon travail avec attention.
J'aimerais associer à ce travail Laurent FALK, Directeur de recherche au LSGC, pour son aide scientifique lors de la modélisation du Micromélange, et aussi d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je tiens également à remercier le Professeur Khalil SHAKOURZADEH de l'UTC pour sa collaboration, et pour m'avoir laissé le temps de rédiger le dernier Chapitre de ma thèse pendant le début de mon stage post-doctoral.

J'exprime toute ma sympathie et ma reconnaissance à Gaëlle TANGUY, Ingénieur de recherche à l'INRA, qui a contribué au bon déroulement de la thèse en adaptant la partie expérimentale à mes besoins. Je remercie tout particulièrement Sophie ALTMEYER, Responsable de PROGEPI, pour son amitié ainsi que sa disponibilité.

Je remercie Gérard PATERNOTTE pour la réalisation des essais expérimentaux sur l'OPR ainsi que sa bonne humeur. Je remercie également le personnel du Service Informatique, Réseau et Calcul qui m'a dépannée rapidement lorsque mon ordinateur m'a abandonnée en fin de thèse.

Cette expérience a été rendue encore plus agréable par la présence de mon collègue de bureau, Philippe SELLENET, et l'amitié sincère de Thierry BOUCETTA.

Enfin, je tiens à remercier mes parents et mon frère Mozafar qui ont su me soutenir et m'encourager pendant ce travail. Je remercie particulièrement mes tantes, Firouzé et Azar, qui m'ont montré le chemin sur un plan professionnel et familial.

J'aimerais terminer en remerciant Tibo : sans sa présence, son soutien et son aide précieuse pour la rédaction du manuscrit, je n'aurais pas réussi à finaliser ce travail.

Résumés

Study of a structured reactor based on high performances heat plate exchanger within a detailed compartments model

The implementation of exothermic chemical reactions is strongly limited by the dissipation of the heat generated. Because of this, a new concept of structured heat exchanger reactor has been developed by Alfa Laval. This reactor is named OPR (Open Plate Reactor). This reactor is based on high performances heat plate exchanger in which small inserts allow a good mixing of the reactants. Moreover the reactants may be injected in several points whereas numerous configurations allow to alternate co-current and counter-current flows between reactive fluid and cooling fluid depending on the needs.

Residence Time Distribution (RTD) experiments have been carried out to characterize the fluid behaviour. The experiments have been conducted in a large range of operating flow-rates and for several viscosities. The flow behaviour has been modelled by the perfect mixing cells in series exchanging with a stagnant zone. The time of exchanging and the volume of the stagnant zone have been precisely estimated as a function of viscosities and flow-rates.

The heat and mass balances have been added into this model in order to simulate three chemical reactions in homogeneous liquid medium for which the kinetic's is well known:

- Alkaline hydrolysis of ethyl acetate,
- Alkaline hydrolysis of ethylene glycol diacetate,
- Oxidation of sodium thiosulphate by hydrogen peroxide.

A reasonable agreement has been found between experimental results and simulations both for productivity and selectivity of the reactions. For the exothermic reaction the experimental and simulated temperature profiles have been compared. The model gives a reasonable representation except under certain conditions for which the amplitude of the hot point is over estimated. This difference provides that the axial conduction in the solid is not taken into account in the model. The model has been used to study the behaviour of the reactor for several configurations for which experimental results are not still available.

Moreover a new concept of compartmental model has been developed to simulate the results obtained with reaction tests for micro mixing evaluation of the reactant's inlet.

Key-words: Heat exchanger reactor, exothermic reactions, micro-mixing, intensification, RTD, compartments model

Etude d'un réacteur chimique structuré de type échangeur à plaques hautes performances à l'aide d'un modèle à compartiments détaillé.

La mise en œuvre de réactions chimiques exothermiques est fortement limitée par la dissipation de l'énergie libérée. Afin de proposer une solution à ce problème, un nouveau type de réacteur multifonctionnel a été développé par la société Alfa Laval. Ce réacteur chimique est un échangeur de chaleur à hautes performances au sein duquel des chicanes ont été introduits pour améliorer le mélange. Par ailleurs, les réactifs peuvent être injectés à différents points du réacteur. De plus, de nombreuses configurations de circulation des fluides réactifs et caloporteur sont possibles. L'OPR (Open Plate Reactor) contenant 3 passes, l'écoulement de ces deux fluides peut être alterné à co- ou contre-courant dans chaque passe d'où 8 configurations sera possible.

Afin d'étudier l'écoulement, des mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS) ont été réalisées pour de nombreuses conditions opératoires et pour différentes viscosités de fluide. L'écoulement a été modélisé par le modèle des mélangeurs en cascade avec échange avec une zone stagnante. Les temps d'échange et la proportion de volume stagnant ont été précisément estimés en fonction des débits et des viscosités. Les bilans de chaleur et de matière ont été inclus dans ce modèle afin de simuler trois réactions chimiques en milieu liquide homogène et pour lesquelles les cinétiques de réaction sont connues :

- Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle
- Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate
- Oxydation du thiosulfate par le peroxyde d'oxygène

Un accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux et le modèle au niveau de la productivité, conversion et de la sélectivité des réactions. Pour la réaction exothermique, les profils de température expérimentaux ont été comparés avec ceux obtenus par le modèle. Les résultats obtenus par le modèle s'accordent bien avec ceux des expériences. Cet accord est moins satisfaisant pour certaines conditions opératoires où la température du point chaud est surestimée. Cet écart a été imputé à la conduction axiale dans le solide, non considérée dans le modèle. Le modèle a aussi été utilisé pour étudier le comportement du réacteur dans des configurations pour lesquelles il n'y a pas de données expérimentales.

De plus, un nouveau concept de modèle à compartiments a été développé pour simuler les résultats obtenus avec des réactions tests de micromélange au niveau des injections des réactifs.

Mots clés : Réacteur échangeur de chaleur, réactions exothermiques, micromélange, intensification, modèles à compartiments

Table des matières

CHAPITRE I **1**

1. CONTEXTE GENERAL **3**

2. PRESENTATION DE L'OPR **7**

3. DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE L'ECHANGEUR **9**

4. SELECTION DES REACTIONS CHIMIQUES **11**

4.1 HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE 12
4.2 HYDROLYSE ALCALINE DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL DIACÉTATE 13
4.3 OXYDATION DU THIOSULFATE DE SODIUM PAR LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE 14

5. PLAN DE LA THESE **15**

CHAPITRE II **16**

1. RAPPEL SUR LES MESURES DE DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR **18**

2. MESURES DE DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DE MACRO-MELANGE **20**

3. CAS DES FLUIDES NON VISQUEUX, EXPERIENCE AVEC DE L'EAU **21**

4. CAS DES FLUIDES VISQUEUX, EXPERIENCES AVEC UNE SOLUTION DE GLYCEROL **28**

5. CONCLUSION **32**

CHAPITRE III **33**

1. CONSTRUCTION DU MODELE DE FONCTIONNEMENT DE BASE DE L'OPR **35**

1.1 LA STRUCTURE DU MODÈLE HYDRODYNAMIQUE 35
1.2 BILAN DE MATIÈRE SUR UN RPA CONTINU EN RÉGIME TRANSITOIRE 37
1.3 BILAN ÉNERGÉTIQUE, CÔTÉ FLUIDE RÉACTIONNEL 39
1.4 BILAN THERMIQUE SUR UN RPA OUVERT EN RÉGIME TRANSITOIRE 39
1.5 BILAN ÉNERGÉTIQUE, CÔTÉ CALOPORTEUR 40
1.6 PUISSANCE REÇUE DE L'EXTÉRIEUR 41
1.7 CORRÉLATIONS DE TRANSFERT DE CHALEUR 41
1.8 RÉSOLUTION DU SYSTÈME D'ÉQUATIONS 46
1.9 RÉDACTION DU CODE DE CALCUL 47

2. PRISE EN COMPTE DES VOLUMES STAGNANTS DANS LE MODELE **49**

2.1 BILAN DE MATIÈRE, EN CONSIDÉRANT LES ZONES STAGNANTES DANS L'OPR 50
2.2 BILAN ÉNERGÉTIQUE CONSIDÉRANT LES ZONES STAGNANTES DE L'OPR 52
2.3 CONCLUSION INTERMÉDIAIRE 54

3. PRISE EN COMPTE DES INJECTIONS MULTIPLES **55**

3.1 BILAN ÉNERGÉTIQUE, CÔTÉ FLUIDE CALOPORTEUR 59

4. CONCLUSIONS **60**

CHAPITRE IV **61**

1. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACETATE D'ETHYLE **65**

1.1 INFLUENCE DE J SUR LA CONCENTRATION DE L'HYDROXYDE DE SODIUM 66
1.2 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA CONVERSION DE A ET LA PRODUCTIVITÉ DE C 67

2. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ETHYLENE GLYCOL DIACETATE **71**

2.1 INFLUENCE DE J SUR LA CONCENTRATION FINALE DE B 72
2.2 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS DES RÉACTIFS SUR LA CONVERSION DE A ET LA SÉLECTIVITÉ DE C 73
2.3 INFLUENCE DE J ÉLEVÉ SUR LA SÉLECTIVITÉ DE C 75
2.4 EXPÉRIENCES À HAUTES CONCENTRATIONS ET HAUTES TEMPÉRATURES 77
2.5 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL SUR LES RÉSULTATS DE SIMULATION 80

3. OXYDATION DU THIOSULFATE DE SODIUM PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE 81

3.1 VITESSE DE LA RÉACTION 81
3.2 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES DES RÉACTIFS SUR LE PROFIL DE TEMPÉRATURE 83
3.3 INFLUENCE DU DÉBIT DU FLUIDE CALOPORTEUR SUR LE PROFIL DE TEMPÉRATURE 84
3.4 COEFFICIENT D'ÉCHANGE CONSTANT 85
3.5 INFLUENCE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE SUR LES RÉSULTATS DE SIMULATION 87
3.6 INFLUENCE DE J SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL 89
3.7 SENSIBILITÉ DE LA TEMPÉRATURE D'ENTRÉE SUR LES RÉSULTATS DE SIMULATION 90
3.8 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE D'ENTRÉE DU CALOPORTEUR SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE 91
3.9 COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS OBTENUS PAR SIMULATION ET PAR L'EXPÉRIENCE 92
3.10 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE 93
3.11 INFLUENCE DU DÉBIT DU FLUIDE CALOPORTEUR SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE 94
3.12 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES POUR LE DÉBIT DU CALOPORTEUR 740(L.H-1) 97

4. CONCLUSIONS 99

CHAPITRE V 100

1. REACTEURS A ALIMENTATION ETAGEE 102

2. PRINCIPES DU MODELE A ALIMENTATION ETAGEE DE L'OPR 103

3. PRINCIPE DES SIMULATIONS POUR LE MODELE A ALIMENTATIONS ETAGEE 105

4. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACETATE D'ETHYLE 107

4.1 CALCUL DE LA CONVERSION DE A POUR L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE 107
4.1.1 Calcul de la conversion par passe 108
4.1.2 Calcul de la conversion totale 109
4.2 CALCUL DE LA PRODUCTIVITÉ POUR L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE 109
4.3 RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE POUR LA 1ÈRE RÉACTION 109

5. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ETHYLENE GLYCOL DIACETATE 112

5.1 RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE POUR LA 2ÈME RÉACTION 115
5.2 INFLUENCE DE L'INJECTION DE B SUR LA CONCENTRATION DE C 119
5.3 INFLUENCE DE L'INJECTION DE A SUR LA CONCENTRATION DE C 120

6. EFFET DE CHANGEMENT DE CONFIGURATION SUR LA TEMPERATURE 122

6.1 CONVECTION THERMIQUE 122
6.2 RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE LA 3ÈME RÉACTION 125
6.3 CHANGEMENT DE CONFIGURATION ET DES INJECTIONS MULTIPLES 128

7. INFLUENCE DES VOLUMES STAGNANTS 133

8. CONCLUSIONS 136

CHAPITRE VI 137

1. PHENOMENES DE MICRO-MELANGE 139

2. METHODES DE MESURES PHYSICO-CHIMIQUES 139

2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES RÉACTIONS TESTS 140
2.2 RÉACTIONS CONSÉCUTIVES CONCURRENTES 140
2.3 RÉACTIONS PARALLÈLES CONCURRENTES 141
2.3.1 Détermination expérimentale de l'indice de ségrégation XS 141
2.3.2 Chimie du couplage "diazo" (formule simplifiée) 143
2.3.3 Cinétiques des réactions 144
2.3.4 Caractéristiques des réactions de couplage diazoïque 147
2.3.5 Solubilité des réactifs 148
2.3.6 Détermination des conditions de mesure de micro-mélange 149

3. MODELE DE MICRO-MELANGE DE L'OPR 150

3.1 EXTENSION DU MODÈLE À DEUX ZONES UTILISÉ POUR UN RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ 151
3.2 MODÈLE À DEUX ZONES, BILAN DE MATIÈRE 153
3.3 MODÈLE DE MICRO-MÉLANGE, BILAN DE MATIÈRE POUR UNE CASCADE DE RPA 155

4. RESULTATS DE SIMULATION DE MODELE DE MICRO-MELANGE 157

4.1 VALIDATION DU MODÈLE AVEC LES RÉSULTATS DE ALFA LAVAL (UNIVERSITÉ DE CHALMERS) 161
4.2 ETUDE PARAMÉTRIQUE DU MODÈLE DE MICRO-MÉLANGE 162
4.3 MODÈLE BATCH DU MICRO-MÉLANGE 164

5. CONCLUSION 167

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 168

1. CONCLUSIONS DU TRAVAIL REALISE 170

2. CONCLUSIONS GENERALES 171

3. PERSPECTIVES CONCERNANT L'OPR ET LE TRAVAIL DE MODELISATION 172

4. PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES GENERALES 173

BIBLIOGRAPHIE 174

NOTATIONS ET SYMBOLES 180

ANNEXES 184

Chapitre I :

Introduction générale

1. CONTEXTE GÉNÉRAL 3
2. PRÉSENTATION DE L'OPR 7
3. DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS DE L'ÉCHANGEUR 9
4. SÉLECTION DES RÉACTIONS CHIMIQUES 11
4.1 HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE 12
4.2 HYDROLYSE ALCALINE DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL DIACÉTATE 13
4.3 OXYDATION DU THIOSULFATE DE SODIUM PAR LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE 14
5. PLAN DE LA THÈSE 15

1. Contexte général

Malgré les progrès enregistrés ces vingt dernières années, les industries chimiques continuent activement d'améliorer leur compétitivité en travaillant sur :

- La diminution des coûts énergétiques,
- L'amélioration de la sécurité des procédés,
- Le respect de l'environnement et en particulier la limitation des produits secondaires indésirables.

Les réactions exothermiques sont les plus difficiles à mettre en œuvre en raison de la difficulté à éliminer rapidement la chaleur produite. Afin de limiter les risques d'emballement, il est souvent nécessaire de travailler avec des concentrations faibles qui limitent fortement la productivité.

Les démarches permettant ces améliorations consistent en une optimisation du fonctionnement des procédés ou le développement de nouveaux réacteurs et procédés. Les Réacteurs Parfaitement Agités (RPA) font partie des réacteurs les plus communément utilisés dans l'industrie chimique et en particulier dans l'industrie pharmaceutique. Ce type d'industrie privilégie encore la production en réacteur batch par lot numéroté dont la traçabilité est assurée. Ces réacteurs, auxquels une pale en rotation ou une turbine de mélangeage est adaptée, peuvent être configurés afin d'accomplir des réactions liquide/liquide, gaz/liquide, solide/liquide ou gaz/solide/liquide.

Les RPA sont généralement peu adaptés aux réactions à la cinétique intrinsèque rapide à cause de leur mélange imparfaitement homogène et de leurs faibles caractéristiques de transfert de chaleur (*Mc Grath, 1991*). Ces réacteurs sont limités non seulement par le transfert de chaleur, mais aussi par le transfert de matière. Ces limitations influencent les opérations en diminuant la sélectivité, ce qui affecte la productivité.

Typiquement, les RPAs présentent une valeur moyenne de taux de dissipation d'énergie ε entre 1 et 10 ($W.kg^{-1}$). Cependant, une sélectivité élevée exige des taux de micromélange élevés nécessitant des taux de dissipation d'énergie turbulente supérieurs à 100 ($W.kg^{-1}$).

Par conséquent, les réactions exothermiques rapides mises en œuvre dans un RPA commencent avant que le mélange soit complet. Il en résulte une conversion faible des réactifs et une production de produits secondaires, exigeant une séparation et une purification parfois assez onéreuses.

Pour les réactions lentes, les tourbillons fluides créés par un agitateur peuvent emporter les réactifs en dehors des zones de mélange optimal et des sélectivités faibles sont alors obtenues. En outre, l'accumulation des réactifs dans des zones stagnantes peut engendrer des concentrations locales critiques, des températures locales trop élevées (points chauds) et par conséquent la possibilité d'emballement de la réaction.

Par ailleurs la production en batch est moins flexible que la production en continu où le débit peut être ajusté en fonction de la demande.

Les industries chimiques ont donc aujourd'hui tendance à s'orienter vers l'amélioration de la conservation de l'énergie, des synthèses plus propres et la réduction des impacts sur l'environnement grâce à de nouvelles technologies.

Ces nouvelles technologies font souvent appel à des réacteurs multifonctionnels et/ou structurés (micro-macro) dont l'évaluation reste un problème difficile. Elles peuvent remplacer les procédés traditionnels en batch. Ces technologies incluent différentes fonctions couplées: réaction, séparation, échange de chaleur et de matière.

L'idéal pour les réactions exothermiques rapides est d'obtenir à la fois un bon mélange et un transfert de chaleur efficace dans une seule unité d'opération, d'où l'idée de conduire des réactions chimiques dans un échangeur de chaleur. Les procédés intensifiés permettent en théorie une dissipation de l'énergie 100 fois plus élevée que l'énergie dissipée par un RPA. Ils sont ainsi bien adaptés aux réactions rapides où le dégagement de la chaleur doit respecter les flux thermiques qui dépendent du degré de mélange local et de la surface de transfert de chaleur.

Les temps de mélange macro et micro pour les réactions rapides (typiquement de la microseconde à plusieurs secondes) peuvent être atteints par des mélangeurs, des pompes à centrifuge, éjecteurs compacts et des petites conduites, des échangeurs de chaleur à plaques fines de haute performance. Les réactions exothermiques rapides nécessitent de développer des réacteurs chimiques à échangeur de chaleur intégré compacts et performants.

(*Akay et al., 1997*) suggèrent que l'intensification des procédés peut être atteinte par la minimisation des facteurs non souhaitables comme la concentration, la température, la différence de pression et la dissipation de l'énergie à travers de l'échauffement des fluides visqueux. Or ces techniques nécessitent que l'opération s'effectue à forte pression afin d'améliorer le transfert de matière ainsi que la vitesse de la réaction. L'opération peut aussi se dérouler en présence de forces intensives (ultrasonique, électrostatique, centrifuge, etc), ce qui améliore les coefficients de transfert.

Réacteurs basés sur les échangeurs à plaques

Les échangeurs de chaleur sont très utilisés dans les centrales nucléaires et dans l'industrie alimentaire. Les avantages principaux de ces appareils est leur flexibilité, l'arrangement de flux, les flux de transfert de chaleur très élevés et la possibilité de les nettoyer en les ouvrant. Ils jouent un rôle très important dans les procédés industriels, en particulier grâce à leur maintenance et leur nettoyage aisé. Les échangeurs à plaques constitués de plaques de graphite sont résistants à la pression et leur utilisation est appropriée pour l'industrie chimique. L'utilisation de la technologie des réacteurs à plaques pour conduire des réactions chimiques est envisageable sous réserve d'améliorer les performances de mélange. Il en résulterait une réduction de consommation d'énergie, une grande flexibilité grâce à leur multifonctionnalité et par conséquent une réduction des coûts.

Echangeurs de chaleur compacts

(*Green, 1998*) décrit plusieurs exemples de l'équipement qui comporte l'intensification des procédés, comme les échangeurs de chaleur compacts, les lits fixes en rotation, les réacteurs à disque tournant, etc. Les échangeurs de chaleur intensifiés et compacts possèdent quelques caractéristiques importantes de l'intensification des procédés dans le domaine des réacteurs. Comparé aux échangeurs de chaleur conventionnels, les échangeurs de chaleur compacts présentent une aire spécifique (surface d'échange rapportée à l'unité de volume) plus élevée. Un autre moyen pour intensifier les procédés est l'utilisation des appareils de mélange à intensité élevée (les mélangeurs statiques, etc.) qui peuvent atteindre des taux de mélange 1000 fois plus élevés que les réacteurs parfaitement agités.

Les études antérieures de (*Thonon et Shah, 1998*) sur les écoulements monophoniques ont montré un bon mélange pour de telles géométries, ce qui démontre que les échangeurs de chaleur compacts peuvent être utilisés avec succès dans des procédés de l'industrie chimique. Malheureusement, les échangeurs compacts sont rarement utilisés comme des équipements multifonctionnels mais plutôt comme des condenseurs–distillateurs–rebouilleurs.

Les réacteurs non-adiabatiques conventionnels peuvent être intensifiés en utilisant une conception basée sur celle des échangeurs de chaleur compacts, où au moins l'une des phases est remplacée par le mélange réactionnel. Le domaine d'application de ce genre de réacteurs se trouve dans les procédés où il existe un potentiel d'intensification de transfert de chaleur. (Reay, *1993*) a expliqué les avantages de cette approche dans le contexte de réacteurs catalytiques à plaques qui contiennent des plaques métalliques ayant une couche de catalyseur.

(*Hunter et McGuire, 1980*) sont parmi les premiers qui proposent le couplage des réactions endothermique et exothermique par des moyens de transfert de chaleur indirect. Ils ont considéré des échangeurs de chaleur catalytiques où la combustion catalytique ou une autre réaction fortement exothermique est utilisée comme une source de chaleur pour une réaction endothermique.

Ces appareils permettent le développement de nouveaux produits, en minimisant les risques environnementaux.

2. Présentation de l'OPR

Structure, avantages, inconvénients, applications

L'OPR est un nouveau réacteur chimique ayant pour objectif d'obtenir dans un même système des performances élevées de mélange et d'échange de chaleur. Sa conception est basée sur la technologie des échangeurs à plaques et il dispose d'obstacles internes permettant d'améliorer les caractéristiques de transfert. Ces obstacles internes sont appelées ailettes (terme aussi utilisé par le GRETh, *(CEA Grenoble) Groupement pour la Recherche sur les Echangeurs Thermiques*).

Les avantages escomptés de ce réacteur sont :

- Augmentation de la qualité de production,
- Augmentation de la productivité,
- Contrôle performant de la réaction,
- Fiabilité élevée,
- Modularité,
- Multifonctionnalité,
- Maintenance facile,
- Gain de temps dans le dimensionnement.

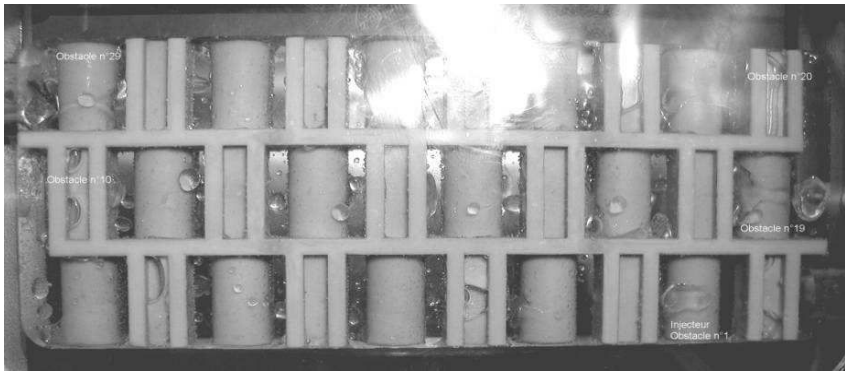


Figure 1 : Structure d'un module de réaction avec une série de cellules

Le premier prototype mis au point et étudié dans ce travail consiste en trois modules de réaction et de transfert de chaleur rassemblés dans un cadre. Ces modules de réaction peuvent être connectés en parallèle et/ou en série selon la réaction pour créer différentes chambres de réaction. Chaque module de réaction consiste en 270 "cellules" à l'intérieur desquelles les réactifs s'écoulent dans un flux uniforme (Figure 1). Chaque cellule est accessible de l'extérieur afin d'y effectuer l'injection de réactifs, l'échantillonnage et le contrôle du procédé en continu (par la mesure de la température, pression, pH et/ou conductivité, par exemple).

Toutes les parois (externes) sont en acier inoxydable (surfaces métalliques). Les cellules constituant les modules de réaction sont en "PEEK" (polymère).

L'appareil est équipé de systèmes ou circuits d'écoulement séparés. Ces systèmes constituent les côtés chauffage et refroidissement. Le chauffage ou le refroidissement peut être réalisé à travers des modules de transfert de chaleur situés de part et d'autre de la chambre de réaction pour contrôler la température. L'ensemble de ces modules de réaction et de transfert de chaleur sont nommés plaques sandwichs, passes ou blocs de l'OPR (Figure 2 et Figure 3).

La durée de vie de cet équipement est élevée car il n'y a pas de pièces en mouvement. La structure modulable de ce réacteur offre une grande flexibilité pour les zones d'échange et les points d'injection de réactifs. Ceux-ci peuvent être injectés en différents points du réacteur et bénéficier d'un bon mélange grâce aux obstacles.

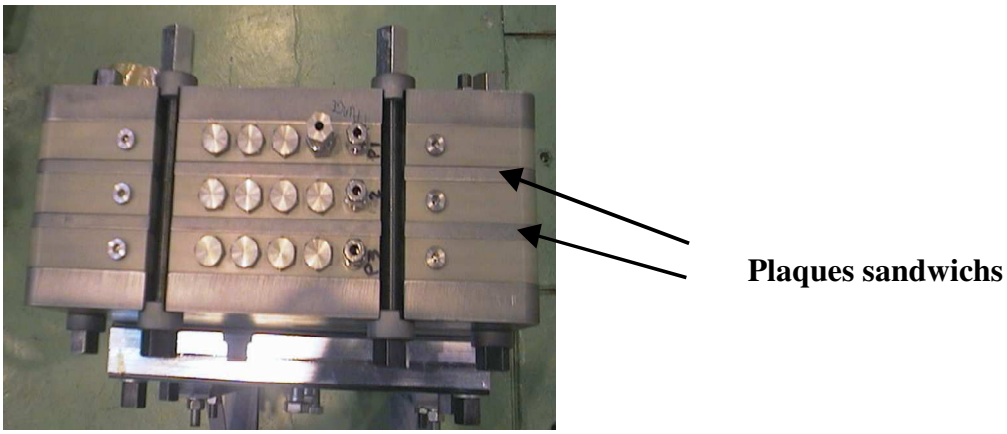


Figure 2: Photo des plaques sandwichs de l'OPR, vue de dessus

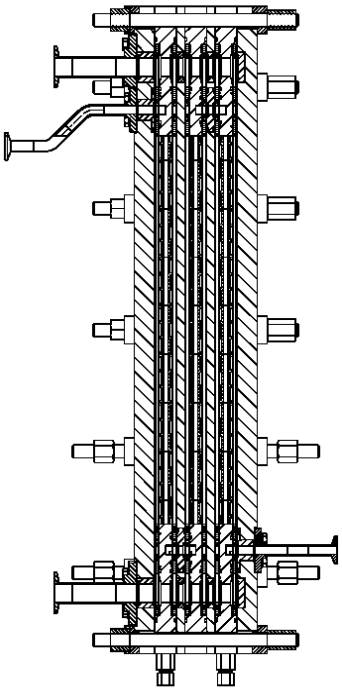


Figure 3: Plaques sandwichs de l'OPR, vue de côté

3. Différentes configurations de l'échangeur

La direction de l'écoulement du fluide caloporteur dans les modules de transfert de chaleur peut être facilement modifiée et adaptée à la réaction. Le réactif peut alors être chauffé ou refroidi par le fluide caloporteur à co- ou contre-courant.

Les Figure 4 à Figure 11 représentent les différentes configurations possibles pour les flux réactionnels et caloporteurs. Ces configurations ont été testées par le GREThh pour la détermination de l'efficacité chimique et thermique.

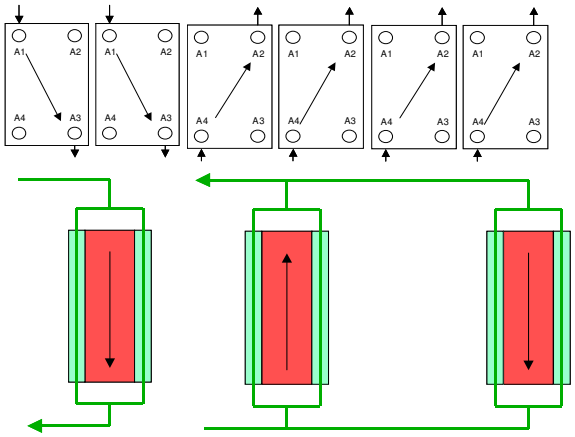


Figure 4 : Configuration à co-courant / co-courant / contre-courant

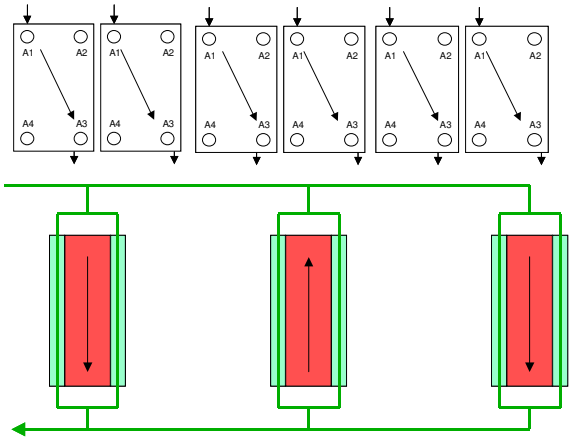


Figure 5 : Configuration à co-courant / contre-courant / co-courant

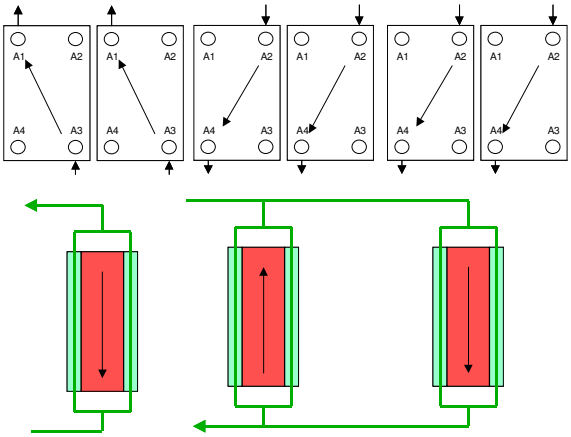


Figure 6 : Configuration à contre-courant / contre-courant / co-courant

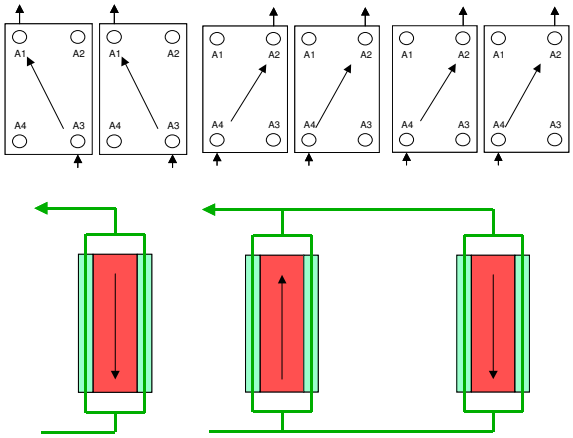


Figure 7 : Configuration à contre-courant / co-courant / contre-courant

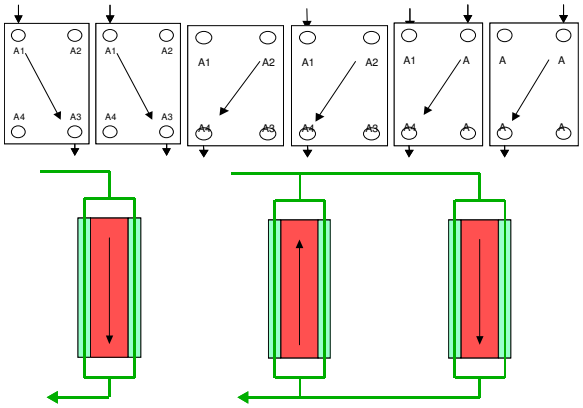


Figure 8 : Configuration à co-courant / contre-courant / co-courant

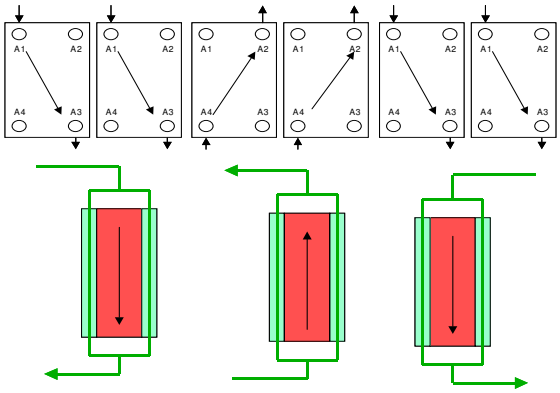


Figure 9 : Configuration à co-courant / co-courant / co-courant

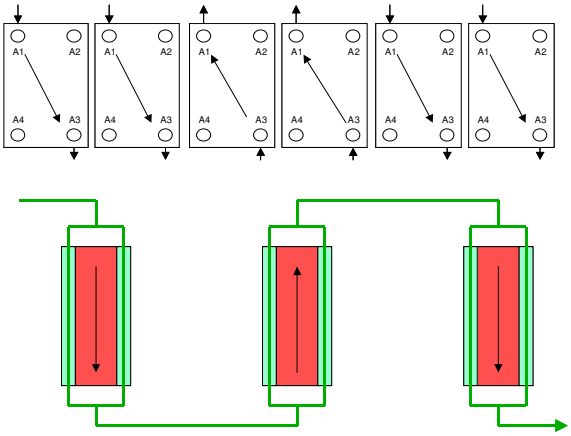


Figure 10 : Configuration à co-courant / co-courant / co-courant

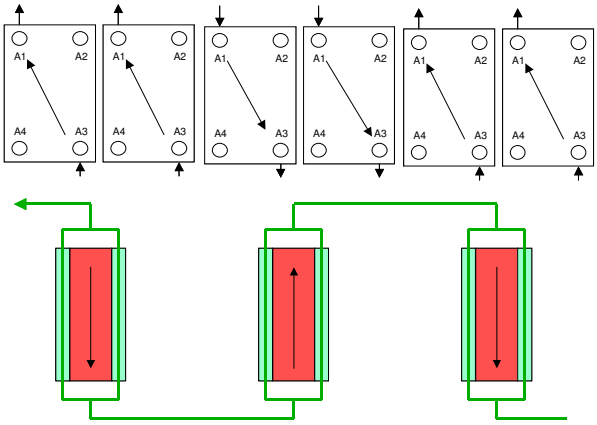


Figure 11 : Configuration à contre-courant / contre-courant / contre-courant

4. Sélection des réactions chimiques

Les résultats expérimentaux utilisés dans ce travail ont été obtenus dans le cadre d'une étude menée en parallèle sur une seule des configurations possibles de l'OPR (*Tanguy et al. 2004*). Il s'agit de la configuration pour laquelle le flux réactif et le fluide caloporteur sont en co-courant dans les 1ère et 3ème passes et en contre-courant dans la seconde passe. Une seule injection de réactif est possible à l'entrée du réacteur.

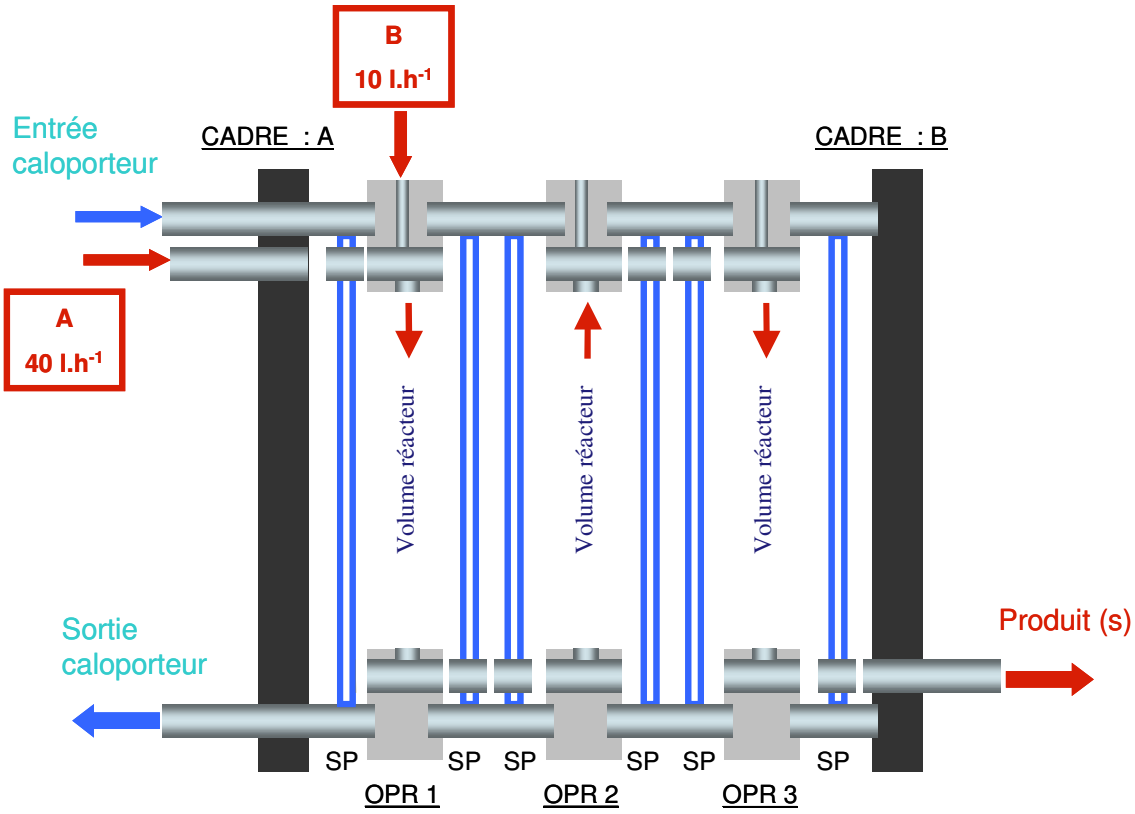


Figure 12 : Design nominal de l'OPR– combinaison des modules de réaction

Afin d'effectuer une étude préliminaire de ce réacteur, des réactions chimiques simples ont été sélectionnées pour mener à bien une étude expérimentale dont l'objectif final était de comparer les performances de l'OPR avec un RPA classique. L'objectif plus général était d'ailleurs de vérifier s'il était possible de mettre au point une méthode expérimentale permettant d'évaluer rapidement les performances globales d'un nouveau réacteur. Cette étude est basée sur trois réactions dans une phase liquide homogène :

- Hydrolyse alcaline de l'éthyle acétate
- Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate
- Oxydation de thiosulfate de sodium avec peroxyde d'hydrogène

Chaque réaction nous permet d'évaluer rapidement la productivité, la sélectivité, et la capacité à évacuer la chaleur produite par la réaction, et de les comparer à celles des réacteurs standards. Cette méthode a été appliquée à l'OPR. Nous avons utilisé les résultats de cette étude pour valider avec un modèle permettant d'étudier le fonctionnement de l'OPR. Dans cette partie, nous rappelons les réactions choisies et leur cinétique.

4.1 Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle

Il s'agit de la saponification de l'acétate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium.

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Cette réaction se fait dans un milieu liquide homogène en faisant attention à la solubilité maximum de l'acétate d'éthyle dans l'eau. Il convient de noter que le comportement de l'acétate d'éthyle est atypique puisque la solubilité diminue avec la température (annexe I). C'est essentiellement une réaction isotherme et elle peut raisonnablement être considérée comme irréversible. Tous les réactifs sont des liquides miscibles non volatiles (*X. Ni et al., 1993*). Cette réaction est simple et permet d'évaluer la productivité de l'acétate de sodium en s'affranchissant des problèmes de température.

Les lois cinétiques, disponibles dans la littérature, ont été validées expérimentalement sur une large gamme de température et de concentration nous permettant ainsi de comparer les résultats expérimentaux avec les simulations obtenues par le modèle.

4.2 Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate

L'hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate est une série de deux réactions compétitives consécutives :

$$\begin{cases} EGD + B \xrightarrow{k_1} EGM + C \\ EGM + B \xrightarrow{k_2} EG + C \end{cases}$$

$$K = k_2 / k_1$$

Où

EGD = $CH_3CO_2(CH_2)_2CO_2CH_3$
B = NaOH
EGM = $CH_3CO_2(CH_2)_2OH$
C = CH_3COONa
EG = $OH(CH_2)_2OH$

Ces deux réactions se font dans un milieu liquide homogène en considérant la solubilité maximum de l'éthylène glycol diacétate dans l'eau (soit environ 14.3 (g) dans 100 (ml) de H_2O à 22 (°C)). Les deux réactions ne sont que très légèrement exothermiques et la composition de la masse réactionnelle est surtout affectée par les processus de mélange.

Si EGM et EG sont respectivement le produit recherché et le sous produit, nous allons pouvoir valider le modèle en comparant la sélectivité de l'EGM et la productivité de l'EGM obtenues expérimentalement et par les simulations.

4.3 Oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène

Nous nous intéressons cette fois à une réaction extrêmement exothermique. Celle-ci va nous permettre de valider plus finement le modèle en comparant les profils de températures dans le réacteur obtenus par l'expérience et par la simulation.

$$Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O_2 \rightarrow 1/2\,Na_2S_3O_6 + 1/2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Cette réaction est irréversible, relativement rapide et fortement exothermique (ΔH_R = - 584 (kJ.mol^{-1}) $Na_2S_2O_3$). L'exothermicité de la réaction est une propriété requise pour l'étude des réacteurs dans des conditions adiabatiques. La montée adiabatique de la température permet alors la mesure en continue de la conversion de la réaction.

Les aspects cinétiques de cette réaction sont trouvés dans la littérature (*Brungs et al., 1988*): $k = 2.10^{10}\exp\left(-68200/RT\right)$

Où k: Constante cinétique (l.mol^{-1}.s^{-1})

La mise en œuvre de cette réaction est plus difficile car le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et à cause de l'emballement possible de la réaction. Les règles de sécurité comme l'augmentation graduelle de concentrations des réactifs doivent être respectées afin d'éviter les incidents. Il est recommandé de mettre en œuvre la réaction dans un réacteur semi batch plutôt que batch afin de mieux contrôler la température.

Les solutions de peroxyde d'hydrogène bouillent à 110 (°C) et peuvent endommager l'équipement.

5. Plan de la thèse

Il existe très peu d'articles sur la modélisation des réacteurs échangeurs. Notre objectif est de proposer une approche classique du génie des procédés qui consiste à modéliser l'écoulement par un modèle à compartiments déterminé par des mesures de DTS. Ensuite, les bilans de matière et de chaleur sont écrits pour chaque cellule élémentaire. Le choix de cette démarche a été motivé par les avantages suivants :

- Une étude détaillée au niveau de transfert de matière et de chaleur,
- La possibilité d'étude de différentes réactions chimique,
- Des temps de calcul rapides permettant à long terme une utilisation en ligne,
- Une approche permettant une bonne compréhension des phénomènes et de la sensibilité de chaque processus.

Cette thèse est composée de 6 chapitres suivis d'une conclusion et des perspectives :

Chapitre I : Il a pour objectif de présenter l'OPR, les expériences qui ont servi à valider le modèle et à resituer notre travail dans le contexte plus général de la micro structuration des réacteurs et des procédés multifonctionnels de type échangeur de chaleur haute performance réacteur chimique.

Chapitre II : Il est consacré à la caractérisation de l'écoulement global et du macro-mélange au sein de l'OPR. Les mesures de Distribution des Temps de Séjour et le modèle d'écoulement choisi ont servi de base à la modélisation. Des mesures précises ont permis de réaliser un modèle détaillé de l'écoulement.

Chapitre III : Il expose la modélisation de l'OPR basée sur un modèle à compartiments détaillé. Les différentes expressions prises en compte dans la modélisation y sont développées, en particulier les coefficients de transfert de chaleur et les bilans de matière.

Chapitre IV : Il présente une comparaison entre les résultats expérimentaux (*Tanguy et al., 2004*) et les résultats obtenus avec le modèle. Les réactions chimiques de cinétiques connues sont difficiles à trouver ; ceci est le principal frein à cette étape.

Chapitre V : Il a pour objectif d'utiliser le modèle à des fins prédictives ; en particulier les différentes configurations présentées dans le chapitre I y sont étudiées.

Chapitre VI : Il propose un modèle à compartiments pour la représentation des expériences de caractérisation du micro-mélange.

Chapitre II :

Etude de l'hydrodynamique dans l'OPR et choix du modèle de l'écoulement

1. RAPPEL SUR LES MESURES DE DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR 18
2. MESURES DE DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR DE MACRO-MÉLANGE 20
3. CAS DES FLUIDES NON VISQUEUX, EXPÉRIENCE AVEC DE L'EAU 21
4. CAS DES FLUIDES VISQUEUX, EXPÉRIENCES AVEC UNE SOLUTION DE GLYCÉROL ... 28
5. CONCLUSION 32

La structure de l'OPR et les principes de sa constitution ont été vus en détail dans le Chapitre I. La caractérisation de l'écoulement au sein de l'OPR est présentée dans ce chapitre. Le micro-mélange sera présenté plus en détail dans le chapitre VI. L'objectif est ici de déterminer un modèle d'écoulement suffisamment représentatif du macro-mélange pour établir un modèle plus complet de la simulation des réactions chimiques et des profils de température au sein de l'OPR. Ce modèle doit rester suffisamment simple afin d'effectuer rapidement des simulations de tendance pour différentes configurations de l'OPR proposé à des exploitants. Il doit aussi permettre à plus long terme d'effectuer de la commande en ligne tout en rendant compte correctement des tendances de fonctionnement de l'OPR. A ce niveau il est important de préciser que le facteur limitant restera presque toujours la connaissance précise des cinétiques chimiques des réactions. Une description détaillée du fonctionnement de l'OPR avec des outils plus avancés comme les logiciels de mécaniques des fluides peut trouver rapidement ces limites par rapport aux objectifs fixées.

1. Rappel sur les mesures de Distribution des Temps de Séjour

La méthode la plus couramment utilisée pour caractériser l'écoulement est la mesure de Distribution des Temps de Séjour (DTS). Cette méthode a été longuement décrite dans la littérature et nous nous contenterons ici d'en rappeler les grandes lignes. Le lecteur trouvera des descriptifs complets dans de nombreux ouvrages et articles de synthèse sur ce sujet (*Danckwerts, 1953, Villermaux, 1995, Levenspiel, 1999, Dudukovic, 1986*).

La méthode et les concepts de Distribution des Temps de Séjour (*Danckwerts, 1953*) permettent de quantifier précisément les expériences de traçages dans les systèmes pour lesquels l'écoulement est en régime permanent. Sous réserve que l'injection du traceur et les modes de détection du signal en entrée et en sortie satisfassent à des exigences bien précises. L'OPR a facilement été équipé de façon à ce que ces exigences classiques soient remplies, aussi, nous ne nous attarderons pas sur cette partie décrite dans la littérature à de nombreuses reprises.

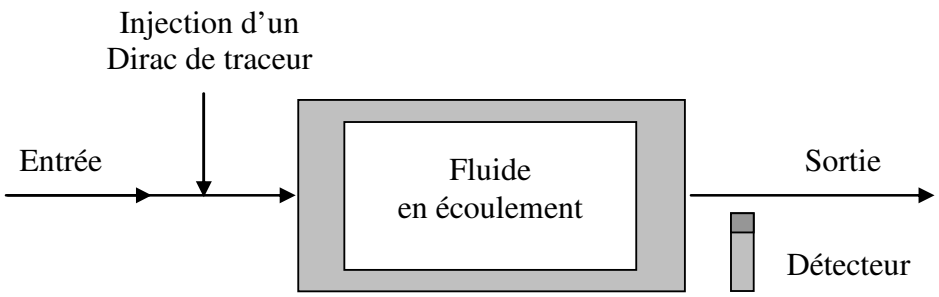


Figure 1 : Schéma de principe de la mesure de DTS,
Injection d'un Dirac de traceur

La Figure 1 représente le schéma de principe de détermination de la DTS dans un système quelconque avec un fluide en écoulement. Si un traceur est injecté à l'entrée du système sous la forme d'une impulsion de type Dirac et que la concentration en sortie de ce système C(t) est mesurée en continu, alors la Distribution des Temps de Séjour est obtenue directement par la relation (*Villermaux, 1995*):

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

Équation 1

A partir de cette distribution, il est facile d'estimer les moments d'ordre un et d'ordre deux donnant respectivement accès au temps de séjour moyen dans le système et à sa dispersion. Le moment d'ordre 3 caractéristique de la dissymétrie de la courbe est rarement estimable avec une précision suffisante (*Stegowski, 1993*).

La DTS peut ensuite être modélisée par un arrangement judicieux de réacteurs élémentaires interconnectés. Ces modèles permettent de décrire l'écoulement de façon simple avec une représentation physique globale du système étudié. Cette description est valable sous réserve que l'interprétation ne se fasse pas comme un simple ajustement mathématique mais plutôt que le modèle soit basé sur la physique du système étudié (*Claudel et al., 2001*).

2. Mesures de Distribution des Temps de séjour de macro-mélange

La procédure expérimentale des mesures de la DTS consiste en injection de traceur. Cette injection est effectuée manuellement à l'aide d'une seringue introduite à travers d'un septum situé sur le tube d'alimentation de l'OPR. L'injection manuelle est très rapide devant le temps de séjour moyen dans l'OPR. Dans le cas de l'eau, le traceur utilisé est une solution aqueuse de chlorure de sodium. Pour les fluides visqueux, le Bromure de Lithium, qui se dissout plus facilement dans la solution, sera préféré. Des mesures préliminaires ont montré que le signal peut être assimilé à un Dirac comme le montre la Figure 2. De ce fait, la DTS est obtenue directement par acquisition du signal conductimétrique en sortie de réacteur.

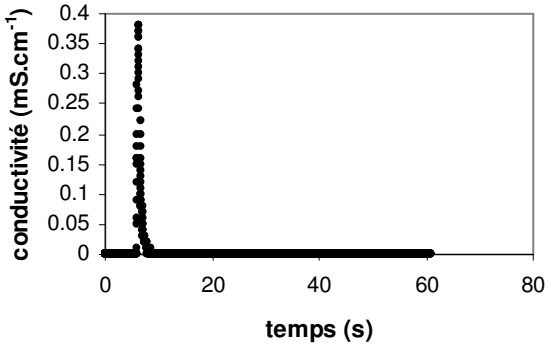


Figure 2 : Exemple de signal à l'entrée de l'OPR après injection du traceur

Les premières mesures de la DTS ont été effectuées avec de l'eau afin d'étudier l'écoulement dans le cas de fluides peu visqueux. Une seconde campagne d'expériences a été conduite avec un fluide visqueux. Pour les deux séries d'expériences les moments d'ordre un ont été comparés aux temps de séjours dans l'OPR. Puis un modèle il a été proposé en tenant compte que la seule mesure de la DTS n'est pas toujours suffisante pour modéliser correctement les écoulements réactifs. Aussi l'interprétation n'a pas été faite uniquement par un ajustement mathématique des courbes, mais aussi à l'aide d'informations complémentaires sur l'écoulement.

3. Cas des fluides non visqueux, expérience avec de l'eau

Le point de fonctionnement optimum de l'OPR, permettant d'obtenir les meilleures performances de transfert thermique, est donné pour un débit opératoire de 50 ($l.h^{-1}$). Cependant, l'OPR peut être utilisé sur une gamme de débits plus large. Aussi les mesures ont été effectuées pour des débits variant entre 10 et 100 ($l.h^{-1}$).

Plusieurs expériences ont été réalisées pour chaque débit afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La première étape consiste à comparer le moment d'ordre un (μ_1) des DTS avec le temps de séjour calculé (τ) avec le volume interne réel de l'OPR. Elle s'agit aussi de calculer le nombre de Reynolds à partir du débit d'alimentation.

La Figure 3 représente l'évolution de ces deux grandeurs qui sont quasiment identiques à la précision des mesures près. Nous pouvons donc en conclure qu'il n'existe pas de volume « stagnant » (le terme de volume mort caractérisant une zone stagnante pour laquelle il n'y a pas d'échange avec le courant principal). Un échange éventuel avec le courant principal sera très lent de telle façon que le signal est noyé dans le bruit de fond de la courbe qu'il n'est pas pris en compte dans le calcul du moment d'ordre un.

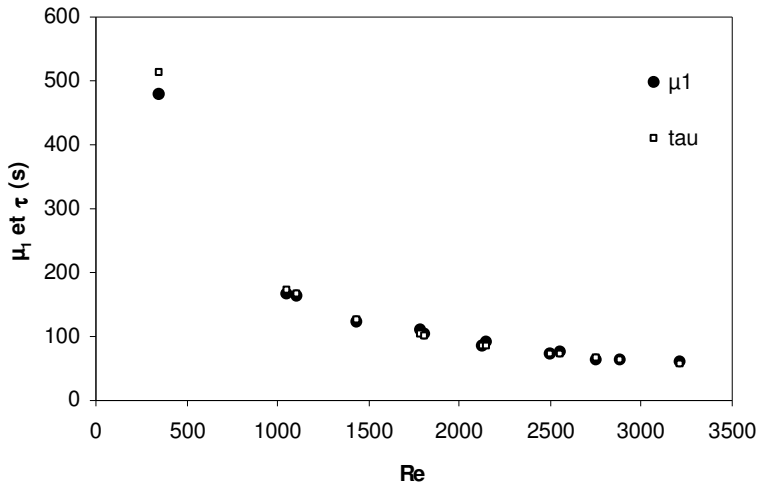


Figure 3: Comparaison entre le moment μ_1 et τ dans l'OPR en fonction du nombre de Reynolds

La structure du réacteur laisse envisager un comportement du type écoulement piston. Cette hypothèse est confirmée par l'accord des simulations réalisées avec le modèle piston à dispersion axiale pour lequel les valeurs du nombre de Peclet sont très élevées.

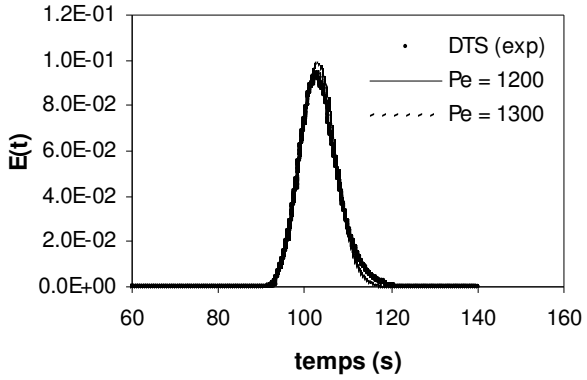


Figure 4: Comparaison entre l'expérience et le modèle piston à dispersion axial pour un Fluide peu visqueux

La Figure 4 montre un exemple de comparaison entre la courbe expérimentale et la simulation. La reproductibilité des résultats étant satisfaisante, un bon accord entre simulation et expérience est observé. Un accord similaire a été observé pour l'ensemble des mesures.

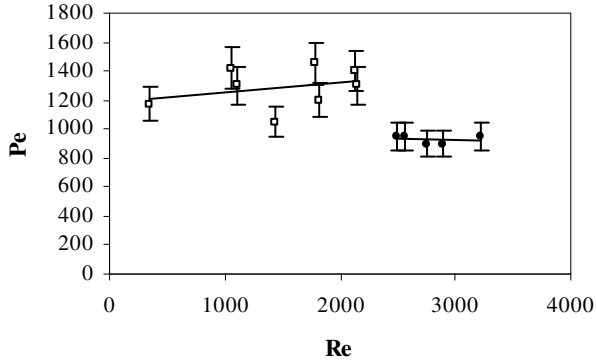


Figure 5: Evolution du nombre de Peclet en fonction du nombre de Reynolds pour un Fluide peu visqueux

La Figure 5 montre l'évolution du nombre de Peclet en fonction du nombre de Reynolds. Les valeurs du nombre de Peclet sont comprises entre 800 et 1400. La sensibilité de ce paramètre est très faible pour des valeurs élevées comme le confirme les simulations obtenues pour deux valeurs proches du nombre de Peclet Figure 4. L'écoulement principal peut donc quasiment être assimilé à un réacteur piston.

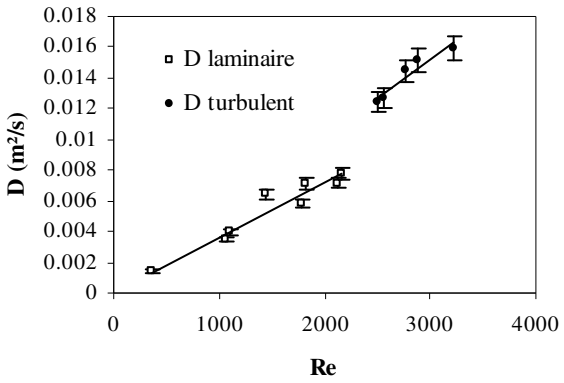


Figure 6 : Evolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds

La Figure 6 montre l'évolution du coefficient de dispersion axiale en fonction du nombre de Reynolds.

Une discontinuité se présente dans cette évolution à la transition entre régime laminaire (Re < 2200) et régime turbulent (Re > 2500). Dans tous les cas, le coefficient de dispersion axiale augmente linéairement avec le nombre de Reynolds.

Comme nous le verrons par la suite, lorsque le fluide devient visqueux, la présence de zones de recirculation apparaît plus nettement. Nous avons donc essayé d'établir un modèle prenant en compte ces zones de recirculation avec des paramètres physiquement significatifs. En effet, un modèle ayant de nombreux paramètres pourrait être ajusté aux résultats expérimentaux avec un jeu de valeurs de ces paramètres, sans que ces valeurs soient physiquement significatives ou même que le modèle soit adéquat.

Ces volumes stagnants peuvent être modélisés comme des volumes parfaitement agités, indépendants du volume réactionnel principal V_R, avec lequel ils échangent du fluide (Figure 7).

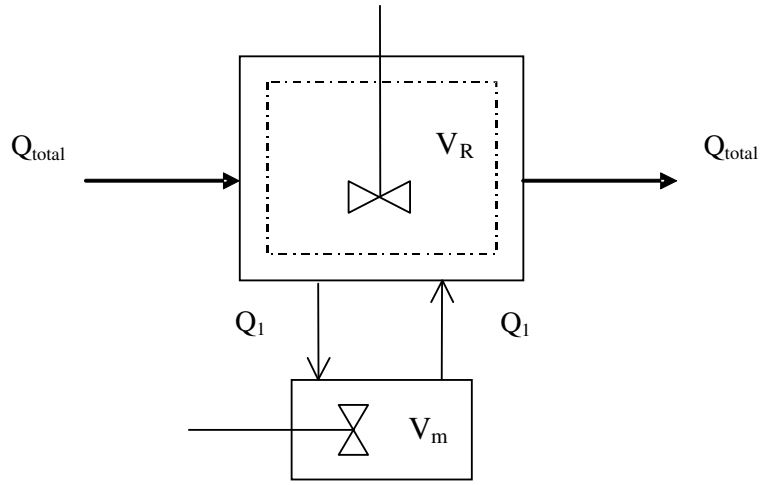


Figure 7 : Représentation d'un RPA dans la cascade de RPA avec zone de recirculation

La fraction volumique de ces zones dites stagnantes est exprimée par le rapport alfa. Le temps d'échange $t_m = V_m/Q_1$ représente le temps de réincorporation des tourbillons des zones de recirculation dans le courant principal.

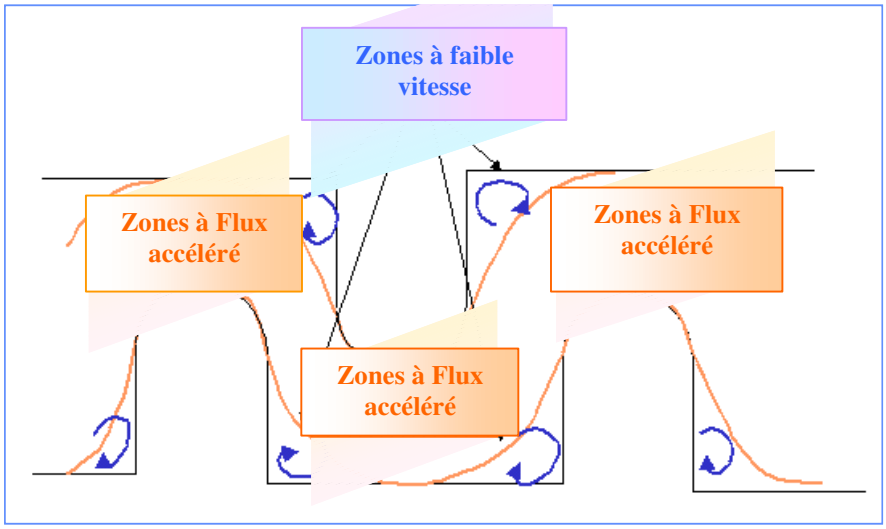


Figure 8: Représentation schématique des profils de vitesses à l'intérieur de l'OPR.

Le GREThh a confirmé l'existence de ces zones de recirculation derrière les inserts par des mesures de champs de vitesse au sein de l'OPR. Ces mesures ont été effectuées à différents débits compris entre 30 et 80 ($l.h^{-1}$). La (Figure 8) illustre l'écoulement à 50 ($l.h^{-1}$) dans l'OPR. Le profil de vitesse montre 2 zones particulières :

- Prêt des parois, la vitesse du fluide est faible ;
- Au niveau des ailettes, le flux est accéléré.

Le volume de la zone stagnante a été estimé à 5 % du volume total du réacteur (alfa (α) = 0,05). Cette estimation a été faite à partir des résultats expérimentaux obtenus avec des fluides visqueux pour lesquels le phénomène est plus marqué comme nous le verrons par la suite. Des simulations de mécanique des fluides (modèle MCE) effectuées par l'Université de Chalmers ont confirmés cette valeur. Par ailleurs, notre interprétation et les résultats obtenus par l'Université de Chalmers (*Chalmers, 2003*) semblent montrer que la zone de recirculation est indépendante de la viscosité.

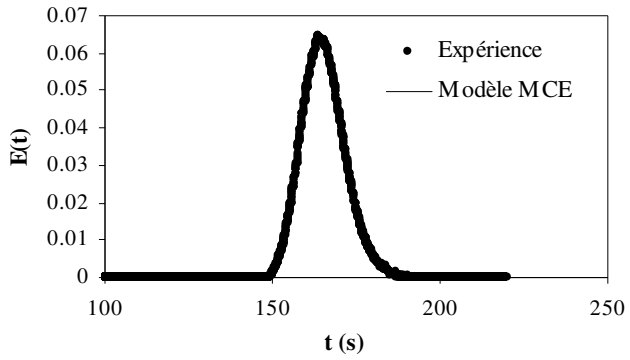


Figure 9 : Comparaison entre l'expérience et le modèle MCE dans le cas d'un Fluide peu visqueux, débit de 30 ($l.h^{-1}$)

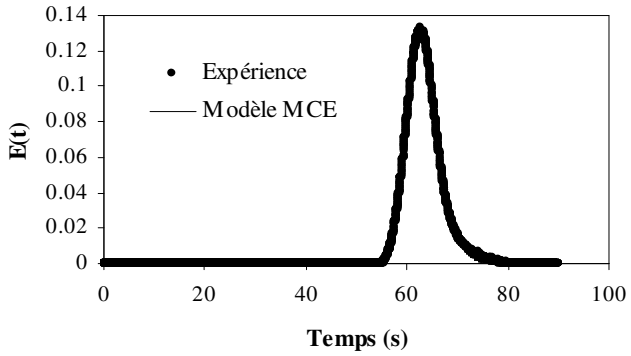


Figure 10 : Comparaison entre l'expérience et le modèle MCE dans le cas d'un Fluide peu visqueux, débit de 80 ($l.h^{-1}$)

La Figure 9 et Figure 10 montrent un accord satisfaisant entre l'expérience et le modèle pour deux débits différents.

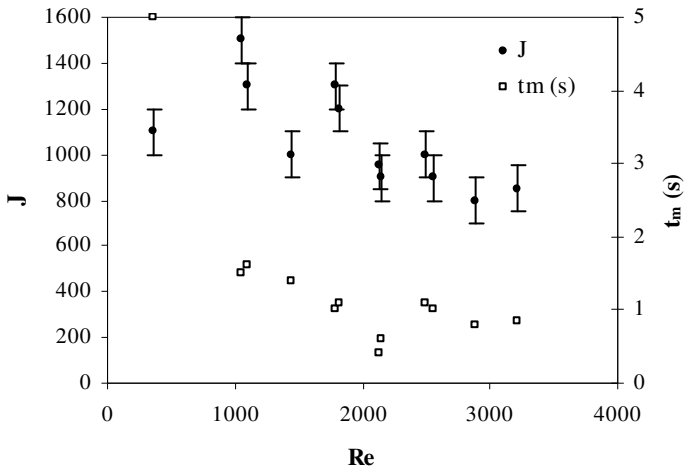


Figure 11 : Temps d'échange t_m et nombre de mélangeurs J = f (Re)

Le nombre de mélangeurs et le temps d'échange sont représentés en fonction du nombre de Reynolds (Figure 11). Le nombre de mélangeurs est très élevé mais décroît légèrement avec le nombre de Reynolds (la décroissance est peu significative dans ces ordres de grandeur). Le temps d'échange, de l'ordre de 1 (s), diminue légèrement avec le nombre de Reynolds. Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus pour des films réalisés sur une maquette transparente. Ces derniers résultats montrent le ré-entrainement des tourbillons dans le courant principal. Les temps d'échanges étant très courts, de l'ordre de la seconde, nous pouvons raisonnablement penser que l'effet de ces zones de recirculation sur les réactions sera relativement faible pour des fluides non visqueux. La Figure 12 et la Figure 13 illustrent la sensibilité du modèle respectivement au temps d'échange t_m et au rapport K. Le modèle est extrêmement sensible à K et la fiabilité de la valeur estimée ne fait aucun doute. Pour t_m l'imprécision est de l'ordre de 20 % ce qui permet une évaluation suffisante au regard des fluctuations du paramètre pour des viscosités plus élevées.

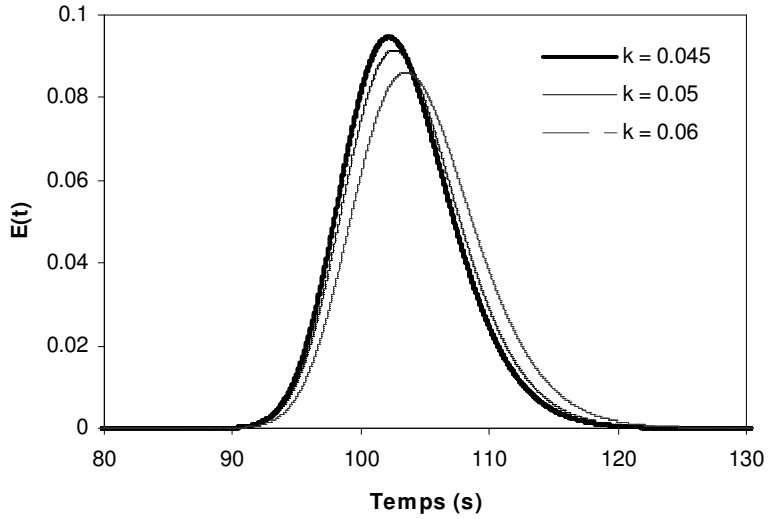


Figure 12: Influence de la valeur de t_m sur la forme des courbes de DTS pour un débit de 40 ($l.h^{-1}$), (k = 0,05)

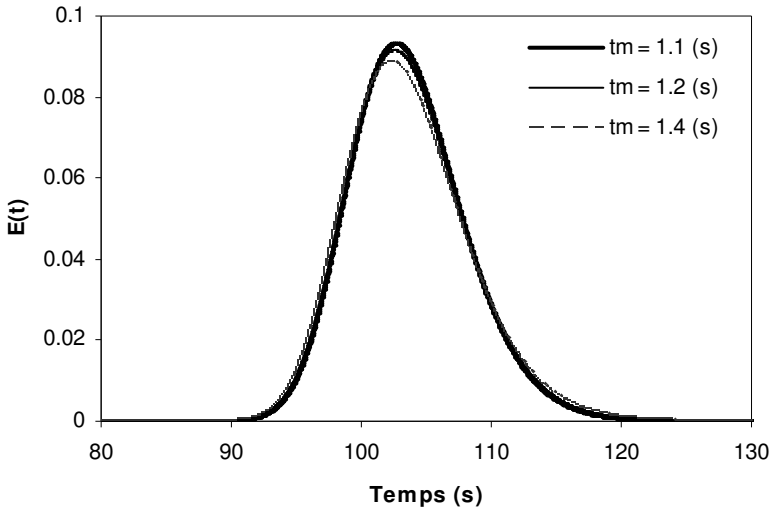


Figure 13: Influence de la valeur de k sur la forme des courbes de DTS pour un débit de 40 ($l.h^{-1}$), (t_m = 1 (s), J=1000)

4. Cas des fluides visqueux, expériences avec une solution de glycérol

Les mesures de DTS ont aussi été effectuées pour des viscosités plus élevées. Une solution de glycérol est préparée et utilisée pour ces expériences. Sa viscosité est fixée à 13 (cp). Dans ces conditions opératoires, il n'est plus possible d'utiliser le chlorure de sodium comme traceur. Le deuxième traceur choisi est le bromure de lithium. La détection s'effectue toujours par conductimétrie. La Figure 14 représente le temps de séjour et le moment d'ordre un en fonction du nombre de Reynolds. L'écart entre les deux n'est pas significatif et nous pouvons en conclure qu'il n'existe pas de volume totalement mort. Les échanges avec les volumes stagnants sont donc suffisamment rapides pour que le temps de séjour assez long puisse être comptabilisé dans le calcul du moment d'ordre un.

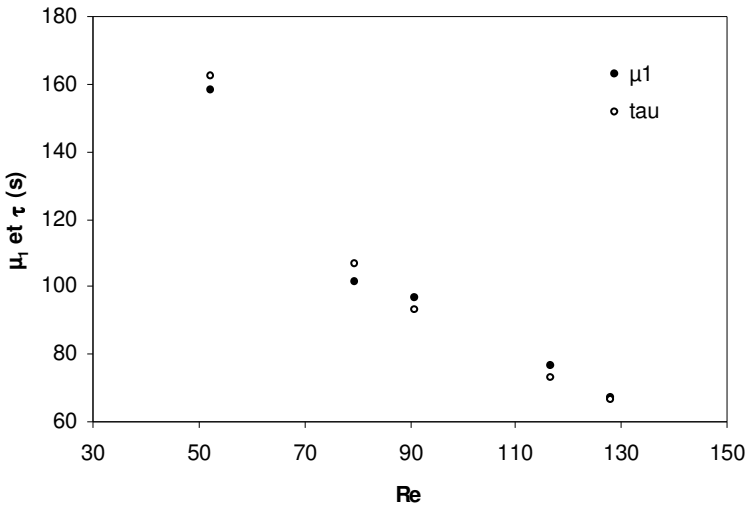


Figure 14: Moment d'ordre 1 et temps de séjour moyen en fonction du Re pour un fluide visqueux

Par ailleurs l'analyse des courbes de DTS montre que la traînée de la courbe est plus marquée que pour un Fluide peu visqueux et, par conséquent, que le modèle piston avec dispersion axiale n'offre plus une représentation satisfaisante (voir Figure 15). La traînée observée est liée à la présence des volumes stagnants situés à l'arrière des obstacles. En raison de la viscosité du fluide, l'écoulement est laminaire avec un nombre de Reynolds faible. Le temps d'échange entre les zones de recirculation et le courant principal joue alors un rôle déterminant. Le fluide se trouvant dans ce volume stagnant a un temps de séjour moyen nettement plus élevé que dans le fluide traversant les autres parties du réacteur.

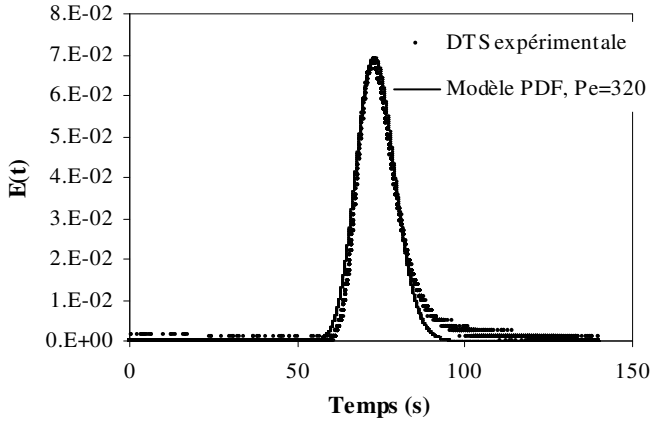


Figure 15 : Comparaison entre DTS expérimentale (débit de 50 $l.h^{-1}$)
et simulation avec le modèle réacteur piston dispersif fermé à la dispersion

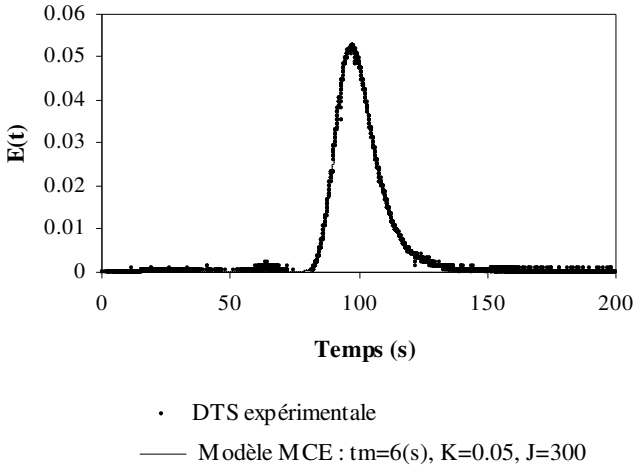


Figure 16 : Comparaison entre DTS expérimentale (débit de 50 $l.h^{-1}$)
et simulation avec le modèle des mélangeurs en cascade

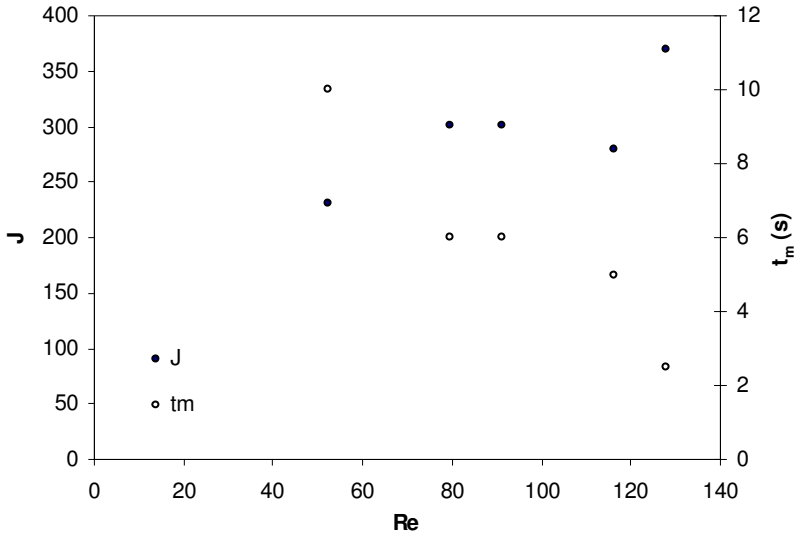


Figure 17: Temps d'échange et nombre de cellules en fonction du Re dans le cas d'un fluide visqueux

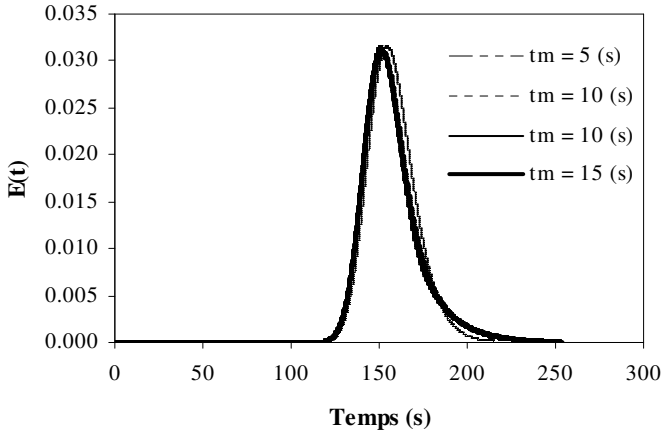


Figure 18 : Influence de la valeur de t_m sur la forme des courbes de DTS pour un débit de 30 ($l.h^{-1}$), (k = 0,05)

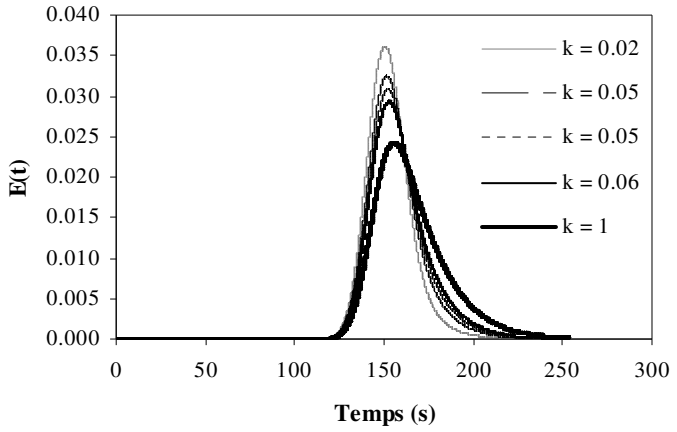


Figure 19 : Influence de la valeur de k sur la forme des courbes de DTS pour un temps d'échange de 10 (s), J = 230 et débit de 30 ($l.h^{-1}$)

La Figure 16 montre que le modèle des mélangeurs avec échange permet une meilleure représentation des résultats expérimentaux. Les paramètres du modèle en fonction du nombre de Reynolds sont représentés dans la Figure 17. Les temps d'échanges peuvent être relativement long lorsque le nombre de Reynolds devient faible (jusqu'à 10 secondes). Ce phénomène ne peut plus être ignoré. Les Figure 18 et Figure 19 illustrent la sensibilité du modèle vis-à-vis des deux paramètres t_m et alfa. Nous constatons que l'estimation du temps d'échange t_m est délicate car le modèle est peu sensible à ce paramètre. Néanmoins, la valeur obtenue est réaliste par rapport aux visualisations effectuées par l'*Université de Chalmers* sur des maquettes transparentes. A contrario, l'estimation de la fraction de volume stagnant est certainement assez précise en raison de la forte sensibilité du modèle à ce paramètre.

5. Conclusion

Les mesures de Distributions des Temps de Séjours sur l'OPR ont montré que dans une première approche l'écoulement est de type quasiment piston. En effet la valeur du nombre de Péclet est très élevée et la dispersion très faible. Cependant une analyse plus fine montre l'existence de volumes stagnants situés derrière les inserts. La présence de ces volumes stagnants est confirmée par des visualisations et des simulations de mécanique des fluides numériques. Dans le cas de fluide visqueux, les temps d'échanges entre le courant principal et ces zones sont de l'ordre de la seconde et ne devraient pas avoir d'impact sur le fonctionnement du réacteur. Pour des viscosités plus élevées, le temps d'échange atteint parfois 10 secondes. La structure à compartiments de l'OPR nous permet d'écrire les bilans sur chaque cellule et de prendre en compte les caractéristiques principales de l'écoulement. Les temps de simulation restent alors très raisonnables. Ce type de modélisation est donc parfaitement adapté aux réacteurs modulaires du type OPR.

Chapitre III :

Construction du modèle de l'OPR

1. CONSTRUCTION DU MODÈLE DE FONCTIONNEMENT DE BASE DE L'OPR 35

1.1 LA STRUCTURE DU MODÈLE HYDRODYNAMIQUE 35
1.2 BILAN DE MATIÈRE SUR UN RPA CONTINU EN RÉGIME TRANSITOIRE 37
1.3 BILAN ÉNERGÉTIQUE, CÔTÉ FLUIDE RÉACTIONNEL 39
1.4 BILAN THERMIQUE SUR UN RPA OUVERT EN RÉGIME TRANSITOIRE 39
1.5 BILAN ÉNERGÉTIQUE, CÔTÉ CALOPORTEUR 40
1.6 PUISSANCE REÇUE DE L'EXTÉRIEUR 41
1.7 CORRÉLATIONS DE TRANSFERT DE CHALEUR 41
1.8 RÉSOLUTION DU SYSTÈME D'ÉQUATIONS 46
1.9 RÉDACTION DU CODE DE CALCUL 47

2. PRISE EN COMPTE DES VOLUMES STAGNANTS DANS LE MODÈLE 49

2.1 BILAN DE MATIÈRE, EN CONSIDÉRANT LES ZONES STAGNANTES DANS L'OPR 50
2.2 BILAN ÉNERGÉTIQUE CONSIDÉRANT LES ZONES STAGNANTES DE L'OPR 52
2.3 CONCLUSION INTERMÉDIAIRE 54

3. PRISE EN COMPTE DES INJECTIONS MULTIPLES 55

3.1 BILAN ÉNERGÉTIQUE, CÔTÉ FLUIDE CALOPORTEUR 59

4. CONCLUSIONS 60

Ce chapitre expose une approche générale de la modélisation mathématique du fonctionnement de l'OPR. Cette modélisation considère de façon globale l'opération de l'OPR et elle suit l'étude expérimentale (*Tanguy et al. 2004*) quelles que soient la réaction mise en œuvre dans le réacteur et la configuration de ce dernier.

Ensuite nous développerons l'écriture des équations de bilan qui relient la composition du mélange réactionnel, les flux de matière entrant et sortant du réacteur, et les débits de transformation chimique dont le réacteur est le siège. Jointes aux équations de bilan énergétique et à la connaissance des variables physiques (température, …), les équations de bilan de matière permettent de calculer l'avancement des réactions qui ont lieu dans le réacteur.

La méthodologie principale retenue ici considère d'une part les quatre phénomènes suivants : hydrodynamique, transfert de matière, transfert de chaleur et réaction chimique, et d'autre part, la distribution uniforme des différentes phases dans chaque cellule de l'OPR. Le terme "uniforme" signifie que nous supposons qu'il n'existe aucun gradient macroscopique de concentration et de température dans tout le volume réactionnel.

1. Construction du modèle de fonctionnement de base de l'OPR

La structure de ce modèle est basé sur une série de cellules avec des volumes identiques ; à l'intérieur de ces cellules le fluide s'écoule et constitue une phase homogène. Ensuite, les phénomènes de transferts de chaleur et de matière sont pris en compte, d'une manière globale, en même temps que les cinétiques chimiques des réactions.

1.1 La structure du modèle hydrodynamique

La modélisation de l'OPR est basée sur une cascade de réacteurs uniformément mélangés en tenant compte des hypothèses suivantes :

- Le modèle d'écoulement dérivé des mesures de DTS est utilisé
- Association en série des Réacteurs Parfaitement Agités (RPA) continus
- Pas de dilatation de la masse réactionnelle (phase liquide)
- Régime transitoire
- Phénomènes de micro-mélange négligeables
- Distribution des temps de séjour connue
- Cinétiques des réactions chimiques connues

Deux configurations sont possibles pour les flux de la masse réactionnelle et du fluide caloporteur: co-courant ou contre-courant (Figure 1).

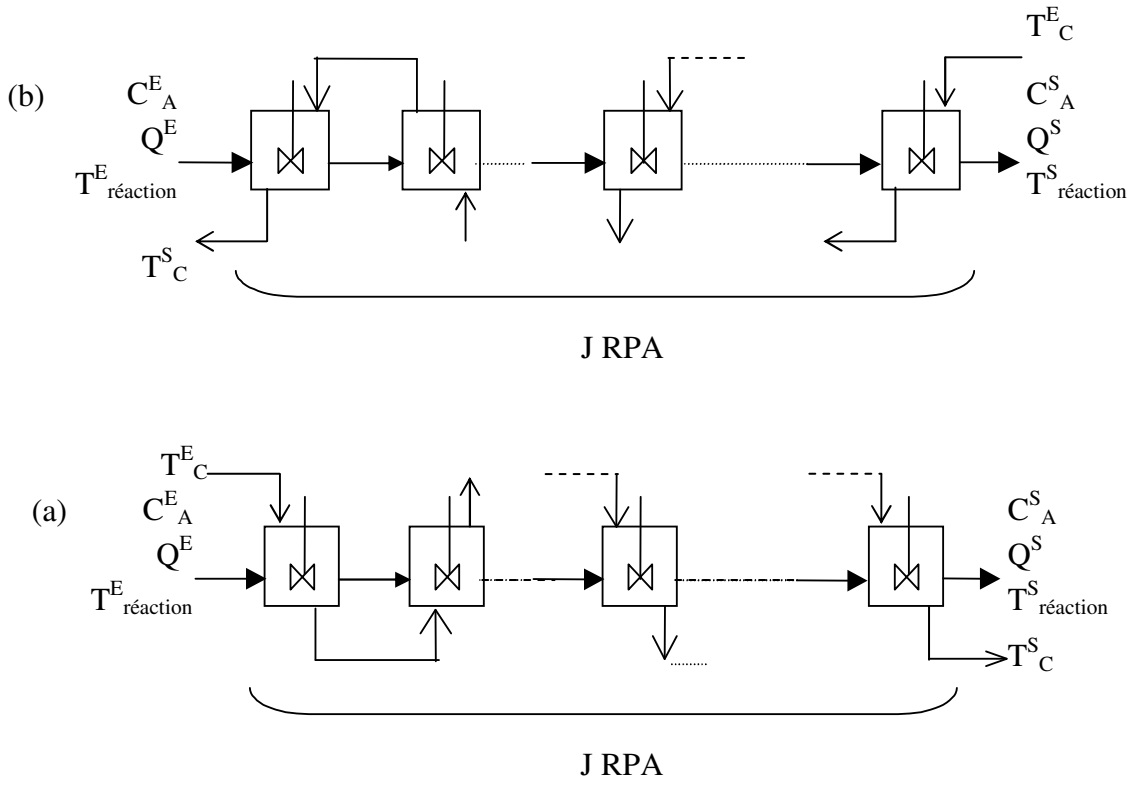


Figure 1: Cascade de RPA en configuration co-courant (a) ou contre-courant (b)

Où :

C^E_A	Concentration de A à l'entrée de l'OPR	$(mol.l^{-1})$
C^S_A	Concentration de A en sortie de l'OPR	$(mol.l^{-1})$
J	Nombre totale de RPAs	
Q^E	Débit volumique à l'entrée de l'OPR	$(m^3.s^{-1})$
Q^S	Débit volumique en sortie de l'OPR	$(m^3.s^{-1})$
T^E_C	Température du fluide caloporteur à l'entrée de l'OPR	(K)
T^S_C	Température du fluide caloporteur en sortie de l'OPR	(K)
$T^E_{réaction}$	Température du mélange réactionnel à l'entrée de l'OPR	(K)
$T^S_{réaction}$	Température du mélange réactionnel en sortie de l'OPR	(K)

1.2 Bilan de matière sur un RPA continu en régime transitoire

Considérons que chaque réacteur élémentaire est le siège d'une transformation chimique et susceptible d'échanger de la matière avec l'extérieur (flux d'entrée/sortie). Si nous faisons le choix d'un constituant chimique A, la conservation de la matière exige qu'à chaque instant, existe la relation suivante (*Villermaux, 1995*):

$$\begin{pmatrix}\text{Flux de A}\\ \text{entrant}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Débit de}\\ \text{production}\\ \text{de A}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Flux de A}\\ \text{sortant}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Débit}\\ \text{d'accumulation}\\ \text{de A}\end{pmatrix}$$

Afin de décrire le bilan de matière, nous appliquons le calcul du bilan au RPA numéro i dans une cascade de J RPA.

La Figure 2 représente les flux entrant et sortant de RPA_i. L'entrée et la sortie de ce réacteur de volume V_R sont respectivement indiquées par les indices i – 1 et i. Le flux entrant du réactif A dans ce réacteur $F^{i-1}{}_A$ est donné par : $F_A^{i-1} = Q^{i-1}\, C_A^{i-1}$.

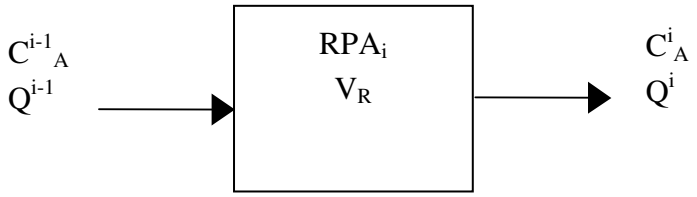


Figure 2: Représentation d'un réacteur de la cascade de RPA (1 ≤ i ≤ J)

Le réacteur parfaitement agité se caractérise par une composition instantanée du mélange réactionnel parfaitement uniforme dans tout le volume qui lui est offert. Par suite de l'uniformité de composition et de température, le débit de production chimique R du constituant A est le même en tout point du volume réactionnel V_R.

Pour un réacteur parfaitement agité continu en régime transitoire dans une cascade de J réacteurs, l'expression de bilan de matière s'écrit de la façon suivante : (Équation 1)

$$F_A^{i-1} + V_R R = F_A^i + \frac{dn_A}{dt}$$

Équation 1

Où

$F^{i-1}{}_A$:	Flux entrant dans le RPA i	($mol.s^{-1}$)
$F^i{}_A$:	Flux sortant du RPA i	($mol.s^{-1}$)
n_A:	Nombre de moles	(mol)
V_R:	Volume d'un RPA	(m^3)

R est fonction de la vitesse de la réaction r_j, et du coefficient stœchiométrique ν_j :

$$R = \sum_j r_j \nu_j$$

La vitesse de la réaction chimique dans le RPA_i, par exemple, pour une réaction du premier ordre A → B s'exprime par : $r = k C_A^i$. k ou constante cinétique varie en fonction de T (Température réactionnelle).

Supposons que le volume V_R et le débit volumique (et donc le temps de passage τ) soient constants, nous aurons $Q^{i-1} = Q^i = Q$. D'après l'Équation 1, en désignant par $C_A{}^{i-1}$ la concentration de A à l'entrée du RPA_i et par $C_A{}^i$ la concentration de A dans le réacteur :

$$QC_A^{i-1} - V_R r = QC_A^i + \frac{d}{dt}(V_R C_A^i)$$

soit

$$\boxed{\frac{C_A^{i-1} - C_A^i}{\tau} - r = \frac{dC_A^i}{dt}}$$

Équation 2

Cette écriture (Équation 2) du bilan de matière s'applique sur l'ensemble des i RPA pour une réaction donnée et pour chacun des réactifs mis en jeu dans cette réaction. La résolution du bilan de matière sur l'ensemble des RPA revient donc à résoudre un système de (J * nombre de réactifs) équations.

Un exemple de l'écriture de bilan de matière pour deux réacteurs dans la cascade de RPAs est donné dans l'Annexe I.

1.3 Bilan énergétique, côté fluide réactionnel

La prévision de l'avancement des réactions nécessite la connaissance de l'état physique du mélange réactionnel et de variables d'état telle que la température. Le calcul d'un réacteur nécessite la résolution simultanée des bilans de matière et de chaleur.

L'objectif de cette partie du chapitre est d'établir les bilans énergétiques qui relient la chaleur dégagée ou absorbée par les réactions chimiques et les échanges d'énergie avec le milieu extérieur, qui déterminent le profil de température au cours de l'évolution du mélange réactionnel.

1.4 Bilan thermique sur un RPA ouvert en régime transitoire

Nous allons traiter le cas du RPA_i (ayant le volume V_R) de la cascade de réacteurs. Dans ce réacteur arrive un courant d'alimentation avec un débit massique Q^{i-1}_m et une capacité calorifique c^{i-1}_p. Il sort du réacteur un flux de débit massique Q^i_m et de capacité calorifique c^i_p. A l'intérieur de ce réacteur, une réaction chimique de vitesse r_j est mise en œuvre et le mélange réactionnel est donc échauffé de la température T^{i-1} à la température T^i.

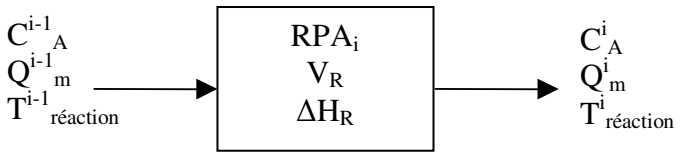


Figure 3 : Flux de matière et de température réactionnel de RPA_i

En application du premier principe de la thermodynamique, le bilan énergétique exprime que :

$$\begin{pmatrix}\text{Puissance}\\ \text{reçue}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Echauffement}\\ \text{du mélange}\\ \text{réactionnel de}\\ T^{i-1} \text{ à } T^i\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Chaleur}\\ \text{absorbée par les}\\ \text{réactions}\\ \text{chimiques}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Echauffement}\\ \text{du réacteur et}\\ \text{de son contenu}\end{pmatrix}$$

Ce bilan peut s'écrire sous la forme :

$$q_i = (Q_m c_p)^{i-1}(T^i_{réaction} - T^{i-1}_{réaction}) + V_R \sum_j r^i_j \Delta H^i_j + (mc^i_p + m_R c_{pr}) \frac{dT^i_{réaction}}{dt}$$

Équation 3

Pour le modèle de l'OPR, le terme $m_R c_{pr}$ de cette équation peut être négligé car les inserts situés au sein du réacteur pilote représentent une très faible capacité calorifique.

L'Équation 3 est alors simplifiée et nous avons :

$$q_i = (Q_m c_p)^{i-1}(T^i_{réaction} - T^{i-1}_{réaction}) + V_R \sum_j r^i_j \Delta H^i_j + (mc^i_p)\frac{dT^i_{réaction}}{dt}$$

Équation 4

Un exemple de l'écriture de bilan énergétique pour trois réacteurs dans la cascade de RPAs est donné dans l'Annexe I.

1.5 Bilan énergétique, côté caloporteur

Comme expliqué dans le Chapitre I, l'OPR est un appareil comportant 2 circuits séparés :

- l'un est consacré au chauffage ou à la réaction,
- l'autre sert au refroidissement.

Le circuit de "chauffage/réaction" contient le mélange réactionnel, tandis que le circuit de refroidissement contient un fluide caloporteur.

Considérons le RPA numéro i, l'équation du bilan thermique pour le côté caloporteur s'écrit de la même manière que l'Équation 4, sans le terme réactionnel. Dans cette équation, le fluide caloporteur contenu dans le réacteur, de capacité calorifique c_{pC}, de débit massique Q_{mC} et de masse m_C, est échauffé par la puissance reçue de l'extérieur ($-q_i$).

Cet échauffement entraîne l'évolution de la température du fluide caloporteur de sa valeur d'entrée au RPA numéro i à sa valeur de sortie du même RPA, respectivement T^{i-1}_C et T^i_C. L'Équation 5 est alors obtenue.

$$q_i = Q_{mC} c_{pC}(T^{i-1}_C - T^i_C) - m_C c_{pC}\frac{dT^i_C}{dt}$$

Équation 5

1.6 Puissance reçue de l'extérieur

Après avoir établi les expressions formelles des bilans thermiques pour les côtés réactionnel et caloporteur (Équation 4 et Équation 5), nous introduisons le terme d'échange thermique (Équation 6) :

$$\boxed{q_i = U\,A\,\Delta T_m}$$

Équation 6

Où U est un coefficient de transfert global ($W.m^{-2}.K^{-1}$), A, la surface d'échange (m^2) et où ΔT_m est la différence de température entre le fluide caloporteur et le mélange réactionnel (K).

$$\Delta T_m = T_C^i - T_{réaction}^i$$

1.7 Corrélations de transfert de chaleur

L'estimation du coefficient de transfert de chaleur est réalisée à l'aide de corrélations semi-empiriques obtenues par le GREThh, afin de déterminer le comportement thermo-hydrodynamique de l'OPR.

Le coefficient de transfert global U comprend les contributions du transfert côté mélange réactionnel h_{OPR}, de la conduction dans l'épaisseur de la paroi et du transfert côté fluide externe ou caloporteur h_{SdwPl} U est alors défini par l'Équation 7.

$$\boxed{\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{OPR}} + \frac{e_{sp}}{\lambda_W} + \frac{1}{h_{SdwPl}}}$$

Équation 7

Où

h_{OPR} :	Coefficient de transfert de chaleur, côté OPR	($W.m^{-2}.K^{-1}$)
h_{SdwPl} :	Coefficient de transfert de chaleur global, côté fluide caloporteur en fonction de l'aire projetée	($W.m^{-2}.K^{-1}$)
e_{sp} :	Epaisseur de la paroi	(mm)
λ_W :	Conductivité thermique de la paroi	($W.m^{-1}.K^{-1}$)

- **Conductance h_{OPR} côté fluide réactionnel**

Dans le cas de la convection forcée, la conductance de chaleur pour le côté fluide réactionnel dépend de : nombre adimensionnel Nusselt Nu, conductivité thermique du fluide réactionnel λ et diamètre hydraulique de la partie réactionnelle dh. Cette conductance appelée h_{OPR} se définit comme :

$$\boxed{h_{OPR} = \frac{Nu\,\lambda}{dh}}$$

Équation 8

Le GREThh a établi expérimentalement la corrélation de Nusselt suivante pour le flux interne des plaques de l'OPR :

$$Nu = 0.2218\ Re^{0.57} Pr^{0.4}$$

Cette corrélation est applicable dans le domaine de validité suivant :

- $Pr \in [2; 7]$
- $T^E_{réaction} \in [60; 90]$ Température du mélange réactionnel en l'entrée de l'OPR (°C)
- $T^E_C \in [22; 65]$ Température du fluide caloporteur en entrée de l'OPR (°C)
- $Q^{réaction}_m \in [10; 150]$ Débit du mélange réactionnel en entrée de l'OPR ($l.h^{-1}$)
- $Q_C \in [340; 3340]$ Débit du fluide caloporteur en entrée de l'OPR par bloc ($l.h^{-1}$)

La corrélation de Nusselt relie le nombre Nu (qui s'utilise pour caractériser le transfert de chaleur en convection forcée) aux nombres de Reynolds Re et de Prandtl Pr. Ces nombres adimensionnels sont définis par les relations suivantes :

$$Re = \frac{\rho V dh}{\mu} \qquad\qquad Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$$

Dans la définition du Reynolds :

V ou vitesse est définie par : $V = \dfrac{Q_m^{réaction}}{S_P}$

Où

S_P :	Section côté OPR	($=4{,}8.10^{-5}\ m^2$)
$Q^{réaction}_m$:	Débit du mélange réactionnel	($l.h^{-1}$)

dh ou diamètre hydraulique est défini par : $dh = \dfrac{4 \times section}{périmètre\ mouillé}$ ($dh_{OPR}=6{,}2.10^{-3}$ m)

Les termes : c_p (= a + bT + cT^2) ou capacité calorifique, λ ou conductivité thermique, μ ou viscosité dynamique et ρ ou masse volumique, sont les caractéristiques du mélange réactionnel (qui dépendent de la température).

Pour le modèle de l'OPR, les caractéristiques du mélange réactionnel sont considérées identiques à celles de l'eau à l'état liquide. L'utilisation de cette hypothèse est du au manque de valeurs dans la littérature et est justifiée par la dilution des composés chimiques à l'entrée de l'OPR.

- **Conductance h_{SdwPl} côté fluide caloporteur**

D'après les études du GREThe, le coefficient de transfert de chaleur pour le coté fluide externe est donné par la corrélation suivante :

$$h_{Nordon} = \frac{j\,Re\,Pr^{1/3}\,\lambda}{dh}$$

Pour un facteur de Colburn j :

$Re < 850$	$j = 0{,}17258\ Re^{-0{,}35716}$
$Re < 1500$	$j = 0{,}13579\ Re^{-0{,}32162}$
$Re > 1500$	$j = 0{,}19844\ Re^{-0{,}3735}$

Ce coefficient (h_{Nordon}) est inclus dans le coefficient de transfert global côté caloporteur d'une plaque sandwich de l'OPR (Équation 9) et il est basé sur l'aire totale de transfert de chaleur (plaques + ailettes). Nous avons besoin d'en extraire le coefficient de transfert de chaleur pour une seule face de plaque sandwich.

A noter que ce coefficient de transfert global est relié à l'aire projetée (= longueur de l'OPR ∗ largeur de l'OPR).

$$\boxed{h_{Sdwpl} = \frac{h_{Nordon} S^*}{S_{ech}}}$$

Équation 9

Où

$$S^* = 0.5\left(\frac{S_{dev} - S_{ailette}}{S_{dev}}\right)\left[1 + \eta_f\right] + \eta_f S_{ailette}$$

S_{dev} = 0,552 (m^2),

$S_{ailette}$: Surface de l'ailette (=0,404 m^2),

S_{ech}: Surface d'échange (=0,148 m^2)

D'après (*Frank et al., 1990*), une ailette est une surface étendue qui est spécialement utilisée afin d'accroître le taux de transfert de chaleur entre deux phases solide et liquide. Elle est fréquemment employée pour différentes situations comportant une combinaison d'effets de conduction-convection.

$$\eta_f = \frac{1}{\beta + \gamma}\left(\frac{m^* + 1}{m^* - 1}\right)$$

$$m^* = \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}\exp[2\beta]$$

$$\gamma = \frac{\beta}{2H}\left[\frac{1}{fpm} - e_w\right]$$

fpm = 708,6 ailette (m^{-1}) H : Longueur de l'ailette (mm)

$$\beta = H\sqrt{\frac{2h}{\lambda_w e_w}}$$

λ_W = 16 ($W.m^{-1}.K^{-1}$) e_W : Epaisseur de l'ailette (mm)

Conclusion intermédiaire:

Jusqu'à présent :

- Le bilan de matière (1.2)
- Le bilan de chaleur des deux flux réactionnel et caloporteur (1.3, 1.5 et 1.6)
- Le détail des différents coefficients d'échanges (0) ont été présentés.

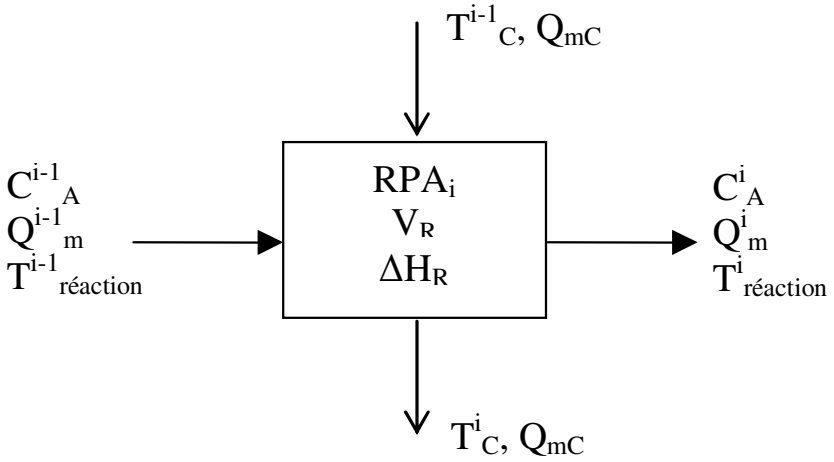


Figure 4: Flux des composants chimiques et températures d'entrée et de sortie d'un RPA

Le système d'équations ci-dessous doit donc être résolu

Bilan de matière pour A :

$$\frac{C_A^{i-1} - C_A^i}{\tau} - r = \frac{dC_A^i}{dt}$$

Bilan de chaleur côté mélange réactionnel :

$$q_i = (Q_m c_p)^{i-1}(T^i_{réaction} - T^{i-1}_{réaction}) + V_R \sum_j r_j^i \Delta H_j^i + (mc_p^i)\frac{dT^i_{réaction}}{dt}$$

Bilan de chaleur côté fluide caloporteur :

$$q_i = Q_{mC} c_{pC}(T_C^{i-1} - T_C^i) - m_C c_{pC}\frac{dT_C^i}{dt}$$

Puissance reçue de l'extérieur :

$$q_i = U\,A\,\Delta T_m$$

Un exemple de l'écriture de l'ensemble de bilan de matière et de chaleur pour trois réacteurs dans la cascade de RPAs est donné dans l'Annexe I.

1.8 Résolution du système d'équations

Le système utilisé dans nos modèles est composé des équations des bilans de matière et de chaleur.

La résolution de ce système d'équations algébriques différentielles est réalisée à l'aide de la méthode DASSL. La bibliothèque mathématique de la résolution d'un système d'équations algébriques différentielles par la méthode de DASSL est libre accès sur l'internent.

DASSL utilise les méthodes de "backward differentiation formula (BDF)" pour résoudre un système d'équations différentielles algébriques "differential algebraic equations (DAEs)" ou les équations différentielles ordinaires "ordinary differential equations (ODEs)". Ces méthodes sont à pas variable ainsi que d'ordre variable. Le système d'équations de DASSL s'écrit avec une forme implicite "ODE" du type : F(t, y, y') = 0

où y' décrit la dérivée temporelle de y.

Les méthodes BDF utilisées dans DASSL ont besoin de la solution sur chaque pas de temps du système d'équations non-linéaires.

$$F(t_n, y_n, \alpha_n y_n + \beta_n) = 0$$

Ici, α_n et β_n sont des scalaires qui dépendent ni de la méthode ni de pas de temps employé.

Dans DASSL, ce système est résolu avec une itération de Newton modifiée. Chaque itération de la méthode de Newton nécessite la solution du système linéaire :

$$Ay_n^{(k+1)} = b_n^{(k)}$$

Où la matrice A est donnée par $A = \alpha_n \frac{\partial F}{\partial y'} + \frac{\partial F}{\partial y}$

1.9 Rédaction du code de calcul

Un algorithme (écrit en Visual Fortran 6) a été développé afin de programmer ces équations. Dans cet algorithme, DASSL est une sous programme qui permet la résolution du système d'équations.

Le fichier d'entrée où sont précisés les paramètres initiaux comprend les données suivantes :

C^E_A :	Concentration de A à l'entrée du réacteur	$(mol.l^{-1})$
C^E_B :	Concentration de B à l'entrée du réacteur	$(mol.l^{-1})$
J :	Nombre total de RPAs par trois passes	
Q_m :	Débit massique du mélange réactionnel	$(kg.s^{-1})$
Q_C :	Débit volumique du fluide caloporteur	$(l.s^{-1})$
t :	Temps de calcul	(s)
T^E_C :	Température du fluide caloporteur à l'entrée	(K)
$T^E_{réaction}$:	Température de la masse réactionnelle à l'entrée	(K)
τ :	Temps de séjour dans l'OPR	(s)

Nombre de passe (1, 2 ou 3)

Configuration les flux du mélange réactionnel et le fluide caloporteur (co ou contre-courant)

Le fichier de sortie permet d'estimer pour chaque réacteur élémentaire les données suivantes :

$C^S_A, C^S_B, C^S_C, C^S_D, C^S_E$:	Concentration de chaque réactif en sortie	$(mol.l^{-1})$
T^S_C :	Température du fluide caloporteur en sortie	(K)
$T^S_{réaction}$:	Température de la masse réactionnelle en sortie	(K)

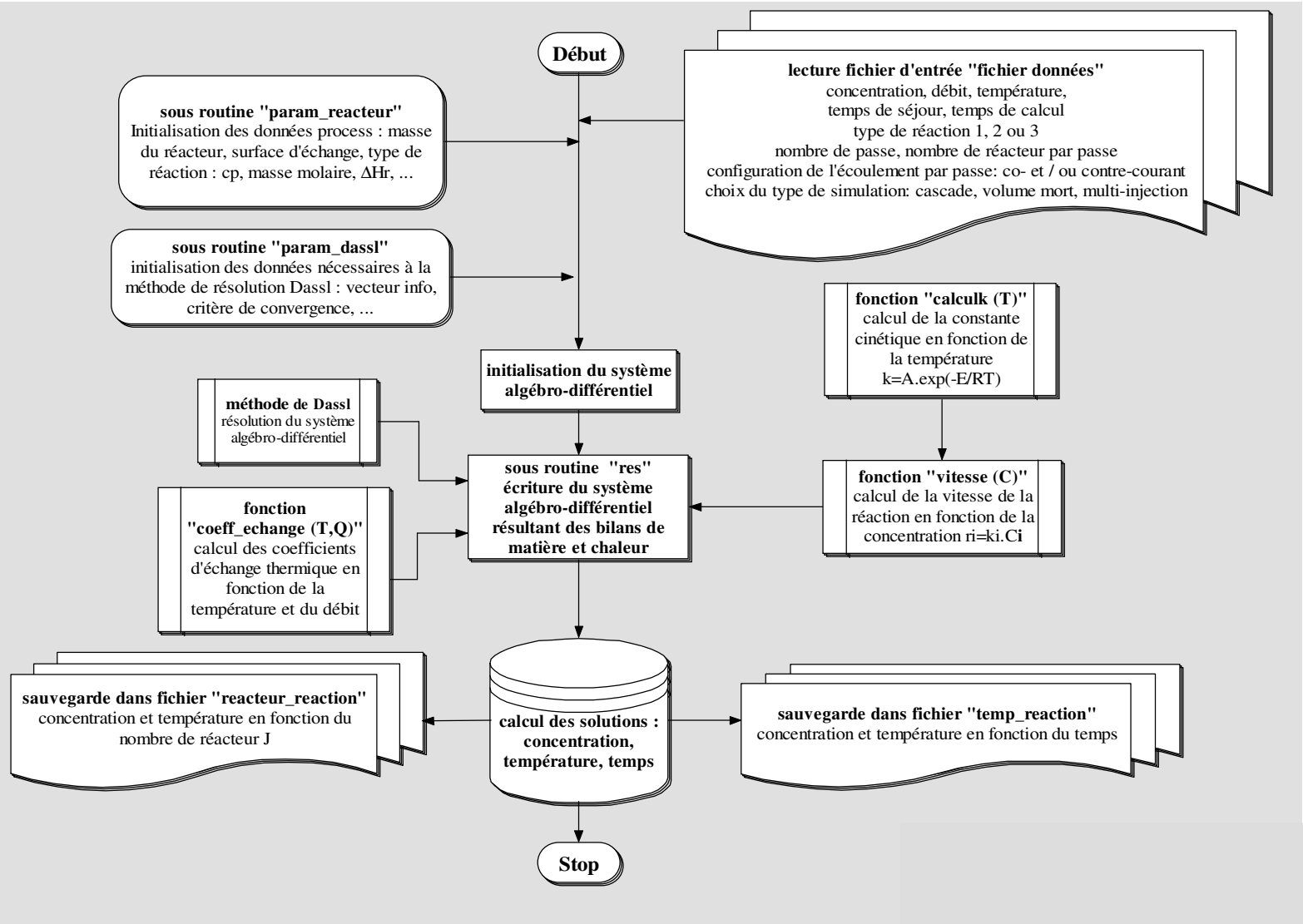


Figure 5 : Architecture du programme OPR

2. Prise en compte des volumes stagnants dans le modèle

Le GRETh a mis en évidence l'existence des volumes morts à la proximité des parois grâce aux mesures des champs de vitesse au sein de l'OPR. Le profil de vitesse montre 2 zones particulières :

- Prêt des parois, la vitesse du fluide est faible ;
- Au niveau des ailettes, le flux est accéléré.

Ces volumes morts peuvent être modélisés comme des volumes parfaitement agités, indépendants du volume réactionnel principal V_R, avec lequel ils échangent du fluide (Figure 6).

La fraction volumique de ces zones dites stagnantes est exprimée par le rapport alfa. Le temps d'échange t_m représente le temps de réincorporation des tourbillons des zones stagnantes dans le courant principal.

L'échange de matière entre les deux zones, est désigné par "débit de volume stagnant". Le "débit de volume stagnant" ou Q_1 sera donc en rapport de α_2 avec Q_{total}, soit $Q_1 = \alpha_2 \, Q_{total}$.

Si nous notons le volume stagnant par V_m, la somme de $V_R + V_m$ constituera le volume total du réacteur V_{total}. V_R sera donc en rapport de α_1 avec V_{total}, soit $V_R = \alpha_1 \, V_{total}$.

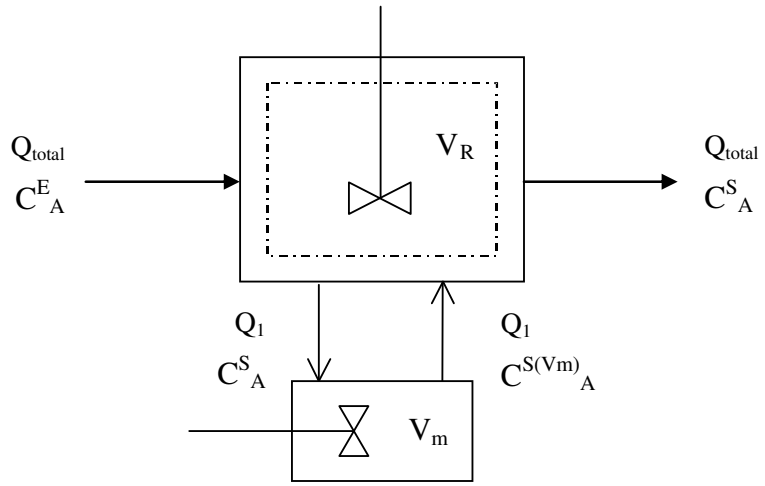


Figure 6: Modélisation de la zone de recirculation pour l'OPR

Où

C_A^E:	Concentration du constituant A à l'entrée de la partie réelle	$(mol.l^{-1})$
C_A^S:	Concentration du constituant A en sortie de la partie réelle	$(mol.l^{-1})$
$C_A^{S(Vm)}$:	Concentration du constituant A en sortie de la partie stagnante	$(mol.l^{-1})$

Afin d'améliorer le modèle de fonctionnement de base de l'OPR, nous prenons en considération ces volumes stagnants. La Figure 7 représente la structure de la cascade de ces couples de réacteurs bien mélangés en série. Chaque réacteur possède ses propres concentrations, températures et débits d'entrée et de sortie.

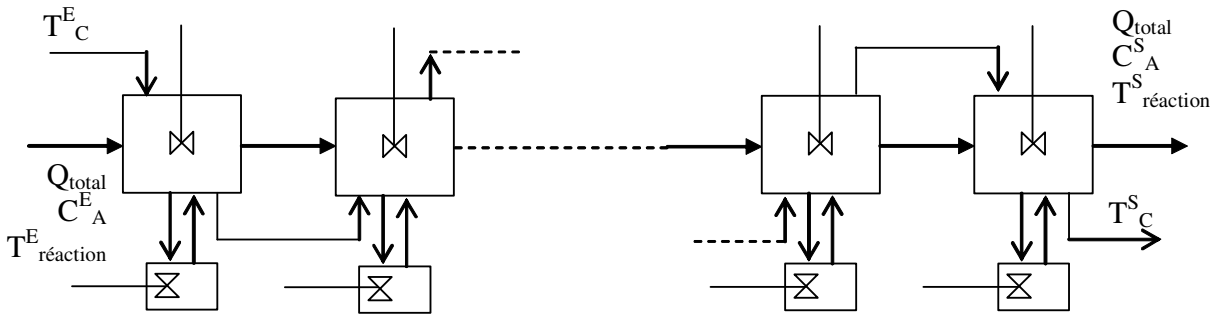


Figure 7: Représentation d'une cascade de RPA contenant de la zone de recirculation

2.1 Bilan de matière, en considérant les zones stagnantes dans l'OPR

Nous avons vu dans la partie 1.2 que le bilan de matière général pour un RPA_i d'une cascade de J réacteurs parfaitement agités en régime transitoire s'écrit de la façon suivante (Équation 1):

$$F_A^{i-1} + V_R R = F_A^i + \frac{dn_A}{dt}$$

Où F_A est le flux de réactif A d'entrée ou de sortie $F_A = Q\,C_A$.

Le bilan de matière en considérant les volumes stagnants dans l'OPR est écrit de manière semblable. Si nous considérons le RPA numéro i de la cascade de RPAs (Figure 8), chaque réacteur étant divisé en deux zones séparées, le bilan de matière pour chaque réactif sera une combinaison de deux équations.

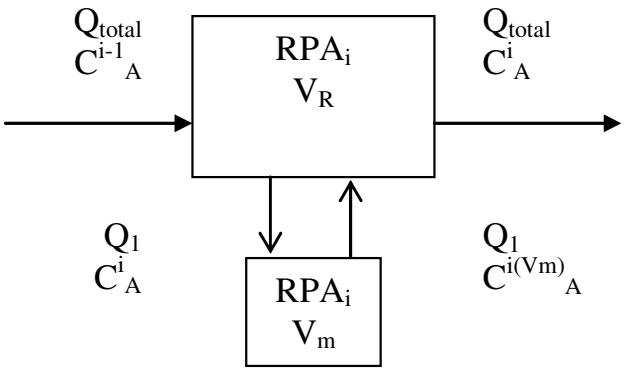


Figure 8 : Représentation d'un RPA_i dans la cascade de RPA avec volume stagnant

La première équation considère la zone réelle et donc les concentrations entrée et sortie correspondante.

Nous avons deux flux d'entrée au V_R de réactif A : l'une avec le débit Q_{total} ayant la concentration $C^{i-1}{}_A$ et l'autre avec le débit Q_1 ayant la concentration $C^{i(Vm)}{}_A$.

$$F_A^{i-1} = Q_{total}\, C_A^{i-1} + Q_1\, C_A^{i(Vm)}$$

Nous avons deux flux de sortie du V_R de réactif A : l'une avec le débit Q_{total} ayant la concentration $C^i{}_A$ et l'autre avec le débit Q_1 ayant la concentration $C^i{}_A$.

$$F_A^{i} = Q_{total}\, C_A^{i} + Q_1\, C_A^{i}$$

L'équation suivante peut alors être obtenue :

$$(Q_{total}C_A^{i-1} - Q_{total}C_A^{i}) + (Q_1C_A^{i(Vm)} - Q_1C_A^{i}) - V_R r^{V_R} = \frac{dn_A^{i}}{dt}$$

En divisant cette équation par V_R et en introduisant le rapport de Q_1 par Q_{total} (α_2) ainsi que le rapport V_R par V_{total} (α_1) nous obtenons l'équation de bilan de matière pour la partie réelle.

$$\boxed{\frac{C_A^{i-1} - C_A^{i}}{\alpha_1 \tau} + \alpha_1 / \alpha_2 \left(\frac{C_A^{i(Vm)} - C_A^{i}}{\tau} \right) - r^{V_R} = \frac{dC_A^{i}}{dt}}$$

Équation 10

La deuxième équation considère la zone stagnante, dont les grandeurs (concentrations et débits différents de Q_{total}) d'entrée et de sortie seront respectivement celle de sortie et d'entrée de la zone réelle. Nous reprenons la même équation de bilan de matière générale pour un RPA_i.

En considérant

qu'en entrée au Vm avec le réactif A : $F_A^{i-1} = Q_1\, C_A^{i}$

en sortie du Vm avec le réactif A : $F_A^{i} = Q_1\, C_A^{i(Vm)}$

L'équation suivante peut alors être obtenue :

$$(Q_1 C_A^i - Q_1 C_A^{i(Vm)}) - V_m r^{Vm} = \frac{dn_A^{i(Vm)}}{dt}$$

En divisant cette équation par V_m et en introduisant le rapport de Q_1 par Q_{total} (α_2) nous obtenons l'équation de bilan de matière pour la partie stagnante.

$$\boxed{\alpha_2 / (1 - \alpha_1) \left(\frac{C_A^i - C_A^{i(Vm)}}{\tau} \right) - r^{Vm} = \frac{dC_A^{i(Vm)}}{dt}}$$

Équation 11

L'Équation 10 et l'Équation 11 constituent le bilan de matière pour un RPA_i ayant un volume stagnant, où α_1 et α_2 peuvent varier entre les valeurs 0 et 1. Avec α_1 égale à 0 et α_2 égale à 1, c'est à dire quand le volume stagnant est nul, nous retrouvons bien le bilan de matière général sans volume stagnant.

2.2 Bilan énergétique considérant les zones stagnantes de l'OPR

Afin d'écrire l'équation du bilan énergétique pour les conditions où des volumes stagnants existent dans l'OPR, nous partons de l'équation du bilan énergétique dans le cas sans volume stagnant.

Comme expliqué en (2.1), chaque RPA i de la cascade de RPAs est divisé en deux en présence de volumes stagnants. De la même manière que le bilan de matière, le bilan énergétique est donc composé de deux équations pour chaque réacteur (Équation 12 et Équation 13).

La première équation considère la zone réelle avec ces entrées et sorties.

$$\boxed{q_1 - (Q_{total} c_p)^{i-1} (T_{réaction}^i - T_{réaction}^{i-1}) - (mc_p)^i \frac{dT_{réaction}^i}{dt} - \tau Q_{total} r^{V_R} \Delta H_R = 0}$$

Équation 12

La deuxième tient compte de la partie stagnante, l'entrée de cette partie sera donc la sortie de la partie réelle.

$$\boxed{q_2 - (Q_1 c_p)^i (T_{réaction}^{i(Vm)} - T_{réaction}^i) - (mc_p)^{i(Vm)} \frac{dT_{réaction}^{i(Vm)}}{dt} - V_m r^{Vm} \Delta H_R = 0}$$

Équation 13

Où l'exposant Vm indique les grandeurs relatives au volume stagnant et contenant les rapports de volume et le débit entre partie stagnante et partie réelle.

q_1 et q_2 sont les puissances reçues de l'extérieur:

$$q_1 = US_R \Delta T_{m1}$$

$$q_2 = US_m \Delta T_{m2}$$

Où S_R et S_m sont respectivement les surfaces d'échanges réelle et stagnante, la somme de ces deux surfaces étant égale à la surface total d'échange : $S_{total} = S_R + S_m$. Par la suite, la surface réelle sera écrite comme le produit de α_3 avec la surface totale : $S_R = \alpha_3 S_{total}$.

Où ΔT_{m1} et ΔT_{m1} indiquent les différences de températures :

$$\Delta T_{m1} = T_C^i - T_{réaction}^i$$

ΔT_{m1} : Différence de température entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur pour la zone réelle (K)

$$\Delta T_{m2} = T_C^i - T_{réaction}^{i(Vm)}$$

ΔT_{m2}: Différence de température entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur pour la zone stagnante (K)

Il existe donc maintenant deux définitions de la différence de température entre mélange réactionnel et fluide caloporteur. La première considère l'échange de chaleur entre le mélange réactionnel de la zone réelle avec le fluide caloporteur. La deuxième considère l'échange de chaleur entre le mélange réactionnel de la zone stagnante et le fluide caloporteur.

q ou la puissance reçue de l'extérieure, s'écrit de la façon suivante :

$$q = q_1 + q_2$$

- q_1 : Puissance reçue de l'extérieur par la partie principale a ($J.s^{-1}$)
- q_2 : Puissance reçue de l'extérieur par la partie stagnante ($J.s^{-1}$)

Nous avons la même équation de bilan de chaleur côté fluide caloporteur que pour le réacteur sans volume stagnant (Équation 5).

Le calcul du coefficient d'échange global pour le réacteur avec volume stagnant sera effectué de la même manière que le calcul du coefficient d'échange global sans volume stagnant, en tenant compte des rapports de volume α_1, débit α_2, et surface α_3 des zones d'écoulement principale et des zones stagnantes.

2.3 Conclusion intermédiaire

Dans la partie 2 de ce chapitre, nous avons expliqué en détail la méthode d'écriture des équations de bilans de matière et de chaleur dans le cas de l'existence de volumes stagnants dans l'OPR. Ce modèle amélioré par rapport au modèle de fonctionnement de base de l'OPR contient deux équations de bilan de matière, deux équations de bilan de chaleur du mélange réactionnel et une équation de bilan de chaleur du fluide caloporteur. L'ensemble de toutes ces équations (J * (3 + 2 * nombre des réactifs)) constitue le système d'équations à résoudre.

Pour un RPA_i :

<u>Bilan de matière pour réactif A :</u>

$$\frac{C_A^{i-1} - C_A^{i}}{\alpha_1 \tau} + \alpha_1 / \alpha_2 \left(\frac{C_A^{i(Vm)} - C_A^{i}}{\tau} \right) - r^{V_R} = \frac{dC_A^{i}}{dt}$$

$$\alpha_2 / (1 - \alpha_1) \left(\frac{C_A^{i} - C_A^{i(Vm)}}{\tau} \right) - r^{Vm} = \frac{dC_A^{i(Vm)}}{dt}$$

<u>Bilan de chaleur :</u>

$$US_R (T_C^i - T_{réaction}^i) - (Q_{total} c_p)^{i-1} (T_{réaction}^i - T_{réaction}^{i-1}) - (mc_p)^i \frac{dT_{réaction}^i}{dt} - \tau Q_{total} r^{V_R} \Delta H_R = 0$$

$$US_m (T_C^i - T_{réaction}^{i(Vm)}) - (Q_1 c_p)^i (T_{réaction}^{i(Vm)} - T_{réaction}^i) - (mc_p)^{i(Vm)} \frac{dT_{réaction}^{i(Vm)}}{dt} - V_m r^{Vm} \Delta H_R = 0$$

$$q = Q_{mC} c_{pC} (T_C^{i-1} - T_C^{i}) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^{i}}{dt}$$

En cas de configuration contre-courant, nous avons une inversion des indices entrée et sortie des températures dans le bilan de chaleur côté caloporteur.

Un exemple de l'écriture de bilan de matière et de chaleur pour trois réacteurs contenant le volume stagnant dans la cascade de RPAs est donné dans l'Annexe I.

3. Prise en compte des injections multiples

Les résultats expérimentaux ont été obtenus avec une seule injection et nous ne pourrons valider que cette configuration. L'une des caractéristiques de l'OPR est la possibilité d'injection des réactifs à différents endroits de ce réacteur. Dans ce cas le fluide injecté est instantanément mélange dans une seule cellule élémentaire.

Le modèle des injections multiples est une amélioration du modèle de fonctionnement de base de l'OPR qui tient compte des injections multiples dans ce réacteur.

La prise en compte des injections multiples intervient dans les bilans des cellules concernées, le reste des équations restant inchangés.

Avec ce modèle, il y trois injections du réactif car l'OPR comprend trois passes et les injections se font à l'entrée de chaque passe. Les concentrations et les débits diffèrent à chaque injection. Pour le mélange réactionnel, chaque bilan de matière et de chaleur du modèle de fonctionnement de base de l'OPR est donc divisé en trois équations.Bilans de matière et d'énergie (côté fluide réactionnel) pour chaque passe de l'OPR

La Figure 9 représente les flux de matière et de température du mélange réactionnel et du fluide caloporteur entrant/sortant de chaque RPA et de chaque passe de l'OPR.

Les grandeurs JcelI, JcelII et JcelIII désignent respectivement le nombre de réacteurs parfaitement agités des 1ère, 2ème et 3ème passes et peuvent varier chacune entre 1 et J-2. La somme JcelI + JcelII + JcelIII est égale à J (nombre total des RPAs). Les exposants E et S indiquent les entrée et sortie de chacune des passes, désignées dans l'ordre par les exposants I, II et III.

A l'entrée de la 2ème passe, les composés A et B (Réaction A $\rightarrow$ B) sont injectés avec les concentrations $C_{A,1}$ et $C_{B,1}$ et le débit Q_1.

A l'entrée de la 3ème passe, les composés A et B sont injectés avec les concentrations $C_{A,2}$ et $C_{B,2}$ et le débit Q_2.

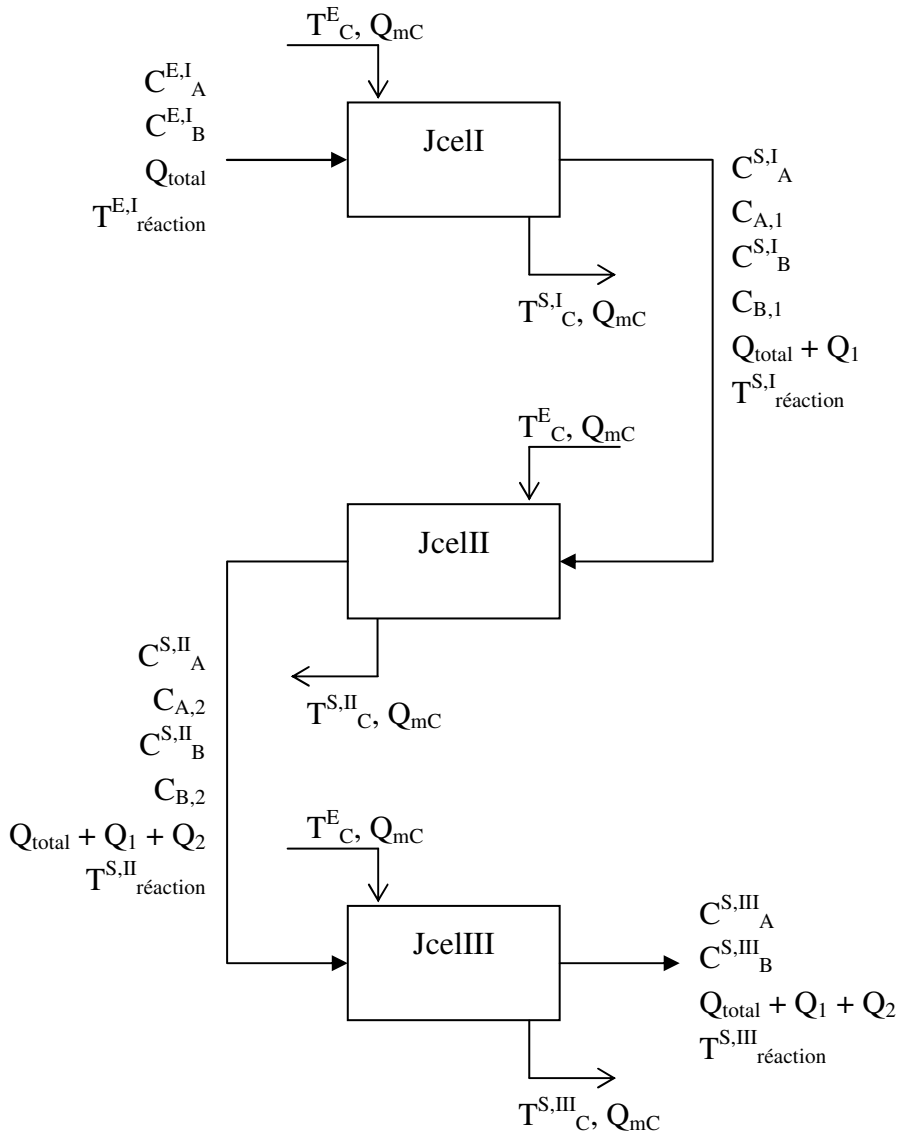


Figure 9 : Modélisation des injections multiples

<u>Bilan de matière pour A, sur un réacteur de la 1ère passe</u>

Pour un réacteur parfaitement agité (indice i, 1 <= i <= JcelI) en régime transitoire dans le cas d'une réaction du premier ordre A → B en phase liquide, les flux de matière en entrée et en sortie sont donnés par les formules suivantes :

$$F_A^{i-1} = Q_{total}\, C_A^{i-1}$$

$$F_A^{i} = Q_{total}\, C_A^{i}$$

le volume V_R et le débit Q_{total} étant constants, comme expliqué dans la partie 1.4 nous avons :

$$\boxed{\frac{C_A^{i-1} - C_A^{i}}{\tau} - r = \frac{dC_A^{i}}{dt}}$$

Équation 14

Ce calcul est effectué pour les JcelI RPAs de la 1ère passe.

<u>Bilan de matière pour A, sur un réacteur de la 2ème passe</u>

Le premier réacteur de la 2ème passe est le (JcelI + 1)ème réacteur.

A l'entrée de ce réacteur, le terme $Q_1C_{A,1}$ (injection du réactif A) est ajouté au flux de matière sortant du JcelIème réacteur. Ce réacteur a donc comme bilan de matière :

$$F_A^{E,II} = Q_{total}\, C_A^{S,I} + Q_1 C_{A,1} = (Q_{total} + Q_1) C_A^{E,II}$$

$$F_A^{JcelI+1} = (Q_{total} + Q_1) C_A^{JcelI+1}$$

$$\boxed{\left((Q_{total} + Q_1) \big/ Q_{total} \right) \frac{C_A^{E,II} - C_A^{JcelI+1}}{\tau} - r = \frac{dC_A^{JcelI+1}}{dt}}$$

S'il n'y a pas d'injection à l'entrée de la 2ème passe, Q_1 sera égal à zéro et nous retrouvons alors le bilan de matière pour $RPA_{JcelI+1}$ sans injection.

De la même manière, pour tout autre RPA_j de la 2ème passe (JcelI + 2 <= j <= JcelI + JcelII), le bilan de matière s'écrit :

$$\boxed{\left((Q_{total} + Q_1) \big/ Q_{total} \right) \frac{C_A^{j-1} - C_A^{j}}{\tau} - r = \frac{dC_A^{j}}{dt}}$$

Équation 15

Bilan de matière pour A, sur un réacteur de la 3ème passe

Le premier réacteur de la 3ème passe est le (JcelI + JcelII + 1)ème réacteur.

A l'entrée de ce réacteur, le terme $Q_2C_{A,2}$ (injection du réactif A) est ajouté au flux de matière sortant du (JcelI + JcelII)ème réacteur. Ce réacteur a donc comme flux de matière d'entrée :

$$F_A^{E,III} = (Q_{total} + Q_1)C_A^{S,II} + Q_2C_{A,2} = (Q_{total} + Q_1 + Q_2)C_A^{E,III}$$

Pour tout autre RPA_k de la 3ème passe (JcelI + JcelII + 2 <= k <= J), le bilan de matière s'écrit :

$$\boxed{\left((Q_{total} + Q_1 + Q_2) \big/ Q_{total} \right) \frac{C_A^{k-1} - C_A^k}{\tau} - r = \frac{dC_A^k}{dt}}$$

Bilan de chaleur du mélange réactionnel, sur un réacteur de la 1ère passe

Le bilan de chaleur sur un réacteur i de la 1ère passe s'écrit :

$$\boxed{q_i = (Q_{total}c_p)^{i-1}(T_{réaction}^i - T_{réaction}^{i-1}) + \left(1/3\right)V_R r\Delta H + (mc_p^i)\frac{dT_{réaction}^i}{dt}}$$

Équation 16

Bilan de chaleur du mélange réactionnel, sur un réacteur de la 2ème passe

A la 2ème passe, le débit Q_1 est ajouté au débit Q_{total} et nous obtenons le bilan de chaleur injections multiples pour la 2ème passe.

$$\boxed{q_j = ((Q_{total} + Q_1)c_p)^{j-1}(T_{réaction}^j - T_{réaction}^{j-1}) + \left(1/3\right)V_R r\,\Delta H + (mc_p^j)\frac{dT_{réaction}^j}{dt}}$$

Équation 17

Bilan de chaleur du mélange réactionnel, 3ème passe

A la 3ème passe, le débit $Q_1 + Q_2$ est ajouté au débit Q_{total} et nous obtenons le bilan de chaleur injections multiples pour la 3ème passe.

$$\boxed{q_k = ((Q_{total} + Q_1 + Q_2)c_p)^{k-1}(T^k_{réaction} - T^{k-1}_{réaction}) + \left(\frac{1}{3}\right)V_R r\Delta H + (mc^k_p)\frac{dT^k_{réaction}}{dt}}$$

Équation 18

En remplacent Q_1 et Q_2 par zéro, nous retrouvons le même bilan de chaleur que dans le cas sans injection.

3.1 Bilan énergétique, côté fluide caloporteur

Le bilan de chaleur du fluide caloporteur pour toutes les trois passes s'écrit de la même manière expliquée dans la partie 1.5.

Un exemple de l'écriture de bilan de matière et de chaleur dans le cas de deux réacteurs par passe de l'OPR ayant des injections multiples est donné dans l'Annexe I.

Le modèle des injections multiples de l'OPR peut ainsi tenir compte des différentes configurations de l'OPR. De cette manière, les flux réactionnel et caloporteur peuvent avoir deux configurations différentes co- ou contre-courant à la 1ère, 2ème et 3ème passe.

4. Conclusions

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer en détail la modélisation du fonctionnement de l'OPR qui permet d'étudier les différents aspects du comportement de ce réacteur.

Le modèle de fonctionnement de base de l'OPR est constitué de bilans de matières et de chaleur. Le coefficient global de transfert de chaleur tiré des corrélations du GREThh est introduit dans les bilans de chaleur côtés réactionnel et caloporteur. Le modèle qui sera utilisé lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux décrit le fonctionnement de l'OPR pour une réaction donnée en phase liquide et pour une configuration précise de chaque passe (respectivement co-courant, contre-courant et co-courant pour les 1ère, 2ème et 3ème passes).

Néanmoins nous avons pris en compte :

La présence de zones stagnantes pour les fluides visqueux,

La possibilité d'injections multiples,

Les différentes configurations possibles (co- ou contre-courant pour chaque passe) décrites chapitre I.

Dans le prochain chapitre, nous comparons la version limitée du modèle correspondant au prototype existant de l'OPR avec les résultats expérimentaux sur ce prototype.

Chapitre IV :

Validation du modèle de fonctionnement de base de l'OPR

1. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE 65

1.1 INFLUENCE DE J SUR LA CONCENTRATION DE L'HYDROXYDE DE SODIUM..... 66
1.2 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA CONVERSION DE A ET LA PRODUCTIVITÉ DE C..... 67

2. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL DIACÉTATE 71

2.1 INFLUENCE DE J SUR LA CONCENTRATION FINALE DE B..... 72
2.2 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS DES RÉACTIFS SUR LA CONVERSION DE A ET LA SÉLECTIVITÉ DE C 73
2.3 INFLUENCE DE J ÉLEVÉ SUR LA SÉLECTIVITÉ DE C..... 75
2.4 EXPÉRIENCES À HAUTES CONCENTRATIONS ET HAUTES TEMPÉRATURES 77
2.5 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL SUR LES RÉSULTATS DE SIMULATION..... 80

3. OXYDATION DU THIOSULFATE DE SODIUM PAR LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE 81

3.1 VITESSE DE LA RÉACTION 81
3.2 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES DES RÉACTIFS SUR LE PROFIL DE TEMPÉRATURE..... 83
3.3 INFLUENCE DU DÉBIT DU FLUIDE CALOPORTEUR SUR LE PROFIL DE TEMPÉRATURE 84
3.4 COEFFICIENT D'ÉCHANGE CONSTANT..... 85
3.5 INFLUENCE DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE SUR LES RÉSULTATS DE SIMULATION..... 87
3.6 INFLUENCE DE J SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL 89
3.7 SENSIBILITÉ DE LA TEMPÉRATURE D'ENTRÉE SUR LES RÉSULTATS DE SIMULATION 90
3.8 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE D'ENTRÉE DU CALOPORTEUR SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE ... 91
3.9 COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS OBTENUS PAR SIMULATION ET PAR L'EXPÉRIENCE..... 92
3.10 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE 93
3.11 INFLUENCE DU DÉBIT DU FLUIDE CALOPORTEUR SUR LE PROFIL DE LA TEMPÉRATURE 94
3.12 INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES POUR LE DÉBIT DU CALOPORTEUR 740($L.H^{-1}$) 97

4. CONCLUSIONS 99

Lors d'une étude expérimentale (*Tanguy et al. 2004*), les conversions et les productivités obtenues avec l'OPR ont étaient comparées avec celles obtenues dans un réacteur batch standard. L'objectif de cette étude est d'étudier les caractéristiques spécifiques de l'OPR en testant des réactions généralement mises en œuvre dans des réacteurs batch. Ce travail a nécessité la détermination des lois cinétiques spécifiques de chacune des réactions choisies, qui ont été introduites ensuite dans le programme simulant le fonctionnement de l'OPR.

Pour chaque réaction, des expériences ont été conduites dans l'OPR en faisant varier différents paramètres expérimentaux et en s'attachant aux spécificités des réactions. Les réactions sélectionnées sont :

1. **Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle.** Réaction simple pour laquelle seule l'hydrodynamique a une influence sur l'évolution de la réaction.
2. **Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate.** Série de réactions compétitives consécutives avec des problèmes de sélectivité.
3. **Oxydation de peroxyde d'hydrogène avec sulfate de sodium.** Réaction exothermique où la température est le paramètre opératoire principal.

Pour chaque réaction, on s'intéressera donc à des critères différents :

- Réaction simple ⇒ productivité ;
- Système de réactions consécutives et compétitives ⇒ productivité et sélectivité ;
- Réaction exothermique ⇒ productivité et sûreté (contrôle de la température).

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'OPR pour chacune des réactions sont donc ici utilisés pour essayer de valider, du moins en partie, le modèle choisi décrivant le fonctionnement de l'OPR.

Afin de valider le modèle de fonctionnement de base de l'OPR, dans l'hypothèse respectée où l'influence des volumes stagnants est très faible, les résultats expérimentaux des réactions chimiques conduites dans l'OPR ont été comparés aux simulations. On notera que les cinétiques des deux premières réactions ont été déterminées expérimentalement alors que des données issues de la littérature sont utilisées pour la réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène.

Les deux premières réactions sont quasiment athermiques et de ce fait elles permettent de valider le modèle sur la partie hydrodynamique en s'affranchissant de l'échange de chaleur entre la masse réactionnelle et le fluide caloporteur qui n'intervient pas dans ces deux cas. En revanche, dans le cas de l'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène (réaction très exothermique), les transferts thermiques vont jouer un rôle prépondérant et l'on pourra tester les limites du modèle liées aux transferts.

Expérimentalement, le débit d'alimentation des réactifs est fixé à 50 ($l.h^{-1}$) (le volume de l'OPR est de 1,35 (l)), ce qui correspond à un temps de séjour de 97,2 (s) dans l'OPR, et le débit d'alimentation du fluide caloporteur est fixé à 10 ($l.h^{-1}$) (données standards préconisées par Alfa Laval). Toutes ces expériences sont réalisées avec une configuration fixe de l'OPR à contre-courant pour la 2ème passe et co-courant pour la 1ère et 3ème passes. En ce qui concerne la comparaison entre modèle et expérience pour les 1ère et 2ème réactions, chaque simulation correspond à une expérience donnée.

Pour ces deux réactions :

- les résultats expérimentaux sont obtenus en sortie de l'OPR et
- les résultats de simulation sont obtenus pour la J^{ème} cellule de l'OPR à la fin de chaque calcul.

Les températures (K) d'entrée utilisées pour chaque simulation sont celles correspondantes aux conditions opératoires expérimentales.

1. Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle

La saponification de l'acétate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium peut être représentée par l'équation suivante :

$$A + B \rightarrow C + D$$

Où

$A \equiv CH_3COOC_2H_5$	acétate d'éthyle	
$B \equiv OH^- + Na^+$	hydroxyde de sodium	(dissout)
$C \equiv CH_3COO^- + Na^+$	acétate de sodium	(dissout)
$D \equiv C_2H_5OH$	éthanol	

La réaction a lieu en phase liquide et il faut veiller à ce que la solubilité de l'acétate d'éthyle, qui diminue avec l'augmentation de la température, ne dépasse pas sa valeur maximale. La loi cinétique de cette réaction est réalisée dans une gamme de conditions opératoires limitée par :

- la solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau (0,88 ($mol.l^{-1}$) à 21 (°C) et 0,0624 ($mol.l^{-1}$) à 70 (°C)) (Annexe II),
- la concentration maximale de l'hydroxyde de sodium (2,8 ($mol.l^{-1}$)).

Ces données sont fournies par le logiciel Pro/II qui utilise des méthodes spécifiquement développés pour les applications industrielles de détermination des propriétés thermodynamiques.

L'hydrolyse de l'acétate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium est une réaction de premier ordre par rapport à chacun des réactifs : $r = k\, C_A\, C_B$

La constante cinétique de la réaction évolue en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius : $k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).

$A = 1{,}59.10^7$	($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	facteur pré-exponentiel
$E = 46{,}20$	($kJ.mol^{-1}$)	énergie d'activation

Cette loi cinétique est valable pour :

- une gamme de température de 9 à 60 (°C),
- une concentration initiale en hydroxyde de sodium comprise entre 0,09 et 0,5 ($mol.l^{-1}$).

Les concentrations, les températures et débits de la masse réactionnelle et du caloporteur (données expérimentales), et le nombre total de cellules constituant l'OPR, comme les données d'entrée du programme.

Dans un premier temps, nous avons cependant testé la sensibilité du modèle au nombre de cellules J. En effet, les valeurs de J obtenues par DTS sont très élevées et pour des réactions simples nous savons qu'à partir d'une certaine valeur de J, les conversions calculées ne sont plus sensibles à ce paramètre.

1.1 Influence de J sur la concentration de l'hydroxyde de sodium

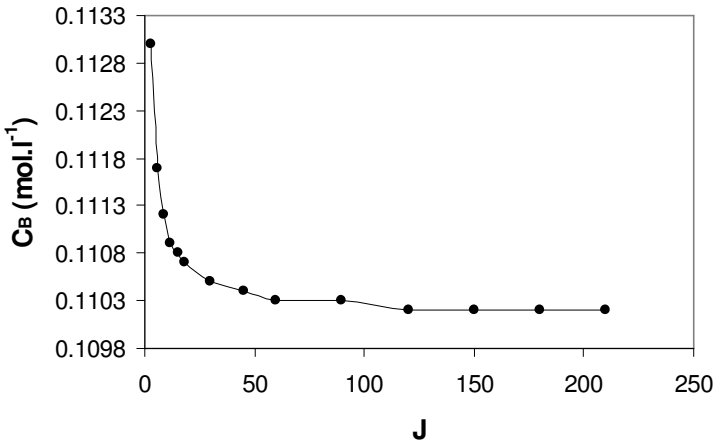


Figure 1: Variation de CB en fonction de J

Dans le cas de la saponification de l'acétate d'éthyle, une variation de J de 3 à 210 fait varier la concentration finale en B (NaOH) de 0,1103 à 0,1113 ($mol.l^{-1}$) (Figure 1). Cette concentration varie très peu à partir de la 45ème cellule, et devient constante lorsque J atteint la valeur de 150. Il n'est donc pas indispensable de conduire les simulations avec les valeurs de J estimées par DTS qui sont de l'ordre de 1000.

1.2 Influence des concentrations sur la conversion de A et la productivité de C

L'influence des concentrations initiales des réactifs (à température plus ou moins constante) sur la conversion de l'acétate d'éthyle a été étudiée. Cette variation des concentrations initiales a été effectuée de manière à obtenir deux valeurs différentes de M (rapport des concentrations initiales de B et de A) : 1,5 et 3.

Le Tableau 1 regroupe les différentes conditions opératoires à M = 1,5, ainsi que les valeurs de conversion de l'acétate d'éthyle obtenues par les expériences et par le modèle.

Expérience n°	**T (K)**	**Concentrations (mol.l^{-1})**				**X_A**	
		Expérience			**Simulation**	**Expérience**	**Simulation**
		C_{B0}	**C_{A0}**	**C_{BF}**	**C_{BF}**		
3	293,15	0,103	0,076	0,027	0,0624	0,66	0,534
4	291,35	0,136	0,096	0,077	0,0809	0,62	0,574
6	291,65	0,257	0,180	0,097	0,1183	0,81	0,771
7	293,45	0,539	0,328	0,223	0,2224	0,95	0,965
10	296,65	0,138	0,092	0,053	0,0749	0,66	0,683
12	292,15	1,171	0,610	0,582	0,5611	0,97	1,000

Tableau 1 : Expériences réalisées dans l'OPR
pour différentes concentrations initiales de réactifs, M = 1,5

Où

T : Température du mélange réactionnel (K)
C_{B0} : Concentration initiale d'hydroxyde de sodium (mol.l^{-1})
C_{A0} : Concentration initiale d'acétate d'éthyle (mol.l^{-1})
C_{BF} : Concentration finale d'hydroxyde de sodium (Expérimentale) (mol.l^{-1})
C_{BF} : Concentration finale d'hydroxyde de sodium (Simulation) (mol.l^{-1})
C_{BS} : Concentration d'hydroxyde de sodium en sortie de l'OPR (mol.l^{-1})
X_A : Conversion d'acétate d'éthyle
M : Rapport (ratio) C_{B0}/C_{A0}
X_A (conversion de A) est la quantité de A consommée divisée par la quantité initiale de A :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

La concentration finale de A utilisée pour le calcul de la X_A est celle en sortie de l'OPR (à 97,2 (s)) pour la partie expérimentale et celle donnée à la fin de chaque simulation pour la partie simulation. (L'erreur expérimentale n'ayant pas été calculée ; ce sont les valeurs brutes des concentrations expérimentales et calculées qui sont données avec 4 chiffres après la virgule ce qui bien évidemment ne préjuge pas de la précision). Une comparaison entre les résultats expérimentaux (ronds noirs) et les résultats de simulation (trait) est représentée dans la Figure 2 (valeur de la conversion de A simulé et les résultats expérimentaux pour M = 1,5).

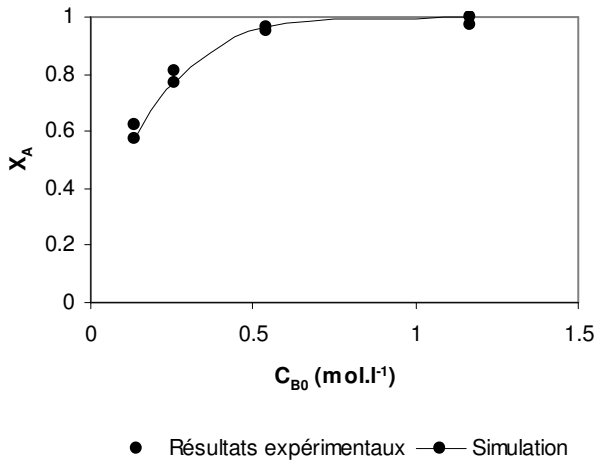


Figure 2 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie de X_A pour M = 1,5

Pour M = 1,5, un bon accord est observé entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation (Cf. Tableau 1 et Figure 2).

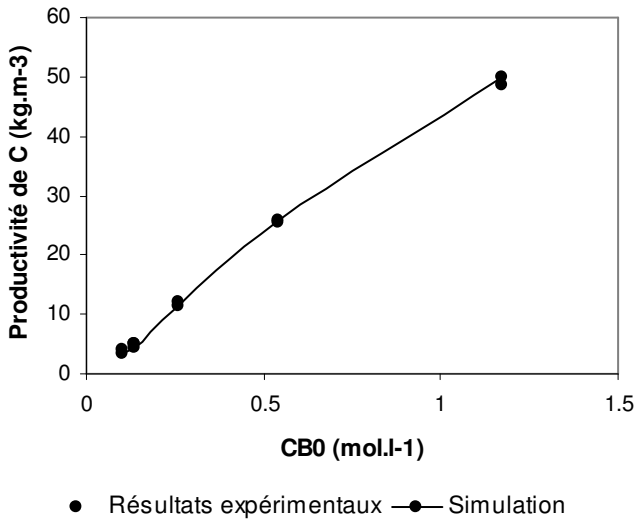


Figure 3 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie de la productivité de C pour M = 1,5

La Figure 3 représente l'évolution de la productivité de l'acétate de sodium (P_C à 97,2 (s)) en fonction de la concentration initiale en hydroxyde de sodium. Les mêmes valeurs de productivité sont obtenues par simulation et par les résultats expérimentaux.

Le Tableau 2 regroupe les différentes conditions opératoires à M = 3, ainsi que les valeurs de conversion de l'acétate d'éthyle obtenues par les expériences et par le modèle.

Expérience n°	**T (K)**	**Concentrations (mol.l^{-1})**				**X_A**	
		Expérience			**Simulation**	**Expérience**	**Simulation**
		C_{B0}	**C_{A0}**	**C_{BF}**	**C_{BF}**		
5	292,45	0,140	0,045	0,094	0,1104	0,78	0,658
9	292,85	0,291	0,091	0,190	0,2103	1	0,887
11	292,05	0,588	0,163	0,426	0,4274	1	0,985

Tableau 2: Expériences réalisées dans l'OPR pour différentes concentrations à M = 3

A l'inverse des résultats obtenus avec M = 1,5, l'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations est moins convaincant pour M = 3, (Cf. Tableau 2 et Figure 4 et 5).

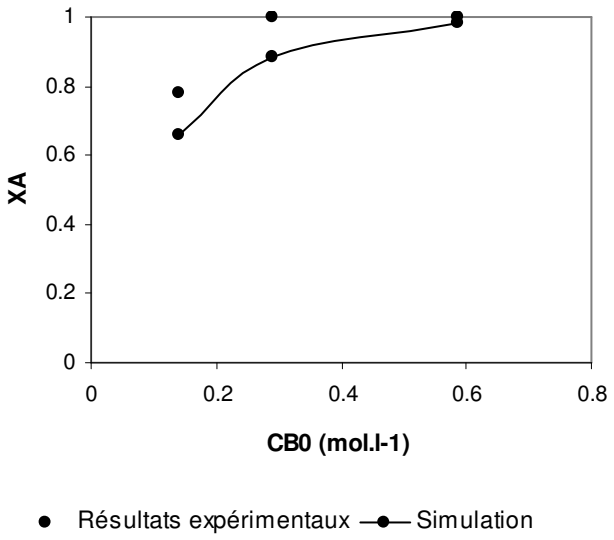


Figure 4: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie de X_A pour M=3

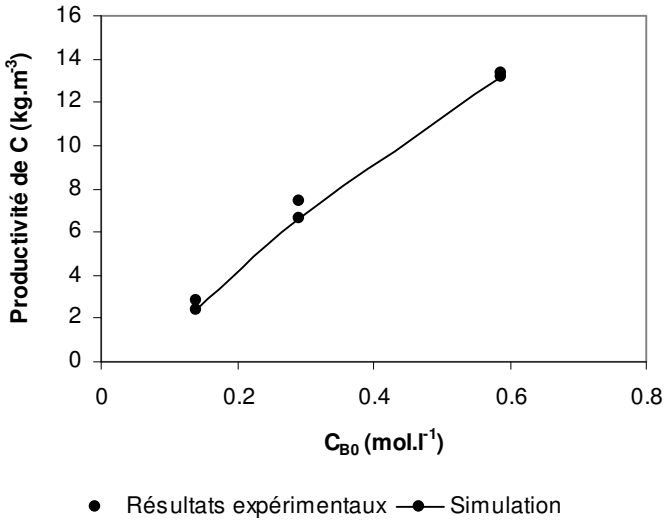


Figure 5 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie de la productivité de C pour M = 3

L'écart entre les conversions mesurées et calculées est non négligeable. A priori les cinétiques chimiques sont relativement fiables et la réaction n'est sensible ni au micro-mélange ni à la température. Grâce à ces comparaisons expérience/modèle, nous pouvons conclure que le modèle donne des tendances acceptables mais ne permet pas toujours de prédire précisément les conversions obtenues et cela même sur une réaction simple d'ordre un dont la cinétique est à priori bien déterminée.

2. Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate

Afin d'effectuer une étude de la sélectivité dans l'OPR, des réactions homogènes peuvent être mises en œuvre, notamment l'hydrolyse alcaline de polyesters et en particulier celle de l'éthylène glycol diacétate. Nous pouvons écrire cette réaction de la façon suivante:

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + D$$

$$B + C \xrightarrow{k2} E + D$$

Où

A ≡ glycol diacétate	$CH_3 – CO – O – CH_2 – CH_2 – O – CO – CH_3$	
B ≡ hydroxide de sodium	$OH^- + Na^+$	(dissout)
C ≡ glycol monoacétate	$OH – CH_2 – CH_2 – O – CO – CH_3$	
D ≡ sodium acetate	$CH_3 – CO – O^- + Na^+$	(dissout)
E ≡ glycol	$OH – CH_2 – CH_2 – OH$	

Le facteur K est défini par :

$$K = k_2 / k_1$$

Ces deux réactions se déroulent en phase liquide et elles sont irréversibles et du premier ordre par rapport à chaque réactif :

$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

$$r_2 = k_2 C_C C_B$$

de plus, il a été expérimentalement montré que $k_1 \approx 2\ k_2$ avec

$$k_1 = 8.83.10^8 \exp\left(\frac{-51897}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1.82.10^8 \exp\left(\frac{-49520}{RT}\right)$$

2.1 Influence de J sur la concentration finale de B

A l'instar de la 1ère réaction, il est intéressant de vérifier l'évolution de la concentration en fonction de J dépend en outre des conditions opératoires (concentrations initiales et températures).

Par exemple, pour :

une concentration initiale en glycol diacétate	$C_{A0} = 0,2$	$(mol.l^{-1})$,
une concentration initiale en hydroxyde de sodium	$C_{B0} = 0,105$	$(mol.l^{-1})$,
une température à	296,75	(K),

la concentration en B devient nulle en sortie de la 12ème cellule. Ceci a pour conséquence que la concentration finale en hydroxyde de sodium ne dépend pas de J, pour J > 12.

Pour :

$C_{A0} = 0,059$ $(mol.l^{-1})$,
$C_{B0} = 0,091$ $(mol.l^{-1})$,
$T = 298,05$ (K),

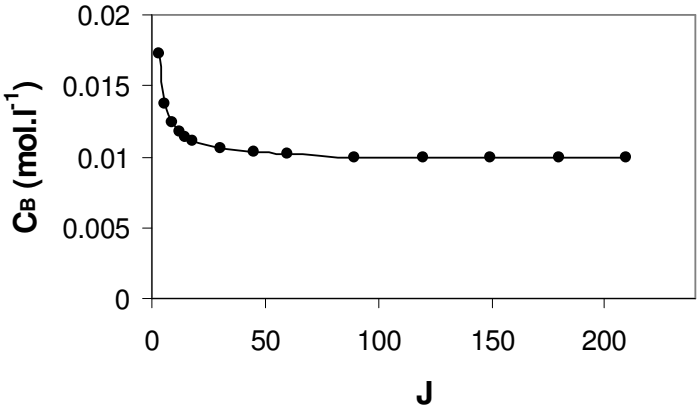


Figure 6: Exemple d'évolution de la concentration de NaOH en fonction de J

la concentration en hydroxyde de sodium tend asymptotiquement vers une valeur constante. Au bout de la 45ème cellule, l'évolution de la concentration en fonction de J devient faible ; à partir de 150 cellules, la concentration est pratiquement constante. Cette évolution est représentée dans la Figure 6. L'évolution de $C_B = f(J)$ dépend aussi des conditions opératoires. Là encore, il est suffisant d'utiliser une valeur de J=100 si l'on désire réduire les temps de calcul.

2.2 *Influence des concentrations des réactifs sur la conversion de A et la sélectivité de C*

Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation pour l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle est présentée dans le Tableau 3. Cette comparaison a été effectuée pour montrer l'influence des concentrations initiales des réactifs et de la température sur la conversion de A (X_A) ainsi que la sélectivité de C par rapport à A ($S_{C/A}$).

Expérience n°	**Concentration (mol.l^{-1})**		**M**	**Simulation**	**Expérience**	**Simulation**	**Expérience**
	C_{A0}	**C_{B0}**	**C_{A0}/C_{B0}**	**X_A**		**$S_{C/A}$**	
1	0,06	0,105	0,57	0,922	0,95	4,723	7,67
2	0,10	0,105	0,95	0,753	0,84	1,919	3,69
3	0,12	0,104	1,15	0,663	0,74	1,386	1,90
4	0,12	0,104	1,15	0,664	0,72	1,390	1,76
5	0,20	0,104	1,92	0,444	0,53	0,661	1,04
6	0,08	0,105	0,76	0,848	0,90	2,918	-

Tableau 3: Résultats expérimentaux en sortie de l'OPR, t = 97 (s)

Dans ce tableau,

C_{A0}: Concentration initiale de glycol diacétate (mol.l^{-1})

C_{B0}: Concentration initiale d'hydroxyde de sodium (mol.l^{-1})

X_A: <u>Conversion de A</u> définie comme la quantité de réactif A consommée divisée par la quantité initiale de A: $X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$

$R_{C/A}$: <u>Rendement de la 1ère réaction</u> définie comme la quantité de C formée divisée par la quantité initiale de A : $R_{C/A} = \frac{n_C}{n_{A0}}$

$S_{C/A}$: <u>Sélectivité de C en fonction de A</u> définie comme la quantité de C formée divisée par la quantité de A présent dans le mélange réactionnel : $S_{C/A} = \frac{n_C}{n_A}$

Parmi ces résultats expérimentaux, les expériences 3 et 4 ont été effectuées avec les mêmes concentrations initiales mais à des températures légèrement différentes. Nous observons logiquement que ce faible écart ne se répercute quasiment pas sur la conversion de A. Les petits écarts observés entre l'expérience et la simulation ne peuvent donc pas être imputé à des erreurs sur la mesure des températures des fluides d'alimentation.

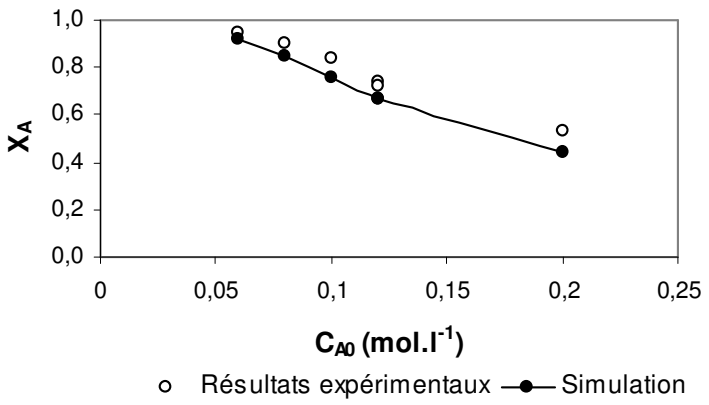


Figure 7: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie de X_A

Un exemple de comparaison du modèle (trait et ronds noirs) avec l'expérience (ronds blancs) de l'évolution $X_A = f(C_{A0})$ est donné dans la Figure 7. Un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux est observé.

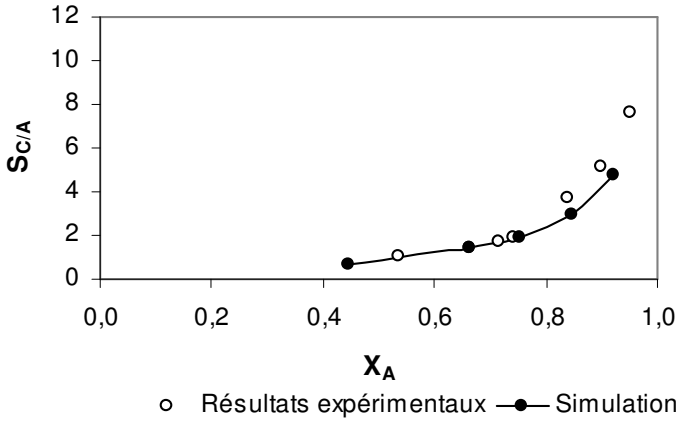


Figure 8 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie, évolution de $S_{C/A}$ en fonction de X_A, J = 45

Un exemple de comparaison du modèle avec l'expérience de l'évolution $S_{C/A} = f(X_A)$ est donné dans la Figure 8. Les courbes $S_{C/A} = f(X_A)$ expérimentale et issue du modèle ont la même tendance. Les expériences 3 et 4 ont été effectuées à des concentrations identiques. Les valeurs de X_A obtenues par la simulation ou les expériences pour ces deux expériences sont identiques. Les valeurs de $S_{C/A}$ obtenues pour ces deux expériences sont identiques avec le modèle, mais diffèrent expérimentalement.

Les valeurs de $S_{C/A}$ obtenues par le modèle et l'expérimentation diffèrent entre elles pour chaque ensemble de conditions opératoires (Cf. Tableau 3).

2.3 Influence de J élevé sur la sélectivité de C

Nous avons vérifié l'influence de J sur la sélectivité afin d'être rassuré que les résultats des simulations ne sont pas sensibles à ce paramètre.

Pour :

$C_{A0} = 0,12$ (mol.l^{-1}),

$C_{B0} = 0,104$ (mol.l^{-1}),

$T = 295,05$ (K),

L'ensemble des résultats sont consignés dans le tableau 4.

Concentration (mol.l^{-1})		**Température (K)**	**Concentration (mol.l^{-1})**		**J**
C_{A0}	C_{B0}		C_A	C_C	
0,12	0,104	295,05	0,0404	0,0560	45
0,12	0,104	295,05	0,0400	0,0567	120
0,12	0,104	295,05	0,0399	0,0568	150
0,12	0,104	295,05	0,0399	0,0569	180
0,12	0,104	295,05	0,0399	0,0569	210

Tableau 4 : Evolution des concentrations finales C_A et C_C en fonction de J obtenue par simulation

La variation sur les concentrations finales observées en faisant varier J entre 45 et 210 est inférieure 0,001 (mol.l^{-1}). Cette variation induite par J est donc très faible devant la différence entre résultats expérimentaux et résultats de simulation.

Les simulations effectuées avec J = 45 (trait et triangles noirs) et J = 210 (trait et ronds noirs) (afin d'obtenir des concentrations constantes) donnent des résultats similaires (Cf. Figure 9). Les valeurs de la sélectivité obtenues par les simulations sont inférieures aux valeurs expérimentales (ronds blancs).

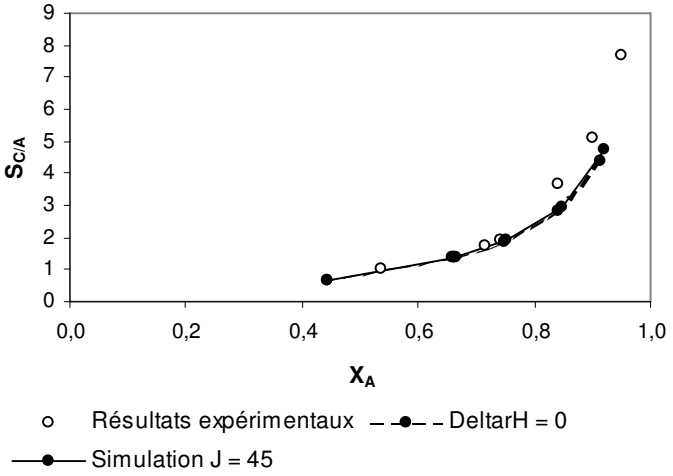


Figure 9: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie de la sélectivité $S_{C/A}$ pour J = 45 et pour J =210

La chaleur de réaction ΔH_R n'est pas toujours facile a estimer et peu influe sur le résultat des simulations. Même si pour cette réaction l'influence doit être faible, nous avons effectuées des simulations en la négligeant (la chaleur de réaction ΔH_R est supposée nulle). La Figure 9 représente les résultats de ces simulations à $\Delta H_R = 0$ (trait pointillé et ronds noirs), nous pouvons constater que les résultats ne diffèrent pas.

La différence entre modèle et expérience de la sélectivité s'accroît quand X_A augmente, c'est à dire quand n_A diminue. Une variation légère sur la valeur de n_A a un effet sensible sur la sélectivité (Cf. relation de définition de la sélectivité $S = n_C / n_A$) à haute conversion car n_A est alors faible. Or la définition de la sélectivité employée ici n'est pas la définition usuelle qui est $S = n_C / (n_{A0} - n_A)$. Dans ce cas, à forte conversion (n_A faible) une variation absolue légère de n_A ne fait pas beaucoup varier le dénominateur (de façon relative) et donc influe peu sur S.

2.4 Expériences à hautes concentrations et hautes températures

Ce type d'expériences est proposé par *Barry Johnson* (*BHR, Group Limited, Cranfield UK) The group engineering centre* afin de démontrer l'efficacité industrielle de l'OPR. L'augmentation de la température opérationnelle et/ou des concentrations en réactifs implique alors une augmentation notable de la vitesse de la réaction.

Ainsi, en augmentant la température de 20 à 60 (°C), les réactions sont 10 fois plus rapides et donc le temps nécessaire pour atteindre une conversion donnée est 10 fois plus faible. Cette augmentation a pour limite la température d'ébullition des réactifs.

Le deuxième moyen d'augmenter la vitesse réactionnelle est d'élever les concentrations initiales des réactifs. Cette augmentation a pour limite la solubilité des réactifs.

Expérience n°	**Température caloporteur (K)**	**Hautes concentrations et températures**				**Basses concentrations et températures**		
		Concentration ($mol.l^{-1}$)		**Résultats**				
		C_{A0}	C_{B0}	$S_{C/A}$	X_A	C_{A0}	$S_{C/A}$	X_A
1	305,15	0,30	0,20	1,45	0,73	0,06	7,67	0,95
2	305,15	0,52	0,45	2,67	0,83	0,08	3,69	0,9
3	349,15	0,92	0,85	0,83	0,51	0,1	1,90	0,84
4	302,15	0,92	0,85	2,47	0,82	0,12	1,76	0,74
5	356,25	0,92	0,83	2,35	0,83	0,12	1,04	0,72
6	338,15	0,93	0,81	2,28	0,82	0,2	-	0,53

Tableau 5 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie obtenues à hautes et à bases concentrations et températures

Contrairement à la saponification de l'acétate d'éthyle, il n'y a pas de problème d'ébullition des réactifs car les trois composés organiques A, C et D ont une température d'ébullition supérieure à 150 (°C). Par contre, la solubilité de l'éthylène glycol diacétate (0,86 ($mol.l^{-1}$) à 22 (°C) ; augmente avec la température) limite la concentration maximale.

Une augmentation des concentrations initiales des réactifs à 1,0 (mol.l^{-1}) entraîne une vitesse réactionnelle 20 fois plus élevée qu'avec les conditions opératoires utilisées jusqu'ici.

Les expériences à basses concentrations et températures ont été effectuées avec une concentration initiale moyenne de B de 0,105 (mol.l^{-1}) (Cf. Tableau 5). Une augmentation de C_{A0} entraîne une diminution de X_A.

Avec ces nouvelles conditions opératoires (concentrations et températures élevées), la comparaison entre les résultats de simulations et les résultats expérimentaux doit être prudente car la cinétique de la réaction n'a pas été validée dans ces conditions.

Si nous effectuons des simulations avec la cinétique déterminée pour des faibles concentrations des réactifs, dans les mêmes conditions opératoires que les nouvelles expériences (C et T élevées), nous obtenons des valeurs plus élevées pour les résultats expérimentaux que pour les simulations.

La Figure 7 et le Tableau 6 comparent les résultats de simulation pour des :

- Concentrations élevées des réactifs : C_{B0} = 0,42 (mol.l^{-1}),
  C_{A0} entre 0,24 et 0,8 (mol.l^{-1}) et température du mélange réactionnel de 333,15 (K).
- Concentrations basses des réactifs : C_{B0} entre 0,104 et 0,105 (mol.l^{-1}), C_{A0} entre 0,06 et 0,2 (mol.l^{-1}) et température du mélange réactionnel de 296,5 (K) (valeur moyenne de la température pour ces expériences).

Chaque expérience à hautes concentrations est comparée à une expérience à basses concentrations, où les concentrations C_{A0} et C_{B0} sont 4 fois plus faibles.

Hautes concentrations à T = 333,15 (K)				**Basses concentrations et températures**			
C_{A0} (mol.l^{-1})	**C_{B0} (mol.l^{-1})**	**$S_{C/A}$**	**X_A**	**C_{A0} (mol.l^{-1})**	**C_{B0} (mol.l^{-1})**	**$S_{C/A}$**	**X_A**
0,24	0,42	6,696	0,971	0,06	0,105	4,723	0,922
0,32	0,42	2,208	0,837	0,08	0,105	2,918	0,848
0,40	0,42	1,407	0,721	0,10	0,105	1,919	0,753
0,48	0,416	1,044	0,628	0,12	0,104	1,386	0,663
0,80	0,42	0,560	0,424	0,20	0,105	0,661	0,444

Tableau 6 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie à hautes et à basses concentrations et températures

D'après le Tableau 6, une diminution de la concentration initiale en NaOH entraîne une augmentation des valeurs de la sélectivité et de la conversion. Ces valeurs sont plus faibles à hautes concentrations et températures qu'à basses concentrations et températures (excepté pour la première ligne). Avec une augmentation de C_{B0}, les valeurs de sélectivité et de conversion à hautes concentrations tendent vers celles à basses concentrations et températures.

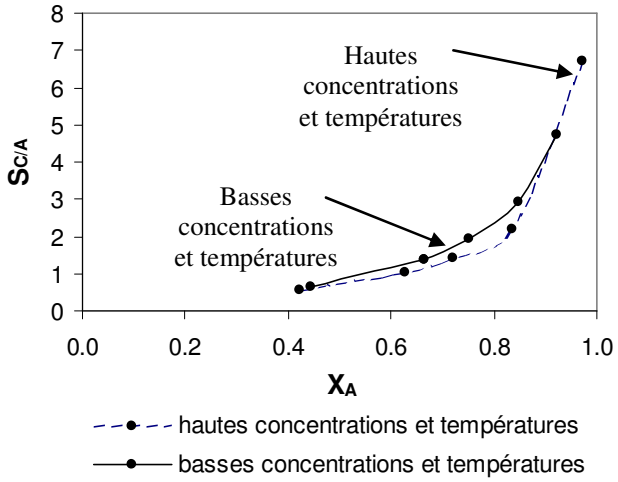


Figure 10 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie obtenus à hautes et à basses concentrations et températures

Les courbes $S_{C/A} = f(X_A)$ pour les résultats de simulations à hautes (trait pointillé et ronds noirs) et basses (trait plein et ronds noirs) concentrations et températures sont représentées dans la Figure 10.

2.5 *Influence de la température du mélange réactionnel sur les résultats de simulation*

Dans le Tableau 7 et la Figure 11, deux séries de résultats de simulation à des concentrations élevées des réactifs mais à deux températures différentes du mélange réactionnel sont comparées. Les deux températures sont :

T = 293,15 (K)
T = 333,15 (K)

C_{A0} (mol.l^{-1})	T = 333,15 (K)		T = 293,15 (K)	
	$S_{C/A}$	X_A	$S_{C/A}$	X_A
0,24	6,696	0,971	9,000	0,975
0,32	2,208	0,837	3,021	0,863
0,4	1,407	0,721	1,819	0,751
0,48	1,044	0,628	1,289	0,655
0,8	0,560	0,424	0,623	0,438

Tableau 7 : Evolution de X_A et $S_{C/A}$ en fonction de C_{A0} pour deux températures différentes

Nous obtenons des valeurs de sélectivité et de conversion plus élevées à 293,15 (K) qu'à 333,15 (K). Pour les deux températures, la sélectivité et la conversion diminuent avec une élévation de C_{A0}.

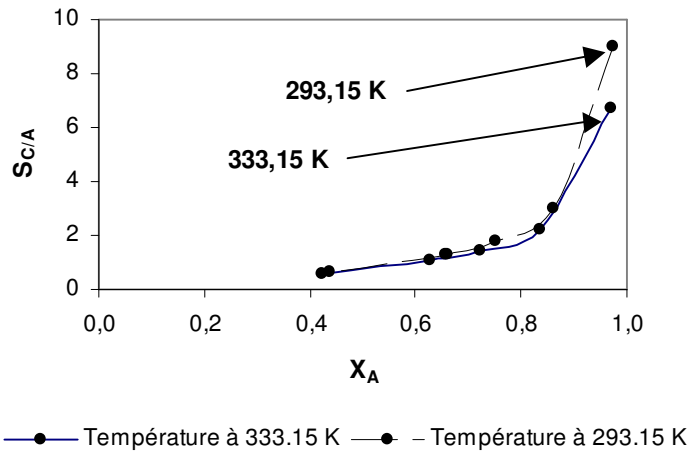


Figure 11 : Résultats de simulation pour montrer l'influence de la température

La Figure 11 montre que la température n'influe pas sur l'évolution de $S_{C/A}$ en fonction de X_A, excepté à conversion élevée. La sélectivité $S_{C/A}$ à 293,15 (K) = 9 (trait pointillé et ronds noirs) est plus élevé que $S_{C/A}$ à 333,15 (K) = 6,696 (trait plein et ronds noirs).

3. Oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène

La mise en œuvre d'une réaction exothermique et relativement rapide dans l'OPR permet d'étudier les performances de ce dernier en termes d'échange de chaleur. La réaction retenue est l'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène :

$$A + 2\,B \rightarrow 1/2\,C + 1/2\,D + 2\,E$$

Où

$A \equiv Na_2S_2O_3$	thiosulfate de sodium
$B \equiv H_2O_2$	peroxyde d'hydrogène
$C \equiv Na_2S_3O_6$	trithionate de sodium
$D \equiv Na_2SO_4$	sulfate de sodium
$E \equiv H_2O$	eau

3.1 Vitesse de la réaction

Il s'agit d'une réaction du deuxième ordre, et du premier ordre partiel pour chacun des réactifs :

$$r = k\,[Na_2S_2O_3]\,[H_2O_2]$$

Plusieurs études cinétiques ont été effectuées pour cette réaction. Plusieurs résultats sont rassemblés dans le Tableau 8.

	ΔH_R ($kJ.mol^{-1}$ $Na_2S_2O_3$)	**k ($l.mol^{-1}.S^{-1}$)**	**E ($kJ.mol^{-1}$)**
Root et Schmitz, 1969	572,0	$6{,}85.10^{11}$	76,41
Brungs et al., 1988	586,4	$2{,}00.10^{10}$	68,20
Cohen, 1962	572,7		76,41
Hugo, 1980	597,0	$1{,}79.10^{10}$	68,18

Tableau 8 : Lois cinétiques trouvés dans la littérature

La Figure 12 montre l'évolution des trois constantes cinétiques issues de la littérature (première, deuxième et quatrième indiquées dans le Tableau 8) de cette réaction en fonction de la température.

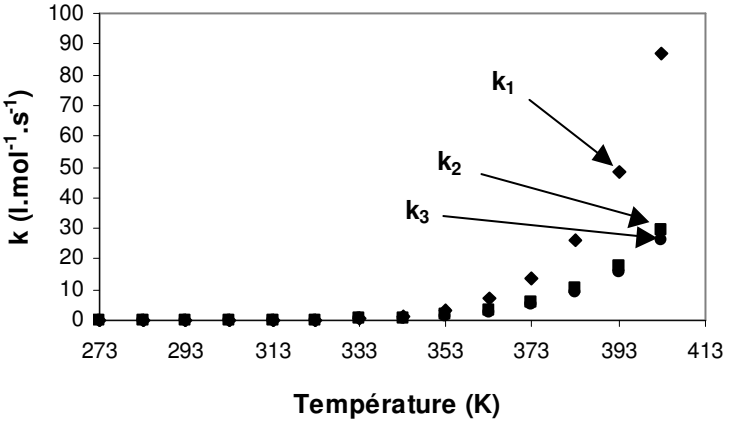


Figure 12: Evolution de k en fonction de la température pour différentes lois cinétiques

Nous utilisons la seconde loi cinétique du Tableau 8 dans le modèle et l'étude expérimentale afin de les comparer :

ΔH_R = -586,4 (kJ.mol^{-1}) $Na_2S_2O_3$

k = 2,00.10^{10} (l.mol^{-1}.S^{-1})

E = 68,2 (kJ.mol^{-1})

Des expériences ont été effectuée au sein de l'OPR pour l'objectif d'étudier l'influence des concentrations initiales des réactifs ainsi que le débit du fluide caloporteur sur le profil de la température pour la 3ème réaction.

3.2 Influence des concentrations initiales des réactifs sur le profil de température

Dans la littérature, les gammes de conditions opératoires parcourues dans les études cinétiques sont :

Concentration de thiosulfate de sodium	[0,2 ; 0,9]	($mol.l^{-1}$),
Concentration de peroxyde d'hydrogène	[0,4 ; 1,35]	($mol.l^{-1}$),
Température	[5, 15]	(°C).

La température et les concentrations sont peu élevées car cette réaction est très exothermique et il existe un risque d'emballement de la réaction (causé par la formation de points chauds). Par ailleurs, la solution de peroxyde d'hydrogène entre en ébullition à environ 110 (°C).

Les expériences sont généralement mises en œuvre avec un petit excès de peroxyde d'hydrogène. Le maximum du débit du fluide caloporteur est de 2500 ($l.h^{-1}$).

Dans la partie expérimentale de cette étude, l'influence des concentrations initiales des réactifs a été étudiée avec le débit du fluide caloporteur maximal dans le réacteur semi-batch :

$Q_{fluide\ caloporteur}$ ~ 740 ($l.h^{-1}$).

L'objectif de cette partie de l'étude expérimentale est de comparer les performances du réacteur semi-batch et de l'OPR en termes de productivité et de transfert de chaleur.

Expérience n°	**Débit $Na_2S_2O_3$ ($mol.min^{-1}$)**	**Débit H_2O_2 ($mol.min^{-1}$)**	**Max. T (°C) Masse réactionnelle**	**Ebullition?**
1	0,76	0,42	29,4	Non
2	0,81	0,66	39,0	Non
3	0,81	1,37	115,0	Oui
4	0,81	1,00	111,1	Oui

Tableau 9 : Valeur maximale de la température dans les premier et deuxième blocs de l'OPR pour différents débits initiaux des réactifs

Les valeurs maximales de la température dans l'OPR pour des différents débits initiaux des réactifs (avec $Q_{fluide\ caloporteur}$ ~ 740 ($l.h^{-1}$) et $T_{fludie\ caloporteur}$ ~ 110 - 111 (°C)) sont regroupées dans le Tableau 9.

Les expériences montrent que l'augmentation du débit de fluide caloporteur ne modifie pas le profil de température. Donc, l'ébullition du liquide réactionnelle et la formation de points chauds ne peuvent être évitées par la seule augmentation du débit du fluide caloporteur, même à la valeur de 2070 ($l.h^{-1}$) ($T_{fluide\ caloporteur}$ = 13 (°C)). Ces problèmes surviennent car cette réaction, en plus d'être très exothermique est aussi très rapide.

Avec ces conditions expérimentales douces (les concentrations sont faibles, la température basse, etc.), l'OPR ne permet pas d'améliorer ni la productivité de Na_2SO_4 et ni le contrôle de la température par rapport au réacteur semi-batch. Ceci est une conséquence d'un flux de chaleur réactionnelle localisé dans les première cellules de l'OPR qui est assez élevé pour être évacué par le caloporteur.

Les expériences ont été conduites sur le premier prototype de l'OPR. Suite à l'amélioration des capacités de transfert de chaleur dans l'OPR, la configuration de l'écoulement du mélange réactionnel et le fluide caloporteur à l'intérieur du réacteur peut être adaptée en fonction de la réaction. Cette performance permet d'éviter la formation des points chauds.

3.3 Influence du débit du fluide caloporteur sur le profil de température

Si nous tenons en compte les erreurs expérimentales, nous pouvons faire l'hypothèse que H_2O_2 est entièrement consommé (Conversion de 100 %) dans l'OPR pour chacune de ces expériences (Tableau 10). A des concentrations initiales de réactifs plus élevées, cette conversion de 100 % (en sortie de l'OPR) est aussi atteinte. L'augmentation des concentrations initiales des réactifs permet donc d'améliorer la productivité de Na_2SO_4.

Débit ($l.h^{-1}$)	987	2565	804	1233	414
Conversion H_2O_2	1,00	0,97	1,00	0,99	1,00

Tableau 10 : Conversion du peroxyde d'hydrogène à différents débits de fluide caloporteur

3.4 Coefficient d'échange constant

Le coefficient d'échange global a dans un premier temps était déterminé entre le débit des fluides caloporteur et réactionnel à partir de mesures avec de l'eau chaude et de l'eau froide pour différents débits. Les différentes valeurs obtenues (basés sur les premières valeurs données par GREThe) sont données dans le Tableau 11 et représentés sur la Figure 13.

Débit ($m^3.h^{-1}$)	**Coefficient d'échange ($W.m^{-2}.K^{-1}$)**
1,100	1250
1,480	1720
3,600	2150
10,900	2750

Tableau 11: Valeurs du coefficient d'échange en fonction du débit du caloporteur

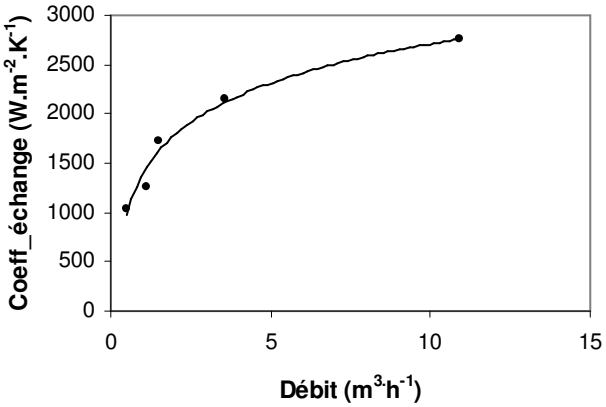


Figure 13: Evolution du coefficient d'échange de chaleur global en fonction du débit du caloporteur

La Figure 13 permet d'estimer un coefficient d'échange constant pour un débit donné :

( )

Le coefficient global d'échange ainsi calculé est introduit dans le programme pour chaque simulation. Les valeurs du coefficient global d'échange calculées par cette corrélation sont :

- 1482,69 ($W.m^{-2}.K^{-1}$) pour un débit du fluide caloporteur à 1480 ($l.h^{-1}$),
- 1337,51 ($W.m^{-2}.K^{-1}$) pour un débit du fluide caloporteur à 493 ($l.h^{-1}$).

Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué en détail l'estimation d'une corrélation de transfert de chaleur par le GRETh. Cette corrélation établie par le GRETh, cette corrélation est utilisée dans un sous programme afin de recalculé le coefficient d'échange, moyennant certaine hypothèses :

Le fluide réactionnel est une solution aqueuse relativement diluée de $Na_2S_2O_3$ et de H_2O_2. A défaut d'autres valeurs dans la littérature, les propriétés thermodynamique du mélange réactionnel sont donc considérées comme étant celles de l'eau pour une gamme de température entre 0 et 100 (°C). Seule la capacité calorifique de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est remplacée par sa valeur exacte.

Le Tableau 12 donne les concentrations et les facteurs de dilution pour l'ensemble des expériences.

$[Na_2S_2O_3]$ Concentration ($mol.l^{-1}$)	**Après dilution**	1,00	0,63	0,63	0,49	1,08	1,04
	Facteur de dilution	1,25	1,24	1,24	1,26	1,10	1,06
$[H_2O_2]$ Concentration ($mol.l^{-1}$)	**Après dilution**	2,33	1,51	1,52	1,19	0,88	0,58
	Facteur de dilution	5,00	5,15	5,11	4,91	11,12	16,87

Tableau 12 : Facteurs de dilution du fluide réactionnel

Le thiosulfate de sodium est dilué 1,2 fois et le peroxyde d'hydrogène est dilué 5, 11 ou 16 fois.

Pour montrer l'importance de la valeur choisie pour calculer le coefficient d'échange de chaleur global, nous avons comparé la corrélation empirique de coefficient d'échange avec le sous-programme de calcul. Les résultats obtenus dans le cas d'un simple échange sans réaction avec un fluide chaud et un fluide froid sont présentés dans l'Annexe II.

3.5 Influence du coefficient d'échange sur les résultats de simulation

Expérience n°	Concentration Initiale (mol.l^{-1})		Entrée (K)	Débit Entrée (l.h^{-1})	
	$Na_2S_2O_3$	H_2O_2	Caloporteur	Réactionnel	Caloporteur
EXP1	0,631	1,521	292,58	51,11	804
EXP2	0,631	1,521	291,54	51,10	2565
EXP3	0,493	1,187	293,12	51,31	1480

Tableau 13 : Conditions opératoires des 3 expériences sélectionnées mettant en œuvre la 3ème réaction dans l'OPR

Les résultats présentés ci après montrent l'importance de la bonne prédiction du coefficient d'échange. Parmi ces expériences mettant en œuvre la 3ème réaction dans l'OPR, 3 ont été sélectionnées.

Deux de ces expériences ont lieu avec les mêmes conditions opératoires mais à deux débits de caloporteur différents.

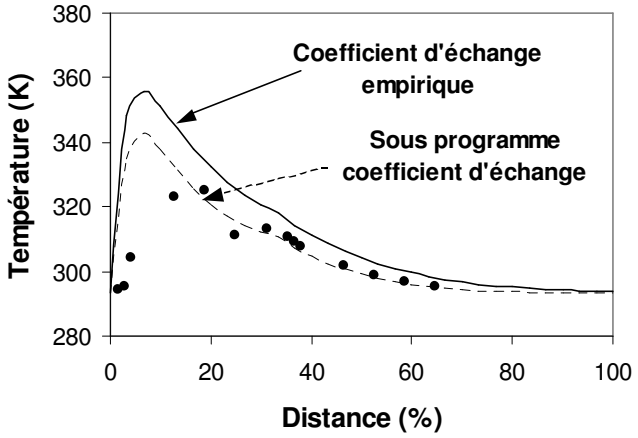


Figure 14 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour EXP1

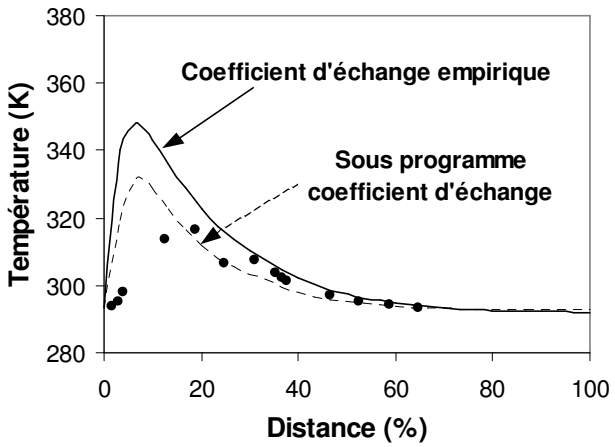


Figure 15 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour EXP2

Une différence entre les résultats de simulation avec le coefficient d'échange empirique (trait plein) et les résultats de simulation avec le coefficient d'échange calculé par le sous-programme (trait pointillé) est observable pour les deux expériences EXP1 et EXP2 (ronds noirs) (Cf. Figure 14 et Figure 15). Afin de valider le modèle, nous comparons chacun de ces résultats de simulation avec les résultats expérimentaux. Nous pouvons constater que les résultats des simulations utilisant le sous-programme de coefficient d'échange sont plus en adéquation avec les résultats expérimentaux.

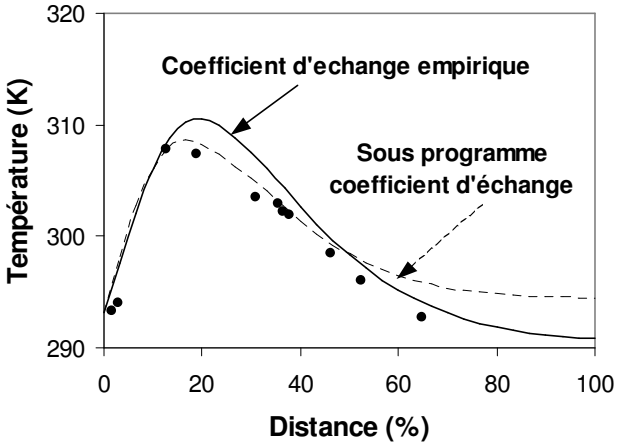


Figure 16 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour EXP3

Une comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulation avec les deux méthodes de calcul du coefficient d'échange de chaleur pour EXP3 (réalisées avec des conditions opératoires différents de celles de EXP1 et de EXP2) est représentée Figure 17. Les conclusions ressortant de cette comparaison sont les même que pour EXP1 et EXP2.

3.6 Influence de J sur le profil de la température du mélange réactionnel

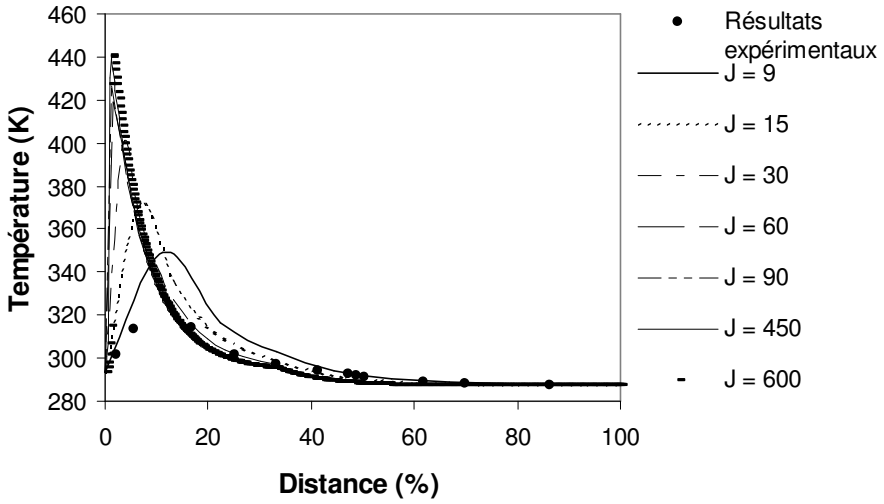


Figure 17 : Influence de J sur le profil de température du mélange réactionnel dans l'OPR

La Figure 17 représente les résultats de simulation en fonction du nombre de cellules J, ainsi qu'une comparaison entres ces résultats et les résultats expérimentaux. Les conditions opératoires utilisées sont :

Concentration en thiosulfate de sodium de	1	($mol.l^{-1}$),
Concentration en peroxyde d'hydrogène de	2,33	($mol.l^{-1}$),
Débit du fluide caloporteur	2500	($l.h^{-1}$),
Débit du fluide réactionnel	37,5	($l.h^{-1}$).

Les résultats expérimentaux montrent qu'un pic de température se produit entre 5 et 17 (%) de la distance. Malheureusement, la valeur expérimentale de la température à 10 (%) de la distance n'est pas connue : elle aurait permis d'estimer la valeur expérimentale de la température maximale dans l'OPR. Les résultats expérimentaux et de simulation montrent tous les deux une augmentation de la température dans les premières cellules de l'OPR (le pic de température), puis une décroissance de la température à partir de 20 % de la distance.

La position du maximum de température et sa valeur obtenue par simulation dépendent de la valeur de J : plus J est grand, plus la température maximale est élevée et plus la distance à laquelle elle est atteinte est faible.

Avec un J élevé, les profils expérimental et simulé de la température en fonction de la distance sont proches l'un de l'autre après le pic de température (pour les distances > 20 %), mais différent avant ce pic. Avec un J faible, les profils expérimental et simulé de la température en fonction de la distance sont proches l'un de l'autre avant le pic de température (pour les distances < 20 %). Avec un J très faible, résultats expérimentaux et de simulation différent. Pour cette expérience, quand la valeur de J varie de 90 à 450, la température maximale du point chaud varie de 426,21 (K) à 440 (K). Pour J = 600, la valeur maximale de la température reste constante à 440 (K).

3.7 Sensibilité de la température d'entrée sur les résultats de simulation

La sensibilité des résultats de simulation en fonction de la température d'entrée du mélange réactionnel a été rapidement étudiée afin de vérifier qu'une imprécision sur cette valeur ne fausse pas les résultats en particulier à cause de la forte exothermicité des réactions.

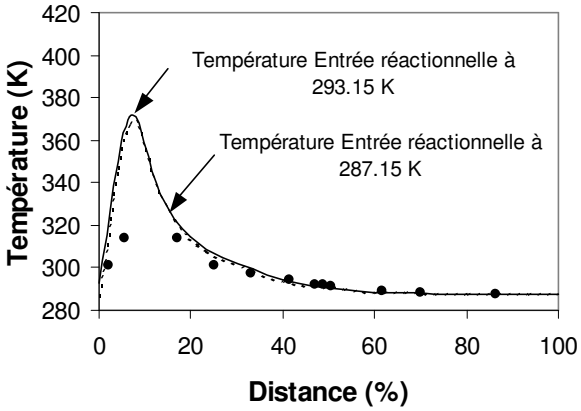


Figure 18 : Influence de la température initiale du mélange réactionnel sur les résultats de simulation

La Figure 18 représente la comparaison entre les résultats expérimentaux (ronds noirs) et issus de la simulation (trait plein : Température à 293,15 (K) et trait pointillé : Température à 287,15 (K)).

L'expérience est effectuée avec :

$[Na_2S_2O_3]_0 = 1$ (mol.l^{-1}),

$[H_2O_2]_0 = 2,33$ (mol.l^{-1}),

$Q_{réactionnel} = 37,5$ (l.h^{-1}),

$Q_{fluide\ caloporteur} = 2500$ (l.h^{-1}),

La température d'entrée du mélange réactionnel étant de 290,15 (K). Les deux simulations ont été effectuées avec les mêmes conditions opératoires que l'expérience, à deux températures d'entrées différentes : T_1 = 287,15 (K) et T_2 = 293,15 (K). Il y a peu de différence entre les profils de température simulés aux deux températures d'entrée différentes. Une variation modérée de la valeur de la température d'entrée a donc peu d'influence sur les résultats obtenus par simulation. Ces résultats sont par ailleurs en accord avec l'expérience puisque deux expériences dans les mêmes conditions de concentration et avec un léger écart de températures ont donnés des résultats parfaitement similaires.

3.8 Influence de la température d'entrée du caloporteur sur le profil de la température

La sensibilité des profils de température simulés à la température d'entrée du caloporteur doit aussi être vérifiée. Dans l'expérience illustrée par la Figure 19, les résultats de simulation différent si la température d'entrée du fluide caloporteur entrée dans le programme varie, même légèrement (de 288,98 (K) à 293,12 (K)).

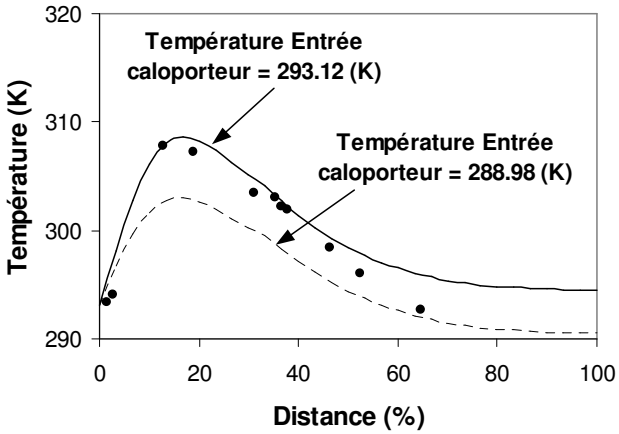


Figure 19: Influence de la température d'entrée caloporteur sur les résultats de simulation et leur accord avec les résultats expérimentaux

3.9 Comparaison entre les résultats obtenus par simulation et par l'expérience

Nous devons maintenant étudier l'évolution du profil de la température du mélange réactionnel obtenu par simulation en fonction de différentes conditions opératoires (concentrations initiales des réactifs, débits des fluides réactionnel et caloporteur) pour J = 450, valeur pour laquelle les conversions des réactifs deviennent insensible à J. (Chaque simulation correspond à une expérience)

Pour la validation du modèle avec cette 3ème réaction, nous avons 10 expériences à notre disposition. Parmi ces dix expériences, 5 ont été effectuées avec les mêmes concentrations initiales des réactifs (thiosulfate de sodium à 0,63 (mol.l^{-1}) et peroxyde d'hydrogène à 1 (mol.l^{-1})) mais à différents débits du fluide caloporteur (de 414 à 2565 (l.h^{-1})). Nous comparons les profils de températures obtenus dans deux de ces expériences (EXP1 : débit du caloporteur = 2565 (l.h^{-1}) et EXP2 : débit du caloporteur = 987 (l.h^{-1})) et ceux obtenus par simulation.

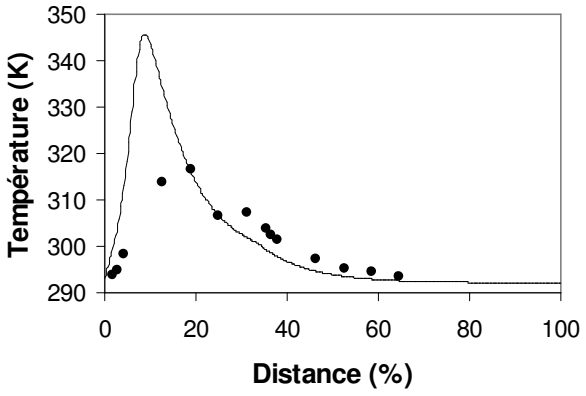


Figure 20: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie

Pour $Q_{fluide\ caloporteur}$ 2565 (l.h^{-1})

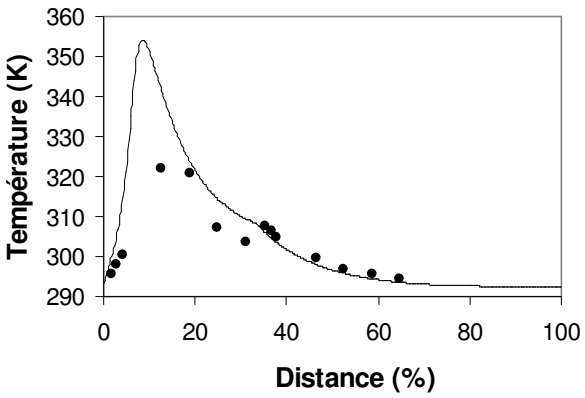


Figure 21 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie

Pour $Q_{fluide\ caloporteur}$ 987 (l.h^{-1})

Ces profils de température sont représentés dans la Figure 20 et Figure 21.

Les courbes en trait plein représentent les résultats de simulation, les points ronds représentent les résultats expérimentaux. Il en ressort que pour les deux débits de caloporteur, les profils obtenus par simulation et par l'expérience sont en accord. Cet accord se montre pour les distances > 20 % (après le pic de température).

3.10 Influence des concentrations initiales sur le profil de la température

Nous étudions aussi l'influence des concentrations initiales (débit de fluide caloporteur constant) sur le profil de température.

Les résultats de simulations sont comparés avec les résultats expérimentaux. Les conditions opératoires de ces deux expériences sont résumées dans le Tableau 14.

EXP	Concentration ($mol.l^{-1}$)		Débit ($l.h^{-1}$)	
	$[Na_2S_2O_3]$	$[H_2O_2]$	Réactionnel	Caloporteur
1	1	2,33	37,5	2500
2	0,63	1,52	51,1	2565

Tableau 14 : Conditions de deux expériences effectuées des débits identiques du caloporteur, des concentrations initiales différentes des réactifs

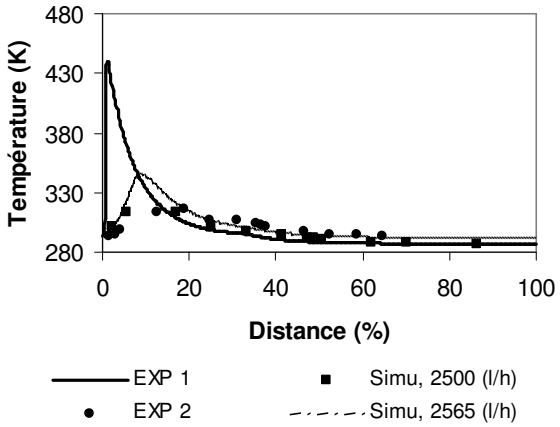


Figure 22 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour des concentrations initiales différentes de réactif

Les courbes en trait gras ou en trait plein représentent les résultats de simulation, les points carrés et ronds représentent les résultats expérimentaux, respectivement pour les concentrations initiales :

$[Na_2S_2O_3] = 1$ ($mol.l^{-1}$), $[H_2O_2] = 2,33$ ($mol.l^{-1}$) et

$[Na_2S_2O_3] = 0,63$ ($mol.l^{-1}$), $[H_2O_2] = 1,52$ ($mol.l^{-1}$).

Un bon accord entre les résultats expérimentaux et de simulation est obtenu pour les deux concentrations initiales différentes. A noter que pour EXP1, la valeur maximale de la température ne peut être estimée, car elle se trouve entre deux points expérimentaux ; ceci explique la différence apparente entre les résultats expérimentaux et de simulation pour cette expérience.

3.11 Influence du débit du fluide caloporteur sur le profil de la température

Les cinq figures suivantes (Figure 23 à Figure 27) représentent la comparaison entre les résultats de simulation et expérimentaux pour les cinq expériences où :

$[Na_2S_2O_3]_0 = 0,63$ (mol.l^{-1}),

$[H_2O_2]_0 = 1,52$ (mol.l^{-1}),

$Q_{réactionnel} = 51,1$ (l.h^{-1}),

$< T_{fluide\ caloporteur} > = 292,38$ (K).

Pour ces cinq expériences, le débit du caloporteur vaut respectivement 414, 804, 987, 1233 et 2565 (l.h^{-1}).

Selon les résultats expérimentaux, la température maximale du mélange réactionnel diminue légèrement avec l'augmentation du débit du fluide caloporteur. L'influence de la valeur de J est à nouveau étudiée sur les résultats de simulation pour quelques unes de ces expériences.

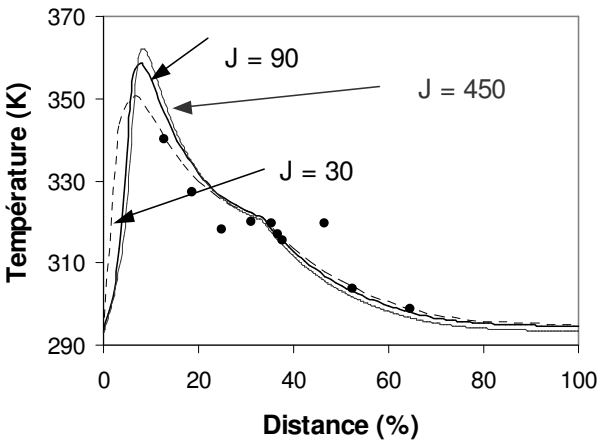


Figure 23: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour un débit du caloporteur de 414 (l.h^{-1})

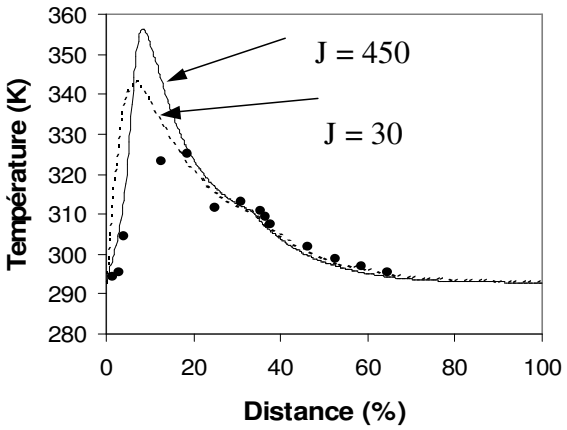


Figure 24: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour un débit du caloporteur de 804 (l.h^{-1})

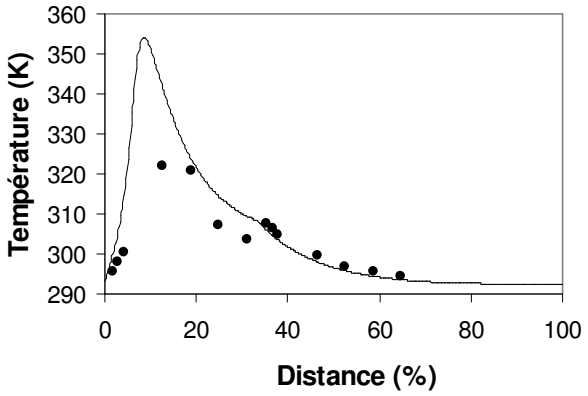


Figure 25 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour un débit du caloporteur de 987 ($l.h^{-1}$)

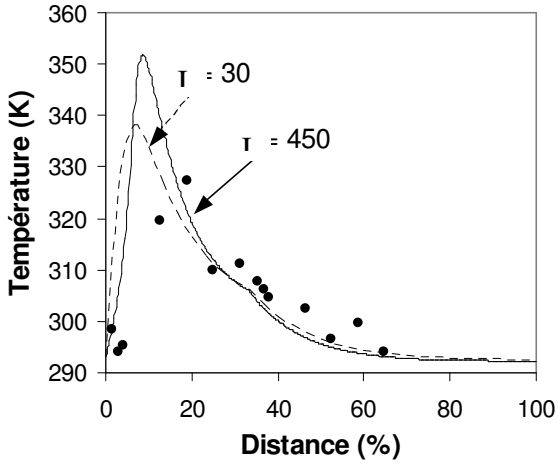


Figure 26: Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour un débit du caloporteur de 1233 ($l.h^{-1}$)

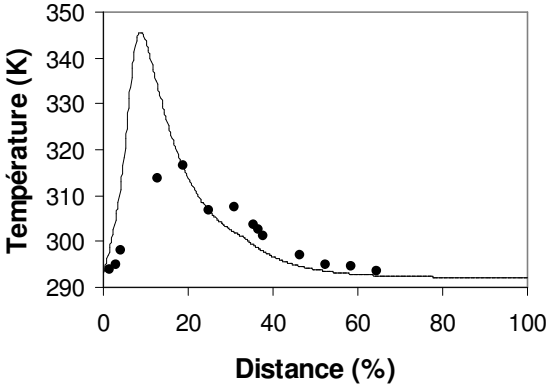


Figure 27 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour un débit du caloporteur de 2565 ($l.h^{-1}$)

Pour des débits de caloporteur de 414 ($l.h^{-1}$), 804 ($l.h^{-1}$) et de 1233 ($l.h^{-1}$), la valeur de J = 450 semble donner des résultats de simulation qui sont en accord avec les résultats expérimentaux. Comme observé précédemment, les résultats de simulation obtenus avec J = 30 présentent un bon accord avec l'expérience pour les faibles distances (au niveau du pic de température), mais cet accord est moins bon pour les distances plus élevées (> 20 %). L'observation inverse est obtenue pour J = 90 et J = 450 (accord correct pour les distances > 20 %, mauvais accord au niveau du pic de température).

Ces simulations montrent que le modèle représente relativement bien la localisation du point chaud mais que ça valeur est parfois surestimée. L'utilisation de J comme artifice de représentation de la conduction axiale montre ses limites car le comportement du réacteur est différent au point chaud et dans la phase froide (après la zone réactive).

Ensuite nous vérifions si le modèle peut aussi être validé pour d'autres conditions opératoires.

Une expérience est sélectionnée pour cette nouvelle comparaison modèle / expérience, dans laquelle :

$[Na_2S_2O_3]_0 = 0{,}494$ (mol.l^{-1}),

$[H_2O_2]_0 = 1{,}187$ (mol.l^{-1}),

$Q_{réactionnel} = 51{,}31$ (l.h^{-1}),

$Q_{fluide\ caloporteur} = 1480$ (l.h^{-1}),

$T_{fluide\ caloporteur} = 293{,}12$ (K).

Cette comparaison est représentée dans la Figure 28.

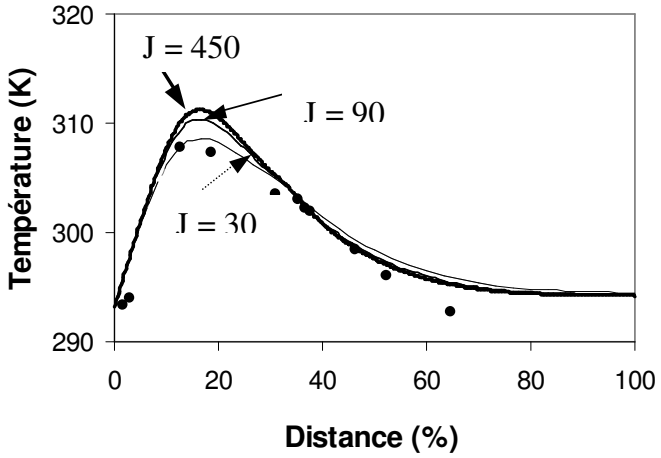


Figure 28 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour le second jeu de conditions opératoires

Sur cette figure, nous observons un bon accord entre modèle et expérience. La variation de J de 30 à 450 n'entraîne qu'une très légère variation du profil de température puisque les effets exothermiques sont limités en raison des faibles concentrations.

3.12 Influence des concentrations initiales pour le débit du caloporteur 740(l.h^{-1})

L'objectif des expériences suivantes est d'étudier l'influence des concentrations initiales sur le profil de température du mélange réactionnel pour un débit de fluide caloporteur constant (740 (l.h^{-1})). Le Tableau 15 présente les conditions opératoires de chacune de ces expériences (la température du fluide caloporteur pour ces trois expériences est de 285 (K)).

EXP	Concentration (mol.l^{-1})		Débit Réactionnel (l.h^{-1})
	[$Na_2S_2O_3$]	[H_2O_2]	
1	0,955	1,663	49,47
2	1,083	0,875	45,27
3	1,044	0,581	43,80

Tableau 15 : Conditions opératoires des expériences à débit de fluide caloporteur constant

Les comparaisons des résultats expérimentaux de chacune de ces expériences avec les résultats de simulation sont représentées dans les Figure 29, Figure 30 et Figure 31.

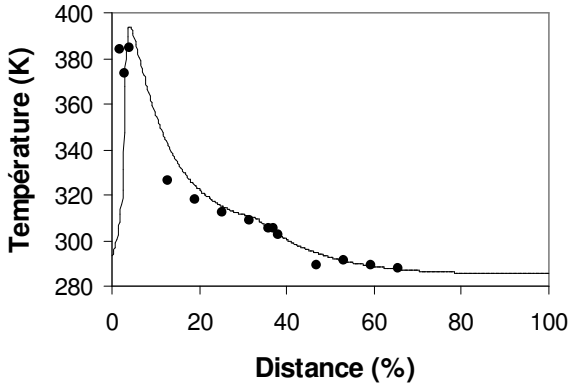


Figure 29 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour EXP1

Un bon accord entre les résultats expérimentaux et résultats de simulation est observé pour EXP1. Dans cette expérience, les trois premières températures du mélange réactionnel mesurées expérimentalement sont comprises entre 110 et 111 (°C) : nous sommes donc à la limite de l'ébullition du mélange réactionnel. Ces valeurs élevées de la température sont atteintes dans les résultats de simulation.

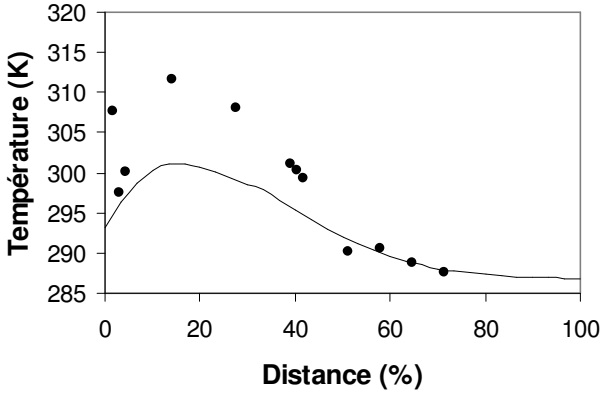


Figure 30 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour EXP2

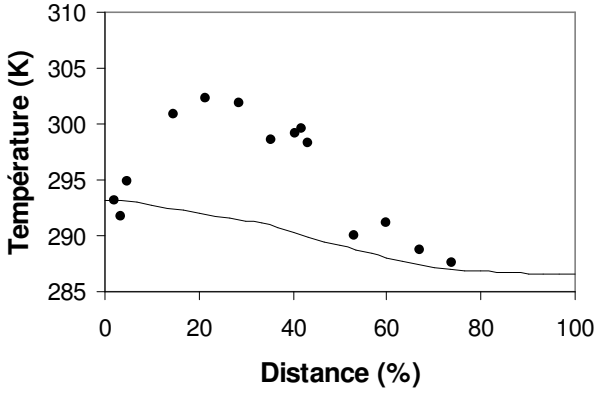


Figure 31 : Comparaison entre les valeurs Expérimentales et Théorie pour EXP3

La différence observée entre modèle et expérience est probablement due aux conditions opératoires de ces deux expériences : il s'agit en effet des seules expériences où la concentration en peroxyde d'hydrogène est très faible devant la concentration en thiosulfate de sodium ($[Na_2S_2O_3] > [H_2O_2]$).

4. Conclusions

L'objectif de ce chapitre est de valider le modèle de fonctionnement de base de l'OPR avec les résultats expérimentaux pour les 1ère, 2ème et 3ème réactions mises en jeu dans l'OPR.

1ère réaction : la conversion de A et la productivité de C obtenues expérimentalement sont comparées avec celles obtenues par simulation. Cette comparaison montre un bon accord entre le modèle et l'expérience pour la 1ère réaction.

2ème réaction : la définition de la sélectivité employée pour la comparaison est ($S = n_C / n_A$), certains auteurs utilisent ($S = n_C / (n_{A0} - n_A)$). Les valeurs de la sélectivité S obtenues par le modèle et l'expérimentation sont en bon accord même si une différence notable subsiste pour les valeurs élevées de X_A.

3ème réaction : le coefficient d'échange thermique utilisé pour les simulations permet un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux pour la 3ème réaction. Les expériences dans lesquelles la concentration en peroxyde d'hydrogène est très faible devant la concentration en thiosulfate de sodium font néanmoins exception. La valeur de la température du point chaud est souvent surestimée. Cet effet est certainement du au fait que la conduction axiale dans le solide n'est pas prise en compte. Les simulations conduites avec des valeurs de J différentes montrent que cet artifice pourrait être utilisé pour simuler la dispersion thermique. Dans ce cas, il conviendrait de séparer le modèle en deux parties, l'une avec un nombre de mélangeurs correspondant à la DTS pour les bilans de matières et l'autre avec un nombre de mélangeurs correspondant à la dispersion thermique. Cependant cet artifice n'est pas directement utilisable puisque la conduction axiale n'est pas constante le long du réacteur.

Chapitre V :

Etude des différentes tendances de l'OPR

1. RÉACTEURS À ALIMENTATION ÉTAGÉE 102

2. PRINCIPES DU MODÈLE À ALIMENTATION ÉTAGÉE DE L'OPR 103

3. PRINCIPE DES SIMULATIONS POUR LE MODÈLE À ALIMENTATIONS ÉTAGÉE 105

4. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE 107

4.1 CALCUL DE LA CONVERSION DE A POUR L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE 107

4.1.1 Calcul de la conversion par passe 108

4.1.2 Calcul de la conversion totale 109

4.2 CALCUL DE LA PRODUCTIVITÉ POUR L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE 109

4.3 RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE POUR LA 1ÈRE RÉACTION 109

5. HYDROLYSE ALCALINE DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL DIACÉTATE 112

5.1 RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE L'OPR À ALIMENTATION ÉTAGÉE POUR LA 2ÈME RÉACTION 115

5.2 INFLUENCE DE L'INJECTION DE B SUR LA CONCENTRATION DE C 119

5.3 INFLUENCE DE L'INJECTION DE A SUR LA CONCENTRATION DE C 120

6. EFFET DE CHANGEMENT DE CONFIGURATION SUR LA TEMPÉRATURE 122

6.1 CONVECTION THERMIQUE 122

6.2 RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE LA 3ÈME RÉACTION 125

6.3 CHANGEMENT DE CONFIGURATION ET DES INJECTIONS MULTIPLES 128

7. INFLUENCE DES VOLUMES STAGNANTS 133

8. CONCLUSIONS 136

Comme expliqué dans les précédents chapitres, l'OPR est un réacteur chimique-échangeur de chaleur ayant une structure modulable. Cette structure permet aux différents réactifs d'être injectés à différents endroits du réacteur.

La première injection étant l'alimentation principale, les injections secondaires du réactif (en dehors de l'entrée du réacteur) peuvent améliorer la conversion et donc la productivité. Les injections multiples peuvent être intéressantes lorsque, par exemple, l'élévation de température doit être limitée ou les rendements de certains produits dans le cas de réactions simultanées doivent être optimisés.

La flexibilité de l'OPR permet également la circulation des fluides caloporteur et réactionnel à co- ou contre-courant. En conséquence, l'écoulement à l'intérieur du réacteur du mélange réactionnel et du fluide caloporteur peut avoir 8 configurations différentes. Ces huit configurations ont été présentées schématiquement dans le Chapitre I. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les possibilités de ces différentes configurations.

1. Réacteurs à alimentation étagée

Un réacteur continu à alimentation étagée est la version continue du réacteur semi-fermé. Chaque réacteur est muni de deux alimentations : principale et latérale. L'alimentation latérale peut présenter un ou plusieurs courants qui apportent des réactifs différents. Le courant principal se déverse d'un réacteur à l'autre. Le premier réacteur de la cascade n'a qu'une seule alimentation (*Schweich, 2001*)

D'après (*Villermaux, 1995*), il est parfois intéressant de ne pas injecter tout le débit d'alimentation à l'entrée du réacteur ou de la cascade. Les réacteurs à alimentation étagée permettent de répartir l'addition des réactifs le long du réacteur. Il s'agit d'ajouter progressivement ces réactifs au mélange au cours de son évolution dans le réacteur.

La Figure 1 illustre J réacteurs agités continus de volumes différents. Supposons que chaque constituant A_j est introduit d'une manière étagée suivant la fonction $g_{j,k}$ telle que $F_{j0}g_{j,k}$ représente la quantité de A_j introduite dans les k premiers réacteurs de la cascade :

Le bilan de manière s'écrit alors de la manière suivante (*Villermaux, 1995*):

$$F_{j,k-1} + F_{j0}\left(g_{j,k} - g_{j,k-1}\right) + \nu_j r_k V_k = F_{j,k}$$

Après avoir introduit l'avancement réactionnel X dans cette équation, nous avons :

$$F_{j,k} = g_k F_{j0} + \nu_j F_0 X_k$$

Nous obtenons une équation de forme classique :

$$F_0 \left(X_k - X_{k-1} \right) = r_k V_k$$

Si $\nu_k = V_k / V_R$ désigne la fraction du volume du réacteur de rang k :

$$X_k - X_{k-1} = \nu_k R_k (X_k)$$

$R_k = \tau\, r_k / C_0$: (Vitesse de réaction réduite)

Où τ est le temps de passage dans l'ensemble de la cascade et F_{j0} le flux d'alimentation à l'entrée de la cascade.

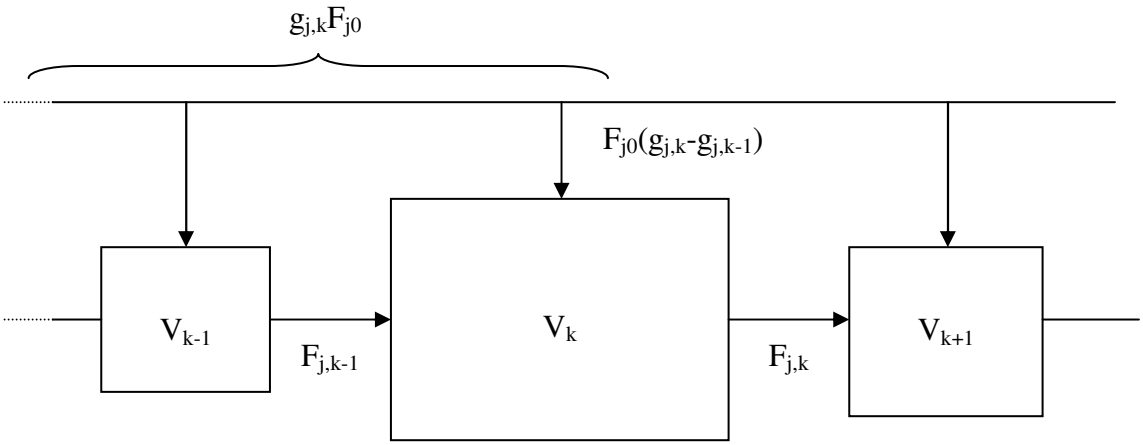


Figure 1: Cascade de réacteurs agités à alimentation étagée

Un exemple pour un réacteur à alimentation étagée est donné dans l'Annexe III.

2. Principes du modèle à alimentation étagée de l'OPR

Le modèle présenté dans cette partie décrit le fonctionnement de l'OPR comme un réacteur à alimentation étagée. Il permet d'étudier le comportement de ce réacteur après avoir réparti les réactifs dans chacune de ses trois passes. Nous n'avons étudié l'alimentation étagée dans l'OPR qu'avec 3 injections de réactifs, situées à l'entrée et sortie de la 1ère passe et à la sortie de la 2ème passe (Figure 2). Les réactifs introduits à ces trois injections ont la même température d'entrée. Ce modèle tient compte non seulement de l'alimentation étagée, mais aussi des différentes configurations d'écoulement des fluides à l'intérieur du réacteur. (Ce modèle est détaillé dans le Chapitre III avec les indices différents, le fait de démontrer 1 autre fois ses principes, facilite sa compréhension pour l'appliquer à des simulations).

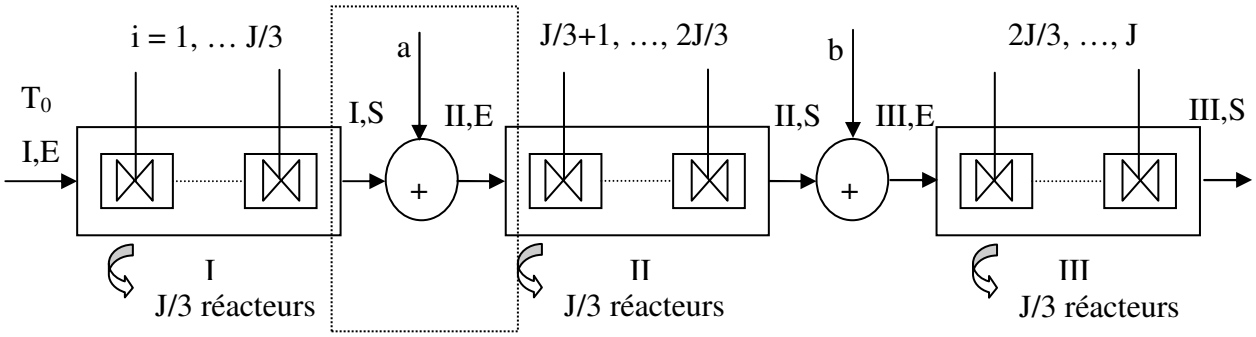


Figure 2: Modèle de l'OPR à alimentation étagée

Nous faisons les hypothèses suivantes :

- Les propriétés physico-chimiques ρ et Cp sont constantes,
- Q, $C_{A\ et\ B}$ et T varient. Q varie à chaque passe mais est constant dans une passe donnée,
- Le point d'injection est considéré comme un mélangeur sans réaction.

Q_I, $C_{I,S}$ et $T_{I,S}$ désignent respectivement le débit, la concentration et la température en sortie de la 1ère passe. En (a), un mélange réactionnel est injecté avec Q_a, C_a et $T_a = T_0$. Les indices E et S représentent les entrée et sortie de chaque passe.

Où

T_0 : Température à l'entrée des différents points d'injection de l'OPR	(K)
$T_{II,E}$: Température du mélange à l'entrée de la 2ème passe	(K)
$Q_{II,E}$: Débit du mélange à l'entrée de la 2ème passe	($l.h^{-1}$)
$C_{II,E}$: Concentration du mélange à l'entrée de la 2ème passe	($mol.l^{-1}$)

<u>Bilan de chaleur à l'entrée de la 2ème passe:</u>

$\dot{H}_{II,E} = \dot{H}_{I,S} + \dot{H}_a$ $\quad \dot{H}$: Débit d'enthalpie ($J.h^{-1}$)

$$\rho CpQ_{II,E}T_{II,E} = \rho CpQ_{I,S}T_{I,S} + \rho CpQ_a T_0$$

$$\boxed{T_{II,E} = \frac{Q_{I,S}}{Q_a + Q_{I,S}}T_{I,S} + \frac{Q_a}{Q_a + Q_{I,S}}T_0}$$

Équation 1

Le débit d'entrée de la 2ème passe, après injection de réactifs en a, est :

$\dot{m}_{II,E} = \dot{m}_{I,S} + \dot{m}_a$ $\quad \dot{m}$: Débit massique ($kg.h^{-1}$)

$\rho Q_{II,E} = \rho Q_{I,S} + \rho Q_a \quad Q_{II,E} = Q_{I,S} + Q_a$

Bilan de matière sur les espèces chimiques A ou B (C : Concentration) :

$F_{II,E} = F_{I,S} + F_a$ F : Flux molaire (mol.s^{-1})

$Q_{II,E}C_{II,E} = C_{I,S}Q_{I,S} + C_aQ_a$

$$\boxed{C_{II,E} = \frac{Q_{I,S}}{Q_a + Q_{I,S}}C_{I,S} + \frac{Q_a}{Q_a + Q_{I,S}}C_a}$$

Équation 2

3. Principe des simulations pour le modèle à alimentations étagée

Nous souhaitons réaliser des simulations avec ce nouveau modèle dans des conditions comparables aux simulations effectuées avec le modèle de fonctionnement de base de l'OPR. Pour pouvoir comparer ces deux séries de simulation (et donc ces deux modèles), les débits molaires totaux des réactifs injectés dans l'OPR sont identiques dans les deux séries de simulation.

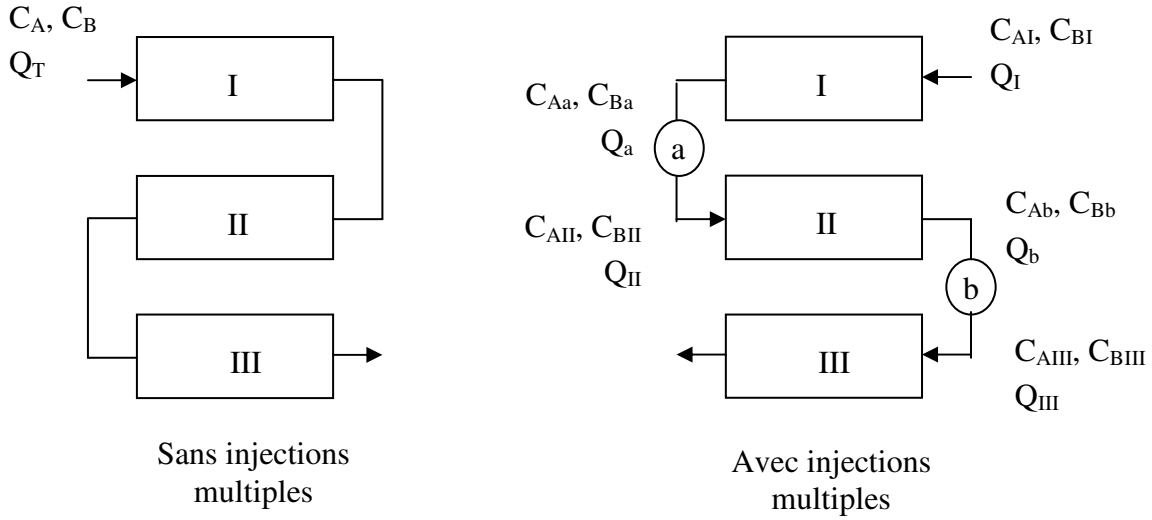


Figure 3 : Schémas des modèles de l'OPR, sans alimentation étagée (gauche) et avec alimentation étagée (droite)

Ces débits molaires sont F_A et F_B, définis par :

$F_A = Q_T \cdot C_A$ et $F_B = Q_T \cdot C_B$ où Q_T (le débit total)

Nous pouvons alors écrire les égalités suivantes :

Pour le réactif A :

$$Q_I C_{A,I} + Q_a C_{A,a} + Q_b C_{A,b} = Q_T C_A$$

Pour le réactif B :

$$Q_I C_{B,I} + Q_a C_{B,a} + Q_b C_{B,b} = Q_T C_B$$

$$\mathbf{Q_I + Q_a + Q_b = Q_T}$$

Où

C_a :	Concentration des réactifs à injecter à la 1ère passe	($mol.l^{-1}$)
C_b :	Concentration des réactifs à injecter à la 2ème passe	($mol.l^{-1}$)
C_I, C_{II}, C_{III} :	Concentration des réactifs à chaque passe (1ère, 2ème et 3ème)	($mol.l^{-1}$)
Q_I, Q_{II}, Q_{III} :	Débit réactionnel à chaque passe (1ère, 2ème et 3ème)	($l.h^{-1}$)
Q_a, Q_b :	Débit réactionnel injecté avant la 2ème et la 3ème passe	($l.h^{-1}$)
Q_T :	Débit total	(= 50 $l.h^{-1}$)

Trois séries de simulations ont été réalisées. Chacune de ces séries étudie le comportement de l'OPR à alimentation étagée pour chacune des trois réactions mises en jeu dans ce réacteur (*Tanguy et al. 2004*).

En premier lieu, le modèle est vérifié en comparant les résultats obtenus pour Q_a et Q_b nuls à ceux obtenus avec le modèle de fonctionnement de base de l'OPR (Annexe III).

Ensuite l'influence des injections multiples sur :

- la conversion du réactif A (X_A) et la productivité du produit C (P_C) pour la 1ère réaction,
- la concentration ou la sélectivité de C pour la 2ème réaction et
- la température réactionnelle pour la 3ème réaction

a été étudiée.

Afin de montrer l'influence des injections multiples, 2 séries de résultats obtenus avec ce nouveau modèle sont comparées:

1. Cas « Sans Injection » (trait plein) quand il n'y a qu'une seule alimentation principale avec un débit réactionnel de 50 ($l.h^{-1}$) ;
2. Cas « avec injection » (trait fin) quand l'injection des réactifs est répartie à l'entrée des trois passes de l'OPR.

Le paramètre constant dans ces deux séries de résultats est la quantité totale de réactifs dans l'OPR. Les notations suivantes désignent les trois points d'injection :

- I : Alimentation principale ou injection à la 1ère passe.
- a : Injection à la 2ème passe.
- b : Injection à la 3ème passe.

4. Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle

La 1ère réaction mise en œuvre dans l'OPR est l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium. La validité de la loi cinétique de cette réaction est limitée par la solubilité de l'acétate d'éthyle. La constante cinétique de cette réaction a été déterminée expérimentalement (*Tanguy et al., 2004*) et est introduite dans le modèle de l'OPR.

4.1 Calcul de la conversion de A pour l'OPR à alimentation étagée

La conversion est l'une des grandeurs utilisées pour la comparaison entre les cas « Sans Injection » et « avec injection » pour la 1ère réaction.

La formule suivante : $X_A = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_{A0}}$ est appliquée pour le calcul de la conversion de A dans la 1ère réaction.

Les notations employées dans le calcul de la conversion pour chaque passe ($X_{A(p)}$) de l'OPR dans les différentes conditions d'injection sont illustrées dans la Figure 4.

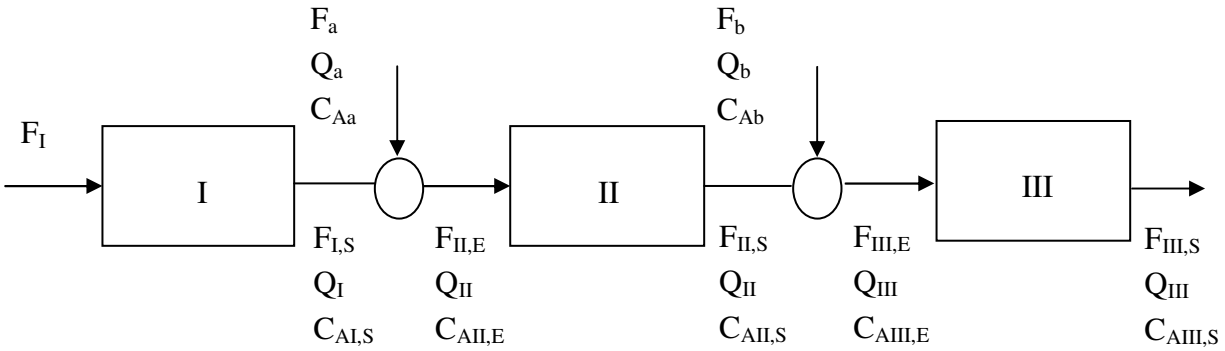


Figure 4 : Schéma de calcul de la conversion pour chaque passe de l'OPR

4.1.1 Calcul de la conversion par passe

Dans la passe I (1ère passe): $Q_I = Q_I$

II (2ème passe): $Q_{II} = Q_I + Q_a$

III (3ème passe): $Q_{III} = Q_I + Q_a + Q_b$

Pour la 1ère passe :

$F_I = C_{AI} \cdot Q_I$: flux molaire en entrée de la 1ère passe (mol.h^{-1}),

$F_{I,S} = C_{AI,S} \cdot Q_I$ flux molaire en sortie de cette passe.

$$X_{A,I} = \frac{F_I - F_{I,S}}{F_I}$$

Équation 3

Pour la 2ème passe :

$F_{II,E} = F_a + F_{I,S}$: flux molaire en entrée de la 2ème passe (mol.h^{-1}),

$F_a = Q_a \cdot C_{Aa}$: flux molaire injecté à la 2ème passe,

$F_{II,S} = C_{AII,S} \cdot Q_{II}$: flux molaire en sortie de la cette passe.

$$X_{A,II} = \frac{F_{II,E} - F_{II,S}}{F_{II,E}}$$

Équation 4

Pour la 3ème passe :

$F_{III,E} = F_b + F_{II,S}$: flux molaire en entrée de la 3ème passe (mol.h^{-1}),

$F_b = Q_b \cdot C_{Ab}$: flux molaire injecté à la 3ème passe,

$F_{III,S} = C_{AIII,S} \cdot Q_{III}$: flux molaire en sortie de la cette passe.

$$X_{A,III} = \frac{F_{III,E} - F_{III,S}}{F_{III,E}}$$

Équation 5

Cette définition de la conversion (conversion par passe) nous permet ainsi de comparer l'efficacité des différentes passes.

4.1.2 Calcul de la conversion totale

Pour le modèle de l'OPR à alimentation étagée, la conversion peut aussi être définie en termes de conversion totale. Cette conversion totale permet de comparer les conversions obtenues avec ou sans alimentation étagée.

La conversion totale est définie comme le rapport du débit molaire local du produit C (à un point donnée du réacteur) au débit molaire total (en tenant compte de toutes les injections) du réactif limitant (en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction).

$$X_{A(t)} = \frac{F_C(z)}{F_{AI}} = \frac{Q(z) \cdot C_C(z)}{Q_I \cdot C_{AI} + Q_a \cdot C_{Aa} + Q_b \cdot C_{Ab}}$$

Équation 6

Où

Z : Distance relative par rapport à l'entrée de l'OPR

Q(z) : Débit à un point donné du réacteur ($l.h^{-1}$)

4.2 Calcul de la productivité pour l'OPR à alimentation étagée

La productivité de C (P_C ($kg.m^{-3}$) est la quantité de C (l'acétate de sodium pour la 1ère réaction) produite dans l'OPR à 97,2 (s). La productivité pour l'OPR à alimentation étagée est définie en fonction de la masse de C produite dans chaque passe. Cette productivité est donc calculée pour chaque passe, à différents débits d'injection.

4.3 Résultats des simulations de l'OPR à alimentation étagée pour la 1ère réaction

La première réaction ne présente pas spécialement d'intérêt pour un réacteur multi-étagée puisqu'il s'agit d'une réaction de cinétique d'ordre un respectivement par rapport aux deux réactifs A et B. Ces premières simulations ont juste pour but d'illustrer ce comportement global de l'OPR. Les conditions opératoires choisies dans le cas « Sans Injection » (une seule alimentation sont les suivantes :

J ou nombre total des cellules constituant l'OPR :	45	
Concentration de A en entrée :	C_{AI}	0,091 ($mol.l^{-1}$)
Concentration de B en entrée :	C_{BI}	0,281 ($mol.l^{-1}$)
Température réactionnelle :	T_R	292,85 (K)

Les conditions des trois premières séries d'injection sont regroupées dans le Tableau 1. Le débit total injecté est gardé constant (50 $l.h^{-1}$) pour ces séries.

	Sans Injection			Injection 1			Injection 2			Injection 3		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$ ($l.h^{-1}$)	50	0	0	40	10	0	40	10	0	40	10	0
$C_{Ainjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	0,091	0	0	0,091	0,091	0	0,0455	0,273	0	0,091	0,091	0
$C_{Binjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	0,281	0	0	0,25	0,405	0	0,25	0,405	0	0,125	0,905	0
$F_{Ainjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	4,55	0	0	3,64	0,91	0	1,82	2,73	0	3,64	0,91	0
$F_{Binjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	14,05	0	0	10	4,05	0	10	4,05	0	5	9,05	0

Tableau 1 : Conditions des trois premières séries d'injection pour la 1ère réaction

On constate en observant les figures 5 et 6 que le meilleur résultats est évidemment obtenu en injectant la totalité des réactifs à l'entrée et ainsi en ayant la vitesse de réaction maximale.

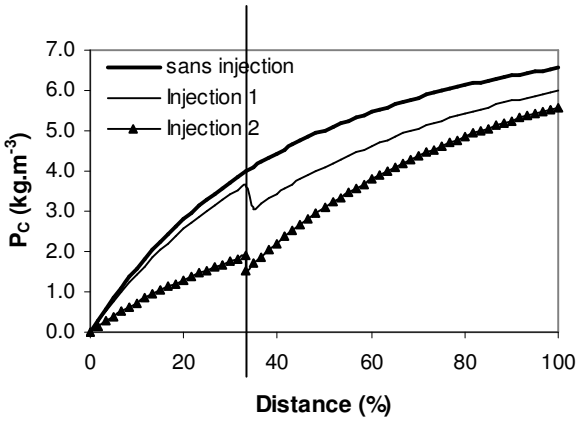


Figure 5 : Influence de la concentration de A injectée sur la productivité de C

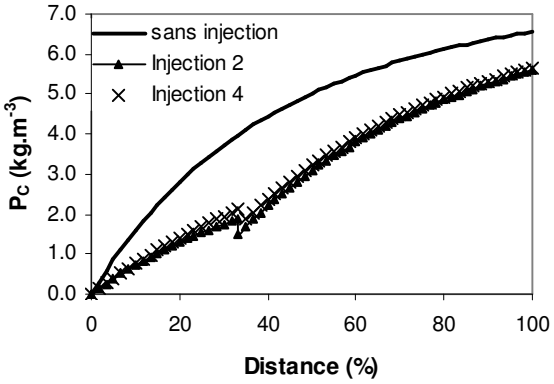


Figure 6 : Influence de la concentration de B injectée sur la productivité de C

Néanmoins, cette réaction présente une particularité puisque la concentration maximale de A est limitée par la valeur de la solubilité. L'alimentation étagée permet d'injecter une grosse quantité de A dans le flux une fois que la plus grande partie de celui est consommé. C'est l'objectif des simulations proposées. Les conditions de la simulation « injection 2 » ont pour objectif d'introduire un flux de A avec une concentration plus élevée que la limite de solubilité mais qui va se dilué dans le flux issu de l'entrée du réacteur et dans lequel l'ensemble de A a été consommé.

- « Sans Injection » : C_A vaut 0,87 (mol.l^{-1}), C_B / $C_A \approx 1,5$
- « Injection 1 » : Mêmes concentrations en A et en B que dans « Sans Injection » ; injection dans les trois passes
- « Injection 2 » (trait et points) :

à la 1ère passe : injection de A à sa limite de solubilité et $C_B = 1,5\ C_A$,
à la 2ème et 3ème passes : injection avec $C_A > 0,87$ (mol.l^{-1}) et $C_B = 1,5\ C_A$.

	Sans Injection			**Injection 1**			**Injection 2**		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$(l.h^{-1})	50	0	0	30	10	10	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ (mol.l^{-1})	0,87	0	0	0,87	0,87	0,87	0,87	1,3	1,3
$C_{Binjectée}$ (mol.l^{-1})	1,3	0	0	1,3	1,3	1,3	1,3	2,015	2,015
$F_{Ainjecté}$ (mol.h^{-1})	43,5	0	0	26,1	8,7	8,7	26,1	13	13
$F_{Binjecté}$ (mol.h^{-1})	65	0	0	39	13	13	39	20,15	20,15

Tableau 2 : Conditions de la quatrième série d'injections

(Influence sur la productivité de C)

Une comparaison de ces nouvelles conditions d'injection est représentée dans la Figure 7.

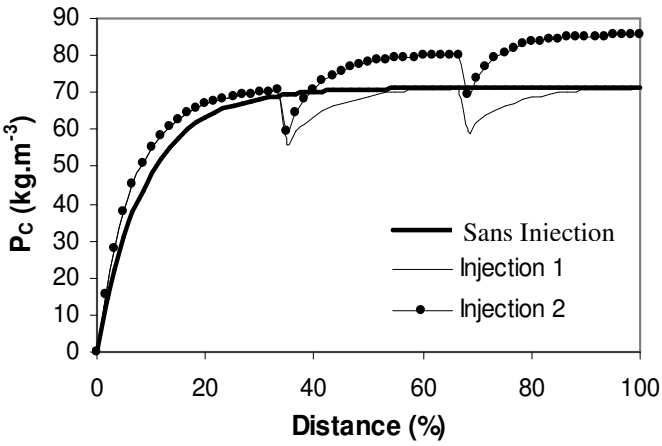


Figure 7 : Influence de l'injection avec des concentrations élevées de A et de B sur la productivité P_C

L'intérêt des injections multiples pour la 1ère réaction n'est pas de repartir les réactifs dans les passes de l'OPR mais celles-ci peuvent être avantageuses dans le cas où l'injection des réactifs A et B à la limite de solubilité de A est effectuée à la 2ème passe.

Dans la 1ère passe, le réactif limitant (A) est presque entièrement consommé : la nouvelle injection des réactifs à la 2ème passe permet d'augmenter la productivité de C en ajoutant du A au fur et à mesure qu'il est consommé pour rester à la limite de la solubilité.

5. Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate

L'étude de la sélectivité dans l'OPR a nécessité la mise en œuvre de l'hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate dans ce réacteur. Il s'agit d'une série de deux réactions compétitives et consécutives qui ont lieu dans une phase liquide homogène.

$$A + B \rightarrow C + D \quad (1)$$
$$B + C \rightarrow E + D \quad (2)$$

Cette réaction a été utilisée comme réaction test dans des études portant de l'effet de mélange dans les réacteurs chimiques sur la sélectivité.

La loi cinétique de cette réaction a été déterminée expérimentalement et est introduite dans le modèle de l'OPR. Des expériences ont été réalisées pour l'étude de la sélectivité, du rendement de la réaction ainsi que de la conversion du réactif A.

D'après (*Villermaux et al.*) le fonctionnement d'un réacteur à haute température favorise les réactions ayant les énergies d'activation les plus élevées, et réciproquement. Le fonctionnement à forte concentration d'un réactif favorise les réactions d'ordre le plus élevé par rapport à ce réactif.

Ce résultat s'obtient en réacteur fermé, en réacteur piston, ou avec une cascade d'un assez grand nombre de réacteurs agités. Inversement, la marche en réacteur semi-fermé avec addition lente de réactifs ou la marche en réacteur agité continu à forte conversion est optimale lorsqu'il est cherché à maintenir une faible concentration de réactifs.

Pour avoir par exemple simultanément C_A forte et C_B faible, il est utilisé soit un réacteur semi-fermé où B est ajouté lentement à A concentré, ou un réacteur à alimentation étagée où B est ajouté progressivement à un courant de A concentré.

Pour des réactions consécutives en marche isotherme, la quantité maximale de produit intermédiaire est obtenue par une évolution homogène sans mélange de fractions différemment converties.

Dans le cas de réactives mixtes consécutives concurrentes, l'optimum s'obtient par combinaison des règles ci-dessus.

Il peut arriver que ces règles entrent en conflit comme dans le schéma de Van de Vusse:

$$A \rightarrow R \rightarrow S \quad (1)$$
$$A + A \rightarrow S \quad (2)$$

Où

R : Produit recherché et la réaction (2) est d'ordre plus élevé que (1)

L'optimum nécessite un certain degré de mélange (cascade, recyclage).

Dans le cas de réactions compétitives:

$$A \rightarrow R \quad (3)$$
$$A \rightarrow S \quad (4)$$

R étant le produit recherché en considérant les énergies d'activation E, si E (3) < E (4), il faudrait théoriquement travailler à température très basse, ce qui conduirait à des temps de réaction prohibitifs. La solution est donc dans une montée progressive de la température à mesure que A est consommé.

Dans le cas de réactions consécutives de même ordre,

$$A \rightarrow R \quad (5)$$
$$R \rightarrow S \quad (6)$$

R étant le produit recherché si E (5) < E (6), des temps de réaction trop longs est également aboutit s'il est cherché à travailler à basse température. L'optimum de rendement à temps de séjour imposé est cette fois une décroissance graduelle de la température à mesure que la réaction progresse. Tout cela nécessite une modélisation et une simulation numérique appropriées.

Il n'y a pas d'amélioration de rendement à attendre d'une marche cyclique par rapport au régime permanent dans le cas des réactions homogènes.

Tout procédé discontinu (réacteur fermé ou semi-fermé) possède un analogue continu fournissant la même distribution de produits. Il est donc possible de reproduire en continu un rendement obtenu au laboratoire ou à petite échelle en discontinu.

Pour ce qui concerne les réactions catalytiques hétérogènes, la sélectivité attendue en régime chimique peut se trouver fortement affectée par les phénomènes de diffusion. Les développements et les illustrations de ces règles se trouvent dans les ouvrages de (*Levenspiel, 1999*) et (*Carberry, 1976*).

Ce dernier s'intéresse en particulier aux systèmes (3), (4) et (5), (6) ci-dessus où les ordres de réaction, les énergies d'activation et les enthalpies de réaction sont différents. Il montre en particulier qu'en marche non isotherme (par exemple adiabatique), un réacteur agité continu peut se montrer plus sélectif qu'un réacteur piston là où la conclusion serait opposée en marche isotherme.

Il est donc souhaitable de procéder à des simulations numériques simples pour orienter les choix de configurations réactionnelles et de procédures opératoires optimales.

5.1 Résultats des simulations de l'OPR à alimentation étagée pour la 2ème réaction

Avec le modèle de l'OPR à alimentation étagée nous allons donc vérifier l'effet des injections multiples sur l'amélioration de la sélectivité de la 2ème réaction par rapport au fonctionnement de base de l'OPR (« Sans Injection »). Parallèlement, l'effet des injections multiples sur la conversion de A est pris en considération pour cette réaction.

Afin de montrer l'influence des injections multiples sur la sélectivité et la conversion de A pour la 2ème réaction, nous choisissons les conditions suivantes :

pas d'échange thermique entre les deux fluides caloporteur et réactionnel

J:	60		
Concentration de A en entrée :	C_{A0}	0,42	(mol.l^{-1})
Concentration de B en entrée :	C_{B0}	0,8	(mol.l^{-1})
Température du mélange réactionnel :	$T_{R,E}$	298	(K)
Température du fluide caloporteur :	$T_{C,E}$	298	(K)
Débit du mélange réactionnel :	Q_R	50	(l.h^{-1})
Débit du fluide caloporteur :	Q_C	10	(l.h^{-1})

Dans le cas des injections multiples, la 2ème réaction étant une réaction compétitive consécutive :

La conversion totale de A est définie comme le rapport du débit molaire local de produit D sur le débit molaire total de réactif B injecté dans le réacteur.

$$X_{A(t)} = \frac{F_D(z)}{F_{BI}} = \frac{Q(z) \cdot C_D(z)}{Q_I \cdot C_{BI} + Q_a \cdot C_{Ba} + Q_b \cdot C_{Bb}}$$

Équation 7

Le Tableau 3 regroupe les conditions de la première série d'injections pour la 2ème réaction.

	Sans Injection			Injection 1			Injection 2		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$(l.h^{-1})	50	0	0	30	10	10	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ (mol.l^{-1})	0,42	0	0	0,28	0,63	0,63	0,25	0,7	0,65
$C_{Binjectée}$ (mol.l^{-1})	0,8	0	0	0,8	0,8	0,8	0,5	1,5	1,0
$F_{Ainjecté}$ (mol.h^{-1})	21	0	0	8,4	6,3	6,3	7,5	7,0	6,5
$F_{Binjecté}$ (mol.h^{-1})	40	0	0	24	8	8	15	15	10

Tableau 3 : Conditions de la première série d'injections (Etude du rendement en C)

Les débits injectés sont respectivement pour la 1ère, 2ème et 3ème passes égaux à 30, 10 et 10 (l.h^{-1}) dans les deux cas d'Injection,

- «Injection 1» :
  - à la 1ère passe : même concentration en B que dans «Sans Injection» et concentration de A divisé par 2 par rapport à « Sans Injection » ;
  - aux 2ème et 3ème passes : concentrations de A et de B injectées constantes dans les deux passes.
- «Injection 2» : A et B sont injectés dans la 1ère passe à des concentrations plus faibles que dans « Injection 1 ».

La comparaison entre « Sans Injection » et « Injection 1 » est illustrée dans la Figure 8 et la Figure 9.

L'influence des conditions d'injections de « Injection 1 » sur la concentration de C (C = f(Distance)) est représentée dans la Figure 8 et l'influence de « Injection 1 » sur la conversion totale de A est représentée dans la Figure 9.

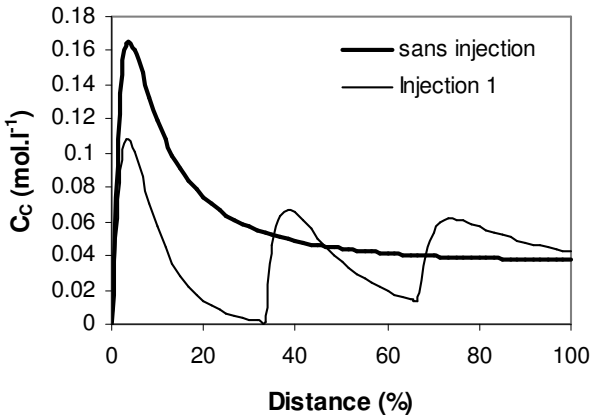


Figure 8 : Influence de l'injection 1 sur la C_C

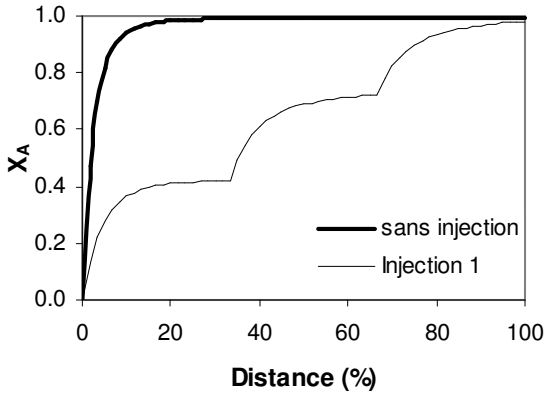


Figure 9 : Influence de l'injection 1 sur $X_{A(t)}$

La Figure 9 montre que les conditions d'« Injection 1 » n'améliorent pas la conversion totale de A, mais elle permet une augmentation de la concentration de C par rapport à « Sans Injection », notamment à partir de la 2ème passe (Figure 8).

La comparaison entre « Sans Injection » et « Injection 2 » est illustrée dans la Figure 10 (Influence sur la concentration de C) et la Figure 11 (Influence sur la conversion totale de A).

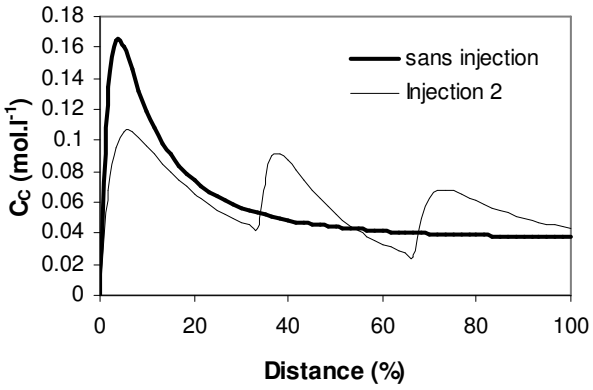


Figure 10 : Influence de l'injection 2 sur la C_C

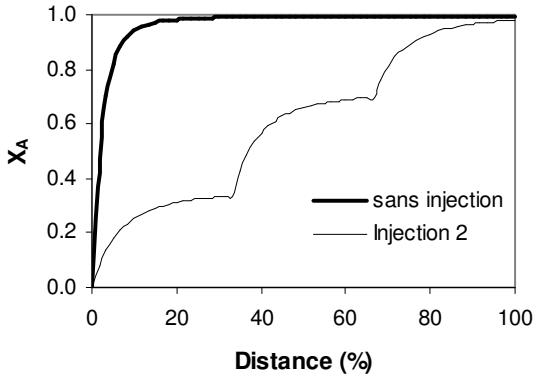


Figure 11 : Influence de l'injection 2 sur $X_{A(t)}$

Le changement des conditions d'injection dans « Injection 2 » n'influe pas sur la conversion de A (Figure 11) et la concentration de C augmente par rapport à « Sans Injection » à partir de la 2ème passe (Figure 10). Cette amélioration est plus importante que pour l'« Injection 1 ».

Le Tableau 4 regroupe les conditions de la deuxième série d'injections pour la 2ème réaction.

Dans cette série d'injections, les conditions pour le cas « Sans Injection » sont différentes de celles de la première série d'injection, c'est à dire qu'avec les mêmes températures et débits des fluides caloporteur et réactionnel nous avons :

Concentration de A en entrée :	C_{A0}	0,5	(mol.l^{-1})
Concentration de B en entrée :	C_{B0}	0,75	(mol.l^{-1})

Les débits d'injection de la 1ère, 2ème et la 3ème passes sont respectivement égaux à 30, 10 et 10 ($l.h^{-1}$).

	Sans Injection			Injection 3		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$ ($l.h^{-1}$)	50	0	0	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	0,5	0	0	0,35	0,625	0,825
$C_{Binjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	0,75	0	0	0,64	0,915	0,915
$F_{Ainjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	25	0	0	10,5	6,25	8,25
$F_{Binjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	37,5	0	0	19,2	9,15	9,15

Tableau 4 : Conditions de la deuxième série d'injections (Etude du rendement en C)

La comparaison entre « Sans Injection » et « Injection 3 » est illustrée dans la Figure 12 (Influence sur la concentration de C) et la Figure 13 (Influence sur la conversion totale de A).

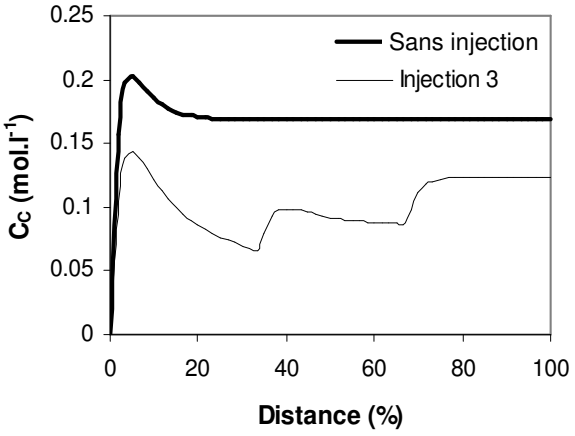


Figure 12 : Influence de l'injection 3 sur la C_C

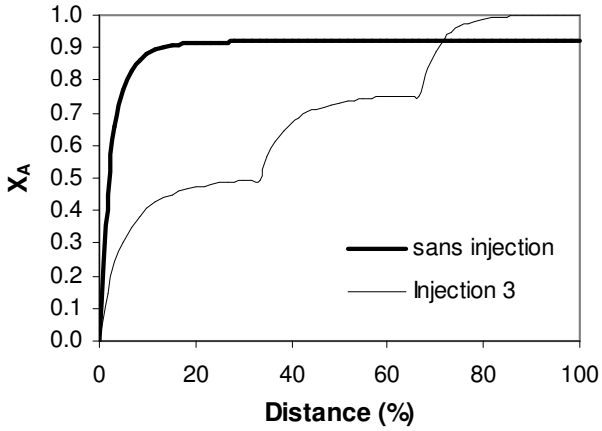


Figure 13 : Influence de l'injection 3 sur $X_{A(t)}$

Avec ces nouvelles conditions d'injection « Injection 3 », la concentration de C obtenue est inférieure à celle obtenue avec « Sans Injection », tandis que la conversion totale de A augmente pour la 3ème passe par rapport à « Sans Injection ». C étant le produit cible, « Injection 3 » entraîne donc une diminution du rendement en C par rapport à « Sans Injection ».

5.2 Influence de l'injection de B sur la concentration de C

Le Tableau 5 regroupe les conditions de « Injection 4 » et « Injection 5 » où tout le réactif A est injecté à la 1ère passe et où l'injection du réactif B se fait de manière progressive dans toutes les passes. L'influence de ces injections sur la concentration en C obtenue est étudiée.

	Injection 4			**Injection 5**		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$ **(l.h^{-1})**	30	10	10	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ **(mol.l^{-1})**	0,84	0	0	0,84	0	0
$C_{Binjectée}$ **(mol.l^{-1})**	0,9	0,75	0,3	0,6	1,45	0,5
$F_{Ainjecté}$ **(mol.h^{-1})**	25,2	0	0	25,2	0	0
$F_{Binjecté}$ **(mol.h^{-1})**	27	7,5	3	18	14,5	5

Tableau 5 : Conditions de la troisième série d'injections (Etude du rendement en C)

La Figure 14 représente d'une manière schématique le principe de ces injections.

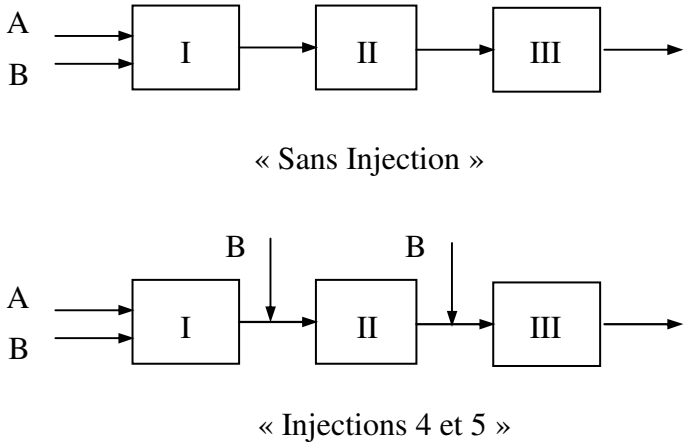


Figure 14 : Représentation schématique des cas de « Sans Injection » et Injection progressive de B

La comparaison entre « Sans Injection », « Injection 4 » et « Injection 5 » (trait et points) est représentée dans la Figure 15.

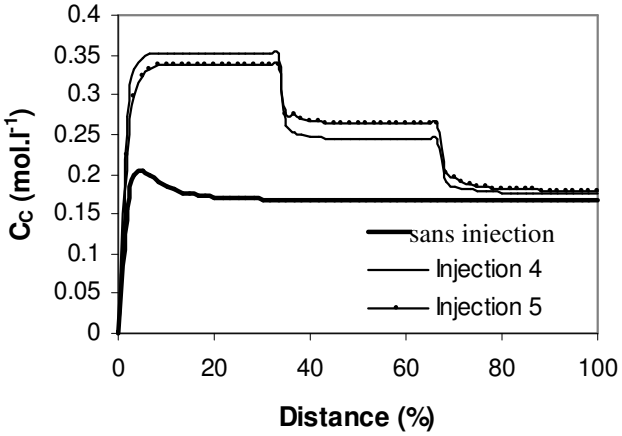


Figure 15 : Influence de l'injection progressive de B sur la concentration de C

La Figure 15 montre une augmentation de la concentration de C pour les « Injection 4 » et « Injection 5 » par rapport à « Sans Injection ». Cependant, la concentration en C passe par un maximum en sortie de la 1ère passe pour les cas avec injection ; les injections de B en entrée de 2ème et 3ème passes entraînent une diminution de la concentration de C, car celui-ci est alors converti en E.

5.3 Influence de l'injection de A sur la concentration de C

Le Tableau 6 regroupe les conditions de « Injection 6 » et « Injection 7 » où tout le réactif B est injecté à la 1ère passe et l'injection du réactif A se fait d'une manière progressive dans toutes les passes. L'influence de ces injections de A sur la concentration de C est ainsi étudiée.

	Injection 6			**Injection 7**		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$ **(l.h^{-1})**	30	10	10	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ **(mol.l^{-1})**	0,6	0,5	0,2	0,4	0,6	0,7
$C_{Binjectée}$ **(mol.l^{-1})**	1,25	0	0	1,25	0	0
$F_{Ainjecté}$ **(mol.h^{-1})**	18	5	2	12	6	7
$F_{Binjecté}$ **(mol.h^{-1})**	37,5	0	0	37,5	0	0

Tableau 6 : Conditions de la quatrième série d'injections (Etude du rendement en C)

La Figure 16 représente d'une manière schématique le principe de ces injections.

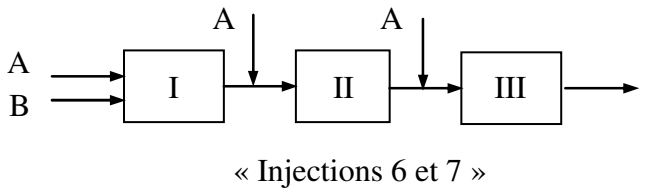


Figure 16 : Représentation schématique de l'injection progressive de A

La comparaison entre « Sans Injection », « Injection 6 » et «Injection 7 » (trait et points) est illustrée dans la Figure 17.

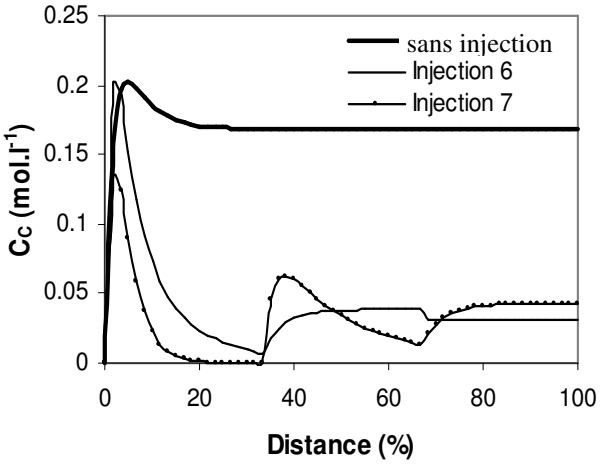


Figure 17 : Influence de l'injection progressive de A sur la concentration de C

La Figure 17 montre que les concentrations de C obtenues avec les Injections 6 et 7 sont moins élevées que celle obtenue avec « Sans Injection ». En comparant les résultats exposés dans les Figure 15 et Figure 17, l'influence des injections étagées de B sur la concentration de C est plus avantageuse que celle des injections étagées de A.

Pour la 2ème réaction comportant des problèmes de sélectivité, les injections multiples peuvent être avantageuse en terme de rendement de C (produit cible). Les résultats de simulations obtenus montrent que l'injection étagée du réactif B améliore le rendement en C, tandis que l'injection étagée du réactif A diminue ce rendement par rapport au cas « Sans Injection ».

6. Effet de changement de configuration sur la température

La structure de l'OPR permet d'obtenir 8 configurations de l'écoulement des fluides réactionnel et caloporteur à l'intérieur du réacteur. Ces 8 configurations sont obtenues en variant les sens d'écoulement des fluides (co- ou contre-courant) pour chacune des 3 passes ($2^3 = 8$).

Dans cette partie, nous étudions ces différentes configurations, pour chacune des 3 réactions, en employant le modèle de l'alimentation étagée. Nous pouvons déterminer la configuration la mieux adaptée pour ces réactions en comparant l'énergie échangée dans chacune de ces configurations. La modification de cette configuration d'écoulement influe sur les réactions uniquement quand il existe un échange thermique entre ces deux fluides.

6.1 Convection thermique

Un échangeur de chaleur doit réchauffer un fluide froid en refroidissant un fluide chaud (*Lieto, 1998*). Pour illustrer notre propos, nous prendrons l'exemple d'un échangeur de type monotubulaire, schématisé dans la Figure 18.

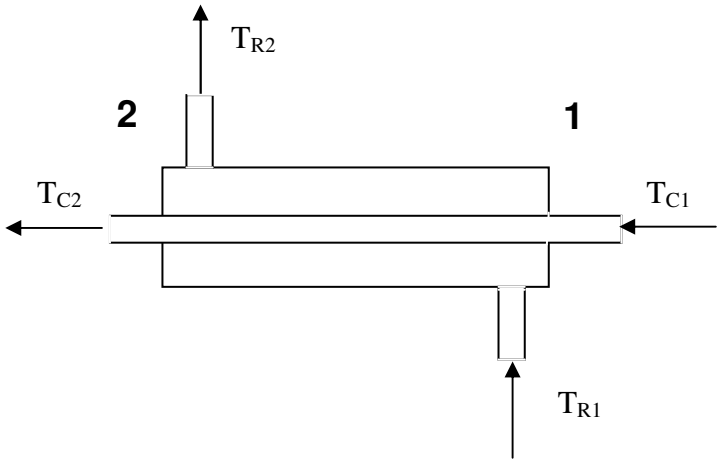


Figure 18: Echangeur de chaleur monotubulaire

Où

T_{C1}, T_{R1} et T_{C2}, T_{R2} (K) sont respectivement les températures du fluide froid et fluide chaud aux extrémités 1 et 2 du réacteur.

Si le réacteur fonctionne en régime permanent, un bilan d'énergie macroscopique indiquera que la chaleur gagnée par le fluide froid est égale à la chaleur perdue par le fluide chaud : $Q_C = Q_R$.

Si aucun des fluides ne subit de changement d'état thermodynamique (ex : évaporation), alors l'énergie gagnée ou perdue par le fluide s'exprimera $\dot{Q} = w\ Cp\ \Delta T$.

Où

$\dot{Q}$:	Quantité de chaleur à échanger	($W.s^{-1}$)
w :	Débit massique ou molaire	($mol.s^{-1}$)
Cp :	Capacité calorifique molaire	($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
ΔT :	Différence de température entrée et sortie	(K)

Cette relation (bilan d'enthalpie) peut être appliquée aux deux fluides :

$$\boxed{\dot{Q} = w_R Cp_R (T_{R2} - T_{R1}) = w_C Cp_C (T_{C2} - T_{C1})}$$

Équation 8

Ce débit de chaleur est égal au produit d'une conductance globale de chaleur et d'un potentiel de température multiplié par la surface d'échange.

$$\boxed{\dot{Q} = U \cdot A \cdot DTLM}$$

Équation 9

Où

U :	Coefficient global d'échange	($W.m^{-2}.K^{-1}$)
DTLM :	Différence de température logarithmique moyenne	(K)
A :	Surface d'échange	(m^2)

$$DTLM = \frac{(T_{R1} - T_{C1}) - (T_{R2} - T_{C2})}{Ln \frac{T_{R1} - T_{C1}}{T_{R2} - T_{C2}}}$$

La Figure 19 illustre les profils de température des fluides chaud et froid selon leur écoulement à co-courant ou contre-courant.

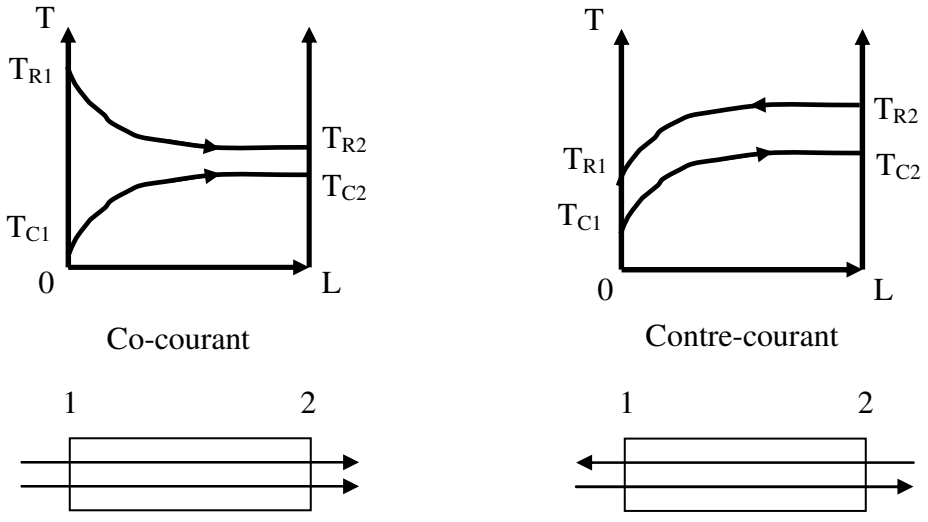


Figure 19: Echange thermique co-courant et contre-courant

L'écoulement des fluides caloporteur et réactionnels dans l'OPR est illustré dans la Figure 20 pour la configuration co- contre et co-courant (pour les 1ère, 2ème et 3ème passe respectivement).

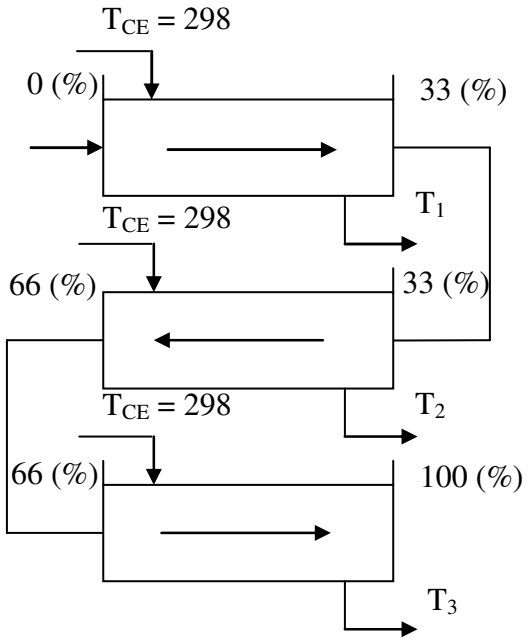


Figure 20 : Schéma de l'écoulement des fluide caloporteur et réactionnels à l'intérieur de l'OPR (configuration co- contre- et co-courant)

A l'entrée de l'OPR, le fluide caloporteur se divise en trois débits alimentant les 1ère, 2ème et 3ème passes. Les températures T_1, T_2 et T_3 sont respectivement les températures de sortie du caloporteur de la 1ère, 2ème et 3ème passes, c'est à dire les températures du caloporteur aux distances relatives par rapport à l'entrée du réacteur de 33, 66 et 100 (%).

6.2 Résultats des simulations de la 3ème réaction

La formule $\dot{Q}_I = \rho_C Cp_C Q_C \left(T_{C,S} - T_{C,E}\right)$ est appliquée pour le calcul de l'énergie échangée pour le fluide froid (où il n'y a pas de réaction chimique) sur la 1ère passe de l'OPR. Avec les conditions opératoires données ci – dessous $\Delta T_C = (T_{C,S} - T_{C,E})$ étant assez faible ρ_C et Cp_C sont estimés à leurs valeur moyenne à $T_{C,m}$ ($T_{C,m} = 0,5 * (T_{C,S} + T_{C,E})$). Les indices E et S indiquent l'entrée et sortie de la passe contenant une cascade de RPAC.

Ainsi elle est calculée l'énergie échangée pour la 2ème ($\dot{Q}_{II}$) et 3ème ($\dot{Q}_{III}$) passes et donc $Q_{tot} = \dot{Q}_I + \dot{Q}_{II} + \dot{Q}_{III}$. Plus élevé est la Q_{tot}, meilleur est l'échange thermique.

L'autre critère de comparaison est la température du point chaud, qui doit être la plus basse possible.

Dans cette partie, les 8 configurations ont été comparées.

La réaction de l'oxydation de thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène (3ème réaction), fortement exothermique (ΔH_R = - 584 ($kJ.mol^{-1}$)), a donc été choisie pour cette comparaison. Les conditions opératoires sont les suivantes :

J:	120		
Concentration de A en entrée :	C_{A0}	0,63	($mol.l^{-1}$)
Concentration de B en entrée :	C_{B0}	1,2	($mol.l^{-1}$)
Température du mélange réactionnel :	$T_{R,E}$	310	(K)
Température du fluide caloporteur :	$T_{C,E}$	293	(K)
Débit du mélange réactionnel:	Q_R	50	($l.h^{-1}$)
Débit du fluide caloporteur :	Q_C	800	($l.h^{-1}$)

Les Figure 21 à Figure 28 montrent les profils de température des fluides réactionnel (trait gras) et caloporteur (trait fin) en fonction la distance parcourue dans l'OPR pour chaque configuration, où 1 désigne l'écoulement à co-courant et 2 l'écoulement à contre-courant.

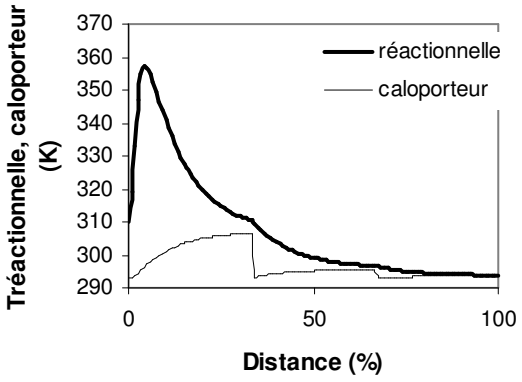


Figure 21 : 1/1/1

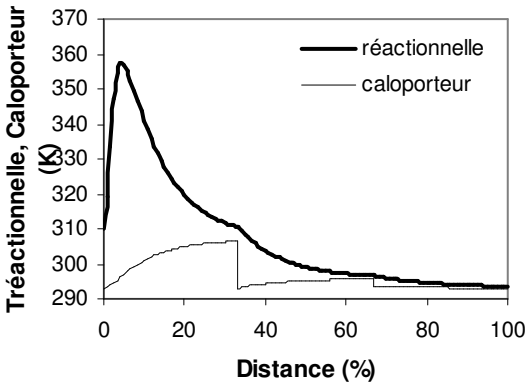


Figure 22 : 1/1/2

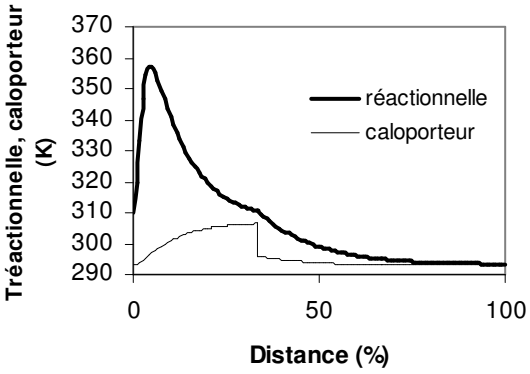


Figure 23 : 1/2/1

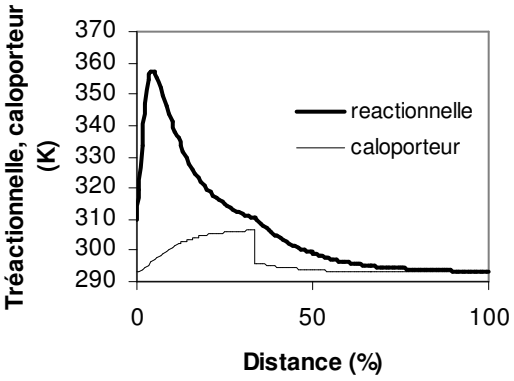


Figure 24 : 1/2/2

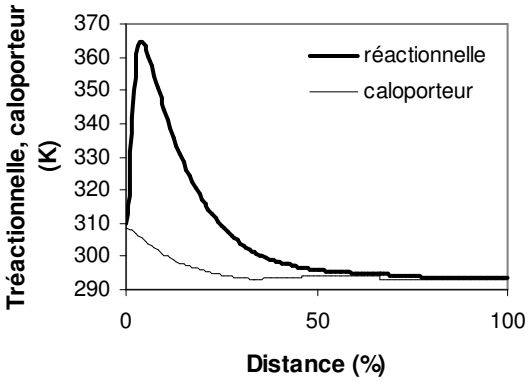


Figure 25 : 2/1/1

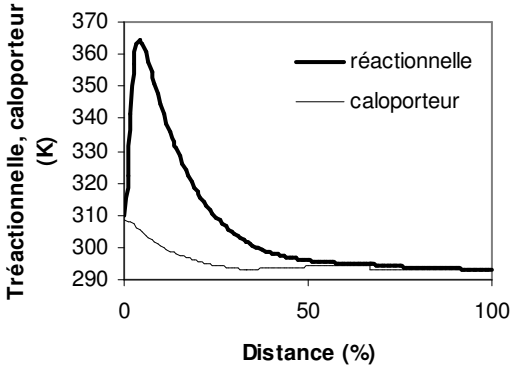


Figure 26 : 2/1/2

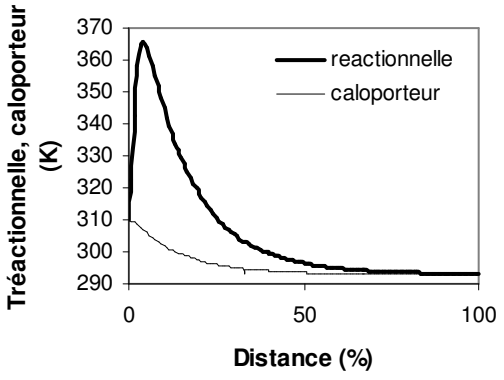


Figure 27: 2/2/1

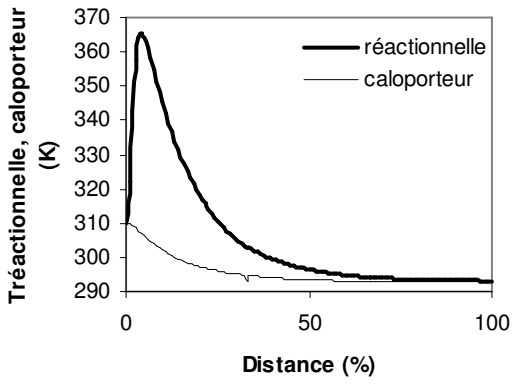


Figure 28 : 2/2/2

Ces figures montrent que la température maximale la plus élevée est obtenue avec l'écoulement à contre-courant.

Configuration	Q_I (W)	Q_{II} (W)	Q_{III} (W)	Q_{tot} (W)	T_{Rmax} (K)
1/1/1	$1,25.10^{+4}$	$2,45.10^{+3}$	$5,11.10^{2}$	$1,55.10^{4}$	357,32
1/1/2	$1,25.10^{+4}$	$2,45.10^{+3}$	$5,67.10^{2}$	$1,55.10^{+4}$	357,32
1/2/1	$1,25.10^{+4}$	$2,73.10^{+3}$	$2,88.10^{2}$	$1,55.10^{+4}$	357,32
1/2/2	$1,25.10^{+4}$	$2,73.10^{+3}$	$3,25.10^{2}$	$1,56.10^{+4}$	357,32
2/1/1	$1,43.10^{+4}$	$1,19.10^{+3}$	$2,60.10^{2}$	$1,57.10^{+4}$	364,64
2/1/2	$1,43.10^{+4}$	$1,19.10^{+3}$	$2,88.10^{2}$	$1,57.10^{+4}$	364,64
2/2/1	$1,55.10^{+4}$	$1,53.10^{+3}$	$1,67.10^{2}$	$1,72.10^{+4}$	365,34
2/2/2	$1,55.10^{+4}$	$1,53.10^{+3}$	$1,86.10^{2}$	$1,73.10^{+4}$	365,34

Tableau 7 : Energie totale échangée et la température maximale, pour une configuration donnée (Comparaison entre 8 configurations de l'OPR)

La configuration optimale de l'écoulement des fluides caloporteur et réactionnel se trouve en comparant pour chaque configuration l'énergie totale échangée (Q_{tot}) par le fluide caloporteur dans chacune des passes de l'OPR et la température maximale du mélange réactionnel. Ces valeurs sont données dans le Tableau 7.

Pour les configurations avec un écoulement à co-courant dans la 1ère passe (1/x/x), les valeurs de Q_{tot} et T_{Rmax} obtenues sont moins élevées que celles obtenues avec un écoulement à contre-courant dans la 1ère passe (2/x/x). L'augmentation de Q_{tot} et T_{Rmax} est donc due à une inversion de l'écoulement à contre-courant dans cette passe.

Si le point chaud est localisé en début de passe, l'écoulement à co-courant diminue l'échange thermique global dans cette passe (ce qui est désavantageux), mais il entraîne la diminution de la température du point chaud (ce qui est souhaitable).

La configuration optimale est celle qui permet d'obtenir un Q_{tot} élevé et un T_{Rmax} faible. Le point chaud étant localisé dans la 1ère passe, il faut donc être à co-courant en début du réacteur, puis en aval du point chaud (2ème et 3ème passes) être à contre-courant afin d'améliorer l'échange thermique. La configuration optimale serait donc ici la 1/2/2.

6.3 Changement de configuration et des injections multiples

Afin d'étudier l'influence des injections multiples sur l'énergie totale échangée pour une configuration donnée dans l'OPR, les conditions opératoires suivantes ont été choisies et les conditions d'injection sont regroupées dans le Tableau 8.

$T_{R,E}$ = 310 (K),
$T_{C,E}$ = 293 (K),
Q_R = 50 ($l.h^{-1}$),
Q_C = 800 ($l.h^{-1}$)

	Sans Injection			**Avec injection**		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$ ($l.h^{-1}$)	50	0	0	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	0,63	0	0	0,5	1,5	0,15
$C_{Binjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	1,2	0	0	1,0	2	1,0
$F_{Ainjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	31,5	0	0	15	15	1,5
$F_{Binjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	60	0	0	30	20	10

Tableau 8 : Conditions de la première série d'injections pour la 3ème réaction

La conversion par passe de A $X_{A(p)}$ en fonction de la distance relative par rapport à l'entrée de l'OPR est représentée dans la Figure 29. Pour une configuration donnée 1/2/1 (ou co- contre- co-courant), « Sans Injection » est comparée avec « avec injection ».

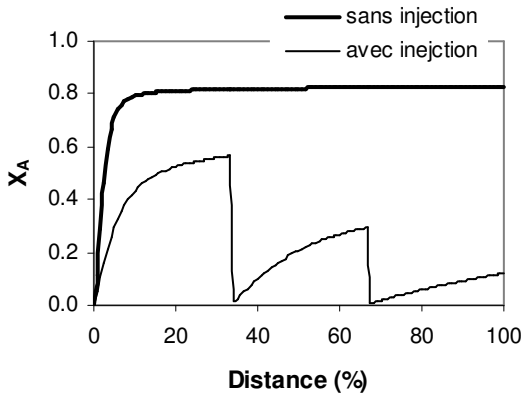


Figure 29 : Conversion $X_{A(p)}$ par passe pour la 3ème réaction
(Comparaison « Sans Injection» et « avec injection»)

Dans le cas « Sans Injection », la conversion $X_{A(p)}$ croît selon la distance et ne varie plus significativement à partir de la 20ème cellule (1ère passe de l'OPR).

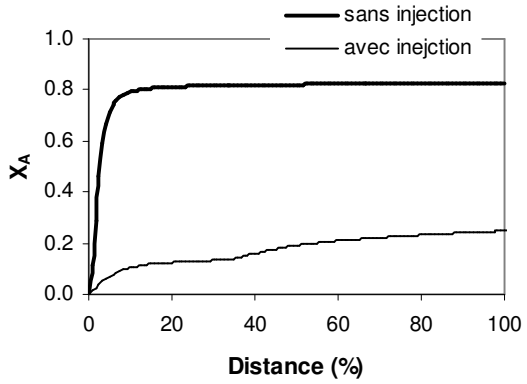


Figure 30 : $X_{A(t)}$ totale pour la 3ème réaction

Dans le cas « avec injection », la conversion par passe X_A est moins élevée que par rapport au « Sans Injection » dans la 1ère passe et continue à diminuer dans la 2ème et la 3ème passe. Cette diminution de la conversion est causée par la répartition des réactifs dans les passes de l'OPR. Elle permet d'améliorer le contrôle de la température, c'est à dire d'obtenir un point chaud de température T_{Rmax} moins élevée comparé à « Sans Injection ».

La Figure 30 montre cette comparaison pour la conversion totale de A. Le calcul de la conversion totale de A, $X_{A(t)}$ pour la 3ème réaction est identique à celui de la 1ère réaction.

Cette figure montre que la conversion totale de A diminue dans le cas « avec injection ».

La différence entre profils de température réactionnelle pour le cas « Sans Injection » et le cas « avec injection » est illustrée dans la Figure 31.

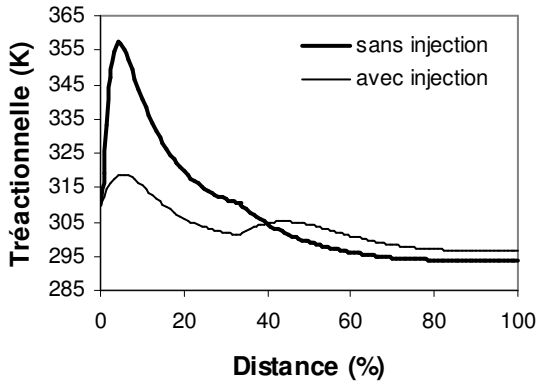


Figure 31 : Profil de la température réactionnelle en fonction de la distance pour la 3ème réaction (Comparaison « Sans Injection» et « avec injection»)

La Figure 31 montre la diminution de la température T_{Rmax} due aux injections.

Ces résultats de profil de la température réactionnelle sont obtenus pour une configuration 1/2/1 dans l'OPR. Pour le cas «Sans Injection » T_{Rmax} vaut 357,32 (K) tandis que la T_{Rmax} vaut 318,85 (K) pour le cas « avec injection ». Cette différence de T_{Rmax} entre « Sans Injection » et « avec injection » est de l'ordre de 40 (K). Pour le cas « avec injection » un deuxième pic de la température réactionnelle apparaît dans la 2ème passe, mais sa température maximale (305,07 (K)) est moins élevée que celle du pic de la 1ère passe.

L'énergie totale échangée Q_{tot} diminue dans le cas « avec injection » : il existe donc une configuration optimale permettant d'obtenir un compromis entre T_{Rmax} faible et Q_{tot} élevée.

Le Tableau 9 présente les résultats de l'énergie échangée par le fluide caloporteur pour chacune des passes de l'OPR dans les conditions où les réactifs sont répartis dans les trois passes.

Configuration	Q_I (W)	Q_{II} (W)	Q_{III} (W)	Q_{tot} (W)	T_{Rmax} (K)
1/1/1	$4{,}97.10^3$	$3{,}04.10^3$	$1{,}72.10^3$	$9{,}72.10^3$	318,85
1/1/2	$4{,}97.10^3$	$3{,}04.10^3$	$1{,}88.10^3$	$9{,}88.10^3$	318,85
1/2/1	$4{,}97.10^3$	$3{,}39.10^3$	$1{,}39.10^3$	$9{,}75.10^3$	318,85
1/2/2	$4{,}97.10^3$	$3{,}39.10^3$	$1{,}52.10^3$	$9{,}88.10^3$	318,85
2/1/1	$5{,}59.10^3$	$2{,}10.10^3$	$1{,}60.10^3$	$9{,}28.10^3$	323,34
2/1/2	$5{,}59.10^3$	$2{,}10.10^3$	$1{,}75.10^3$	$9{,}43.10^3$	323,34
2/2/1	$8{,}21.10^3$	$2{,}66.10^3$	$1{,}33.10^3$	$1{,}22.10^4$	326,25
2/2/2	$8{,}21.10^3$	$2{,}66.10^3$	$1{,}44.10^3$	$1{,}23.10^4$	326,25

Tableau 9: Effet des injections multiples sur Q et T_{Rmax} pour les 8 configurations

Le Tableau 10 regroupe les conditions de la 2ème série d'injections pour la 3ème réaction. Les débits d'injections et les concentrations de réactif B injectées sont les mêmes pour « Injection 1 » et « Injection 2 ». Les conditions d'injection résumées dans ce tableau ont pour objectif de mieux répartir l'élévation de température du mélange réactionnel entre les deux premières passes et de diminuer la température maximale obtenue dans la 1ère passe. Cette uniformisation du profil de température est généralement souhaitable dans les procédés industriels.

	Injection 1			**Injection 2**		
Point d'injection	**I**	**a**	**b**	**I**	**a**	**b**
$Q_{injection}$ ($l.h^{-1}$)	30	10	10	30	10	10
$C_{Ainjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	0,5	1,5	0,15	0,35	1,5	0,6
$C_{Binjectée}$ ($mol.l^{-1}$)	1,0	2	1,0	1,0	2	1,0
$F_{Ainjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	15	15	1,5	10,5	15	6,0
$F_{Binjecté}$ ($mol.h^{-1}$)	30	20	10	30	20	10

Tableau 10 : Conditions de la 2ème série d'injection pour la 3ème réaction

La Figure 32 compare les profils de la température obtenus avec « Injection 1 » et « Injection 2 ».

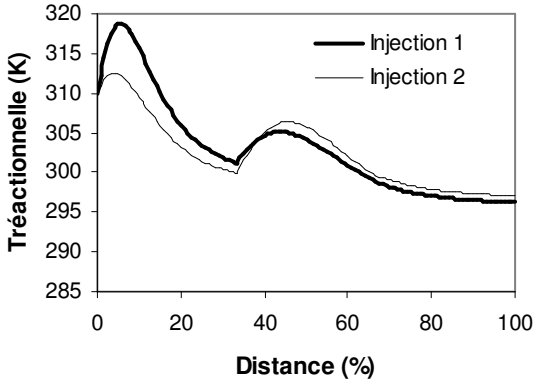


Figure 32 : Profil de la température réactionnelle en fonction de la distance (Comparaison entre Injection 1 et Injection 2)

La diminution de la température maximale du premier pic (localisé dans la 1ère passe) est la conséquence de la diminution de la concentration de A injectée à l'entrée de la 1ère passe entre « Injection 2 » et « Injection 1 ». En effet, les concentrations de B injectées sont identiques dans les deux cas.

Nous comparons maintenant la configuration 1/1/1 du cas « Sans Injection » aux deux configurations 2/2/2 de cas« Injection 1 » et « Injection 2 », afin de déterminer laquelle est la plus avantageuse (Tableau 11).

Configuration		**Q_I (W)**	**Q_{II} (W)**	**Q_{III} (W)**	**Q_{tot} (W)**	**T_{Rmax} (K)**
1/1/1		$3,84.10^3$	$3,26.10^3$	$2,07.10^3$	$9,17.10^3$	312,57
2/2/2	**Injection 1**	$7,51.10^3$	$3,30.10^3$	$1,77.10^3$	$1,26.10^4$	317,89
2/2/2	**Injection 2**	$8,21.10^3$	$2,66.10^3$	$1,44.10^3$	$1,23.10^4$	326,25

Tableau 11 : Comparaison de Q_{tot} et T_{cmax} pour la ces configurations 1/1/1 « Sans Injection », 2/2/2 « Injection 1 » et 2/2/2 « Injection 2 »

Le cas « Injection 1 » semble être un optimum entre température maximale du point chaud et Q_{tot} (qui est maximale dans ce cas).

7. Influence des volumes stagnants

Les résultats expérimentaux, obtenus par les mesures DTS (Chapitre II) dans l'OPR, ont révélés l'existence de 5 (%) de volume stagnant par rapport au volume total du réacteur. Ces expériences ont également montrés que le temps d'échange entre la zone stagnante et la zone réelle du réacteur ($V_{total} = V_{réel} + V_{stagnant}$) est de l'ordre de 1 (s) pour des fluides non visqueux ce qui permet de calculer le débit échangé entre ces deux zones. La surface stagnante qui n'est pas en relation linéaire avec le volume stagnant est calculée à partir du volume d'une cellule de l'OPR. Si le volume stagnant est uniformément reparti dans l'OPR, le volume stagnant d'une cellule vaut 5 (%) du volume total de cette cellule.

Comme exposé dans le Chapitre I, la structure de l'OPR repose sur 3 modules de réaction qui contiennent les cellules de l'OPR. Chaque cellule est haute de 13 (mm) et épaisse de 10 (mm). La distance entre deux cellules est de 3 (mm). L'épaisseur des parois d'échange de chaleur, séparant le mélange réactionnel du caloporteur, est de 3 (mm). Chaque module de réaction est considéré comme un canal de 16 (mm) d'épaisseur et 137 (mm) de longueur (Figure 33).

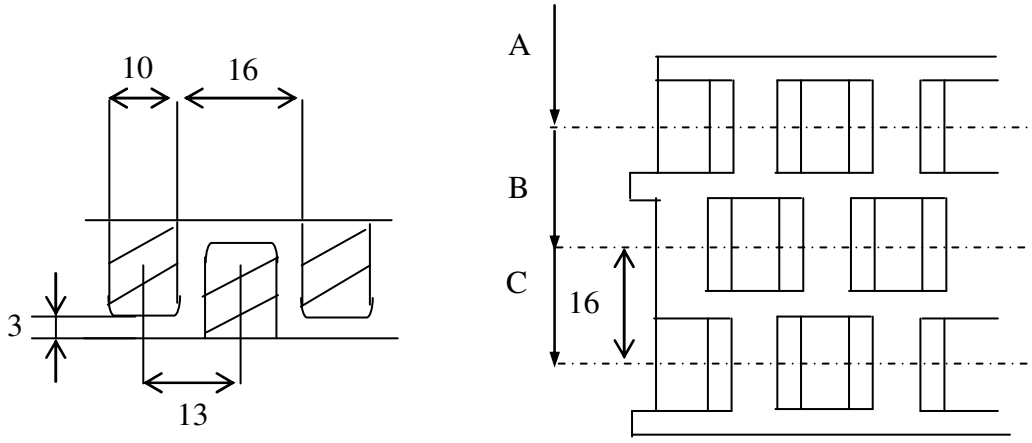


Figure 33 : Dimensions de la zone d'écoulement de l'OPR avec cotations (en mm)

En supposant que les volumes stagnants ont une section triangulaire et en connaissant les volumes, total et stagnant, la surface stagnante est calculée. La surface stagnante est définie comme la surface de contact entre paroi d'échange de chaleur et volume stagnant. La surface totale de l'OPR étant égale à 0,231 (m^2), la surface totale de volume stagnant est égale à 0,01155 (m^2).

Dans cette partie, nous étudions l'influence de ces volumes stagnants sur le profil de la température réactionnelle de la 3ème réaction.

Afin de simuler avec le modèle de volume stagnant l'évolution des températures de la zone réelle ou réactionnelle et de la zone stagnante, les conditions suivantes ont été retenues :

Concentration de A en entrée :	C_{AI}	0,63	$(mol.l^{-1})$
Concentration de B en entrée :	C_{BI}	1,152	$(mol.l^{-1})$
Température réactionnelle :	T_R	313,65	(K)
Température caloporteur :	T_C	291,65	(K)
Débit du fluide réactionnel :	Q_R	50	$(l.h^{-1})$
Débit du fluide caloporteur :	Q_C	1480	$(l.h^{-1})$

Une comparaison des profils de température de la zone réelle obtenus avec ou sans volume stagnant sont représentés dans la Figure 34.

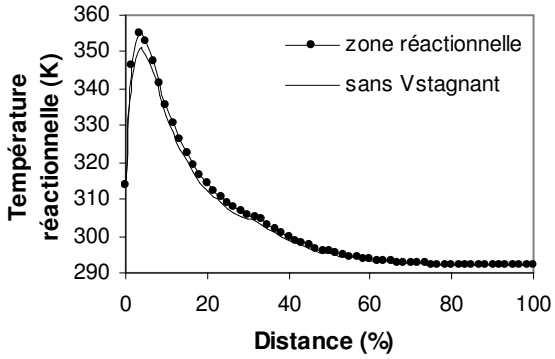


Figure 34 : Profil de la température réactionnelle
(comparaison entre sans $V_{stagnant}$ et 5 (%) de $V_{stagnant}$)

La Figure 34 montre une légère différence entre les profils de températures obtenus dans le cas « sans $V_{stagnant}$ » et le cas de «$V_{stagnant}$ » (tous deux possèdent un maximum ou « point chaud »). Cette différence de température passe par un maximum au niveau du point chaud : 351,04 (K) dans le cas «sans $V_{stagnant}$ » et 355,25 (K) dans le cas de « $V_{stagnant}$ » (soit une différence de 4 (K)), puis diminue ensuite le long du réacteur.

La comparaison entre les températures réactionnelles dans la zone réelle et la zone stagnante est représentée dans la Figure 35. (zone réactionnelle : trait plein, zone stagnante : trait et points)

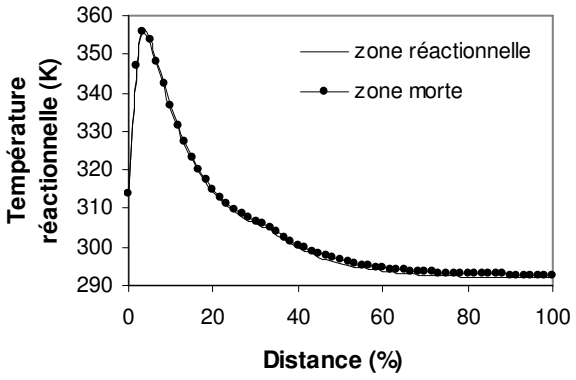


Figure 35 : Profil de la température dans la zone réactionnelle et la zone stagnante

Avec 5 (%) de volume stagnant, les deux profils de températures sont presque superposés et ont un maximum (point chaud) à la même distance. La température de la zone stagnante est légèrement plus élevée que celle de la zone réactionnelle ; au niveau point chaud, les températures de la zone stagnante et de la zone réelle sont respectivement 355,95 (K) et 355,25 (K).

Les simulations montrent que la différence de température peut avoisiner 4 (K) dans le cas ou l'un considère un fluide non visqueux et donc des vitesses d'échanges rapide. Dans le cas de mélange plus visqueux et de réactions fortement exothermiques, ces écarts pourraient devenir plus importants. Par ailleurs, le modèle est simplifié car il suppose une température homogène dans chaque cellule.

8. Conclusions

Dans ce chapitre, l'effet des injections multiples sur la 1ère, 2ème et 3ème réactions a été étudié.

Pour la 1ère réaction, les injections multiples permettent d'améliorer la productivité en évitant la limitation de la solubilité si les réactifs sont injectés à l'entrée.

La 2ème réaction étant composée de 2 réactions consécutives et compétitives, la sélectivité est un critère important. Les injections multiples sont intéressantes dans ce cas car elles permettent d'augmenter la concentration en C, qui est le produit cible.

L'intérêt des injections multiples est élevé pour la 3ème réaction où le contrôle et la limitation de la température du point chaud est souhaitable.

L'utilisation couplées des injections multiples et des différentes configurations d'échangeurs permet de nombreuses possibilités de conduites optimales des réactions.

Les résultats obtenus avec les simulations pour la 3ème réaction ont montrés que la présence de volumes stagnants entraîne une augmentation de la température du mélange réactionnel de l'ordre de quelques degrés. Cette augmentation de température reste très modérée mais le phénomène ne doit pas être négligé. En effet, le modèle utilisé suppose un profil de température radial constant. Cette hypothèse n'est certainement plus valable pour des viscosités très élevées. Dans ce cas les gradients de températures avec les zones stagnantes pourraient être plus importants.

Chapitre VI :

Micro-mélange

1. PHÉNOMÈNES DE MICRO-MÉLANGE 139

2. MÉTHODES DE MESURES PHYSICO-CHIMIQUES 139

2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES RÉACTIONS TESTS 140
2.2 RÉACTIONS CONSÉCUTIVES CONCURRENTES 140
2.3 RÉACTIONS PARALLÈLES CONCURRENTES 141
2.3.1 Détermination expérimentale de l'indice de ségrégation X_S 141
2.3.2 Chimie du couplage "diazo" (formule simplifiée) 143
2.3.3 Cinétiques des réactions 144
2.3.4 Caractéristiques des réactions de couplage diazoïque 147
2.3.5 Solubilité des réactifs 148
2.3.6 Détermination des conditions de mesure de micro-mélange 149

3. MODÈLE DE MICRO-MÉLANGE DE L'OPR 150

3.1 EXTENSION DU MODÈLE À DEUX ZONES UTILISÉ POUR UN RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ 151
3.2 MODÈLE À DEUX ZONES, BILAN DE MATIÈRE 153
3.3 MODÈLE DE MICRO-MÉLANGE, BILAN DE MATIÈRE POUR UNE CASCADE DE RPA 155

4. RÉSULTATS DE SIMULATION DE MODÈLE DE MICRO-MÉLANGE 157

4.1 VALIDATION DU MODÈLE AVEC LES RÉSULTATS DE ALFA LAVAL (UNIVERSITÉ DE CHALMERS) 161
4.2 ETUDE PARAMÉTRIQUE DU MODÈLE DE MICRO-MÉLANGE 162
4.3 MODÈLE BATCH DU MICRO-MÉLANGE 164

5. CONCLUSION 167

1. Phénomènes de micro-mélange

Le micro-mélange concerne le mélange à l'échelle moléculaire ou microscopique. Lorsque le fluide est bien mélangé à l'échelle moléculaire, les molécules sont indépendantes les unes des autres, elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres et deux molécules quelconques peuvent se contacter. Le fluide est donc à l'état de micro-fluide. Cependant, pendant leur séjour dans le réacteur, les molécules peuvent rester en paquets ou agrégats microscopiques de quelques 10^{15} à 10^{18} molécules n'échangeant pas de matière entre eux. Dans ces agrégats, il n'y a pas de mélange à l'échelle moléculaire ; le fluide y est un macro-fluide. Un fluide réel est dans un état intermédiaire entre le micro-fluide et le macro-fluide.

L'objectif de ce chapitre est de proposer un modèle de représentation des mesures de micro-mélange basé sur le même principe de la notion de modèles à compartiments. Cette approche est très peu utilisée dans la représentation du micro-mélange pour laquelle les modèles phénoménologiques à l'échelle de l'incorporation des molécules dans les agrégats sont préférés.

2. Méthodes de mesures physico-chimiques

Pour caractériser le mélange à l'échelle où se déroulent les processus chimiques, il faudrait disposer de sondes capables de détecter les hétérogénéités de composition jusqu'à l'échelle moléculaire, soit une taille bien inférieure à la résolution de la centaine de microns des sondes actuelles. Ces sondes ayant des limitations spatio-temporelles, des méthodes chimiques permettant de caractériser la qualité du micro-mélange dans les appareils industriels ont été développées.

Il s'agit de certains systèmes réactionnels sensibles au mode de mise en contact des réactifs. D'une manière précise la sélectivité de ces réactions dépend de la qualité de mélange des réactifs.

2.1 Principe de fonctionnement des réactions tests

Deux types de systèmes réactionnels sont présentés dans cette partie :

1. Réactions consécutives concurrentes,
2. Réactions parallèles concurrentes.

Ces deux systèmes réactionnels sont constitués de deux réactions concurrentes. Le choix du système réactionnel test est très important. La cinétique de ces réactions n'est pas le seul paramètre à considérer. En effet, les conditions opératoires, c'est-à-dire les concentrations d'entrée des réactifs jouent un rôle primordial pour l'étude des phénomènes de micro-mélange au sein d'un réacteur. En pratique ce genre de réactions a lieu à température ambiante.

La sensibilité de ces systèmes réactionnels comme indicateurs du micro-mélange est optimale lorsque la première réaction est instantanée et que le temps de réaction pour la deuxième réaction est très proche du temps de micro-mélange.

2.2 Réactions consécutives concurrentes

$A + B \xrightarrow{k_1} R$ (1) instantanée

$R + B \xrightarrow{k_2} S$ (2) de l'ordre de grandeur de micro-mélange

Le schéma réactionnel de ce système fait intervenir quatre constituants A, B, R et S. La seconde réaction consomme le composé R produit au cours de la première réaction et les deux réactions consomment de manière concurrentielle le réactif B.

La mise en œuvre des réactions consécutives concurrentes dans un réacteur s'effectue de la manière suivante. Généralement, le réacteur contient initialement le constituant A en excès stœchiométrique. Le réactif B est injecté en un point du réacteur. La première réaction étant très rapide par rapport à la seconde, les molécules du composé R se forment instantanément au niveau du point d'injection du réactif B. A partir de cet instant, si le temps de micro-mélange est rapide devant le temps caractéristique de la réaction (2), des molécules de A auront réintégré l'interface avant que cette réaction n'ait eu lieu. Les molécules de B réagissent à nouveau avec les molécules de A fraichement arrivées. Si au contraire le micro-mélange est lent devant la réaction (2), le réactif B réagit avec le produit R pour former le composé S, avant que le volume ne soit réalimenté en molécules de A.

L'efficacité du micro-mélange peut donc être caractérisée par la concentration du composé S. Une forte concentration en S indique un mauvais micro-mélange, alors qu'une faible concentration en S est caractéristique d'un micro-mélange efficace.

2.3 Réactions parallèles concurrentes

$A + B \xrightarrow{k_1} R$ (1) instantanée

$C + B \xrightarrow{k_2} S$ (2) de l'ordre de grandeur de micro-mélange

Le schéma réactionnel de ce système fait intervenir 5 constituants A, B, C, R et S. La seconde réaction est indépendante de la réalisation de la première (réactions parallèles), mais toutes les deux font intervenir le réactif B (réactions concurrentes) qui réagit avec A ou C selon la réaction.

Le principe est similaire à celui des réactions consécutives concurrentes; si le micro-mélange est lent devant la réaction (2), les réactifs B et C réagissent pour former le produit S avant que de nouvelles molécules de A n'aient réintégré le volume où se déroule la réaction. La concentration de S est l'indicateur du niveau de micro-mélange.

2.3.1 Détermination expérimentale de l'indice de ségrégation X_S

Le principe de cette méthode de mesure de micro-mélange est de réaliser une injection de réactif B en défaut stœchiométrique dans une solution de réactif A pour le premier système réactionnel et dans une solution de réactifs A et C pour le second système réactionnel. Lorsque les réactions sont achevées, il est alors possible de mesurer les concentrations des produits obtenus afin de déterminer la sélectivité en produit S par rapport au réactif B, notée Y, définie ci-dessous pour un réacteur fermé: $Y = \frac{\text{Quantite de B transformé en S}}{\text{Quantité initiale de B}}$.

Appliquée aux deux systèmes réactionnels, cette définition aboutit aux expressions suivantes :

Système réactionnel consécutif concurrent : $Y = \frac{2n_S}{n_{B0}} = \frac{2C_S}{2C_S + C_R}$

Système réactionnel parallèle concurrent : $Y = \frac{n_S}{n_{B0}} = \frac{C_S}{C_S + C_R}$

Dans une situation totalement ségrégée (indice TS), la valeur limite de Y (Y_{TS}) dépend des cinétiques de réactions qui sont uniquement fonction des concentrations d'entrée.

Supposons une situation totalement ségrégée. Le mélange des réactifs chimiques ayant lieu très lentement, les deux réactions peuvent être considérées comme instantanée vis-à-vis du réactif B.

La formation du composé S dans le système réactionnel consécutif concurrent peut être écrite comme suit :

$$A + 2B \rightarrow S$$

Le bilan de matière sur le réactif B s'écrit donc :

$$2QC_{A0} = -\frac{dn_B}{dt} \Rightarrow n_B = n_{B0} - 2QC_{A0}t$$

La concentration du réactif B atteint zéro pour un temps :

$$t_{max} = \frac{n_{B0}}{2QC_{A0}}$$

Le bilan de matière sur le réactif S s'écrit :

$$QC_{A0} = \frac{dn_S}{dt} \Rightarrow n_S = QC_{A0}t$$

D'où à $t = t_{max}$: $n_S = \frac{n_{B0}}{2}$

$\Rightarrow Y_{ST} = 1$

La technique « iodure-iodate », basée sut un système réactionnel parallèle concurrent est l'une des méthodes développées caractérisant la qualité du mélange. Le schéma réactionnel de ce système est constitué de trois réactions. La troisième réaction est la réaction instantanée d'équilibre entre l'iode, l'ion iodure et l'ion triodure :

$$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$$

La constante d'équilibre de cette réaction est définie par :

$$K = \frac{f_{I_3^-} C_{I_3^-}}{f_{I2} C_{I2} f_{I^-} C_{I^-}}$$

Où $f_{I_3^-}$, f_{I2} et f_{I^-} sont les coefficients d'activité des espèces moléculaires (*P. Guichardon, 1996*).

Le calcul de la constante d'équilibre K exige alors un calcul des coefficients d'activité. Ceci rend complexe le modèle de micro-mélange.

La formation de colorants diazoïques (*J. Baldyga et al., 1994*), basée sur un système réactionnel consécutif concurrent a donc été choisie pour l'étude du mélange dans l'OPR.

Les cinétiques de ce système réactionnel sont introduites dans le modèle appelé « modèle de micro-mélange ». Ainsi, la ségrégation partielle est étudiée à travers son influence sur la conversion et le rendement de la réaction chimique.

2.3.2 Chimie du couplage "diazo" (formule simplifiée)

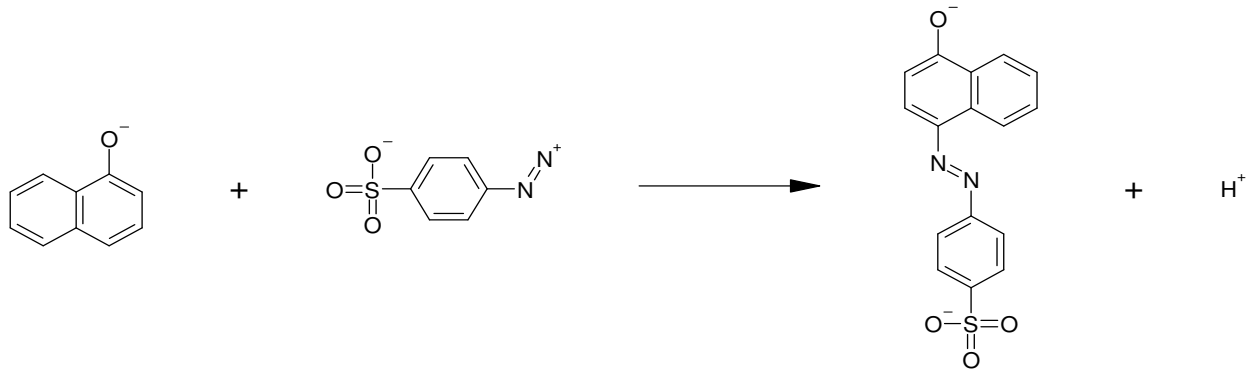
Le couplage "diazo" entre 1-naphtol (forme réactive : ion 1-naphtolate) et l'acide sulfanilique diazoté (forme réactive : ion 4-sulfo-phényl diazonium) dans des solutions aqueuses alcalines à température ambiante peut être représenté par :

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \qquad \text{Instantanée}$$

$$R + B \xrightarrow{k2} S \qquad k_2 << k_1$$

Ce système réactionnel est donc très intéressant pour l'étude de l'état de ségrégation. De façon plus détaillée, nous avons :

<u>Réaction 1</u>



<u>Réaction 2</u>

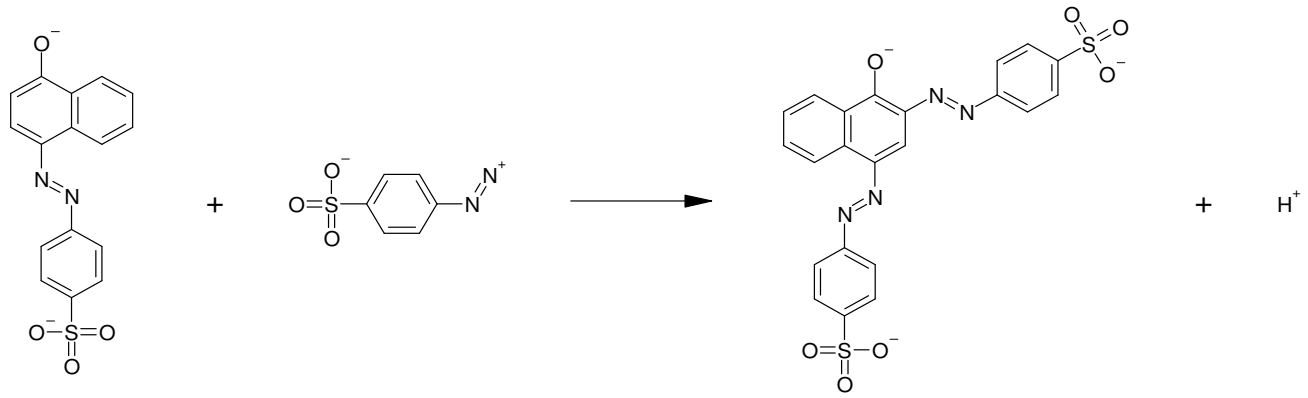


Figure 1 : Schéma réactionnel de la formation des colorants diazoïques

Ces réactions de couplages sont suffisamment rapides pour qu'elles se poursuivent pendant le mélange des deux réactifs et par conséquent, donnent naissance à une distribution de produits qui dépend de la qualité du mélange.

Pendant longtemps ces réactions ont été décrites par un schéma réactionnel à deux réactions. Les études plus récentes (*J. R. Bourne et al., 1990*) ont montré que l'isomère ortho du 4'-sulfophénylazo-1-naphtol se forme (7 %, isomère para 93 %), ce qui n'est pas négligeable et doit donc être pris en considération dans le schéma réactionnel.

Le schéma réactionnel à considérer est donc constitués de cinq réactions.

2.3.3 Cinétiques des réactions

Le couplage "azo" entre le 1-naphtol et l'acide sulfanilique diazoté est décrit précédemment par un système de deux réactions (dans la suite de ce Chapitre, la réaction de couplage diazoïque est appelé la réaction de Bourne), où le couplage primaire en position ortho a été supposé négligeable devant le couplage en position para. Un système de cinq réactions donne une description plus précise de ces couplages. Le schéma réactionnel de ces réactions a été trouvé dans la littérature (*J. Baldyga, 1994*).

Formation des espèces monoazo

$$A + B \xrightarrow{k_{1o}} o - R + H^+$$

$$A + B \xrightarrow{k_{1p}} p - R + H^+$$

Formation des espèces bisazo

La formation du composé S se fait à partir des espèces o-R et p-R produits lors des deux premières réactions :

$$o - R + B \xrightarrow{k_{2p}} S + H^+$$

$$p - R + B \xrightarrow{k_{2o}} S + H^+$$

$$C + B \xrightarrow{k_3} Q + H^+$$

Où

A = 1-naphtol
C = 2-naphtol
B = Acide sulfanilique diazoté
o-R = 2-[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol
p-R = 4-[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol
S = 2,4-bis[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol
Q = 1-[(4'-sulfophényl) azo]-2-naphtol

La sensibilité pour la mesure de l'effet du mélange est optimale lorsque les vitesses des deux réactions sont maximales, c'est-à-dire pour un pH d'environ 10.

C'est pourquoi les réactifs sont dissouts dans un milieu basique tamponné qui possède d'une force ionique I = 444,4 (mol.m^{-3}). La solution soit thermostatée à 298 (K) pour obtenir de bonnes conversions (*J. R. Bourne et al., 1990*). Dans ces conditions, les constantes de vitesse de cette réaction sont:

k_{1o} = 921 (m^3.mol^{-1}.s^{-1})
k_{1p} = 12238 (m^3.mol^{-1}.s^{-1})
k_{2p} = 1,835 (m^3.mol^{-1}.s^{-1})
k_{2o} = 22,25 (m^3.mol^{-1}.s^{-1})
k_3 = 125 (m^3.mol^{-1}.s^{-1})

Où

1o : réaction de formation de o-R
1p : réaction de formation de p-R
2o : réaction de formation de S à partir de p-R
2p : réaction de formation de S à partir de o-R

Les vitesses réactionnelles du système de couplage diazoïque à cinq réactions peuvent être exprimées avec les équations suivantes:

$$r_A = (-k_{1o} - k_{1p})[A][B]$$

$$r_B = (-k_{1o} - k_{1p})[A][B] - k_{2p}[o\text{-}R][B] - k_{2o}[p\text{-}R][B] - k_3[C][B]$$

$$r_{o\text{-}R} = k_{1o}[A][B] - k_{2p}[o\text{-}R][B]$$

$$r_{p\text{-}R} = k_{1p}[A][B] - k_{2o}[p\text{-}R][B]$$

$$r_S = k_{2p}[o\text{-}R][B] + k_{2o}[p\text{-}R][B]$$

$$r_C = -k_3[C][B]$$

$$r_Q = +k_3[C][B]$$

La distribution de produit de la partie compétitive consécutive (X_S) a pour expression:

$$X_S = \frac{2C_S}{2C_S + C_{o-R} + C_{p-R} + C_Q}$$

Équation 1

Expérimentalement, l'indice de ségrégation est déterminé par analyse des concentrations des produits obtenus au spectrophotomètre, après consommation complète du réactif limitant.

Dans le cas d'un bilan de matière à deux réactions, l'indice de ségrégation X'_S est défini en considérant que $C_R = C_{o\text{-}R} + C_{p\text{-}R} \approx C_{p\text{-}R}$

$$X'_S = \frac{2C_S}{2C_S + C_R}$$

Il existe d'importantes différences entre l'ancien (un seul composé R) et le nouveau schéma (o-R et p-R), qui ne sont valables que pour $X_S < 0{,}4$: les constantes cinétiques sont différentes et les coefficients d'extinction molaire nécessaire à l'analyse par spectrophotométrie sont plus précis.

Ces différences ne sont pas significatives pour $0{,}15 < X_S < 0{,}25$. En revanche pour un $X_S < 0{,}15$ une corrélation empirique permet de relier les deux schémas :

$X_S = 0{,}884\ X'_S + 0{,}0203$

Pour le schéma (o-R et p-R), la distribution de produit (X_Q) a pour expression :

$$X_Q = \frac{C_Q}{2C_S + C_{o-R} + C_{p-R} + C_Q}$$

Équation 2

2.3.4 Caractéristiques des réactions de couplage diazoïque

Les réactions de couplage entre 1-naphtol et acide sulphanilique diazoté ont des caractéristiques suivantes (*J. R. Bourne et al., 1992*) :

- Elles sont rapides : la première réaction est quasi-instantanée et le temps caractéristique de la seconde réaction est inférieur à 1,6 (ms), ce qui est du même ordre de grandeur que le temps de micro-mélange. Dans ces conditions, un état de ségrégation partiel peut apparaître.
- Elles sont irréversibles : le mécanisme réactionnel et les cinétiques de ces réactions sont relativement connus. Elles sont du second ordre.
- Une analyse quantitative des produits de réaction peut être réalisée simplement par l'analyse spectrophotométrique d'absorption. Connaissant les coefficients d'extinction des produits R et S, l'analyse spectrophotométrie permet de déterminer leur concentration. Etant donné que l'isolement des composés R et S est difficile, ces coefficients doivent subir des réajustements.
- Les conditions opératoires sont strictes : le pH, la température et les concentrations sont imposées. La distribution des produits est sensible aux valeurs initiales de pH et à la qualité du tampon utilisé.
- Les précédentes recherches ont montré que la dégradation de S avec le temps s'observe essentiellement en présence d'un excès d'ion azonium et à forte température. Des réactions parasites s'observe quand R et S sont concentrés.
- Les cinétiques des réactions obtenues sont remises en question par différents auteurs.

2.3.5 Solubilité des réactifs

Dans ces conditions opératoires, la solubilité de l'acide sulfanilique diazoté est d'au moins 70 (mol.m^{-3}). Pour le 1-naphtol, des solubilités de 0,3 (mol.m^{-3}) (*Lauer, 1937*) et 9,09 (mol.m^{-3}) (*J. R. Bourne et G. Tovstiga, 1985*) dans l'eau distillée à 25 (°C) ont été publiées. Pour le 2-naphtol, des valeurs de 0,536 (mol.m^{-3}) (*K. Lauer, 1937*) et 5 (mol.m^{-3}) (*J. Knox et M. B. Richards, 1919*) dans l'eau distillée à 25 (°C) ont été publiées. Il est donc recommandé que la somme des concentrations des naphtols ne doive pas excéder 5 (mol.m^{-3}).

$\gamma_A = N_{A0} / N_{B0}$: Ratio molaire 1-naphtol / acide sulfanilique diazoté

$\xi = N_{C0} / N_{A0}$: Ratio molaire 2-naphtol / 1-naphtol

Quand $\gamma_A > 1$, S se forme à faibles rendements dans le régime chimique.

Dans des mélangeurs efficaces, le couplage entre 1-naphtol et l'acide sulfanilique diazoté est très rapide par rapport au deuxième couplage (*J. R. Bourne et al., 1992*). Dans ce cas le schéma réactionnel peut donc être simplifié à deux réactions où les 1-naphtol et 2-naphtol réagissent avec l'acide sulfanilique diazoté.

2.3.6 Détermination des conditions de mesure de micro-mélange

Cette méthode de mesure est bien documentée en réacteurs fermés. En revanche, pour l'étude en réacteurs ouverts, les données scientifiques sont plus rares. C'est la raison pour laquelle l'étude expérimentale de cette méthode est basée sur les protocoles des systèmes fermés adaptés pour les systèmes ouverts.

Afin de réaliser cette adaptation, deux problèmes majeurs doivent être traités :

Problème de sensibilité : L'indice de ségrégation doit rester constant et varier faiblement en fonction des conditions de mélange (débit volumique du réactif pour un réacteur continu)

Problème de mesure : Une dilution de l'échantillon à mesurer n'est pas envisageable pour une mesure en continu. Or, la valeur d'absorbance doit rester dans la gamme de mesure de la spectrophotométrie.

L'état de micro-mélange établi : Afin d'éliminer la possibilité de détermination des gradients de concentrations macroscopiques, il est important que l'état de micro-mélange soit établi. Pour un système continu, il faut donc réaliser une mesure de la distribution des produits pour différents rapports de débits des écoulements principaux et le secondaire $\frac{Q_A}{Q_B}$.

Un débit de B trop important par rapport à celui de A provoque localement de forts gradients de concentration et une formation importante de S et donc un indice de ségrégation important de S. Si le débit de B diminue, l'indice de ségrégation diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale au delà de laquelle la phase de macro-mélange devient rapide devant la vitesse de l'injection de B et par conséquent la valeur de l'indice de ségrégation n'évolue plus. Le processus est alors entièrement contrôlé par le micro-mélange. Cette valeur limite de rapport de débit est appelée rapport de débit critique $\left(\frac{Q_A}{Q_B}\right)_{critique}$. Le rapport de débit critique doit être déterminé pour chaque jeu de concentration et chaque géométrie. Ce rapport de débit critique doit être déterminé dans les conditions de mélange les plus défavorables, c'est-à-dire, dans un système en continu, au nombre de Reynolds le plus faible possible. Pour que le réacteur ouvert soit efficace à un temps de séjour fixé à t_s, il faut une géométrie ayant un temps caractéristique de micro-mélange t_m inférieur au temps caractéristique de la réaction t_r.

Le modèle de Bourne peut être utilisée jusqu'à X_S = 0,4 ; au dessus de cette valeur, la méthode de réaction n'est plus valide. La limite basse est X_S = 0,1, en dessous de cette valeur, les concentrations en colorant sont trop faibles pour pouvoir être mesurées précisément (*J. R. Bourne et al., 1990*).

Dans le cas de l'étude de mélange à l'échelle microscopique au sein de l'OPR, ce rapport de débit de A et B a été rapporté au rapport de volume de A et B : V_A/V_B. L'évolution de l'indice de ségrégation a été donc étudiée en fonction de débit de mélange réactionnel.

3. Modèle de Micro-mélange de l'OPR

L'injection d'un second fluide réactif dans un premier fluide s'effectue *via* un petit orifice situé sur la première cellule de l'OPR. La flexibilité de ce réacteur permet néanmoins l'injection du second réactif en de multiples zones, afin, par exemple, d'améliorer la productivité du procédé. Il est donc primordial de vérifier de quelle manière les réactifs se mélangent. L'étude du micro-mélange a été réalisée par l'*Université de Chalmers*, *le GREThe* et *BHR*. Nous ne présenterons ici que les principaux résultats servant à la mise en place du modèle. Les résultats obtenus par *Chalmers* montrent que le micro-mélange est obtenu rapidement, ce qui correspond à 3 ou 4 cellules de l'OPR dans le cas d'un débit de 50 ($l.h^{-1}$).

Pour décrire le mélange, plusieurs modèles phénoménologiques, comme le modèle d'incorporation (*R. David, 1987*), existent. Certains décrivent le micro-mélange comme un processus limitant unique, d'autre, plus élaborés, font intervenir un enchaînement de plusieurs processus élémentaires. Dans tous les cas, la validité de ces modèles ne dépend pas uniquement du réacteur et du système d'injection mais aussi des propriétés des réactifs. Le model IEM, Interaction Echange avec la Moyenne, (*J. Villermaux, 1995*), tient compte de l'interaction avec échange de moyen. Il consiste à relier un environnement moyen à un environnement réel d'un agrégat de fluide. Or le bilan de matière peut être écrit sur un constituant A_j d'un agrégat. Ce modèle est phénoménologique et ne se déduit pas des mécanismes physiques de mélange.

Ces modèles (*D. Schweich, 2001*) ne permettent pas de prédire les performances de l'appareil dans le cas de limitations liées au micro-mélange. L'outil idéal reste théoriquement la CFD (Computational Fluid Dynamic), sous réserve que des modèles de turbulence adéquats soient employés.

L'objectif est donc de trouver un modèle du type "modèle à compartiments", suffisamment simple et réaliste, pour décrire les résultats de réactions tests de micro-mélange dans l'OPR.

3.1 Extension du modèle à deux zones utilisé pour un réacteur parfaitement agité

Il s'agit d'une approche simple qui consiste à considérer un réacteur agité continu comme composé d'une zone en ségrégation totale (X_{seg} = 1) (où les agrégats ne sont pas mélangés et la réaction chimique n'a pas lieu) et d'une zone complémentaire en micro-fluide (X_{seg} = 0) (où la réaction chimique a lieu). Les volumes de chaque zone, ainsi que les débits qui les alimentent, sont reliés entre eux par le rapport α, de telle manière que ces zones ont le même temps de passage (Voir figure 2). α est le "rapport de micro-mélange" (Équation 3) et est relié au temps de mélange. Plus α est grand, plus le mélange est efficace (*D. Schweich, 2001*). Dans un réacteur agité mécaniquement, α est couramment compris entre 1 et 10. La présente le schéma de principe du modèle choisi « modèle à deux zones ».

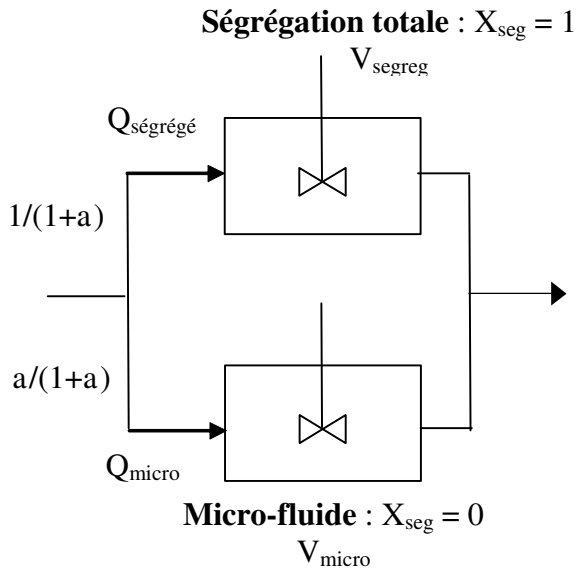


Figure 2: Modèle à deux zones représentant le micro-mélange

$$\alpha = \frac{X_{seg}}{1 - X_{seg}}$$

Équation 3

Où

α :	Rapport de micro-mélange
X_{seg} :	Indice de ségrégation
Ségrégé :	Zone sans réaction
Micro :	Zone à l'intérieur de la quelle la réaction chimique a lieu
Q :	Débit du mélange réactionnel

Le rapport des volumes de la zone ségrégée et micro-fluide peut être décrit par les équations suivantes :

$$\alpha = \frac{V_{micro}}{V_{seg}} \text{ et } V_{total} = V_{segreg} + V_{micro}$$

$$\frac{V_{micro}}{V_{total}} = \frac{V_{micro}}{V_{micro} + V_{segreg}} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$\frac{V_{segreg}}{V_{total}} = \frac{V_{segreg}}{V_{micro} + V_{segreg}} = \frac{1}{1+\alpha}$$

Les deux zones de ségrégation totale et micro-fluide ayant le même temps de passage, il vient :

$$\tau_{segreg} = \frac{V_{segreg}}{Q\left(1/1+\alpha\right)} = \frac{V_{total}\left(1/1+\alpha\right)}{Q\left(1/1+\alpha\right)} = \frac{V_{total}}{Q}$$

$$\tau_{micro} = \frac{V_{micro}}{Q\left(\alpha/1+\alpha\right)} = \frac{V_{total}\left(\alpha/1+\alpha\right)}{Q\left(\alpha/1+\alpha\right)} = \frac{V_{total}}{Q}$$

3.2 Modèle à deux zones, bilan de matière

Traitons le cas d'une réaction simple d'ordre partiel 1 par rapport à A et B en phase liquide, ayant le schéma réactionnel suivant :

$$A + B \rightarrow C$$

Où

$$r = k\, C_A C_B$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0} X_A = C_{A0}(M - X_A)$$

Soit $M = \dfrac{C_{B0}}{C_{A0}}$, M : Excès stœchiométrique de B par rapport à A

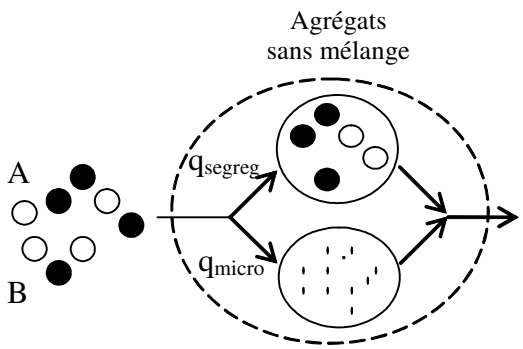


Figure 3 : Modèle à deux zones, cas d'une réaction chimique

Pour un RPA en régime permanent divisé en deux zones (Figure 3), le bilan de matière dans le volume mélangé s'écrit :

$$q_{micro} C_{A0} - k C_A C_B V_{micro} = q_{micro} C_A$$

$$q_{micro}(C_{A0} - C_A) = k\, C_A C_B V_{micro}$$

$$(C_{A0} - C_A) = k\, C_A C_B \tau = k\, C_{A0}^2 (1 - X_A)(M - X_A)\tau$$

$$X_A = k\, C_{A0}(1 - X_A)(M - X_A)\tau$$

Où

$$k\,C_{A0}\tau = Da$$

Da : Nombre de Damköhler

τ : Temps de passage dans le réacteur (s)

$$X_A^2 - X_A\,(1 + M - \frac{1}{Da}) + M = 0$$

Équation 4

Le taux de conversion X_A (solution de l'Équation 4) n'est pas une fonction du rapport de mélange α dans la zone mélangée puisque le temps de passage est le même dans les deux zones (mélangée et ségrégée). Par contre, la valeur moyenne du taux de conversion global en sortie du réacteur (point de mélange) est donnée par l'Équation 5 qui dépend du rapport de mélange α.

$$\overline{X}_A = \frac{\alpha}{1+\alpha} X_{A\ micro} + \frac{1}{1+\alpha} X_{segreg}$$, $X_{A\ segreg} = 0$ (il n'y a pas de réaction)

$$\overline{X}_A = \frac{\alpha}{1+\alpha} X_{A\ micro}$$

Équation 5

En effet α n'est pas une caractéristique intrinsèque du mélange mais dépend de la réaction mise en œuvre. Donc à priori α est inconnu; en pratique, il déduit de la valeur moyenne de X_A mesurée en sortie du réacteur réel.

$$\boxed{\alpha = \frac{\overline{X}_{A\ mesurée}}{X_{A\ micro} - X_{A\ mesurée}}}$$

Équation 6

Si $X_{A\ mesurée} = X_{A\ micro}$ alors $\alpha \rightarrow \infty$.

Le modèle que nous proposons pour décrire le micro-mélange au niveau de l'injection des réactifs au sein de l'OPR est un modèle à deux zones étendu d'une cascade de RPA. Ce choix suppose que la ségrégation diminue de façon linéaire avec le nombre de cellules de l'OPR ainsi qu'avec le débit du mélange réactionnel.

3.3 Modèle de micro-mélange, bilan de matière pour une cascade de RPA

La généralisation du modèle à deux zones pour une cascade de RPA en régime transitoire (permettant de caractériser le micro-mélange) est représentée dans la Figure 4.

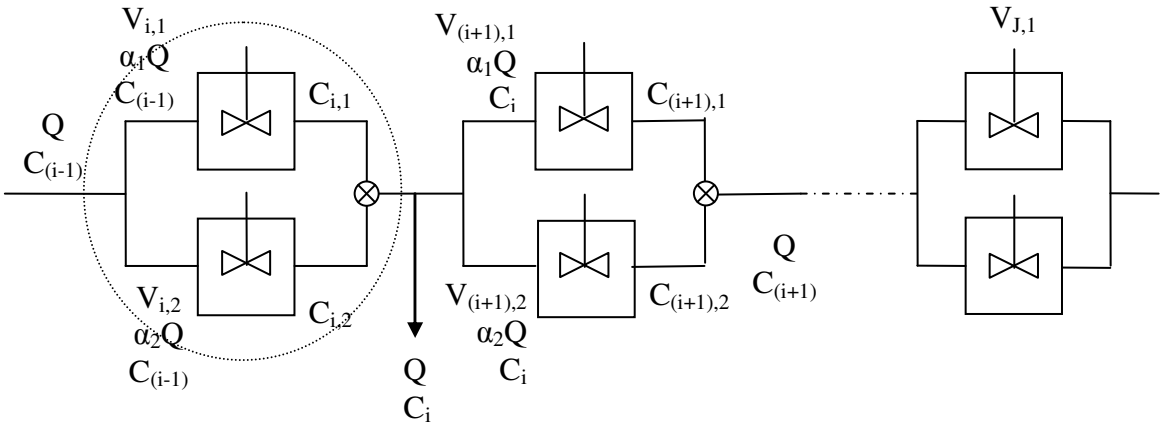


Figure 4 : Modèle de micro-mélange à deux zones pour une cascade de RPA

Où $\alpha_1 = 1/(1+\alpha)$ et $\alpha_2 = \alpha/(1+\alpha)$

La combinaison de deux zones constitue un RPA (une cellule) reliée en série aux autres RPAs pour former une cascade représentante la structure de l'OPR.

$$V_{OPR} = \sum V_i$$

Les réactifs, injectés à concentration constante en entrée de l'OPR, entrent dans les deux zones de la première cellule. Le fluide sortant de la zone ségrégée est obtenu par mélange du fluide d'entrée avec le contenu de la zone, sans qu'il n'y ait eut réaction entre les réactifs. Le fluide sortant de la zone micro-fluide est obtenu par mélange du fluide d'entrée avec le contenu de la zone, avec réaction entre les réactifs. Les fluides issus de chaque zone se mélangent au point de mélange. C'est ce fluide qui entre dans les deux zones de la 2ème cellule.

En considérant les deux zones, le bilan de matière global sur tout le système en régime transitoire s'écrit de la façon suivante :

$$V_i = 1/(1+\alpha) \cdot V_1 + \alpha/(1+\alpha) \cdot V_2$$

- Bilan de matière global sur tout le système pour la zone 1 :

$$1/(1+\alpha) \cdot QC_E^n \pm r_n = 1/(1+\alpha) \cdot QC_{S1}^n + V_1 \frac{dC_{S1}^n}{dt}$$

- Bilan de matière globale sur tout le système pour la zone 2 :

$$\alpha/_{1+\alpha} \cdot QC_E^n \pm r_n = \alpha/_{1+\alpha} \cdot QC_{S2}^n + V_2 \frac{dC_{S2}^n}{dt}$$

Où

C_E^n :	Concentration en entrée du réactif n	(mol.l^{-1})
C_{S1}^n :	Concentration en sortie (de la zone 1) du réactif n	(mol.l^{-1})
C_{S2}^n :	Concentration en sortie (de la zone 2) du réactif n	(mol.l^{-1})

$1 \leq n \leq nb$ constituant

Dans le cas de la réaction de Bourne, nous avons 7 constituants :

$$\overset{1}{A} + \overset{2}{B} \xrightarrow{k_1} \overset{3}{o\text{-}R}$$

$$\overset{1}{A} + \overset{2}{B} \xrightarrow{k_2} \overset{4}{p-R}$$

$$\overset{3}{o-R} + \overset{2}{B} \xrightarrow{k_3} \overset{5}{S}$$

$$\overset{4}{p-R} + \overset{2}{B} \xrightarrow{k_4} \overset{5}{S}$$

$$\overset{6}{C} + \overset{2}{B} \xrightarrow{k_5} \overset{7}{Q}$$

- Bilan de matière au point de mélange :

$$QC_i = \frac{1}{1+\alpha} QC_{i,1} + \frac{\alpha}{1+\alpha} QC_{i,2}$$

$$\boxed{C_i = \frac{C_{i,1} + \alpha C_{i,2}}{1+\alpha}}$$

- Bilan de matière pour la cellule i+1 :

Pour la zone 1

$$1/_{1+\alpha} \cdot QC_i^n \pm r_n = 1/_{1+\alpha} \cdot QC_{(i+1),1}^n + V_1 \frac{dC_{(i+1),1}^n}{dt}$$

Pour la zone 2

$$\alpha/_{1+\alpha} \cdot QC_i^n \pm r_n = \alpha/_{1+\alpha} \cdot QC_{(i+1),2}^n + V_2 \frac{dC_{(i+1),2}^n}{dt}$$

4. Résultats de simulation de modèle de micro-mélange

Dans un premier temps les informations trouvées dans la littérature (*J. R. Bourne et al., 1992*) ont été utilisées comme données d'entrée dans le modèle. Ces informations ont permis de mieux comprendre le comportement de l'OPR en cas de micro-mélange. Par la suite nous étudions l'influence des paramètres α (rapport de mélange), V (volume réactionnel) et Q (débit réactionnel) sur l'évolution de l'indice de ségrégation (indicateur de l'état du mélange). En plus de ces paramètres, les concentrations d'entrée ont une influence non négligeable.

Tout d'abord, la sensibilité de l'indice de ségrégation par rapport à J (nombre de mélangeurs) a été vérifiée.

Les figures 5 et 6 présentent respectivement l'évolution de X_S et X_Q en fonction du débit du mélange réactionnel.

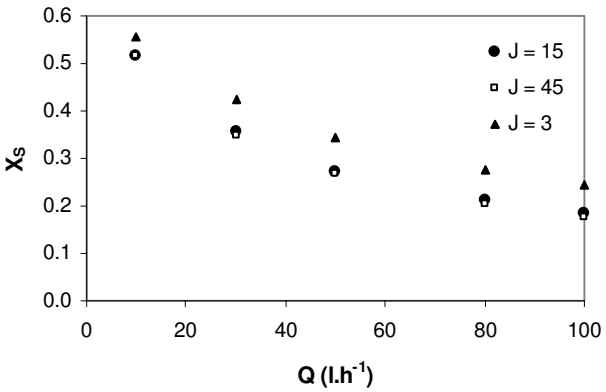


Figure 5 : X_S =f(Q), influence de J

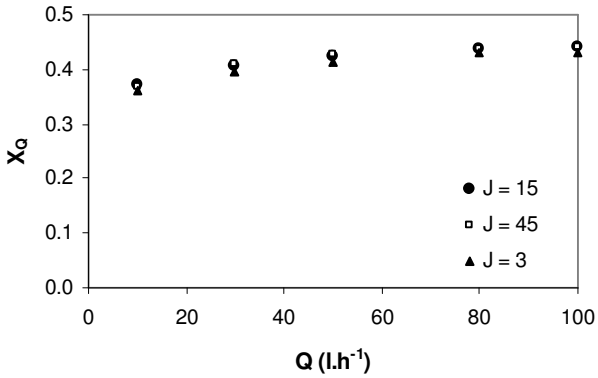


Figure 6 : X_Q =f(Q), influence de J

Où la concentration initiale de B (C_{B0}) vaut 0,002 (mol.l^{-1}), le rapport des volumes A et B V_A/V_B est de 50, γ_A = 1,2 et ζ = 1 (γ_A= N_{A0}/N_{B0} et ζ = C_{C0}/C_{A0}). Les données de la littérature, traitant généralement des réacteurs fermés, donnent des concentrations initiales, qui deviennent ici les concentrations en entrée de l'OPR, qui est un réacteur continu.

Ces résultats montrent que: la fonction X_S = f(Q) est décroissante tandis que X_Q = f(Q) est légèrement croissante (de 0,37 à 0,44).

Avec J = 3, les valeurs plus élevées de X_S sont obtenues.

à J = 3, X_S = 0,557 à 10 (l.h^{-1}) et 0,244 à 100 (l.h^{-1}) et

à J = 45, X_S = 0,518 à 10 (l.h^{-1}) et 0,177 à 100 (l.h^{-1}) sont obtenus.

Comme il a été précédemment expliqué, le modèle de Bourne n'est plus valable pour des valeurs élevées de X_S. L'augmentation de J peut alors permettre non seulement d'obtenir des valeurs plus faibles en X_S mais aussi de voir l'évolution des concentrations des réactifs dans l'espace.

L'influence de α (rapport de micro-mélange) et le volume de mélange doivent aussi pris en considération.

Nous allons donc étudier la sensibilité de l'évolution de X_S en fonction de α (Figure 7).

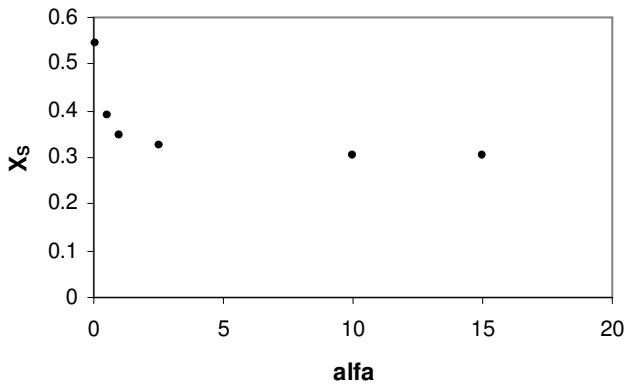


Figure 7 : Influence de α sur l'évolution de X_S

Ces résultats sont obtenus avec les mêmes concentrations trouvées dans la littérature et détaillées précédemment (*J. R. Bourne et al., 1992*). Si le débit est fixé à 50 ($l.h^{-1}$) et J = 3 pour un volume de 0,0027 (l), quand α varie de 0,1 à 15, X_S varie de 0,545 à 0,304. α diminue donc avec un accroissement de X_S (Tableau 1). Les valeurs de α = 0,1 et J = 3 sont donc fixées pour les simulations.

α	**0,1**	**0,5**	**1**	**2,5**	**10**	**15**
X_S	0,545	0,392	0,346	0,324	0,305	0,304

Tableau 1 : Evolution de X_S en fonction de α

Ensuite pour α = 0,1, l'influence du volume réactionnel a été vérifié (avec les mêmes concentrations) (Figure 8).

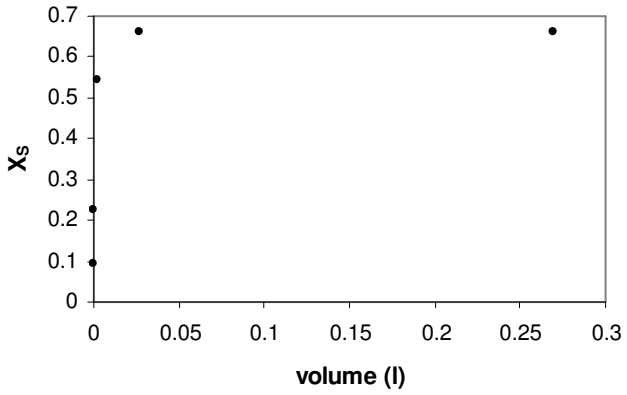


Figure 8 : Influence de volume réactionnel sur X_S

Des valeurs faibles de X_S sont obtenues quand le volume réactionnel diminue. Cette évolution est résumée dans le Tableau 2.

volume réactionnel (l)	**0,000027**	**0,00027**	**0,0027**	**0,027**	**0,27**
X_S	0,091	0,225	0,545	0,66	0,66

Tableau 2 : Evolution de X_S en fonction de volume réactionnel

Ensuite, l'influence du débit sur X_S et X_Q a été étudiée.

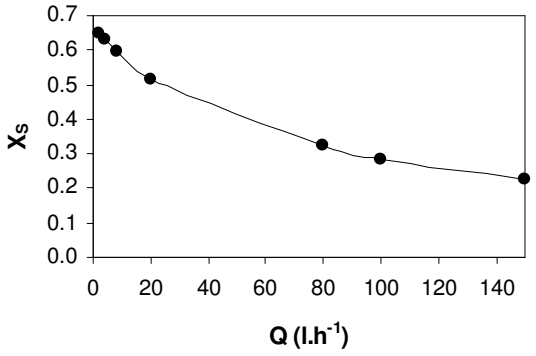


Figure 9 : Influence de diminution de débit sur X_S

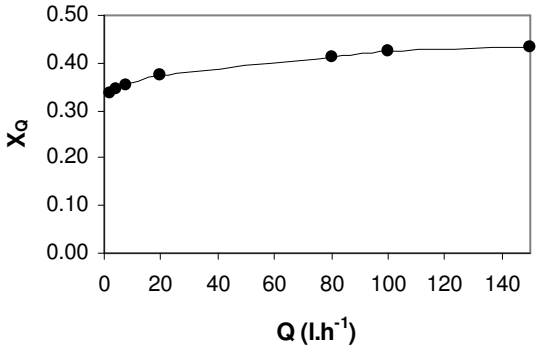


Figure 10 : Influence de diminution de débit sur X_Q

Les Figure 9 et 10 présentent ces résultats. La diminution du débit a donc pour effet une augmentation de l'indice de ségrégation.

Quand le débit diminue de 8 ($l.h^{-1}$) à 2 ($l.h^{-1}$), X_S augmente de 0,594 à 0,648 et X_Q varie de 0,351 à 0,336.

Par la suite, l'influence du rapport des concentrations d'entrée sur l'indice de ségrégation a été étudiée. Une autre série de simulation a alors été effectuée. Les données d'entrée pour ces simulations ont été trouvées dans la littérature (*J. Baldyga et al., 1994*).

Il s'agit de : C_{B0} = 0,06 (mol.l^{-1}), V_A/V_B = 175, N_{A0}/N_{B0} = 1,2

Premièrement, l'influence du rapport C_{C0}/C_{A0} a été étudiée. Les résultats sont illustrés dans les Figures 11 et 12.

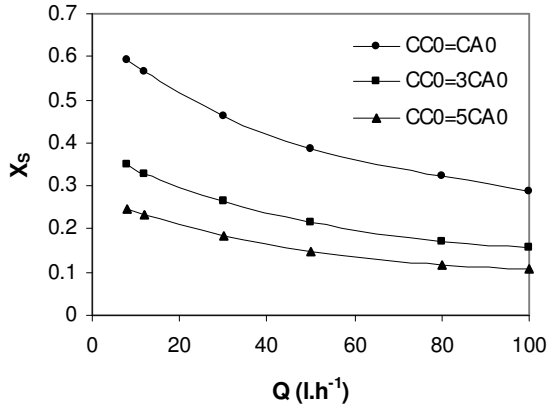


Figure 11 : Evolution de X_S, sensibilité à ζ

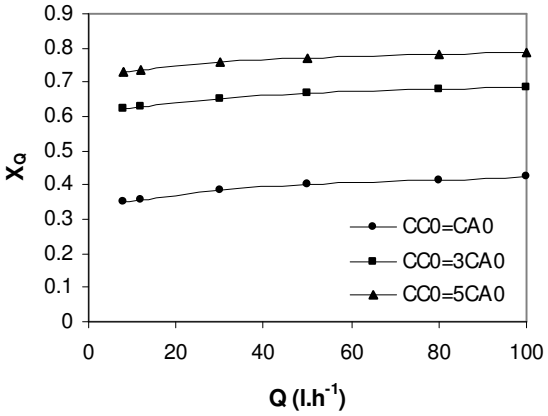


Figure 12 : Evolution de X_Q, sensibilité à ζ

D'après ces résultats, l'augmentation du rapport de C_{C0} par C_{A0} de 5 à 1 entraine une augmentation (accentuée) de X_S et une diminution (accentuée) de X_Q.

Pour un rapport de C_{C0}/C_{A0} = 1 une diminution de C_{B0} de 0,06 à 0,03 (mol.l^{-1}) a pour conséquence une diminution (légère) de X_S et une augmentation légère de X_Q. Ces résultats sont représentés Figure 13 et Figure 14.

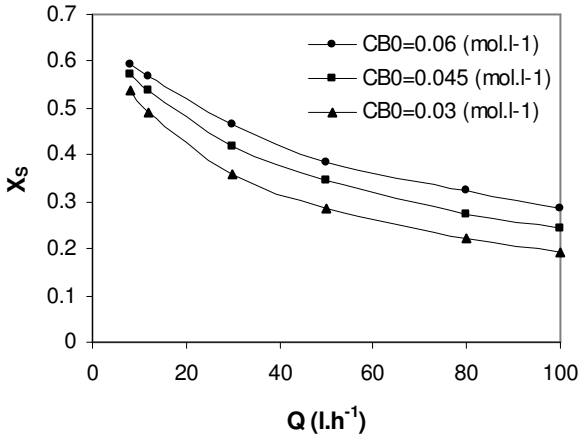


Figure 13 : Evolution de X_S, sensibilité à C_{BE}

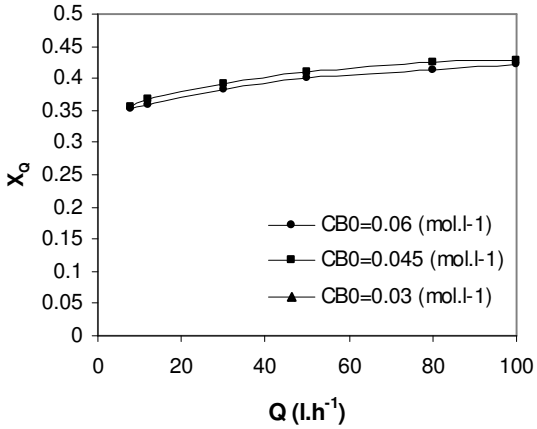


Figure 14 : Evolution de X_Q, sensibilité à C_{BE}

4.1 Validation du modèle avec les résultats de Alfa Laval (université de Chalmers)

Le comportement de l'OPR en cas de micro-mélange a été également étudié par l'université de Chalmers. L'objectif de l'étude est d'identifier les performances de mélange à l'intérieur du réacteur.

Cette étude est basée sur une approche de type Mécanique des Fluides. Ce type d'approche consiste à mesurer des champs moyens et fluctuants de concentration et de vitesse analysés à partir de la théorie de la turbulence. Le développement des moyens de calcul et de la simulation des champs de vitesse et des concentrations en cuve agité débouchent à des prédictions exactes de ces derniers tels qu'ils ont pu être mesurés (*Mahouast, 1988*).

Le schéma réactionnel de couplage diazo (détaillé ci-dessous) et les données expérimentales fournies par BHR ont été incorporés dans le modèle CFD.

$$A + B \xrightarrow{\infty} R$$

$$R + B \xrightarrow{1.8} Q$$

$$C + B \xrightarrow{124.5} S$$

Où

A:	1-naphtol
B:	Acide sulfanilique diazoté
C:	2-naphtol

Les simulations ont été effectuées à des valeurs de débit volumique (du flux principal) comprises entre 12,5 et 100 ($l.h^{-1}$). Après avoir fixé le flux d'injection à 1/3000 par rapport au flux principal, la variation de l'indice de ségrégation en fonction de vitesse moyenne du fluide a été étudié. Pour cela, l'injection des réactifs A et C à a été effectuée à des concentrations respectives de 0,02 et 0,08 ($mol.l^{-1}$), le réactif B ayant une concentration de 30 ($mol.l^{-1}$).

4.2 Etude paramétrique du modèle de micro-mélange

Afin de valider le modèle de micro-mélange, basé sur le schéma réactionnel à cinq réactions pour la réaction de couplage diazoïque, nous avons comparé les résultats obtenus par ce modèle à ceux de l'université de Chalmers. Cette comparaison a pour objectif de caractériser le micro-mélange dans l'OPR *via* l'étude de l'évolution de l'indice de ségrégation. Après avoir introduit les données de Chalmers dans le modèle de micro-mélange, une étude paramétrique de ce modèle avec la réaction de Bourne a été effectuée. Ces paramètres sont le volume du mélange réactionnel V et le rapport des zones de ségrégation totale et micro-fluide α.

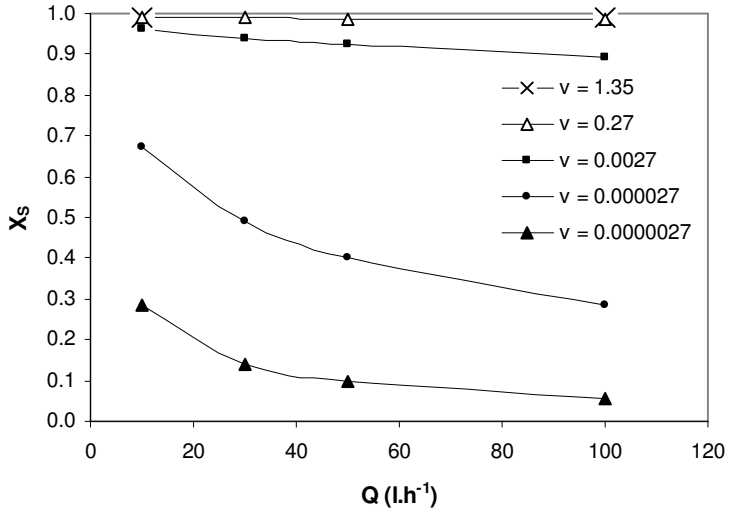


Figure 15 : Variation de X_S aux différents volumes de mélange réactionnel

La Figure 15 montre l'influence du volume réactionnel sur X_S. La géométrie du réacteur étant un paramètre assez important pour l'identification de l'état de mélange, cette figure montre effectivement que pour des volumes importants, l'indice de ségrégation est élevé.

V (l)		**0,0000027**	**0,000027**	**0,0027**	**0,27**	**1,35**
Q ($l.h^{-1}$) 10	**X_S**	0,283	0,6743	0,964	0,991	0,993
	X_Q	0,005	0,0043	0,003	0,003	0,003
Q ($l.h^{-1}$) 100	**X_S**	0,054	0,283	0,893	0,985	0,99
	X_Q	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003

Tableau 3 : Sensibilité de l'indice de ségrégation au volume de mélange réactionnel

Les simulations effectuées avec des volumes plus faibles donnent des indices de ségrégation plus faibles. Les indices de ségrégations obtenus lors de chaque simulation (pour différentes valeurs de volumes) sont donnés dans le Tableau 3.

α		0,00001	0,01	0,1	1	5	10
Q ($l.h^{-1}$) 10	X_S	0,988	0,924	0,797	0,674	0,674	0,674
	X_Q	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Q ($l.h^{-1}$) 100	X_S	0,974	0,778	0,473	0,283	0,271	0,271
	X_Q	0,006	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005

Tableau 4 : Sensibilité de l'indice de ségrégation au α

Le Tableau 4 présente les valeurs de X_S et X_Q pour différentes valeurs de α, à deux débits différents, 10 et 100 ($l.h^{-1}$).

Lorsque le débit diminue, la valeur de X_S augmente, cette augmentation étant inversement proportionnelle à augmentation de α.

Nous avons pu comparer les résultats de simulation du modèle de micro-mélange avec les résultats d'Alfa Laval en prenant en compte la géométrie du réacteur et le rapport de mélange α.

Nous connaissons les concentrations d'entrée des réactifs A, B et C et le rapport du flux d'injection par rapport au flux principal. Nous les avons introduits dans le modèle de micro-mélange avec la réaction de couplage diazo à cinq réactions.

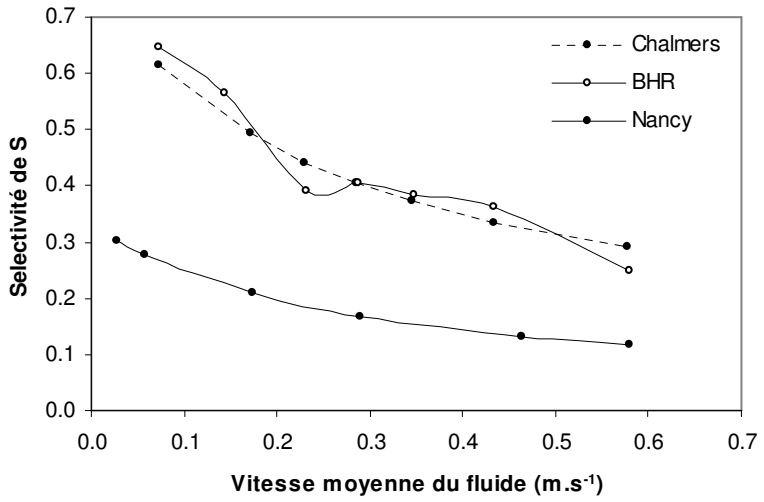


Figure 16 : Validation du modèle micro-mélange avec les résultats d'Alfa Laval

Les résultats sont présentés dans la Figure 16. Les valeurs de l'indice de ségrégation obtenues par le modèle sont plus faibles que celles obtenues expérimentalement par Alfa Laval. Les deux courbes (sélectivité de S = f(u)) suivent la même tendance (Alfa Laval a utilisé le terme de sélectivité de S par rapport au réactif B qui est identique à l'indice de ségrégation de S X_S). Dans les deux cas, la sélectivité de S diminue lorsque la vitesse moyenne du fluide principal augmente. D'après la littérature, pour des valeurs de sélectivité de S > 0,4, le fluide n'est plus à l'état micro-mélange. De plus, les concentrations d'entrée choisies par Alfa Laval sont plus élevées que celles données dans la littérature pour la réaction de Bourne. La différence entre les deux schémas réactionnels (Chalmers et réaction de Bourne à cinq réactions) intervient aussi dans la différence observée entre les résultats expérimentaux et obtenus par le modèle. Par ailleurs un doute existe sur les valeurs des concentrations utilisées par l'Université de Chalmers, ces derniers n'ayant pas pu nous les confirmer de façon certaine.

Afin de pouvoir travailler dans le même domaine de valeurs de l'indice de ségrégation que celui obtenu par Alfa Laval, nous avons fait les mêmes simulations avec des concentrations différentes en entrée, lesquelles influent sur la qualité du mélange. Pour effectuer ce choix de concentrations d'entrée et leur influence sur l'évolution des concentrations en sortie, nous avons employé le modèle d'un réacteur batch en cas de micro-mélange.

4.3 Modèle batch du micro-mélange

Afin de mieux comprendre l'influence de ces concentrations initiales sur l'évolution des concentrations en sortie du réacteur, nous avons réalisé sur Excel un modèle d'un réacteur batch avec la réaction de Bourne. Le Tableau 5 illustre la sélectivité de S et Q par rapport à B en fonction des concentrations initiales de A, B, et C.

	(mol.l^{-1})				
	C_{A0}	C_{B0}	C_{C0}	$S_{S/B}$	$S_{Q/B}$
1	0,01	0,02	0,02	0,011	0,36
2	0,01	0,06	0,02	0,033	0,62
3	0,01	0,15	0,02	0,081	0,639
4	0,01	0,15	0,002	0,207	0,149
5	0,01	0,3	0,002	0,334	0,139
6	0,2	0,3	0,01	0,159	0,043

Tableau 5 : Influence des concentrations d'entrée sur la sélectivité de Q et de S

Lorsque C_{A0} et C_{C0} restent constantes, une augmentation de C_{B0} entraîne l'augmentation de $S_{S/B}$ et $S_{Q/B}$. La diminution de C_{C0} de 0,02 à 0,002 entraîne la diminution de $S_{Q/B}$ de 0,639 à 0,149 tandis que $S_{S/B}$ augmente de 0,081 à 0,207.

Les valeurs des concentrations en sortie du réacteur batch pour la réaction de Bourne sont rassemblées dans l'Annexe V. Cette démonstration est limitée au choix de deux séries de concentrations initiales en entrée du réacteur batch.

Ce modèle nous a servi comme un outil d'étude d'un réacteur batch, à l'intérieur duquel la réaction de Bourne est mise en œuvre. Il nous a permis de mieux estimer le temps nécessaire au réacteur pour atteindre son régime permanant et également de tenir compte de la rapidité de la réaction.

La Figure 17 et la Figure 18 illustrent la validation du modèle de micro-mélange avec les résultats de Chalmers. La simulation effectuée avec le modèle de micro-mélange a comme données d'entrée :

C_{AE}, C_{BE} et C_{CE} respectivement égales à 0,15, 0,3 et 0,001 (mol.l^{-1}); α est fixé à 1 et le volume réactionnel à 0,000027 (l).

Le choix des concentrations d'entrée a été effectué en ayant une connaissance de base de leur influence sur Xs. La concentration C_{CE} est dix fois plus élevée que C_{AE} et B est en excès stoechiométrique par rapport à A, ce qui permet d'obtenir des valeurs élevées de X_S.

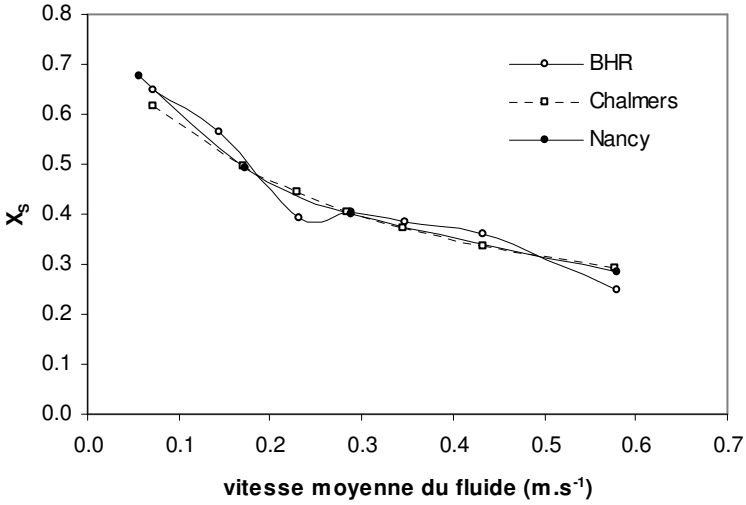


Figure 17 : Validation du modèle de micro-mélange
(Évolution de X_S en fonction de la vitesse moyenne du fluide)

L'évolution de X_s en fonction de u est identique pour le modèle et les points de Chalmers (Figure 17), quand des concentrations d'entrée différentes sont employées dans le modèle.

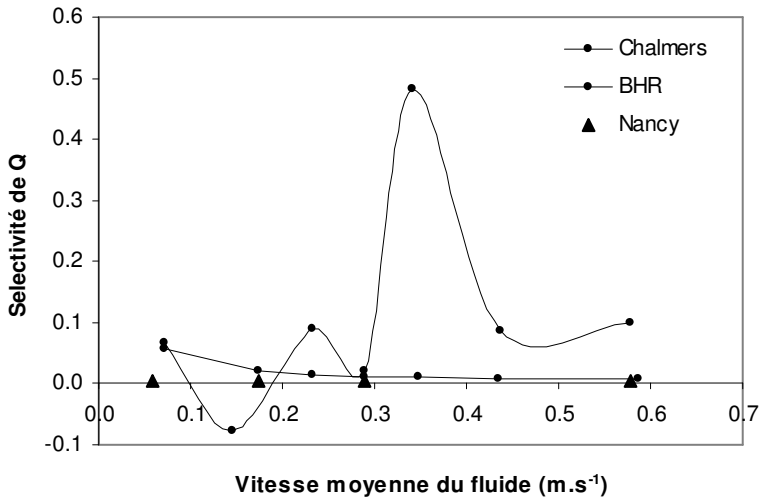


Figure 18 : Validation du modèle de micro-mélange
(Évolution de X_Q en fonction de la vitesse moyenne du fluide)

La Figure 18 représente l'évolution de X_Q en fonction de la vitesse moyenne du fluide réactionnel. Cette figure permet de comparer les résultats obtenus par le modèle de micro-mélange avec les résultats expérimentaux de BHR, ainsi qu'avec les résultats de CFD de Chalmers.

Ces résultats, obtenus avec des concentrations d'entrée plus faibles, sont en accord avec ceux de la littérature, où X_Q varie légèrement avec le débit.

Chalmers a également obtenu une légère diminution de X_Q lorsque la vitesse du fluide réactionnelle augmente.

Il manque des données sur les cinétiques et le calcul de la sélectivité de S et de Q pour valider ce modèle avec les résultats d'Alfa Laval.

Le schéma réactionnel de la réaction de Bourne (comprenant cinq réactions) introduit dans le modèle de micro-mélange est donc différent du schéma réactionnel introduit dans le modèle de Chalmers.

5. Conclusion

Il est extrêmement difficile de modéliser les phénomènes de micro-mélange. Ces phénomènes dépendent en effet principalement de la façon dont les réactifs sont mis en contact et non uniquement de paramètres comme le temps de micro-mélange ou l'indice de ségrégation. L'objectif de cette partie n'est pas de décrire finement les processus du micro-mélange afin de simuler des réactions très sensibles à ces effets, mais d'introduire dans le modèle de fonctionnement de base de l'OPR des équations qui permettent d'évaluer qualitativement les effets éventuels. Le nouveau modèle proposé permet une évaluation qualitative de la conversion pour une réaction dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de grandeur des temps de micro-mélange. Par contre, ce modèle ne permet pas de simuler les réactions pour lesquelles la composition du mélange final est sensible à la mise en contact des réactifs. Par exemple, la position du tube de l'injection influe sur la mise en contact des réactifs dans la première cellule de l'OPR. En revanche, elle ne modifie pas de façon notable l'évolution de l'indice de ségrégation d'une réaction test en fonction des cellules de l'OPR.

Conclusions et perspectives

1. CONCLUSIONS DU TRAVAIL RÉALISÉ 170
2. CONCLUSIONS GÉNÉRALES 171
3. PERSPECTIVES CONCERNANT L'OPR ET LE TRAVAIL DE MODÉLISATION 172
4. PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES GÉNÉRALES 173

1. Conclusions du travail réalisé

L'objectif de ce travail est de mettre au point un modèle permettant de simuler le fonctionnement d'un réacteur structuré de type échangeur à plaques hautes performances développé par la société Alfa Laval. Le modèle choisi est :

- Suffisamment flexible pour prendre en compte le côté très modulaire de l'OPR, permettre de simuler l'ensemble des configurations possibles (Alternances de zones de refroidissement en co- et contre- courants, injections multiples). Il est enfin un outil de décision et de conception rapide pour un industriel.
- Suffisamment détaillé et représentatif pour simuler correctement les grandes tendances de fonctionnement du réacteur et en particulier, les productivités et les sélectivités de réactions de cinétiques connues et les évolutions des profils de températures pour les réactions exothermiques.
- Il prend en compte les principales caractéristiques d'écoulement et surtout de transfert de chaleur du réacteur.

Afin de réaliser ce travail, nous avons dans un premier temps déterminé une structure de base du modèle par l'interprétation de mesures de Distribution des Temps de Séjours. Nous avons notamment mis en évidence les zones de recirculation situées derrière les inserts.

Sur la base de ce modèle, les bilans de matières et de chaleur ont été écrits. En particulier, les équations détaillées du coefficient de transfert de chaleur ont été prises en compte. Pour la cinétique des réactions, le modèle proposée à permis de simuler correctement et rapidement les conversions et les sélectivités. Pour les réactions exothermiques, le modèle donne des tendances tout à fait correctes et permet de localiser de façon assez précise les éventuels points chauds. Par contre, dans certaines conditions opératoires, la valeur absolue du point chaud est surestimée. Nous pensons que le fait de négliger le transfert axial dans la paroi solide entre le fluide réactif et le fluide caloporteur est la principale raison de cet écart. D'autres part les mesures expérimentales pour des températures supérieures à 100 (°C) sont peut être aussi faussées en raison de l'ébullition de l'eau.

Le modèle a ensuite été utilisé pour évaluer les performances thermiques des différentes configurations d'échange et l'influence des injections multiples. Ces simulations n'ont pas pu être comparées à des résultats expérimentaux mais ont permis d'étudier les tendances de fonctionnement du réacteur.

2. Conclusions générales

Scientifiquement ce travail a permis de développer un modèle à compartiments détaillé bien adapté à la modularité du réacteur et aux besoins d'une aide à la décision rapide lors du dimensionnement et/ou de l'estimation des performances. Nous avons apporté un soin particulier à la prise en compte de l'ensemble des processus et en particulier à la détermination initiale du modèle d'écoulement afin de l'appliquer à un réacteur de structure assez complexe. Nous pensons que ce type de modèle reste plus adapté que la CFD dans le cas de réacteurs dont la configuration peut être changée et dans lesquels de nombreux processus peuvent rentrer en jeux. Ils montrent par contre leurs limites lorsque certains processus locaux sont prépondérants comme la conduction thermique dans le solide au niveau des points chauds.

La démarche que nous avons proposée pour interpréter les résultats obtenus avec des réactions tests pour caractériser le micro-mélange est relativement originale même si elle se base sur une idée appliquée aux réacteurs agités. Elle propose une nouvelle alternative aux modèles plus classique de type IEM. Uniquement appliquée à ce jour à une cuve agitée, en considérant que le flux d'entrée est reparti entre une zone parfaitement micro-mélangée et une zone de ségrégation totale, l'extension à une cascade est un moyen d'étudier le micro-mélange d'un jet de réactif dans un réacteur tubulaire. Sur la base de plusieurs modèles de ce type, une bibliothèque de modèles permettant d'interpréter les résultats de réactions tests est envisageable.

3. Perspectives concernant l'OPR et le travail de modélisation

Si la structure choisie pour le modèle semble bien répondre aux attentes, les résultats obtenus montrent que certains processus élémentaires devraient être pris en compte. En particulier, il semble que la dispersion thermique axiale dans la paroi entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur doit être prise en compte lors des réactions fortement exothermiques.

Les inserts utilisés dans le pilote de laboratoire sont démontables. Ils sont constitués d'un matériau dont la conductivité thermique n'est pas élevé. De ce fait les coefficients de transferts de chaleur sont nettement inférieurs à ceux du futur réacteur pour lequel les inserts seront emboutis ou brassés avec un matériau métallique. Il sera alors possible de conduire la réaction d'oxydation du thiosulfate avec des concentrations et donc des rendement plus élevés.

En vue de valider le modèle il faut prévoir une campagne de mesures expérimentales prenant en compte les différentes tendances de l'OPR. C'est-à-dire les injections multiples, présence des zones de recirculation, l'alternance de l'écoulement de mélange réactionnel et le fluide caloporteur ainsi que les phénomènes de micro-mélange.

Les performances globales obtenues avec l'OPR sont en particulier sa modularité (possibilité d'injections multiples, possibilité de nombreuses configurations d'échange et possibilité de contrôle local) en font un outil technologique très intéressant pour l'industrie chimique.

La première réaction pourrait être testée au delà des limites de solubilité afin de simuler des réactions en mélanges gaz-liquide. Le principale avantage est de connaître la cinétique de la réaction ainsi qu'un un k_{La} facile à déterminer. La prise en compte de l'aspect gaz-liquide pourrait se faire en supposant une taille unique de bulles ou une distribution préalablement déterminée.

Enfin le travail a été réalisé avec des réactions tests qui ne sont pas d'un grand intérêt industriel. Une optimisation de la configuration de l'OPR pour une réaction d'intérêt industriel est nécessaire.

4. Perspectives scientifiques générales

La démarche qui consiste à utiliser un modèle à compartiments déterminé par des mesures de DTS et à écrire les bilans de matières et de chaleurs dans chaque cellule se limite souvent à un modèle de type mélangeurs en cascade. Nous avons essayé de montrer à travers ce travail qu'en déterminant la structure du modèle, il est à un degré de finesse suffisant. L'approche proposée représente un bon compromis ainsi elle présente l'avantage de mieux percevoir l'influence des processus élémentaires. La sensibilité du profil de température au nombre de cellules montre qu'il est possible d'améliorer cette démarche en utilisant un nombre de cellules différents pour écrire les bilans thermiques et les bilans de matière, les dispersions étant à priori différentes. Cette voie nous semble intéressante dans le cas de réacteur complexe pour lesquels ce n'est pas nécessaire de détailler et de paramétrer la dispersion thermique axiale.

La démarche utilisée pour la caractérisation du micro-mélange semble assez innovante. Le développement de ce type de modèle permet une approche intéressante dans l'interprétation des réactions tests de micro-mélange. Elle permet aussi une étude de sensibilité des différents paramètres et de « visualisation » du modèle. Il peut être envisageable de définir une bibliothèque de modèles afin d'interpréter des résultats de réactions tests.

Bibliographie

B. Thonon, 1995,
"**Plate heat exchangers: 10 years of research at GRETh. Part I. Flow and heat transfer in single and two-phase flows**"
Revue Générale de Thermique **34**, 397, p. 77A-90A

B. Prabhakara Rao, P. Krishna Kumar, Sarit K. Das, 2002,
"**Effect of flow distribution to the channels on thermal performance of a plate heat exchanger**"
Chem. Eng. and Processing, vol. 41, p. 49-58

CDs Réunions Alfa Laval
Progress Meeting ART

D. A. Reay, 1993,
"**Method and apparatus for catalytic heat exchange**"
Heat Recovery Systems & CHP, vol. 13, n° 5, p. 383-390

D. Schweich, 2001,
"**Génie de la réaction chimique**"
Technique et documentation, Lavoisier, Paris

Frank P. Incropera et DeWitt, 1990,
"**Fundamentals of heat and mass transfer**"
John Wiley and Sons 3rd Ed.

G. Akay, M. Mackley, R. Ramshaw, 1997,
"**Process intensification: opportunities for process and product innovation**"
Jubilee Research Event, a Two-Day Symposium, Nottingham, UK, **1**, p. 597-606

G. Tanguy, M. Vafaei, J.P. Leclerc, G. Paternotte, 2004,
"**Experimental study of chemical reactions in the OPR: Comparison with a batch reactor**"
CT 0206 – PROG 333 / ALFA LAVAL

Hunter, B. James, G. Mc Guire, 1980,
"**Catalytic combustion: current status and implications for energy efficiency in the process industries**"
Patent written in English 8 pages

Hamid El Qarnia, Marcel Lacroix, 1998,

"**Modélisation d'un échangeur de chaleur compact à courants croisés séparés par des couches de matériau à changement de phase**"
Rev. Gén. Therm., vol. 37, p. 514-524

J. Knox, M. B. Richards, 1919,
"**The basic properties of oxygen in organic acids and phenols; and the quadrivalency of oxygen**"
J. Chem. Soc. (London), 115, 508

J.J. Carberry, 1976,
"**Chemical and catalytic reaction engineering**"
McGraw-Hill

J. R. Bourne, F. Kozicki, U. Moergeli, P. Rys, 1981,
"**Mixing and fast chemical reaction-III**"
Chem. Eng. Sci., vol. 36, n° 10, p. 1655-1663

J. R. Bourne, G. Tovstiga, 1985,
"**Measurement of the diffusivity of 1-naphtol in water with rotating disk**"
Chem. Eng. Commun., 36, 67

J. R. Bourne, O. M. Kut, J. Lenzner, H. Maire, 1990,
"**Kinetics of the Diazo Coupling between 1-Naphtom and Diazotized Sulfanilic Acid**"
Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1761-1765

J. R. Bourne, O. M. Kut, J. Lenzner, 1992,
"**An improved reaction system to investigate micromixing in high intensity mixers**"
Ind. Eng. Chem. Res., 31, 949-958

J. Baldyga, J. R. Bourne, B. Zimmermann, 1994,
"**Investigation of mixing in jet reactors using fast, competitive consecutive reactions**"
Chem. Eng. Sci., vol. 49, n° 12, p. 1937-1946

J. Villermaux, 1995,
"**Génie de la réaction chimique**"
Technique et documentation, Lavoisier 2e Ed., Paris

J. Villermaux,

"**Les principes de réacteurs chimiques**"
Chapitre 3.8, Conclusion générale sur l'optimisation de la sélectivité,
WWW.techniques-ingenieur.fr

Jacobi, M. Anthony, Shah, K. Ramesh, 1998,
"**Air-side flow and heat transfer in compact heat exchangers: a discussion of enhancement mechanisms**"
Heat Transfer Eng. vol. 19, n° 4, p. 29-41

J. Lieto, 1998,
"**Le génie chimique à l'usage des chimistes**"
Technique et documentation

K. LAUER, 1937,
"**Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XIV Mitteil. : Zur Kenntnis der aromatischen Kohlenwasserstoffe**"
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 70, 1127

L. Prat, A. Devatine, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue, F. Chopard, 2005,
"**Performance Evolution of a Novel Concept, Open Plate Reactor, Applied to Highly Exothermic Reactions**"
Chem. Eng. Technol. Vol. 28, n°9, p. 1028-1034

M.K. Bassiouny, H. Martin, 1984,
"**Flow distribution and pressure drop in plate heat exchangers – I, U-type arrangement**"
Chem. Eng. Sci., vol. 39, n° 4, p. 693-700
"**Flow distribution and pressure drop in plate heat exchangers – II, Z-type arrangement**"
Chem. Eng. Sci., vol. 39, n° 4, p. 701-704

M. P. Dudukovic, 1986,
"**Tracer methods in chemical reactors. Techniques and applications**"
Chemical reactor design and technology, NATO ASI series, Ed. Hugo I. de Lasa

M. P. Brungs, B. G. Madeen, P. L. Seage, 1988,
"**Simulation and experimental studies of metastable states of peroxide reactions in stirred reactors**"
Chem. Eng. Sci., vol. 43, n° 9, p. 2451-2455

M. Mahouast, 1988,

"**Etude du mélange en cuve agitée par analyse des champs turbulent de concentration, VLD mono et bidimensionnelle conductimétrie**"
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine

M.P. Brungs, B. G. Madeen, P.L. Saege, 1988,

"**Simulation and experimental studies of metastable states of peroxide reactions in stirred reactors**"
Chem. Eng. Sci., vol. 43, p. 2451-2455

O. Levenspiel, 1999,

"**Chemical Reaction Engineering**"
John Wiley and Sons, 3rd Ed., New York.

P. V. Danckwerts, 1953,

"**Continuous flow systems, Residence Time Distribution**"
Chem. Eng. Sci., vol. 2, n° 1, p. 1-13

P. Hugo, W. Scharper, 1980,

"**Determination of kinetic data of liquid-phase reactions by an adiabatic method**"
German Chemical Engineering, **3**, p.103-112

Pierrette Guichardon, 1996,

"**Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure iodate**"
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine

R. B. Root, R. A. Schmitz, 1969,

"**An experimental study of steady state multiplicity in a loop reactor**"
AIChE Journal, vol. 15, n° 5, p. 670-679

R. David, J. Villermaux, 1987,

"**Interpretation of mixing effects in fast series-parallel reactions in semi-stirred tanks by simple interaction model**"
Chemical Engineering Communications, vol. 54, p. 333-352

S. Claudel, C. Fonteix, J.P. Leclerc, 2001,

"**Application of the possibility theory of the automatic generation of compartment models**"
Second congress on tracers and tracing methods, Nancy
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol. 15, n° 79, p. 237-244

T. H. N. Zwietering, 1959,
"**The degree of mixing in continuous flow systems**"
Chem. Eng. Sci., vol. 11, n° 1, p. 1-15

W.C. Cohen, J. L. Spencer, 1962,
"**Determination of chemical kinetics by calorimetry**"
Chem. Eng. Prog., vol. 58, n° 12, p. 40-41

X. Ni, M.R. Mackhley, 1993,
"**Chemical reaction in batch pulsatile flow and stirred tank reactors**"
Chem. Eng. J., vol. 52, p. 107-114

Z. Stegowski, 1993,
"**Accuracy of Residence Time Distribution Function Parameters**"
Nuclear Geophysics, vol. 7, n° 2, p. 335

Notations et Symboles

A	facteur préexponentiel (loi d'Arrhénius)	(variable)
A	surface extérieure	(m^2)
A	surface d'échange	(m^2)
A	réactif	
A	1-naphtol	
B	acide sulfanilique diazoté	
B	réactif	
C_p	capacité calorifique molaire à pression constante	($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
C_{PR}	capacité calorifique du réacteur	($J.K^{-1}.kg^{-1}$)
C_A^E	concentration du constituant à l'entrée de l'OPR	($mol.l^{-1}$)
C_A^S	concentration du constituant en sortie de l'OPR	($mol.l^{-1}$)
C	concentration	
CFD	computational fluid dynamic	
dh	diamètre hydraulique	(m)
Da	nombre de Damköhler	
DTLM	différence de température logarithmique moyenne	(K)
DTS	distribution des temps de séjour	
DAI	distribution des ages internes	
E	énergie d'activation	($J.mol^{-1}$)
e_{sp}	épaisseur de la paroi	(m)
e_W	Epaisseur de l'ailette	(mm)
F	flux molaire	($mol.s^{-1}$ ou $kg.s^{-1}$)
f	coefficient d'activité moyen, souvent déterminée à partir de la force ionique	
G	fraction d'alimentation étagée	
h_{OPR}	coefficient de transfert de chaleur, côté OPR	($W.m^{-2}.K^{-1}$)
h_{NORDON}	coefficient de transfert de chaleur, côté fluide caloporteur	($W.m^{-2}.K^{-1}$)
H	Longueur de l'ailette	(mm)
H^E	enthalpie entrant dans l'OPR	(J)
H^S	enthalpie sortant de l'OPR	(J)
$\dot{H}$	débit d'enthalpie	($J.h^{-1}$)
ΔH_R	enthalpie de la réaction chimique	($kJ.mol^{-1}$ de constituant)
IEM	Mean Model	
I	force ionique	($mol.l^{-1}$)
J	nombre total de RPAs par trois passes	
j	facteur de Colburn	
K	constante d'équilibre	
k	constante de vitesse (dimension variable suivant l'ordre de la réaction, la définition de la vitesse et des concentrations)	$(mol.m^{-3})^{1-n}S^{-1}$
k_1	constante cinétique du schéma réactionnel à 2 réactions	(eq 1)
k_2	constante cinétique du schéma réactionnel à 2 réactions	(eq 2)
m	masse	(kg)
$\dot{m}$	débit massique	($kg.h^{-1}$)
M	$= C_{B0} / \nu C_{A0}$, rapport stœchiométrique	
N, n	nombre de moles	(mole)
Nu	$Nu = h\ dh / \lambda$	

OPR	Open Plate Reactor	
o-R	2-[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol	
p-R	4-[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol	
p	pression	(Pa)
Pe	critère de Peclet	
P_C	productivité de C	($kg.m^{-3}.s^{-1}$)
Pr	critère de Prandtl	
q	puissance reçue	(W)
Q,q	débit volumique	($m^3.s^{-1}$)
Q_m	débit massique	($kg.s^{-1}$)
$Q_{fluide\ caloporteur}$	débit volumique du fluide caloporteur	($m^3.s^{-1}$)
$Q_{réactionnel}$	débit volumique du mélange réactionnel	($m^3.s^{-1}$)
Q_{total}	débit volumique total dans la cascade de RPA	($m^3.s^{-1}$)
Q_A/Q_B	rapport des débits des écoulements principaux et le secondaire	
$(Q_A/Q_B)_{critique}$	débit critique	
$\dot{Q}$	quantité de chaleur à échanger	($W.s^{-1}$)
Q	1-[(4'-sulfophényl) azo]-2-naphtol	
r_j	vitesse de réaction	($mol.m^{-3}.s^{-1}$)
R	débit de production chimique	($mol.m^{-3}.s^{-1}$)
R	$= \tau\ r / C_0$, vitesse de réaction réduite	
R	constante des gaz parfaits	($J.K^{-1}$)
R	ancienne définition de l'isomère monoazo (p-R)	
$R_{C/A}$	$= n_C/n_{A0}$, rendement opératoire de la production de C à partir de A	
Re	critère de Reynolds	
RPA	réacteur parfaitement agité	
RPAC	réacteur parfaitement agité continu	
S	2,4-bis[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol	
S_R, S_m	Surfaces d'échange (réelle et morte)	(m^2)
$S_{ailette}$	Surface de l'ailette	(m^2)
S_{ech}	Surface d'échange	(m^2)
$S_{C/A,S/B}$	= sélectivité de C ou S par rapport à A ou B	
S_R	surface d'échange réelle	(m^2)
S_m	surface d'échange morte	(m^2)
S_P	surface de passage	(m^2)
S_P	section côté OPR	(m^2)
t	temps, temps de calcul	(s)
t_m	temps de mélange	(s)
t_r	temps caractéristique de la réaction	(s)
t_s	temps de séjour	(s)
T_0	température à l'entrée des différents points d'injection	(K)
T_C, $T_{fluide\ caloporteur}$	température caloporteur	(K)
T^E_C	température caloporteur à l'entrée de l'OPR	(K)
T^S_C	température caloporteur sortie de l'OPR	(K)
$T^{S\ (Vm)}_C$	température caloporteur sortie du volume mort	(K)
$T_{réaction}$, T_R	température réactionnelle	(K)
$T^E_{réaction}$	température réactionnelle à l'entrée de l'OPR	(K)
$T^S_{réactio}$	température réactionnelle en sortie de l'OPR	(K)
$T^{S(Vm)}_{réaction}$	température réactionnelle sortie du volume mort	(K)
T_{Rmax}	température maximale obtenue avec la 3ème réaction	(K)

TS	indice total ségrégé	
ΔT_m	différence de la température caloporteur et réactionnelle	(K)
ΔT	différence de température entrée et sortie	(K)
U	coefficient de transfert de chaleur global	($W.m^{-2}.K^{-1}$)
U	énergie interne	(J)
U	vitesse moyenne du fluide à l'intérieur du réacteur	($m.s^{-1}$)
V_R, V_{total}	volume réactionnel du réacteur	(m^3)
V_m	volume mort	(m^3)
V_R	volume réel ou le volume du réacteur	(m^3)
w	débit massique ou molaire	($kg.s^{-1}$ ou $mol.s^{-1}$)
X	taux de conversion	
X_A	conversion de A	
$\overline{X}_{Amesurée}$	valeur moyenne de la conversion de A mesurée en sortie du réacteur	
$\overline{X}_{Amicro}$	valeur moyenne de la conversion de A de la zone micromélangée	
X_{seg}	indice de ségrégation	
X_S	indice de ségrégation de S ou sélectivité de S	
X_Q	indice de ségrégation de Q ou sélectivité de Q	
X'_S	indice de ségrégation de S (ancienne réaction de Bourne)	

$Y = \frac{\text{Quantite de B transformé en S}}{\text{Quantité initiale de B}}$ dans un réacteur batch (réaction de Bourne)

Symboles grecs

α	rapport de l'espace mort avec l'espace réel, rapport de micromélange	
ε	taux de dissipation d'énergie	($W.kg^{-1}$)
λ	conductivité thermique du fluide	($W.m^{-1}.K^{-1}$)
λ_W	conductivité thermique	($W.m^{-1}.K^{-1}$)
λ_W	conductivité thermique	($W.m^{-1}.K^{-1}$)
μ	viscosité dynamique	($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
ν	coefficient stœchiométrique	
ρ	masse volumique	($kg.m^{-3}$)
τ	temps de passage dans l'OPR	(s)
γ_A	Ratio molaire 1-naphtol/acide sulfanilique diazoté	
ξ	Ratio molaire 2-naphtol/1-naphtol	

Indices

0	initial
o-R	2-[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol
p-R	4-[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol
S	2,4-bis[(4'-sulfophényl) azo]-1-naphtol
Q	1-[(4'-sulfophényl) azo]-2-naphtol
1o	réaction de formation de o-R
1p	réaction de formation de p-R
2o	réaction de formation de S à partir de p-R
2p	réaction de formation de S à partir de o-R

I	courant principal dans la 1ère passe	
II	courant principal dans la 2ème passe	
III	courant principal dans la 3ème passe	
a	injection à la 2ème passe	
b	injection à la 3ème passe	
C	caloporteur	
E	entrée	
j	constituant	
i	numéro de Réacteur Parfaitement Agité (RPA)	
injection	débits ou concentrations d'injection	
m	mort, massique	
micro	zone de micromélange	
R	réacteur, réactionnel, réel	
S	sortie	
segreg	zone de ségrégation	
simu	simulation	
T	total	
tot	total	
V_{mort}, V_m	volume mort	
$V_{réel}$	volume réel	
V_{total}	volume total	
Z	distance relative par rapport à l'entrée de l'OPR	(%)
JcelI	nombre total des cellules 1ère passe	
JcelII	nombre total des cellules 2ème passe	
JcelIII	nombre total des cellules 3ème passe	

Annexes

Annexe I

L'objectif de cette annexe est de présenter l'évolution de la solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau. La solubilité maximale de l'acétate d'éthyle dans l'eau est de 8,7 (g) pour 100 (g) d'eau à 20 (°C) (Figure 1). L'eau et l'acétate d'éthyle forment un azéotrope qui boue à 70,4 (°C) et qui contient 8,5 (% en poids) de l'eau. L'acétate d'éthyle pur boue à 77,1 (°C).

La Figure 1 représente la solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau en fonction de la température.

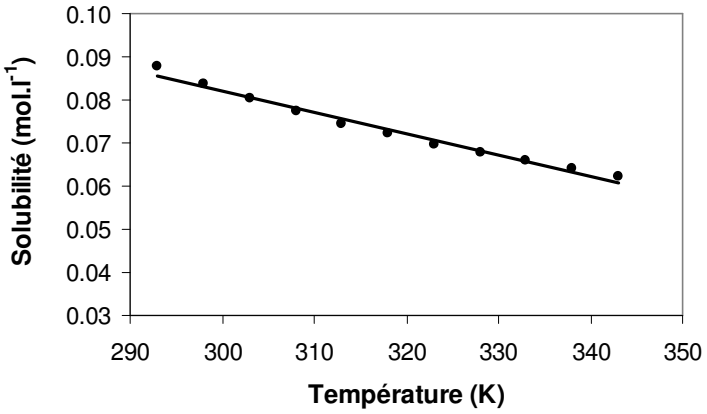


Figure 1: La solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau

La solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau diminue quand la température augmente et elle est exprimée par la relation suivante :

$$\boxed{y = -0.0005x + 0.2315}$$

Où

y : Solubilité de l'acétate d'éthyle
x : Température

Cette figure montre que pour une variation de la température de 293 à 343 (K), la solubilité de l'acétate d'éthyle varie de 0,0876 à 0,0624 ($mol.l^{-1}$).

Annexe II

Cette annexe montre le résultat de simulations de l'OPR dans le cas d'un fonctionnement simple d'échange de chaleur entre un fluide froid et un fluide chaud. Elle permet aussi de voir l'influence du coefficient de transfert de chaleur utilisé dans les simulations. La Figure 1 et la Figure 2 permettent de comparer les résultats obtenus avec une valeur constante du coefficient d'échange et la corrélation semi-empirique du coefficient d'échange établie par le GREThe. Les résultats présentés dans ces deux figures sont ceux de deux expériences de transfert thermique, dans lesquelles de l'eau est utilisée à la place du fluide réactionnel.

Pour la première expérience :

$Q_{fluide\ caloporteur}$ = 1480 ($l.h^{-1}$),
$T_{fluide\ caloporteur}$ = 290,23 (K),
Q_{eau} = 49,4 ($l.h^{-1}$),
T_{eau} = 322,15 (K).

Le modèle de fonctionnement de base de l'OPR est alors uniquement basé sur les équations de transfert de chaleur, les réactions n'étant pas prises en compte.

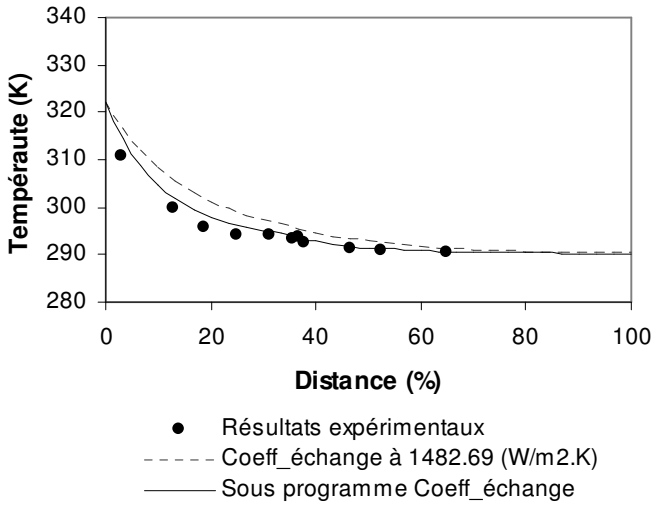


Figure 1 : Influence du coefficient d'échange de chaleur global sur les résultats de simulation, $Q_{fluide\ caloporteur}$ = 1480 ($l.h^{-1}$)

La Figure 1 montre l'évolution de la température du mélange réactionnel (ici l'eau chaude) en fonction du pourcentage de la distance parcourue dans l'OPR (le pourcentage de distance parcourue dans l'OPR est la distance relative par rapport à l'entrée de l'OPR). Elle montre que l'utilisation de la corrélation proposée par le GREThh permet un meilleur accord avec les résultats expérimentaux (ronds noirs) que l'utilisation d'un coefficient de transfert constant.

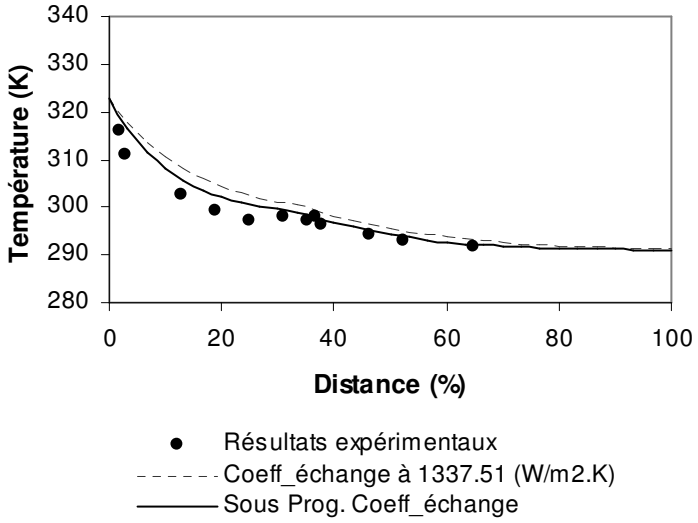


Figure 2: Influence du coefficient global d'échange de chaleur sur les résultats de simulation, $Q_{fluide\ caloporteur}$ = 493 ($l.h^{-1}$)

La Figure 2 présente l'évolution de la température de l'eau chaude avec :

$Q_{fluide\ caloporteur}$ = 493 ($l.h^{-1}$),
$T_{fluide\ caloporteur}$ = 290,66 (K),
Q_{eau} = 49,34 ($l.h^{-1}$),
T_{eau} = 322,65 (K).

La comparaison entre résultats expérimentaux et les résultats issus des simulations avec le coefficient d'échange constant pour un débit plus faible et celui obtenu par le GREThh amènent à la même conclusion que la simulation précédente.

Annexe III

La meilleure compréhension des différents modèles de l'OPR (modèle de fonctionnement de base de l'OPR, modèle de volume mort de l'OPR et modèle des multiples injections de l'OPR) devient possible à l'aide des exemples donnés dans cette Annexe.

1. Modèle de fonctionnement de base de l'OPR, écriture de bilan de matière et de chaleur

1.1 Exemple de l'écriture de bilan de matière pour 2 réacteurs dans la cascade de RPAs :

Supposons que nous ayons seulement deux réacteurs dans la cascade de RPAs. Pour une réaction du premier ordre A → B en phase liquide, un système à quatre équations devra donc être résolu en écrivant le bilan de matière de la façon suivante :

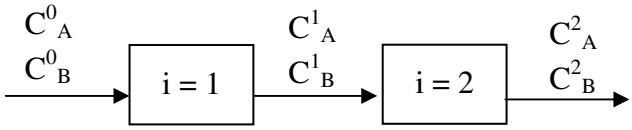


Figure 1 : Exemple d'écriture du bilan de matière pour 2 RPAs en série

Au premier RPA, C^0_B étant égal à zéro et C^0_A ayant une valeur constante, nous avons :

Pour A
$$\frac{C^0_A - C^1_A}{\tau} - kC^1_A = \frac{dC^1_A}{dt}$$

Pour B
$$\frac{-C^1_B}{\tau} + kC^1_B = \frac{dC^1_B}{dt}$$

Au deuxième RPA, nous avons :

Pour A
$$\frac{C^1_A - C^2_A}{\tau} - kC^2_A = \frac{dC^2_A}{dt}$$

Pour B
$$\frac{C^1_B - C^2_B}{\tau} + kC^2_B = \frac{dC^2_B}{dt}$$

1.2 Exemple de bilan énergétique pour 3 RPAs:

Si nous considérons qu'il n'existe que trois réacteurs dans la cascade de RPA, avec une réaction du premier ordre A → B, il y aura six équations de bilan énergétique à résoudre.

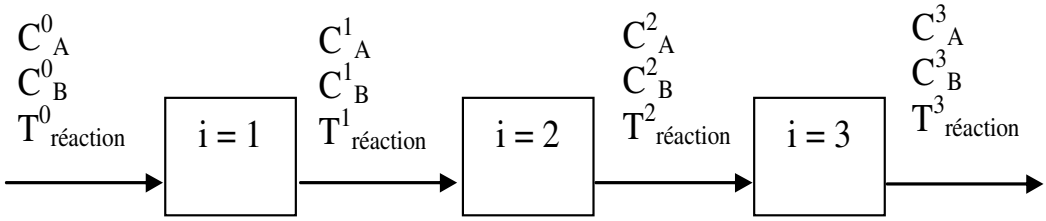


Figure2 : Exemple d'écriture du bilan de chaleur pour 3 RPAs en série

Si i = 1 :

$$q_1 = (Q_m c_p)^0 (T^1_{réaction} - T^0_{réaction}) + V_R k C^1_A C^1_B \Delta H + (mc^1_p) \frac{dT^1_{réaction}}{dt}$$

Si i = 2:

$$q_2 = (Q_m c_p)^1 (T^2_{réaction} - T^1_{réaction}) + V_R k C^2_A C^2_B \Delta H + (mc^2_p) \frac{dT^2_{réaction}}{dt}$$

Si i = 3:

$$q_3 = (Q_m c_p)^2 (T^3_{réaction} - T^2_{réaction}) + V_R k C^3_A C^3_B \Delta H + (mc^3_p) \frac{dT^3_{réaction}}{dt}$$

1.3 Exemple de bilan de matière et de chaleur pour 3 RPAs

Ecoulement à co-courant

Prenons l'exemple d'une cascade de trois RPAs en série où les flux de mélange réactionnel et fluide colporteur sont en configuration de co-courant :

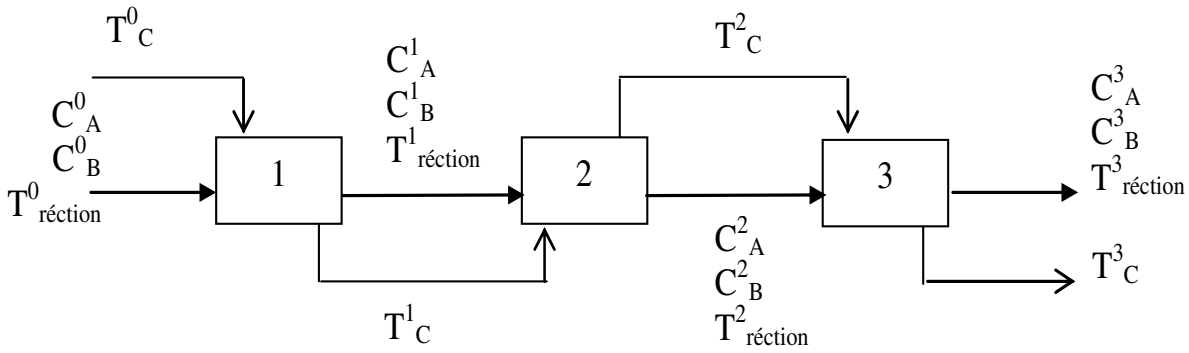


Figure 3: Schéma et notations employés pour les bilans de matière et de chaleur pour 3 RPAs à co-courant

Considérons la mise en œuvre d'une réaction chimique de premier ordre A → B.

Bilans de matière et de chaleur, premier réacteur :

Ici nous devons initialiser les paramètres car à l'entrée du premier réacteur nous avons des concentrations et des températures constantes.

Pour A :

$$\frac{C_A^0 - C_A^1}{\tau} - kC_A^1 = \frac{dC_A^1}{dt}$$

Pour B :

$$\frac{-C_B^1}{\tau} + kC_B^1 = \frac{dC_B^1}{dt}$$

$$q_1 = (Q_m c_p)^0 (T_{réaction}^1 - T_{réaction}^0) + V_R k C_A C_B \Delta H + (mc_p^1)\frac{dT_{réaction}^1}{dt}$$

$$q_1 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^0 - T_C^1) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^1}{dt}$$

$$q_1 = U\,A\,(T_C^1 - T_{réaction}^1)$$

Bilan de matière et de chaleur, deuxième réacteur :

Pour A :

$$\frac{C_A^1 - C_A^2}{\tau} - kC_A^2 = \frac{dC_A^2}{dt}$$

Pour B :

$$\frac{C_B^1 - C_B^2}{\tau} + kC_B^2 = \frac{dC_B^2}{dt}$$

$$q_2 = (Q_m c_p)^1 (T^2_{réaction} - T^1_{réaction}) + V_R k C_A C_B \Delta H + (mc_p^2) \frac{dT^2_{réaction}}{dt}$$

$$q_2 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^1 - T_C^2) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^2}{dt}$$

$$q_2 = U\,A\,(T_C^2 - T^2_{réaction})$$

Bilan de matière et de chaleur, troisième réacteur :

Pour A :

$$\frac{C_A^2 - C_A^3}{\tau} - kC_A^3 = \frac{dC_A^3}{dt}$$

Pour B :

$$\frac{C_B^2 - C_B^3}{\tau} + kC_B^3 = \frac{dC_B^3}{dt}$$

$$q_3 = (Q_m c_p)^2 (T^3_{réaction} - T^2_{réaction}) + V_R k C_A C_B \Delta H + (mc_p^3) \frac{dT^3_{réaction}}{dt}$$

$$q_3 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^2 - T_C^3) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^3}{dt}$$

$$q_3 = U\,A\,(T_C^3 - T^3_{réaction})$$

Nous sommes donc amenés à résoudre ce système de douze équations pour une cascade de trois RPAs. Le système d'équations à résoudre sur l'OPR comme il contient de trois passes pour l'ensemble des passes ce nombre d'équations se multiplie par trois. Nous opérons la même démarche quelque soit le nombre des RPAs.

1.4 Exemple de bilan de matière et de chaleur pour 3 RPAs

Ecoulement à contre-courant

Dans le cas de l'écoulement à contre-courant, le changement dans l'écriture des équations n'intervient qu'au niveau du bilan de chaleur de fluide caloporteur. Au niveau des bilans de matière et de chaleur du mélange réactionnel, nous avons le même système d'équations à résoudre qu'en écoulement à co-courant.

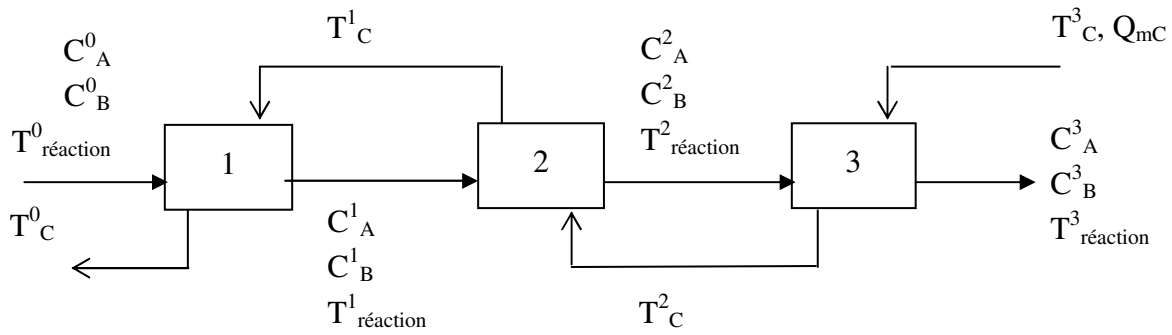


Figure 4 : Schéma et notations employés pour les bilans de matière et de chaleur pour 3 RPAs à contre-courant

Premier réacteur :

$$q_1 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^1 - T_C^0) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^0}{dt}$$

Deuxième réacteur :

$$q_2 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^2 - T_C^1) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^1}{dt}$$

Troisième réacteur :

Pour ce réacteur la température d'entrée du fluide caloporteur T^3_{calo} est une constante.

$$q_3 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^3 - T_C^2) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^2}{dt}$$

2. Modèle de volume stagnant de l'OPR

2.1 Exemple de bilan de matière et de chaleur pour 3 RPAs ayant des zones de recirculation

Prenons l'exemple de trois RPAs en série reliés à co-courant, où la réaction de premier ordre A → B est mise en œuvre.

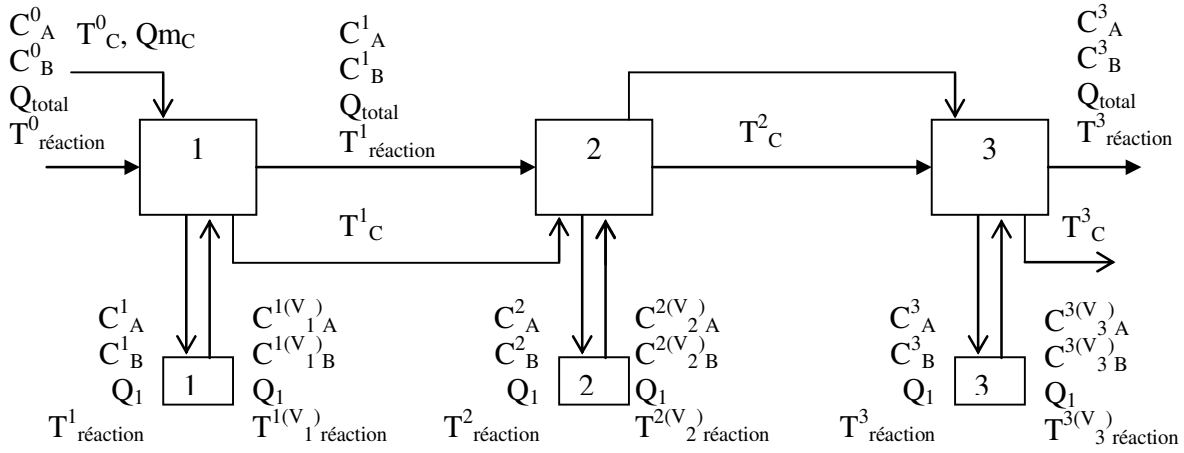


Figure 5 : Flux de matière et de chaleur dans un système de 3 réacteurs agités avec volume mort

<u>Bilans de matière et de chaleur, premier réacteur :</u>

Pour A :

$$\frac{C_A^0 - C_A^1}{\alpha_1 \tau} + \alpha_1 / \alpha_2 \left(\frac{C_A^{1(Vm)} - C_A^1}{\tau} \right) - r^{V_R} = \frac{dC_A^1}{dt}$$

$$\alpha_2 / (1 - \alpha_1) \left(\frac{C_A^1 - C_A^{1(Vm)}}{\tau} \right) - r^{Vm} = \frac{dC_A^{1(Vm)}}{dt}$$

Pour B :

$$\frac{-C_B^1}{\alpha_1 \tau} + \alpha_1 / \alpha_2 \left(\frac{C_B^{1(Vm)} - C_B^1}{\tau} \right) + r^{V_R} = \frac{dC_B^1}{dt}$$

$$\alpha_2 / (1 - \alpha_1) \left(\frac{C_B^1 - C_B^{1(Vm)}}{\tau} \right) + r^{Vm} = \frac{dC_B^{1(Vm)}}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide réactionnel :

$$US_R(T_C^1 - T_{réaction}^1) - (Q_{total}c_p)^0(T_{réaction}^1 - T_{réaction}^0) - (mc_p)^1\frac{dT_{réaction}^1}{dt} - \tau Q_{total}r^{V_R}\Delta H_R = 0$$

$$US_m(T_C^1 - T_{réaction}^{1(Vm)}) - (Q_1c_p)^1(T_{réaction}^{1(Vm)} - T_{réaction}^1) - (mc_p)^{1(Vm)}\frac{dT_{réaction}^{1(Vm)}}{dt} - V_m r^{Vm}\Delta H_R = 0$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur :

$$q = Q_{mC}c_{pC}(T_C^0 - T_C^1) - m_C c_{pC}\frac{dT_C^1}{dt}$$

<u>Bilans de matière et de chaleur, deuxième réacteur :</u>

Pour A :

$$\frac{C_A^1 - C_A^2}{\alpha_1\tau} + \alpha_1/\alpha_2\left(\frac{C_A^{2(Vm)} - C_A^2}{\tau}\right) - r^{V_R} = \frac{dC_A^2}{dt}$$

$$\alpha_2/(1-\alpha_1)\left(\frac{C_A^2 - C_A^{2(Vm)}}{\tau}\right) - r^{Vm} = \frac{dC_A^{2(Vm)}}{dt}$$

Pour B :

$$\frac{C_B^1 - C_B^2}{\alpha_1\tau} + \alpha_1/\alpha_2\left(\frac{C_B^{2(Vm)} - C_B^2}{\tau}\right) + r^{V_R} = \frac{dC_B^2}{dt}$$

$$\alpha_2/(1-\alpha_1)\left(\frac{C_B^2 - C_B^{2(Vm)}}{\tau}\right) + r^{Vm} = \frac{dC_B^{2(Vm)}}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide réactionnel :

$$US_R(T_C^2 - T_{réaction}^2) - (Q_{total}c_p)^1(T_{réaction}^2 - T_{réaction}^1) - (mc_p)^2\frac{dT_{réaction}^2}{dt} - \tau Q_{total}r^{V_R}\Delta H_R = 0$$

$$US_m(T_C^2 - T_{réaction}^{2(Vm)}) - (Q_1c_p)^2(T_{réaction}^{2(Vm)} - T_{réaction}^2) - (mc_p)^{2(Vm)}\frac{dT_{réaction}^{2(Vm)}}{dt} - V_m r^{Vm}\Delta H_R = 0$$

$$q = Q_{mC}c_{pC}(T_C^1 - T_C^2) - m_C c_{pC}\frac{dT_C^2}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur :

<u>Bilans de matière et de chaleur, troisième réacteur :</u>

Pour A :

$$\frac{C_A^2 - C_A^3}{\alpha_1\tau} + \alpha_1/\alpha_2\left(\frac{C_A^{3(Vm)} - C_A^3}{\tau}\right) - r^{V_R} = \frac{dC_A^3}{dt}$$

$$\alpha_2/(1-\alpha_1)\left(\frac{C_A^3 - C_A^{3(Vm)}}{\tau}\right) - r^{Vm} = \frac{dC_A^{3(Vm)}}{dt}$$

Pour B :

$$\frac{C_B^2 - C_B^3}{\alpha_1\tau} + \alpha_1/\alpha_2\left(\frac{C_B^{3(Vm)} - C_B^3}{\tau}\right) + r^{V_R} = \frac{dC_B^3}{dt}$$

$$\alpha_2/(1-\alpha_1)\left(\frac{C_B^3 - C_B^{3(Vm)}}{\tau}\right) + r^{Vm} = \frac{dC_B^{3(Vm)}}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide réactionnel :

$$US_R(T_C^3 - T_{réaction}^3) - (Q_{total}c_p)^2(T_{réaction}^3 - T_{réaction}^2) - (mc_p)^3\frac{dT_{réaction}^3}{dt} - \tau Q_{total}r^{V_R}\Delta H_R = 0$$

$$US_m(T_C^3 - T_{réaction}^{3(Vm)}) - (Q_1c_p)^3(T_{réaction}^{3(Vm)} - T_{réaction}^3) - (mc_p)^{3(Vm)}\frac{dT_{réaction}^{3(Vm)}}{dt} - V_m r^{Vm}\Delta H_R = 0$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur :

$$q = Q_{mC}c_{pC}(T_C^2 - T_C^3) - m_C c_{pC}\frac{dT_C^3}{dt}$$

Avec ces trois RPAs nous avons donc un système de 21 équations à résoudre. Nous employons la même démarche quelque soit le nombre de réacteurs, la réaction mise en œuvre ainsi que la configuration de l'OPR.

3. Modèle de l'OPR avec des multiples injections

3.1 Exemple de bilan de matière et de chaleur pour 2 réacteurs par passe de l'OPR

Prenons l'exemple de 2 passes constituées de 4 RPAs en série à co-courant (2 par passe), où la réaction de premier ordre A → B est mise en œuvre.

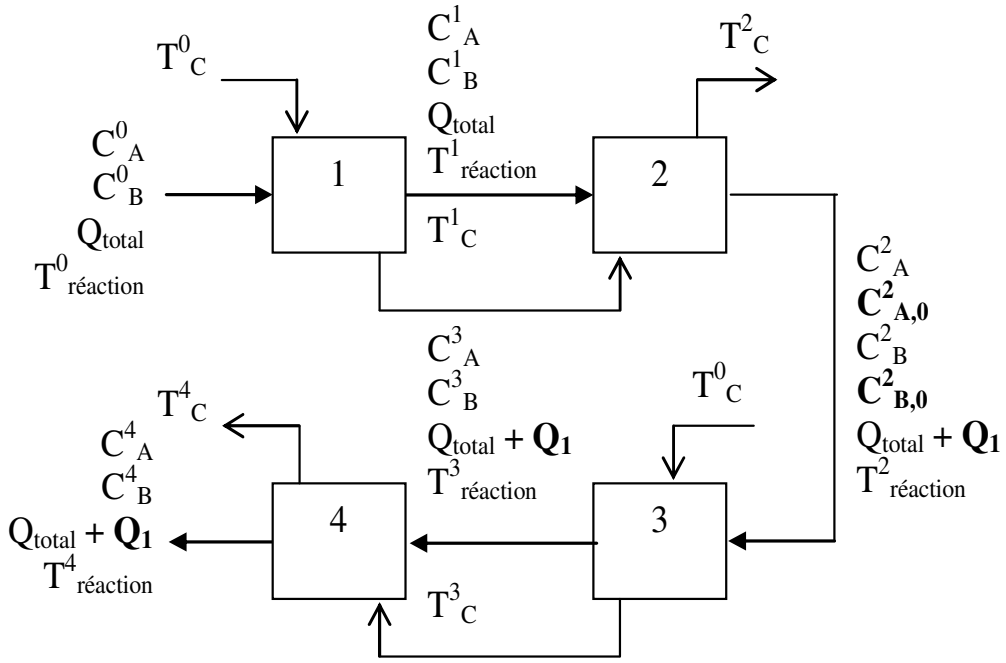


Figure 6 : Représentation des multiples injections pour deux passes et deux RPAs par passe

Bilan de matière pour A, <u>premier</u> réacteur :

$$\frac{C^0_A - C^1_A}{\tau} - r = \frac{dC^1_A}{dt}$$

Bilan de matière pour B, <u>premier</u> réacteur :

$$\frac{-C^1_B}{\tau} + r = \frac{dC^1_B}{dt}$$

Bilan de chaleur, mélange réactionnel, <u>premier</u> réacteur :

$$q_1 = (Q_{total}c_p)^0 (T^1_{réaction} - T^0_{réaction}) + \left(\tfrac{1}{2}\right) V_R r\, \Delta H + (mc^1_p)\frac{dT^1_{réaction}}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur, <u>premier</u> réacteur :

$$q_1 = Q_{mC}c_{pC}(T^0_C - T^1_C) - m_C c_{pC}\frac{dT^1_C}{dt}$$

Bilan de matière pour A, <u>deuxième</u> réacteur :

$$\frac{C_A^1 - C_A^2}{\tau} - r = \frac{dC_A^2}{dt}$$

Bilan de matière pour B, <u>deuxième</u> réacteur :

$$\frac{C_B^1 - C_B^2}{\tau} + r = \frac{dC_A^2}{dt}$$

Bilan de chaleur, mélange réactionnel, <u>deuxième</u> réacteur :

$$q_2 = (Q_{total} c_p)^1 (T_{réaction}^2 - T_{réaction}^1) + \left(\tfrac{1}{2}\right) V_R r\, \Delta H + (mc_p^2) \frac{dT_{réaction}^2}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur, <u>deuxième</u> réacteur :

$$q_2 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^1 - T_C^2) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^2}{dt}$$

Bilan de matière pour A, <u>troisième</u> réacteur :

$$\frac{1}{\tau}\left(\left(\frac{Q_1}{Q_{total}}\right) C_{A,0}^2 + C_A^2 - \left(\frac{(Q_{total} + Q_1)}{Q_{total}}\right) C_A^3\right) - r = \frac{dC_A^3}{dt}$$

Bilan de matière pour B, <u>troisième</u> réacteur :

$$\frac{1}{\tau}\left(\left(\frac{Q_1}{Q_{total}}\right) C_{B,0}^2 + C_B^2 - \left(\frac{(Q_{total} + Q_1)}{Q_{total}}\right) C_B^3\right) + r = \frac{dC_B^3}{dt}$$

Bilan de chaleur, mélange réactionnel, <u>troisième</u> réacteur :

$$q_3 = ((Q_{total} + Q_1) c_p)^2 (T_{réaction}^3 - T_{réaction}^2) + \left(\tfrac{1}{2}\right) V_R r\, \Delta H + (mc_p^3) \frac{dT_{réaction}^3}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur, <u>troisième</u> réacteur :

$$q_3 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^2 - T_C^3) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^3}{dt}$$

Bilan de matière pour A, <u>quatrième</u> réacteur :

$$(Q_{total} + Q_1)/Q_{total} \frac{\left(C_A^3 - C_A^4\right)}{\tau} - r = \frac{dC_A^4}{dt}$$

Bilan de matière pour B, <u>quatrième</u> réacteur :

$$(Q_{total} + Q_1)/Q_{total} \frac{\left(C_B^3 - C_B^4\right)}{\tau} + r = \frac{dC_B^4}{dt}$$

Bilan de chaleur, mélange réactionnel, <u>quatrième</u> réacteur :

$$q_4 = ((Q_{total} + Q_1)c_p)^3 (T_{réaction}^4 - T_{réaction}^3) + \left(1/2\right) V_R r\, \Delta H + (mc_p^4) \frac{dT_{réaction}^4}{dt}$$

Bilan de chaleur, fluide caloporteur, <u>quatrième</u> réacteur :

$$q_4 = Q_{mC} c_{pC} (T_C^3 - T_C^4) - m_C c_{pC} \frac{dT_C^4}{dt}$$

Avec ces quatre RPAs, nous avons le système d'équations ci avant à résoudre. Ce système contient 16 équations algébriques différentielles.

Annexe IV

Un exemple d'un réacteur à alimentation étagée pour une réaction du second ordre en phase liquide est donné dans le paragraphe suivant (*Villermaux, 1995*).

$$A \quad + \quad B \quad \rightarrow \quad \text{produits}$$

$$r = k\, C_A\, C_B$$

A est introduit en totalité dans une cascade comprenant 3 réacteurs de volumes V_1 = 10 (l), V_2 = 15 (l) et V_3 = 20 (l). La moitié de B est introduite dans le premier réacteur, 1/4 dans le deuxième et 1/4 dans le troisième. Nous pouvons calculer le taux de conversion de A, en présence d'un excès stœchiométrique $M = F_{B0} / F_{A0}$.

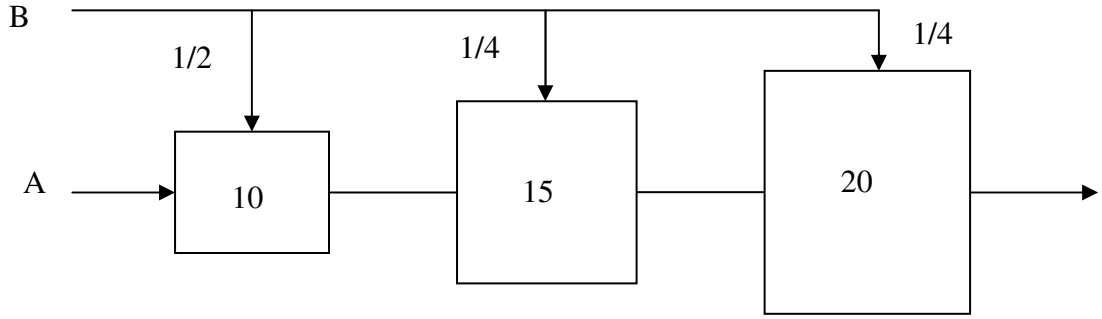


Figure 1: Exemple d'alimentation étagée d'une cascade de réacteurs agités

En utilisant le taux de conversion X_A de A, les équations à résoudre sont :

$$C_{A,k} = \frac{C_{A0}\left(1 - X_{A,k}\right)}{q_{A0} + g_{B,k} q_{B0}} \qquad C_{B,k} = \frac{C_{A0}\left(M_{gB,k} - X_{A,k}\right)}{q_{A0} + g_{B,k} q_{B0}}$$

$$C_{A0}\left(X_{A,k} - X_{A,k-1}\right) = k\tau\ v_k C_{A,k} C_{B,k}$$

k = 1	V_1 = 10/45	$g_{B,1}$ = 1/2
k = 2	V_2 = 15/45	$g_{B,2}$ = 3/4
k = 3	V_3 = 20/45	$g_{B,3}$ = 1

Où :

$q_{A0} = Q_{A0}/Q_0$, $\quad q_{B0} = Q_{B0}/Q_0$, $\quad Q_0 = Q_{A0} + Q_{B0}$ $\quad M = F_{B0}/F_{A0}$

$F_{A0} = C_{A0}Q_0 = C'_{A0}Q_{A0}$

La concentration C'_{A0} est celle dans le courant d'alimentation avant le mélange.

Avant d'effectuer des simulations avec le modèle à alimentation étagée de l'OPR dans un premier temps ce modèle a été comparé avec le modèle de base pour la 1ère réaction.

3.2 Vérification du modèle à alimentation étagée de l'OPR

La figure 2 présente la comparaison pour la 1ère réaction entre les deux modèles, pour les mêmes conditions opératoires. Ces conditions opératoires sont celles de l'étude expérimentale. En négligeant l'échange thermique entre le fluide caloporteur et le fluide réactionnel, nous avons:

J ou nombre total des cellules constituant l'OPR :	45		
Concentration de A en entrée :	C_{AI}	0,091	($mol.l^{-1}$)
Concentration de B en entrée :	C_{BI}	0,281	($mol.l^{-1}$)
Température réactionnelle :	T	292,85	(K)

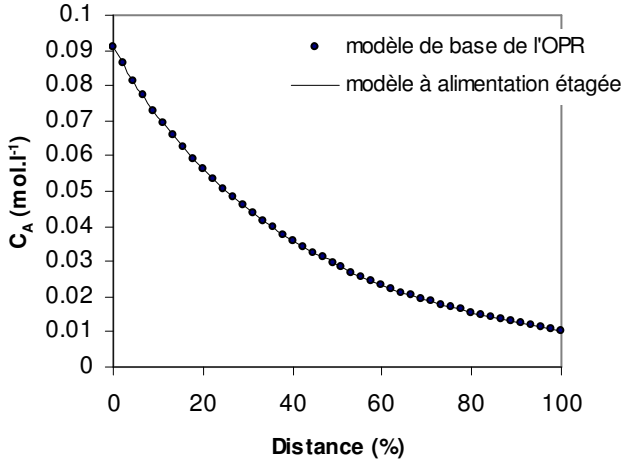


Figure 2 : Profils de concentration obtenus avec les modèles de base et à alimentation étagée de l'OPR pour la réaction 1.

La figure 2 permet de comparer le modèle à alimentation étagée avec le modèle de base de l'OPR. Avec les mêmes conditions opératoires et aux débits d'injection (pour la 1ère et 2ème passes) nuls le même profil de la concentration de A en fonction de la distance est obtenu pour les deux modèles. Ensuite l'influence des multiples injections sur la conversion de A est étudiée.

Annexe IV

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution des concentrations en cas de réaction Bourne à l'intérieur d'un réacteur ces phénomènes ont été modélisés pour un réacteur Batch.

Les résultats suivants montrent comment les concentrations évoluent en fonction de changement des concentrations initiales en entrée du réacteur.

La Figure 2 et la Figure 3 présentent l'évolution de ces concentrations en sortie du réacteur batch pour deux séries de concentrations initiales.

Série 1 : C_{A0}, C_{B0} et C_{C0} sont respectivement à 2, 6 et 2 (mol.l^{-1}), Les $S_{Q/B}$ et $S_{S/B}$ respectivement égale à 0,383 et 0,467 sont obtenues.

Série 2 : C_{A0}, C_{B0} et C_{C0} sont respectivement à 2, 6 et 2 (mol.l^{-1}), Les $S_{Q/B}$ et $S_{S/B}$ respectivement égale à 0,383 et 0,467 sont obtenues.

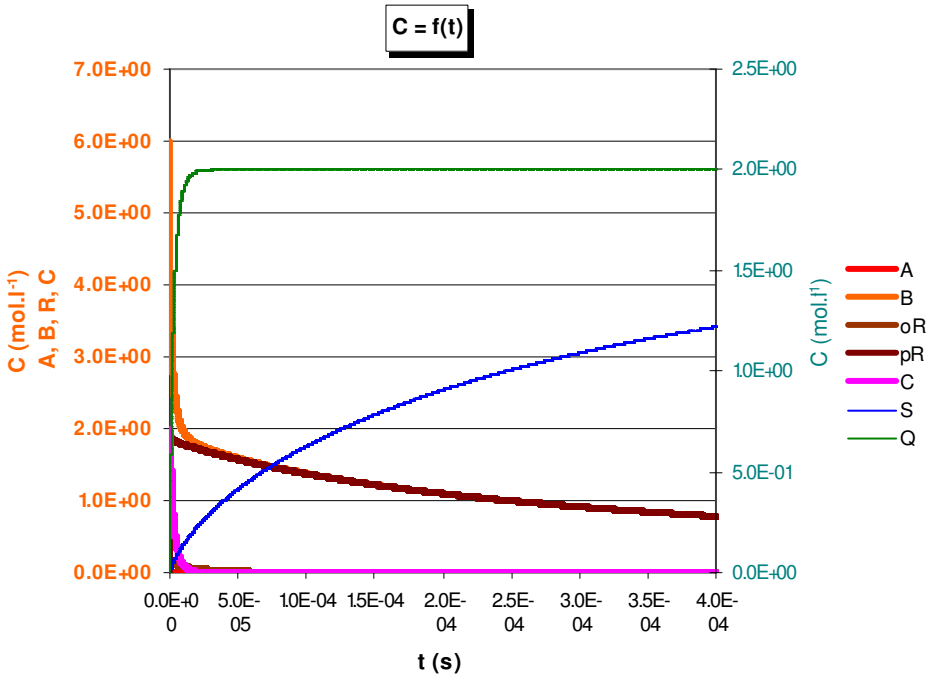


Figure 2 : Evolution des concentrations (cas de réaction de Bourne) en sortie du réacteur Batch

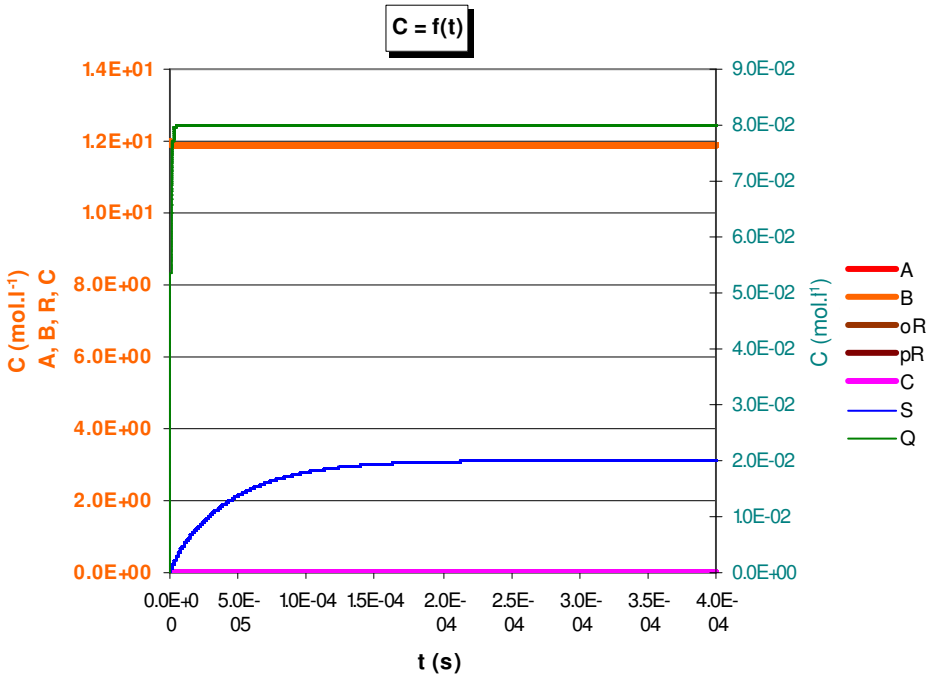


Figure 3 : Evolution des concentrations (cas de réaction de Bourne) en sortie du réacteur Batch

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Hassan PEERHOSSAINI, Professeur, Polytech'nantes, Université de Nantes

Monsieur Michel CABASSUD, Professeur, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame Mahvand VAFAEI ALAMDARI

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude d'un réacteur chimique structuré de type échangeur à plaques hautes performances à l'aide d'un modèle à compartiments détaillé"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des procédés et des produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 06 juin 2006
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Study of a structured reactor based on high performances heat plate exchanger within a detailed compartments model

The implementation of exothermic chemical reactions is strongly limited by the dissipation of the heat generated. Because of this, a new concept of structured heat exchanger reactor has been developed by Alfa Laval. This reactor is named OPR (Open Plate Reactor). This reactor is based on high performances heat plate exchanger in which small inserts allow a good mixing of the reactants. Moreover the reactants may be injected in several points whereas numerous configurations allow to alternate co-current and counter-current flows between reactive fluid and cooling fluid depending on the needs.
Residence Time Distribution (RTD) experiments have been carried out to characterize the fluid behaviour. The experiments have been conducted in a large range of operating flow-rates and for several viscosities. The flow behaviour has been modeled by the perfect mixing cells in series exchanging with a stagnant zone. The time of exchanging and the volume of the stagnant zone have been precisely estimated as a function of viscosities and flow-rates.
The heat and mass balances have been added into this model in order to simulate three chemical reactions in homogeneous liquid medium for which the kinetic's is well known:

- Alkaline hydrolysis of ethyl acetate,
- Alkaline hydrolysis of ethylene glycol diacetate,
- Oxidation of sodium thiosulphate by hydrogen peroxide.

A reasonable agreement has been found between experimental results and simulations both for productivity and selectivity of the reactions. For the exothermic reaction the experimental and simulated temperature profiles have been compared. The model gives a reasonable representation except under certain conditions for which the amplitude of the hot point is over estimated. This difference provides that the axial conduction in the solid is not taken into account in the model. The model has been used to study the behaviour of the reactor for several configurations for which experimental results are not still available.
Moreover a new concept of compartmental model has been developed to simulate the results obtained with reaction tests for micro mixing evaluation of the reactant's inlet.

Key-words: Heat exchanger reactor, exothermic reactions, micro-mixing, intensification, RTD, compartments model

Etude d'un réacteur chimique structuré de type échangeur à plaques hautes performances à l'aide d'un modèle à compartiments détaillé

La mise en œuvre de réactions chimiques exothermiques est fortement limitée par la dissipation de l'énergie libérée. Afin de proposer une solution à ce problème, un nouveau type de réacteur multifonctionnel a été développé par la société Alfa Laval. Ce réacteur chimique est un échangeur de chaleur à hautes performances au sein duquel des chicanes ont été introduits pour améliorer le mélange. Par ailleurs, les réactifs peuvent être injectés à différents points du réacteur. De plus, de nombreuses configurations de circulation des fluides réactifs et caloporteur sont possibles. L'OPR (Open Plate Reactor) contenant 3 passes, l'écoulement de ces deux fluides peut être alterné à co- ou contre-courant dans chaque passe d'où 8 configurations sera possible.
Afin d'étudier l'écoulement, des mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS) ont été réalisées pour de nombreuses conditions opératoires et pour différentes viscosités de fluide. L'écoulement a été modélisé par le modèle des mélangeurs en cascade avec échange avec une zone stagnante. Les temps d'échange et la proportion de volume stagnant ont été précisément estimés en fonction des débits et des viscosités. Les bilans de chaleur et de matière ont été inclus dans ce modèle afin de simuler trois réactions chimiques en milieu liquide homogène et pour lesquelles les cinétiques de réaction sont connues :

- Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle
- Hydrolyse alcaline de l'éthylène glycol diacétate
- Oxydation du thiosulfate par le peroxyde d'oxygène

Un accord satisfaisant a été obtenu entre les résultats expérimentaux et le modèle au niveau de la productivité, conversion et de la sélectivité des réactions. Pour la réaction exothermique, les profils de température expérimentaux ont été comparés avec ceux obtenus par le modèle. Les résultats obtenus par le modèle s'accordent bien avec ceux des expériences. Cet accord est moins satisfaisant pour certaines conditions opératoires où la température du point chaud est surestimée. Cet écart a été imputé à la conduction axiale dans le solide, non considérée dans le modèle. Le modèle a aussi été utilisé pour étudier le comportement du réacteur dans des configurations pour lesquelles il n'y a pas de données expérimentales.
De plus, un nouveau concept de modèle à compartiments a été développé pour simuler les résultats obtenus avec des réactions tests de micromélange au niveau des injections des réactifs.

Mots clés : Réacteur échangeur de chaleur, réactions exothermiques, micromélange, intensification, DTS, modèles à compartiments