

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention d'un diplôme de Master en

Chimie Pharmaceutique

Thème :

**CONCEPTION ET REALISATION D'UN MINI-REACTEUR
CHIMIQUE A DOUBLE PAROI**

Réalisé par :

Hadj-Moussa Ouerdia

Boutaleb Nadia

Proposé par :

F.Ayati

Membres de Jury :

F. Fernane

Professeur

UMMTO Présidente

F. Ferrag

Maître de conférence (MCB)

UMMTO Examinatrice

F. Ayati

Maître de conférence (MCB)

UMMTO Encadreur

Septembre 2016

Résumé

Le principal objectif de ce travail est la conception et réalisation d'un mini-réacteur chimique à double paroi de capacité 1L, pour des fins pédagogiques. L'étude des propriétés des matériaux les plus utilisés dans le domaine de la chimie a conduit à choisir le verre comme matériaux de réalisation. Les dimensions du réacteur sont déduites à partir des bilans de matière. Le mode d'écoulement choisi est l'écoulement continu. Le concept de distribution des temps de séjour (DTS) a été retenu pour évaluer l'efficacité du mini-réacteur. La comparaison du temps de séjour moyen avec le temps de passage (cas idéal) implique la présence ou non d'un volume mort ou d'un court-circuit. L'écart entre le réacteur réel et le réacteur idéal est alors déterminé.

Mots clés : Réacteurs chimiques, matériaux, temps de séjour moyen, temps de passage.

Abstract

The main objective of this work is the design and production of a chemical minireactor double wall, capacity 1L, for educational purposes. The study of the properties of the materials used in the field of chemistry led to choose glass as carrying materials. The reactor dimensions are derived from the material balances. The flow mode selected is the continuous flow. The concept of distribution of the residence time (DTS) was selected to evaluate the effectiveness of the mini-reactor. The comparison of the mean residence time with the passage of time (ideally) implies the presence or absence of a dead volume or a short circuit. The difference between the reel and the ideal reactor is then determined.

Keywords: chemical reactors, materials, mean residence time, lap times.

Remerciements

Ce travail a été réalisé aux laboratoires Chimie Pharmaceutique de l'UMMTO et l'Entreprise Nationale des Verres et Abrasifs ENAVA.

Nous commencerons par remercier et rendre grâce à Dieu le tout puissant pour nous avoir donné le courage et la volonté de mener à bon terme ce travail.

Nous tenons à témoigner notre profonde gratitude et adressons nos vifs remerciements à Mme F. AYATI, enseignante à l'UMMTO qui a suivi notre travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité. Merci pour ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien.

Nous adressons nos remerciements à Mlle D. BEGGAZ, ingénieur au laboratoire de Chimie Pharmaceutique et à toutes les personnes de l'Entreprise Nationale des Verres et Abrasifs ENAVA pour leur aide et leur chaleureux accueil.

Nous remercions Mme F. FERNANE, Professeur à l'UMMTO pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à remercier également Mme F. FERRAG, Maître de Conférences à l'UMMTO de bien vouloir examiner notre travail.

Un grand merci à tous ceux et celles ayant contribué de près comme de loin à l'aboutissement de ce modeste travail.

Enfin, nos chaleureux remerciements sont adressés à nos chers parents qui nous ont toujours encouragées dans nos études, et qui nous poussent chaque jour à aller de l'avant.

Dédicaces

C'est avec honneur que je dédie ce travail :

À mes très chers parents, pour tout ce qu'ils représentent pour moi, tous les sacrifices qu'ils font sans compter, ils ont toujours été présents pour moi ;

À mes frères adorés: Kamel, Mohamed et mahdi

À ma partenaire de travail NADIA, je n'aurai pas pu être plus ravie d'avoir partagé ce travail avec toi ;

*À mes amis qui me soutiennent ; plus particulièrement :
Assia, Dahbia, Sarra, Rima et Nadia ;*

À toute la famille HADJ-MOUSSA, qui m'a tant encouragée;

Et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Ouerdia

Dédicaces

C'est avec honneur que je dédie ce travail :

À mes très chers parents, pour tout ce qu'ils représentent pour moi, tous les sacrifices qu'ils font sans compter, ils ont toujours été présents pour moi. Merci de m'avoir donné les armes pour affronter la vie ;

À mon frère Amirouche et mes sœurs Samira, Katia et Samia ;

À mes neveux Saïd, samy et yani

À mes nièces mélissa, inas et lyliane

À ma partenaire de travail Ouerdia, je n'aurai pas pu être plus ravie d'avoir partagé ce travail avec toi ;

À mes amis qui me soutiennent, plus particulièrement :

Sara, Dehbia, Assia, Ryma et Ouerdia ;

À toute la famille Boutaleb, et Gherdane;

Et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nadia

Sommaire**Liste des figures****Liste des tableaux****Nomenclature****Introduction générale** 1**Recherche bibliographique****Chapitre 1: Réacteurs chimiques**

1.1. Réacteurs chimiques.....	3
1.2.. Critères de classification des réacteurs.....	3
1.2.1. Nombre et nature des phases en présence.....	3
1.2.2. Mode de fonctionnement du réacteur.....	4
1.2.3. Mode d'activation et de transformation chimique.....	4
1.3. Réacteurs idéaux.....	5
1.3.1. Réacteur parfaitement agité.....	5
1.3.1.1. Réacteur fermé.....	5
1.3.1.2 Réacteur ouvert.....	5
1.3.1.3. Réacteur semi fermé ou semi ouvert.....	6
1.3.2. Réacteur piston.....	6
1.4. Réacteur réel.....	6
1.4.1. Temps de séjour- âge interne- espérance de vie.....	7
1.4.2.. Notion de la Distribution de Temps de Séjour.....	7
1.4.2.1. Aspect théorique de la DTS	7
1.4.2.2. Caractérisation expérimentale d'une distribution des temps de séjour.....	8
1.4.3. Diagnostique de mauvais fonctionnement.....	9

Chapitre 2 : Conception de réacteur

2.1 Généralité sur les différentes étapes de la conception d'un équipement industriel.....	11
2.2. Généralités sur la sélection des matériaux.....	11
2.3. Classes de matériaux.....	12

2.3.1. Acier inoxydable.....	12
2.3.1.1. Propriétés chimiques.....	12
2.3.1.2. Propriétés physiques.....	12
2.3.2. Aluminium.....	12
2.3.2.1. Propriétés physiques de l'aluminium.....	13
2.3.2.2. Propriétés chimiques de l'aluminium.....	13
2.3.3. Verre.....	13
2.3.3.1. Propriétés chimiques.....	13
2.3.3.2. Propriétés physiques.....	14
2.4. Propriétés de verre Borosilicate.....	14
2.4.1. Propriétés physiques.....	14
2.4.2. Résistance à la compression.....	15
2.4.3. Indications techniques pour la transformation.....	15
2.5. Bilan de matière dans un réacteur.....	15
2.5.1. Réacteur fermé parfaitement agité.....	16
2.5.2. Réacteur semi- fermé parfaitement agité.....	17
2.6. Bilans thermiques dans les réacteurs idéaux.....	18
2.6.1. Equation de bilan thermique dans un réacteur parfaitement agité.....	18

Réalisation et expérimentation

Chapitre 3: Etude d'une cinétique en réacteur semi-fermé

Introduction.....	20
3.1. Première partie : Détermination de la constante de vitesse dans un réacteur fermé.....	20
3.1.1. Méthodologie expérimentale.....	20
3.1.1.1. Préparation des solutions.....	20
3.1.1.2. Calcul des concentrations de NaI, $K_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_3$	20
3.1.1.3. Manipulation.....	21
3.1.2. Traitement des résultats.....	22

3.1.2.1. Méthode intégrale k_1	24
3.1.2.2. Méthode différentielle k_d	26
3.2. Deuxième partie: Réacteur Semi-fermé.....	26
3.1.1. Méthodologie expérimentale.....	26
3.2.2. Traitement des résultats.....	28
Conclusion.....	31

Chapitre 4 : Réalisation du réacteur

Introduction.....	32
4.1. Appareils et outils utilisés.....	32
4.1.1. Tour.....	32
4.1.2. Four électrique (à moufle).....	32
4.1.3. Four Arche.....	33
4.1.4. Polariscopes.....	33
4.1.5. Tronçonneuse.....	33
4.1.6. Chalumeaux.....	33
4.1.7. Lame diamantée.....	33
4.1.8. Plaque ou palette de graphite.....	33
4.1.9. Instruments de mesure.....	34
4.1.10. Tige de graphite.....	34
4.1.11. Tournette de soufflage.....	34
4.2. Techniques utilisées.....	34
4.2.1. Soufflage.....	34
4.2.2. Perçage.....	34
4.2.3. Rodage.....	34
4.3. Etapes de la réalisation du réacteur.....	34
Conclusion.....	40

Chapitre 5 : Efficacité du réacteur

Introduction.....	41
-------------------	----

5.1. Cas où le réacteur contient le permanganate de potassium.....	41
5.1.1. Méthodologie expérimentale.....	41
5.1.1.1. Réactions mises en jeu.....	42
5.1.1.2 Calcul de la concentration de MnO_4^-	42
5.1.2. Traitement des résultats.....	43
5.1.3. Interprétation des résultats.....	44
5.1.3.1 Calcul de temps de séjour moyen \bar{t}_s^-	44
5.1.3.2. Diagnostic du mauvais fonctionnement du réacteur.....	45
5.2. Cas où le réacteur contient l'eau.....	46
5.2.1. Méthodologie expérimentale.....	46
5.3. Proposition de solution pour augmenter l'efficacité du réacteur réalisé.....	48
5.3.1. Amélioration de l'agitation.....	48
5.3.2. Calcul du débit adéquat.....	48
Conclusion.....	49
Conclusion général.....	50

Références bibliographiques

ANNEXES

Annexe 1

Annexe 2

Annexe 3

Annexe 4

Liste des figures

Figure	page
Figure 1.1. Réacteur fermé	5
Figure 1.2. Réacteur ouvert	5
Figure 1.3. Réacteur semi fermé (ou semi ouvert)	6
Figure 1.4. Réacteur piston	6
Figure 1.5. Volume mort	10
Figure 1.6. Court circuit	10
Figure 3.1. Schéma de mode opératoire de la première expérience (réacteur fermé)	21
Figure 3.2. Evolution de la concentration en iode au cours du temps $[I_2] = f(t)$	24
Figure.3.3. $\ln \frac{0,1-2[I_2]}{0,06-[I_2]}$ en fonction du temps	25
Figure 3.4. Schéma de mode opératoire de la deuxième expérience (réacteur semi fermé)	27
Figure 4.1. Schéma du réacteur à réaliser	36
Figure 5.1. Photo du montage expérimental : le réacteur contient le permanganate de potassium	43
Figure.5.2. Graphe de $\frac{[MnO_4^-]_t}{[MnO_4^-]_0}$ en fonction du temps	45
Figure 5.3. Photo du montage expérimental : le réacteur contient de l'eau	47
Figure 5.4. : Courbe de $\frac{[MnO_4^-]_t}{[MnO_4^-]_0}$ en fonction du temps	48
Figure 5.5. Cuve mécaniquement agitée standard	49

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau 2.1. Vitesse de refroidissement	15
Tableau 3.1. Concentrations, masse volumique et, masse molaire des réactifs	21
Tableau 3.2. Evolution de la réaction	22
Tableau 3.3. Concentrations en iode obtenus en réacteur fermé au cours du temps	23
Tableau 3.4. Concentrations en diiode formé en réacteur semi continu au cours du temps	28
Tableau 3.5. Concentrations du diiode formé obtenues par calcul	30
Tableau 3.6. Ecart relatif entre la concentration calculée et la concentration expérimentale	31

Liste des abréviations

Nomenclatureur	Définitions
DTS	Distribution des temps de séjour
ENAVA	Entreprise Nationale des Verres et Abrasifs
Al	Aluminium
SiO ₂	Silice
NaI	Iodure de sodium
K ₂ S ₂ O ₈	Persulfate de potassium
Na ₂ S ₂ O ₃	Thiosulfate de sodium
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
KMnO ₄	Permanganate de potassium
H ₂ O ₂	Eau oxygénée
NaOH	Oxyde de sodium
I	Intensités du rayon
V _m	Volume mort ou stagnant
Q _{ve}	Débit d'entrée
Q _{vs}	Débit de sortie
K	Constante de vitesse
V _R	Volume réactionnel
V _a	Volume accessible au fluide
E _(t)	Fraction de débit de sortie
h _i	Enthalpie molaire spécifique
i	Constituant inertes
H _{JS}	Flux d'enthalpie à la sortie du réacteur
H _{JE}	Flux d'enthalpie à l'entrée du réacteur

H_R	L'enthalpie de la carcasse et des accessoires de l'appareil
\bar{t}_s	Temps de séjour moyen
τ_p	Temps de passage
D	Diamètre extérieur
E_p	Epaisseur
λ_w	Conductibilité thermique
α	Dilatation thermique
E	Module d'élasticité

Notations et symboles

Symbole	Unité	Définition
P	bar	Résistance à la compression
φ	ml/min	Débit volumique
M	g/mo	Masse molaire l.
ρ	g/l	Masse volumique
λ_w	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductibilité thermique .
α	K	Dilatation thermique
E	$N.mm^{-2}$	Module d'élasticité
ρ	kg/dm^3	Densité

Introduction générale

INTRODUCTION

Le génie de la réaction chimique est une branche du génie des procédés qui traite des méthodes de mise en œuvre rationnelle, des transformations de la matière et des appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs.

En général, le réacteur ne représente pas la plus grosse part de l'investissement dans un procédé industriel, et pourtant, ses caractéristiques de fonctionnement conditionnent les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix de la température et de la pression) et les dispositifs placés en aval, pour la séparation des produits notamment. Une amélioration de quelques points de rendement du réacteur peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et de production. En ce sens, le réacteur est véritablement le « cœur du procédé », qui requiert toute l'attention de l'ingénieur [1].

Le principal but de ce travail est la conception et réalisation d'un mini-réacteur chimique à double paroi, de capacité 1 L, pour des fins pédagogiques. En effet, plusieurs manipulations de type synthèses ou suivit d'une cinétique à différentes températures pourront être réalisées dans ce mini réacteur.

Ce mémoire est structuré en 5 chapitres, les deux premiers chapitres sont consacrés à la revue bibliographique.

Dans le premier chapitre, une définition d'un réacteur chimique est donnée; les critères de classification des réacteurs y sont abordés et expliqués en détail. L'écart qui existe entre le réacteur idéal et le réacteur réel est mis en évidence à la fin de ce premier chapitre.

Les étapes de la conception de réacteur, le choix des matériaux et le bilan de matière dans un réacteur discontinu et semi fermé ainsi que, les bilans thermiques dans les réacteurs idéaux ont été présentés au chapitre 2.

A fin d'opter pour quel type de réacteur que nous allons réaliser (continu ou discontinu). Nous avons, dans le chapitre 3, simulé une manipulation constituée de deux parties. La première consiste à déterminer la constante de vitesse de formation de diode dans un réacteur fermé (bêcher fermé). Cette constante sera utilisée dans la deuxième partie pour prévoir et vérifier l'évolution de la même réaction dans un réacteur semi-fermé (bêcher alimenté par une ampoule à décanter).

Le chapitre 4 est consacré à la réalisation du mini-réacteur, qui s'est déroulée au niveau de l'Entreprise Nationale des Verres et Abrasifs (ENAVA) cis à THENIA, wilaya de Boumerdés. Les différents appareils et outils ainsi que les techniques utilisées lors de la réalisation de mini-réacteur sont abordés.

Le concept de distribution des temps de séjour (DTS) a été retenu pour évaluer l'efficacité du mini-réacteur. Cette approche systémique qui repose sur l'utilisation d'un traceur pour marquer certaines molécules du constituant à tracer, est parfaitement adaptée à cette problématique. Ceci est l'objet du dernier chapitre.

La conclusion de ce mémoire présente une récapitulation des résultats importants et des recommandations pour les travaux à venir.

Recherche bibliographique

Chapitre 1

Réacteurs chimiques

1.1. Réacteurs chimiques

Un réacteur chimique est un appareil permettant d'accomplir une transformation chimique ou biochimique pour convertir des constituants moléculaires en d'autres constituants.

Dans une installation industrielle un « réacteur chimique » est généralement associé à un ensemble de composants industriels (des pompes, des vannes, des réservoirs, des échangeurs de chaleur, des chaudières, ...etc.). Ces composants placés en amont et en aval, permettent les traitements physiques des réactifs et des produits des réactions en cours [2,3].

1.2. Critères de classification des réacteurs

Les critères de classification permettent de définir un ensemble de catégories de réacteurs et d'identifier ainsi un quelconque réacteur selon ces caractéristiques pour le classer sous la catégorie appropriée.

Dans ce sens, les critères de classification à l'échelle macroscopique d'un réacteur chimique sont définis comme suit :

- le nombre et la nature des phases en présence ;
- le mode de fonction du réacteur ;
- le mode d'activation de la transformation chimique [4].

1.2.1. Nature et nombre de phase en présence

Ce critère concerne l'état physique du mélange réactionnel. Il existe deux types de réacteurs suivant ce critère :

- ✓ **Réacteurs monophasiques** : où le mélange réactionnel est sous forme d'une seule phase qui peut être gazeuse ou liquide.
- ✓ **Réacteurs polyphasiques** : dans ce type de réacteurs, appelés aussi réacteurs hétérogènes, le mélange réactionnel est constitué de plusieurs phases. On distingue deux types de mélange :
 - **mélange polyphasique composé de trois phases** : Gaz+Liquide+Solide.
 - **mélange polyphasique composé de deux phases** : appelés aussi mélanges biphasiques, pouvant présenter les combinaisons suivantes :Gaz + Liquide ; Gaz + Solide ; Liquide + Solide.

Dans le cas où la phase solide est présente, il faut faire la distinction entre les cas où le constituant solide impliqué dans la réaction sert de catalyseur et ne prend donc pas part à la réaction, et ceux où les constituants solides présents prennent part à la transformation et sont de ce fait des réactifs ou des produits de la réaction [5].

1.2.2. Mode de fonctionnement du réacteur

Ce critère dépend de la construction interne du réacteur et de l'écoulement du mélange réactionnel. En effet, ce sont les exigences pratiques de l'exploitation de l'installation qui déterminent le choix du mode de fonctionnement pour accomplir un processus désigné. Deux cas de réacteur existent:

1^{er} cas : se base sur un critère de classification lié à la construction interne du réacteur, par exemple : réacteurs à lit fluidisé ; réacteurs à lit fixe ;...etc. ces réacteurs sont dans l'ensemble des réacteurs hétérogènes.

2^{ème} cas : se base sur un critère de classification lié au mode d'écoulement du mélange réactionnel, on distingue alors : les réacteurs fermés ; les réacteurs semi continus : les réacteurs continus ;...etc. [6].

1.2.3. Mode d'activation de la réaction

Ce critère de classification dépend du déroulement de la réaction. Ainsi pour stimuler la réaction et augmenter sa vitesse il existe deux types de facteur: les catalyseurs et la thermicité de la réaction.

Pour augmenter la vitesse d'une réaction et améliorer ainsi la productivité d'un procédé, les catalyseurs chimiques sont souvent utilisés pour interagir avec les molécules des réactifs et accélérer leur transformation et obtenir ainsi plus rapidement les produits désirés.

Par rapport à ce critère de classification il existe deux types de réacteur :

- ✓ **Réacteurs catalytiques :** dans lesquels le catalyseur est déjà présent dans le mélange réactionnel sous forme suspendue, ou fixé par un dispositif incorporé dans le réacteur appelé un lit.
- ✓ **Réacteurs non catalytiques :** tous les constituants du mélange réactionnel sont impliqués dans le processus de transformation sauf le constituant considéré comme solvant ou substances inertes.

Concernant la thermicité de la réaction, la plupart des réactions chimiques rencontrées en pratique sont caractérisées par la consommation ou le dégagement de chaleur. Ces réactions sont désignées, respectivement, par « réaction endothermiques » ou « réaction exothermiques ». Ce facteur lié à toute transformation chimique, a une influence sur la cinétique de la réaction, d'où l'intérêt d'équiper le réacteur de dispositifs d'échange thermique. Ce dispositif est capable de transférer ou non, la chaleur correspondante. On

distingue ainsi deux cas particuliers de réacteurs selon ce critère de classification à savoir : les réacteurs adiabatiques et les réacteurs isothermes [7].

1.3. Réacteurs idéaux

Il existe deux familles de réacteur idéal :

1.3.1. Réacteur parfaitement agité

Ces réacteurs sont homogènes en concentrations et en températures à un instant donné.

On distingue trois familles de réacteur parfaitement agité :

1.3.1.1. Réacteur fermé

Dans le réacteur fermé (**Figure 1.1**) l'ensemble des réactifs est chargé au temps $t=0$ et la réaction se produit sans échange de matière avec l'extérieur. Les concentrations, identiques dans l'ensemble du volume réactionnel à un instant donné, évoluent au cours du temps. La température sera contrôlée par échange thermique, généralement à travers les parois de réacteur [8].

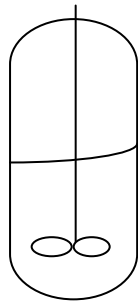


Figure 1.1. Réacteur fermé

1.3.1.2. Réacteur ouvert

Dans ce type de réacteur (**Figure 1.2**) le volume réactionnel est constant, les concentrations sont homogènes au cours du temps. Le réacteur ouvert est alimenté par un débit volumique Q_{ve} constant, et avec soutirage d'un débit volumique Q_{vs} . Le courant de produits extrait du réacteur a la même composition instantanée que le mélange réactionnel [8].

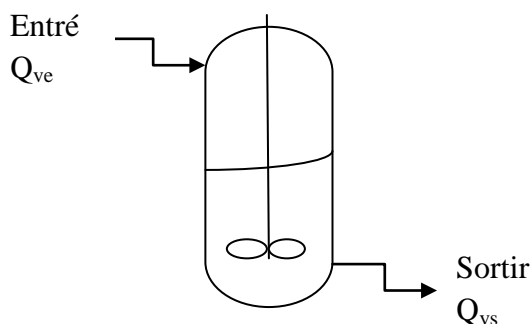


Figure 1.2. Réacteur ouvert

1.3.1.3. Réacteur semi fermé ou semi ouvert

Dans le réacteur semi ouvert (**Figure 1.3 (a)**) des réactifs ou des inertes sont alimentés avec un débit Q_{ve} . Dans le réacteur semi fermé (**Figure 1.3 (b)**) des réactifs ou des inertes sont soutirés avec un débit Q_{vs} . Le volume réactionnel ainsi que les concentrations sont donc variables au cours du temps. Les concentrations sont constantes à un instant donné dans l'ensemble du volume réactionnel [8].

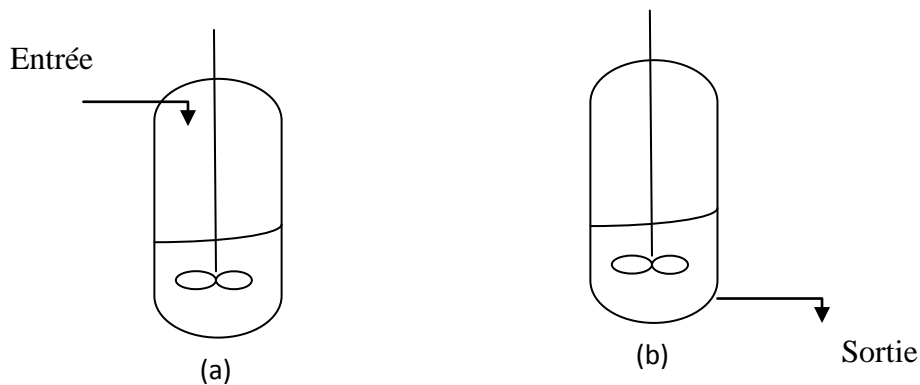


Figure 1.3. Réacteur semi fermé (a) ; réacteur semi ouvert (b)

1.3.2. Réacteur piston

Le mélange réactionnel est en écoulement piston (**Figure 1.4**) lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion axiale négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement. Elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré parallèlement au sens de l'écoulement. Toutes les particules entrées ensemble ont un même temps de séjour dans le réacteur [9].

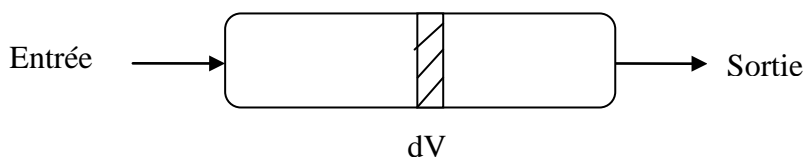


Figure 1.4. Réacteur piston

1.4. Réacteur réel

Dans un réacteur réel, les molécules présentes à un instant donné n'ont pas toutes forcément le même âge, et elles n'auront pas non plus toutes le même temps de séjour.

Un réacteur réel a un comportement qui s'écarte du modèle idéal et il serait intéressant de pouvoir chiffrer cet écart par rapport à l'idéalité.

1.4.1. Temps de séjour- âge interne- espérance de vie

Une molécule présente dans le réacteur pourra être caractérisée par trois concepts de temps, à savoir :

- Le temps depuis lequel elle est déjà dans le réacteur, appelé aussi son âge interne et est noté α .
- Le temps qu'il lui reste à passer dans le réacteur, qui est son espérance de vie souvent noté λ .
- La somme des deux temps précédents, est le temps qui s'écoulera entre son entrée et sa sortie du réacteur, il est appelé temps de séjour t_s [7].

1.4.2. Notion de la Distribution de Temps de Séjour

Très largement utilisé aujourd'hui dans le génie chimique, le concept de la distribution des temps de séjour (DTS) a été défini et introduit par Danckwerts en 1953 [10]. Pour décrire de manière quantitative le comportement d'un système en écoulement, mettre en évidence la présence de défauts géométriques dans les mélangeurs et/ou réacteurs et modéliser la non-idéalité des Écoulements [10].

1.4.2.1. Aspect théorique de la DTS

La distribution des temps de séjour dépend à la fois des propriétés d'écoulement du matériau en écoulement (concentration, viscosité, ...) et du procédé utilisé (caractéristiques géométriques, conditions opératoires...) [11].

Dans le cas d'un régime permanent, en supposant que l'écoulement à travers les sections d'entrée et de sortie se fait par convection forcée, à l'exclusion de toute diffusion et de tout mélange en retour, la fonction la plus importante est la distribution des temps de séjour ($E_{(t)}$). Ainsi $E_{(t)}dt$ représente la fraction de débit de sortie contenant les molécules ayant séjourné entre t et $t+dt$ dans le réacteur. La distribution $E_{(t)}$ peut être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour dans le débit de sortie ; sa fonction est donnée par les équations suivantes :

$$E(t) = \frac{Q_L C(t)}{\int_0^{\infty} Q_L C(t) dt} \quad (1.1)$$

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t)}{\Sigma_0^{\infty} C(t)} \quad (1.2)$$

Où, $C(t)$ représente la concentration moyenne du traceur mesurée dans le flux de sortie du système et Q_L le débit d'alimentation [6].

Pour un système en écoulement le temps de séjour moyen \bar{t}_s de l'ensemble des molécules le constituant, est défini par :

$$\bar{t}_s = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s \quad (1.3)$$

Dans le cas où l'intervalle de temps Δt est très faible alors l'opérateur mathématique intégral peut être remplacé par l'opérateur somme ; à cet effet l'équation (1.3) s'écrit :

$$\bar{t}_s = \sum_{i=1}^{\infty} t_i E(t_i) \Delta t \quad (1.4)$$

1.4.2.2. Caractérisation expérimentale d'une distribution des temps de séjour

La mise en place d'une mesure de distribution des temps de séjour dans un procédé passe par les trois étapes suivantes : le choix du traceur à utiliser, la mise en place de la méthode de détection et de mesure de ce traceur et enfin la détermination de la méthode d'injection du traceur. Les qualités d'un bon traceur doivent être les suivantes [10]:

- Il doit être inerte;
- Pouvoir se mélanger aisément avec le produit;
- il doit avoir des propriétés physiques similaires;
- Il doit être détectable avec précision;
- Il ne doit pas pouvoir s'adsorber sur les parois du procédé.

L'influence de la méthode d'injection du traceur et de sa concentration sur la distribution des temps de séjour du procédé est à étudier en priorité afin de s'assurer que l'injection ne perturbe pas le système et donc n'influence pas le résultat [12]. Il existe deux types d'injection :

- **Injection-impulsion ou de DIRAC**, qui consiste à introduire le traceur en un temps très court de façon à s'approche de la fonction de Dirac. On recommande que le temps d'injection soit inférieur à un pourcent du temps de passage théorique dans le procédé étudié [13]. C'est le mode d'injection le plus courant puisqu'il permet de n'utiliser que très peu de traceur.
- **l'injection échelon**, qui consiste à passer brusquement d'une concentration en traceur nulle à une concentration C_0 (on parle alors d'un échelon positif) ou d'une concentration en traceur C_0 à une concentration nulle (on parle alors d'un échelon

négatif). Cette méthode est nécessaire lorsque l'injection impulsion ne peut se faire car le temps de séjour dans le procédé est trop faible pour que le temps d'injection du traceur soit négligeable [14]. Cette méthode est néanmoins peu utilisée car elle nécessite a priori une grande quantité de traceur.

En ce qui concerne la caractérisation d'un réacteur de laboratoire, le problème est relativement simple à résoudre car dans ce cas n'importe quel traceur peut être injecté, de plus au laboratoire, il sera facile d'injecter des quantités suffisantes de traceur pour que la détection soit facile à la sortie.

Les traceurs les plus utilisés sont :

- Des solutions salines concentrées pour un suivi en continu par conductimètre en sortie ;
- des solutions colorées suivies en continu par colorimétrie ou spectrophotométrie ;
- Toute autre solution d'un réactif facile à détecter en continu [6].

1.4.3. Diagnostique de mauvais fonctionnement

Lorsque la caractérisation de l'écoulement est faite, le temps de séjour est comparé au temps de passage théorique dans le procédé. Ce temps noté τ_p correspond au volume utile ou accessible V_a du procédé, divisé par le débit volumique Q_v de produit entrant.

$$\tau = \frac{V_a}{Q_v} \quad (1.5)$$

Si le temps de séjour moyen n'est pas égal au temps de passage théorique du fluide dans le procédé étudié, des non-idéalités existent dans le réacteur :

Ainsi, lorsqu'on compare le temps de séjour moyen (\bar{t}_s) avec le temps de passage (τ_p), deux cas correspondant à la présence de volume mort et de court circuits peuvent se présenter.

a) Volume mort

Un temps de séjour moyen inférieur au temps de passage, indique l'existence d'un volume mort ou stagnant (V_m) (**Figure 1.5**); ce dernier représente une partie du volume réactionnel (V_R) inaccessible au flux principale à l'intérieur du réacteur.

Si on calcule le volume accessible au fluide à partir du temps de séjour moyen, $V_a = Q\bar{t}_s$ [3] on peut déduire la fraction de volume mort, β à l'aide de l'expression :

$$\beta = \frac{V_m}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau_p} \quad (1.6)$$

Où, \bar{t}_s et τ_p représentent respectivement le temps de séjour moyen et le temps de passage et V_a le volume accessible au fluide [6].

Graphiquement, nous observons (**Figure 1.5**) sur le tracé de la courbe de la concentration du traceur à la sortie en fonction du temps, une trainée ceci correspond au volume stagnant n'ayant pas contribué à la réaction.

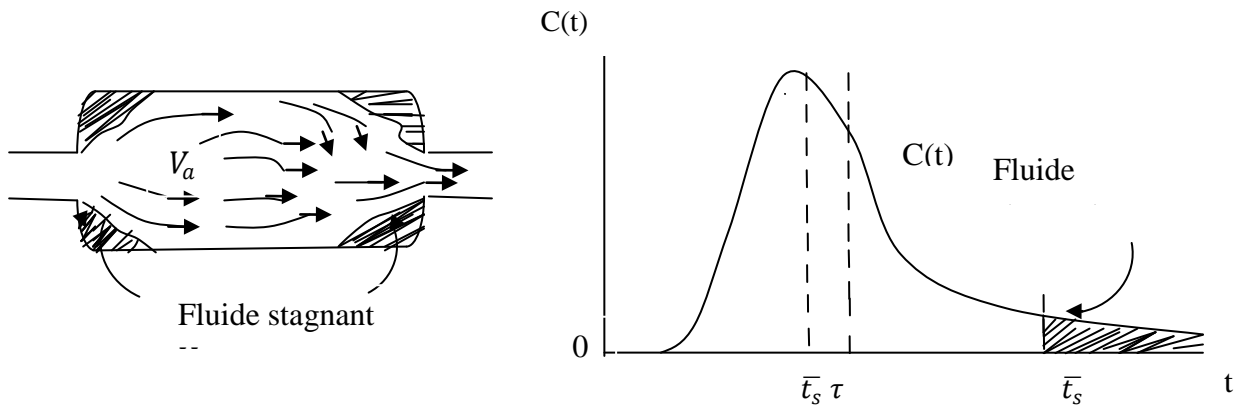


Figure 1.5. Volume mort

b) court-circuit

Le court- circuit (**Figure 1.6**) correspond à un passage préférentiel dans le réacteur. Celui-ci peut être détecté aisément par un pic initial, aux faibles temps de séjour.

L'expression de la fraction de court-circuit, α , est donnée par la relation :

$$\alpha = 1 - \frac{\tau_p}{\bar{t}_s} \tag{1.7}$$

Où, \bar{t}_s et τ_p représentent respectivement le temps de séjour moyen et le temps de passage [6].

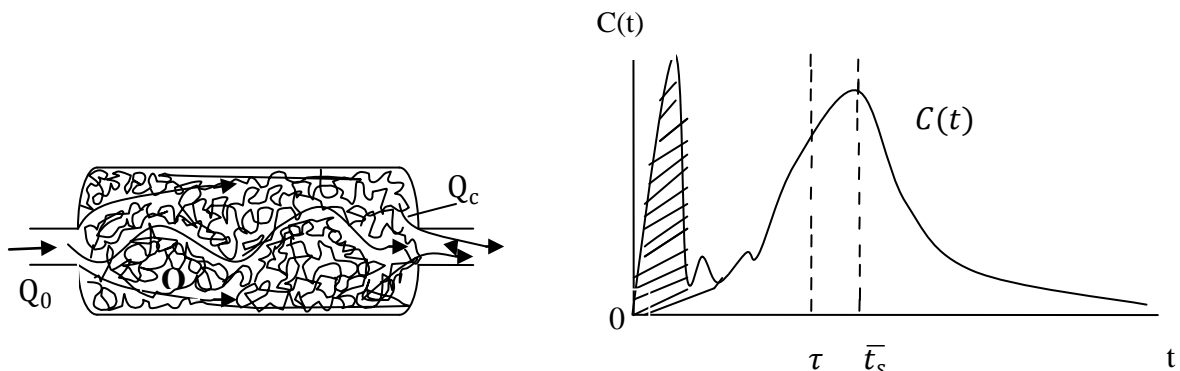


Figure 1.6. Court-circuit

Chapitre 2

Conception de réacteur

2.1. Généralité sur les différentes étapes de la conception d'un équipement industriel

Le point de départ de la conception d'un produit industriel est une idée innovante ou un besoin du marché. L'étape ultime correspond à toutes les spécifications qui rendent la réalisation du produit possible.

Étape 1 : Étudier l'information autour du nouveau produit. En effet dans la plupart des cas, le processus de conception innovante commence par l'identification et la formulation du concept, à partir d'une idée, d'un besoin particulier ou d'un changement dans le contexte d'utilisation; suivi de la visualisation de produit, c'est-à-dire à préciser ses caractéristiques. Ceci nous permet alors de préciser la configuration, la taille, la fonctionnalité du produit ;

Étape 2 : Définir les caractéristiques/exigences de conception du produit.

Étape 3 : Faire le choix des matériaux viables. Une fois les caractéristiques du produit définies, une sélection sur l'univers de matériaux doit être faite (car on estime qu'il existe plus de 60 000 matériaux disponibles) [15], en utilisant des ressources telles que des bases de données spécialisées, des logiciels et de la connaissance préalable.

Étape 4 : Évaluer les procédés possibles. Tout choix de matériau est associé à un procédé. Le produit doit être usiné, assemblé, et/ou fini.

Le concepteur passe ensuite à une étape de conception détaillée dans laquelle les spécifications de chaque élément sont précisées. Les composants critiques sont alors analysés en détail (du point de vue mécanique et thermique), des méthodes d'optimisation sont utilisées pour maximiser la performance de composants, et enfin un choix définitif de la forme et des matériaux adaptés est arrêté. L'aspect production et coût est alors analysé et cela conduit à clore la démarche de conception par des spécifications de production [15].

2.2. Généralités sur la sélection des matériaux

Le choix des matériaux repose essentiellement sur l'application à laquelle ils sont destinés et le procédé grâce auquel ils seront mis en œuvre permettant, à partir de ces matériaux, l'obtention des pièces et des produits finis.

La sélection du matériau et celle du procédé est découplé : le choix du matériau limite les procédés possibles, le choix du procédé modifie les propriétés du matériau. La fonction recherchée impose à la fois le choix du matériau, de la forme de la pièce et du procédé

permettant de l'obtenir : il est impossible de choisir le matériau sans connaître le procédé, ni le procédé sans connaître le matériau [16].

2.3. Classes de matériaux

La plupart des propriétés physiques des matériaux à l'état solide, qu'elles soient mécaniques, électriques, magnétiques, optiques..., dépendent très fortement du type d'interaction entre atomes ou molécules qui assure leur cohésion. Ces liaisons interatomiques conditionnent en effet, dans une large mesure, la structure de la matière à l'échelle atomique ou moléculaire, structure dont la cristallographie et les défauts ont des conséquences capitales sur les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du matériau. [17]

2.3.1. Acier inoxydable

L'acier inoxydable, couramment appelé acier inox, est un alliage d'acier comportant moins de 1,2 % de carbone avec plus de 10,5 % de chrome [18].

2.3.1.1. Propriétés chimiques

- Grande durabilité ;
- Bonne contrainte de traction et limite d'élasticité ;
- Une bonne conductivité thermique ;
- Une résistance à la corrosion.

2.3.1.2. Propriétés physiques

Les aciers se caractérisent par :

- Une masse volumique de l'ordre de $7\,850\text{ kg/m}^3$
- Module d'élasticité $E = 193\text{ GPa}$;
- Conductivité thermique $\lambda_w = 16,2\text{ W/m K}$ à 100°C , $\lambda_w = 21,4\text{ W/m K}$ à 500°C ;
- Dilatation thermique $\alpha = 0,3310^{-6}\text{ / K}$;
- Ils sont en général facilement formables et soudables ;
- Point de fusion élevé (supérieur de 800°C)
- Résistance en tension est de 579 Mpa .

En février 2016, le prix de l'inox s'établit à $1\,894$ dollars la tonne [19].

2.3.2. Aluminium

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al. Il appartient au groupe 13 du tableau périodique ainsi qu'à la famille des métaux.

C'est un produit industriel important, sous forme pure ou alliée, très utilisé notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique.

2.3.2.1. Propriétés physiques de l'aluminium

- Densité de l'aluminium équivaut à 1/3 de celle de l'acier, elle est de 2700 kg/m^3 ;
- Température de fusion est de 660°C ;
- Température d'ébullition est de 2056°C ;
- Module d'élasticité est de $67\,000 \text{ MPa}$.
- Conductibilité thermique à 20°C est de $240 \text{ W/m}^\circ\text{C}$.

2.3.2.2. Propriétés chimiques de l'aluminium

- Faible Résistance à la corrosion ;
- Ductile et malléable ;
- L'aluminium est recyclable à 100% sans dégradation de ses propriétés.

En février 2016, le prix de l'aluminium s'établit à 1 531,26 dollars la tonne [20].

2.3.3. Verre

Le verre est connu et utilisé depuis très longtemps, il est caractérisé par des liaisons fortes et directionnelles, qu'elles soient ioniques ou covalentes. Ce type de liaison met souvent en jeu des énergies considérables et se traduit dans la pratique par une très bonne tenue en température et d'excellentes propriétés élastiques.

La faible propension (être pencher) à la plasticité rend ces matériaux fragiles, peu tenaces, peu ductiles, mais en revanche résistants à l'usure (rupture).

Les liaisons interatomiques très énergétiques confèrent à ces matériaux de hauts points de fusion (la température de fusion du verre est au voisinage 1550°C) et une bonne résistance à la corrosion [21].

2.3.3.1. Propriétés chimiques du verre

- Composé d'un corps vitrifiant, la silice (SiO_2); d'un fondant, la soude, généralement oxyde de sodium (NaOH) et d'un stabilisant, la chaux [22]. Il ne contient pas d'élément du groupe alcalinoterreux, ni de zinc, ni de métaux lourds.

- Très résistant à l'eau et à tous les acides à l'exception de l'acide phosphorique glacial.
- Très grande inertie chimique, il n'est attaqué que par l'acide fluorhydrique.
- Le feu n'a aucune action chimique sur le verre.

2.3.3.2. Propriétés physiques

- Densité de verre est de 2,5 ce qui donne une masse de 2,5 kg par m² et par mm ;
- Conductibilité thermique est de 0,0027 cal/g/s ;
- Résistance thermique : grâce à son faible coefficient de dilatation linéaire thermique 9.10^{-6} K^{-1} (changement de longueur), il peut résister aux chocs thermiques ;
- Structure des verres : c'est un matériel solide non cristallin, il est dans un état appelé amorphe ;
- Le verre est un isolant il ne conduit pas l'électricité ;
- Il est transparent, le verre est la seule matière solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous des formes quelconques tout en conservant sa transparence, cette dernière résulte à la fois de la nature des liaisons chimiques et de l'état amorphe. La transparence d'un verre est une notion liée à la transmission optique définie par la loi de Beer Lambert.

En 2016, le prix du verre est de 260€/25Kg [23].

Au vue de ces propriétés, et tenant compte de notre objectif, à savoir, la réalisation d'un mini réacteur à double paroi, qui sera utilisé au laboratoire soit pour des synthèses de molécules soit pour le suivi d'une cinétique de production, rajouter à cela, la disponibilité de la matière, nous avons choisi le verre pour la réalisation de notre mini réacteur et ce malgré sa fragilité à la place de l'aluminium très vulnérable au produits chimiques et à l'acier inox dont le coût de l'usinage reste inaccessible.

Plusieurs types de verre existent, le verre borosilicate est le verre employé pour la réalisation de tous les équipements de laboratoire, ses propriétés seront présentées au paragraphe suivant.

2.4. Propriétés de verre Borosilicate

2.4.1. Propriétés physiques

- Coefficient de dilatation thermique linéaire à (20°C; 300°C) est de $3,3. 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- Température de transformation T est de 525°C ;
- Densité à une température de 25°C est de $2,23 \text{ g.cm}^{-3}$;

- Module d'élasticité E (module selon Young) est de $64.10^3 \text{ N.mm}^{-2}$;
- Conductibilité thermique λ_w à 90°C est de $1,2 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.4.2. Résistance à la compression

Le calcul de la résistance à la compression (P) en bar pour une épaisseur de paroi (E_p) donnée en mm et un diamètre extérieur des particules du verre borosilicate (D_e) en mm, est donné par

l'équation 2.1:
$$P = \frac{E_p \cdot 20 \cdot \frac{R}{S}}{D_e \cdot E_p} \quad (2.1)$$

Où R/S est une valeur caractéristique de résistance en N.mm^{-2} .

La résistance à la compression est également influencée par :

- la différence de température entre les parois intérieures et extérieures ;
- la longueur des tubes ;
- l'état des extrémités.

2.4.3. Indications techniques pour la transformation

Lors du façonnage de verre, des tensions temporaires apparaissent, afin d'éliminer ces tensions le verre est chauffé à 550°C et est maintenu à cette température durant 30 minutes maximum. Pour la recuisson consécutive, les vitesses de refroidissement sont recommandées selon les indications mentionnées dans le **tableau 2.1** ci-dessous :

Tableau 2.1. Vitesse de refroidissement [22]

Epaisseur de paroi en mm	Gamme de températures		
	550 à 480°C	480 à 400°C	Jusqu' 480°C/min
3	12°C/min	24°C/min	Jusqu' 480°C/min
6	3°C/min	6°C/min	Jusqu' 120°C/min
12	0,8°C/min	1,6°C/min	Jusqu' 32°C/min

2.5. Bilan de matière dans un réacteur

Un constituant actif donné j est caractérisé par un flux molaire d'entrée F_{jE} , un flux molaire de sortie F_{jS} , par une transformation chimique et par une accumulation de matière dans le réacteur.

Le bilan général de matière va s'écrire, pour un composé donné :

$$\left(\begin{array}{c} \text{flux} \\ \text{molaire} \\ \text{d'entrée} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{de production} \\ \text{chimique} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{flux} \\ \text{molaire} \\ \text{desortie} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux} \\ \text{molaire} \\ \text{d'accumulation} \end{array} \right)$$

Le problème consiste à mettre des expressions connues ou calculables en face de chacun des termes de ce bilan [8].

A l'entrée du réacteur, le flux d'alimentation molaire d'un constituant A est noté F_{AE} et à la sortie il est noté F_{AS} .

Le flux de production chimique du constituant A en un point M, de volume dV du réacteur est égal au produit de sa vitesse de transformation r_A par l'élément de volume dV :

Donc : $r_A \cdot dV$; avec $r_A = -r$

Où r représente la vitesse de transformation chimique exprimée en moles d'avancement par unité de temps et par unité de volume réactionnel, donc le produit $r \cdot dV$ est le nombre de moles d'avancement transformées dans le volume dV [24].

Par ailleurs r dépend des concentrations et de la température, et, comme ces propriétés ne sont pas considérées uniformes dans le volume V dans le cas général, le flux total de production de A sur le volume V est donné par : $\nu_A \cdot r \cdot V$

ν_A étant le coefficient stœchiométrique du constituant A.

Le flux d'accumulations est directement lié à l'augmentation du nombre de moles de A dans le volume V .

Soit n_A le nombre de moles de A à l'instant t dans le volume V . Le flux d'augmentation de A est donné par $\frac{dn_A}{dt}$ et le bilan s'écrit :

$$F_{AE} + \nu_A r V = F_{AS} + \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad (2.2)$$

Dans le cas général cette équation s'écrit :

$$F_{jE} + \nu_j r_j V = F_{jS} + \left(\frac{dn_j}{dt} \right) \quad (2.3)$$

2.5.1. Réacteur fermé parfaitement agité

Dans le cas d'un réacteur fermé, tous les réactifs ont été chargés initialement, à l'instant t , les flux d'entrée-sortie sont donc nuls. Le réacteur est supposé parfaitement agité, donc les concentrations et la température ne dépendent que du temps [25].

L'équation de bilan de matière déduite à partir de l'équation générale (2.3) s'écrit :

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{produit} = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{accumulation} = \nu_A r V \quad (2.4)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \nu_A r_A V \quad (2.5)$$

Soit encore :

$$r_A = \frac{1}{\nu_A V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_A V} \frac{d(C_A V)}{dt} \quad (2.6)$$

C_A est la concentration du constituant A à l'instant t.

Dans le cas où le volume V est constant:

$$r_A = \frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} \quad (2.7)$$

Par ailleurs la conversion x_A du réactif A est donnée par [1]:

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (2.8)$$

D'où

$$n_A = n_{A0} - n_{A0} x_A \quad (2.9)$$

$$\left. \begin{aligned} dn_A &= -n_{A0} dx_A & \text{(A)} \\ \frac{dn_A}{dt} &= \nu_A r V & \text{(B)} \end{aligned} \right\}$$

En remplaçant (A) dans (B):

$$n_{A0} \frac{dx_A}{dt} = -\nu_A r V \quad (2.10)$$

Après intégration nous obtenons l'équation (2.12)

$$\int_0^t dt = n_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-\nu_A r} \quad (2.11)$$

$$t = -n_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\nu_A r} \quad (2.12)$$

C'est le temps mis pour obtenir un taux de conversion x_A du réactif A.

2.5.2. Réacteur semi-continu parfaitement agité

Dans le cas d'un réacteur semi-fermé (semi-ouvert), certains réactifs sont ajoutés, ou soustraits à la charge en cours de réaction [25].

Le bilan de matière fait intervenir, à côté des termes de production chimique, des flux d'entrée ou de sortie pour certains constituants.

Si le constituant A est ajouté en cours de réaction avec le flux molaire F_{AE} , le bilan s'écrit :

$$F_{AE} + v_A r_A V = \frac{dn_A}{dt} \quad (2.13)$$

Si le constituant A est extrait du mélange avec le flux molaire F_{AS} , le bilan s'écrit :

$$v_A r_A V = F_{AS} + \frac{dn_A}{dt} \quad (2.14)$$

Dans l'équation (2.12 et 2.14) nous pouvons constater que si nous connaissons le volume du réacteur, et si nous avons une idée sur la vitesse de la réaction, il est possible de déduire le taux de conversion du réactif A à tout moment.

Pour notre réalisation, en fixant le volume du réacteur et en tenant compte des contraintes du fabricant, nous déduirons le reste des dimensions à savoir la hauteur et le diamètre du réacteur.

2.6. Bilans thermiques dans les réacteurs idéaux

La transformation de la matière dans les réacteurs génère des effets thermiques, ce couplage thermique – matière implique la nécessité d'étudier à la fois les bilans de matière et les bilans d'énergie dans les appareils, afin de pouvoir proposer un dimensionnement prenant en compte les contraintes liées à la thermique.

Le but des bilans thermiques est d'abord de calculer l'échange thermique avec l'extérieur lorsque l'appareil doit être maintenue isotherme puis de prévoir la température de fonctionnement de l'appareil, éventuellement en fonction du temps (réacteur fermé) ou de la position (réacteur piston) pour pouvoir boucler à la fois les deux bilans et prévoir le comportement globale du réacteur. Le raisonnement utilisé repose sur l'application du premier principe de la thermodynamique [3].

2.6.1. Equation de bilan thermique dans un réacteur parfaitement agité

Pour un système fermé, l'accroissement d'énergie interne (U_2-U_1) est égal à la somme des quantités d'énergie mécanique (W) et thermique (q) reçues.

$$U_2 - U_1 = W + q \quad (2.15)$$

Lorsque la pression est constante, et que le volume s'accroît de V_2 à V_1 , l'énergie mécanique W contient le travail de la pression extérieure :

$$W = w - p_0 (V_2 - V_1) \quad (2.16)$$

Où w est le travail mécanique autre que celui des forces de pression.

En faisant intervenir les lois de la thermodynamique et après combinaison des équations (2.15) et (2.16) on obtient :

$$H_2 - H_1 = w + q \quad (2.17)$$

$H_2 - H_1$ est l'accroissement d'enthalpie du système.

En se ramenant à l'échelle différentielle, L'énergie thermique produite ou consommée par la réaction et qui est contenue dans les expressions $(H_2 - H_1)$ ou $(U_2 - U_1)$, pour un système fermé à volume constant, s'écrit donc:

$$\dot{w} + \dot{q} = \frac{dU}{dt} \quad (2.18)$$

Et pour un système fermé à pression constante :

$$\dot{w} + \dot{q} = \frac{dH}{dt} \quad (2.19)$$

\dot{q} et \dot{w} sont les valeurs instantanées, des flux d'énergie.

Dans le cas d'un réacteur ouvert quelconque en régime permanent, l'équation (2.19) reste valable mais appliquée à des flux d'énergie, donc à des puissances :

$$\dot{q} + \dot{w} = \dot{H}_S - \dot{H}_E \quad (2.20)$$

\dot{H}_E et \dot{H}_S sont respectivement les flux d'enthalpie à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Déterminer l'équation des bilans thermiques dans un réacteur parfaitement agité ouvert et dans un réacteur parfaitement agité fermé revient à expliciter l'équation (2.20).

Étant donné que dans un premier temps notre réacteur sera utilisé à température ambiante, nous n'avons pas développé cette partie de calcul en raison de la complexité des intégrations des expressions mathématiques rencontrés.

Réalisation et expérimentation

Chapitre 3

Etude d'une cinétique en réacteur semi - fermé

Introduction

Par l'expérience qui suit, la constante de vitesse d'une réaction dans un réacteur discontinu (fermé) sera déterminée, elle sera utilisée pour prévoir et vérifier l'évolution de la même réaction dans un réacteur semi-fermé.

La cinétique réaliser consiste à mélanger une solution d'iodure de sodium NaI avec une solution de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$. Cette réaction produira du diiode I_2 constatée par l'apparition d'une coloration jaune. Dans la solution initiale transparente, à chaque fois que la coloration apparait, nous l'élimineront en détruisant la formation du diiode à l'aide du thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ nous mesureront alors le temps écoulé entre les formations successives du diiode.

3.1. Première partie : Détermination de la constante de vitesse dans un réacteur fermé.

3.1.1. Méthodologie expérimentale

3.1.1.1. Préparation des solutions

- Solution d'iodure de sodium (NaI) : dissoudre 15 g de NaI dans 1L d'eau ;
- Solution de NaI en milieu acide : pour 50 mL de la solution de NaI en ajoute quelque gouttes d'acide Sulfurique H_2SO_4 pur à 98%, ce dernier sert de catalyseur et n'entre pas dans la réaction ;
- Solution de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$: dissoudre 16 g de $K_2S_2O_8$ dans 1L d'eau ;
- Solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$: dissoudre 0,5 g de $Na_2S_2O_3$ dans 1L d'eau.

3.1.1.2. Calcul des concentrations de NaI, $K_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_3$

Pour cela l'expression ci-dessous sera utilisée: $C = \rho/M$ (3.1)

Avec : C étant la concentration en mol/L, ρ est la masse volumique en g/L et M est la masse molaire en g/mol.

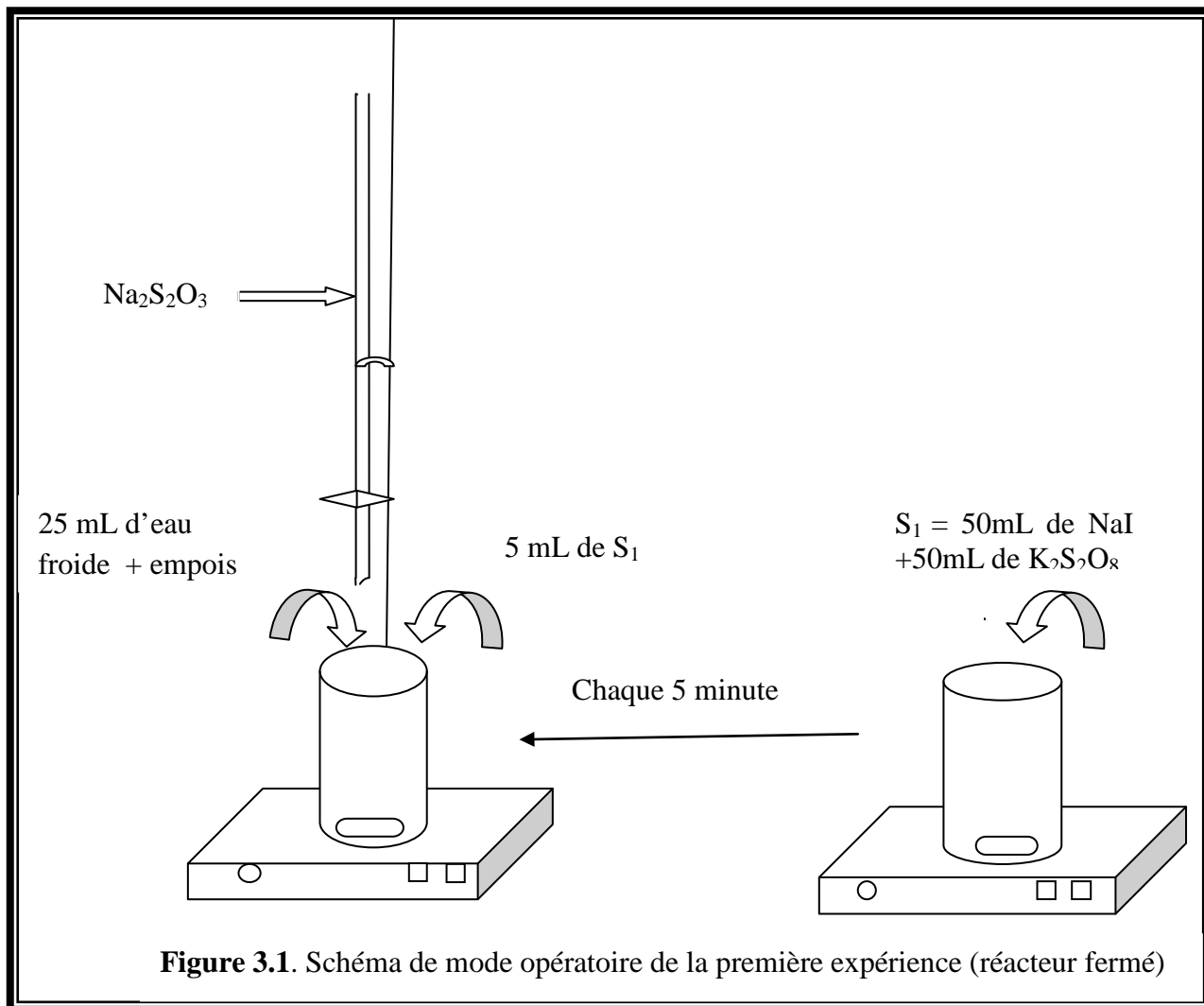
Après calcul, les résultats trouvés des différentes concentrations, masses volumiques et, masses molaires des réactifs sont regroupés dans le tableau 3.1 ci-dessous :

Tableau.3.1. Concentrations, masses volumiques et masses molaires calculées des réactifs

	NaI	K ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ S ₂ O ₃
ρ (g/L)	15	16	0,500
M (g/mol)	150	270,330	248,170
C (mol/L)	0,100	0,060	0,002

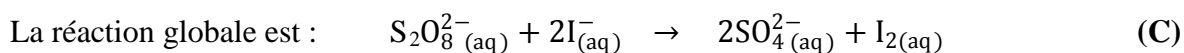
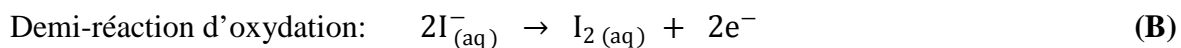
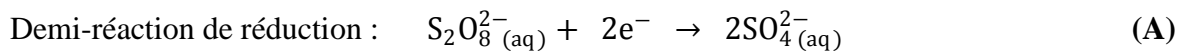
3.1.1.3. Manipulation

- Homogénéiser au moyen d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique 50mL de la solution de NaI et 50 mL de la solution de K₂S₂O₈ dans un (réacteur fermé) bécher ;
- Effectuer chaque 5 minutes des prises de 5 mL, puis diluer dans 25 mL d'eau froide ;
- Rajouter quelques gouttes d'empois d'amidon ;
- Titrer sans retard par la solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃;
- Arrêter après 60 min.



3.1.2 Traitement des résultats

La réaction de production du diiode (apparition de la couleur jaune) est lente elle se fait en 2 étapes selon les deux demi-réactions suivantes:



Les ions Na^+ et K^+ sont des ions spectateurs, ils n'entrent pas dans la réaction.

Si on considère X_f et X'_f le nombre de mole respectif de I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui disparaît.

L'état du système au cours du temps est décrit dans le **tableau 3.2.**

Tableau 3.2. Evolution de la réaction

Espèce chimique	$2\Gamma_{(aq)} +$	$S_2O_8^{2-}_{(aq)} =$	$I_{2(aq)} +$	$2SO_4^{2-}_{(aq)}$
Etat initial	$n_{0(I^-)}$	$n_{0(S_2O_8^{2-})}$	0	0
En cours de transformation	$n_{0(I^-)} - 2x$	$n_{0(S_2O_8^{2-})} - x'$	x	$2x'$
Etat final	$n_{0(I^-)} - 2x_f$	$n_{0(S_2O_8^{2-})} - x'_f$	x_f	$2x'_f$

À partir de ce tableau il est possible de déduire l'existence ou non d'un réactif limitant ;

$$n_{0(I^-)} - 2x_f \rightarrow x_f = \frac{n_{0(I^-)}}{2} = 0,0025 \text{ mol} \rightarrow x_f = \mathbf{0,005 \text{ mol}}$$

$$n_{0(S_2O_8^{2-})} - x'_f \rightarrow n_{0(S_2O_8^{2-})} - x'_f = 0,06 \text{ mol} \rightarrow x'_f = \mathbf{0,06 \text{ mol}}$$

$x'_f > x_f$ donc l'ion I^- est le réactif limitant.

La concentration de diiode formé ou produit au cours du temps est déduite selon la réaction de dosage suivante: $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$

Plusieurs prélèvements ont été effectués au cours du temps sur la solution étudiée (couleur jaune). La concentration en diiode formée est déterminée après dosage par une solution de thiosulfate en présence d'empois d'amidon. La disparition totale de la couleur brune est traduite par la neutralisation complète de du diiode I_2 . C'est le point d'équivalence.

Nous avons effectués trois essais pour déterminer le volume moyen équivalent, les résultats des 3 essais sont donnés en **annexe 1**

Le volume équilibre moyen est obtenu selon l'expression (3.2), les résultats sont regroupés dans le **tableau 3.3**:

$$V_{eqS_2O_8^{2-}} = \frac{V_{1er\ essai} + V_{2eme\ essai} + V_{3eme\ essai}}{3} \quad (3.2)$$

D'après la réaction de dosage, la quantité de matière $n_{S_2O_3^{2-}}$ nécessaire pour doser n_{I_2} mole de

I_2 est telle que, à l'équivalence : $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$ en terme de concentration cela donne :

$$2[I_2]V_{I_2} = [S_2O_3^{2-}]V_{S_2O_3^{2-}} \quad (3.3)$$

$$\text{Nous déduisons la concentration du diiode formé : } [I_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{S_2O_3^{2-}}}{2V_{I_2}} \quad (3.4)$$

Avec : $V_{S_2O_3^{2-}}$ = le volume titré

$$[S_2O_3^{2-}] = 0,002 \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad V_{I_2} = 5 \text{ mL}$$

En remplaçant les données ci-dessus dans l'expression (3.4) on trouve :

$$[I_2] = \frac{0,002V_{titré}}{2*5} = \frac{0,002V_{titré}}{10} = 0,0002 V_{titré}$$

Soit : $[I_2] = 2 * 10^{-4} V_{titré}$ (3.5)

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.3 suivant :

Tableau 3.3. Concentrations en diiode obtenues en réacteur fermé au cours du temps

Temps (min)	$V_{eqS_2O_8^{2-}}(mL)$	$[I_2]*10^4$ (mol/L)
0	0,400	0,800
5	0,467	0,930
10	0,533	1,070
15	0,633	1,270
20	0,667	1,330
25	0,800	1,600
30	1,000	2,000
35	1,100	2,200
40	1,133	2,270
45	1,233	2,470
50	1,300	2,600
55	1,333	2,670
60	1,367	2,730

L'évolution de la concentration en diiode au cours du temps est obtenue en traçons la courbe

$$[I_2] = f(t).$$

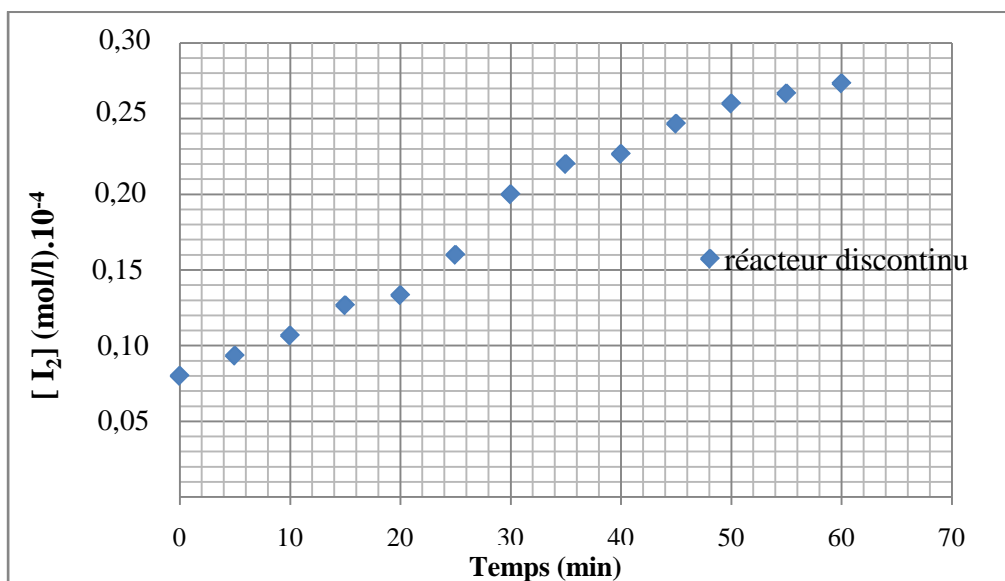


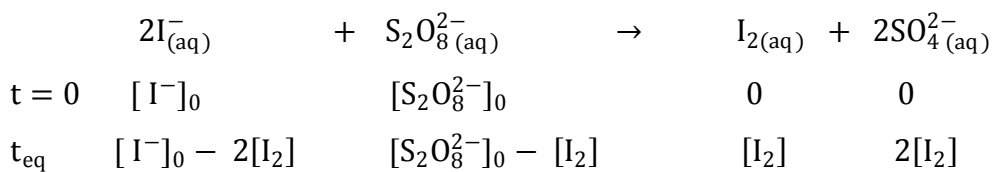
Figure 3.2. Evolution de la concentration en diiode au cours du temps dans un réacteur discontinu

C'est une courbe croissante ce qui veut dire que la production du diiode augmente au cours du temps.

L'objectif de cette première manipulation est la détermination de la constante de vitesse. Pour cela, deux méthodes de calcul seront utilisées, la méthode intégrale et la méthode différentielle.

3.1.2.1. Méthode intégrale k_I

Soit la réaction de production de l'iode



La vitesse d'une réaction s'écrit comme suit [1]

$$r = \frac{-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = \frac{-d[\text{I}^-]}{2dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_I[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Donc :

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_I[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (3.6)$$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = k_I dt$$

Avec :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2] = 0,06 - [\text{I}_2]$$

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 - 2[\text{I}_2] = 0,1 - 2[\text{I}_2]$$

Donc :

$$kt = \int_0^{[\text{I}_2]} \frac{d[\text{I}_2]}{(0,1 - 2[\text{I}_2])(0,06 - [\text{I}_2])} \quad (3.7)$$

La résolution de cet intégral se fait par décomposition du dénominateur (voir le détail en **annexe 1**), la solution de l'intégral est :

$$\ln \frac{0,1 - 2[\text{I}_2]}{0,06 - [\text{I}_2]} = \left(\frac{k}{B}\right) t + \ln \frac{0,1}{0,06} \quad (3.8)$$

Si nous traçons le graphe : $\ln \frac{0,1 - 2[\text{I}_2]}{0,06 - [\text{I}_2]} = \left(\frac{k}{B}\right) t + \ln \frac{0,1}{0,06} = f(t)$ ou $\ln \frac{0,1 - 2[\text{I}_2]}{0,06 - [\text{I}_2]} = f(t)$ nous obtenons le graphe de la figure 3.3.

- Les résultats de Calcul de $\ln \frac{0,1 - 2[\text{I}_2]}{0,06 - [\text{I}_2]}$ sont mentionnés en **annexe 1**

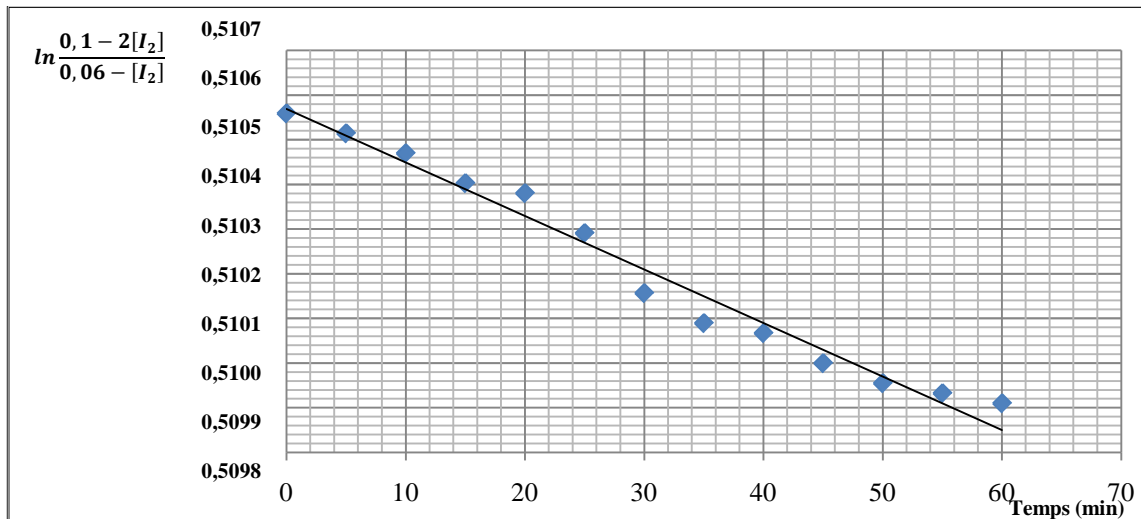


Figure.3.3. Graphe de $\ln \frac{0,1-2[I_2]}{0,06-[I_2]}$ en fonction du temps

Le graphe $\ln \frac{[I^-]}{[S_2O_8^{2-}]} = f(t)$ est une droite, d'ordonnée à l'origine égal à :

$$\ln \left(\frac{0,1}{0,06} \right) = 0.510560 .$$

Et de pente négative égale à :

$$\frac{k_I}{B} = \frac{0,510400 - 0,510300}{14 - 22} = -\frac{0,0001}{8} = -0,0000125 = -1,25 * 10^{-5}$$

Avec B = -50 (voir annexe 1)

D'où : $k_I = -1,25 * 10^{-5} * B = -1,25 * 10^{-5} * (-50) = 6,25 * 10^{-4} L. mol^{-1}. min^{-1}$

La valeur de la constante de vitesse calculée par la méthode intégrale est donc égale à :

$$k_I = 6,25 * 10^{-4} L. mol^{-1}. min^{-1}$$

3.1.2.2 Méthode différentielle k_d

Cela consiste à identifier l'opérateur mathématique intégral à l'opérateur somme en considérant des pas Δt suffisamment petit.

$$r = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = k_d [I^-] [S_2O_8^{2-}] \quad \text{avec} \quad \Delta t = 5 \text{min}$$

$$r = \frac{d[I_2]}{dt} = k_d [I^-] [S_2O_8^{2-}]$$

$$d[I_2] = k_d [I^-] [S_2O_8^{2-}] dt$$

$\int_0^\infty d[I_2] = \int_0^\infty k_d [I^-] [S_2O_8^{2-}] dt$ Cette expression pourra s'écrire :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \Delta[I_2]_i = \sum_{i=1}^{\infty} k_d [I^-]_i [S_2O_8^{2-}]_i \Delta t \quad (3.9)$$

Avec $k_d = \text{constante}$ et $\Delta t = 5 \text{ min}$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \Delta[I_2]_i = k_d \Delta t \sum_{i=1}^{\infty} [I^-]_i [S_2O_8^{2-}]_i \quad \text{donc}$$

$$k_d = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \Delta[I_2]_i}{\Delta t \sum_{i=1}^{\infty} [I^-]_i [S_2O_8^{2-}]_i} \quad (3.10)$$

(Le détail du calcul est donné en **annexe 1**)

$$k_d = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \Delta[I_2]_i}{\Delta t \sum_{i=1}^{\infty} [I^-]_i [S_2O_8^{2-}]_i} = \frac{0,000273}{5 * 0,077474} = \frac{0,000273}{0,387372} = 0,000704 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{D'où : } \quad k_d = 7,04 * 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous remarquons que les deux valeurs de la constante de vitesse K (k_I et k_d) sont différentes mais très proches, l'écart est probablement dû aux erreurs de manipulation ; nous utiliserons dans la suite du travail la valeur de k_I trouvée par la méthode intégrale parce que c'est la méthode la plus précise.

3.2. Deuxième partie: Réacteur Semi-fermé

3.2.1. Méthodologie expérimentale

- Remplir le réacteur semi fermé de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) ;
- Placer un volume $V_0 = 100 \text{ ml}$ de la solution d'iodure de sodium (NaI) dans un bécher et lancer l'agitation, déclencher le chronomètre simultanément avec l'ouverture de robinet du réacteur semi-fermé.
- Le débit volumique est fixé à $\varphi = 1,5 \text{ mL/min}$;
- Des prises de 5 ml, effectuées de 5 en 5 minutes seront diluées dans 25 mL d'eau froide contenant 1 mL d'empois d'amidon, et titrées sans retard par la solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$.
- Les mesures sont arrêtées après 60 minutes.

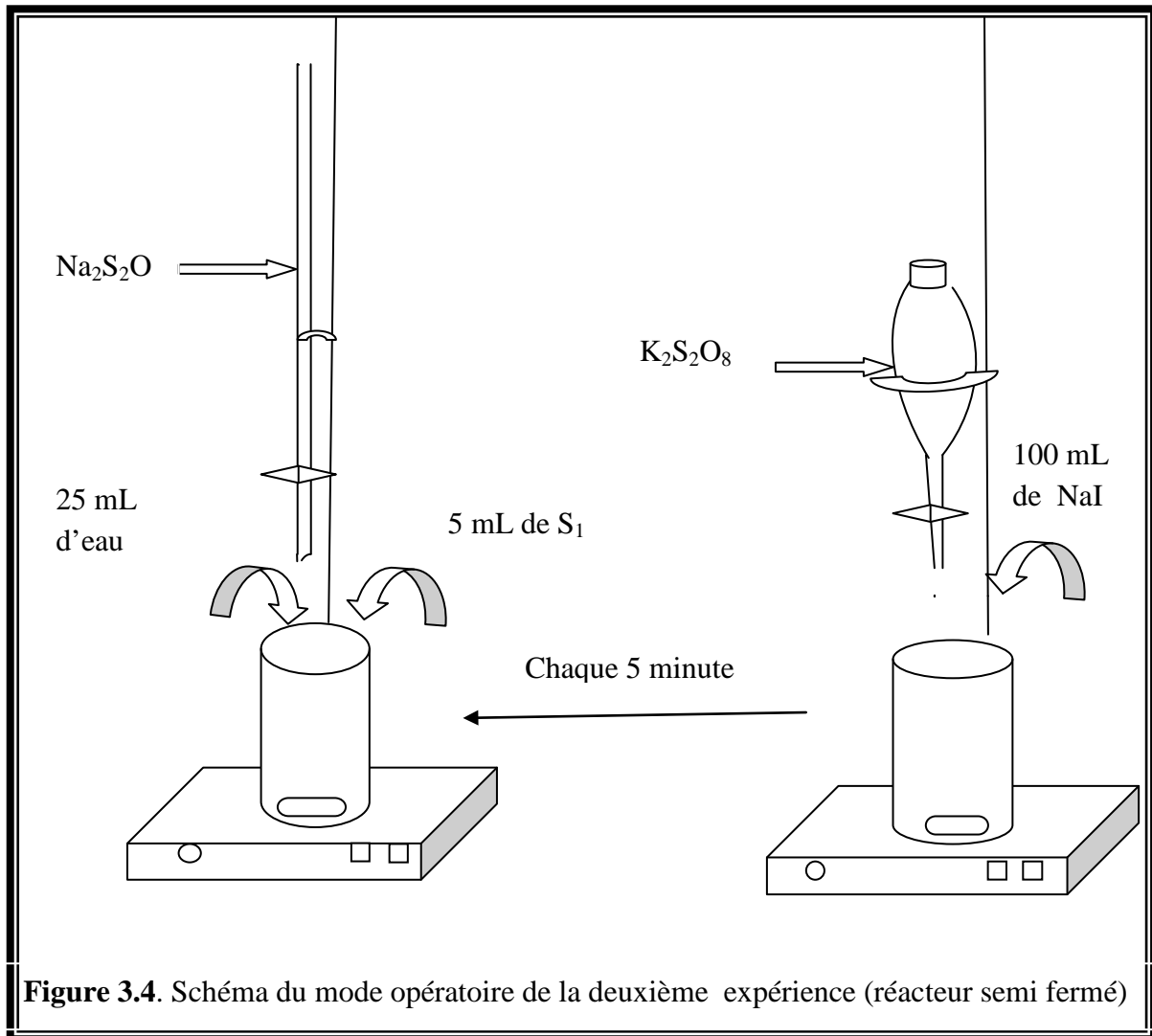


Figure 3.4. Schéma du mode opératoire de la deuxième expérience (réacteur semi fermé)

Cette manipulation est reproduite trois fois. Les volumes équivalents du thiosulfate pour chaque essai sont donnés en **annexe 2**

Les volumes moyens pour le thiosulfate ainsi que les concentrations du diiode formé au cours du temps sont présentés dans le **tableau 3.4.**

Tableau 3.4. Concentrations en diiode formé en réacteur semi continu au cours du temps

Temps (min)	$V_{eq}(S_2O_8^{2-})$ (mL)	$[I_2] * 10^3$ (mol/L)
0	0,300	0,060
5	0,433	0,087
10	0,433	0,087
15	0,500	0,100
20	0,533	0,107
25	0,667	0,113
30	0,767	0,153
35	1,000	0,200
40	1,033	0,207
45	1,200	0,240
50	1,400	0,280
55	1,533	0,307
60	1,600	0,320

3.2.2. Traitement des résultats

Dans ce qui suit, nous emprunterons la constante de vitesse K déterminée dans le réacteur discontinu pour calculer les concentrations du diiode formé dans un réacteur semi continu. Ces dernières seront comparées aux concentrations en diiode obtenues expérimentalement dans le même réacteur (**tableau 3.4**).

Dans le cas où les concentrations expérimentales sont proches de celles calculées, alors nous déduirons qu'une constante cinétique acquise en réacteur discontinu pourra être empruntée pour prévoir et vérifier l'évolution de la même réaction dans un réacteur semi-fermé.

Pour calculer la concentration en diiode formé nous procédons comme suit :

L'expression de la vitesse de la réaction est :

$$r = \frac{d[I_2]}{dt} = K_I [I^-] [S_2O_8^{2-}]$$

$$\text{Avec: } [S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2] \text{ et } [I^-] = [I^-]_0 - 2[I_2]$$

$$\text{Donc : } r = K_I [I^-] [S_2O_8^{2-}] = K_I ([I^-]_0 - 2[I_2]) ([S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2])$$

Ou bien, en utilisant le nombre de mole :

$$r = \frac{K_I (n_{0(I^-)} - 2n_{I_2}) (n_{0(S_2O_8^{2-})} - n_{I_2})}{V^2} \quad (3.11)$$

L'expression de la vitesse s'écrit également :

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_{I_2}}{dt} \quad (3.12)$$

Donc :

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_{I_2}}{dt} = \frac{K_I(n_{0(I^-)} - 2n_{I_2})(n_{0(S_2O_8^{2-})} - n_{I_2})}{V^2} \quad (3.13)$$

En considérant des pas de Δt suffisamment petit, la variation du nombre de mole du diiode formé entre l'instant t et $t+\Delta t$ est :

$$\frac{dn_{I_2}}{dt} = \frac{\Delta n_{I_2}}{\Delta t} = \frac{n_{I_2(t+\Delta t)} - n_{I_2(t)}}{\Delta t} \quad (3.14)$$

Alors

$$\frac{1}{V} \frac{\Delta n_{I_2}}{\Delta t} = \frac{K_I(n_{0(I^-)} - 2n_{I_2})(n_{0(S_2O_8^{2-})} - n_{I_2})}{V^2}$$

Après simplification:

$$\frac{\Delta n_{I_2}}{\Delta t} = \frac{K_I(n_{0(I^-)} - 2n_{I_2})(n_{0(S_2O_8^{2-})} - n_{I_2})}{V} \quad (3.15)$$

$$n_{I_2(t+\Delta t)} - n_{I_2(t)} = \frac{k_I}{V} (n_{0(I^-)} - 2n_{I_2})(n_{0(S_2O_8^{2-})} - n_{I_2}) \Delta t$$

$$n_{I_2(t+\Delta t)} = n_{I_2(t)} + \frac{k}{V} (n_{0(I^-)} - 2n_{I_2})(n_{0(S_2O_8^{2-})} - n_{I_2}) \Delta t \quad (3.16)$$

Avec $V = V_0 + \varphi t$ est le volume de la phase réactionnelle

$$n_{I_2(t+\Delta t)} = n_{I_2(t)} + \frac{K_I}{V_0 + \varphi t} (n_{0(I^-)} - 2n_{I_2})(n_{0(S_2O_8^{2-})} - 2n_{I_2}) \Delta t \quad (3.17)$$

Le nombre de mole de $S_2O_8^{2-}$ en fonction du débit φ et de sa concentration initiale C_0 est donné par l'expression :

$$n_{0(S_2O_8^{2-})} = C_{0(S_2O_8^{2-})} \varphi t \quad (3.18)$$

Le nombre de mole des ions I^- est donné en fonction du volume V_0 de la solution, il est calculé comme suit :

$$n_{0(I^-)} = V_0 C_{0I^-} \quad (3.19)$$

Ayant les données suivantes :

$n_{0(I_2)}$ mol	Δt min	φ l/min	V_0 L	$C_{0(S_2O_8^{2-})}$ mol/L	C_{0I^-} mol/L	$V_{I_2(prise)}$ mL	$C_{(S_2O_3^{2-})}$ mol/L	k_I $Lmin^{-1}mol^{-1}$
0	0,1	0,0015	0,1	0,06	0,1	5	0,002	$6,25 \cdot 10^{-4}$

Le nombre de mole du diiode formé à l'instant t est donné par: $n_{(I_2, t)} = \frac{C_{(I_2, t)}}{V_{prise}}$

$$\text{Où } C_{(I_2, t)} = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq(S_2O_8^{2-})}}{2V_{I_2, prise}} = \frac{0,002 V_{eq(S_2O_8^{2-})}}{2 \cdot 5} = 0,0002 V_{eq(S_2O_8^{2-})}$$

$$n_{0(I^-)} = V_0 C_{0I^-} = 0,1 * 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{0(S_2O_8^{2-})} = C_{0(S_2O_8^{2-})} \varphi t = 0,06 * 1,5t = 0,09t$$

La concentration du diiode formé à l'instant (t + Δt) est donc égale à :

$$C_{I_2(t+\Delta t)} = \frac{n_{I_2(t+\Delta t)}}{V_{prise}}$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau 3.5**.

Tableau 3.5. Concentrations du diiode formé obtenues par calcul

Temps (min)	$C_{I_2(t+\Delta t)} * 10^4$ (mol/L)
0	0,600
5	0,867
10	0,670
15	1,000
20	1,070
25	1,330
30	1,530
35	2,000
40	2,070
45	2,400
50	2,800
55	3,070
60	3,200

L'écart relatif moyen entre les deux concentrations (concentration calculée et concentration expérimentale) est déterminé par [1]:

$$\sigma\% = \frac{|C_{\text{theo}} - C_{\text{exp}}|}{C_{\text{theo}}} \times 100 = \frac{|[I_2]_{(t, \Delta t)} - [I_2]_t|}{[I_2]_{(t, \Delta t)}} \times 100 \quad (3.20)$$

Nous donnons les résultats dans le tableau 3.6

Tableau 3.6. Écart relatif entre la concentration calculée et la concentration expérimentale

$\sigma\% \cdot 10^{-3}$	5,2	0,2	4,8	6,9	9,1	8,3	8,2	6,3	6,8	6	5,1	4,7	4,7
--------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----

L'écart étant très faible, les concentrations expérimentales sont donc proches des concentrations calculées. Nous concluons alors qu'une constante cinétique acquise en réacteur discontinu pourra être utilisée pour prévoir et vérifier l'évolution de la même réaction en réacteur semi-continu, ceci est en accord avec la théorie.

Conclusion

Cette manipulation a permis de vérifier la cinétique d'une réaction dans un réacteur semi-continu à partir d'un paramètre k (constante de la vitesse) calculée dans un réacteur discontinu. Cette méthode s'appuie sur le fait que la détermination de la constante de la vitesse k pour un réacteur semi-fermé est délicate et est de faible précision, en raison de la variation de concentration en fonction du débit.

Cette manipulation oriente le concepteur vers la réalisation d'un réacteur semi continu qui pourra aussi être utilisé comme réacteur discontinu selon le besoin. Notons que le réacteur discontinu est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique car la variation de concentration ne dépend pas du débit.

Chapitre 4

Réalisation du réacteur

Introduction

Le réacteur a été réalisé au niveau de l'ENAVA, Entreprise Nationale des Verres et Abrasifs, il s'agit de l'une des grandes entreprises Algériennes de production de verre sous toutes ses formes. Cis à THENIA, Wilaya de Boumerdés, ENAVA est actuellement, connu sous le nom de SOMIVER (Société Miroiterie et verre technique).

Grâce à son savoir faire l'ENAVA réalise tout produit complexe, sous toutes formes de verre et cela en suivant plusieurs étapes et en utilisant des appareils modernes.

4.1. Appareils et outils utilisés

4.1.1. Tour

Le tour (photo N°1) est un appareil utilisé pour la réalisation de pièces en verre de grand diamètre (jusqu'à 400mm de diamètre) sa fonction principale est de maintenir et faire tourner un tube en verre, au cours du processus de la réalisation, la taille et la précision des pièces est réalisée à la main.

4.1.2. Four électrique (à moufle)

Le four à moufle est un four électrique en brique réfractaires, dont la courbe de température se découpe en trois étapes :

- La montée de température (très rapides) ; de 20 °C jusqu'à 560 °C
- Le palier (environ 1 heure) où le four est réglé à la température maximale de cuisson du verre (560 °C), ce qui permet d'éliminer certaines contraintes (lors du travail à chaud, le verre accumule beaucoup de contraintes : fusion localisée, déformations, montée rapide en température, refroidissement différentiel entre les parties internes et externes).
- La descente de température (très lente) jusqu'à 20 °C, c'est la plus importante des trois étapes, car à cette température le verre devienne rigide [26].



Photo N°1 : Tour

4.1.3. Four Arche

Le four Arche est allumé à l'aide d'un gaz (oxygène et hydrogène), il est utilisé pour la recuisson du verre, son temps de réglage est de 2 heures.

4.1.4. Polariscopes

Le polariscopes est un outil de contrôle du recuit qui fait apparaître toute biréfringence à l'aide d'une source de lumière polarisée et d'un analyseur Nicol (polariseur séparant un rayon lumineux en deux rayons de polarisations différentes), avec lame teinté sensible. Cet outil fait apparaître les tensions internes de verre en couleur.

4.1.5. Tronçonneuse

Composée d'un disque diamanté et d'un plateau guidé, elle est utilisée pour les coupes droites.

4.1.6. Chalumeau

Appareil permettant la combustion totale du gaz par un apport d'oxygène, utilisé comme source de chaleur afin de modeler le verre.

4.1.7. Lame diamantée

La lame diamantée (photo N°5) est un outil utilisé pour couper le verre, elle fragilise le verre sur une ligne précise. C'est ensuite un mouvement de flexion qui doit casser net le verre.

4.1.8. Plaque ou palette de graphite (photo N°6)

Permettant de façonner le verre à chaud, caractérisé par sa résistance à la flamme de chalumeau et ne colle pas au verre [26].



Photo N°5 : Lame diamanté



Photo N°6 : Plaque de graphite

4.1.9. Instruments de mesure

Les outils de mesure sont utilisés pour mesurer l'épaisseur, la longueur et le diamètre des pièces.

4.1.10. Tige de graphite

La tige de graphite est utilisée pour le perçage du verre à chaud.

4.1.11. Tournette de soufflage

La tournette de soufflage permet de souffler à distance dans un tube ou une pièce en verre.

4.2. Techniques utilisées

4.2.1. Soufflage

Le soufflage est une technique qui permet la réalisation des pièces complexes, petites séries, prototypes, en utilisant un chalumeau, réalisations sur un plan ou sur modèle [26].

4.2.2. Perçage

Il permet la réalisation d'une perforation au moyen d'une tige de graphite, car cette dernière résiste à la flamme du chalumeau et ne colle pas au verre.

4.2.3. Rodage

Le rodage est une technique qui permet d'ajuster parfaitement deux surfaces pour qu'elles deviennent étanches. La technique, consiste à un frottement des deux pièces avec une pâte d'émeri (mélange d'une poudre de roche métamorphique composée de spinelle et de corindon finement cristallisés avec de l'eau) jusqu'à ce que le contact soit parfait.

4.3. Etapes de la réalisation du réacteur

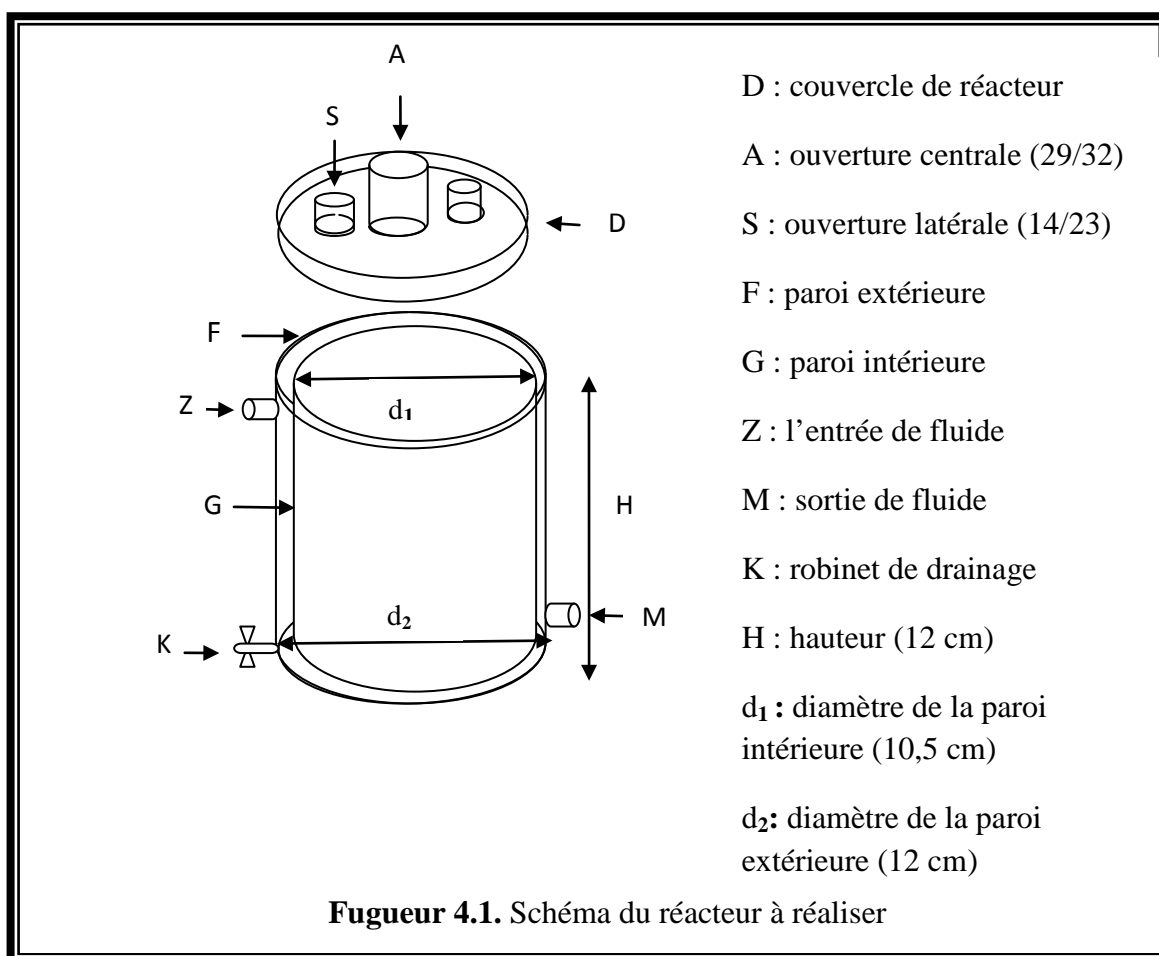
La matière première utilisée est le verre borosilicate (verre au silicate de bore) qui possède une bonne résistance aux chocs thermiques, il est importé d'Allemagne, stocké dans le magasin de l'entreprise.

Le verre borosilicaté est constitué principalement de silice et de bore. Il supporte les hautes températures (jusqu'à 500 °C sur une courte durée) et résiste mieux aux chocs thermiques et contraintes mécaniques que le verre ordinaire. Il possède une meilleure résistance chimique

que la plupart des autres matériaux (métaux, polymères). Il résiste très bien à l'hydrolyse, aux acides, aux halogènes et composés organiques ainsi qu'aux agents alcalins. Il est toutefois attaqué, comme les autres verres, par l'acide fluorhydrique et par l'acide phosphorique concentré chaud. C'est le matériau le plus utilisé pour les montages expérimentaux en raison de sa résistance et sa polyvalence.

Première étape : étude de la réalisation

La première étape est l'étude du plan et la réalisation d'une analyse de fabrication (dessin du plan de fabrication).



Au lieu de réaliser un réacteur de 3 L à l'échelle pilote, prévue au départ, nous avons réalisé un réacteur de capacité 1 L à l'échelle laboratoire, cela pour deux raisons principales liées entre elles :

- Contraintes du fabricant, en effet, le diamètre maximal des tubes de verre disponible au niveau de la société de l'ENAVA est de 12 cm pour la paroi extérieure, et de 10,5 cm pour la paroi intérieure.

- Tenant compte de ce diamètre et pour un volume de 3L, la hauteur du réacteur sera trois fois plus grande que son diamètre extérieur (le calcul donne $h=35$). Il s'agit d'un inconvénient majeur, du point de vue, esthétique et fonctionnel. En effet pour ce dernier point le rendement de la réaction sera amoindri en raison d'une mauvaise agitation.

Le réacteur que nous souhaitons réaliser est constitué d'une double paroi, une paroi intérieure de diamètre 10,5 cm, munie d'un robinet de sortie, ce dernier sera en contact du fluide en réaction. Une paroi extérieure de diamètre 12 cm pourvue de deux ouvertures latérales, permettant l'entrée et la sortie d'un fluide de refroidissement ou de réchauffement. Le réacteur pourra être utilisé comme réacteur discontinu ou continu selon le besoin, grâce à l'utilisation ou non de son couvercle. En effet le réacteur est doté d'un couvercle possédant trois ouvertures destinées à l'alimentation, la prise de mesure et l'agitation.

Deuxième étape : le découpage du verre

Le tube qui doit être coupé, est placé sur la commande de rouleau de la machine de découpe, puis poussé contre l'arrêt de limite.

Par une flamme pointue d'hydrogène/oxygène ajoutée à la fissure faite par une lame diamantée de la machine (photo N°10), le tube est coupé à la longueur voulue (photo N°11).



Photo N°10



Photo N°11

Troisième étape : réalisation de la paroi intérieure

Pour la réalisation de la paroi intérieure, le souffleur utilise un tube de verre de diamètre (10.5 cm) et d'épaisseur (0,3 cm).

Il fixe le tube du verre au mandrin à trois mors de « tour », le mandrin tourne à une rotation de 70 tour/min ; grâce à un chalumeau le tube du verre est chauffé jusqu'à (1000°C) (photoN°12).

Le souffleur utilise une plaque de graphite, pour façonner et ramollir la base de la paroi intérieure (photo N°13).



Photo N° 12



Photo N° 13

Quatrième étape : réalisation de l'orifice sur la paroi intérieure pour la fixation du robinet.

Le souffleur, chauffe la paroi intérieure au moyen d'un chalumeau à une température qui augmente progressivement jusqu'à 1100°C , il réalise le perçage en utilisant une tige de graphite (photo N° 14).



Photo N° 14

Cinquième étape: centrage de la paroi intérieure dans la paroi extérieure

La paroi extérieure est de diamètre (12 cm) et d'une épaisseur (0,3 cm). En utilisant des réglettes en carton le souffleur centre les deux parois l'une dans l'autre ; il fixe les deux parois au tour, pour procéder à leur soudure à l'aide d'un chalumeau, en se servant d'une plaque de graphite pour le polissage.

Les deux parois seront recuites pendant 12 heures dans le four à moufle, réglé à une température initial qui est égale à 185°C , cette dernière augmente progressivement jusqu'à 560°C pour se stabiliser pendant 20 minute, c'est à cette température que les soudures effectuer vont se coller parfaitement; Après les 20 minutes la température commence à diminuée jusqu'à 20°C .

Sixième étape : réalisation de la cuve

Le façonnage de la base de la paroi extérieure est réalisé par un chauffage après fixation des deux parois au tour (photo N°15) et utilisation d'une plaque de graphite pour le lissage de la base (photo N°16).



Photo N°15



Photo N°16

Le souffleur, chauffe en aval de la paroi en soufflant dans la tournette de soufflage (photo N°17) pour réaliser un perçage, puis souder la sortie (photo N°18).



Photo N°17



Photo N°18

Après, il procède au soudage du robinet en suivant les étapes précédente (photo N°20). La réalisation de la cuve est terminée.



Photo N°19

Septième étape : réalisation du couvercle

Le souffleur, fixe un tube en verre de diamètre de 10 cm au mandrin gauche de tour et un autre tube au mandrin à droite, les deux tubes sont chauffés en tournant à une vitesse de rotation de 80 tour/min, jusqu'à l'obtention d'une cloche. (photo N°20).

Le souffleur, chauffe le centre de la cloche jusqu'à 1100 °C pour le perçage et le soudage de l'ouverture centrale (29/32) (Le premier chiffre correspond au diamètre du rodage (extérieur), tandis que le second représente la longueur de verre dépoli du rodage) (photo N°21).



Photo N°20



Photo N°21

Il passe ensuite à la fixation des deux ouvertures latérale (14/23) en suivant les étapes précédente. Une fois terminé (photo N°22 et N°23), la cloche est recuite au four à moufle pendant 12 heures.



Photo N°22

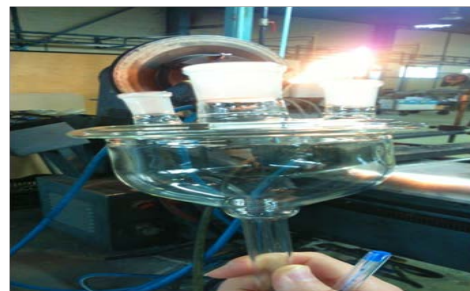


Photo N°23

Le souffleur, utilise un disque diamanté pour avoir la forme finale du couvercle ; Il le met dans le four Arche pendant 2 heures.

Huitième étape : rodage du couvercle

En étalant une pâte d'émeri sur le couvercle, le souffleur effectue un frottement de couvercle avec la cuve, jusqu'à ce que le contact soit parfait.

Neuvième étape: contrôle des défauts du réacteur

La qualité du travail réalisé est validée par un contrôle visuel en lumière polarisée, pour cela le souffleur utilise un polariscope, ce dernier permet de repérer l'absence ou la présence de tensions résiduelles.



Réacteur réalisé

Conclusion

Le produit est réalisé et fini, avant son utilisation pour des synthèses ou autre réactions chimiques, il est nécessaire dans un premier lieu de tester son efficacité, c'est l'objet de chapitre 5

Chapitre 5

Efficacité du réacteur

Introduction

Dans un réacteur réel, conçu comme un réacteur parfaitement agité continu, le mélange réactionnel peut stagner dans certaines zones, il s'agit d'un volume mort. Par ailleurs, une partie du mélange réactionnel peut sortir directement du réacteur sans se mélanger avec le fluide présent dans le réacteur, donc sans réagir, il s'agit d'un court-circuit.

La zone morte et le court-circuit provoquent une diminution de l'efficacité du réacteur et le réacteur réel conçu s'écarte du réacteur idéal. L'objectif de la manipulation qui suivra est de décrire la déviation de l'idéalité du mini-réacteur réel.

Une manipulation est effectuée de deux façons différentes, dans un premier temps, le traceur est placé dans le réacteur réalisé et de l'eau est injectée à un débit constant à l'intérieur du réacteur. Des prises seront dosées à l'eau oxygénée.

Dans un deuxième temps, nous avons procédé d'une façon inverse, dans le réacteur nous avons mis l'eau et la solution de permanganate de potassium est injectée à débit constant dans l'eau. De même, que pour le premier cas, des prises seront dosées à l'eau oxygénée.

Pour chaque cas trois tests sont réalisés.

5.1. Cas où le réacteur contient le permanganate de potassium

5.1.1. Méthodologie expérimentale

- Peser 0,5g de permanganate de potassium (KMnO_4) et les dissoudre dans 0,5 litre d'eau. ;
- Transférer 200 mL d'eau dans une ampoule à décanté ;
- Placer 500 mL de la solution de permanganate de potassium dans le réacteur et lancer l'agitation, déclencher le chronomètre au moment de l'ouverture du robinet de l'ampoule ; fixer le débit volumique $\varphi = 1\text{mL}/\text{min}$;
- Effectuer des prises de 2 mL chaque 2 minutes puis les diluer dans 10 mL d'eau froide contenant 2 ml d'acide sulfurique (1/20), et titrer ~~sans retard~~ immédiatement par l'eau oxygéné ;
- Arrêter les mesures après 150 minutes. (**figure 5.1**)

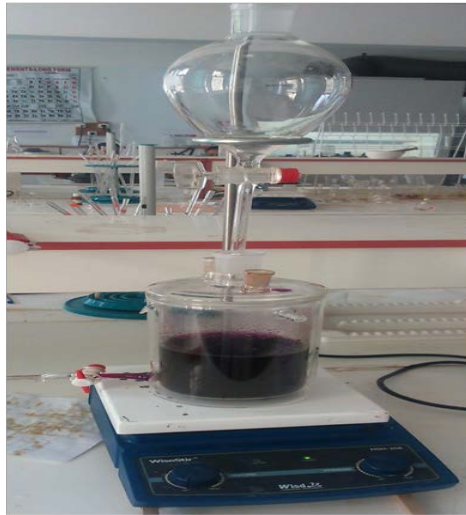


Figure 5.1. Photo du montage expérimental : le réacteur contient le permanganate de potassium

5.1.1.1. Réactions mises en jeu

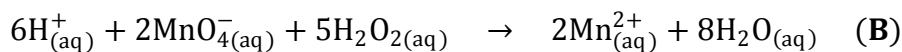
- **Réaction de permanganate de potassium avec l'eau**



Le permanganate de potassium permettra en quelque sorte de marquer les molécules ou du moins une partie des molécules d'eau [3]

- **Réaction de dosage :**

Le permanganate de potassium joue un double rôle : comme étant réactif et indicateur coloré.



L'ion permanganate MnO_4^- qui se forme dans la réaction (A) va être instantanément réduit en Mn^{2+} par le H_2O_2 suivant la réaction de dosage (B). L'équivalence peut être repérée lors de la disparition de la couleur violette.

Les résultats des trois essais effectués, à savoir le volume à l'équivalence de l'eau oxygéné, ainsi que la moyenne des volumes des trois essais sont mentionnés respectivement en annexe 3

5.1.1.2 Calcul de la concentration de MnO_4^-

D'après la réaction de dosage du permanganate, la quantité de matière $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ nécessaire pour doser $n_{\text{MnO}_4^-}$ est telle que, à l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} \quad (5.1)$$

Sachons que $n_{H_2O_2} = [H_2O_2]V_{H_2O_2}$ et $n_{MnO_4^-} = [MnO_4^-]V_{MnO_4^-}$

Alors :
$$\frac{[MnO_4^-]V_{MnO_4^-}}{2} = \frac{[H_2O_2]V_{eq}}{5}$$

Avec $V_{MnO_4^-} = V_{prise}$, volume de permanganate prélevé pour le dosage.

Donc la concentration de l'ion permanganate est :

$$[MnO_4^-] = \frac{2[H_2O_2]V_{eq}}{5V_{prise}} \tag{5.2}$$

Pour les calculs nous avons:

m_{KMnO_4}	M_{KMnO_4}	$[H_2O_2]$	$V_{KMnO_4 (prise)}$	$V_{eq} = V_{H_2O_2 (versé)}$
0,5 g	158,03 g/mol	0,04 mol/L	2 mL	plusieurs valeurs

Le nombre de mole du permanganate de potassium est calculé comme suit :

$$n_{KMnO_4} = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{158,03} = 0,00316 \text{ mol}$$

Par ailleurs la concentration initiale de l'ion permanganate est :

$$[MnO_4^-]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0,00316}{0,5} = 0,00632 \text{ mol/L}$$

En remplaçant nous trouvons : $[MnO_4^-]_t = \frac{2(0,04)V_{eq}}{5(2)} = \frac{0,08V_{eq}}{10} = 0,008V_{eq}$

$$[MnO_4^-]_t = 0,008V_{eq} \tag{5.3}$$

Les différentes concentrations en permanganate obtenues au cours de l'expérience sont regroupées en **annexe 3**

5.1.2. Traitement des résultats

La concentration de permanganate de potassium à l'entrée du réacteur passe de $[MnO_4^-]_0$ à 0. Il s'agit donc d'une purge échelon. La concentration de permanganate de potassium en sortie du réacteur est mesurée ($[MnO_4^-]_t$) en fonction du temps puis divisée par la concentration initiale $[MnO_4^-]_0$, avec : $[MnO_4^-]_0 = 0,0063 \text{ mol/L}$

Les résultats de calcul de $\frac{[MnO_4^-]_t}{[MnO_4^-]_0}$ sont donnés en **annexe 3**

Le tracé du graphe $\frac{[MnO_4^-]_t}{[MnO_4^-]_0} = f(t)$ (figure 5.2) donne la courbe nommée F(t).

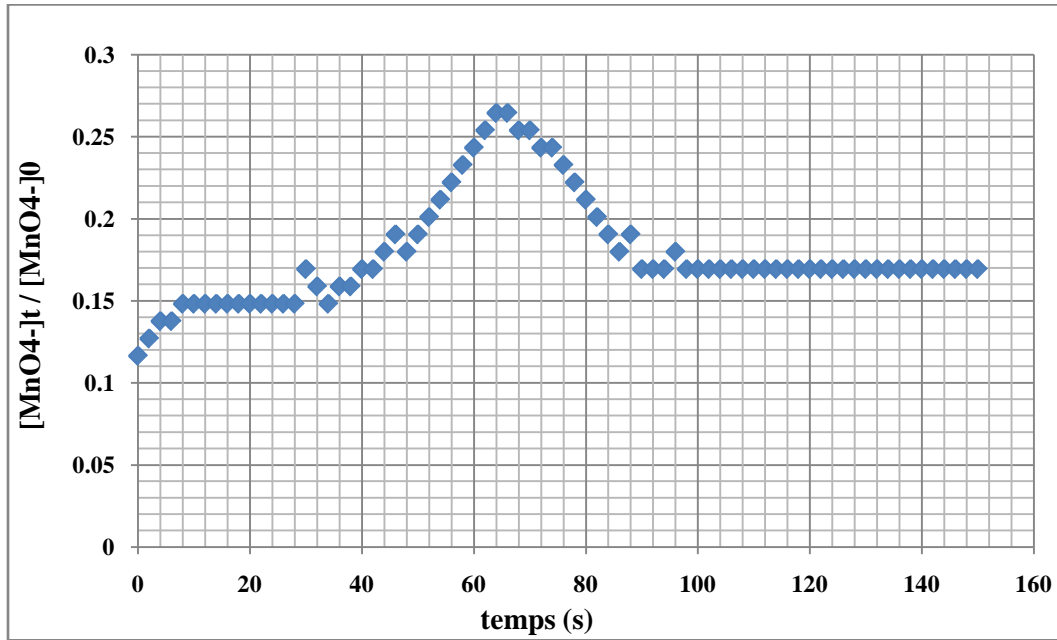


Figure.5.2. Graphe de $\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}$ en fonction du temps

La courbe $f(t) = \frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}$ présente une traînée, en effet, nous remarquons qu'au bout de 90 min le rapport $[\text{MnO}_4^-]_t / [\text{MnO}_4^-]_0$ se stabilise à une seule valeur qui est égale à 0,1693, il s'agit d'une diffusion vers les zones stagnantes, le volume accessible au fluide à l'intérieur du réacteur est inférieur au volume du réacteur.

5.1.3. Interprétation des résultats

5.1.3.1 Calcul de temps de séjour moyen \bar{t}_s :

Le temps de séjour moyen est défini comme suit (équation (1.4)) :

$$\bar{t}_s = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s = \sum_{i=1}^{\infty} t_i E(t_i) \Delta t_i$$

Dans notre cas $\Delta t_i = \text{cst}$, par conséquent :

$$\bar{t}_s = \Delta t \sum_{i=1}^{\infty} t_i E(t_i) \quad (5.4)$$

Par ailleurs la DTS = E(t) est défini par :

$$E(t) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt} = \frac{C(t_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i) \Delta t_i} = \frac{C(t_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i) \Delta t} \quad (5.5)$$

Dans l'équation (5.4) on remplace E(t) par son l'expression (5.5) :

$$\bar{t}_s = \sum_{i=1}^{\infty} t_i \frac{C(t_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i) \Delta t} \Delta t = \sum_{i=1}^{\infty} t_i \frac{C(t_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} C(t_i)}$$

Dans notre cas le temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur est:

$$\bar{t}_s = \sum_{i=1}^{\infty} t_i \frac{[\text{MnO}_4^-]_i}{\sum_{i=1}^{\infty} [\text{MnO}_4^-]_i} \quad (5.6)$$

Le calcul donne : $\sum_{i=1}^{\infty} [\text{MnO}_4^-]_i = 0,1363 \text{ mol/L}$

D'où : $\bar{t}_s = 84,8395 \text{ min}$

5.1.3.2. Diagnostique du mauvais fonctionnement du réacteur

L'efficacité du réacteur réalisé est déduite suite à la comparaison du temps de séjour moyen \bar{t}_s relatif au réacteur réel, avec, le temps de passage τ relatif au réacteur idéal.

Le volume accessible est défini par [3] :

$$V_{acc} = \bar{t}_s \varphi_0 \quad (5.7)$$

Le temps de passage est donnée par :

$$\tau = \frac{V_R}{\varphi_0} \quad (5.8)$$

Avec V_R volume du mélange réactionnel défini par [6] :

$$V_R = V_{mort} + V_{acc} \quad (5.9)$$

Si on divise l'équation (5.9) sur V_R la relation devient : $1 = \frac{V_{acc}}{V_R} + \frac{V_{mort}}{V_R}$

$$\frac{V_{mort}}{V_R} = 1 - \frac{V_{acc}}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s \varphi_0}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau}$$

Et finalement :

$$\frac{V_{mort}}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau} \quad (5.10)$$

Le temps de séjour moyen calculé précédemment est égal à $\bar{t}_s = 84.840 \text{ min}$;

Par ailleurs pour le débit $\varphi_0 = 1 \text{ ml/min}$ et le volume du mélange réactionnel $V_R = 500 \text{ mL}$

On trouve un temps de passage égal à :

$$\tau = \frac{V_R}{\varphi_0} = \frac{500}{1} = 500 \text{ min}$$

$\bar{t}_s < \tau$ Le temps de séjour moyen est inférieur au temps de passage, cela est dû à la présence d'un volume mort [6]. En effet l'inégalité traduit que le volume accessible au traceur est plus faible que le volume réactionnel :

$$V_{acc} = \bar{t}_s \varphi_0 = 84.840 * 1 = 84.840 \text{ mL} < V_R = 500 \text{ mL}$$

Ce résultat est en accord avec l'allure de la courbe de **figure (5.2)** (présence d'une traînée)

La fraction de volume mort calculée égale : à partir de l'équation (5.10) est :

$$V_{mort} = \left(1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau}\right) V_R = \left(1 - \frac{84,840}{500}\right) 500 = 415.16 \text{ mL}$$

$$V_{mort} = 415.16 \text{ mL}$$

5.2. Cas où le réacteur contient l'eau

5.2.1. Méthodologie expérimentale

- Transférer 500 mL de la solution de permanganate de potassium dans une ampoule à décanté ;
- Placer 200 mL d'eau dans le réacteur et lancer l'agitation, déclencher le chronomètre au moment de l'ouverture du robinet de l'ampoule, fixer le débit volumique à $\varphi = 1 \text{ ml/min}$;
- Effectuer des prises de 2 Ml chaque 2 minutes et les diluer dans 10 mL d'eau froide contenant 2 ml d'acide sulfurique (1/20), puis titrer sans retard par l'eau oxygénée ;
- Arrêter les mesures après 150 minutes. (**Figure 5.3.**)

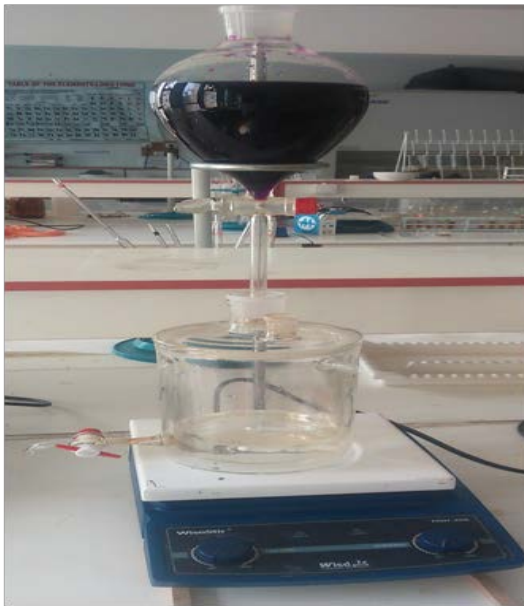


Figure 5.3. Photo du montage expérimental : le réacteur contient de l'eau

Les résultats des volumes d'équivalence des trois essais effectués ainsi que la moyenne de ces volumes sont donnés respectivement en **annexe 4**

Le même raisonnement que pour le premier cas (paragraphe 5.1.1.2) a été utilisé pour le calcul de la concentration de permanganate nous avons donc : $[\text{MnO}_4^-]_t = 0,008 V_{eq}$

Les différentes concentrations en permanganate obtenues au cours de l'expérience sont données en **annexe 4**

Les résultats de calcul de $\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}$ sont regroupés en **annexe 4**

En traçant le graphe $\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0} = f(t)$ on trouve la courbe de la figure 5.4.

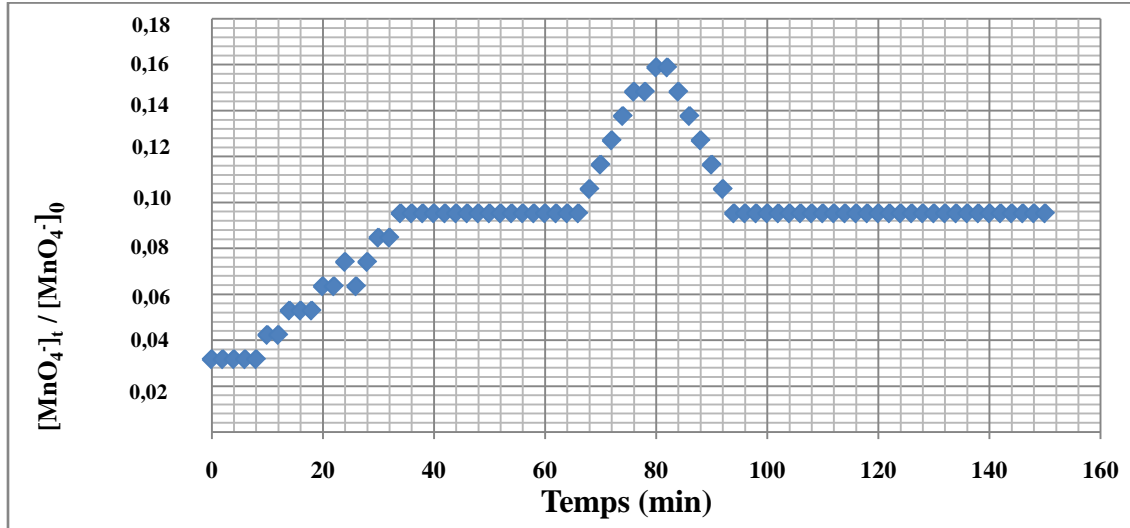


Figure 5.4. Courbe de $\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}$ en fonction du temps

La Figure 5.4. présente la même allure que celle de la **figure 5.2** ; l'existence d'un volume mort (trainé au niveau de la courbe) est donc confirmé comme pour le premier mode opératoire.

En utilisant les mêmes expressions pour le calcul du temps de séjour moyen on trouve pour ce deuxième cas : $\bar{t}_s = 80,9994 \text{ min}$

Le temps de passage, pour un volume réactionnel $V_R = 200 \text{ ml}$ et un débit $\varphi_0 = 1 \text{ mL/min}$ est : $\tau = \frac{V_R}{\varphi_0} = \frac{200}{1} = 200 \text{ min}$

$\bar{t}_s < \tau$ présence d'un volume stagnant donc le volume accessible au fluide à l'intérieur de réacteur est inférieur au volume de réacteur;

Dans ce cas le volume accessible est égal : $V_{acc} = \bar{t}_s \varphi_0 = 80,9994 * 1 = 80,9994 \text{ mL}$

Et le volume mort est égal à : $V_{mort} = V_R - V_{acc} = 200 - 80,9994 = 119 \text{ mL}$

Nous remarquons que pour les deux modes opératoires réalisés le volume mort trouvé est très important, il représente plus de la moitié du volume du mélange réactionnel. Nous expliquons cette imperfection par deux paramètres :

- mauvaise agitation
- mauvais choix du débit φ_0

5.3. Proposition de solution pour augmenter l'efficacité du réacteur réalisé

5.3.1. Amélioration de l'agitation

Calcul de la longueur de barreau aimanté adéquat

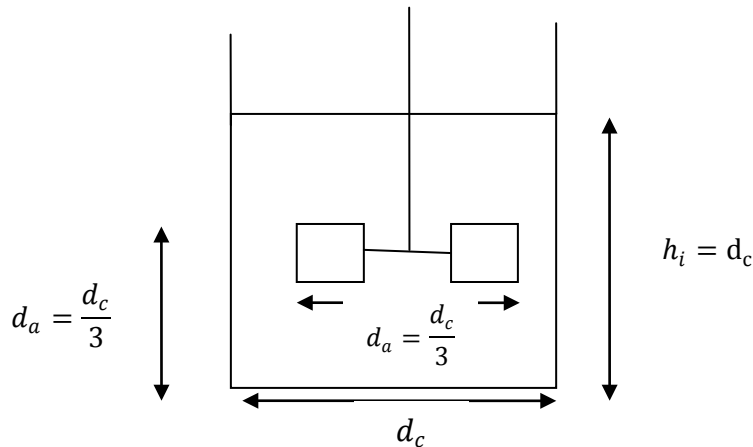


Figure 5.5. Cuve mécaniquement agitée standard

d_a : la longueur de l'agitateur.

d_c : la hauteur de la paroi intérieure de réacteur.

La hauteur de la paroi intérieure de réacteur réaliser d_c est de 12 cm.

$$d_a = \frac{d_c}{3} \quad [9] \quad \text{donc : } d_a = \frac{12}{3} = 4 \text{ cm}$$

$$\mathbf{d_a = 4 \text{ cm}}$$

Pour améliorer l'agitation, il aurait fallu utiliser un agitateur (barreau aimanté) de longueur $d_a = 4$ cm cela contribuera à éviter les zones stagnantes.

5.3.2. Calcul du débit adéquat

Le débit massique (unité de masse / unité de temps) et défini par : $\frac{dm}{dt} = C_m(t)\varphi$

Sachons que C_m est donnée par $C_m(t) = C(t)M$

Avec :

$C_m(t)$: La concentration massique en g/l à l'instant (t) ;

$C(t)$: La concentration molaire en mol/l à l'instant (t) ;

φ : Le débit volumique en l/s ;

M : La masse molaire en g/mol ;

Donc :
$$dm_{KMnO_4} = [MnO_4^-](t)M_{KMnO_4}\varphi dt$$

$$\int_0^m dm_{KMnO_4} = \int_0^{150} [MnO_4^-](t)M_{KMnO_4}\varphi dt$$

Sachons que φ et M sont des constantes ;

Donc :
$$\int_0^m dm_{KMnO_4} = \varphi M_{KMnO_4} \int_0^{150} [MnO_4^-](t) dt$$

Nous allons calculer le débit en identifiant l'opérateur mathématique intégral à l'opérateur somme en considérant des pas Δt suffisamment petit; le calcul de débit est :

$$m_{KMnO_4} = \varphi M_{KMnO_4} \sum_{i=1}^{150} [MnO_4^-](t_i)\Delta t_i$$

$$\varphi = \frac{m_{KMnO_4}}{M_{KMnO_4} \Delta t \sum_{i=1}^{150} [MnO_4^-](t_i)}$$

Sachons que :

m_{KMnO_4}	M_{KMnO_4}	Δt	$\sum_{i=1}^{150} [MnO_4^-]$
0,5 g	158,03 g/mol	2 min	0,0443 mol/l

Donc :

$$\varphi = \frac{m_{KMnO_4}}{M_{KMnO_4} \Delta t \sum_{i=1}^{150} [MnO_4^-](t_i)} = \frac{0,5}{158,03 * 2 * 0,0443} = \frac{0,5}{14} = 0,0357 \text{ l/min}$$

$$\varphi = 36 \text{ mL/min}$$

Donc au lieu d'utiliser un débit de 1 mL/min il fallait utiliser un débit de 36 mL/min

Conclusion

Dans ce chapitre, le temps de séjour moyen du fluide dans un mini réacteur a été calculé en appliquant une purge échelon au moyen d'un traceur, nous avons constaté que le temps de séjour moyen est inférieur au temps de passage, ceci implique la présence d'un volume mort. Par conséquent il existe un écart entre le réacteur réel conçu et le réacteur idéal, l'efficacité du réacteur conçu est donc diminuée.

Nous avons pensé que les raisons de cet écart sont dues à une mauvaise agitation et au mauvais choix du débit, à cet effet, pour une première étape, nous proposons comme suite à cette étude, d'améliorer l'efficacité du réacteur en utilisant un barreau aimanté de longueur 4cm en gardant le même débit. Puis, dans une deuxième étape, avec le barreau aimanté de 4cm de longueur utiliser le débit calculé de 35,7 mL/min et enregistrer les résultats.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la conception et réalisation d'un équipement de production chimique.

L'idée de départ était la conception et réalisation d'un réacteur de capacité 3L. Pour cela nous avons établi les équations des bilans de matière, ces dernières nous renseignent sur la variation du volume en fonction du taux de conversion et en fonction du temps, il est donc possible de fixer un volume et de déterminer le taux de conversion ou à l'inverse, fixer le taux de conversion et déterminer le volume du réacteur.

Le choix du volume est, par ailleurs, conditionné par les outils disponibles chez le fabricant, nous avons été donc contraint de redimensionner notre réacteur selon les équipements dont dispose le fabricant.

Pour le choix des matériaux ; le verre étant le seul matériau transparent, il est mauvais conducteur de chaleur et d'électricité, et est disponible, nous avons donc jugé ces propriétés suffisantes pour le choisir comme matériau de réalisation.

Avant de passer à la réalisation, nous avons simulé une manipulation qui consiste à suivre la cinétique de formation du diiode en réacteur discontinu, la constante de vitesse k est déterminée de deux façons, elle est utilisée pour suivre la cinétique de la même réaction en réacteur semi continu. A partir de cette manipulation, le mode d'écoulement choisi est l'écoulement continu.

Finalement, le mini réacteur réalisé est de capacité 1L, il est constitué d'une double paroi, une paroi intérieure munie d'un robinet de sortie, une paroi extérieure pourvue de deux ouvertures latérales, permettant l'entrée et la sortie d'un fluide de refroidissement ou de réchauffement. Le réacteur pourra être utilisé comme réacteur discontinu, semi continu ou continu selon le besoin.

Le temps de séjour moyen du réacteur a été calculé en appliquant une purge échelon au moyen d'un traceur, ce temps est inférieur au temps de passage, ceci suppose la présence d'un volume mort. Ce résultat implique l'existence d'un écart entre le réacteur conçu et le réacteur idéal, par conséquent l'efficacité du réacteur réalisé est réduite. Etant donné que la réalisation ne présente pas de défauts, nous avons relié l'inefficacité du réacteur à une mauvaise agitation et aussi au mauvais choix du débit.

En perspective :

Ce réacteur étant muni d'une double paroi, il est possible de suivre des cinétiques de réaction à différentes températures. Afin d'obtenir un rendement maximum, nous suggérons de l'utiliser avec un barreau aimanté de longueur 4cm et un débit d'entrée minimum de 36mL/min, les zones stagnantes seront ainsi éviter.

Références bibliographiques

- 1** : J. VILLERMAUX. « Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs ». Tec Doc Lavoisier (1993).
- 2** : A.BELLIL. « Méthodologie spécifique globale de caractérisation des écoulements gaz/solides pour l'optimisation d'enceintes thermique », thèse de Doctorat, Université de Technologie Compiègne (2014).
- 3** : P. TRAMBOUZE. « Chemical Reactors from Design to opération » (2004).
- 4** : A.KAYODE-COKER. « Modling of Chemical Kinetics and reactor Design ». Gulf Publishing company (2001).
- 5** : M. GUISET, S.LAFORGE, D. COUTON « Réactions et réacteurs chimiques »: cinétique chimique (2007).
- 6** : A.R.KHALED. « Contribution de l'outil bond graph pour la modélisation des réacteurs chimiques en vue de leur supervision », thèse de doctorat, université des sciences et technologies de Lille (2007).
- 7** : M. GUISET, S.LAFORGE, D. COUTON « Réactions et réacteurs chimiques »: cinétique chimique (2007).
- 8** : D. RONZE. « Introduction au génie des procédés ». Tec Doc Lavoisier (2008).
- 9** : J.RIBA. « Réacteurs enzymatique et fermenteur ». Technique de l'ingénieur(1998).
- 10** : P.V. DANCKWERTS. « Continuous flow systems : distribution of residence times. Chemical Engineering Science » (1953).
- 11** : O. LEVENSPIEL. Chemical reaction engineering (1999).
- 12** : R.N.MARRETO, P.G. PEIXOTO, L.A. TACON. «Paste residence time in a spouted bed dryer. I : the stimulus-response methodology ». Drying Technology (2007). 25 (5): p. 821-830.
- 13** : C.CARLOU. « Caractérisation et modélisation de l'écoulement de boues résiduaire dans un sécheur à palettes », thèse de doctorat, université de Toulouse (2014).

14 : G.R.ZIEGLER, C.A. Aguilar. «Résidence time distribution in a co-rotating, twin-screw continuous mixer by the step change method. Journal of Food Engineering » (2003). 59 (2-3): p. 161-167

15 : P.CHOMEL. « Sélection des matériaux ». Technique de l'ingénieur, matériaux et technologies en conception (2001).

16 : M.COLOMBIE. « Matériaux métalliques ».Technique de l'ingénieur (2012).

17 : Y.BRECHET, M.ASHBY, M.DUPEUX, F.LOUCHET. « Sélection des matériaux métalliques ».technique de l'ingénieur, matériaux et technologies en conception (1996).

18 : G.BERANGER, « l'Acier »(1994)

19 : G.BERANGER, G.HENRY, G.SANZS, « l'Acier –Lavoisier TEC-DOC, (Partie 3 : Propriétés d'usage) » (1999).

20: I. GRINBERG, L'aluminium : Un si léger métal, Découvertes Gallimard (2003).

21 : J.PHALIPPOU. « Verres- aspect théorique ». Technique de l'ingénieur (2001)

22: Propriété de verre [enligne] (page consultée le 22/04/2016)

<http://webcache.googleusercontent.com/searchcache>

http://vidrasa.com/fr/produits/duran/duran_pf.html

23 : J. PHALIPPOU. « Verres. Propriétés et applications ». Technique de l'ingénieur (2011).

24 :M. ROUSTAN, J.C. PHARAMOND, A. LINE. « Opérations unitaires, Génie de la réaction chimique » (2005).

25 : H.F.RASE. « Chemical reactor for process plants : principles and techniques » (1977).

26 : le verre [en ligne](page consultée le 18/06/2016)

www.souffleur-de-verre-de-la-recherche-scientifique.org/le-verre

ANNEXES

Annexe 1

- Les résultats de dosage des trois essais de l'expérience de la première partie (dosage de la solution d'iodure de sodium et persulfate de potassium avec la solution de thiosulfate de sodium) et le Calcul de $\ln \frac{0,1-2[I_2]}{0,06-[I_2]}$.

Temps (min)	$V_{\text{eq}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ml			$\ln \frac{0,1 - 2[I_2]}{0,06 - [I_2]}$
	Premier essai	Deuxième essai	Troisième essai	
0	0,40000	0,50000	0,30000	0,51056
5	0,50000	0,60000	0,30000	0,51051
10	0,60000	0,60000	0,40000	0,51047
15	0,70000	0,70000	0,50000	0,51040
20	0,70000	0,70000	0,60000	0,51038
25	0,80000	0,90000	0,70000	0,51029
30	1,00000	1,10000	0,90000	0,51016
35	1,00000	1,10000	1,20000	0,51009
40	1,10000	1,10000	1,20000	0,51007
45	1,30000	1,20000	1,20000	0,51000
50	1,30000	1,30000	1,30000	0,50996
55	1,40000	1,30000	1,30000	0,50993
60	1,40000	1,30000	1,40000	0,50991

- le détail de résolution de l'intégral pour le calcul de la constante de vitesse.

$$\frac{A}{0,1 - 2 [I_2]} + \frac{B}{0,06 - [I_2]} = \frac{A(0,06 - [I_2]) + B(0,1 - 2 [I_2])}{(0,1 - 2 [I_2])(0,06 - [I_2])}$$

Donc: $A(0,06 - [I_2]) + B(0,1 - 2 [I_2]) = A \cdot 0,06 - A[I_2] + B \cdot 0,1 - 2B[I_2] = (-A - 2B) [I_2] + 0,06A + 0,1B = 1$.

$$\begin{cases} -A - 2B = 0 \rightarrow -A = 2B \rightarrow A = -2B & \text{(a)} \\ 0,06A + 0,1B = 1 & \text{(b)} \end{cases}$$

Nous remplaçons (a) dans (b) : $0,06(-2B) + 0,1B = 1 \rightarrow -0,12B + 0,1B = 1$

$$\rightarrow B(-0,12 + 0,1) = 1 \rightarrow -0,02B = 1 \rightarrow \begin{cases} B = -50 \\ A = 100 \end{cases}$$

$$kt = \int_0^{[I_2]} \frac{d[I_2]}{(0,1 - 2[I_2])} + \int_0^{[I_2]} \frac{d[I_2]}{(0,06 - [I_2])}$$

$$kt = \frac{-2B}{-2} \ln(0,1 - 2[I_2]) \Big|_0^{[I_2]} + \frac{B}{-1} \ln(0,06 - [I_2]) \Big|_0^{[I_2]}$$

$$kt = B \ln(0,1 - 2[I_2]) \Big|_0^{[I_2]} - B \ln(0,06 - [I_2]) \Big|_0^{[I_2]}$$

$$kt = B \ln(0,1 - 2[I_2]) \Big|_0^{[I_2]} - B \ln(0,06 - [I_2]) \Big|_0^{[I_2]}$$

$$kt = B [\ln(0,1 - 2[I_2]) - \ln 0,1] - B [\ln(0,06 - [I_2]) - \ln 0,06]$$

$$kt = B \ln(0,1 - 2[I_2]) - B \ln 0,1 - B \ln(0,06 - [I_2]) - B \ln 0,06$$

$$kt = B \ln \frac{0,1-2[I_2]}{0,06-[I_2]} - B \ln \frac{0,1}{0,06} kt + B \ln \frac{0,1}{0,06} - B \ln \frac{0,1-2[I_2]}{0,06-[I_2]}$$

- le détail de calcul de la constante de vitesse k_d

$[I_2]_i * 10^{-4}$ (mol/l)	$\Delta[I_2]_i * 10^{-4}$ (mol/l)	$[I^-]_i [S_2O_8^{2-}]_i * 10^{-3}$ (mol ² /l ²)
0,800	0,800	5,982
0,930	0,130	5,979
1,070	0,130	5,977
1,270	0,200	5,972
1,330	0,070	5,971
1,600	0,270	5,965
2,000	0,400	5,956
2,200	0,200	5,952
2,470	0,070	5,950
2,600	0,200	5,946
2,670	0,130	5,943
2,730	0,070	5,940

Annexe 2

- Les résultats de dosage des trois essais de l'expérience de la première partie (dosage de la solution d'iodure de sodium et persulfate de potassium avec la solution de thiosulfate de sodium)

Temps (min)	$V_{eq} S_2O_8^{2-}$ (ml)		
	Premier essai	Deuxième essai	Troisième essai
0	0,3	0,3	0,3
5	0,4	0,5	0,4
10	0,4	0,5	0,4
15	0,4	0,6	0,5
20	0,5	0,5	0,6
25	0,5	0,7	0,8
30	0,7	0,7	0,9
35	0,8	0,9	1,3
40	0,8	1,0	1,3
45	1,2	1,0	1,4
50	1,5	1,3	1,4
55	1,5	1,5	1,6
60	1,6	1,6	1,6

Annexe 3

-Les résultats de dosage de permanganate de potassium avec l'eau oxygénée des trois essais effectués en première manipulation et la moyenne des trois essais de la première manipulation.

Temps (s)	$V_{eq} (H_2O_2)$			Moyenne $V_{eq}(H_2O_2)$
	Premier essai	Deuxième essai	Troisième essai	
0	0,300	0,300	0,400	0,367
2	0,400	0,400	0,400	0,400
4	0,500	0,400	0,400	0,433
6	0,400	0,500	0,400	0,433
8	0,500	0,500	0,400	0,467
10	0,400	0,400	0,600	0,467
12	0,500	0,400	0,500	0,467
14	0,500	0,400	0,500	0,467
16	0,500	0,400	0,500	0,467

18	0,500	0,400	0,500	0,467
20	0,500	0,400	0,500	0,467
22	0,500	0,400	0,500	0,467
24	0,600	0,400	0,400	0,467
26	0,600	0,400	0,400	0,467
28	0,600	0,400	0,400	0,467
30	0,600	0,600	0,400	0,533
32	0,400	0,500	0,600	0,500
34	0,500	0,500	0,400	0,467
36	0,500	0,500	0,500	0,500
38	0,600	0,500	0,400	0,500
40	0,600	0,600	0,400	0,533
42	0,600	0,500	0,500	0,533
44	0,600	0,600	0,500	0,567
46	0,700	0,600	0,500	0,600
48	0,700	0,500	0,500	0,567
50	0,700	0,500	0,600	0,600
52	0,700	0,600	0,600	0,633
54	0,800	0,600	0,600	0,667
56	0,800	0,600	0,700	0,700
58	0,900	0,600	0,700	0,733
60	0,900	0,600	0,800	0,767
62	0,900	0,700	0,800	0,800
64	0,900	0,500	1,100	0,833
66	1,000	0,500	1,000	0,833
68	0,900	0,500	1,000	0,800
70	0,700	0,700	1,000	0,800
72	0,600	0,700	1,000	0,767
74	0,600	0,800	0,900	0,767
76	0,700	0,700	0,800	0,733
78	0,700	0,600	0,800	0,700
80	0,600	0,600	0,800	0,667
82	0,600	0,600	0,700	0,667
84	0,500	0,600	0,700	0,600
86	0,500	0,600	0,600	0,567
88	0,400	0,700	0,700	0,600
90	0,400	0,500	0,700	0,533
92	0,500	0,400	0,700	0,533
94	0,800	0,400	0,400	0,533
96	0,700	0,700	0,300	0,567
98	0,700	0,600	0,300	0,533
100	0,600	0,600	0,400	0,533

102	0,500	0,600	0,500	0,533
104	0,700	0,600	0,300	0,533
106	0,800	0,500	0,300	0,533
108	0,500	0,500	0,600	0,533
110	0,600	0,400	0,600	0,533
112	0,500	0,400	0,700	0,533
114	0,600	0,500	0,500	0,533
116	0,600	0,400	0,600	0,533
118	0,500	0,600	0,500	0,533
120	0,600	0,600	0,400	0,533
122	0,600	0,600	0,400	0,533
124	0,500	0,600	0,500	0,533
126	0,500	0,500	0,600	0,533
128	0,600	0,400	0,600	0,533
130	0,600	0,400	0,600	0,533
132	0,600	0,400	0,600	0,533
134	0,600	0,400	0,600	0,533
136	0,600	0,400	0,600	0,533
138	0,600	0,400	0,600	0,533
140	0,600	0,400	0,600	0,533
142	0,600	0,400	0,400	0,533
144	0,600	0,400	0,600	0,533
146	0,500	0,400	0,700	0,533
148	0,500	0,400	0,700	0,533
150	0,500	0,400	0,700	0,533

-Les résultats de calcul de $\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}$

$[\text{MnO}_4^-]_t$	$[\text{MnO}_4^-]_0$	$\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}$
0,0007	0,0063	0,1164
0,0008	0,0063	0,1270
0,0009	0,0063	0,1376
0,0009	0,0063	0,1376
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481
0,0009	0,0063	0,1481

48	0,300	0,300	0,300	0,300
50	0,300	0,300	0,300	0,300
52	0,300	0,300	0,300	0,300
54	0,300	0,300	0,300	0,300
56	0,300	0,300	0,300	0,300
58	0,300	0,300	0,300	0,300
60	0,300	0,400	0,200	0,300
62	0,300	0,400	0,200	0,300
64	0,300	0,400	0,200	0,300
66	0,300	0,400	0,200	0,300
68	0,300	0,400	0,300	0,333
70	0,300	0,400	0,400	0,367
72	0,400	0,400	0,400	0,400
74	0,400	0,400	0,500	0,433
76	0,500	0,500	0,400	0,467
78	0,500	0,500	0,400	0,467
80	0,700	0,500	0,300	0,500
82	0,700	0,400	0,400	0,500
84	0,700	0,400	0,300	0,467
86	0,600	0,400	0,300	0,433
88	0,500	0,400	0,300	0,400
90	0,500	0,300	0,300	0,367
92	0,300	0,300	0,400	0,333
94	0,300	0,300	0,300	0,300
96	0,300	0,300	0,300	0,300
98	0,300	0,300	0,300	0,300
100	0,300	0,300	0,300	0,300
102	0,300	0,300	0,300	0,300
104	0,300	0,300	0,300	0,300
106	0,300	0,300	0,300	0,300
108	0,300	0,300	0,300	0,300
110	0,300	0,200	0,400	0,300
112	0,300	0,200	0,400	0,300
114	0,300	0,200	0,400	0,300
116	0,300	0,300	0,300	0,300
118	0,300	0,300	0,300	0,300
120	0,300	0,400	0,200	0,300
122	0,300	0,400	0,200	0,300
124	0,300	0,200	0,400	0,300
126	0,300	0,400	0,200	0,300
128	0,300	0,400	0,200	0,300
130	0,300	0,300	0,300	0,300
132	0,300	0,300	0,300	0,300
134	0,300	0,300	0,300	0,300
136	0,300	0,300	0,300	0,300
138	0,300	0,300	0,300	0,300
140	0,300	0,200	0,400	0,300
142	0,300	0,200	0,400	0,300
144	0,300	0,200	0,400	0,300
146	0,300	0,200	0,400	0,300
148	0,300	0,200	0,400	0,300
150	0,300	0,200	0,400	0,300

