

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable
Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire (LRTA)

Mémoire de Magister

Option : Traitement des Effluents Industriels

Présenté par : **M^r ABOUDA Lakhdar**
Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle de l'université de Blida.

Thème :

Caractérisation du micromélange dans un bioréacteur à géométrie torique par un modèle représentatif basé sur la mise en œuvre d'un système réactionnel test de type iodure iodate.

Devant le jury :

M^{me} BELHANECHÉ Naima	Professeur, ENP	Présidente
M^r NOURI L'hadi	Professeur, UMBB	Promoteur
M^r LOUHAB Krim	Professeur, UMBB	Examineur
M^r NASRALLAH Nourreddine	Maître de conférences A, USTHB	Examineur
M^{me} ZEBOU DJ Saliha	Maître de conférences A, ENP	Examinatrice

ENP : 2010-2011

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail, à ma très chère mère et à mon très cher père, qui se sont sacrifiés et dévoués pour mon bonheur.

Je le dédie également à :

Mes frères et sœurs.

Toute ma famille.

Tous mes amis.

A toute personne qui m'a aidé de loin ou de près pour construire ce travail.

ABOUDA L.

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu mon Dieu qui m'a donné la puissance et la santé durant toutes mes années d'étude.

Ce travail a été effectué au sein du *Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire* de l'université *M'Hamed Bougara de Boumerdes (UMBB)*. Il s'inscrit dans une dynamique de recherches dans le domaine de l'ingénierie de la réaction chimique et aborde particulièrement des thèmes issus du génie des procédés.

Ce travail a été effectué sous la direction de monsieur *NOURI L'hadi*, professeur à l'université de *Boumerdes*, directeur du *Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire*, qui n'a cessé de me témoigner sa confiance et de m'encourager dès le début de ce travail. Je tiens à lui adresser ici mes sincères remerciements. Sa contribution hautement distinguée dans la réalisation de ce travail me restera à l'esprit. Son sens d'appréciation scientifique, sa rigueur pour le travail bien fait, ses suggestions pertinentes dans la recherche et surtout sa disponibilité à me recevoir sans hésitation malgré son agenda chargé, ont permis, à maintes reprises, de clarifier mes pensées.

Je tiens également à remercier monsieur *DJEGDJEGH Abd-Elmalek*, maître de conférences à l'université de *Blida*, et monsieur *YOUCEF Toufik*, maître de conférences à l'université de *Boumerdes*, pour leur aide scientifique.

Je voudrais même exprimer toute ma gratitude aux enseignants de l'Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable (*SEDD*), en particulier les enseignants de l'option Traitement des Effluents Industriels ainsi qu'aux membres du jury : madame *BELHANECHÉ Naïma* professeur à l'*Ecole National Polytechnique*, monsieur *LOUHAB Krim* professeur à l'université de *Boumerdes*, monsieur *NASRALLAH Nourreddine* maître de conférences à l'université des sciences technologiques *Houari Boumediene*, madame *ZBOUDJ Saliha* maître de conférences à l'*Ecole National Polytechnique*, qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie toute personne qui m'a aidé de loin ou de près pour réaliser ce travail.

ملخص

في الطرائق الصناعية، و تحديدا أثناء عملية مزج السوائل في المفاعل، يعتبر التمازج الجزيئي المرحلة المحددة حيث يمكن أن يؤثر مباشرة على التفاعلات التنافسية و بالتالي على مردود و نوعية المنتج.

يهدف هذا العمل تحديدا إلى وصف التمازج الجزيئي، في مفاعل طوقي مغلق ذو حجم $2,1$ ل، باستعمال نموذج الإغراق واعتمادا على تمازج تفاعلي كيميائي تجريبي من نوع تنافسي- متوازي اليوديت-اليودات. بالاستعانة بنموذج الإغراق ، قمنا بتقدير تغير بعض خصائص التمازج الجزيئي مثل مؤشر التفرقة (X_S)، فعالية التمازج الجزيئي (α)، زمن التمازج الجزيئي (t_m).

إضافة، ودراسة استشرافية تهدف لإنشاء علاقات بين التمازج الكلي و التمازج الجزيئي ، فقد قمنا باستعمال النموذج المكبسي ذي تشتت محوري و إعادة تدوير من أجل تقدير معامل التشتت المحوري (Dax) وربطه مع زمن التمازج الجزيئي.

النتائج المتحصل عليها بينت أن زمن التمازج الجزيئي في المفاعل الطوقي كان أقصر من ذلك المعين في أنواع أخرى من المفاعلات.

الكلمات المفتاحية: المفاعل الطوقي - التمازج الجزيئي - نماذج التمازج الجزيئي - نموذج الإغراق - فعالية التمازج الجزيئي - زمن التمازج الجزيئي.

RESUME

Dans les procédés industriels, et notamment lors de l'opération de mise en contact des réactifs dans le réacteur, le micromélange est considéré l'étape déterminante où il peut influencer directement sur les réactions compétitives et donc sur le rendement et la qualité de produit fini.

Le but de ce travail est la caractérisation du micromélange, dans un réacteur torique fermé de volume 2,1 l, par le *modèle d'incorporation* en se basant sur un mélange réactionnel chimique test de type parallèle-concurrent iodure-iodate. A l'aide du *modèle d'incorporation*, nous avons estimé la variation de quelques caractéristiques du micromélange, à savoir, l'indice de ségrégation (X_S), l'efficacité du micromélange (α), le temps de micromélange (t_m).

En outre, et comme une étude prospective qu'a le but d'établir des relations entre le macromélange et le micromélange, nous avons utilisé le *modèle piston avec dispersion axiale et recirculation* pour évaluer le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}) et le relie avec le temps de micromélange.

Les résultats obtenus ont montré que le temps de micromélange dans le réacteur torique est plus court que dans d'autres configurations de réacteurs.

Mots clés: Réacteur torique - Micromélange - Modèles de micromélange- Modèle d'incorporation - Efficacité du micromélange - Temps de micromélange.

ABSTRACT

In industrial process, and particularly when the mixing operation of reactive in reactor, the micromixing is considered as a determinant step, where he influence directly on competing reaction and then on the yield and quality of product.

The aim of this work is the characterization of micromixing, in a closed torus reactor of 2,1 l, by *incorporation model* based on a test chemical reaction of type parallel-competing iodide-iodate. By applying *incorporation model*, we have evaluated the variation of some characteristics of micromixing: segregation index (X_S), micromixing efficient (α), micromixing time (t_m).

In addition, as a prospective study has the objective of establishing relations between macromixing and micromixing, we have used the *piston with axial dispersion and recirculation model* for estimate coefficient of axial dispersion (D_{ax}) and link it with micromixing time.

Results obtained are showed that the micromixing time in torus reactor was shorter then in other reactors.

Key words: Torus reactor- Micromixing- Models of micromixing- Incorporation model- Micromixing efficient - Micromixing time.

NOMENCLATURE

Abréviations

- A, B, C, E** : des réactifs.
CFD : la mécanique des fluides numériques.
EDD : le modèle d'engouffrement déformation diffusion.
EDTA : acide éthylène diamine tétracétique.
IEM : le modèle d'interaction par échange avec la moyenne.
RCPA : réacteur continu parfaitement agité.

Symboles

- Bo** : le nombre de Bodenstein, [-].
C₁, C₂, C₃ : coefficients qui dépendent du mobile d'agitation (équation I.6), [-].
 $\overline{c^2(t)}$: la variance des fluctuations de concentration à un instant t, [mol.l⁻¹].
 $\overline{c_0^2}$: la variance des fluctuations de concentration initiale, [mol.l⁻¹].
C_i : la concentration de l'espèce i dans l'agrégat, [mol.l⁻¹].
 \overline{C}_i : la concentration de l'espèce i dans l'environnement locale de l'agrégat, [mol.l⁻¹].
C_j : la concentration de l'espèce j au cours du mélange, [mol.l⁻¹].
 \overline{C}_j : la concentration moyenne de l'espèce j dans l'environnement de l'agrégat, [mol.l⁻¹].
C_{j,1,0} : la concentration initiale de l'espèce j dans le milieu environnant, [mol.l⁻¹].
C : la concentration du traceur, [mol.l⁻¹].
d₁ : le diamètre extérieur du mobile d'agitation, [mm].
d₂ : le diamètre de la tige du mobile d'agitation, [mm].
D_i : le diamètre intérieur des coudes du réacteur torique, [mm].
D : le coefficient de diffusion, [m².s⁻¹].
Da₂, Da₃, Da'₃ : nombres de Domköhler.
Dax : le coefficient de dispersion axiale, [m².s⁻¹].
E : le coefficient d'engouffrement, [s⁻¹].
f(α) : la loi d'érosion [-].
f_j : le rapport molaire, [-].
F₂, F₃, F₃' : fonctions objectifs, [-].
F_k : le flux axial, [mol. m⁻².s⁻¹].
g(t) : la loi d'incorporation, [-].

I_S : l'intensité de ségrégation, [-].
I : la force ionique, [mol.s⁻¹].
K : constante, [-].
k_m : la constante du temps de l'échange, [s⁻¹].
k₁ : la constante cinétique de la réaction {1}, [l. mol⁻¹.s⁻¹].
k₂ : la constante cinétique de la réaction {2}, [l⁴. mol⁻⁴.s⁻¹].
k₃ : la constante cinétique de la réaction {3}, [l. mol⁻¹ s⁻¹].
k₃' : la constante cinétique, de la réaction {3}, [s⁻¹].
L_t : la longueur moyenne totale du réacteur torique, [mm].
M : constant, [-].
n : le nombre de point de mesure par section, [-].
n_i : le nombre de moles de l'espèce *i*, [mol].
n_{i,0} : le nombre de moles initial de l'espèce *i*, [mol].
n_j : nombre de moles de l'espèce *j*, [mol].
N : la vitesse de rotation du mobile d'agitation, [tr. s⁻¹].
N_p : le nombre de puissance, [-].
N₀ : moles de traceur par unité de section droite, [mol. m⁻²].
P : le facteur de forme (équation III.4), [-].
P : constant, [-]
P1, P2, P3 : positions d'injection, [-].
Pe : le nombre de Peclet, [-].
Q₁, Q₂ : constants, [-]
Q_c : le débit de circulation, [m³. s⁻¹].
r₁, r₂, r₃ : les vitesses des réactions chimiques, [mol. l⁻¹.s⁻¹].
r₁ : le rayon extérieur du mobile d'agitation, [mm].
r₂ : le rayon intérieur du mobile d'agitation, [mm].
r_t : le rayon intérieur du coude du réacteur torique, [mm].
R : le rayon de courbure des coudes, [mm].
R_i : le débit de production chimique de l'espèce *i*, [mol s⁻¹].
R_j : le débit de production chimique de l'espèce *j*, [mol s⁻¹].
Re : le nombre de Reynolds d'écoulement, [-].
Re_m : le nombre de Reynolds de mélange, [-].
s_{uz} : l'écart standard de la distribution des vitesses axiales, [m. s⁻¹].
t_c : le temps de circulation, [s].
t_D : le temps de diffusion, [s].

t_{macro} : le temps de macromélange, [s].
 t_{m} : le temps de micromélange, [s].
 $t_{r_2}, t_{r_3}, t_{r_3}'$: les temps des réactions, [s].
 T : la température, [°C].
 u_i : la vitesse axiale à chaque point de mesure, [m. s⁻¹].
 \bar{u}_1 : la vitesse axiale moyenne dans chaque section, [m. s⁻¹].
 \bar{U}_c : la vitesse moyenne de circulation, expérimentale, [m. s⁻¹].
 \bar{U}_Z' : la vitesse moyenne de circulation, théorique, [m.s⁻¹].
 \bar{U}_Z^* : la vitesse moyenne de circulation corrélée, [m. s⁻¹].
 U_Z : la vitesse axiale, [m. s⁻¹].
 V : le volume de la solution, [l].
 $V_{1,0}$: le volume initiale de la zone 1, [l].
 $V_{2,0}$: le volume initiale des agrégats d'acide sulfurique, [l].
 $V_2(t)$: le volume des agrégats d'acide sulfurique à un instant t , [l].
 V_2 : le volume du fluide 2, [l].
 V_{PM} : le volume de fluide parfaitement micromélangé, [l].
 V_{R} : le volume du réacteur torique, [l].
 V_{ST} : le volume de fluide parfaitement ségrégué, [l].
 X_S : l'indice de ségrégation, [-].
 Y : la sélectivité, [-].
 Y_{ST} : la sélectivité en ségrégation totale, [-].
 Z : la coordonné axiale fixe par rapport au réacteur, [mm].

Symboles grecs

α : l'âge de l'agrégat, [s].
 α : l'efficacité de micromélange, [-].
 δ_A : l'épaisseur de la goutte, [mm].
 δ_E : l'épaisseur du milieu environnant, [mm].
 $\bar{\varepsilon}$: la puissance moyenne dissipée par unité de masse, [W. Kg⁻¹].
 ε : la puissance dissipée localement par unité de masse, [W. Kg⁻¹].
 Φ : l'angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation, [degré].
 Φ : le coefficient de proportionnalité, [-].
 λ_B : l'échelle de Batchelor, [m]
 λ_K : l'échelle de Kolmogorov, [m].

μ : la viscosité dynamique de la solution, [Pa.s].

ν : la viscosité cinématique du fluide [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$].

ν : le coefficient stœchiométrique, [-].

ρ : la masse volumique de la solution, [Kg. m^{-3}].

$\theta = \frac{t}{t_m}$: le temps réduit, [-].

$\theta = \frac{t}{t_c}$: le temps réduit, [-].

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1 : Schéma du réacteur à géométrie torique.....	7
Fig. I.2 : Schéma du réacteur à géométrie carrée.....	7
Fig. II.1 : Schéma de deux états extrêmes de micromélange.....	18
Fig. II.2 : Caractérisation de la ségrégation : échelle et intensité de ségrégation.....	19
Fig. III.1 : Schéma des étapes du mélange.....	33
Fig. III.2 : Schéma du modèle <i>IEM</i>	35
Fig. III.3 : Schéma du modèle de diffusion moléculaire.....	36
Fig. III.4 : Schéma du modèle d'agrégat érodé.....	37
Fig. III.5 : Schéma du modèle d'engouffrement.....	38
Fig. III.6 : Schéma du modèle d'incorporation.....	39
Fig. IV.1 : Schéma du réacteur torique utilisé.....	41
Fig. IV.2 : Schéma du mobile d'agitation de type hélice marine à trois pales.....	42
Fig. IV.3 : Principe du modèle d'incorporation.....	45
Fig. IV.4 : Schéma du modèle d'incorporation.....	46
Fig. IV.5 : Schéma représentatif du modèle piston avec dispersion axiale et recirculation....	50
Fig. V.1 : Variation de l'indice de ségrégation en fonction du nombre de Damköhler (Da_2), en utilisant les lois d'incorporation exponentielle et linéaire.....	53
Fig. V.2 : Variation de l'efficacité de micromélange en fonction du Da_2 , en utilisant les lois d'incorporations exponentielle et linéaire.....	54
Fig. V.3 : Variation du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation, en utilisant les lois d'incorporation exponentielle et linéaire.....	56
Fig.V.4 :Variation du temps de micromélange en fonction de l'efficacité de micromélange...	57
Fig. V.5 : Variation du temps de micromélange en fonction du la puissance dissipée localement, en utilisant la loi d'incorporation exponentielle.....	59

Fig. V.6 : Variation du temps de micromélange en fonction du la puissance dissipée localement, en utilisant la loi d'incorporation linéaire.....	60
Fig. V.7 : Variation du temps de micromélange en fonction de variation du temps de macromélange.....	62
Fig. V.8 : Ajustement de la courbe théorique du modèle avec les points expérimentaux de la DTS pour un nombre de Bodenstein (Bo) égale à 110.....	64
Fig. V.9 : Variation du temps de micromélange en fonction de coefficient de dispersion axiale.....	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Applications réalisées dans les réacteurs toriques.....	6
Tableau II.1 : Réactions chimiques tests simples.....	22
Tableau II.2 : Réactions chimiques tests consécutives-concurrentes.....	25
Tableau II.3 : Réactions chimiques tests parallèles-concurrentes.....	29
Tableau IV.1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique utilisé.....	41
Tableau IV.2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation.....	42
Tableau IV.3 : Coordonnées des positions d'injection dans le réacteur torique.....	42
Tableau IV.4 : Concentrations initiales des réactifs utilisés.....	43
Tableau V.1 : Conditions opératoires utilisées pour les simulations numériques.....	52

TABLE DES MATIERES

Dédicaces.....	i
Remerciements	ii
Résumés.....	iii
Nomenclature.....	vi
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xii
Table des matières.....	xiii

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES REACTEURS TORIQUES.....	3
1. INTRODUCTION.....	3
2. TRAVAUX ANTERIEURS.....	3
3. PRESENTATION DES REACTEURS A BOUCLE TORIQUES.....	6
4. CARACTERISTIQUES HYDRODYNAMIQUES DES REACTEURS TORIQUES.....	8
4.1 La vitesse de circulation.....	8
4.2 La distribution des vitesses d'écoulement.....	9
4.3 Le régime d'écoulement.....	10
4.4 La caractérisation du mélange	11
4.5 Les pertes de charge.....	11
4.6 La puissance moyenne dissipée.....	12
CHAPITRE II : LE MICROMELANGE.....	13
1. INTRODUCTION.....	13
2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE MICROMELANGE.....	13
3. ETAPES D'UN PROCESSUS DE MELANGE DES LIQUIDES REACTIONNELS.....	16
3.1 Le macromélange.....	16
3.2 Le mésomélange.....	16
3.3 Le micromélange.....	16

4. PHENOMENE DE MICROMELANGE ET L'ETAT DE SEGREGATION.....	17
4.1 La notion de ségrégation.....	17
4.2 Les caractéristiques de la ségrégation.....	18
4.2.1 L'échelle de ségrégation.....	18
4.2.2 L'intensité de ségrégation.....	19
4.2.3 Le temps de décroissance de ségrégation.....	20
4.3 L'influence de la ségrégation sur une réaction chimique.....	20
5. CARACTERISATION CHIMIQUE DU MICROMELANGE	21
5.1 Les réactions chimiques tests simples.....	22
5.2 Les réactions chimiques tests consécutives-concurrentes.....	23
5.2.1 Formation de colorant diazoïque.....	23
5.2.2 Précipitation du sulfate de Baryum.....	24
5.3 Les réactions chimiques tests parallèles-concurrentes.....	26
5.3.1 Hydrolyse de chloroacétate d'éthyle.....	26
5.3.2 La réaction chimique teste iodure-iodate.....	27
CHAPITRE III : LES MODELES DE MICROMELANGE.....	30
1. INTRODUCTION.....	30
2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA MODELISATION DU MICROMELANGE.....	30
3. LA TURBULENCE.....	32
4. LES MODELES DE MICROMELANGE.....	33
4.1 Le modèle d'interaction par échange avec la moyenne (IEM).....	34
4.2 Le modèle de diffusion moléculaire.....	35
4.3 Le modèle de l'agrégat érodé.....	36
4.4 Le modèle <i>EDD</i> et <i>E</i>	37
4.5 Le modèle d'incorporation.....	39
PARTIE MODELISATION	
CHAPITRE IV : MODELISATION DE MICROMELANGE.....	40
1. INTRODUCTION.....	40
2. DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE.....	40
2.1 Description du réacteur torique.....	40
2.2 Description de système réactionnel test iodure-iodate.....	43

3. DESCRIPTION DU MODELE D'INCORPORATION.....	44
3.1 Bilan de matière.....	46
3.2 Résolution des équations différentielles non-dimensionnelles.....	48
4. DESCRIPTION DU MODELE PISTON AVEC DISPERSION AXIALE ET RECIRCULATION.....	49
4.1 Modèle piston avec dispersion axiale.....	49
4.2 Modèle piston avec dispersion axiale et recirculation.....	51
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	52
1. INTRODUCTION	52
2. RESULTATS OBTENUS A PARTIR DU MODELE D'INCORPORATION	53
2.1 Influence du nombre du Damköhler sur l'indice de ségrégation.....	53
2.2 Influence du nombre du Damköhler sur l'efficacité du micromélange	54
2.3 Estimation du temps de micromélange.....	55
2.4 Influence de l'efficacité de micromélange sur le temps de micromélange.....	57
2.5 Influence de la puissance dissipée localement sur le temps de micromélange...	58
2.6 Relation entre le macromélange et le micromélange.....	62
3. RESULTATS DU MODELE PISTON AVEC DISPERSION AXIALE ET RECIRCULATION.....	64
3.1 Influence du coefficient de dispersion axiale sur le temps de micromélange....	65
 CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS	67
BIBLIOGRAPHIE	69
ANNEXE.....	77

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La réalisation d'un procédé industriel, chimique ou biochimique, nécessite l'utilisation des réacteurs pour la mise en œuvre d'une transformation donnée. Le critère de choix d'un réacteur est un facteur déterminant et important pour le rendement et la qualité des produits finis.

Dans le cadre du développement durable, les différents secteurs des procédés industriels fournissent des efforts dans le but d'optimiser ces procédés afin d'augmenter le rendement, diminuer la puissance dissipée, améliorer la sélectivité des produits désirés et réduire les déchets en aval d'un procédé...etc, donc contribue au développement économique, tout en préservant l'environnement. Parmi ces efforts, la recherche de nouvelles configurations de réacteurs plus performants et qui répondent aux exigences imposées.

Vu certains inconvénients présentés par les réacteurs classiques, il a été indispensable de rechercher d'autres configurations, telles que les réacteurs à boucle (réacteur torique) qui présentent une alternative prometteuse aux réacteurs classiques. Dans cette prospective, plusieurs travaux de recherche ont fait l'objet d'étude et de caractérisation de ces nouvelles configuration de réacteur (*Nouri, 1994 ; Benkhelifa, 2000 ; Nasrallah, 2008*). L'une des études qui a été menée ces derniers temps, est la caractérisation et la comparaison du micromélange dans le réacteur torique à ceux des autres configurations de réacteur (*Nouri et coll., 2008*).

Dans ce mémoire, nous avons réalisé une étude complémentaire aux travaux antérieurs qui ont fait l'objet de caractérisation expérimentale du micromélange en fonction des conditions d'agitation et des positions d'injection dans le réacteur. Notre contribution a porté, d'une part, sur le choix d'un modèle représentatif parmi plusieurs autres modèles cités dans la bibliographie, et d'autre part, exploiter les résultats expérimentaux des travaux antérieurs (*Nouri et coll., 2008*) afin de déterminer certaines caractéristiques du micromélange.

Dans ce contexte, nous avons opté pour un modèle caractéristique, appelé modèle d'incorporation, basé sur le bilan de matière d'un système réactionnel test nommé iodure-iodate. Ce modèle d'incorporation a été testé avec succès dans plusieurs travaux de

caractérisation de micromélange, tels que, les réacteurs agités (*Fournier et coll.*, 1996b). Deux types de loi d'incorporation ont été testés, la première loi est dite d'incorporation exponentielle et la seconde loi est dite d'incorporation linéaire.

Ce mémoire comprend une introduction générale, et une partie bibliographique composée par trois chapitres, le premier chapitre est consacré à la présentation réacteurs toriques, le deuxième chapitre traite la notion de micromélange, le troisième chapitre présente les modèles de micromélange, et une partie de modélisation composée par deux chapitres, le quatrième chapitre est réservé à la modélisation de micromélange, le cinquième chapitre comporte les résultats et discussions, et une conclusion générale et recommandations.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES REACTEURS TORIQUES

1. INTRODUCTION

Un réacteur est un appareillage permettant de réaliser une réaction chimique ou biochimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires (matière première) en d'autres espèces moléculaires (produit fonctionnel) (*Trambouze*, 1993).

Les inconvénients présentés par les réacteurs agités, dans certains procédés de polymérisation ou biologiques, tels que, le dépôt des polymères et des microorganismes sur les contres-pales et le mobile d'agitation, l'existence de volume mort et une faible capacité de transfert d'oxygène (*Sato*, 1979) et la nécessité d'une puissance d'entraînement élevée (*Laederach*, 1984), ont incité les chercheurs à envisager de nouveaux types de réacteurs à boucle (*loop reactor*) qui assurent une circulation homogène, et nécessitent une faible puissance d'entraînement.

Les réacteurs toriques qui font partie des réacteurs à boucle sont utilisés, pour leurs avantages, dans les différentes applications : biologiques et chimiques. Ils présentent de nombreux avantages tels que: un mélange efficace des réactifs causant de petits volumes morts (*Belleville* et coll., 1992) ; l'absence du volume mort permettant une extrapolation aisée de ses performances (*Nouri*, 1994) ; une faible consommation d'énergie (*Laederach*, 1984 ; *Nouri*, 1997) ; une capacité de transfert de chaleur élevée (*Sato*, 1979) ; l'absence de dépôt de polymère ou de biomasse sur la paroi intérieure du réacteur et sur le mobile d'agitation (*Nouri*, 1997 ; *Legrand*, 1997 ; *Benkhelifa*, 2005).

La mise en œuvre des réacteurs à boucle se développe particulièrement dans les procédés de transformation agro-alimentaire, biotechnologique et environnementale.

2. TRAVAUX ANTERIEURS

Plusieurs études et applications antérieures, à l'échelle laboratoire, réalisées dans les réacteurs toriques, ont montré leur efficacité dans les procédés de synthèse chimique : polymérisation (*Tanaka*, 1988) ; ou biochimique : fermentation (*Laederach* et *Widmer*, 1984), hydrolyse enzymatique (*Benkhelifa* et coll., 2005).

Le réacteur à boucle torique à été proposé par *Norwood* (1962) pour la polymérisation des oléfines. Après, il a été utilisé par d'autres chercheurs pour la polymérisation du styrène (*Tanaka*, 1988 ; *Der-Yuan*, 1990 ; *Hosogai*, 1992). *Laederach* et *Widmer* (1984) ont testé des réacteurs toriques de différents volumes (20l, 100l, 1000l), en mode fermé, pour la production de biomasse par fermentation. Ils ont montré que la quantité produite de biomasse était supérieure d'environ 40% à celle produite dans le réacteur agité.

Hosogai et *Tanaka* (1992) ont utilisé le réacteur à boucle pour la polymérisation en suspension du styrène. Ils ont montré que ce réacteur est plus efficace que le réacteur agité pour la production des particules d'une taille uniforme.

Nouri (1994) a utilisé le réacteur torique pour l'hydrolyse enzymatique des protéines du blé. Il a comparé ses performances à celles d'un réacteur agité sur la base de la puissance dissipée et du degré d'hydrolyse. Il a montré que la différence des performances entre les deux réacteurs, pour l'hydrolyse limitée des protéines du blé, n'est pas significative. Par ailleurs, il a constaté que l'hydrolyse dans le réacteur agité a été inhibée par la formation de mousse. *Legrand* et coll. (1997) ont mis en œuvre l'acétylation du pois dans un mini-réacteur torique de 0,1l.

Benkhelifa (2000) a étudiée le comportement hydrodynamique dans un réacteur torique de 5,25 l en mode fermé et continu. Elle a caractérisée l'hydrodynamique dans ce réacteur par la méthode conductimétrique et par le modèle du réacteur piston à dispersion axial. Dans une autre étude, *Benkhelifa* et coll. (2005) ont étudié, dans un réacteur torique de volume 100 ml, l'hydrolyse des protéines du blé et de lait à l'aide des enzymes fixés sur des billes. Ils ont testé l'influence de la vitesse d'agitation sur la résistance mécanique de la bille. D'autre part, ils ont constaté que ce réacteur présente un degré d'hydrolyse élevé.

Rihani et coll. (2006) ont étudié la distribution des pertes de charge, pour les systèmes diphasiques (eau-air), dans un réacteur torique en pyrex de volume 0,95 l. Ils ont testé l'influence de certains paramètres hydrodynamiques et physicochimiques, tels que: la vitesse d'agitation, le débit d'air injecté. Aussi, ils ont analysé la différence de pression entre la paroi intérieure et extérieure du tore. Ils ont constaté que l'augmentation de la vitesse d'agitation du mobile d'agitation a conduit à une augmentation relative de la perte de charge.

Pramparo et coll. (2007a) ont caractérisé le mélange et l'hydrodynamique dans un réacteur torique (section carrée) de 100 ml en mode fermé et continu. Ils ont constaté que, en

mode fermé, la variation de la vitesse de circulation moyenne en fonction de la vitesse d'agitation est linéaire. En mode continu, ils ont constaté que l'hydrodynamique a été perturbée par le débit d'injection du traceur pour certaines vitesses d'agitation, mais pour des conditions générales, il dépend de la vitesse de rotation du mobile. Dans une autre étude, *Pramparo* et coll. (2007b) ont déterminé le modèle cinétique et les paramètres cinétiques d'une élimination enzymatique du phénol dans un réacteur torique de volume *100 ml*. Ils ont constaté que ce réacteur présente un degré de conversion élevé pour l'élimination enzymatique du phénol.

Nasrallah et coll. (2008) ont utilisé des réacteurs toriques de différents volumes (*2 l, 4,2 l, 13 l*), en mode fermé et continu, pour étudier l'influence du type du mobile d'agitation sur le mélange en régime turbulent. Ils ont constaté que le mélange et l'écoulement sont influencés essentiellement par la vitesse d'agitation, le diamètre et le type du mobile d'agitation.

Pramparo et coll. (2009) ont caractérisé et comparé l'écoulement dans deux réacteurs toriques : un réacteur de *100 ml* (section carrée et circulaire) et un réacteur de *300 ml* (section carrée). Ils ont comparé, en mode fermé, la variation de la vitesse de circulation moyenne en fonction de la vitesse d'agitation dans le réacteur à section carrée et à section circulaire de *100 ml*. Par ailleurs, ils ont étudié, dans le réacteur de *300 ml*, la variation de la vitesse de circulation et ont établi une relation entre le nombre de Reynolds d'écoulement et de mélange. Ils ont constaté que l'hydrodynamique, dans les deux types de réacteur de *100 ml*, dépend de la vitesse d'agitation et que la section circulaire est meilleure que la section carrée.

Rihani et coll. (2009) ont caractérisé le mélange de deux phases liquide-gaz dans un réacteur torique de *0,14 l*. Ils ont étudié l'influence du nombre d'aération et de la vitesse d'agitation. Ils ont constaté que l'homogénéisation du traceur est réalisée après plusieurs recirculations et que le comportement d'écoulement dépend de la vitesse d'agitation et du nombre d'aération.

D'autres études, à l'échelle laboratoire, réalisées dans les réacteurs toriques sont présentés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Applications réalisées dans les réacteurs toriques.

Auteur	Application
<i>Hamani S.</i> , 1999	Caractérisation de l'écoulement et du mélange dans un réacteur torique.
<i>Kaoua G.</i> , 2000	Caractérisation et modélisation d'un réacteur torique.
<i>Rihani R.</i> , 2002	Etude de la saponification dans un réacteur torique.
<i>Atmani F.</i> , 2003	Etude d'un réacteur torique ouvert : comparaison avec un réacteur agité continu.
<i>Boukabrine A.</i> , 2004	Etude du transfert de matière dans un réacteur torique.
<i>Nasrallah N.</i> , 2008	Etude de l'acétylation des protéines de pois dans un réacteur torique.

3. PRESENTATION DES REACTEURS A BOUCLE TORIQUES

Un réacteur à boucle torique est constitué à partir de coudes à 90° reliés ou non par des brides de même diamètre que les coudes. Le mélange et la recirculation des réactifs, dans ce réacteur, sont assurés par un mobile d'agitation qui est entraîné par un moteur électrique à vitesse variable. Par sa structure, le réacteur à boucle torique est caractérisé par une géométrie qui varie d'une forme parfaitement torique (figure I.1) à une forme rectangulaire ou carrée (figure I.2).

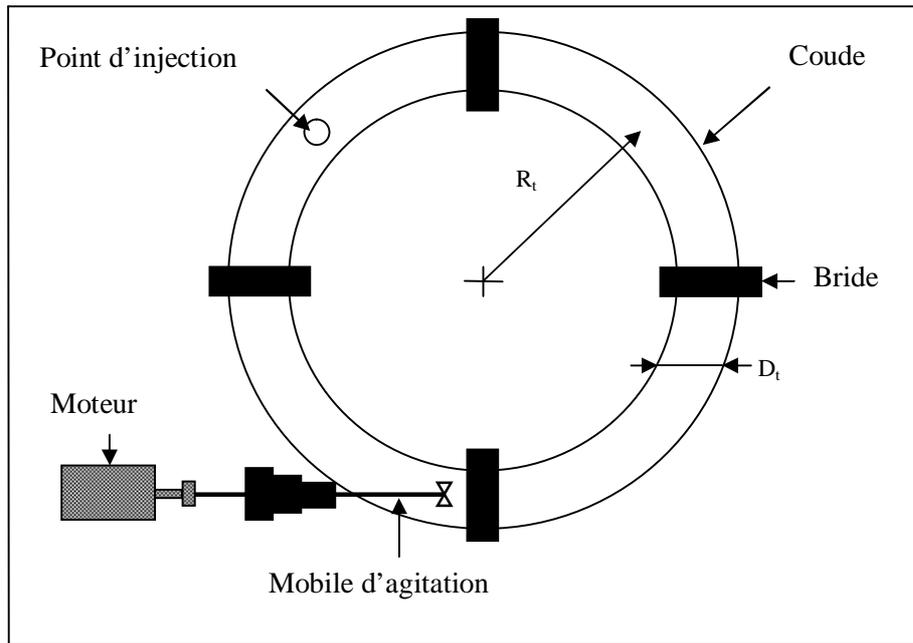


Fig. I.1 : Schéma du réacteur à géométrie torique (Nouri, 1994).

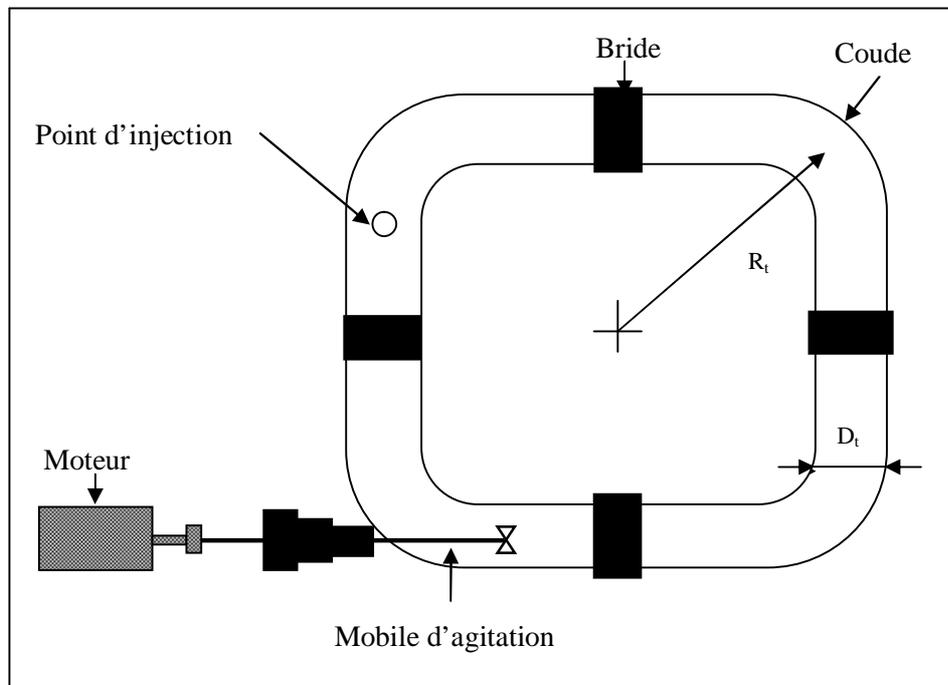


Fig. I.2 : Schéma du réacteur à géométrie carrée (Nouri, 1994).

4. CARACTERISTIQUES HYDRODYNAMIQUES DES REACTEURS TORIQUES

Comme tout type de réacteur, les réacteurs toriques ont certaines caractéristiques hydrodynamiques, où les principales caractéristiques hydrodynamiques à retenir sont les suivants : la vitesse de circulation, la distribution des pertes de charge, le régime d'écoulement, les caractéristiques de mélange, les pertes de charge et la puissance dissipée.

4.1 La vitesse de circulation

Dans les réacteurs à boucles toriques, la vitesse théorique de circulation moyenne est définie d'après *Nouri* (1994) par la relation suivante:

$$\bar{U}'_z = \frac{4}{3} \pi N \frac{r_1^3 - r_2^3}{r_t^2} \sin\Phi \quad (1.1)$$

Avec :

- \bar{U}'_z : la vitesse moyenne de circulation suivant la direction axiale Z.
- N : la vitesse de rotation du mobile d'agitation.
- r_1 : le rayon extérieur du mobile d'agitation.
- r_2 : le rayon intérieur du mobile d'agitation.
- r_t : le rayon intérieur du coude du réacteur torique.
- Φ : l'angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation.

La vitesse de circulation corrélée, qui permet de corriger l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales, est donnée par la relation suivante (*Sato et coll.*, 1979) :

$$\bar{U}^*_z = 0,744 \bar{U}'_z \frac{Re^{0,7}}{250 + Re^{0,7}} \left[\frac{r_1^2 - r_2^2}{r_t^2} \right]^{-0,6} \quad (1.2)$$

Avec :

- \bar{U}^*_z : la vitesse moyenne de circulation corrélée.
- \bar{U}'_z : la vitesse moyenne de circulation suivant la direction axiale Z.

4.2 La distribution des vitesses d'écoulement

L'évaluation de l'écoulement et du mélange, dans les réacteurs à boucles, peut être réalisée par la mesure des profils de vitesse et de la dispersion axiale (*Nouri*, 1994). La mesure de la distribution des vitesses axiales, réalisées par *Sato* et coll. (1979) dans différentes sections d'un réacteur à boucle de forme rectangulaire, a été assurée par un tube Pilot. Ils ont étudié l'influence des chicanes et des dimensions du mobile d'agitation sur la distribution des vitesses axiales.

En absence de chicanes, l'écoulement dans les différentes sections du réacteur à boucle est caractérisé par une composante de vitesse tangentielle (écoulement hélicoïdal). Pour une vitesse de circulation donnée, l'intensité de cette composante de vitesse tangentielle s'atténue au fur et à mesure que la distance augmente par rapport au mobile d'agitation. D'autre part, elle croît avec l'augmentation de vitesse de rotation et de l'angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation. Mais en présence de chicanes, la composante tangentielle de la vitesse est brusquement atténuée dans le réacteur, par contre, la distribution des vitesses axiales (u_i) semble être indépendante des dimensions des chicanes et de la vitesse de rotation du mobile d'agitation (*Sato* et coll., 1979).

Tanaka et coll. (1989) ont constaté que la composante de vitesse tangentielle, dans le réacteur torique, est très importante près du mobile d'agitation. Elle tend à disparaître progressivement au fur et à mesure que la distance augmente par rapport au mobile d'agitation. D'autre part, pour une grande vitesse d'agitation, la vitesse axiale dans chaque section du réacteur est plus importante du côté extérieur que du côté intérieur des coudes du réacteur, cela est dû à l'existence des forces centrifuges qui agissent sur le fluide.

La distribution des vitesses axiales, dans les réacteurs toriques, est caractérisée par la relation suivante (*Tanaka* et coll., 1989) :

$$\frac{S_{uz}}{\bar{U}_c} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u_i}{\bar{U}_c} - \frac{\bar{u}_1}{\bar{U}_c} \right)^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (1.3)$$

Avec :

- s_{uz} : l'écart standard de la distribution des vitesses axiales.
- \bar{U}_c : la vitesse moyenne de circulation.
- u_i : la vitesse axiale à chaque point de mesure.
- \bar{u}_i : la vitesse axiale moyenne dans chaque section.
- n : le nombre de point de mesure par section.

4.3 Le régime d'écoulement

Le régime d'écoulement, dans un réacteur à boucle torique, est caractérisé en fonction des conditions d'agitation par le nombre de *Reynolds* d'écoulement (Re) et le nombre de *Reynolds* de mélange (Re_m) qui sont donnés par les relations suivantes :

$$Re = \frac{\rho \bar{U}_c D_t}{\mu} \quad (1.4)$$

$$Re_m = \frac{N \rho d_1^2}{\mu} \quad (1.5)$$

Avec :

- ρ : la masse volumique de la solution.
- \bar{U}_c : la vitesse moyenne de circulation.
- D_t : le diamètre intérieur des coudes du réacteur.
- μ : la viscosité dynamique de la solution.
- N : la vitesse de rotation du mobile d'agitation.
- d_1 : le diamètre extérieur du mobile d'agitation.

Tanaka et coll. (1989) et *Hosogai* et coll. (1992) ont caractérisé l'écoulement, dans un réacteur à boucle, en fonction des conditions d'agitation par la relation suivante:

$$\frac{Re}{Re_m} = \left[\frac{C_1}{Re_m^{C_2}} + C_3 \right]^{-1} \quad (1.6)$$

Avec C_1 , C_2 , C_3 sont des coefficients qui dépendent du mobile d'agitation.

En rapportant Re/Re_m en fonction de Re_m , *Tanaka* et coll. (1989) ont constaté que ce rapport dépend de l'angle d'inclinaison des pales (Φ) et du type de mobile d'agitation (hélice

marine ou turbine à pales inclinées). A partir d'une valeur de $Re_m = 1,5 \cdot 10^4$, le rapport Re/Re_m tends vers une constante dont leur valeur dépend des caractéristiques géométriques du mobile d'agitation.

4.4 La caractérisation du mélange

Pour caractériser l'état de mélange, dans un réacteur à boucle, on utilise très souvent le rapport des temps de mélange et de circulation (t_m/t_c). Le temps de mélange (t_m) est une grandeur caractéristique de l'agitation. Il est défini comme étant l'intervalle de temps s'écoulent entre l'injection d'un traceur et sa répartition dans le réacteur jusqu'à un degré d'homogénéisation donnée. Le temps de circulation (t_c) est le temps moyen nécessaire à une circulation complète du fluide dans le réacteur à boucle. Ce rapport (t_m/t_c) est défini comme étant le nombre de circulation nécessaire pour obtenir un degré d'homogénéisation donnée (Nouri, 1994).

4.5 Les pertes de charge

La comparaison des pertes de charge, occasionnées dans le réacteur torique et dans le réacteur à boucle de forme rectangulaire, a apportée que pour un nombre de Reynolds d'écoulement donné, les chutes de pression occasionnées dans le réacteur torique augmentent en fonction de la distance par rapport au mobile d'agitation. Cette tendance est la même que celle observée dans les languères droites du réacteur à boucle de forme rectangulaire, sauf qu'au niveau des coudes les pertes de charge subissent des variations brutales (Tanaka et coll., 1989).

D'un autre côté, Tanaka et coll. (1989) ont comparé les facteurs de friction calculés dans un réacteur torique et dans une conduite droite lisse. Ils ont remarqué que, pour un nombre de Reynolds donné, le facteur de friction dans le réacteur torique est plus important que dans une conduite droite, où l'écart est d'environ 20%.

La mesure expérimentale des pertes de charge, réalisée par Sato et coll. (1979), dans les coudes et dans les conduites droites, puis la comparaison avec les valeurs calculées, ont apporté que pour un nombre de Reynolds donné, les pertes de charge globales dans le réacteur

à boucle sont en bon accord à celles calculées, respectivement, dans une conduite droite et dans un coude.

4.6 La puissance moyenne dissipée

La puissance moyenne dissipée par un mobile d'agitation, dans un réacteur à boucle, est donnée par la relation suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p N^3 d_1^5}{V} \quad (1.7)$$

Avec :

- $\bar{\varepsilon}$: la puissance moyenne dissipée.
- N_p : le nombre de puissance (ou le coefficient de trainé de l'agitateur dans le fluide).
- N : la vitesse de rotation du mobile d'agitation.
- d_1 : le diamètre extérieur du mobile d'agitation.
- V : le volume de la solution.

CHAPITRE II : LE MICROMELANGE

1. INTRODUCTION

Le mélangeage est une opération universellement répandue dans les procédés industriels de transformation de la matière. Déjà il a été une préoccupation au 16^{ème} siècle pour la mise en contact des réactifs.

L'agitation, considérée comme une opération unitaire, se trouve en effet étroitement liée à un grand nombre d'applications de nature très différente, telles que les réactions chimiques et biologiques, le transfert thermique, l'extraction liquide-liquide, la cristallisation...etc. Dans chacune de ces applications, l'agitation intervient comme un moyen mais elle ne constitue en aucune manière le but recherché (*Fournier, 1994*).

Parmi les rôles les plus importants du mélange est de favoriser le contact entre des espèces réactives en vue de l'optimisation d'un processus qu'il soit physique ou chimique. Ce mélange pouvant être achevé à l'échelle du réacteur (concentration homogène) sans pour autant être réalisé à l'échelle moléculaire. Cette distinction a amené à définir deux concepts: le macromélange, mélange à l'échelle du réacteur et le micromélange, mélange à l'échelle moléculaire (*Guichardon, 1996*).

Une bonne connaissance et une bonne maîtrise du mélange et du micromélange contribuent à une qualité de produits mieux contrôlée ; une utilisation plus rationnelle de l'énergie ; une meilleure sécurité des procédés (*Guichardon, 1996*).

2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE MICROMELANGE

L'importance et l'impact du micromélange sur la sélectivité, le rendement et la qualité des produits de synthèse chimique ou biochimique, attirent un très grand nombre de travaux afin de mieux comprendre ce concept de micromélange.

Fournier et coll. (1996a) ont proposé la méthode iodure-iodate pour déterminer l'efficacité du micromélange dans un réacteur agité de volume 1 et 20 l. Ils ont étudié l'influence du temps d'injection d'acide sulfurique et de position d'injection des réactifs sur l'indice de ségrégation. Ils ont constaté que cette réaction test est efficace pour déterminer l'état de micromélange dans les réacteurs agités.

Guichardon et coll. (1997) ont étendu l'utilisation de la réaction test iodure-iodate pour l'étude de micromélange, dans un réacteur standard agité de volume *1l*, pour les milieux visqueux. Ils ont déterminé l'efficacité du micromélange en fonction de différentes viscosités d'eau glyciné. Ils ont constaté que l'efficacité du micromélange dépend de la vitesse d'agitation. Dans une autre étude, *Guichardon* et coll. (2001) ont caractérisé le micromélange par deux méthodes : la réaction iodure-iodate et la réaction de formation de colorants diazoïque, dans un réacteur standard agité par une turbine Rushton et de volume *1l*. Ils ont constaté que la réaction iodure-iodate est moins onéreuse et facilement manipulée, et que la réaction de formation de colorants diazoïques présente une bonne sensibilité aux effets de micromélange.

Assirelli et coll. (2002) ont caractérisé le micromélange, dans un réacteur agité de *24,9 l*, muni d'une turbine Rushton, en se basant sur la réaction test iodure-iodate. Ils ont confirmé que la méthode à injection successive d'acide sulfurique est efficace pour caractériser le micromélange.

Akiti et coll. (2005) ont caractérisé le micromélange dans un réacteur de laboratoire en verre de *2 et 4 l* de volumes, en se basant sur la réaction test d'hydrolyse du chloroacétate d'éthyle. Ils ont étudié l'influence de certains paramètres (vitesse d'agitation, type du mobile, nombres de pales de l'agitateur, position d'injection) sur l'indice de ségrégation. Ils ont constaté que l'indice de ségrégation est affecté par ces paramètres et que l'efficacité du micromélange diminue lorsque le volume du réacteur augmente.

Jia et coll. (2006) ont étudié l'efficacité du micromélange dans un réacteur à membrane, en utilisant la réaction test iodure-iodate. Ils ont constaté que l'augmentation du nombre de Reynolds favorise l'amélioration de l'efficacité du micromélange.

Yang et coll. (2006) ont caractérisé l'efficacité de micromélange, dans un réacteur à lit fixe avec recirculation (*RFB*), par deux méthodes chimiques test : la précipitation du sulfate de baryum et la réaction iodure-iodate. Ils ont utilisé différentes conditions opératoires (vitesse d'agitation, la concentration des réactifs injectés). Ils ont constaté que l'indice de ségrégation diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation, mais avec l'augmentation de la concentration des solutions injectées, il augmente pour la réaction iodure-iodate et diminue pour la réaction de couplage diazoïque.

Kockmann et coll. (2006) ont caractérisé le micromélange dans un réacteur de forme-*T* en se basant sur la méthode iodure-iodate. Ils ont constaté que l'indice de ségrégation diminue avec l'augmentation du nombre de Reynolds et donc une meilleure qualité du micromélange.

Durandal et coll. (2007) ont caractérisé le micromélange dans un bac muni de deux grilles, comme promoteur de turbulence, en se basant sur la réaction test iodure-iodate. Ils ont constaté que l'indice de ségrégation diminue avec l'augmentation du nombre de Reynolds.

Chu et coll. (2007) ont caractérisé le micromélange, dans un réacteur de type rotor-stator, par la méthode iodure-iodate. Ils ont étudié l'influence de la vitesse de rotation et les concentrations des réactifs et la combinaison rotor-stator sur l'indice de ségrégation (X_S). Ils ont constaté que X_S diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation et avec la diminution de concentration de l'acide sulfurique injecté. D'autre part, la combinaison rotor-stator *RC-SC* présente une meilleure efficacité du micromélange.

Bertrand et coll. (2007) ont caractérisé et comparé le micromélange dans trois géométries : tube-*T*, tube-*Y* et appareil de *Hartridge-Roughton*, en se basant sur la méthode iodure-iodate et sur un test de neutralisation. Ils ont constaté que l'efficacité du micromélange dans l'appareil *Hartridge-Roughton* est meilleure que celle dans les deux tube de forme-*T* et de forme-*Y*.

Li et coll. (2007) ont étudié l'influence du mésomélange, par l'ajustement de différentes conditions, sur le micromélange dans trois mini-réacteurs en se basant sur la méthode iodure-iodate. Ils ont constaté que l'indice de ségrégation diminue avec la diminution de l'échelle du mésomélange.

Benmalek (2007) a caractérisée le micromélange, dans un réacteur standard agité par une turbine Rushton et de volume 1,87 l, par la réaction test iodure-iodate. Elle a constatée que cette méthode est facilement applicable et flexible pour être applicable dans les réacteurs à grande capacité. D'un autre coté, elle a constatée que la technique à injection successive est économique, mais elle est délicate et très sensible et que l'indice de ségrégation est très affecté par la vitesse d'agitation et la position d'injection.

Nouri et coll. (2008) ont caractérisé et comparé l'efficacité du micromélange entre un réacteur torique de volume 2,1 l et un réacteur standard agité fermé de volume 1,87 l, en utilisant la réaction test iodure-iodate. Ils ont utilisé différentes conditions opératoires (vitesse d'agitation, position d'injection). Aussi, ils ont comparé la variation de l'efficacité du

micromélange des deux réacteurs sur la base du taux d'énergie spécifique dissipée localement (ε) dans les deux réacteurs. Ils ont constaté, d'un coté, que l'efficacité du micromélange dépend de la position d'injection des réactifs et la vitesse d'agitation, et de l'autre coté, que l'efficacité du micromélange dans le réacteur torique est meilleure que dans le réacteur agité.

3. ETAPES D'UN PROCESSUS DE MELANGE DES LIQUIDES REACTIONNELS

Dans un procédé chimique ou biochimique, où la transformation des réactifs s'opère à l'échelle moléculaire, le processus du mélange des fluides réactionnels en écoulement turbulent est très complexe et on peut distinguer diverses étapes, intervenant à des échelles décroissantes, et généralement désignée par macromélange, mésomélange et micromélange (*Trambouze, 2002*).

3.1 Le macromélange

Le macromélange concerne le mélange à l'échelle du récipient tout entier. C'est l'ensemble des phénomènes qui assurent une uniformisation de composition du mélange réactionnel à l'échelle macroscopique (*Villiermaux, 1994*).

3.2 Le mésomélange

Le mésomélange concerne l'échange turbulent, réalisé entre la charge fraîche et son environnement, près du point d'injection. Pour une réaction rapide, une grande partie de la transformation du réactif se déroule dans cette zone, et dont la taille est largement supérieure aux échelles concernées par le micromélange. Le mésomélange se réalise par diffusion turbulente et fragmentation des éléments de charge fraîche entrant dans le réacteur (*Baldyga, 1992*).

3.3 Le micromélange

Le micromélange intervient, après le mésomélange, par réduction progressive des dimensions des éléments de fluide, par déformation et fragmentation, jusqu'à atteindre l'homogénéité au niveau moléculaire (*Trambouze, 2002*).

Parmi les problèmes qui peuvent être rencontrés au cours du mélange des liquides réactionnels miscibles, c'est la précocité du mélange et l'état de ségrégation. La précocité du mélange, concerne le mélange au sein du récipient (macromélange) entre les portions de fluide d'âges différents : c'est l'aspect temporel (Villiermaux, 1994). Le macromélange se caractérise par des méthodes physiques, à savoir, l'étude de la distribution des temps de séjours (DTS) (Danckwerts, 1953). La ségrégation du fluide, concerne le processus intime du mélange au sein du récipient : c'est son aspect spatial (Villiermaux, 1994).

4. PHENOMENE DE MICROMELANGE ET L'ETAT DE SEGREGATION

La notion de micromélange a vu le jour suite aux travaux novateurs de Danckwerts (1958) et Zwietering (1959). Depuis cette époque plusieurs travaux ont été réalisés sur le micromélange.

4.1 La notion de ségrégation

Au sein d'un fluide en mélange, peuvent en effet rester des agrégats non mélangés (agrégats microscopiques composés de quelques 10^{15} à 10^{18} molécules n'échangeant pas de matière entre eux) créant des hétérogénéités locales qui conduisent à ce qu'on dénomme une ségrégation (Trambouze, 2002 ; Fournier, 1994).

Un mélange macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopique variable, ou bien les molécules restent groupées par paquets, si ceux-ci ne se déforment pas lors de la traversée du réacteur (c'est un cas limite), on dit que l'on a un macrofluide ou que la ségrégation est totale, ou bien le fluide est intimement mélangé à l'échelle moléculaire : si deux molécules quelconques peuvent venir au contact l'une de l'autre on dit que l'on a un microfluide, c'est le cas de presque tous les fluides peu visqueux. Un fluide réel présente en général une ségrégation partielle. On peut le considérer comme un mélange de microfluide et de macrofluide (Villiermaux, 1994).

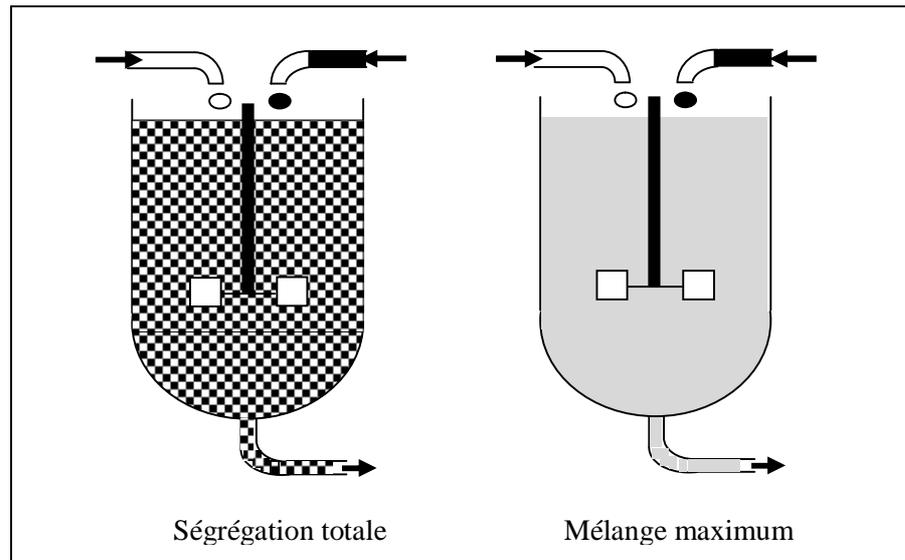


Fig. II.1 : Schéma de deux états extrêmes de micromélange (*Trambouze, 2002*).

4.2 Les caractéristiques de la ségrégation

L'état de ségrégation d'un mélange, de deux liquides miscibles l'un dans l'autre, se caractérise par trois paramètres tels que l'échelle de ségrégation, l'intensité de ségrégation et le temps de décroissance de ségrégation.

4.2.1 L'échelle de ségrégation

L'échelle de ségrégation mesure la taille des domaines de ségrégation. Dans un milieu très visqueux, c'est l'épaisseur des stries correspondant aux filets de fluide mal mélangé, dans un milieu turbulent ; c'est par exemple la dimension des petits tourbillons où la matière ne pénètre plus que par diffusion (*Villiermaux, 1994*). Cette échelle de ségrégation est donnée par *Kolmogorov* (1941) selon la relation suivante :

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

- λ_K : l'échelle de Kolmogorov.
- ν : la viscosité cinématique du fluide.
- ε : la puissance dissipée localement par unité de masse.

Dans des conditions courantes, λ_K vaut quelques 10^{-5} m (ou dizaines de micromètres) (*Villiermaux, 1994*).

4.2.2 L'intensité de ségrégation

L'intensité de ségrégation (I_S) est une mesure de la différence de concentration entre deux agrégats voisins de fluide (Geisler, 1991). Elle est donnée par Danckwerts (1952) selon la relation suivante:

$$I_S(t) = \frac{\overline{c^2(t)}}{c_0^2} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- $\overline{c^2(t)}$: la variance des fluctuations de concentration à un instant t .
- c_0^2 : la variance des fluctuations de concentration initiale (début de mélange).

Suivant la valeur de l'intensité de ségrégation on peut avoir trois cas. Si la valeur de l'intensité de ségrégation égale à un ($I_S = 1$), donc la ségrégation du mélange est totale. Si la valeur de l'intensité de ségrégation est nul ($I_S = 0$), le mélange est maximum. Si la valeur de I_S est limité entre les deux cas extrêmes ($0 < I_S < 1$) le mélange est intermédiaire (ou une ségrégation partielle) (Geisler, 1991).

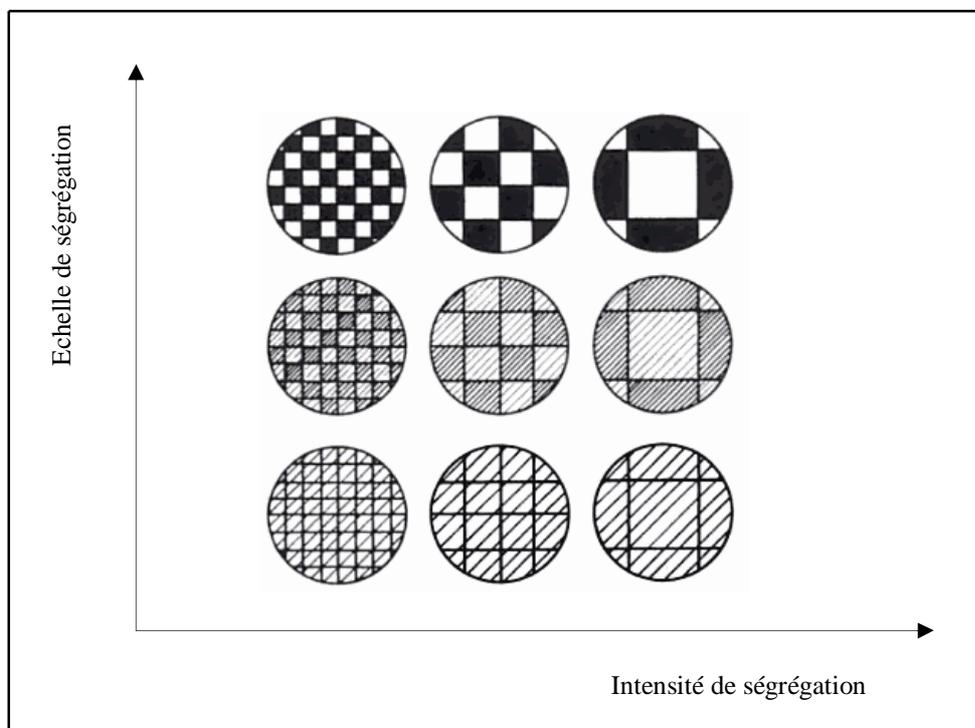


Fig. II.2: Caractérisation de la ségrégation : échelle et intensité de ségrégation (Trambouze, 2002).

4.2.3 Le temps de décroissance de ségrégation

Une autre grandeur importante, est le temps caractéristique de décroissance de la ségrégation (ou le temps de micromélange t_m) sous l'influence de l'agitation mécanique suivi d'une diffusion turbulente (Villermoux, 1994). Dans la plupart des cas, ce temps de micromélange est donné par la relation suivante (Baldyga, 1984):

$$t_m = K \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (11.3)$$

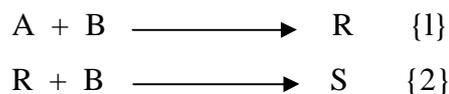
Tel que K est une constante (qui vaut environ 17 dans les cuves agités en milieux turbulents). Typiquement, t_m vaut de quelques millisecondes à une seconde (Villermoux, 1994).

4.3 L'influence de la ségrégation sur une réaction chimique

La réaction chimique est limitée par le phénomène de ségrégation, qui empêche les échanges entre les paquets de molécules, lorsque le temps caractéristique de réaction t_r est plus court que le temps de micromélange t_m (Villermoux, 1994; Fournier, 1994).

Pour des schémas réactionnels complexes, la distribution finale des produits est sensible aux conditions de mise en contact des réactifs. Donc la conversion d'un réactif et par conséquent la sélectivité d'une réaction peut être affectées (Fournier, 1994).

Si, par exemple, on veut obtenir par injection d'un réactif B dans un réactif A , un produit R par une réaction {1}, cette réaction est couplée par une réaction parasite {2} :



La formation de produit parasite S va à l'encontre de l'objectif initial en diminuant la formation de produit désiré R , et oblige à ajouter, dans le procédé, une étape supplémentaire de séparation des produits S et R .

Dans le cas où la cinétique de la réaction {1} est beaucoup plus rapide que celle de la réaction {2}, les conditions de micromélange (t_m) influent sur la sélectivité du système réactionnel c'est à dire sur la quantité de produit S formé comme suivant:

- si le micromélange est beaucoup plus rapide que la réaction {2}, les molécules de produit R formées s'échappent facilement de la zone réactionnelle et n'ont pas le temps de réagir avec le réactif B . On forme alors majoritairement le produit R ;

- si le micromélange est plus lent que la réaction {2}, le produit R tarde à quitter la zone d'injection, riche en espèce B , et la formation de S est favorisée.

Donc pour optimiser un procédé chimique, il faut porter les efforts sur la qualité du micromélange afin que celui-ci soit plus rapide que la réaction {2} et que la formation de produit S soit minimale (Guichardon, 1996).

Expérimentalement, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser le micromélange, basées sur des méthodes physiques telles que la conductémitrie (Prausnitz et Wilhelm, 1957; Torrest et Ranz, 1969 ; Brodberger, 1981), l'optique (Rosensweig et coll., 1961; André, 1991 ; Vacus, 1991), et des méthodes chimiques (Plasari et coll., 1978; Fournier, 1994). Or, les processus de micromélange ont lieu à des échelles microscopiques (comprises entre celles de Kolmogorov et Batchelor), les méthodes physiques ne sont pas efficaces. Donc leur caractérisation nécessite l'utilisation des méthodes plus fines telles que : les méthodes chimiques.

5. CARACTERISATION CHIMIQUE DU MICROMELANGE

Il y a des systèmes réactionnels chimiques qui sont sensibles au mode de mise en contact des réactifs, et par conséquent peuvent être utilisés comme indicateurs de la qualité du micromélange. Leur principe est basé sur l'influence des conditions de mélange (vitesse d'agitation, position d'injection, concentration des réactifs) sur la distribution des produits réactionnels.

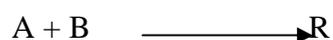
Les différentes qualités requises par un système réactionnel chimique apte à mesurer le micromélange sont principalement:

- une des étapes cinétiques très rapide (réaction instantanée) ;
- une mise en œuvre simple des réactions: utilisation de réactifs courants, non toxiques et de coût raisonnable ;
- une analyse aisée des produits réactionnels (Guichardon, 1996).

Il existe trois types de réactions chimiques tests tels que : les réactions simples, les réactions consécutives-concurrentes, les réactions parallèles-concurrentes.

5.1 Les réactions chimiques tests simples

Le schéma réactionnel de ce type de réactions s'écrit :



Ce sont des réactions simples très rapides ou rapides de cinétique connue, caractérisées par un temps de réaction t_r . Plus le rapport t_r/t_m est petit, plus la réaction chimique est rapide devant le mélange (*Fournier*, 1994).

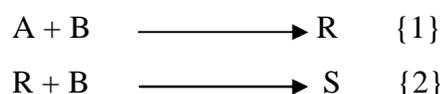
Le tableau II.1 qu'est issue de la thèse de *Fournier* (1994) présente quelques exemples de ce type de réaction.

Tableau II.1 : Réactions chimiques tests simples d'après *Fournier* (1994).

Référence	Réactif A	Réactif B
<i>Worrell</i> et coll., 1964 <i>Keairns</i> et coll., 1969	Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)
<i>Keeler</i> et coll., 1965 <i>Torrest</i> et coll., 1970 <i>Miyairi</i> et coll., 1971	Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH)	Acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)
<i>Mao</i> et coll., 1971	Acide chlorhydrique (HCl) Acide maléique Acide nitrilotriacétique Dioxyde de carbone (CO_2)	Hydroxyde de sodium Hydroxyde de sodium Hydroxyde de sodium Hydroxyde de sodium
<i>Méthot</i> et coll., 1973	Thiosulfate de sodium	Bromoacétate de sodium ($\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{Na}$)
<i>Larosa</i> et coll., 1964 <i>Zoulalian</i> et coll., 1970 <i>Lintz</i> et coll., 1975 <i>Goto</i> et coll., 1975 <i>Makataka</i> et coll., 1976	Acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)	Hydroxyde de sodium
<i>Aubry</i> et coll., 1972 <i>Klein</i> et coll., 1980	Nitrométhane (CH_3NO_2)	Hydroxyde de sodium

5.2 Les réactions chimiques tests consécutives-concurrentes

Le mécanisme réactionnel de ce type de réactions s'écrit comme suivant:



Le principe de la mesure chimique est basé sur l'influence du mélange sur le couplage de deux processus chimiques {1} et {2} pour lesquels on définit des temps caractéristiques de réaction t_{r1} et t_{r2} . De même, si le processus de micromélange s'effectue en une seule étape peut se caractériser par une constante de temps t_m . Pour observer un couplage entre les trois processus, le temps de réaction t_{r1} soit très court (réaction {1} quasi-instantanée) mais le temps de réaction t_{r2} soit du même ordre de grandeur que t_m (Guichardon, 1996).

Le test consiste à injecter un réactif B dans un réacteur contenant au préalable un réactif A en excès. L'indice de ségrégation X_S représente le rapport de la quantité de B transformée en S à la quantité de B consommée, qui se confond avec la quantité initiale de B , puisque A est en excès. Il est donné par la relation suivante (Bourne et coll., 1981):

$$X_S = \frac{2 C_S}{2 C_S + C_R} \quad (II.4)$$

Parmi les méthodes qui sont construites suivant ce système réactionnel consécutif-concurrent, il y a la méthode de formation de colorant diazoïque et la méthode de précipitation du sulfate de baryum.

5.2.1 Formation de colorant diazoïque

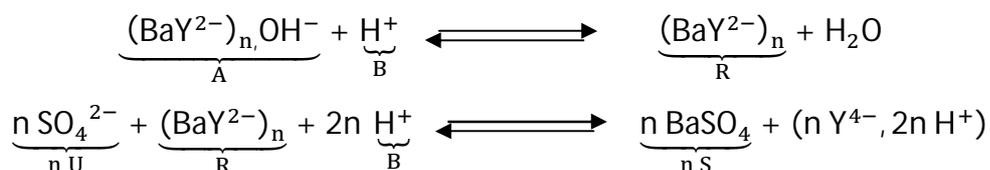
La méthode de formation de colorant diazoïque, proposée par Bourne et coll. (1981), est basée sur le couplage entre le 1-naphtol (ion 1-naphtolate) et l'acide sulfanilique diazoté (ion 4-sulfo phényl diazonium). Ce couplage est réalisé dans des solutions alcalines ($pH=10$) et à température ambiante.

Cette méthode présente des inconvénients, où lors de la réaction de couplage diazoïque les réactifs et les produits sont polluants, et le diazonium est assez instable, ce qui impose l'emploi des solutions fraîchement préparées (Fournier, 1994). Aussi, ce système réactionnel

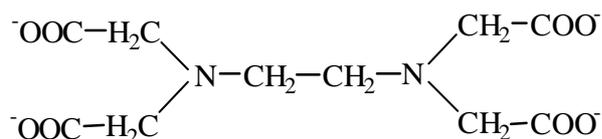
met en jeu plus de deux réactions, et donc le calcul de X_5 est plus compliqué que celui proposé par l'équation II.4 (Guichardon, 1996).

5.2.2 Précipitation du sulfate de Baryum

Cette réaction test, proposée par *Barthole* et coll. (1984), est basée sur la précipitation du sulfate de baryum ($BaSO_4$). Une solution basique est préparée par les réactifs suivants : $BaCl_2$, $NaOH$, Na_2SO_4 , et l'acide éthylène diamine tétracétique ($EDTA$). Le baryum est complexé d'abord par l'acide $EDTA$ et malgré la présence des sulfates (SO_4^{2-}) il n'y a pas de précipitation de $BaSO_4$. Lors de la neutralisation partielle du mélange par une solution d'acide chlorhydrique concentrée (HCl), le sulfate de baryum précipite s'il existe des zones de surconcentration d'acide chlorhydrique, où si le micromélange n'est pas parfait, les protons H^+ (de HCl) réagit avec le complexe BaY^{2-} , et donc le précipité en $BaSO_4$ apparaît. Le schéma réactionnel peut être représenté comme suivant :



Y^{4-} : $EDTA$ (acide éthylène diamine tétracétique).



Cette méthode présente certains inconvénients, où elle n'est pas suffisamment rapide pour déterminer l'efficacité de micromélange et ne peut être utilisée que pour un temps de micromélange supérieur à 10 s. Aussi, elle pose le problème de la dégradation partielle du précipité ($BaSO_4$) en présence de l'acide $EDTA$ (*Meyer* et coll., 1992).

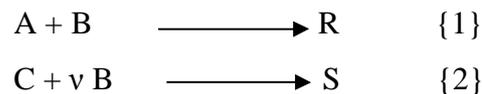
Autres exemples de réactions tests consécutives-concurrentes, cités dans la thèse de *Fournier* (1994), sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Réactions chimiques tests consécutives-concurrentes d'après *Fournier* (1994).

Référence	Réactif A	Réactif B	Produit R	Produit S
<i>Paul</i> et coll., 1971 <i>Bourne</i> et coll., 1983	L-Tyrosine	Iode	3-Iodo-L-tyrosine	3,5-Diiodo-L-tyrosine
<i>Zoulalian</i> et coll., 1974	p-Crésol	Iode	Dérivé moniodé	Dérivé diiodé
<i>Zoulalian</i> , 1973 <i>Truong</i> et coll., 1976	Diacétate d'éthylène glycol	Hydroxyde de sodium	Monoacétate d'éthylène glycol	Ethylène glycol
<i>Bourne</i> et coll., 1977	m-Dihydroxybenzène	Brome	Dérivé monobromé	Dérivé dibromé
<i>Nabholz</i> et coll., 1977	Mésithylène préhnitène	Acide nitreux	Dérivé mononitro	Dérivé dinitro
<i>Bourne</i> et coll., 1977	Acide 1- naphтол-6-sulfanilique	Ion phényldiazonium	Dérivé monoazoté	Dérivé diazoté
<i>Bourne</i> et coll., 1977	1, 3, 5-Trimethoxybenzene	Brome	Dérivé monobromé	Dérivé dibromé
<i>Bourne</i> et coll., 1981	Ion 1-naphтолate	Ion 4-sulfophényle diazonium	Dérivé monoazoté	Dérivé diazoté

5.3 Les réactions chimiques tests parallèles-concurrentes

Selon *Baldyga* (1990), ce type de réactions tests est sensible aux effets de micromélange et donc peuvent être utilisées pour déterminer la qualité de micromélange. Le schéma réactionnel s'écrit comme suivant:



La cinétique de la réaction {1} est quasi instantanée et celle de la réaction {2} suffisamment rapide pour qu'elle ait un temps caractéristique de réaction (t_{r2}) du même ordre de grandeur que le temps de micromélange (t_m).

Le test consiste à injecter le réactif *B*, en défaut stœchiométrique, dans un mélange des réactifs *C* et *A* en excès. La sélectivité du système réactionnel en produit *S*, qui informe sur l'état de ségrégation, représente le rapport entre la quantité de produit *S* et la quantité initiale du réactif injecté *B*. Elle est donnée par la relation suivante (*Fournier*, 1996a) :

$$Y = \frac{v n_S}{n_{B,0}} \quad (11.5)$$

L'indice de ségrégation X_S est donné par la relation suivante (*Guichardon*, 1996) :

$$X_S = \frac{v n_S}{n_{B,0}} \left(1 + \frac{n_{A,0}}{v n_{C,0}} \right) \quad (11.6)$$

Avec :

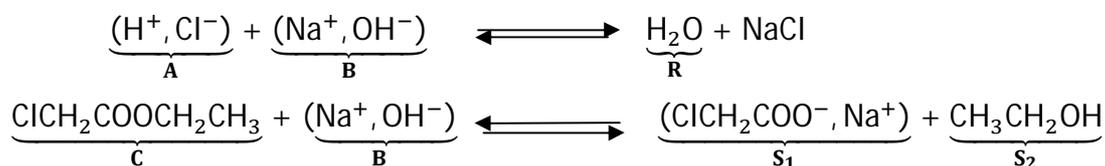
- n_i : le nombre de moles de l'espèce *i*.
- $n_{i,0}$: le nombre de moles initial de l'espèce *i*.

Parmi les méthodes chimiques fonctionnant suivant ce système parallèle-concurrent, il y a la réaction d'hydrolyse alcaline du chloroacétate d'éthyle et la réaction iodure-iodate.

5.3.1 Hydrolyse de chloroacétate d'éthyle

Cette réaction test, proposée par *Yu* (1993), est basée sur l'hydrolyse alcaline du chloroacétate d'éthyle. Le système réactionnel est composé par deux réactions parallèles : une

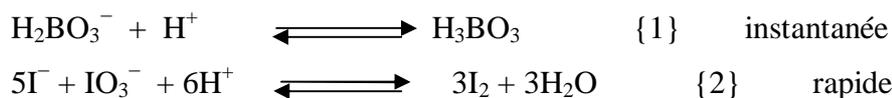
réaction de neutralisation acide-base entre les ions OH^- (de $NaOH$) et les ions H^+ (de HCl), et une réaction d'hydrolyse alcaline de chloroacétate d'éthyle. Le schéma réactionnel s'écrit :



Cette méthode présente des inconvénients, où le chloroacétate d'éthyle est toxique, et la solution doit être analysée rapidement car l'éthanol est volatile (*Fournier*, 1996a).

5.3.2 La réaction chimique teste iodure-iodate

La méthode chimique iodure-iodate a été proposée par *Fournier* (1994) et confirmée par *Guichardon* (1996). Elle repose sur l'utilisation d'un système réactionnel constitué de deux réactions parallèles:



La cinétique de la réaction {2}, réaction redox, est rapide mais toutefois beaucoup plus lente que celle de la réaction {1}, réaction acide-base.

L'iode formé (I_2) réagit, suivant la réaction {3} quasi-instantanée, avec les ions iodure (I^-) pour former les ions triiodure (I_3^-) :



Le test consiste à injecter, en défaut stœchiométrique, une quantité d'acide sulfurique dans un mélange contenant des ions iodures-iodates et borates en milieu basique.

Dans le cas où le mélange est parfait, l'acide injecté est instantanément disséminé au sein du mélange réactif et est entièrement consommé par la réaction de neutralisation {1} (qui est infiniment plus rapide que la réaction {2}). Donc la quantité d'iode produite est nulle. Si par contre, les conditions de mélange sont telles que le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide sulfurique (t_m), est du même ordre de grandeur (ou supérieur) que le temps caractéristique de la réaction {2}, ces agrégats représentent localement une surconcentration d'acide qui réagit, après consommation totale des ions borate ($H_2BO_3^-$) environnant, avec les

ions iodures et iodates (IO_3^-) pour former de l'iode. Donc, la sélectivité en iode est une mesure de l'état de ségrégation du fluide (Guichardon, 1996).

La sélectivité (Y) de la réaction {2} représente le rapport entre la quantité de l'iode et le triiodure formée et la quantité initiale d'acide sulfurique injecté. Elle donnée par la relation suivante (Fournier, 1996a) :

$$Y = \frac{2 (n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+,0}} = \frac{2 (C_{I_2} + C_{I_3^-}) V}{C'_{H^+,0}} \quad (II.7)$$

Si le micromélange est rapide (parfait), l'acide injecté est consommé majoritairement par la réaction {1} et donc la quantité de l'iode et triiodure formée est nulle ce qui donne une sélectivité nulle de la réaction {2}. Mais, si le micromélange est très lent (totalement ségrégé), l'acide injecté est consommé majoritairement par la réaction {2}, et donc la sélectivité peut être contrôlée par le rapport entre les concentrations initiales des ions borates, ions iodure ou iodate. Elle est donnée par la relation suivante (Fournier, 1996a) :

$$Y_{ST} = \frac{6 n_{IO_3^-,0}}{6 n_{IO_3^-,0} + n_{H_2BO_3^-,0}} = \frac{6 C'_{IO_3^-,0}}{6 C'_{IO_3^-,0} + C'_{H_2BO_3^-,0}} \quad (II.8)$$

L'indice de ségrégation (X_S) est donné par la relation suivante (Fournier, 1996a):

$$X_S = \frac{(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+,0}} \left(2 + \frac{n_{H_2BO_3^-,0}}{3 n_{IO_3^-,0}} \right) \quad (II.9)$$

L'efficacité de micromélange (α) est définie comme le rapport entre le volume de fluide parfaitement micromélangé (V_{PM}) et le volume de fluide parfaitement ségrégé (V_{ST}). Elle est donnée par la relation suivante (Fournier, 1996a) :

$$\alpha = \frac{1 - X_S}{X_S} \quad (II.10)$$

La réaction test iodure-iodate présente plusieurs avantages : une réaction simple ; réactifs peu coûteux ; cinétique connue ; la mesure expérimentale des ions triiodure est facile par spectrophotomètre ; réaction suffisamment rapide ce qui permet la mesure de l'efficacité du micromélange. Par ailleurs, cette réaction test présente quelques inconvénients : les produits

de la réaction doivent être rapidement analysés afin d'éviter la perte en iode ; le milieu est entièrement oxydé (*Fournier, 1996a*).

Autres exemples de réactions chimiques test de type parallèles-concurrentes, cités dans la thèse de *Fournier (1994)*, sont présentés dans le tableau II.3.

Tableau II. 3: Réactions chimiques tests parallèles-concurrentes d'après *Fournier (1994)*.

Référence	Réactif A	Réactif B	Réactif C
<i>Treleaven et Tobgy, 1973</i>	Acide 1-naphtol-6-sulfonique	4-Sulfonyl diazoté chloride	4-Toluène diazonium
<i>Miyawaki et coll., 1975</i>	Ammoniac (NH ₃)	Dioxyde de carbone	Hydroxyde de sodium
<i>Phelan et Stedman, 1981</i>	Hydrazine	Acide nitreux	Acide azothydrique
<i>Paul et coll., 1992</i>	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	Solvant organique

**CHAPITRE III : LES MODELES DE
MICROMELANGE**

1. INTRODUCTION

Pour interpréter les phénomènes de micromélange et vérifier les mesures chimiques, basées sur l'observation d'une réaction chimique pour une hydrodynamique donnée en régime turbulent, il est nécessaire d'utiliser les modèles de micromélange. Ces modèles se basent sur les hypothèses de turbulence homogène et isotrope introduites par *Kolmogorov* (1941).

Un mélange turbulent peut être décrit sous l'angle de deux approches complémentaires : une approche statistique fondée sur le comportement moyen des agrégats dans un champ turbulent (la théorie de la turbulence), et une approche phénoménologique fondée sur l'intuition des phénomènes physiques (les modèles de micromélange).

2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA MODELISATION DU MICROMELANGE

La modélisation du micromélange, dans différentes géométries de réacteurs, a été l'objet de plusieurs études antérieures, en se basant sur des mélanges réactionnels chimiques test.

Baldyga et Bourne (1984 ; 1989) ont utilisé le modèle d'engouffrement pour interpréter l'effet du micromélange sur la distribution des produits des réactions tests de formation des colorants diazoïques dans un réacteur semi-fermé. Ils ont constaté que l'étape déterminante dans le micromélange est l'étape d'engouffrement.

Fournier et coll. (1996b) ont utilisé le modèle d'incorporation pour interpréter les phénomènes de micromélange, dans un réacteur agité, et vérifier les résultats expérimentaux de la caractérisation du micromélange par la réaction test iodure-iodate. Ils ont constaté que les résultats obtenus par le modèle d'incorporation sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Guichardon (1996) a utilisée deux modèles de micromélange pour interpréter les mesures chimiques dans différents volumes de réacteur agité, en se basant sur la méthode iodure-iodate. Elle a utilisée le modèle d'incorporation pour les mesures réalisées dans l'eau et le modèle couplé incorporation/diffusion pour les mesures réalisées dans les milieux visqueux. Elle a constatée que les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques et que le modèle d'incorporation est capable d'interpréter les phénomènes de micromélange.

Fung et Lee (2001) ont modélisé le micromélange dans un réacteur statique par le modèle d'incorporation en s'utilisant un mélange réactionnel test, iodure-iodate. Ils ont estimé la variation du temps de micromélange en fonction de la puissance dissipée qu'est de l'ordre de 10^{-3} s dans un régime turbulent. D'autre part, ils ont constaté que le temps de micromélange décroît avec l'augmentation de la puissance dissipée.

Akiti et coll. (2005) ont utilisé la méthode de *CFD* pour prédire la variation du champ d'écoulement, dans un réacteur de laboratoire, en fonction de certains paramètres et déterminer l'influence de chaque paramètre sur l'indice de ségrégation, en se basant sur la réaction test d'hydrolyse du chloroacétate d'éthyle. Ils ont constaté que l'indice de ségrégation est affecté par ces paramètres. En outre, ils ont calculé le taux de dissipation d'énergie locale au niveau du point d'injection et la corrélé avec l'indice de ségrégation.

Bertrand et coll. (2006) ont établi, à l'aide du modèle d'incorporation, une corrélation empirique reliant le temps de micromélange et le temps de décoloration en se basant sur une réaction de neutralisation acide-base réalisée dans un réacteur en verre.

Durandal et coll. (2007) ont testé, dans un bac agité, deux modèles phénoménologiques de micromélange, le modèle *IEM* et le modèle d'engouffrement, en se basant sur un mélange réactionnel test iodure-iodate. Ils ont constaté que le modèle *IEM* ne peut fonctionner dans ce cas, du fait d'une concentration d'acide trop forte, par contre, le modèle d'engouffrement est validé à partir d'un nombre de Reynolds basé sur l'échelle de Taylor autour de 30.

Chu et coll. (2007) ont utilisé le modèle d'incorporation pour estimer la variation du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation dans un réacteur rotor-stator, en se basant sur la méthode iodure-iodate. Ils ont constaté que le temps de micromélange diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

Wu et coll. (2009) ont modélisés le micromélange dans un réacteur à membrane en céramique, en se basant sur la réaction test iodure-iodate. Ils ont utilisé le modèle d'incorporation couplé avec le modèle de réacteur continu parfaitement agité (*RCPA*) pour estimer la variation de l'indice de ségrégation en fonction du temps de micromélange.

3. LA TURBULENCE

Le processus du mélange, dans un réacteur, est basé sur l'homogénéisation des concentrations sous l'effet des fluctuations de vitesse (la turbulence) et la diffusion moléculaire. Cette turbulence, créée par le mobile d'agitation, provoque la circulation des fluides réactionnelles sous forme de tourbillons et par conséquent les forces de cisaillement induites favorisent la dispersion de la matière (Guichardon, 1996).

Dans un mélange turbulent, la variation de la vitesse instantanée en fonction du temps le long d'une ligne de courant est aléatoire, où elle subit des variations incessantes et désordonnées autour d'une valeur moyenne indépendante du temps. Ces mouvements tourbillonnaires fournissent une énergie cinétique turbulente, ε , au niveau de gros tourbillons (formés par l'agitateur), et qui se transfère dans les tourbillons intermédiaires vers les petits tourbillons de dimension caractéristique λ_K (l'échelle de Kolmogorov) où elle se dissipe finalement en chaleur par frottement visqueux. De plus, la puissance spécifique dissipée localement est proportionnelle à la puissance d'agitation moyenne $\bar{\varepsilon}$ fournie par unité de masse de solution, selon la relation :

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} \Phi \quad (\text{III. 1})$$

Avec Φ est un coefficient de proportionnalité qui dépend du point de mesure dans le réacteur considérée.

D'autre côté, la dispersion de la matière passe par trois domaines successifs. Le domaine convectif-inertiel où la matière est dispersée sous l'action des gradients de vitesse et sans diffusion moléculaire. Le domaine convectif-visqueux où la vitesse joue un rôle de plus en plus faible sur les agrégats et son effet devient inexistant aux échelles inférieures à celle de Kolmogorov. Donc les agrégats sont soumis à des élongations et cisaillement laminaires. Le domaine de diffusion-visqueuse où la disparition finale des agrégats est réalisée par diffusion moléculaire dont l'échelle de Batchelor (λ_B) (Guichardon, 1996).

4. LES MODELES DE MICROMELANGE

Les processus physiques ayant lieu dans un mélange de deux solutions réactionnels *A* et *B* couvrent les domaines convectif-inertiel, convectif-visqueux et celui de diffusion-visqueuse. Ils sont schématisés d'après *Baldyga et Bourne (Baldyga, 1984)* comme suivant (figure III.1) :

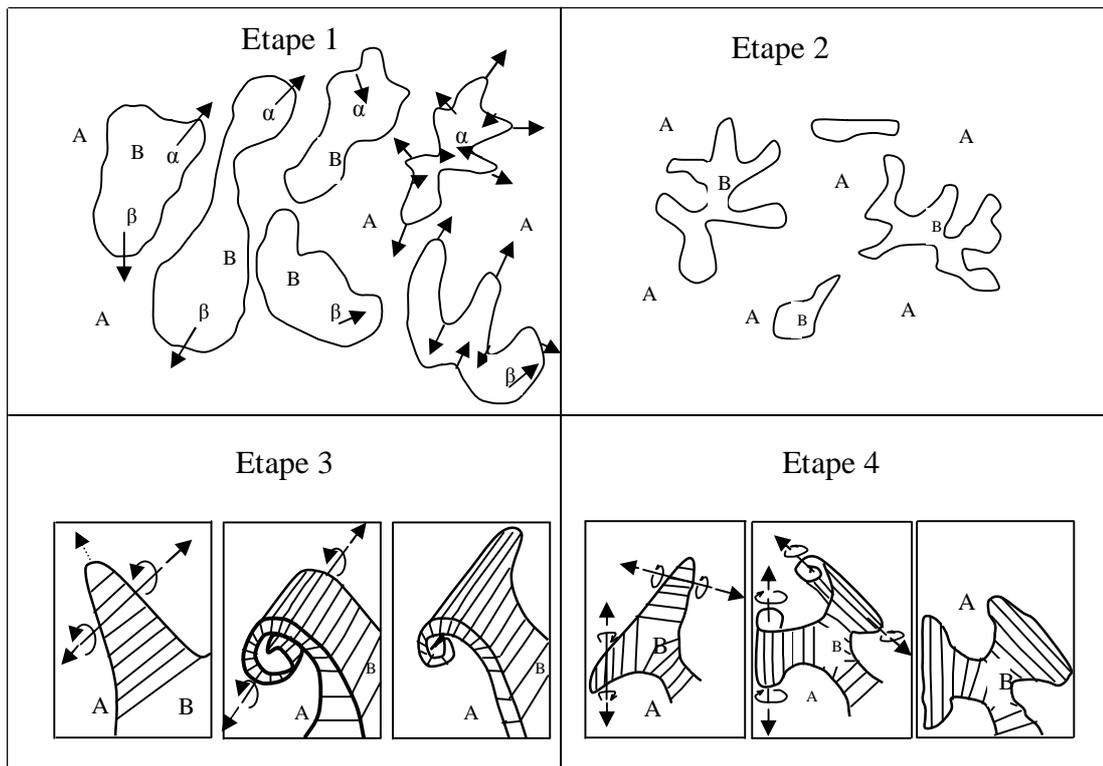


Fig. III.1 : Schéma des étapes du mélange (*Baldyga, 1984*).

La figure III.1 présente les différents mécanismes de mélange, où il y a quatre étapes successives :

- Etape 1 (convective-inertielle): cette étape est caractérisée par déformation, rotation et fragmentation des agrégats macroscopiques et la formation de petites structures participant au micromélange.
- Etape 2 (convective-visqueuse) : cette étape est caractérisée par une déformation laminaire des petites structures et formation de structures ramifiées.
- Etape 3 (influence de la vorticité) : cette étape est caractérisée par l'enroulement autour d'un vortex et formation d'une structure marbrée.

- Etape 4 (diffusion-visqueuse) : cette étape est caractérisée par diffusion moléculaire et homogénéisation de la structure marbrée formée précédemment.

Ces divers mécanismes de mélange et micromélange ont été l'objet de plusieurs modèles phénoménologiques de type *Lagrangien* (description de l'histoire d'un élément de fluide). Par exemple, le modèle de mélange généralisé (Villiermaux, 1994a) décrit le mélange de réactifs, dans un réacteur, comme résultant de la succession de quatre mécanismes élémentaires : érosion du liquide fraîche ; dilution de petites structures dans la zone réactive ; incorporation de cette zone réactive par le milieu environnant ; interaction entre les structures plus fines des zones d'érosion et d'incorporation, où les réactifs rentrent en contact puis se consomment par réactions.

Chaque mécanisme de mélange a ses propres modèles. Pour le mécanisme de micromélange, plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de l'égalisation progressive des concentrations entre les zones ségréguées et le milieu environnant, à savoir, le modèle *IEM*, le modèle de diffusion moléculaire, le modèle de l'agrégat érodé, le modèle d'engouffrement et le modèle d'incorporation.

4.1 Le modèle d'interaction par échange avec la moyenne (IEM)

Le modèle *IEM* a été proposé par Harada (1962) puis développé par Villiermaux et Devillon (1972) et simultanément par Costa et Trevissoi (1972). Il considère la coexistence de deux phases 1 et 2, qui sont initialement ségréguées, dont les agrégats de phase 1 sont plongés dans un environnement 2. L'interaction de deux phases voisines est décrite par l'échange d'un flux de matière équivalent, dont la force motrice est le gradient de concentration entre l'agrégat 1 et sa concentration moyenne dans le milieu environnant 2. Dans ce processus d'échange, les agrégats conservent leur volume initial et perdent leur concentration vers le milieu environnant (figure III.2).

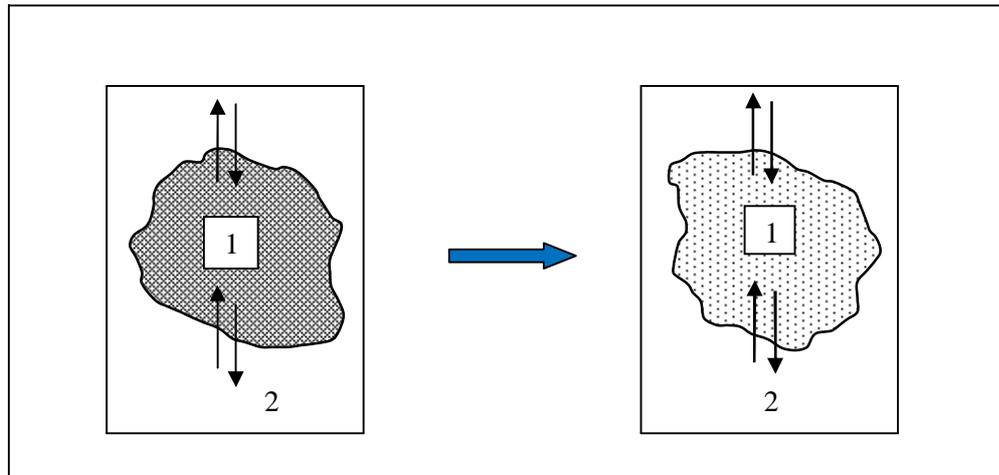


Fig. III.2 : Schéma du modèle *IEM* d'après *Fournier* (1994).

Ce modèle est caractérisé par la constante du temps de l'échange k_m , qui s'exprime en fonction du temps caractéristique de micromélange (t_m) suivant la relation (*Durandal et coll., 2007*) :

$$k_m = \frac{1}{t_m} \quad (\text{III. 2})$$

La variation de la concentration d'un agrégat, en fonction de son âge α , est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_j}{\partial \alpha} = \frac{\bar{C}_j - C_j}{t_m} + R_j \quad (\text{III. 3})$$

Tel que :

- C_j : la concentration de l'espèce j dans l'agrégat.
- \bar{C}_j : la concentration moyenne de l'espèce j dans l'environnement de l'agrégat.
- t_m : le temps de micromélange.
- α : l'âge de l'agrégat.
- R_j : le débit de production chimique de l'espèce j .

4.2 Le modèle de diffusion moléculaire

Ce modèle, proposé par *Nauman* (1975) et développée par *Guichardon* (1996), suppose que sous l'action de la turbulence, le fluide A injecté est fractionné en n microgouttes identiques qui sont ensuite réparties dans tout le volume du milieu environnant E . Chaque

microgoutte échange de la matière, à son interface, avec le milieu environnant par diffusion moléculaire et elle est simultanément consommée par les réactions. L'ensemble microgoutte et milieu environnant forme une structure à deux zones caractérisées par leur épaisseur δ_A et δ_E . Généralement, la microgoutte a une forme complexe qui peut être représentée d'une manière simplifiée par un feuillet, un cylindre ou une sphère (figure III.3).

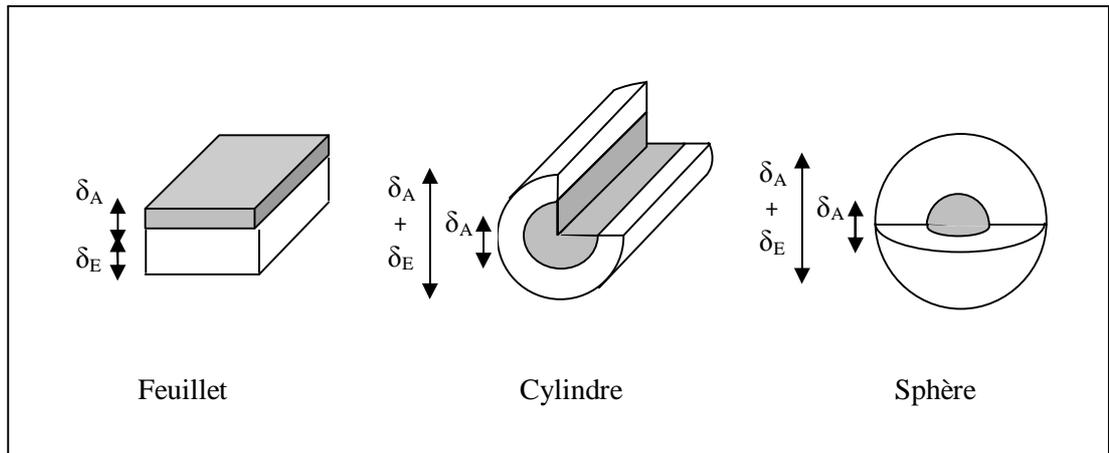


Fig. III.3 : Schéma du modèle de diffusion moléculaire d'après *Guichardon* (1996).

Le processus de diffusion est caractérisé par le temps de diffusion t_D qui est donné par la relation suivante (*Villermoux*, 1986) :

$$t_D = \frac{\delta_A^2}{4(P+1)(P+3)D} \quad (\text{III. 4})$$

Tel que :

- δ_A : l'épaisseur de la goutte.
- P : le facteur de forme.
- D : le coefficient de diffusion.

4.3 Le modèle de l'agrégat érodé

Le modèle de l'agrégat érodé, proposé par *Plasari et coll.* (1978), considère deux fluides : le fluide 1 initialement présent dans le réacteur et le fluide 2 fraîchement introduit. Il suppose

que le fluide 2 reste sous forme d'agrégats dont leurs volumes se rétrécissent progressivement en perdant de la matière vers l'environnement 1 par érosion, selon la relation suivante :

$$V_2 = V_{2,0} f(\alpha) \quad (\text{III.5})$$

Tel que :

- V_2 : le volume du fluide 2.
- $V_{2,0}$: le volume initial du fluide 2.
- α : l'âge d'agrégat.
- $f(\alpha)$: la loi d'érosion.

Ce modèle suppose aussi que les réactions ont lieu uniquement dans l'environnement 1, où le mélange des espèces réactives est supposé parfait (figure III.4).

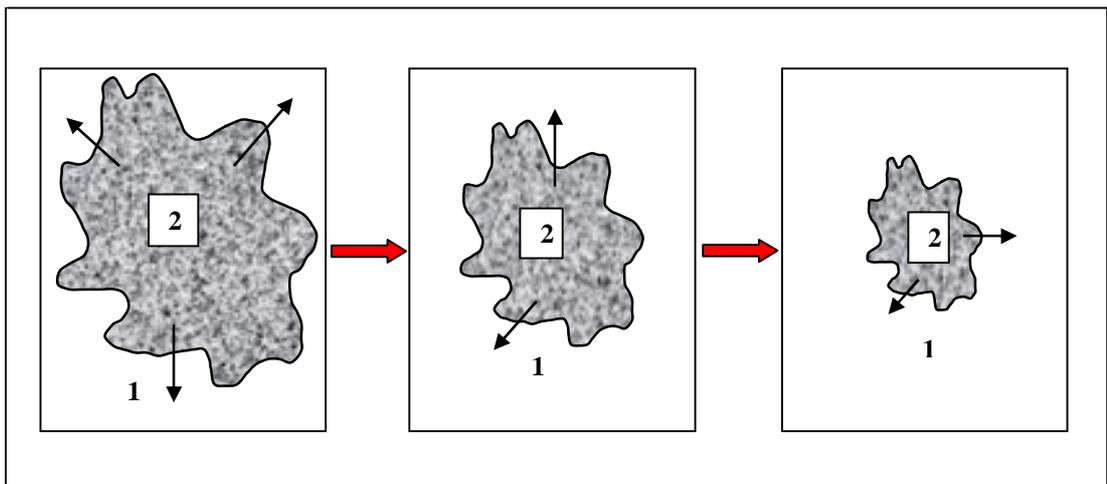


Fig. III.4 : Schéma du modèle d'agrégat érodé d'après *Fournier* (1994).

4.4 Le modèle *EDD* et *E*

Le modèle *EDD* (Engouffrement-Déformation-Diffusion) proposé, en 1984, par *Baldyga* et *Bourne* (*Baldyga*, 1984) suppose que sous l'action des vortex générés par la turbulence, le fluide injecté *B* incorpore le fluide *A* par engouffrement. Cela conduit à la formation d'agrégats suivis d'une déformation et d'une diffusion moléculaire. Donc la variation des

concentrations des fluides est due à la diffusion moléculaire et à la réaction chimique ayant lieu dans ces agrégats formés par incorporation (figure III.5).

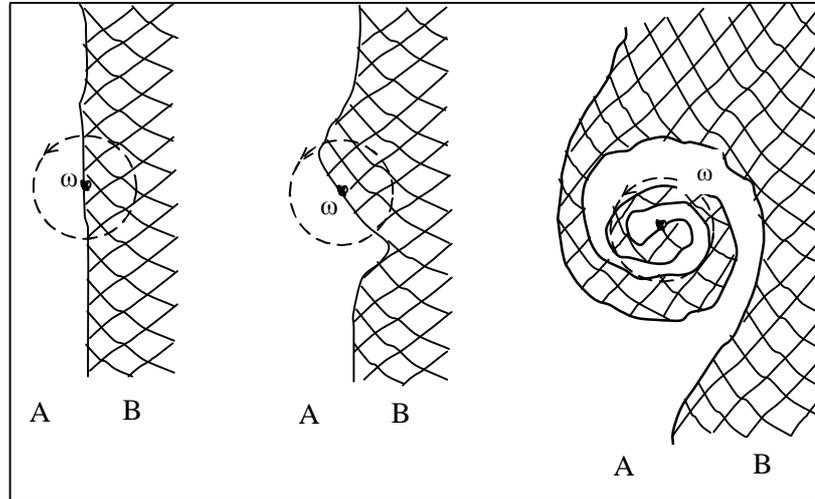


Fig. III.5 : Schéma du modèle d'engouffrement d'après *Durandal* (2007).

Ce modèle a été simplifié par *Baldyga* et *Bourne* (*Baldyga*, 1989), où ils ont montré que les temps caractéristiques de déformation et de diffusion moléculaire sont négligeables devant le temps d'incorporation. Donc, le modèle *EDD* devenu le modèle d'engouffrement (*E*). L'équation générale de variation de concentration est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial \alpha} = E (\bar{C}_i - C_i) + R_i \quad (\text{III. 6})$$

Tel que :

- C_i : la concentration de l'espèce i dans l'agrégat.
- \bar{C}_i : la concentration de l'espèce i dans l'environnement locale de l'agrégat.
- α : l'âge de l'agrégat formé par incorporation.
- R_i : le débit de production chimique de l'espèce i .
- E : le coefficient d'engouffrement, $\left(E = 0.058 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \right)$.

La fréquence (ou coefficient) d'engouffrement E permet de définir un temps de micromélange t_m de ce modèle selon la relation suivante:

$$t_m = \frac{1}{E} = K \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 7})$$

4.5 Le modèle d'incorporation

Ce modèle, qui appartient à la famille du modèle d'engouffrement (E), a été développé par *Villermoux* (1990). Il suppose que le fluide 2, fraîchement introduit, est divisé en agrégats où chaque agrégat est envahi progressivement par le fluide de l'environnement extérieur 1. Le volume de l'agrégat 2 s'accroît selon une loi $g(t)$. Cette loi dépend du processus d'incorporation envisagé, ce qui donne une plus grande flexibilité au modèle. Les réactions ont lieu dans l'agrégat 2, où le mélange des réactifs est supposé parfait. Un schéma de ce modèle est donné dans la figure III.6.

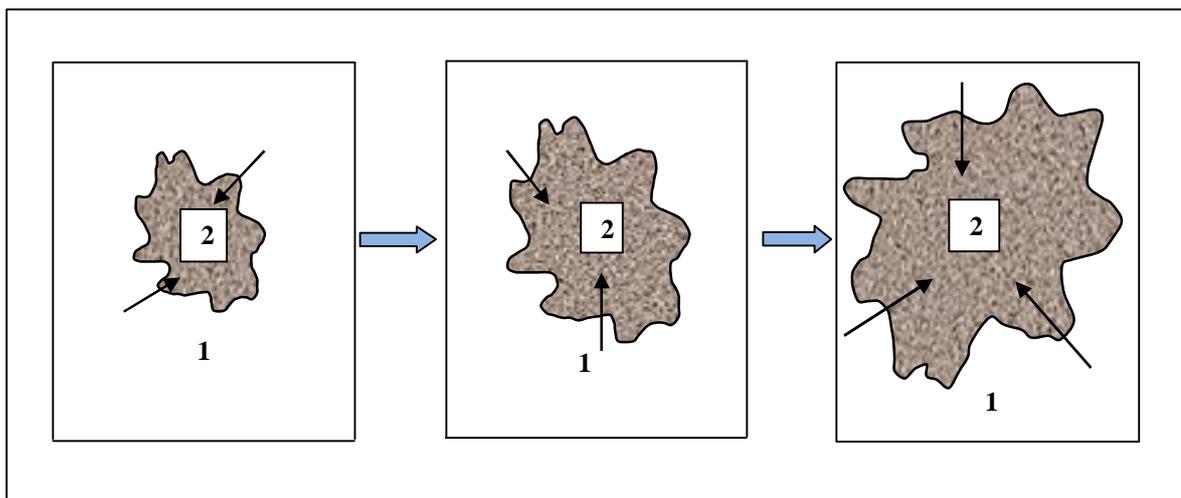


Fig. III.6 : Schéma du modèle d'incorporation d'après *Fournie* (1994).

La variation de concentration de chaque espèce chimique j , dans le volume du mélange réactionnel V_2 , est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dC_j}{dt} = (C_{j\ 1,0} - C_j) \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + R_j \quad (\text{III.8})$$

Avec :

- C_j : la concentration de l'espèce j au cours du mélange.
- $C_{j\ 1,0}$: la concentration initiale de l'espèce j dans le milieu environnant.
- R_j : le débit de production chimique de l'espèce j .
- $g(t)$: la loi d'incorporation

PARTIE MODELISATION

**CHAPITRE IV : MODELISATION
DE MICROMELANGE**

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les conditions opératoires ayant permis de caractériser expérimentalement le micromélange dans le réacteur à géométrie torique de 2,1 l. Cette présentation est indispensable afin de valider le modèle de micromélange à choisir avec les résultats expérimentaux des travaux antérieurs (Nouri et coll., 2008) dans les mêmes conditions opératoires, et avec le même système réactionnel iodure-iodate.

Parmi les modèles de micromélange proposés dans la littérature, nous avons choisi le modèle d'incorporation pour modéliser le micromélange. Ce modèle a été choisi vu sa simplicité et sa flexibilité.

L'objectif de cette partie est la description du modèle d'incorporation basé sur un système réactionnel iodure-iodate afin d'estimer quelques caractéristiques du micromélange, tel que le temps de micromélange (t_m).

Par la suite, nous avons opté pour un deuxième modèle de type piston avec dispersion axiale dans le réacteur torique et d'établir une relation empirique entre le temps de micromélange et le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}).

2. DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE

2.1 Description du réacteur torique

Le réacteur qui a été utilisé est un réacteur à boucle de forme parfaitement torique (section circulaire). Il est constitué par quatre coudes en PVC rigide à 90°, reliés par des brides, formant ainsi un espace réactionnel torique fermé. Ce réacteur torique possède trois positions d'injection ($P1$, $P2$, $P3$) différentes par rapport au mobile d'agitation (figure IV.1).

Le mélange et la recirculation des fluides réactionnels sont assurés par un mobile d'agitation à débit axial, de type hélice marine à trois pales (figure IV.2). La rotation du mobile d'agitation est assurée par un moteur électrique, à vitesse variable et affichage digital.

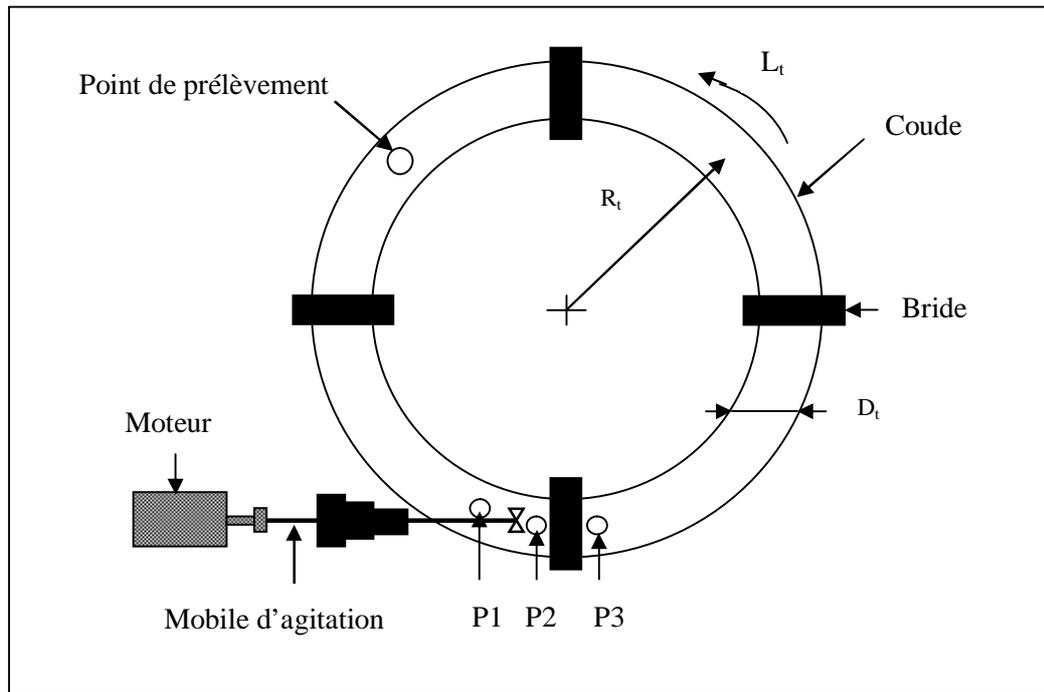


Fig. IV.1 : Schéma du réacteur torique utilisé par *Nouri et coll.* (2008).

Les différentes caractéristiques géométriques, du réacteur torique utilisé, sont indiquées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique utilisé.

V_R (l)	R (mm)	D_t (mm)	L_t (mm)
2,1	135	55	884

Avec :

- V_R : le volume du réacteur torique.
- R : le rayon de courbure des coudes.
- D_t : le diamètre intérieur du réacteur torique.
- L_t : la longueur moyenne totale du réacteur torique.

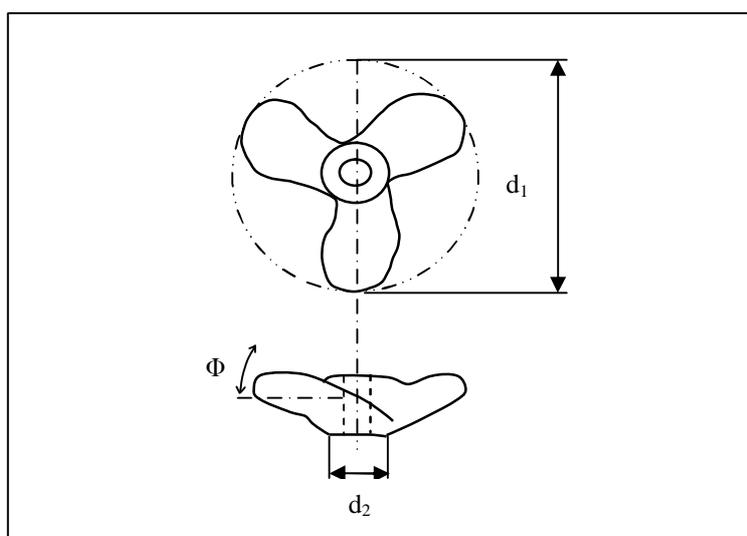


Fig. IV.2 : Schéma du mobile d'agitation de type hélice marine à trois pales.

Les caractéristiques géométriques, du mobile d'agitation utilisé, sont indiquées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation.

Type de mobile	d_1 (mm)	d_2 (mm)	Φ
Hélice marine à trois pales	43	12	45°

Avec :

- d_1 : le diamètre extérieur du mobile d'agitation.
- d_2 : le diamètre de la tige du mobile d'agitation.
- Φ : l'angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation.

Les différentes positions d'injection axiales ($P1$, $P2$, $P3$) dans le réacteur torique (figure IV.1), par rapport au mobile d'agitation, sont indiquées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Coordonnées des positions d'injection dans le réacteur torique.

Position	P1	P2	P3
Coordonnée (mm)	-100	-20	+20

2.2 Description de système réactionnel test iodure-iodate

Initialement, une solution d'acide borique (H_3BO_3) est ajoutée à une solution d'hydroxyde de sodium ($NaOH$). La soude, base forte, réagit entièrement avec l'acide borique pour former un mélange équimolaire $H_2BO_3^-/H_3BO_3$. Dans ces conditions, le pH du tampon est égal 9,14. Puis, des solutions concentrées d'iodure de potassium (KI) et d'iodate de potassium (KIO_3) sont introduites dans le réacteur et sont complétées avec de l'eau distillée. Les concentrations des réactifs utilisés sont choisies selon les travaux de *Guichardon* (1996), et sont résumées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Concentrations initiales des réactifs utilisés.

Réactifs	NaOH	H_3BO_3	KI	KIO_3
Concentrations (mol/l)	0,0909	0,1818	$1,17 \times 10^{-2}$	$2,33 \times 10^{-3}$

Après la préparation des solutions, un volume d'acide sulfurique (H_2SO_4) est injecté, à l'aide d'une seringue, selon un rapport de 1/1000, dans le réacteur torique contenant les solutions iodure et iodate et borate. Le mélange des fluides est assuré par le mobile d'agitation. Les expériences ont été réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique.

Les réactions ayant lieu au cours du mélange des fluides réactionnelles mis en jeu sont les suivantes :

- une réaction acide-base entre les ions borate ($H_2BO_3^-$) et le proton (H^+) de l'acide sulfurique injecté :



- une réaction oxydo-réduction entre les ions iodures (I^-) et iodates (IO_3^-) et le proton de l'acide sulfurique injecté :



- une réaction d'équilibre entre les ions iodures et l'iode formé (I_2) :



La vitesse de la réaction {1} est instantanée. Elle est donnée d'après *Guichardon* (1996) par la relation suivante :

$$r_1 = k_1 C_{H^+} C_{H_2BO_3^-} \quad (IV. 1)$$

Tel que k_1 est la constante cinétique de la réaction {1} qu'est, d'après *Guichardon* (1996), égale $10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25°C .

La vitesse de la réaction d'oxydoréduction de Dushman {2} est donnée par la relation suivante (*Guichardon*, 1996) :

$$r_2 = k_2 C_{H^+}^2 C_{I^-} C_{IO_3^-} \quad (IV. 2)$$

Tel que k_2 est la constante de vitesse qui dépend de la force ionique (I) du milieu réactionnel. Elle est donnée par la relation empirique suivante (*Guichardon*, 1996):

$$\text{- pour } I < 0,16 \text{ mol.l}^{-1} : \text{Log}_{10}k_2 = 9,28 - 3,66 \sqrt{I} \quad (IV. 3)$$

$$\text{- pour } I > 0,16 \text{ mol.l}^{-1} : \text{Log}_{10}k_2 = 8,38 - 1,51\sqrt{I} + 0,23I \quad (IV. 4)$$

Pour les mêmes conditions en réactifs qu'ont été utilisées dans les travaux de *Nouri* et coll., (2008), *Bourne* (2008) a estimé la constante de vitesse k_2 à $1,16 \cdot 10^8 \text{ l}^4 \text{ mol}^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 25°C .

La vitesse de la réaction {3} est donnée d'après *Fournier* (1996b) par la relation suivante:

$$r_3 = k_3 C_{I^-} C_{I_2} - k'_3 C_{I_3^-} \quad (IV. 5)$$

Avec k_3 et k'_3 sont des constantes de la vitesse de la réaction {3} déterminés par *Ruasse* et coll. (1986) tels que : $k_3 = 5,6 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k'_3 = 7,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

3. DESCRIPTION DU MODELE D'INCORPORATION

Ce modèle considère que le volume du mélange réactionnel est constitué initialement par deux zones: une zone 1 de volume initial $V_{1,0}$ contenant les ions iodures et iodates et borates en milieu basique, et une zone 2 de volume initial $V_{2,0}$ composée uniquement d'acide sulfurique injecté.

Sous l'effet du cisaillement induit par la rotation du mobile d'agitation, la solution d'acide sulfurique (zone 2), injecté dans le réacteur, est divisée en agrégats. Ces agrégats sont incorporées progressivement, au cours du mélange, par le milieu environnant (zone 1) dont le

volume s'accroît en fonction du temps (figure IV.3) selon la relation suivante (Fournier, 1994):

$$V_2(t) = V_{2,0} g(t) \quad (\text{IV. 6})$$

Avec :

- $V_2(t)$: le volume des agrégats d'acide sulfurique à un instant t .
- $V_{2,0}$: le volume initiale des agrégats d'acide sulfurique.
- $g(t)$: la loi d'incorporation.

➤ pour une loi d'incorporation linéaire :

$$g(t) = 1 + \frac{t}{t_m} \quad (\text{IV. 7})$$

➤ pour une loi d'incorporation exponentielle :

$$g(t) = \exp\left(\frac{t}{t_m}\right) \quad (\text{IV. 8})$$

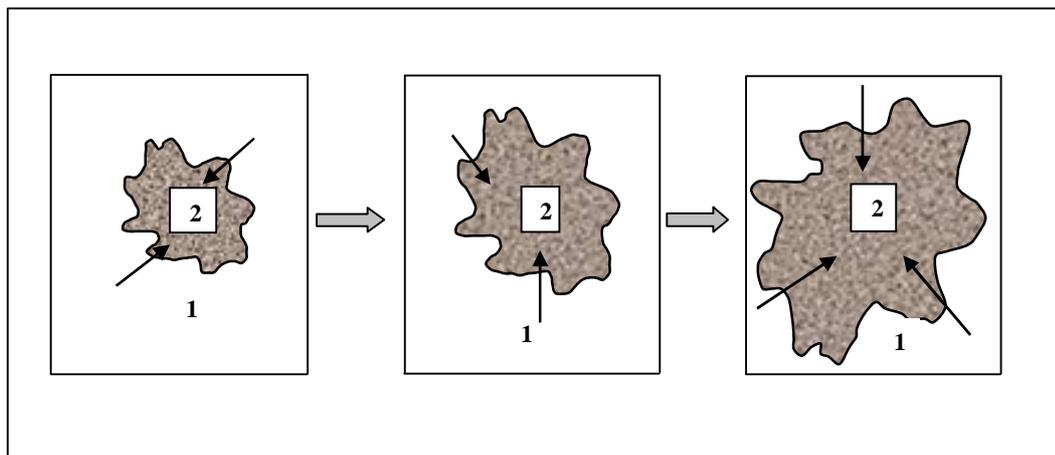


Fig. IV.3 : Principe du modèle d'incorporation (Fournier, 1994).

Le volume V_1 se rétrécit peu à peu et reste de composition inchangé. On suppose que les réactions ont lieu uniquement dans la zone 2 dans laquelle le mélange est supposé instantané et parfait. Un schéma du modèle d'incorporation est présenté dans la figure IV.4.

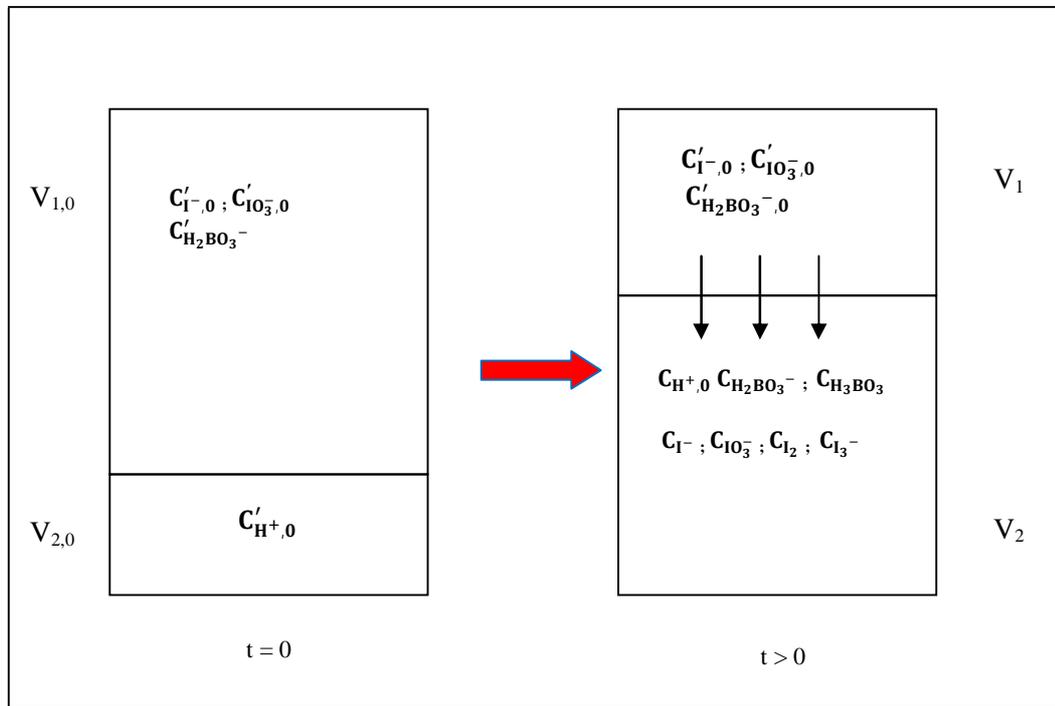


Fig. IV.4 : Schéma du modèle d'incorporation (Fournier, 1994).

La variation de concentration de chaque espèce chimique j , dans le volume du mélange réactionnel V_2 , est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dC_j}{dt} = (C_{j1,0} - C_j) \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + R_j \quad (IV.9)$$

Avec :

- C_j : la concentration de l'espèce j au cours du mélange.
- $C_{j1,0}$: la concentration initiale de l'espèce j dans le milieu environnant.
- R_j : le débit de production chimique de l'espèce j .
- $g(t)$: la loi d'incorporation.

3.1 Bilan de matière

On établit le bilan de matière des espèces chimiques qui participent aux réactions dans le volume du mélange réactionnel V_2 , puis on transforme ces équations de bilan à la forme non-dimensionnel afin de les résoudre.

Le bilan de matière des espèces chimiques participants aux réactions ayant lieu dans le volume du mélange réactionnel V_2 , s'écrit comme suivant :

$$\frac{dn_{H^+}}{dt} = -r_1 V_2 - 6 r_2 V_2 \quad (IV. 10)$$

$$\frac{dn_{I^-}}{dt} = C'_{I^-,0} \frac{dV_2}{dt} - 5r_2 V_2 - r_3 V_2 \quad (IV. 11)$$

$$\frac{dn_{IO_3^-}}{dt} = C'_{IO_3^-,0} \frac{dV_2}{dt} - r_2 V_2 \quad (IV. 12)$$

$$\frac{dn_{I_2}}{dt} = 3r_2 V_2 - r_3 V_2 \quad (IV. 13)$$

$$\frac{dn_{I_3^-}}{dt} = r_3 V_2 \quad (IV. 14)$$

Nous transformons les équations de bilan à la forme non-dimensionnelle, en remplaçant les symboles des espèces chimique par des numéros comme suivant : $H^+ =1$; $I^- =2$; $IO_3^- =3$; $I_2 =4$; $I_3^- =5$; $H_2BO_3^- =6$. La transformation des équations de bilan de matière à la forme non-dimensionnelle est détaillée dans l'annexe A.2.

A partir de la concentration initiale du proton injecté ($C'_{1,0}$), on définit, pour les réactions {2} et {3}, les temps caractéristiques des réactions t_{r_2} , t_{r_3} , $t_{r'_3}$ et donc les nombres de Damköhler qui sont respectivement Da_2 , Da_3 , Da'_3 , tels que :

$$Da_2 = \frac{t_m}{t_{r_2}} = t_m k_2 C_{1,0}^4, \quad \text{où } t_{r_2} = \frac{1}{k_2 C_{1,0}^4} \quad (IV. 15)$$

$$Da_3 = \frac{t_m}{t_{r_3}} = t_m k_3 C'_{1,0} = Da_2 \frac{k_3}{k_2 C_{1,0}^3}, \quad \text{où } t_{r_3} = \frac{1}{k_3 C'_{1,0}} \quad (IV. 16)$$

$$Da'_3 = \frac{t_m}{t_{r'_3}} = t_m k'_3 = Da_2 \frac{k'_3}{k_2 C_{1,0}^4}, \quad \text{où } t_{r'_3} = \frac{1}{k'_3} \quad (IV. 17)$$

Nous obtenons le système d'équations différentielles non-dimensionnelles suivant :

$$\frac{df_1}{d\theta} = -6F_2 - P \frac{dg}{d\theta} \quad (IV. 18)$$

$$\frac{df_2}{d\theta} = -5F_2 - F_3 + F'_3 + Q_1 \frac{dg}{d\theta} \quad (IV. 19)$$

$$\frac{df_3}{d\theta} = -F_2 + Q_2 \frac{dg}{d\theta} \quad (IV. 20)$$

$$\frac{df_4}{d\theta} = 3F_2 - F_3 + F'_3 \quad (\text{IV.21})$$

$$\frac{df_5}{d\theta} = F_3 - F'_3 \quad (\text{IV.22})$$

Où les variables réduites introduits sont :

$$f_j = \frac{n_j}{n_{1,0}} \quad (j = 1, 2, 3, 4, 5) \quad (\text{IV.23})$$

$$\theta = \frac{t}{t_m}, \quad P = \frac{C'_{6,0}}{C'_{1,0}}, \quad Q_1 = \frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}}, \quad Q_2 = \frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}} \quad (\text{IV.24})$$

$$F_2 = Da_2 \frac{f_1^2 f_2^2 f_3}{g^4} \quad (\text{IV.25})$$

$$F_3 = Da_3 \frac{f_2 f_4}{g} \quad (\text{IV.26})$$

$$F'_3 = Da'_3 f_5 \quad (\text{IV.27})$$

3.2 Résolution des équations différentielles non-dimensionnelles

Pour des conditions opératoires $(C'_{1,0}, C'_{2,0}, C'_{3,0}, C'_{6,0})$, d'une expérience iode-iodate, représentés par les paramètres P , Q_1 et Q_2 , les équations différentielles non-dimensionnelles sont intégrées à partir des conditions initiales $(\theta = 0; f_1 = 1; f_2 = f_3 = f_4 = f_5 = 0)$ jusqu'à un temps maximale θ_{max} correspondant au temps de consommation totale de l'acide sulfurique injecté dans le réacteur $(n_1 = 0)$.

Ensuite nous vérifions que, à cette θ_{max} , le volume calculé V_2 n'est pas supérieur au volume réel du mélange contenu dans le réacteur torique : $V_2(\theta_{max}) \leq V_{1,0} + V_{2,0}$ (voir annexe A.3). Puis on déduit les valeurs de f_j correspondant à θ_{max} , et donc on détermine la sélectivité en iode $(Y=2(f_4+f_5))$ et l'indice de ségrégation $(X_S=Y/Y_{ST})$ ainsi que l'efficacité de micromélange $(\alpha=I-X_S/X_S)$ pour chaque valeur du nombre du Damköhler Da_2 (voir annexe A.4)

4. DESCRIPTION DU MODELE PISTON AVEC DISPERSION AXIALE ET RECIRCULATION

Le processus de mélange dans les réacteurs est dû principalement aux différences de vitesse des éléments fluides, au trajet parcouru par ces éléments, aux actions de mélange local dues au mobile d'agitation, aux tourbillons secondaires le long de la boucle de la circulation principale, aux phénomènes de diffusion turbulente et de diffusion moléculaire. Tous ces effets peuvent être caractérisés globalement par un coefficient de dispersion longitudinale ou axiale (D_{ax}) (Nouri, 1994).

Pour caractériser le coefficient de dispersion axiale, nous avons choisi un modèle de type *piston avec dispersion axiale et recirculation*.

4.1 Modèle piston avec dispersion axiale

Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement pistons convectif de vitesse axiale U_z et d'une dispersion aléatoire dans le sens de l'écoulement obéissant formellement à la loi de Fick. Le flux axial est donné par la relation suivante :

$$F_k = U_z C - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (\text{IV. 28})$$

Avec :

- F_k : le flux axial.
- U_z : la vitesse axiale.
- C : la concentration du traceur.
- D_{ax} : le coefficient de dispersion axiale.
- Z : la coordonné axiale fixe par rapport au réacteur.

D'un autre coté, la variation de la concentration du traceur en fonction du temps est décrite par l'équation du bilan de matière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F_k}{\partial Z} \quad (\text{IV. 29})$$

Donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_z \frac{\partial C}{\partial Z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (\text{IV. 30})$$

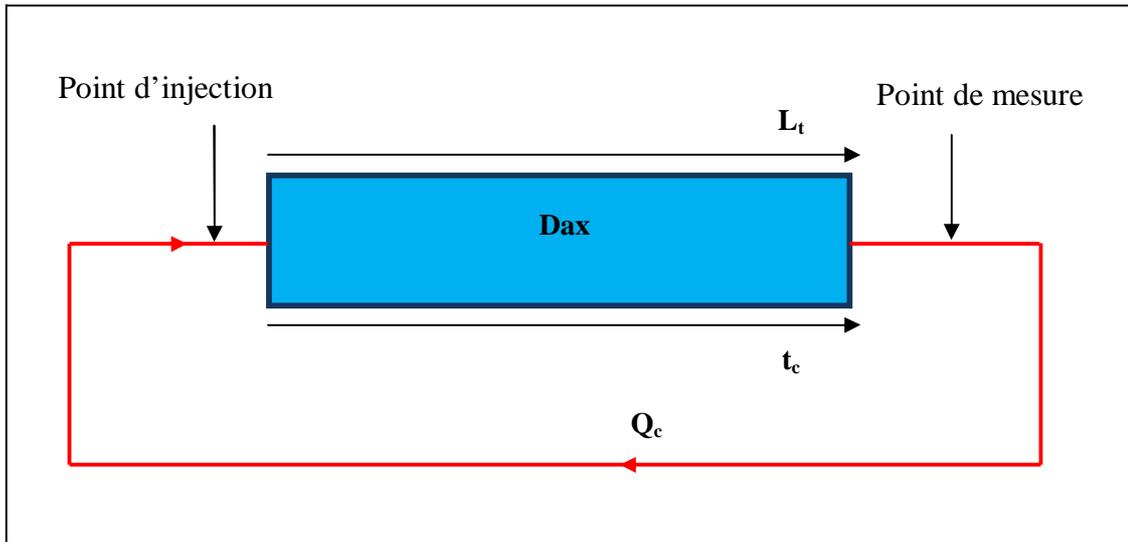


Fig. IV.5 : Schéma représentatif du modèle piston avec dispersion axiale et recirculation.

Si on considère que le réacteur torique est illimité et ouvert à la dispersion, il n'existe aucune discontinuité du flux de dispersion à l'entrée et à la sortie. Donc, dans un système de coordonnées X se déplaçant à la vitesse moyenne, l'équation du bilan de matière devient :

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{IV. 31})$$

Avec $X = Z - U_z t$.

Si l'on suppose qu'initialement, N_0 moles de traceur par unité de section droite sont injectées en $X = 0$, la solution de l'équation (IV.31) donne l'équation suivante :

$$C = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi \cdot D_{ax} \cdot t}} \exp\left(-\frac{X^2}{4 \cdot D_{ax} \cdot t}\right) \quad (\text{IV. 32})$$

En introduisant l'abscisse axiale $X = Z - U_z t$, avec $Z = U_z t_c$, soit : $X = U_z (t_c - t)$. Donc la concentration en fonction du temps à la sortie sera :

$$C = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi \cdot D_{ax} \cdot t}} \exp\left(-\frac{U_z^2 (t_c - t)^2}{4 \cdot D_{ax} \cdot t}\right) \quad (\text{IV. 33})$$

Par définition, si tout le traceur est réparti entre $Z = 0$ et $Z = L_t$, on a : $C_0 = \frac{N_0}{L_t}$, d'où :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{L_t}{\sqrt{4\pi \cdot D_{ax} \cdot t}} \exp\left(-\frac{U_z^2 (t_c - t)^2}{4 \cdot D_{ax} \cdot t}\right) \quad (\text{IV. 34})$$

En introduisant le temps réduit $\theta = \frac{t}{t_c}$, on obtient la relation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B_0}{\pi \theta}} \exp\left(-\frac{B_0(1-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad (\text{IV. 35})$$

Avec $B_0 = \frac{U_z L_t}{D_{ax}}$ appelé le nombre de *Bodenstein* (Bo) qu'est le paramètre caractéristique du modèle.

4.2 Modèle piston avec dispersion axiale et recirculation

Le réacteur piston avec recirculation est représenté par un tube de longueur infinie. Pour une injection de traceur dans un point de coordonnées : $t=0, Z=0$, donc la détection du traceur se fait au : $Z=L_b, 2L_b, 3L_b, \dots, jL_b$, où j est le nombre de passage dans le réacteur torique.

Pour une distance axiale $Z=jL_b$, à partir du point d'injection du traceur, la concentration réduite est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B_0}{\pi \theta}} \exp\left(-\frac{B_0(j-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad (\text{IV. 36})$$

Si le traceur injecté dans le réacteur est détecté j fois à la position de mesure, donc la concentration réduite totale mesuré en ce point est égale à la somme des concentrations réduites de chaque fois de mesure. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B_0}{\pi \theta}} \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{B_0(j-\theta)^2}{4\theta}\right) \quad (\text{IV. 37})$$

Le modèle piston avec dispersion axiale et recirculation a été utilisé pour déterminer les valeurs expérimentales de nombre de *Bodenstein* (Bo) par ajustement de l'équation (IV.37) avec les courbes expérimentales de la *DTS* obtenus pour différentes vitesses d'agitation (*Nouri*, 1994).

La détermination de Bo nous permet ainsi de calculer le coefficient de dispersion axiale (D_{ax}) et le nombre de *Peclet* (Pe) par les relations suivantes:

$$B_0 = \frac{U_z L_t}{D_{ax}} \quad (\text{IV. 38})$$

$$Pe = \frac{U_z D_t}{D_{ax}} \quad (\text{IV. 39})$$

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus par l'application du modèle d'incorporation et du modèle piston avec dispersion axiale et recirculation, ayant permis la caractérisation du micromélange et de la dispersion axiale dans le réacteur à géométrie torique de 2,1 litres.

Avec le modèle d'incorporation, nous avons caractérisé le micromélange pour différentes conditions d'agitation et de position d'injection ($P1$, $P2$, $P3$) de l'acide sulfurique. Ce modèle a été testé pour deux lois d'incorporation ; loi d'incorporation exponentielle et loi d'incorporation linéaire.

En utilisant le modèle piston avec dispersion axiale et recirculation, nous avons évalué le coefficient de dispersion axiale (Dax) pour différentes conditions d'agitation.

Des corrélations empiriques ont été établies permettant de caractériser le micromélange à partir de la connaissance du macromélange.

Les conditions opératoires utilisées, pour les simulations numériques, sont présentées dans le tableau V.1 (en conservant la même numérotation des espèces chimiques évoquées dans le chapitre IV). Ces mêmes conditions opératoires ont été utilisées dans la caractérisation expérimentale du micromélange dans le même réacteur torique de 2,1 l (*Nouri et coll.*, 2008).

Tableau V.1 : Conditions opératoires utilisées pour les simulations numériques.

V (l)	$C'_{1,0}$ (mol.l ⁻¹)	$C'_{2,0}$ (mol.l ⁻¹)	$C'_{3,0}$ (mol.l ⁻¹)	$C'_{6,0}$ (mol.l ⁻¹)	P	Q ₁	Q ₂	M	Y _{ST}
2,1	4	1,17 10 ⁻²	2,33 10 ⁻³	0,0909	0,023	2,925 10 ⁻³	5,825 10 ⁻⁴	3,502 10 ⁻³	0,134

Avec :

$$P = \frac{C'_{6,0}}{C'_{1,0}}, \quad Q_1 = \frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}}, \quad Q_2 = \frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}}$$

$$M = \frac{3}{5} Q_1 + 3 Q_2$$

$$Y_{ST} = \frac{M}{M+P} = \frac{1}{1+\frac{P}{M}} \quad (\text{Voir annexe A.4}).$$

$$V_{1,0} = 2,1 \text{ l}; \quad V_{2,0} = 2,1 \text{ ml}; \quad V = V_{1,0} + V_{2,0}$$

2. RESULTATS OBTENUS A PARTIR DU MODELE D'INCORPORATION

2.1 Influence du nombre du Damkölher sur l'indice de ségrégation

La figure V.1 présente les courbes de variation de l'indice de ségrégation (X_S), calculé par le modèle d'incorporation en utilisant les deux lois d'incorporation exponentielle et linéaire, en fonction de du nombre de Damkölher (Da_2) de la deuxième réaction.

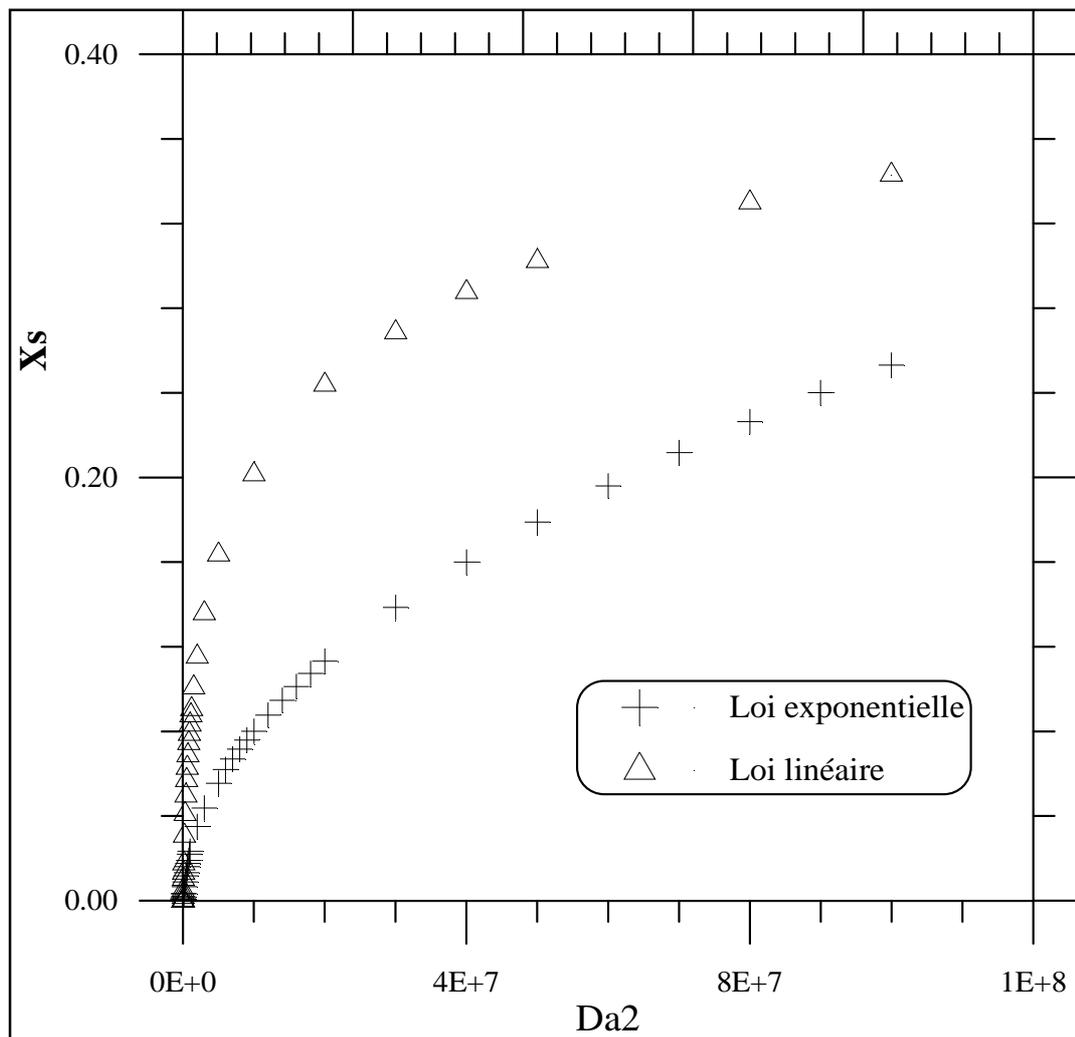


Fig. V.1 : Variation de l'indice de ségrégation en fonction du nombre de Damkölher (Da_2), en utilisant les lois d'incorporation exponentielle et linéaire.

D'après cette figure, on remarque que l'indice de ségrégation (X_S) augmente avec l'augmentation de Da_2 et cela quelque soit le type de la loi d'incorporation, exponentielle ou

linéaire. En analysant cette augmentation de X_S , ce dernier reste plus faible pour le cas d'une loi d'incorporation exponentielle que pour une loi d'incorporation linéaire. Pour un nombre de Da_2 de l'ordre 10^8 , l'indice de ségrégation est de l'ordre $0,28$ et $0,36$ respectivement pour les lois d'incorporation exponentielle et linéaire.

2.2 Influence du nombre du Damköhler sur l'efficacité du micromélange

La figure V.2 donne, en échelle logarithmique, les courbes de variation de l'efficacité de micromélange (α), calculée en utilisant les deux lois d'incorporation, exponentiel et linéaire, en fonction du nombre de Damköhler de la deuxième réaction (Da_2).

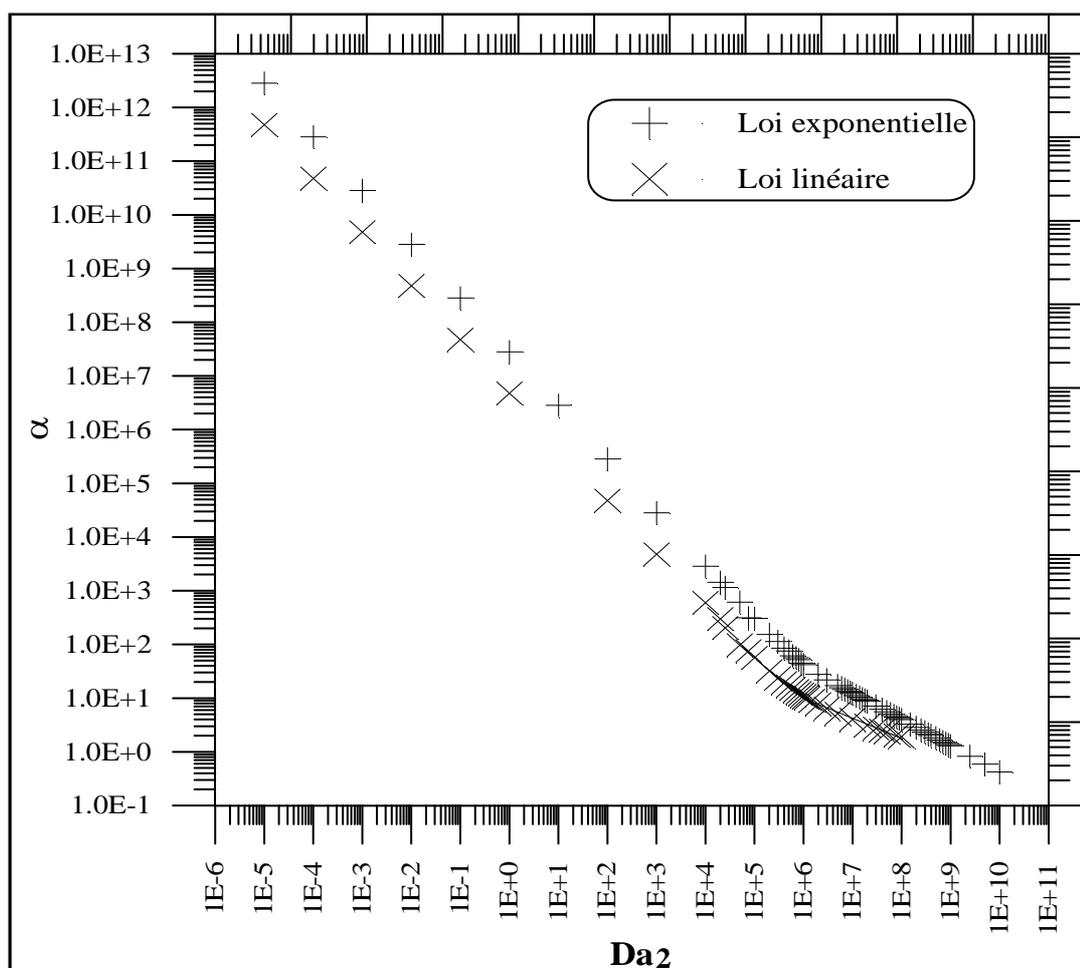


Fig. V.2 : Variation de l'efficacité de micromélange en fonction du Da_2 , en utilisant les lois d'incorporations exponentielle et linéaire.

On remarque d'après cette figure, que la variation de l'efficacité de micromélange en fonction de Da_2 , permet de mettre en évidence une relation de type puissance (relation V.1) et celle quelque soit la loi d'incorporation utilisée :

$$\alpha = a (Da_2)^{-b} = a \left(\frac{t_{r2}}{t_m} \right)^b \quad (V.1)$$

D'autre part, nous constatons que pour des valeurs de Da_2 inférieur à 10^6 , la constante b prend une valeur égale à environ à 1, quelque soit la loi d'incorporation. Par contre, pour des valeurs de Da_2 supérieur à 10^6 la constante b est égal à environ 0,5 et 0,3 respectivement pour les lois d'incorporation exponentielle et linéaire. Ces résultats sont en accord avec ceux déterminés par *Fournier* (1996b) dans un réacteur agité.

2.3 Estimation du temps de micromélange

Afin de déterminer le temps de micromélange, nous avons exploité les courbes de la figure V.2, pour des nombres de Da_2 supérieur à 10^6 , ce qui correspond à une gamme d'efficacité de micromélange de même ordre de grandeur que celle déterminée expérimentalement. Les relations reliant α à Da_2 sont les suivantes :

- Pour une loi d'incorporation exponentielle :

$$\alpha = 31031 Da_2^{-0,487} \quad (V.2)$$

- Pour une loi d'incorporation linéaire :

$$\alpha = 797 Da_2^{-0,329} \quad (V.3)$$

En égalisant ces équations aux valeurs expérimentales de l'efficacité de micromélange déterminées par *Nouri et coll.* (2008), pour différents points d'injection $P1$, $P2$, $P3$, nous avons déduit les nombres de Da_2 et par conséquent les temps de micromélange correspondant aux différentes conditions d'agitation à partir de la relation suivante :

$$t_m = Da_2 \times t_{r2} \quad (V.4)$$

Tel que : $t_{r2} = \frac{1}{k_2 C_{1,0}^4}$ est le temps de la réaction {2}.

Les résultats obtenus à partir de cette détermination de temps de micromélange nous ont permis de caractériser le temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation (figure V.3).

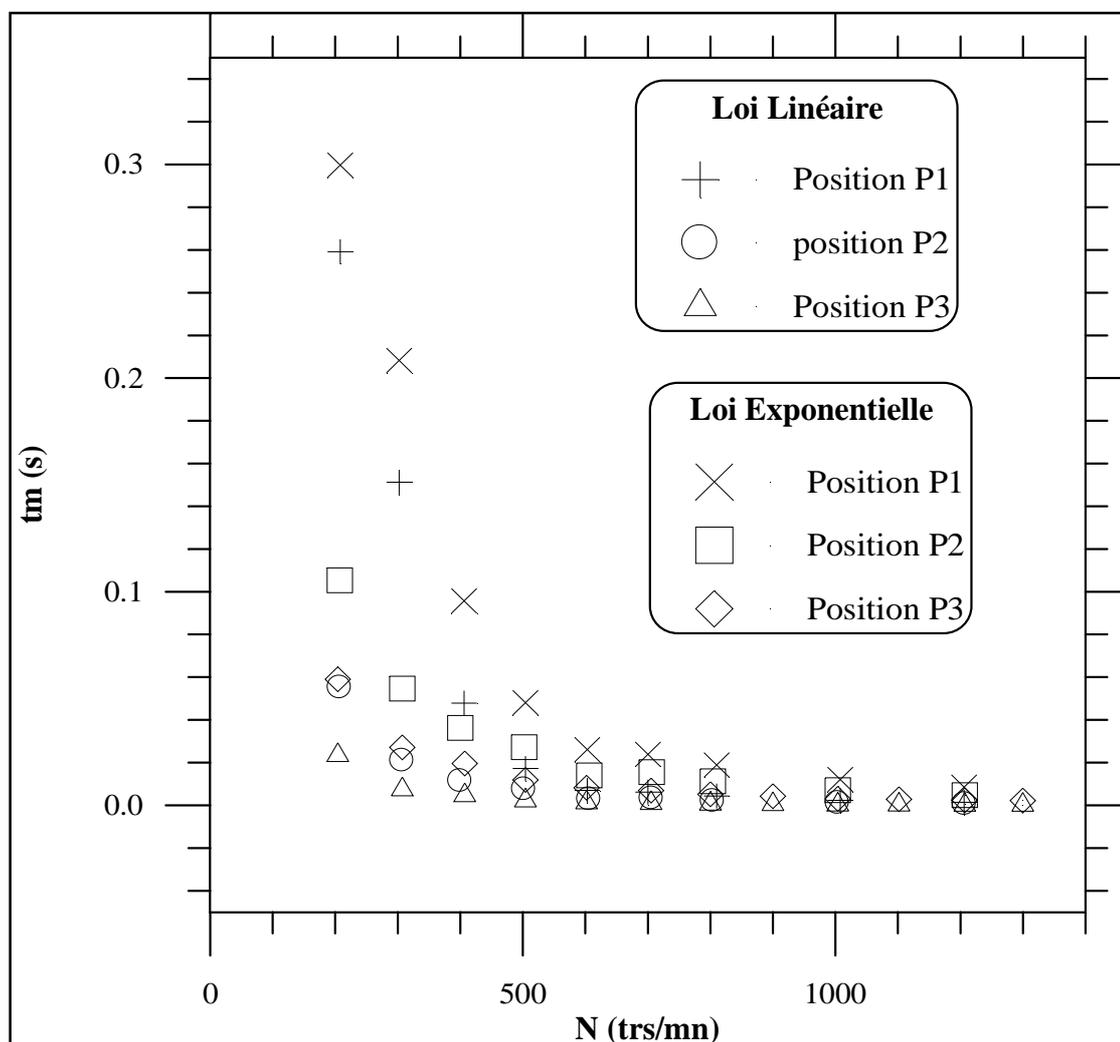


Fig. V.3 : Variation du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation, en utilisant les lois d'incorporation exponentielle et linéaire.

D'après cette figure, nous constatons d'abord que, quelque soit la loi d'incorporation utilisée, le temps de micromélange décroît d'une façon très sensible en fonction de la vitesse d'agitation. D'autre part, nous constatons que pour une vitesse d'agitation donnée, le temps de micromélange dépend de la position d'injection de l'acide sulfurique. Cette influence est d'autant plus importante au fur et à mesure qu'on s'approche du mobile d'agitation. D'une autre manière, ceci peut être expliqué par les taux croissant d'énergie dissipée localement.

2.4 Influence de l'efficacité de micromélange sur le temps de micromélange

Dans cette partie d'étude, nous avons caractérisé l'effet de l'efficacité de micromélange sur le temps de micromélange pour les deux lois d'incorporation exponentielle et linéaire (figure V.4).

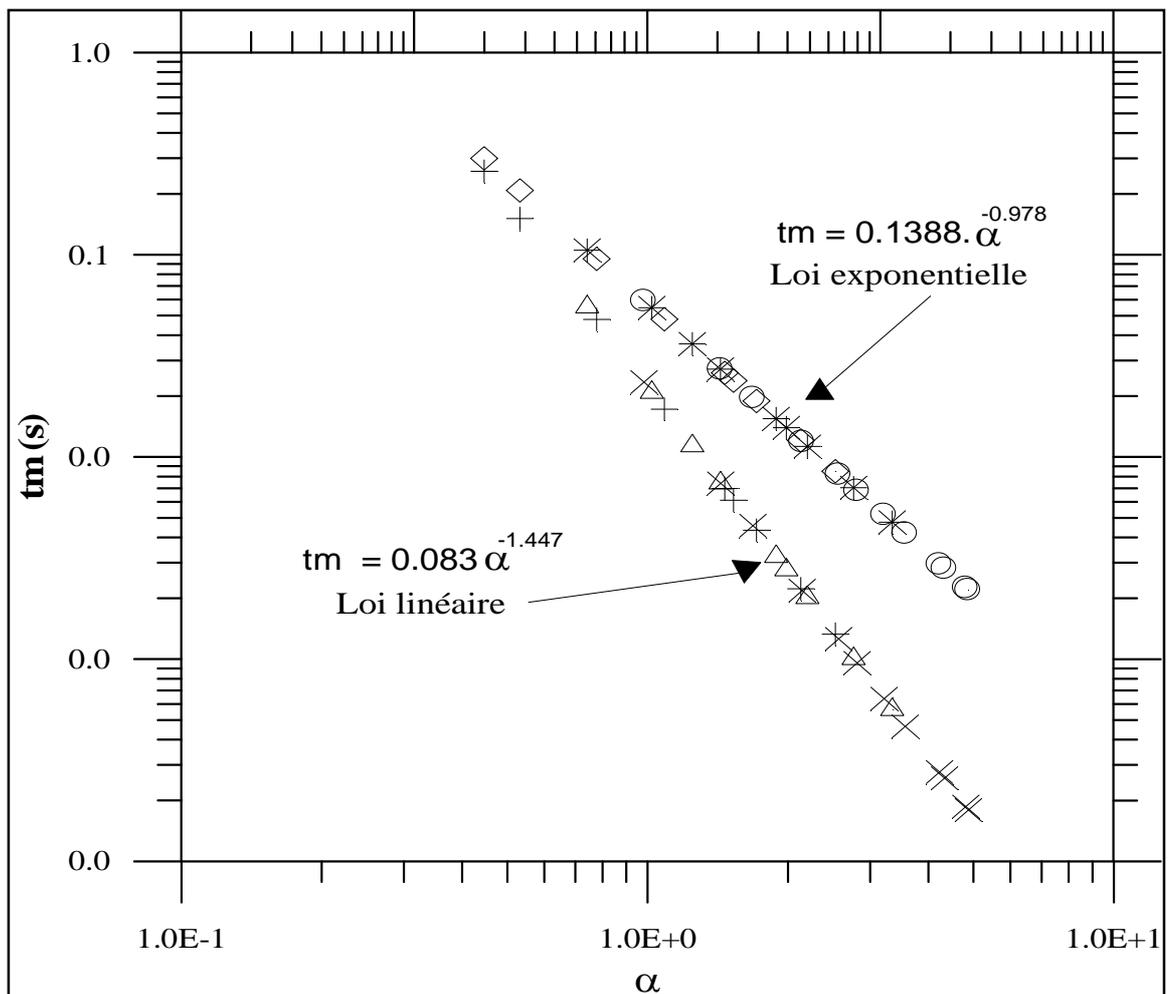


Fig. V.4 : Variation du temps de micromélange en fonction de l'efficacité de micromélange.

On constate, d'après la figure V.4, que le temps de micromélange dépend de l'efficacité de micromélange. D'autre part, pour un taux d'efficacité de micromélange donné, les positions d'injection n'ont aucune influence sur le temps de micromélange.

Dans la pratique, la détermination du temps de micromélange, c'est un paramètre difficilement accessible. Dans cette partie d'étude, nous avons corrélé le temps de micromélange en fonction de l'efficacité de micromélange, dans le réacteur torique de 2,1 l par les relations suivantes :

- Loi d'incorporation exponentielle :

$$t_m = 0,139 \alpha^{-0,978} \quad (V.5)$$

- Loi d'incorporation linéaire :

$$t_m = 0,083 \alpha^{-1,447} \quad (V.6)$$

2.5 Influence de la puissance dissipée localement sur le temps de micromélange

Les figures V.5 et V.6 présentent, en échelle logarithmique, la variation du temps de micromélange en fonction de la puissance dissipée localement par unité de masse de solution (ε) pour les trois positions d'injection *P1*, *P2*, *P3* dans le réacteur torique, et respectivement pour les deux lois d'incorporation, exponentielle et linéaire.

Rappelons que la puissance dissipée localement est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon = \Phi \bar{\varepsilon} = \Phi \frac{Np \ d_1^5 \ N^3}{V} \quad (V.7)$$

Tel que Φ c'est un facteur de proportionnalité qui dépend de la position d'injection, et dont les valeurs ont été déterminées par *Nouri* et coll. (2008) par simulation numérique (voir l'annexe A.6).

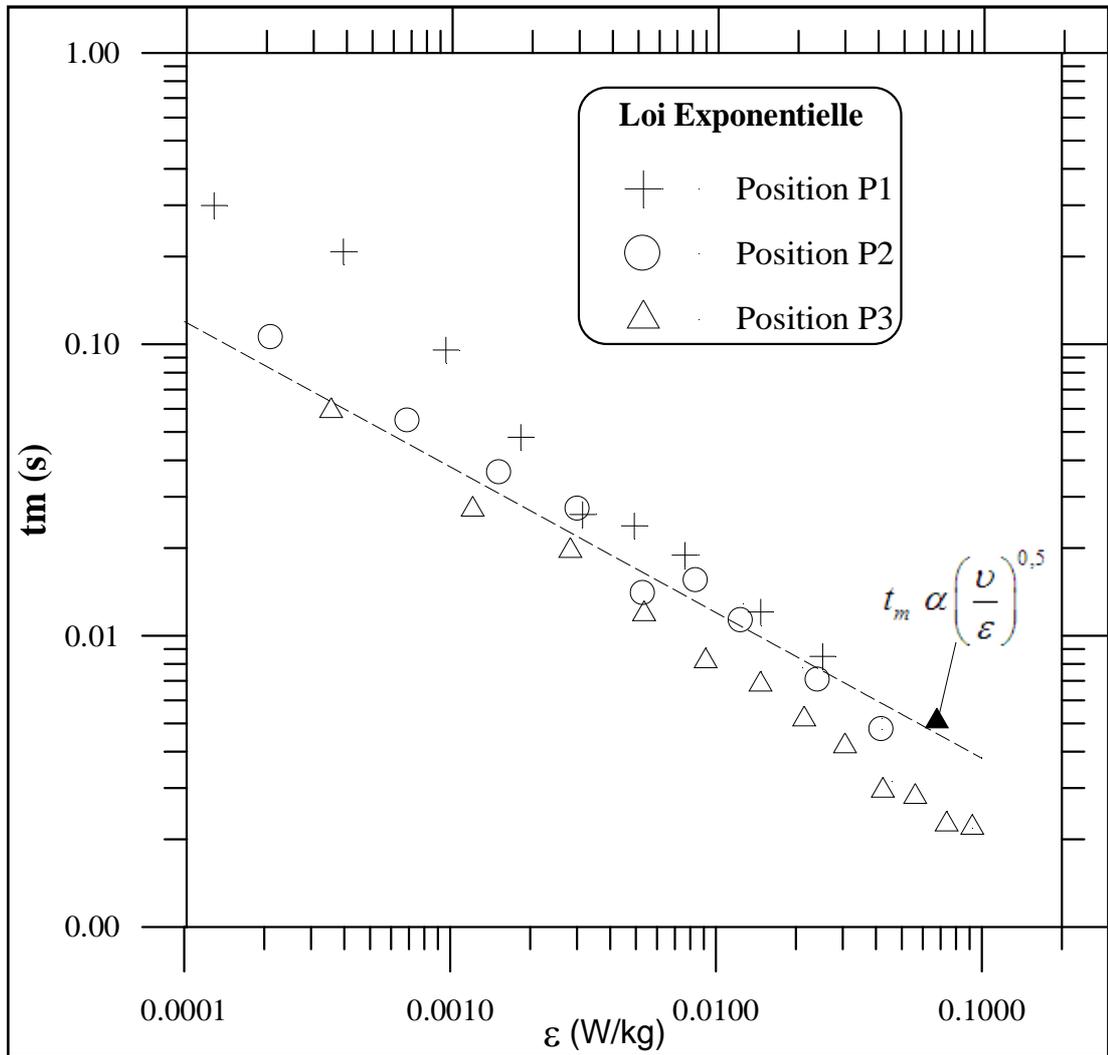


Fig. V.5 : Variation du temps de micromélange en fonction de la puissance dissipée localement, en utilisant la loi d'incorporation exponentielle.

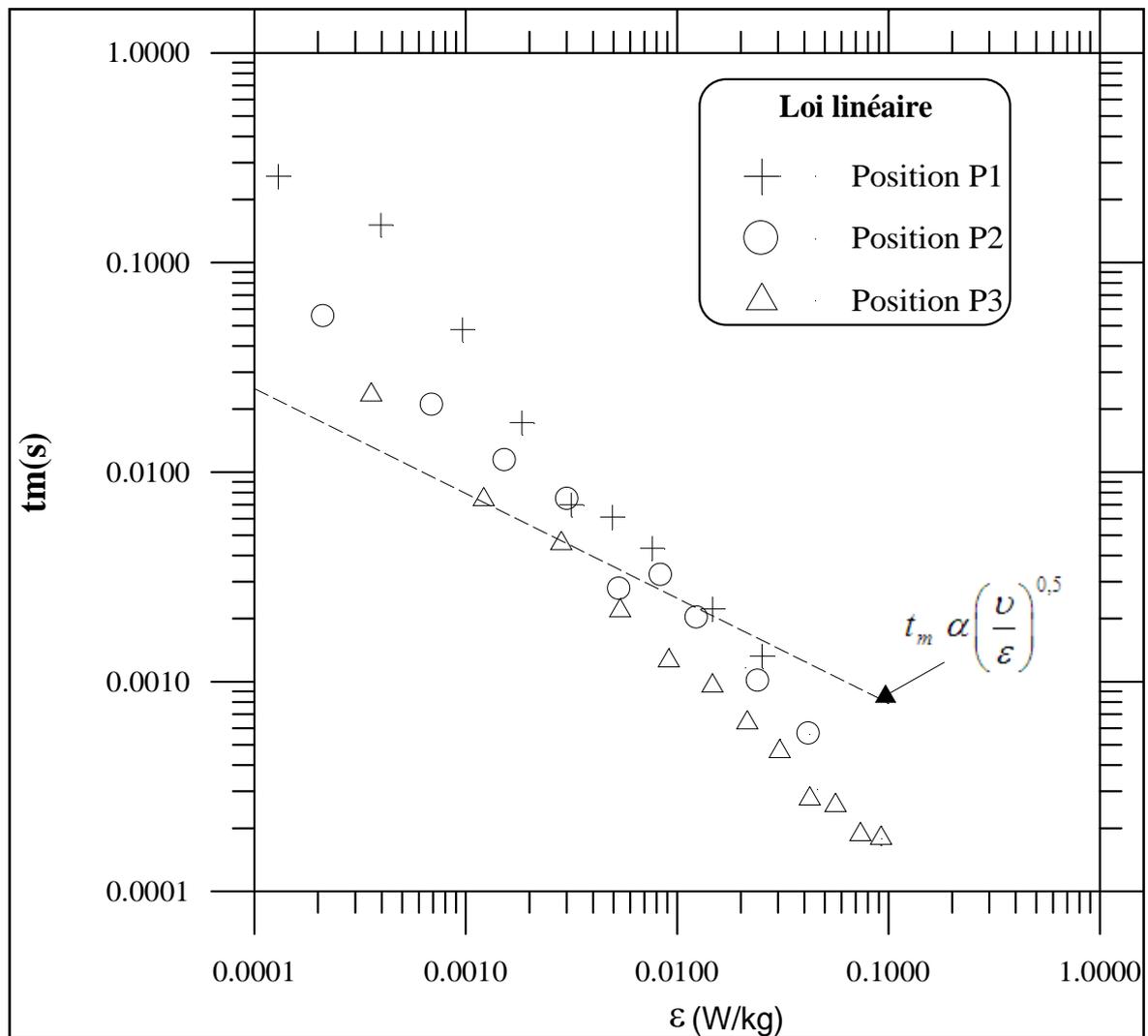


Fig. V.6 : Variation du temps de micromélange en fonction de la puissance dissipée localement, en utilisant la loi d'incorporation linéaire.

On remarque, d'après ces courbes, que le temps de micromélange est lié directement à l'énergie dissipée localement, c'est-à-dire plus l'énergie dissipée en point d'injection donné est grande et plus le temps de micromélange au niveau de ce point d'injection est faible.

Pour une énergie dissipée localement donnée, nous constatons que le temps de micromélange au niveau du point d'injection *P3* est plus faible par rapport aux points d'injections *P1* et *P2*, et cela quelque soit la loi d'incorporation utilisée.

En se basant sur la théorie de la turbulence de Kolmogorov :

$$t_m \propto \left(\frac{v}{\varepsilon}\right)^{0,5} \quad (\text{V. 8})$$

L'application de cette théorie à nos résultats, permet de constater que les résultats obtenus avec la loi d'incorporation exponentielle sont plus représentatifs que la loi d'incorporation linéaire, selon la relation suivante :

$$t_m = A (\varepsilon)^{-0,5} \quad (\text{V. 9})$$

Tel que $A = 0,0012$

En introduisant la valeur de la viscosité cinématique de l'eau à 293 °K, $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, on peut définir le temps de micromélange par la relation suivante :

$$t_m = A \times \frac{1}{\nu^{0,5}} \left(\frac{v}{\varepsilon}\right)^{0,5} \quad (\text{V. 10})$$

$$t_m = K \left(\frac{v}{\varepsilon}\right)^{0,5} \quad (\text{V. 11})$$

Tel que K est une constante, égale à 1,2 dans le réacteur torique.

En comparant cette constante K à celles obtenus dans d'autres configurations, telles que :

- Pour les cuves agitées, $K=17,89$ (*Fournier et coll.*, 1996b).
- Pour les mélangeurs statiques, $K= 7,08$ (*Fung et coll.*, 2001).

Nous constatons que pour un taux d'énergie dissipée localement donné, le temps de micromélange est relativement plus faible dans le réacteur torique que dans les deux configurations suscitée. Ceci confirme les résultats obtenus par *Nouri et coll.* (2008), mettant en évidence l'efficacité de micromélange dans le réacteur torique par rapport à d'autres configurations.

2.6 Relation entre le macromélange et le micromélange

Dans cette partie d'étude, nous avons établi dans les mêmes conditions d'agitations une relation empirique permettant, à partir de la connaissance des caractéristiques du macromélange, d'évaluer les caractéristiques du micromélange pour différentes positions d'injection.

Rappelons que les valeurs du temps de macromélange (t_{macro}) utilisées font partie des travaux antérieurs (Nouri, 1994) et les valeurs du temps de micromélange utilisées sont relatives à la loi d'incorporation exponentielle.

La figure V.7 présente, en échelle logarithmique, les courbes de variation du temps de micromélange en fonction du temps de macromélange, pour les trois positions d'injection $P1$, $P2$, $P3$ dans le réacteur torique.

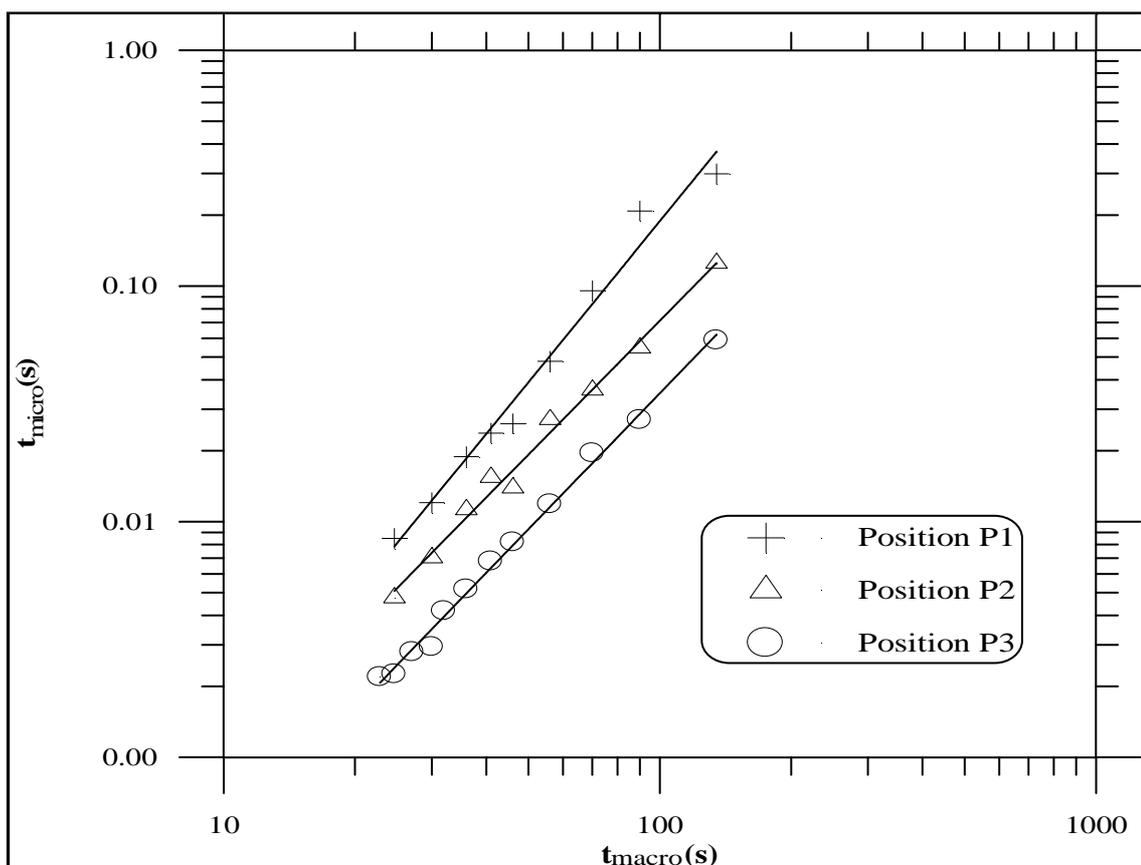


Fig. V.7 : Variation du temps de micromélange en fonction de variation du temps de macromélange.

D'après la figure V.7, nous constatons que le temps de micromélange dépend du temps de macromélange et de la position d'injection. Pour un temps de macromélange donné, le temps de micromélange est d'autant plus faible au niveau des positions proches du mobile d'agitation, donc du taux d'énergie dissipée localement.

Des relations empiriques ont été établies entre ces deux caractéristiques (le temps de micromélange et le temps de macromélange) :

- position *P1* :

$$t_m = 5,50 \cdot 10^{-6} t_{\text{macro}}^{2,267} \quad (\text{V. 12})$$

- position *P2* :

$$t_m = 5,20 \cdot 10^{-6} t_{\text{macro}}^{1,914} \quad (\text{V. 13})$$

- position *P3* :

$$t_m = 1,58 \cdot 10^{-5} t_{\text{macro}}^{1,812} \quad (\text{V. 14})$$

3. RESULTATS DU MODELE PISTON AVEC DISPERSION AXIALE ET RECIRCULATION

Ce modèle a été appliqué pour différentes conditions d'agitation, par ajustement de la courbe théorique obtenue à partir de l'équation IV.37 (chapitre IV) avec la courbe expérimentale de la distribution des temps de séjour (*DTS*) provient des travaux antérieurs (Nouri, 1994).

La figure V.8 présente un exemple d'ajustement de la courbe théorique du ce modèle avec les points expérimentaux de la *DTS* pour un nombre de Bodenstein (*Bo*) égale à 110.

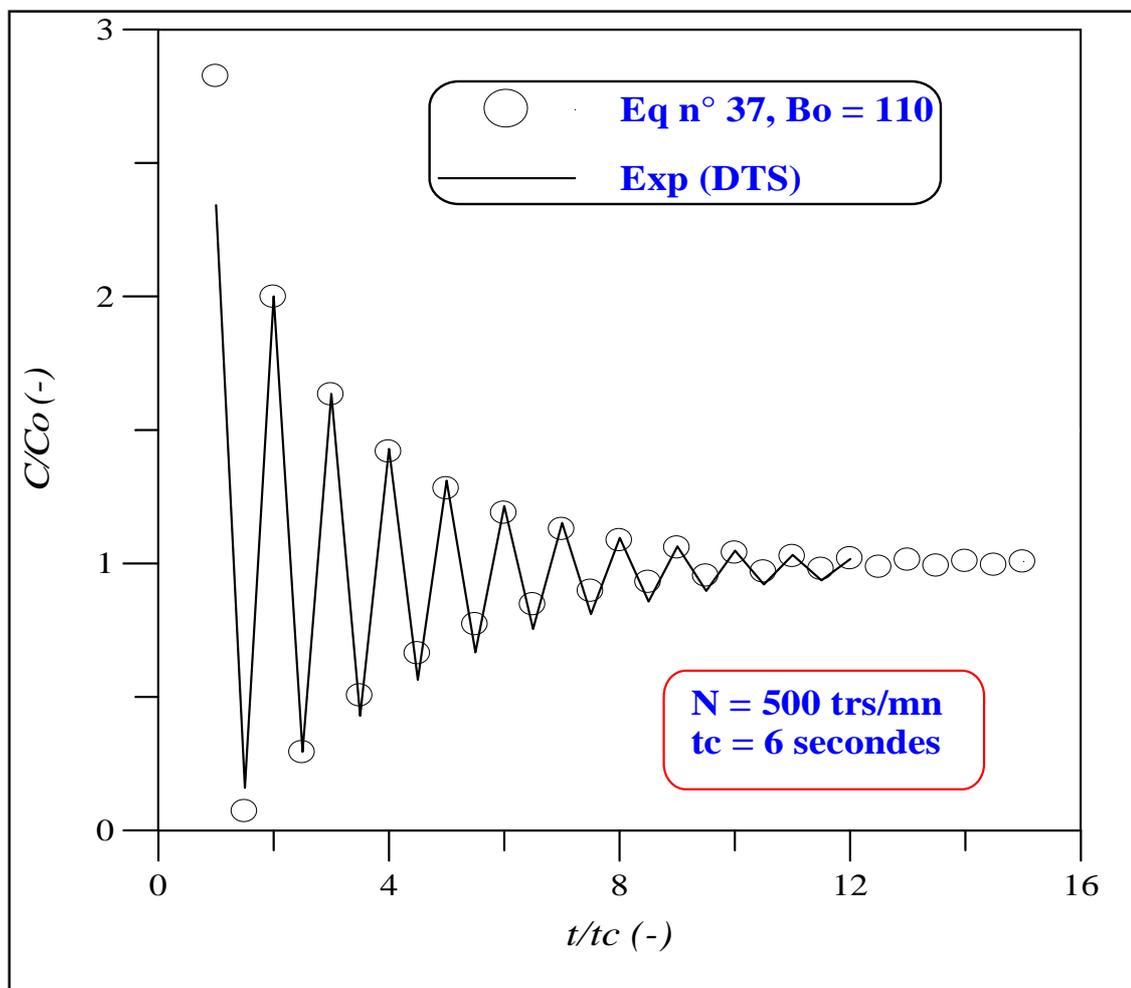


Fig. V.8 : Ajustement de la courbe théorique du modèle avec les points expérimentaux de la *DTS* pour un nombre de Bodenstein (*Bo*) égale à 110.

A partir de ce nombre de Bodenstein, on calcul le coefficient de dispersion axiale à partir de la relation suivante :

$$Bo = \frac{U_z L_t}{D_{ax}} \quad (V.15)$$

3.1 Influence du coefficient de dispersion axiale sur le temps de micromélange

Cette partie d'étude fait l'objet d'une étude prospective qui nous permettra, dans un premier temps, d'établir une relation entre le coefficient de dispersion axiale dans le réacteur au temps de micromélange.

La figure V.9 présente, en échelle logarithmique, la variation du temps de micromélange en fonction du coefficient de dispersion axiale.

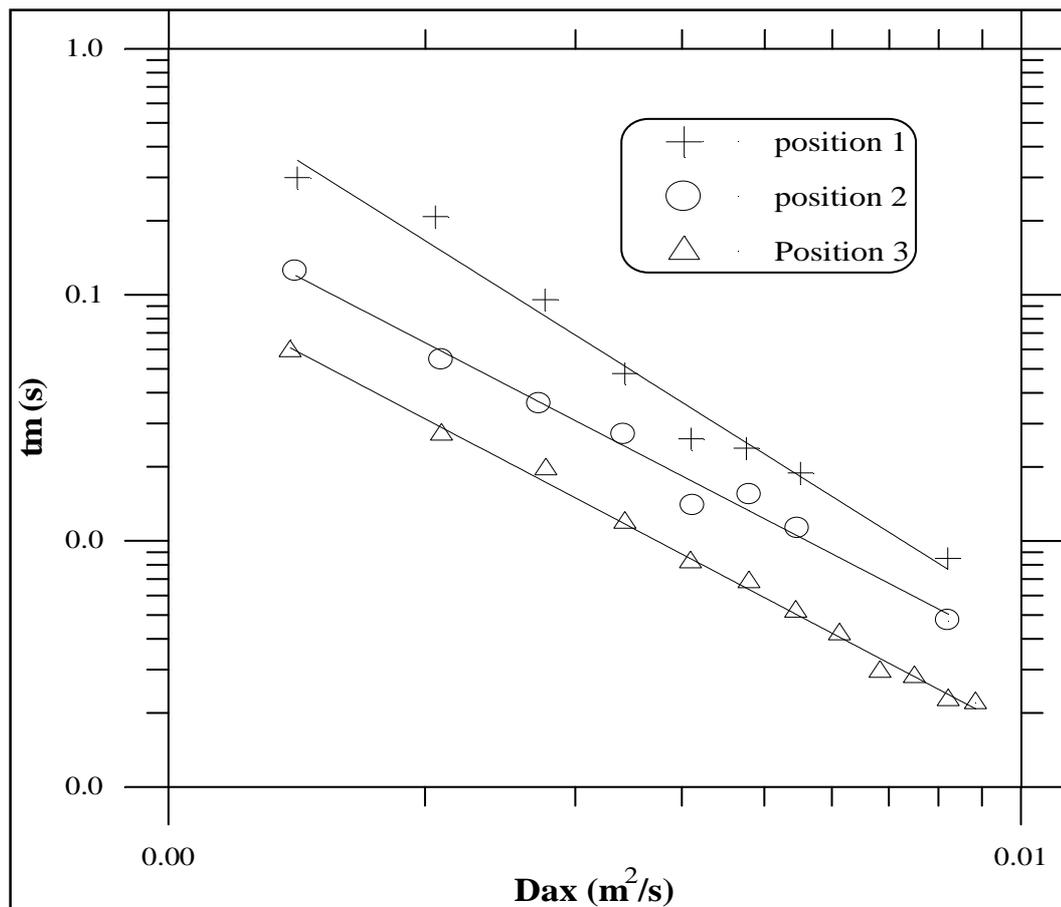


Fig. V.9 : Variation du temps de micromélange en fonction de coefficient de dispersion axiale.

Nous constatons d'après ces courbes que l'hydrodynamique dans le réacteur torique a un effet sur le temps de micromélange ; c'est-à-dire plus le coefficient de dispersion axiale augmente et plus le temps de micromélange diminue.

D'autre part, nous constatons que la position d'injection a aussi une influence, c'est-à-dire pour une valeur donnée de D_{ax} , le temps de micromélange est plus faible en position $P3$ que $P2$ et $P1$.

CONCLUSION GENERALE
ET
RECOMMANDATIONS

CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS

Dans ce mémoire, nous avons modélisé le micromélange, dans un réacteur à géométrie torique de 2,1 litres de volume à partir du modèle d'incorporation. Le choix d'un système réactionnel nommé iodure-iodate a été justifié par la disponibilité des données expérimentales de la caractérisation du micromélange dans le même réacteur à géométrie torique. Les conditions opératoires appliquées pour l'application de ce modèle sont identiques à celles utilisées dans la partie expérimentale. Par ailleurs, deux lois d'incorporation, linéaire et exponentielle ont été appliquées.

Après mise en équations de bilan de matière de différentes espèces chimiques participantes dans les réactions, nous avons transformé le système d'équations différentielles non linéaires à coefficients variables en une forme non-dimensionnelle. Ce genre de système d'équations a été résolu par la méthode de *Runge kutta* du 4^{ème} ordre, à l'aide du logiciel *MATLAB*.

En appliquant le modèle d'incorporation sur un mélange réactionnel chimique de type parallèle concurrent (iodure-iodate), un certain nombre de résultats, permettant de caractériser le micromélange ont été obtenus, pour une concentration initiale des réactifs donnée.

1/ Concernant l'effet du nombre du Damköhler (Da_2), nous avons constaté, quelle que soit la loi d'incorporation, ce dernier a un effet sur l'indice de ségrégation et par conséquent sur l'efficacité du micromélange. Pour un nombre Damköhler supérieur à 10^{+6} , correspondant à une gamme d'efficacité de micromélange de même ordre que celle déterminée expérimentalement, deux lois de type puissance ont été déterminées:

- pour une loi d'incorporation exponentielle $\alpha = 31031 Da_2^{-0,487}$.
- pour une loi d'incorporation linéaire $\alpha = 797 Da_2^{-0,329}$.

2 / Sur la base des relations déterminées ci-dessus, nous avons déduit pour les deux lois d'incorporation, les temps de micromélange pour différentes conditions opératoires et points d'injection. A travers ces valeurs, nous avons constaté que pour une vitesse d'agitation donnée, le temps de micromélange diminue au fur et à mesure qu'on s'approche du mobile

d'agitation, ceci se traduit par la quantité élevée de la puissance dissipée localement près du mobile d'agitation. Afin de prédire le temps de micromélange dans le réacteur à géométrie torique à partir des résultats expérimentaux, deux corrélations empiriques ont été proposées :

- Pour une loi d'incorporation exponentielle $t_m = 0,139 \alpha^{-0,978}$
- pour une loi d'incorporation linéaire $t_m = 0,083 \alpha^{-1,447}$.

3/ En se basant sur la théorie de la turbulence de Kolmogorov et les résultats obtenus, nous avons établi, pour une loi d'incorporation exponentielle, une relation de la forme :

$$t_m = K \left(\frac{V}{\varepsilon} \right)^{0,5}$$

Tel que : K une constante égale à 1,2.

En comparant la valeur de cette constante K à celles déterminées dans d'autres configurations, telles qu'une cuve agitée, nous avons constaté que pour puissance dissipée localement donnée (ε) le temps de micromélange reste relativement plus faible dans le réacteur à géométrie torique par rapport aux autres configurations. Ceci confirme les résultats obtenus, par *Nouri* et coll. (2008), mettant en évidence l'efficacité de micromélange dans le réacteur à géométrie torique à celles des autres configurations.

4/ Enfin, en prospective, nous avons établi des relations permettant de lier les caractéristiques du macromélange, telles que le temps de mélange à l'échelle du réacteur, et le coefficient de dispersion axiale à celles du micromélange. Ces relations restent dépendantes des points d'injection, donc, de la puissance dissipée localement.

Comme recommandation, nous suggérons pour la poursuite de ce travail :

- d'utiliser d'autres concentrations de réactifs pour voir leur influence sur la variation des caractéristiques de micromélange.
- d'utiliser d'autres volumes du réacteur torique.
- d'utiliser d'autres modèles de micromélange afin de les comparer à ce modèle.
- d'appliquer ce réacteur pour le traitement des effluents industriels, en biotechnologie, en agroalimentaire, et en industrie pharmaceutique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Akiti A., Yeboah A., Bai G., Armenante P. M., "Hydrodynamic effects on mixing and competitive reactions in laboratory reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2341-2354, **2005**.

André C., " Développement d'une méthode de mesure de fluctuations de concentration par spectroscopie de fluorescence à hautes résolutions spatiale et temporelle ", thèse de doctorat, INPL, Nancy, **1991**.

Assirelli M., Bujalski W., Eaglesham A., Nienow A.W., "Study of micromixing in a stirred tank using a Rushton turbine - Comparison of feed positions and other mixing devices", *Trans. IChemE.*, 80, Part A, November, **2002**.

Atmani F., " Etude d'un réacteur torique ouvert : comparaison avec un réacteur agité continu", mémoire de magister, USTHB, **2003**.

Baldyga J., Bourne J.R., "A fluid approach to turbulent mixing and chemical reaction. Part I Inadequacies of available methods. Part II: Micromixing in the light of turbulence theory. Part III: Computational and experimental results for the new micromixing model", *Chem. Eng. Commun.*, 28, 231-281, **1984**.

Baldyga J., Bourne J.R., "Simplification of micromixing calculations. I- Derivation and application of new model", *Chem. Eng. J.*, 42, 83-92, **1989**.

Baldyga J., Bourne J.R., "The effect of micromixing on parallel reactions", *Chem. Eng. Sci.*, 45(4), 907-916, **1990**.

Baldyga J., Bourne J.R., "Interaction between mixing on various scales in stirred tank reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 47(8), 1839-1648, **1992**.

Baldyga J., Pohorecki R., "Turbulent micromixing in chemical reactors – a review", *Chem. Eng. J.*, 58, 183-195, **1995**.

Barthole J.P., David R., Villermaux J., "Eine neue chemische methode zur untersuchung des mikrovermischungsgrades in rührbehältern", Chem. Ing. Tech., 56(1), 63, **1984** (*cité dans Fournier, 1994*).

Belleville P., Nouri L., Legrand J., "Mixing characteristics in the torus reactor", Chem. Eng. Technol., 15, 282-289, **1992**.

Benkhelifa H., " Etude du réacteur torique : modélisation et application à la transformation de protéines végétales", thèse de doctorat, université de Nantes, **2000**.

Benkhelifa H., Bengoa C., Larre C., Guibal E., Popineau Y., Legrand J., "Casein hydrolysis by immobilized enzymes in a torus reactor", Proc. Biochem., 40, 461-467, **2005**.

Benmalek N., " Caractérisation du micromélange dans un bioréacteur agité - Application à l'acétylation des protéines d'isolats de petits pois", mémoire de magister, université de Boumerdes, **2007**.

Bertrand-Andrieu M., Plasari E., Baron P., "Methods for the characterization and comparison of mixing efficiency of different confined opposing jet mixing devices", 12th European Conference on Mixing, Bologna, 27-30 June, **2006**.

Boukabrine A., "Etude du transfert de matière dans un réacteur torique", mémoire de magister, EMP, **2004**.

Bourne J.R., Kozicki F., Rys P., "Mixing and fast chemical reaction- I: test reaction to determine segregation", Chem. Eng. Sci., 36(10), 1643-1648, **1981**.

Bourne J.R., "Comments on the iodide/iodate method for characterising micromixing", Chem. Eng. J., 140, 638-641, **2008**.

Brodberger J.F., "Etude expérimentale des phénomènes de mélange en phase liquide : cas du mélangeage turbulent de fluide non réactifs", thèse de docteur ingénieur, INPL, Nancy, **1981** (*cité dans Fournier, 1994*).

Chu Guang-Wen, Song Yun-Hua, Yang Hai-Jian, Chen Jian-Ming, Chen Han, Chen Jian-Feng, "Micromixing efficiency of a novel rotor–stator reactor", *Chem. Eng. J.*, 128, 191-196, **2007**.

Costa P., Trevissoi C., "Reactions with non-linear kinetics in partially segregated fluid", *Chem. Eng. Sci.*, 27, 2041-2054, **1972**.

Danckwerts P.V., "The definition and the measurement of some characteristics of mixtures", *Appl. Sci. Res., Section A*, 3, 279-296, **1952**.

Danckwerts P.V., "Continuous flow systems-Distribution of residence times", *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1-13, **1953**.

Danckwerts P.V., "The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions", *Chem. Eng. Sci.*, 8, 93-102, **1958**.

Der-Yuan L., Kuo J-F., Wang J-H., Chen C-Y, "Study on the continuous loop tubular reactor for emulsion polymerisation of styrene", *Polym. Eng. Sci.*, 30(3), 187-192, **1990**.

Durandal C., Lemenand T., Della Valle D., Peerhossaini H., "Mesure du micromélange dans une turbulence quasi-homogène et isotrope", 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 1-6, **2007**.

Fang J. Z., Lee D. J., "Micromixing efficiency in static mixer", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3797-3802, **2001**.

Fournier M.C., "Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction test", thèse de doctorat, INPL, **1994**.

Fournier M.C., Falk L., Villermaux J., "A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency - Experimental approach", *Chem. Eng. Sci.*, 51(22), 5053-5064, **1996a**.

Fournier M.C., Falk L., Villermaux J., "A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – Determination of micromixing time by a simple mixing model ", Chem. Eng. Sci. , 51(22), 5053-5064, **1996b**.

Geisler R., Mersmann A., Voit H., "Macro- and micromixing in stirred tanks". Int. Chem. Eng., 31(4), 642-653, **1991**.

Guichardon P., "Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure/iodate. Application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide", thèse de doctorat, INPL, **1996**.

Guichardon P., Falk L., Villermaux J., "Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media", Chem. Eng. Sci., 52(24), 4649 4658, **1997**.

Hamani S., "Caractérisation de l'écoulement et du mélange dans un réacteur torique", mémoire de magister, EMP, **1999**.

Harada M., "Micromixing in a continuous flow reactor (coalescence and redispersion models)", the memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ., 24, 431, **1962**.

Hosogai K., Tanaka M., "Study of suspension polymerisation of styrene with a circular loop reactor", Polym. Eng. Sci., 32, 431-437, **1992**.

Imerzoukene F., "Caractérisation du micromélange dans un réacteur à géométrie torique", mémoire de magister, université de Boumerdes, **2008**.

Jia Z., Zhao Y., Liu L., He F., Liu Z., "A membrane reactor intensifying micromixing: Effects of parameters on segregation index", J. Mem. Sci., 276, 295–300, **2006**.

Kaoua G., "Caractérisation et modélisation d'un réacteur torique", mémoire de magister, USTHB, **2000**.

Kockmann N., Kiefer T., Engler M., Woias P., "Convective mixing and chemical reactions in microchannels with high flow rates", Sensors and Actuators B 117, 495-508, **2006**.

Kolmogorov A.N., "The local structure of hit turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers", Dokl. Akad. Nauk. SSSR 30, 299-304, **1941**.

Laederach H., Widmer F., "Le bioréacteur torique", Inf. Chim., 249, 157–160, **1984**.

Legrand J., Guéguen J., Bérot S., Popineau Y., Nouri L., "Acetylation of pea isolate in a torus microreactor", Biotech. Bioeng., 53, 409-414, **1997**.

Li S., Xu J., Wang Y., Luo G., "Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance", Chem. Eng. Sci., 62, 3620 -3626, **2007**.

Meyer T., Fleury P.A., Renken A., Darbellay J., Larpin P., "Barium sulfate precipitation as model reaction for segregation studies at pilot scale", Chem. Eng. and Proc., 31, 307-310, **1992**.

Nasrallah N., "Etude de l'acetylation des protéines de pois dans un réacteur torique", thèse de doctorat, USTHB, **2008**.

Nasrallah N., Legrand J., Bensmaïli A., Nouri L., "Effect of impeller type on the mixing in torus reactors", Chem. Eng. and Proc., 47, 2175-2183, **2008**.

Nauman E. B., "The droplet diffusion model for micromixing", Chem. Eng. Sci., 30, 1135-1140, **1975**.

Nouri L., "Etude des performances du réacteur torique-Application à l'hydrolyse enzymatique des protéines végétales", thèse de doctorat, université de Nantes, **1994**.

Nouri L., Legrand J., Popineau Y., Belleville P., "Enzymatic hydrolysis of wheat proteins. Part II: Comparison of performance of batch-stirred and torus reactors", Chem. Eng. J., 65, 195-199, **1997**.

Nouri L., Legrand J., Benmalek N., Imerzoukene F., Yeddou A. R., Halet F., "Characterisation and comparison of the micromixing efficiency in torus and batch stirred reactors", Chem. Eng. J., 142, 78-86, **2008**.

Plasari E., David R., Villermaux J., "Micromixing phenomena in continuous stirred reactors using a Michaelis-Menten reaction in the liquid phase", A.C.S. Symposium Series, Chem. React. Eng. Houston, 65, 126-139, **1978**.

Pramparo L., Pruvost J., Stüber F., Font J., Fortuny A., Fabregat A., Legentilhomme P., Legrand J., Bengoa C., "Mixing and hydrodynamics investigation using CFD in a square-sectioned torus reactor in batch and continuous regimes", Chem. Eng. J., **2007a**.

Pramparo L., Stüber F., Font J., Fortuny A., Fabregat A., Bengoa C. "Determination of the Kinetic Model and Parameters of the Enzymatic Elimination of Phenol in a Torus Reactor", Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96 –ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France, **2007b**.

Pramparo L., Pruvost J., Stüber F., Font J., Fortuny A., Fabregat A., Legentilhomme P., Legrand J., Bengoa C., "Optimisation of a torus reactor geometry using CFD", Com. Aid. Chem. Eng., 26, 701-705, **2009**.

Prausnitz J. M., Wilhelm R. H., "Turbulent concentration fluctuations in a packed bed", Ind. Eng. Chem., 49 (6), 978-984, **1957**.

Rihani R., " Etude da la saponification dans un réacteur torique", mémoire de magister, EMP, **2002**.

Rihani R., Bensmaïli A., Kaïdi F., Belhamel M., "Etude de la distribution des pertes de charge des systèmes diphasiques dans un réacteur torique en pyrex", Revue des Energies Renouvelables, 9(3), 355-361, **2006**.

Rihani R., Legrand J., Bensmaïli A., "Mixing in milli torus reactor under aerated conditions", Chem. Eng. and Proc.: Process Intensification, 48(5), 1012-1019, **2009**.

Rosensweig R.E., Hottel H.C., Williams G.C. "Smoke-scattered light measurement of turbulent concentration fluctuations", Chem. Eng. Sci., 15, 111-129, **1961** (*cité dans Fournier, 1994*).

Roustan M., Pharmond J. C. : "Agitation-mélange ". Technique de l'ingénieur, Traité de génie mécanique, A-5900.1- A-5900.20. France, **1991**.

Sato Y., Murakami Y., Hirose T., Hashiguchi Y., Ono S., Ichikawa M., "Flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor", Chem. Eng. J. Japan, 12, 448-453, **1979**.

Tanaka M., O'shima E., "Dispersing behaviour of droplets in suspension polymerisation of styrene in a loop reactor ", Can. J. Chem. Eng., 66, 29-35, **1988**.

Tanaka M., Sendai T, Hosogai K., "Flowing characteristics in a circular loop reactor", Chem. Eng. Res. Des, 67, 423-427, **1989**.

Trambouze P., Euzen J.P., "Les réacteurs chimique de la conception à la mise en œuvre", Ed : Technip, Paris, **2002**.

Trambouze P., "Réacteurs chimiques-Technologie", Doc. J 4020, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, **1993**.

Torrest R.S., Ranz W.E., "Improved conductivity system for measurement of turbulent concentration fluctuations ", Ind. Eng. Chem. Fundam., 8(4), 810-816, **1969**.

Vacus P., "Mise au point d'une nouvelle méthode optique pour la mesure de concentrations locales en phase liquide. Application au mélange dans une cuve agitée", thèse de doctorat, INPL, Nancy, **1991** (*cité dans Fournier, 1994*).

Villiermaux J., Devillon J.C., "Représentation de la coalescence et de la redispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d'interaction phénoménologique"^{2nd} Int. Symp. Chem. React. Eng., Amsterdam, 1-13, **1972**.

Villiermaux J., "Micromixing phenomena in stirred reactors", Encyclopedia of fluid mechanics, 2, 707-771, **1986**.

Villiermaux J., "Micromixing and chemical reaction semi-quantitative criteria based on comparison of characteristic time constants". AIChE Meeting, Chicago, November 11-16, paper 185a, **1990** (*cité dans Fournier, 1994*).

Villiermaux J., Falk L., "A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids", Chem. Eng. Sci., 49(24B), 5127-5140, **1994a**.

Villiermaux J., "Réacteurs chimiques. Principes", Doc. J 4010, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, **1994**.

Yu S., "Micromixing and parallel reactions", Dissertation, Swiss Federal Institute of technology, ETH (Eidgenössische Technische Hochschule), Zürich, **1993**.

Wu Y., Hua C., Li W., Li Q., Gao H. and Liu H., "Intensification of micromixing efficiency in a ceramic membrane reactor with turbulence promoter", J. Mem. Sci., 328, 219-227, **2009**.

Yang H. J., Chu G. W., Xiang Y., Chen J. F., "Characterization of micromixing efficiency in rotating packed beds by chemical methods", Chem. Eng. J., 121, 147–152, **2006**.

Zwietering T.N., "The degree of mixing in continuous flow systems", Chem. Eng. Sci., 11, 1-15, **1959**.

ANNEXE

ANNEXE

A.1. ETABLISSEMENT DES EQUATIONS DE BILAN DE MATIERE

Le bilan de matière des espèces chimiques, participantes aux réactions dans le volume réactionnel V_2 , peut être établi selon deux relations :

Première relation :

$$\{Flux\ accumulé\} = \{Flux\ initial\} + \{Flux\ produit\} \quad (A.1)$$

Donc :

$$\frac{dn_j}{dt} = \frac{d(C_j V_2)}{dt} = q C_{j,1,0} + R_j V_2 \quad (A.2)$$

$$= \frac{dV_2}{dt} C_{j,1,0} + R_j V_2$$

$$\frac{dn_j}{dt} = V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt} C_{j,1,0} + R_j V_{2,0} g(t) \quad (A.3)$$

Deuxième relation :

Cette relation est obtenue par dérivation mathématique du terme $\frac{d(C_j V_2)}{dt}$:

$$\frac{d(C_j V_2)}{dt} = C_j \frac{dV_2}{dt} + V_2 \frac{dC_j}{dt} \quad (A.4)$$

$$= C_j \frac{d(V_{2,0} g(t))}{dt} + V_{2,0} g(t) \frac{dC_j}{dt}$$

$$= C_j V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt} + V_{2,0} g(t) \frac{dC_j}{dt} \quad (A.5)$$

Puis, par identification de la relation (A.5) avec la relation (A.3), on obtient :

$$\frac{dC_j}{dt} = (C_{j,1,0} - C_j) \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + R_j \quad (A.6)$$

A.2. TRANSFORMATION DES EQUATIONS DE BILAN A LA FORME NON-DIMENSIONNEL

La transformation des équations de bilan de matière, des espèces chimiques où ses symboles sont remplacées par des numéros comme suivant : $H^+ = 1$; $I^- = 2$; $IO_3^- = 3$; $I_2 = 4$; $I_3^- = 5$; $H_2BO_3^- = 6$, à la forme non-dimensionnel est détaillé comme suivant.

Le proton (H^+) :

$$\frac{dn_1}{dt} = -6 r_2 V_2 - \frac{dn_6}{dt} \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -6 k_2 C_1^2 C_2^2 C_3 V_2 - \frac{d(C'_{6,0} V_2)}{dt} \quad (A.8) \\ &= -6 k_2 \frac{n_1^2}{V_2^2} \frac{n_2^2}{V_2^2} \frac{n_3}{V_2} V_2 - C'_{6,0} \frac{dV_2}{dt} \end{aligned}$$

$$= -6 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g^4(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 - C'_{6,0} \frac{d(V_{2,0} g(t))}{dt} \quad (A.9)$$

Par multiplication des deux cotés par $\frac{1}{n_{1,0}}$:

$$\frac{dn_1}{dt} \times \frac{1}{n_{1,0}} = \left(-6 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g^4(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 - C'_{6,0} \frac{d(V_{2,0} g(t))}{dt} \right) \times \frac{1}{n_{1,0}}$$

On obtient :

$$\frac{d\left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -6 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g^4(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \frac{n_{1,0}^4}{n_{1,0}^4} n_1^2 n_2^2 n_3 - C'_{6,0} \frac{V_{2,0}}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -6 k_2 \frac{n_{1,0}^4}{V_{2,0}^4 g^4(t)} \frac{1}{n_{1,0}^2} \frac{n_2^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_3}{n_{1,0}} - C'_{6,0} \frac{V_{2,0}}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -6 k_2 \left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) - \frac{C'_{6,0}}{\left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -6 k_2 C_{1,0}^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) - \frac{C'_{6,0}}{C_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt} \quad (A.10)$$

Posant que : $\frac{n_1}{n_{1,0}} = f_1$; $\frac{n_2}{n_{1,0}} = f_2$; $\frac{n_3}{n_{1,0}} = f_3$; $\frac{C'_{6,0}}{C_{1,0}} = P$, on obtient :

$$\frac{df_1}{dt} = -6 k_2 C_{1,0}^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - P \frac{dg(t)}{dt} \quad (\text{A. 11})$$

On multiplie les deux cotés par le terme t_m :

$$\frac{df_1}{dt} \times t_m = \left(-6 k_2 C_{1,0}^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - P \frac{dg(t)}{dt} \right) \times t_m$$

$$\frac{df_1}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} = -6 k_2 C_{1,0}^4 t_m \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - P \frac{dg(t)}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)}$$

Posant que : $\frac{t}{t_m} = \theta$; $k_2 C_{1,0}^4 t_m = Da_2$, on obtient :

$$\frac{df_1}{d\theta} = -6 Da_2 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - P \frac{dg(t)}{d\theta} \quad (\text{A. 12})$$

L'ion iodure (I) :

$$\frac{dn_2}{dt} = (-5 r_2 - r_3) V_2 + \frac{dn_{2,0}}{dt} \quad (\text{A. 13})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = (-5 k_2 C_1^2 C_2^2 C_3 - k_3 C_2 C_4 + k'_3 C_5) V_2 + C'_{2,0} \frac{dV_2}{dt} \quad (\text{A. 14})$$

$$= \left(-5 k_2 \frac{n_1^2}{V_2^2} \frac{n_2^2}{V_2^2} \frac{n_3}{V_2} - k_3 \frac{n_2}{V_2} \frac{n_4}{V_2} + k'_3 \frac{n_5}{V_2} \right) V_2 + C'_{2,0} \frac{dV_2}{dt}$$

$$= -5 k_2 \frac{1}{V_2^4} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_2} n_2 n_4 + k'_3 n_5 + C'_{2,0} \frac{d(V_{2,0} g(t))}{dt}$$

$$= -5 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} n_2 n_4 + k'_3 n_5 + C'_{2,0} V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt}$$

Par multiplication des deux cotés par $\frac{1}{n_{1,0}}$:

$$\frac{dn_2}{dt} \times \frac{1}{n_{1,0}} = \left(-5 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} n_2 n_4 + k'_3 n_5 + C'_{2,0} V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt} \right) \times \frac{1}{n_{1,0}}$$

On obtient :

$$\frac{d\left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -5 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \times \frac{n_{1,0}^4}{n_{1,0}^4} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \times \frac{n_{1,0}}{n_{1,0}} n_2 n_4$$

$$+ k'_3 \frac{1}{n_{1,0}} n_5 + C'_{2,0} V_{2,0} \frac{1}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -5 k_2 \frac{n_{1,0}^4}{V_{2,0}^4} \frac{1}{g^4(t)} \frac{n_1^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_2^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_3}{n_{1,0}} - k_3 \frac{n_{1,0}}{V_{2,0}} \frac{1}{g(t)} \frac{n_2}{n_{1,0}} \frac{n_4}{n_{1,0}} + k'_3 \frac{n_5}{n_{1,0}}$$

$$+ C'_{2,0} \frac{V_{2,0}}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -5 k_2 \left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) - k_3 \frac{n_{1,0}}{V_{2,0}} \frac{1}{g(t)} \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right) \left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right)$$

$$+ k'_3 \left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right) + \frac{C'_{2,0}}{\left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -5 k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) - k_3 C'_{1,0} \frac{1}{g(t)} \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right) \left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right)$$

$$+ k'_3 \left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right) + \frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt} \quad (\text{A. 15})$$

On pose que : $\frac{n_1}{n_{1,0}} = f_1$; $\frac{n_2}{n_{1,0}} = f_2$; $\frac{n_3}{n_{1,0}} = f_3$; $\frac{n_4}{n_{1,0}} = f_4$; $\frac{n_5}{n_{1,0}} = f_5$; $\frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}} = Q_1$, on obtient :

$$\frac{df_2}{dt} = -5 k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - k_3 C'_{1,0} \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + k'_3 f_5 + Q_1 \frac{dg(t)}{dt} \quad (\text{A. 16})$$

On multiplier les deux cotés par le terme t_m :

$$\frac{df_2}{dt} \times t_m = \left(-5 k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - k_3 C'_{1,0} \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + k'_3 f_5 + Q_1 \frac{dg(t)}{dt} \right) \times t_m$$

$$\begin{aligned} \frac{df_2}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} &= -5 k_2 C_{1,0}'^4 t_m \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - k_3 C_{1,0}' t_m \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + k_3' t_m f_5 \\ &+ Q_1 \frac{dg(t)}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} \end{aligned} \quad (\text{A. 17})$$

Posant que : $\frac{t}{t_m} = \theta$; $k_2 C_{1,0}'^4 t_m = Da_2$; $k_3 C_{1,0}' t_m = Da_3$; $k_3' t_m = Da_3'$, on obtient :

$$\frac{df_2}{d\theta} = -5 Da_2 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - Da_3 \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + Da_3' f_5 + Q_1 \frac{dg(t)}{d\theta} \quad (\text{A. 18})$$

L'ion iodate (IO₃) :

$$\frac{dn_3}{dt} = -r_2 V_2 + \frac{dn_{3,0}}{dt} \quad (\text{A. 19})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -k_2 C_1^2 C_2^2 C_3 V_2 + C_{3,0}' \frac{dV_2}{dt} \quad (\text{A. 20})$$

$$= -k_2 \frac{n_1^2}{V_2^2} \frac{n_2^2}{V_2^2} \frac{n_3}{V_2} V_2 + C_{3,0}' \frac{d(V_{2,0} g(t))}{dt}$$

$$= -k_2 \frac{1}{V_2^4} n_1^2 n_2^2 n_3 + C_{3,0}' V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$= -k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 + C_{3,0}' V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt}$$

Par multiplication des deux cotés par $\frac{1}{n_{1,0}}$:

$$\frac{dn_3}{dt} \times \frac{1}{n_{1,0}} = \left(-k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 + C_{3,0}' V_{2,0} \frac{dg(t)}{dt} \right) \times \frac{1}{n_{1,0}}$$

On obtient :

$$\frac{d\left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} n_1^2 n_2^2 n_3 + C_{3,0}' V_{2,0} \frac{1}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \times \frac{n_{1,0}^4}{n_{1,0}^4} n_1^2 n_2^2 n_3 + C_{3,0}' V_{2,0} \frac{1}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -k_2 \frac{n_{1,0}^4}{V_{2,0}^4} \frac{1}{g^4(t)} \frac{n_1^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_2^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_3}{n_{1,0}} + C'_{3,0} \frac{V_{2,0}}{n_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -k_2 \left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) + \frac{C'_{3,0}}{\left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)} \frac{dg(t)}{dt}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right)}{dt} = -k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) + \frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}} \frac{dg(t)}{dt} \quad (\text{A. 21})$$

On pose que : $\frac{n_1}{n_{1,0}} = f_1$; $\frac{n_2}{n_{1,0}} = f_2$; $\frac{n_3}{n_{1,0}} = f_3$; $\frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}} = Q_2$, on obtient :

$$\frac{df_3}{dt} = -k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 + Q_2 \frac{dg(t)}{dt} \quad (\text{A. 22})$$

On multiplier les deux cotés par le terme t_m :

$$\frac{df_3}{dt} \times t_m = \left(-k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 + Q_2 \frac{dg(t)}{dt} \right) \times t_m$$

$$\frac{df_3}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} = -k_2 C_{1,0}'^4 t_m \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 + Q_2 \frac{dg(t)}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} \quad (\text{A. 23})$$

Posant que : $\frac{t}{t_m} = \theta$; $k_2 C_{1,0}'^4 t_m = Da_2$, on obtient :

$$\frac{df_3}{d\theta} = -Da_2 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 + Q_2 \frac{dg(t)}{d\theta} \quad (\text{A. 24})$$

L'iode (I₂) :

$$\frac{dn_4}{dt} = (3 r_2 - r_3) V_2 \quad (\text{A. 25})$$

$$\frac{dn_4}{dt} = (3 k_2 C_1^2 C_2^2 C_3 - k_3 C_2 C_4 + k'_3 C_5) V_2 \quad (\text{A. 26})$$

$$= \left(3 k_2 \frac{n_1^2}{V_2^2} \frac{n_2^2}{V_2^2} \frac{n_3}{V_2} - k_3 \frac{n_2}{V_2} \frac{n_4}{V_2} + k'_3 \frac{n_5}{V_2} \right) V_2$$

$$= 3 k_2 \frac{1}{V_2^4} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_2} n_2 n_4 + k'_3 n_5$$

Par multiplication des deux cotés par $\frac{1}{n_{1,0}}$:

$$\frac{dn_4}{dt} \times \frac{1}{n_{1,0}} = \left(3 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} n_2 n_4 + k'_3 n_5 \right) \times \frac{1}{n_{1,0}}$$

On obtient :

$$\frac{d\left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right)}{dt} = 3 k_2 \frac{1}{V_{2,0}^4 g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \times \frac{n_{1,0}^4}{n_{1,0}^4} n_1^2 n_2^2 n_3 - k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \times \frac{n_{1,0}}{n_{1,0}} n_2 n_4 + k'_3 \frac{1}{n_{1,0}} n_5$$

$$\frac{d\left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right)}{dt} = 3 k_2 \frac{n_{1,0}^4}{V_{2,0}^4} \frac{1}{g^4(t)} \frac{n_1^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_2^2}{n_{1,0}^2} \frac{n_3}{n_{1,0}} - k_3 \frac{n_{1,0}}{V_{2,0}} \frac{1}{g(t)} \frac{n_2}{n_{1,0}} \frac{n_4}{n_{1,0}} + k'_3 \frac{n_5}{n_{1,0}}$$

$$\frac{d\left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right)}{dt} = 3 k_2 \left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right)^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) - k_3 \frac{n_{1,0}}{V_{2,0}} \frac{1}{g(t)} \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right) \left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right) + k'_3 \left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right)$$

$$\frac{d\left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right)}{dt} = 3 k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} \left(\frac{n_1}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right)^2 \left(\frac{n_3}{n_{1,0}}\right) - k_3 C_{1,0}' \frac{1}{g(t)} \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right) \left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right) + k'_3 \left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right) \quad (\text{A. 27})$$

On pose que : $\frac{n_1}{n_{1,0}} = f_1$; $\frac{n_2}{n_{1,0}} = f_2$; $\frac{n_3}{n_{1,0}} = f_3$; $\frac{n_4}{n_{1,0}} = f_4$; $\frac{n_5}{n_{1,0}} = f_5$, on obtient :

$$\frac{df_4}{dt} = 3 k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - k_3 C_{1,0}' \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + k'_3 f_5 \quad (\text{A. 28})$$

On multiplie les deux cotés par le terme t_m :

$$\frac{df_4}{dt} \times t_m = \left(3 k_2 C_{1,0}'^4 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - k_3 C_{1,0}' \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + k'_3 f_5 \right) \times t_m$$

$$\frac{df_4}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} = 3 k_2 C_{1,0}'^4 t_m \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - k_3 C_{1,0}' t_m \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + k_3' t_m f_5 \quad (\text{A. 29})$$

Posant que : $\frac{t}{t_m} = \theta$; $k_2 C_{1,0}'^4 t_m = Da_2$; $k_3 C_{1,0}' t_m = Da_3$; $k_3' t_m = Da_3'$, on obtient :

$$\frac{df_4}{d\theta} = 3 Da_2 \frac{1}{g^4(t)} f_1^2 f_2^2 f_3 - Da_3 \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 + Da_3' f_5 \quad (\text{A. 30})$$

Le triiodure (I₃⁻) :

$$\frac{dn_5}{dt} = r_3 V_2 \quad (\text{A. 31})$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_5}{dt} &= (k_3 C_2 C_4 - k_3' C_5) V_2 & (\text{A. 32}) \\ &= \left(k_3 \frac{n_2 n_4}{V_2} - k_3' \frac{n_5}{V_2} \right) V_2 \\ &= k_3 \frac{1}{V_2} n_2 n_4 - k_3' n_5 \end{aligned}$$

Par multiplication des deux cotés par $\frac{1}{n_{1,0}}$:

$$\frac{dn_5}{dt} \times \frac{1}{n_{1,0}} = \left(k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} n_2 n_4 - k_3' n_5 \right) \times \frac{1}{n_{1,0}}$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right)}{dt} &= k_3 \frac{1}{V_{2,0} g(t)} \frac{1}{n_{1,0}} \times \frac{n_{1,0}}{n_{1,0}} n_2 n_4 - k_3' \frac{1}{n_{1,0}} n_5 \\ \frac{d\left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right)}{dt} &= k_3 \left(\frac{n_{1,0}}{V_{2,0}}\right) \frac{1}{g(t)} \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right) \left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right) - k_3' \left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right) \\ \frac{d\left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right)}{dt} &= k_3 C_{1,0}' \frac{1}{g(t)} \left(\frac{n_2}{n_{1,0}}\right) \left(\frac{n_4}{n_{1,0}}\right) - k_3' \left(\frac{n_5}{n_{1,0}}\right) \end{aligned} \quad (\text{A. 33})$$

On pose que : $\frac{n_2}{n_{1,0}} = f_2$; $\frac{n_4}{n_{1,0}} = f_4$; $\frac{n_5}{n_{1,0}} = f_5$, on obtient :

$$\frac{df_5}{dt} = k_3 C'_{1,0} \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 - k'_3 f_5 \quad (\text{A. 34})$$

On multiplie les deux cotés par le terme t_m :

$$\frac{df_5}{dt} \times t_m = \left(k_3 C'_{1,0} \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 - k'_3 f_5 \right) \times t_m$$

$$\frac{df_5}{d\left(\frac{t}{t_m}\right)} = k_3 C'_{1,0} t_m \frac{1}{g(t)} f_2 f_4 - k'_3 t_m f_5 \quad (\text{A. 35})$$

Posant que : $\frac{t}{t_m} = \theta$; $k_3 C'_{1,0} t_m = Da_3$; $k'_3 t_m = Da'_3$, on obtient :

$$\frac{df_5}{d\theta} = Da_3 \frac{1}{g(\theta)} f_2 f_4 - Da'_3 f_5 \quad (\text{A. 36})$$

A.3. VERIFICATION DU VOLUME CALCULÉ DE LA SOLUTION $V_2(\theta_{max})$

La vérification du volume calculé de la solution, correspondant au temps réduit maximal (θ_{max}), est réalisée comme suivant :

$$V_2(\theta_{max}) \leq V_{1,0} + V_{2,0} \quad (\text{A. 37})$$

En remplaçant la relation de $V_2(\theta_{max}) = V_{2,0} g(\theta)$, on obtient :

$$V_{2,0} g(\theta) \leq V_{1,0} + V_{2,0} \quad (\text{A. 38})$$

$$g(\theta) \leq \frac{V_{1,0} + V_{2,0}}{V_{2,0}}$$

$$g(\theta) \leq 1 + \frac{V_{1,0}}{V_{2,0}} \quad (\text{A. 39})$$

Suivant la loi d'incorporation utilisée, on distingue deux cas :

- si la loi d'incorporation est exponentielle $g(\theta) = \exp(\theta)$, donc :

$$\exp(\theta_{\max}) \leq 1 + \frac{V_{1,0}}{V_{2,0}} \quad (\text{A. 40})$$

- si la loi d'incorporation est linéaire $g(\theta) = 1 + \theta$, donc :

$$1 + \theta_{\max} \leq 1 + \frac{V_{1,0}}{V_{2,0}} \quad (\text{A. 41})$$

$$\theta_{\max} \leq \frac{V_{1,0}}{V_{2,0}} \quad (\text{A. 42})$$

A.4. CALCUL DE L'EFFICACITE DE MICROMELANGE

Nous avons calculé l'efficacité de micromélange (α) par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1 - X_S}{X_S} \quad (\text{A. 43})$$

a. Calcul de l'indice de ségrégation

L'indice de ségrégation a été calculé par la relation suivante :

$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}} \quad (\text{A. 44})$$

b. Calcul de la sélectivité

Nous avons calculé la sélectivité du système iodure-iodate par la relation suivante:

$$Y = \frac{2(n_4 + n_5)}{n_{1,0}} = 2 \left(\frac{n_4}{n_{1,0}} + \frac{n_5}{n_{1,0}} \right) \quad (\text{A. 45})$$

$$Y = 2(f_4 + f_5) \quad (\text{A. 46})$$

c. Calcul de la sélectivité en ségrégation totale

D'après *Fournier* (1994), la sélectivité en ségrégation totale du système iodure-iodate est calculée par la relation suivante:

$$Y_{ST} = \frac{2 C'_{\text{iode.pote},0}}{2 C'_{\text{iode.pote},0} + C'_{\text{H}_2\text{BO}_3^-,0}} \quad (\text{A. 47})$$

Tel que l'iode potentiel est l'iode sous forme des ions iodure et iodates (*Fournier, 1994*) :

$$C'_{\text{iode.pote},0} = \frac{3}{5} C'_{2,0} \quad (\text{A. 48})$$

$$C'_{\text{iode.pote},0} = 3 C'_{3,0} \quad (\text{A. 49})$$

Donc par la somme des relations (A.48) et (A.49) on trouve :

$$2 C'_{\text{iode.pote},0} = \frac{3}{5} C'_{2,0} + 3 C'_{3,0} \quad (\text{A. 50})$$

Remplaçant la relation (A.50) dans la relation (A.47), on obtient :

$$Y_{ST} = \frac{\frac{3}{5} C'_{2,0} + 3 C'_{3,0}}{\left(\frac{3}{5} C'_{2,0} + 3 C'_{3,0}\right) + C'_{6,0}} \quad (\text{A. 51})$$

Devisant tous les termes de la relation (A.51) par $C'_{1,0}$, on trouve :

$$Y_{ST} = \frac{\frac{3}{5} \frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}} + 3 \frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}}}{\left(\frac{3}{5} \frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}} + 3 \frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}}\right) + \frac{C'_{6,0}}{C'_{1,0}}} \quad (\text{A. 52})$$

Posant que $\frac{C'_{2,0}}{C'_{1,0}} = Q_1$; $\frac{C'_{3,0}}{C'_{1,0}} = Q_2$; $\frac{C'_{6,0}}{C'_{1,0}} = P$, on trouve :

$$Y_{ST} = \frac{\frac{3}{5} Q_1 + 3 Q_2}{\left(\frac{3}{5} Q_1 + 3 Q_2\right) + P} \quad (\text{A. 53})$$

Posant que $\frac{3}{5} Q_1 + 3 Q_2 = M$, on obtient :

$$Y_{ST} = \frac{M}{M + P} \quad (\text{A. 54})$$

Devisant tous les termes par M , on obtient :

$$Y_{ST} = \frac{1}{1 + \frac{P}{M}} \quad (\text{A. 55})$$

A.5. CALCUL DU TEMPS DE MICROMELANGE

Nous avons déterminé les temps de micromélange, pour chaque position d'injection, en utilisant les valeurs expérimentales de α dans l'équation de la courbe $\alpha = f(Da_2)$ afin de déterminer les valeurs de Da_2 correspondant. Puis, à l'aide de la relation du modèle d'incorporation $Da_2 = \frac{t_m}{t_{r2}}$, nous avons calculé les temps de micromélange par la relation suivante :

$$t_m = Da_2 t_{r2} \quad (\text{A.56})$$

Tel que $t_{r2} = \frac{1}{k_2 C_{1,0}^4}$.

A.6. CALCUL DE LA PUISSANCE DISSIPÉE LOCALEMENT

Nous avons déterminé la puissance dissipée localement dans le réacteur torique par la relation suivante :

$$\varepsilon = \Phi \bar{\varepsilon} \quad (\text{A.57})$$

Avec :

- Φ : le coefficient de proportionnalité.
- $\bar{\varepsilon}$: la puissance moyenne dissipée par le mobile d'agitation.

Les coefficients de proportionnalité, déterminés par *Nouri et coll.* (2008) dans le réacteur torique de 2,1 l, sont présentés dans le tableau A.1.

Tableau A.1 : Les coefficients de proportionnalité dans le réacteur torique.

la position d'injection	P1	P2	P3
le coefficient de proportionnalité	0,12	0,2	0,35

La puissance moyenne dissipée est déterminée par la relation suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{Np \, d_1^5 \, N^3}{V} \quad (\text{A. 58})$$

Avec :

- V : le volume de solution réactionnel, égale $2,1 \, l$.
- Np : le nombre de puissance, pour un mobile d'agitation type hélice marine égale $0,37$ (Roustan et coll., 1991).
- d_1 : le diamètre extérieur du mobile d'agitation, égale $43 \, mm$.
- N : la vitesse d'agitation.