



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

*ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE*

THESE

Présentée par **Saliha ZEBOUJ**
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

*Déterpénération de l'Huile
Essentielle d'orange douce d'Algérie
Et
Etude de l'Écoulement et des Phénomènes de
Transfert
Dans
Un Évaporateur à Film Agité*

Présentée le 20. 12. 2006 devant le jury suivant :

- Président:** C. E.Chitour (Professeur ENP)
Examineurs : F. Bentahar (Professeur USTHB)
R. Derriche (Professeur ENP)
E. Benyoucef(Professeur ENP)
Rapporteurs: N. Belhaneche-Bensemra (Professeur ENP)
R. Belabbes (Professeur ENP)
P. Bourseau (Professeur Université de Bretagne-Sud)
Invités: F. Bensmaili (Professeur USTHB)
Z. Messaoudi (Directeur Recherche et Développement. N C A)

ملخص

تركيز زيت البرتقال الغير حامض ودراسة السيالان وظواهر التبادل داخل مبخر مزود بغشاء مهتز
خلال هذه الدراسة قمنا بمعالجة الزيت الأساسية للبرتقال المحلي الغير الحامض وذلك باستعمال مبخر مزود بغشاء دقيق ومهتز مما أدى إلى خلع 85.7 % من كتلة الزيت الأصلية . المنهج التجريبي المستعمل أدى إلى الحصول على نموذج تربيعي وبذلك توصلنا إلى أحسن الشروط العملية مما أدى إلى مضاعفة تركيز المركبات الاكسিজنية إلى 18 مرة . المقادير النسبية للمركبات التي تم التعرف عليها تمثل نسبة 99.14 % من التركيب الإجمالي للزيت حيث المركب المتغلب هو د- لليمونين بنسبة 94.73 % .
سمحت النتائج التجريبية المتحصلة عليها من خلال هذه الدراسة بوضع علاقة لا بعدية وذلك بربط السمك المتوسط لغشاء و مدة المكوث ومعاملات نقل الحرارة والمادة بالظروف العملية (الصب عند دخول، اللزوجة ، سرعة الدوران) . كما سمحت هذه النتائج أيضا بالحصول على المعلومات اللازمة للتحكم الجيد في العملية .
الكلمات المفتاحية:
الزيت الأساسية للبرتقال الغير الحامض . معاملات نقل الحرارة والمادة ، مبخر مزود بغشاء مهتز، لسيالان نموذج

RESUME

Déterpénation de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie et étude de l'écoulement et des phénomènes de transfert dans un évaporateur à film agité.

Le traitement de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie par évaporateur à film agité a permis l'élimination de 85,7% de la masse initiale. La démarche expérimentale adoptée (plan à surface de réponse) a permis d'approcher les conditions opératoires optimales, les teneurs en composés oxygénés ont été multipliées par 18. La teneur relative des composés identifiés représente 99,14 % de la composition globale de l'huile, le composé majoritaire est le d-limonène avec une teneur relative de 94,73 %.

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ont permis d'établir des corrélations adimensionnelles reliant l'épaisseur moyenne du film, le temps de séjour moyen, les coefficients de transfert de chaleur et de matière aux conditions opératoires (Débit d'alimentation, viscosité et vitesse d'agitation) ainsi que des informations déterminantes pour le contrôle du process.

Mots clés : huile essentielle d'orange douce, évaporateur à film agité, transfert de chaleur et de matière, modélisation de l'écoulement.

ABSTRACT

Concentration of the sweet orange essential oil of Algeria and study of flow and heat and mass phenomena in an agitated film evaporator.

The treatment of the sweet orange essential oil of Algeria by agitated film evaporator allowed its concentration at 85,7%. The surface response methodology allowed to approach the optimal operating conditions, the contents of oxygenated compounds were multiplied by 18. The relative content of the identified compounds represents 99,14 % of the total composition of oil, the majority compound is D-limonene with a relative content of 94,73 %. The experimental results obtained during this study allowed to establish adimensional correlations connecting the average film thickness, the average residence time, the heat and mass transfer coefficients to the operating conditions (Rate feed, viscosity and stirring velocity) as well as determining information for the control of the process.

Key words : Sweet orange essential oil, wiped film evaporator, heat and mass transfer, modelling of flow.

DEDICACES

A ceux qui sont partis sans jamais nous quitter...

*Feu mon père,
Feu mon frère Sid Ali,
Feu mon frère Ahmed, notre étoile éternelle*

Je n'oublie rien...

Pas le moindre sourire, ni la moindre larme....

*A ma mère,
Mes frères...
Dahmane,
Rabah,
Djamel,
Merzak*

*Mes sœurs, neveux et nièces,
Merci pour ce que vous avez bien voulu me donner.*

*A mes filles adorées...
Fella,
Leïla...*

D'avoir su être le grand bonheur de ma vie....

A Omar.

REMERCIEMENTS

A tous ceux qui m'ont offert leur temps, leur savoir ou leur sincérité.

A mes directeurs de thèse,

Le Professeur N. Belhanèche-Bensemra

Le Professeur R. Bellabes,

Le Professeur P. Bourseau,

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude infinie et toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé vers la lumière.

Au Président du jury

Le Professeur C. E. Chitour,

Aux membres du jury

Le Professeur F. Bentahar

Le Professeur R. Derriche

Le professeur E. Benyoucef

Le Professeur F. Bensmaili

Toute ma reconnaissance.

A Mr Z. Messaoudi, Directeur de recherche et développement (Nouvelle Conserverie Algérienne. Rouiba).

A tous ceux qui m'ont soutenu ou éclairé pour que cette thèse voit le jour,

Mme O. Haouchine,

Mr A. Naamane,

Melle S. Benmmamar,

Melle J. Jazia,

Melle A. Moussaoui,

A tous les enseignants. . .

Et Les étudiants du département de Génie de l'environnement.

A Mr Ahmed Zaid.

A tous les étudiants du département de génie chimique qui ont collaboré à la conception de cette thèse, en particulier Mr F. Gaouer et Melle N. Harbi.

A l'ensemble du personnel de la bibliothèque.

A Mahfoud et Hamida

A Mohamed Benaila de l'institut national agronomique.

A L'ensemble des chercheurs du Laboratoire d'Etudes Thermiques Energetique et Environnement, Lorient, Université de Bretagne-Sud.

SOMMAIRE

Dédicaces.....	3
Remerciements.....	4
Sommaire.....	5
Nomenclature.....	8
INTRODUCTION GENERALE.....	12
CHAPITRE I : LA TECHNIQUE DU FILM.....	14
I.1. Introduction.....	14
I.2. Principe de la technique du film.....	14
I.3. Types d'échangeurs à film.....	15
I.4. Applications de la technique du film.....	19
CHAPITRE II : DETERPENATION DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE DOUCE.....	21
II.1. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE DOUCE D'ALGERIE.....	21
II.1.1. Introduction.....	21
II.1.2. Procédés d'extraction.....	22
II.1.3. Analyse des huiles essentielles.....	23
II.1.4. Analyse de l'huile essentielle d'Orange douce d'Algérie.....	24
II.2. PROCEDES DE DETERPENATION.....	28
II.2.1. Introduction.....	28
II.2.2. Evaluation du degré de déterpénation.....	29
II.2.3. Synthèse bibliographique.....	30
II.2.4. Optimisation des conditions expérimentales.....	34
II.2.5. Matériels et méthodes.....	37
II.2.6. Résultats expérimentaux.....	39
II.3. CONCLUSION.....	49

CHAPITRE III : MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT.....	50
III.1. HYDRODYNAMIQUE DE L'ÉCOULEMENT.....	50
III.1.1. Introduction.....	50
III.1.2. Régime d'écoulement.....	50
III.1.3. Epaisseur du film.....	50
III.2. MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT.....	56
III.2.1. Les écoulements idéaux.....	56
III.2.2. Modélisation des écoulements réels.....	57
III.2.3. Distribution des temps de séjour.....	58
III.3. MATERIEL ET METHODES.....	61
III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	62
III.4.1. Influence des paramètres opératoires.....	62
III.4.2. Corrélations expérimentales.....	66
III.4.2. Modélisation de l'écoulement.....	70
III.5. CONCLUSION.....	75
CHAPITRE IV : MODELISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR SANS CHANGEMENT DE PHASE.....	77
IV.1. INTRODUCTION.....	77
IV.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	77
IV.2.1. Approche théorique.....	77
IV.2.2. Approche expérimentale.....	79
IV.2.3. Résistance au transfert de chaleur dans l'air.....	82
IV.2.4. Influence des paramètres opératoires sur le coefficient de transfert de chaleur.....	83
IV.3. MATERIELS ET METHODES.....	86
IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	88
IV.4.1. Procédure de calcul.....	88
IV.4.2. Calcul du coefficient de transfert de chaleur dans le film.....	92
IV.4.3. Calcul du coefficient de transfert de chaleur dans l'air.....	95
IV.4. CONCLUSION.....	99

CHAPITRE V : MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE.....	101
V.1.INTRODUCTION.....	101
V.2. MODELISATION DES ECHANGES ENTRE PHASES.....	101
V.3. TRANSFERT DE MATIERE ENTRE PHASES.....	104
V.3.1. Bibliographie.....	105
V.3.2. Estimation de l'équilibre liquide-vapeur.....	105
V.3.3. Calcul des coefficients globaux de transfert de matière.....	106
V.3.4. Calcul des coefficients locaux de transfert de matière.....	106
V.3.5. Calcul des résistances au transfert de matière.....	107
V.4. MATERIEL ET METHODES.....	107
V.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	109
V.5.1. Estimation des quantités évaporées en fonction des conditions opératoires...	109
V.5.2. Calcul des coefficients de transfert de matière.....	112
V.5.3. Calcul des résistances au transfert de matière.....	117
V.6. CONCLUSION.....	118
CONCLUSION GENERALE.....	120
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	124
ANNEXES.....	134

NOMENCLATURE

MINUSCULES

a et b	Ecarts de part et d'autre du maximum du pic, mesurés à 10% de sa hauteur.	
c_p	Chaleur massique	J/Kg.K
\bar{e}	Epaisseur moyenne du film	m
g	Accélération de la pesanteur	m/s ²
f_i^{01}	Fugacité à l'état de référence	
h_c	Coefficient local de transfert de chaleur par convection de fluide de chauffage à la paroi d'échange	W/m ² .K
h_p	Coefficient local de transfert de chaleur par conduction libre à travers la paroi.	W/m ² .K
h_f	Coefficient local de transfert de chaleur par convection libre de la paroi au film mince agité	W/m ² .K
h_a	Coefficient local de transfert de chaleur transmission par convection forcée dû à l'interface gaz liquide	W/m ² .K
$\frac{h_0 - h_i}{h_{0,p}}$ (%/p)	Variation relative de la hauteur du pic ramenée à l'unité du paramètre p	
k_x	Coefficient local de transfert de matière dans la phase liquide	mole/m ² .s
k_y	Coefficient local de transfert de matière dans la phase vapeur	mole/m ² .s
m, m'	Coefficients d'équilibre à l'interface	
n	Nombre d'expériences.	
p	Paramètres du modèle (respectivement : $J_1, J_2, t_m, \tau_2, \tau_1$ et K)	
q_v	Débit volumique	m ³ / s
s	Dimension de l'entrefer	m
\bar{t}	Temps de séjour moyen dans le film	s
t_m	Temps d'échange avec la zone morte.	s
u	Vitesse moyenne du film	m/s
x_j	Fraction molaire du composé i dans la phase liquide	
x_i	Fraction molaire du composé i à l'interface du coté de la phase liquide.	
x_j^*	Fraction molaire du composé j correspondant à l'équilibre avec la concentration de j dans la phase liquide	
y	Réponse du système	
y_j	Fraction molaire du composé j à l'interface du coté de la phase gazeuse	
y_j^*	Fraction molaire du composé j correspondant à l'équilibre avec la concentration de j dans la phase	

	gazeuse	
z	Nombre de pales.	

MAJUSCULES

A	Surface d'échange	m ²
B	Epaisseur de la pale	m
C	Concentration à la sortie de l'évaporateur	mole/m ³
C _i	Concentration du traceur au temps t _i	mole/m ³
D	Degré de déterpénation	%
D _a	Diametre du rotor	m
D _i	Diamètre intérieur du cylindre extérieur	m
D _h	Diamètre hydraulique ($D_h = \frac{4S}{\chi} = D_e - D_i$)	m
D _e	Diamètre extérieur du cylindre intérieur	m
D _l	Coefficient de diffusion dans la phase liquide	m ² /s
F _t	Facteur de traînée ($F_t = \frac{a + b}{2a}$)	
J	Nombre de réacteurs	
K _x	Coefficient global de transfert de matière dans la phase liquide	
K _y	Coefficient global de transfert de matière dans la phase vapeur	mole/m ² .s
K	Rapport des volumes $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	
L	Longueur de la surface d'échange	m
M _j	Masse molaire du composé j	g/mole
N	Densité de flux molaire transféré	mole/m ² .s
P _i ⁰	Pression de saturation du composé j.	Pa
Q	Débit massique d'alimentation	Kg/h
Q _{cp}	Débits de capacité thermique	W/K. s
Q _v	Débit volumique par unité de périmètre mouillé ($Q_v = \frac{q_v}{\pi D_i}$)	m ³ /m.h
R _{jx}	Résistance au transfert de matière du composé j dans la phase liquide.	m ² .s/mole
R _{iy}	Résistance au transfert de matière du composé j dans la phase gazeuse	m ² .s/mole
S	Aire de la section transversale	m ²
T	Température	K
T _a	Température de l'air	K
T _{amb}	Température ambiante	K
T _l	Température à l'interface	K

U	Coefficient global de transfert de chaleur	W/m ² .K
V	Volume total du réacteur	
V _i	Volume d'une cellule	m ³
V _R	Volume de rétention	m ³
V ₁	Volume de la zone agitée	m ³
V ₂	Volume de la zone morte	m ³
W	Débit volumique de distillat	ml/s
X	Fraction massique dans la phase liquide.	
Y	Fraction massique dans la phase vapeur	

LETTRES GRECQUES

α	Seuil de signification	
β	Proportion de débit échangeant avec la zone morte	
ϕ_j	Coefficient de fugacité du composé j	
γ_j	Coefficient d'activité du composé j	
η	Viscosité dynamique	Pa.s
λ	Conductivité thermique du verre	W/m.K
μ_0	Moment d'ordre 0	
μ_1	Moment d'ordre 1	
ν	Viscosité cinématique	m ² /s
ρ	Masse volumique	kg/m ³
σ^2	Variance ou dispersion autour de la moyenne	
τ	Temps de passage	s
Φ	Flux thermique	W
χ	Périmètre mouillé	m
Φ_c	Flux à travers le fluide chaud	W
Φ_f	Flux à travers le film	W
Φ_p	Flux à travers la paroi	W
Φ_a	Flux vers le gaz inerte	W
ω	Vitesse d'agitation	(s ⁻¹)/(trs/mn)
$\Delta\mu_i$	Ecarts entre ces moments obtenus pour la courbe simulée et la courbe expérimentale ($\Delta\mu_i = \mu_{i\text{mod}} - \mu_{i\text{exp}}$)	
ΔT	Différence de température entre le fluide chaud et froid	K

NOMBRES ADIMENSIONNELS

$$\text{Fr} = \frac{\omega^2 D_a}{g} \quad \text{Nombre de Froude}$$

$$\text{Re}_F = \frac{q_v}{\pi D_i v} \quad \text{Nombre de Reynolds de film}$$

$$\text{Re}_R = \frac{\omega D_a^2}{\nu} \quad \text{Nombre de Reynolds de rotation}$$

$$\text{Nu} = \frac{h D_a}{\lambda} \quad \text{Nombre de Nusselt}$$

$$\text{Pr} = \frac{\eta C_p}{\lambda} \quad \text{Nombre de Prandtl}$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_1} \quad \text{Nombre de Schmidt}$$

$$\text{Sh} = \frac{\bar{k}e}{D_1} \quad \text{Nombre de Sherwood}$$

INDICES

c et f : Relatifs respectivement au fluide chaud et froid.

e, s et p : Relatifs respectivement à l'entrée et la sortie de la colonne et à la paroi.

1, 2: Composants eau et glycérol

INTRODUCTION GENERALE

De multiples opérations industrielles impliquent un transfert de matière entre deux phases différentes. Parmi celles-ci, la distillation, l'adsorption et le séchage. Le dimensionnement de ces opérations nécessite la maîtrise des phénomènes s'y déroulant et leur modélisation. La production de produits de consommation à partir de ces procédés passe, généralement, par un processus plus ou moins complexe menant de la matière première au produit fini, les différentes étapes menant souvent à des réactions de dégradations. Afin de préserver, au maximum, la qualité du produit, nous sommes amenés, dans certains cas, à faire un choix judicieux du procédé, parfois onéreux mais justifié au regard de la nature de la matière première manipulée. L'industrie chimique se trouve, ainsi, souvent confrontée à des problèmes de séparation notamment de produits thermosensibles. Les procédés classiques tels que les échangeurs tubulaires ou les colonnes à distiller restent impuissants dans ce domaine dans la mesure où les temps de séjours importants dans ces appareils entraînent souvent la détérioration de la substance traitée. Les appareils à film offrent, dans ce sens, des avantages incontestables. La maîtrise de leurs performances nécessite, cependant, une bonne connaissance de l'écoulement qui contribue à l'identification des facteurs influençant la nature des échanges de matière et de chaleur dans l'évaporateur, notamment au cours d'une distillation. C'est ainsi que la concentration des huiles essentielles, généralement pratiquée dans l'industrie par distillation fractionnée est une opération qui illustre bien tous les risques encourus par les substances thermiquement fragiles. Elle a fait l'objet de notre intérêt d'une part dans le sens où elle rejoint l'axe de recherche concernant la valorisation des espèces végétales régionales et que d'autre part, du fait que, l'Algérie, pays potentiellement producteur d'agrumes et sous produits, pourrait être amené à exporter ses essences et se pencher, ce faisant, sur leur concentration. Le présent travail est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique de la technique du film qui a donné naissance aux appareils à film.

Le second chapitre s'est intéressé aux procédés de déterpénation de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie par évaporateur à film agité : il s'agissait de confirmer l'opportunité et l'intérêt de concentrer l'huile essentielle d'orange par ce procédé sans en altérer les qualités aromatiques. Il a été nécessaire, d'une part, d'analyser l'huile essentielle brute par deux techniques complémentaires, la chromatographie en phase gazeuse, couplée ou non à la spectrométrie de masse. D'autre part, la détermination des conditions opératoires permettant d'aboutir au meilleur degré de déterpénation a nécessité l'utilisation d'un plan d'expérience à surface de réponse complété par une démarche par simplex. Les résultats sont satisfaisants dans la mesure où, comparés à ceux existants dans la littérature, les conditions opératoires choisies ont permis d'obtenir des degrés de déterpénation très intéressants sous des conditions plus modérées, notamment, en pression.

Le troisième chapitre a permis l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'épaisseur du film et sur le temps de séjour moyen, ainsi que la modélisation de l'écoulement. La construction d'un modèle d'écoulement, évalué grâce à un logiciel, a permis d'apporter des éléments d'informations à même de comprendre la configuration de l'hydrodynamique de l'écoulement.

La modélisation du transfert de chaleur sans changement de phase a fait l'objet du quatrième chapitre, le but étant d'établir l'influence des conditions opératoires sur le coefficient de transfert de chaleur dans le film agité. Le choix de ces conditions détermine aussi bien l'intensité des échanges entre la paroi chauffée et le fluide en écoulement. Les résultats expérimentaux ont abouti à l'établissement d'une corrélation adimensionnelle.

Dans le cinquième chapitre, la modélisation du transfert de matière a été appréhendée pour cerner l'importance des paramètres opératoires sur le coefficient de transfert de matière dans le film et par la même sur l'importance de l'évaporation dans ce type d'appareil.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux constitue toute l'information expérimentale menant à l'établissement d'un modèle qui décrirait le transfert simultané de matière et de chaleur dont est le siège l'évaporateur à film au cours d'une distillation.

De nombreux résultats ont été obtenus et des corrélations ont été établies fournissant des informations déterminantes pour le contrôle du process proposé.

CHAPITRE I

LA TECHNIQUE DU FILM

I.1. INTRODUCTION.

Les échangeurs de chaleur et de matière doivent être élaborés pour offrir une aire d'échange élevée particulièrement pour les applications s'accompagnant d'un effet thermique important. L'apparition des échangeurs à film dans lesquels les phénomènes de transfert sont intenses a permis le développement d'appareils de géométries et de technologies diverses. Ils présentent divers avantages (faibles temps de séjour, rapport surface d'échange/volume traité élevé, phénomènes de transfert de matière et de chaleur accélérés, possibilité de travail sous pression réduite ou sous vide poussé...) qui ont encouragé le développement de la technique du film. Les films tombants ont rapidement révélé leurs limites pour les produits de forte viscosité pour lesquels l'écoulement par gravité ne constitue pas une force motrice suffisante pour l'optimisation des phénomènes de transferts. Il en est de même pour les solutions solide-liquide (suspensions) qui aboutissent à l'encrassement de la surface d'échange. L'apparition des appareils à film agités a permis de pallier à ces inconvénients et la bibliographie offre une large gamme d'éléments d'agitation.

I.2. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DU FILM.

La mise en œuvre de la technique de la couche mince consiste en l'étalement d'une phase liquide en un film de faible épaisseur sur une surface solide, le déplacement de ce liquide est assuré soit par la pesanteur, soit par l'action d'organes mécaniques divers.

La surface solide supportant le film, par son chauffage, permet d'induire un phénomène de transfert thermique dans le liquide en écoulement tandis que la surface libre du film offre la possibilité d'un transfert de matière entre le liquide et son environnement immédiat (gazeux). La simultanéité de ces transferts provoque des modifications de la nature ou des propriétés dans le liquide qui les subit. L'intensité de ces modifications peut être contrôlée par le temps durant lequel le liquide est en contact avec la surface solide sur laquelle il se déplace. Leenaerts (1988) résume les propriétés fondamentales de la technique du film selon le tableau I.1.

Tableau I-1: Propriétés fondamentales de la technique du film

Particularités spécifiques	Effets	Applications
Géométrie du film et de l'appareillage	<ul style="list-style-type: none"> - Rapport surface/volume élevé - Faible résistance à la transmission thermique et au transfert de matière dans la phase liquide - Aires interfaciales paroi-liquide et liquide-gaz élevées - Faible pression hydrostatique - Temps de séjour court 	<ul style="list-style-type: none"> - Opérations à cinétique rapide de transmission thermique et de matière L/G - Opérations pouvant se dérouler dans des strictes conditions d'équilibre - Traitement de produits labiles
Mécanique d'écoulement en film ruisselant et agité	<ul style="list-style-type: none"> - Homogénéité de composition et de propriétés - Turbulence - Diminution de la résistance à la transmission thermique et au transfert de matière dans la phase liquide - Etranglement du spectre de distribution des temps de séjour - Amélioration des conditions d'écoulement - Nettoyage de la paroi de support du film 	<ul style="list-style-type: none"> - Opérations à cinétique rapide de transmission thermique et de matière paroi-liquide ou paroi-liquide-gaz - Traitement des fluides à hautes viscosités et non Newtoniens - Réactions chimiques en phase homogène liquide ou en phase hétérogène liquide-gaz
Conditions opératoires	<ul style="list-style-type: none"> - Continuité des opérations avec un seul passage du film à travers l'appareil, Facilité de réglage, Faibles pertes de charge - Maintien de la pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Opérations pouvant se dérouler dans de strictes conditions d'équilibre - Opérations sous vide ou sous pression

I.3. TYPES D'ÉCHANGEURS A FILM.

📄 Échangeurs à film tombant.

En raison de la rapidité de l'évaporation et d'un changement appréciable de la viscosité ou de l'apparition de particules solides dans le liquide, le film a tendance à être interrompu. Il s'établit alors des chemins préférentiels d'écoulement qui font que certaines parties de la surface chauffante ne sont plus mouillées régulièrement par le film et forment des zones surchauffées (Anglaret & al., 1989). De nombreuses structures ont été envisagées en vue d'améliorer la nature de l'écoulement et d'augmenter les transferts de chaleur et de matière entre la paroi et le film.

⇒ **Structures à surfaces améliorées** : Des rainures ou des grilles agissent comme des promoteurs de turbulence :

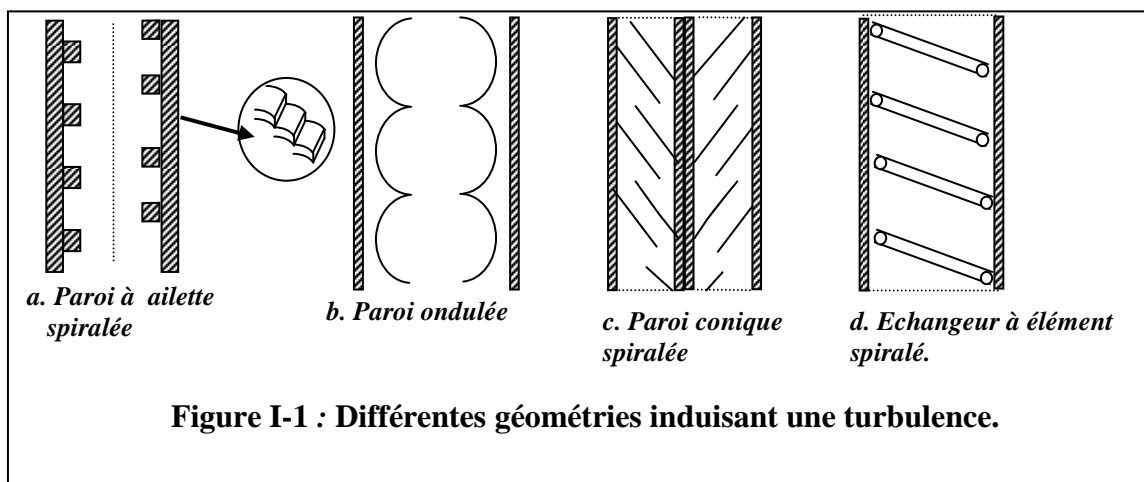
- Plaque munie de rugosités importantes (le transfert est multiplié par 3,5 par rapport à une plaque lisse). La rugosité induit des oscillations de la vague interfaciale contribuant à un renouvellement accéléré de la surface offerte au transfert.
- Fils métalliques horizontaux sur la paroi, le film présente une surface ondulée et les coefficients de transferts sont doublés (Fujita & al., 1978).
- Surface hélicoïdale rainurée (transferts thermiques accrus de 30 à 70% et de matière de 20 à 70% par rapport aux tubes lisses (Zi-Qui & al., 1989).

⇒ **Structure à géométrie modifiée** : la géométrie de la paroi est choisie de façon à augmenter la surface d'échange thermique par rapport à celle d'une paroi verticale ou à accroître la turbulence au sein de la phase liquide, et donc à renouveler de manière accélérée la surface offerte au transfert.

- *Echangeur à ailette spiralée intérieure (fig I-1a)* : Le tube vertical est constitué d'une paroi munie d'une ailette spiralée sur laquelle ruisselle le liquide en film mince. Le tube est constitué d'un empilement de plaquettes circulaires dont une partie est évidée sur un angle donné, que l'on décale les unes par rapport aux autres de façon à former un escalier en spirale (Legoff & al., 1992). On constate une augmentation de la surface d'échange et des temps de séjours ainsi qu'une bonne répartition et un mélange naturel du liquide.

- *Echangeur à paroi ondulée (fig I-1b)* : La paroi ondulée est constituée d'une succession de cellules assurant un mélange transversal par le biais de courants de recirculation (Bourouis. 1994).

- *Echangeur à paroi conique spiralée (spinning cone column : Figure (I-1c)* (Menzi & al., 1989), (Pyle, 1994). La colonne comporte une alternance de cônes fixes reliés à la colonne cylindrique extérieure et de cônes tournants reliés à l'axe central rotatif. Le liquide s'écoule sur la surface des cônes stationnaires sous l'influence de la gravité puis tombe sur les cônes rotatifs. La force centrifuge à laquelle il est soumis fait alors monter le liquide qui déborde vers le cône stationnaire inférieur.



📖 **Echangeurs à film agité.**

Les couches minces mécaniquement agitées et les films ruisselants diffèrent essentiellement par le fait que le liquide est soumis à une contrainte tangentielle de la part du dispositif d'agitation. Cette action a un double effet en ce sens qu'elle impose au liquide une trajectoire hélicoïdale, tandis que l'énergie communiquée au film par le rotor développe la turbulence du film en modifiant continuellement sa structure.

Différentes géométries et divers rotors ont été mis au point pour répondre aux exigences de plus ou moins grandes, une forte turbulence dans le film, une bonne transmission thermique, et le traitement de fluides à forte viscosité.

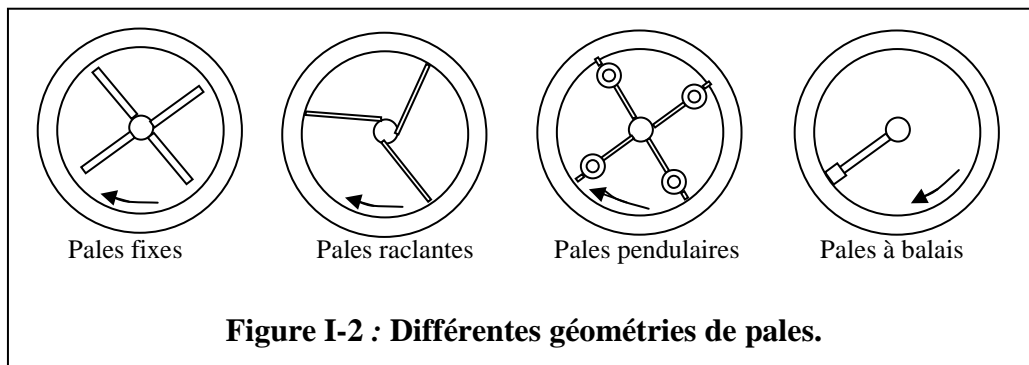
- *Echangeur à film centrifugé* (Chery & al., 1993): L'agitation du film est imposée en provoquant la rotation de la surface solide qui le supporte. Le produit circule dans l'entrefer de deux cônes, un cône intérieur tournant et un cône extérieur pouvant être chauffé.

La surface qui supporte le film est un cône vertical dont le sommet est orienté vers le bas. Le produit à traiter est alimenté à la base et, du fait de l'effet centrifuge résultant de la rotation, se répartit en film et progresse sur la paroi intérieure du tronc de cône pour déborder à sa partie supérieure. L'avantage de cette technologie réside en la possibilité de régler l'entrefer et la réduction de la différence de pression entrée-sortie, mais elle reste soumise aux mêmes limitations que le film ruisselant.

- *Echangeur à film pulsé* (Leenaerts., 1988) : La surface cylindrique chauffée est entourée extérieurement d'une superposition de troncs de cônes, solidaires les uns des autres et coaxiaux au cylindre supportant le film en écoulement. L'ensemble des cônes est animé d'un mouvement alternatif qui permet ainsi de transmettre au film l'énergie nécessaire à son agitation forcée. Le film rencontre dans sa chute verticale les troncs de cônes animés d'un mouvement de va-et-vient ; chacun des cônes constituant un obstacle à l'écoulement, le liquide se trouve retenu et mélangé puis refoulé et à nouveau étalé sur la surface chauffante.

- *Echangeur à film rotatif ou raclé ou agité* (Leenaerts, 1988): Les insuffisances des écoulements en film ruisselant ou en film centrifugé résultent principalement de la faiblesse des forces motrices et des forces centrifuges. C'est l'idée maîtresse qui a guidé la construction des appareils à film rotatif. Les appareils sont équipés de rotors à pales fixes et également à pales mobiles (raclantes, pendulaires ou à balais représentés sur la figure I-2) qui ont amélioré le traitement des produits très visqueux.

- *Echangeur à élément spiralé* (Skoczylas & al., 1995): L'organe d'agitation est un élément spiralé connecté pour créer une turbulence (fig I-2 d).



📖 Echangeurs à court trajet.

La technologie particulière des appareils à court trajet allie les avantages de la technique du film à la présence d'un condenseur interne qui permet au distillat une condensation rapide. De plus cette technologie permet de mettre en œuvre des distillations moléculaires lorsque les pressions utilisées sont de l'ordre de 10^{-3} mbars. Dans des conditions de pressions très basses, le libre parcours moyen des molécules devient du même ordre de grandeur que la distance séparant la paroi chaude de la paroi froide (tableau I-2). Au cours de la distillation moléculaire, le composé évaporé à partir de la surface chauffée parcourt une distance relativement courte à travers un espace fortement raréfié vers une surface froide où il se condense (Perry, 1973). La distillation à court trajet offre des conditions idéales aux substances à haute température d'ébullition.

La capacité des appareils dépend de la surface d'échange, de la hauteur et de l'épaisseur du film ainsi que du temps de séjour. La capacité des appareils à film est passée du laboratoire à l'échelle industrielle avec des capacités pouvant atteindre 100 kg/h.m^2 (Document UIC).

Tableau I-2: Libres parcours moyens pour les différentes gammes de pressions
(Grigorov & al., 1970).

	Vide grossier	Vide moyen	Vide poussé	ultravide
Domaine de pression (torr)	760 à 1	1 à 10^{-3}	10^{-3} à 10^{-7}	10^{-8} et moins
Régime d'écoulement	visqueux	intermédiaire	moléculaire	moléculaire
Libre parcours moyen (cm)	$6,2 \cdot 10^{-6}$ à $4,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$ à 4,7	4,7 à $4,7 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^5$ à $4,7 \cdot 10^6$

La technologie qui a connu les succès les plus importants est probablement celle du film rotatif. C'est en 1946 que Luwa créa en Suisse la première usine de fabrication d'évaporateurs à films agités. Depuis, elle n'a cessé de se développer dans de nombreux domaines, le seul obstacle à ce développement résidant dans les contraintes mécaniques liées à la taille des appareils dont les surfaces d'échange varient de 0,018m² pour le KDL1 (débits de l'ordre de 0,01-0,2 kg/h) à 50m² pour le KD5000.

La grande variété d'appareils existants rend impossible une étude exhaustive des échangeurs à film que ce soit d'un point de vue hydrodynamique ou des transferts de matière et de chaleur. Les modèles théoriques développés ainsi que les équations adimensionnelles sont tributaires de la géométrie considérée.

I.4. APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE DU FILM.

Les faibles temps de séjour ainsi que la possibilité de travailler à pression réduite (abaissement des températures d'ébullition) permettent d'obtenir des produits d'une grande qualité. C'est ainsi que les applications sont nombreuses : dégazage, désodorisation, purification, concentration et réaction chimique dans divers domaines : agro-alimentaire, pharmacie, pétrochimie, cosmétiques, polymères... (Kukla., 1997), (Hyde & al., 1997).

□ Evaporation et distillation de substances thermosensibles :

- Purification et séparation d'acides gras (triglycérides utilisés comme agents émulsifiants).
- Purification et séparation de constituants d'huiles pétrochimiques.
- Concentration d'huiles essentielles.

□ Concentration de produits alimentaires et pharmaceutiques :

- Concentration de solutions de sucre : dans l'industrie sucrière, les jus sucrés de betteraves ou de cannes à sucre sont dilués, il est nécessaire de les concentrer avant de les soumettre à la cristallisation.
- Concentration de la gélatine.
- Concentration d'enzymes, protéines et vitamines synthétiques ou naturelles (vitamine E, β -carotène...).
- Elimination du solvant à partir d'extraits de végétaux.
- Concentration de purées et jus de fruits et de légumes.
- Concentration du lait et des sous produits de la fabrication du beurre et des fromages.

□ Récupération de matières premières en limitant les risques de dégradation :

- Recyclage de solvants à partir de peintures, graisses, huiles et résines.
- Récupération de produits organiques à partir de goudrons et résines.
- Distillation sous vide d'huile de moteur usagée.
- Récupération de polymères dans le recyclage de papier-plastique.

❑ **Concentration, réaction et dévolatilisation de produits visqueux :**

- Elimination de réactifs, solvants et monomères dans l'industrie des thermoplastiques.
- Elimination du phénol libre et de l'eau à partir de résines phénoliques.
- Réaction et élimination du caprolactone du nylon 6.
- Elimination de monomères à partir de polymères de silicone.
- Réaction et élimination des condensats à partir de polyesters.
- Concentration des eaux de production de la laine et du coton.

❑ **Dessalement.**

L'utilisation des procédés courants de dessalement implique de gros investissements dans des zones souvent déshéritées. En effet, la distillation, l'osmose inverse, et l'électrolyse nécessitent des appareillages d'envergure alors que les besoins en eau potable dans ces régions n'excèdent pas quelques mètres cubes par heure. De plus, ces appareillages ne sont parfois pas adaptés aux conditions climatiques des régions arides et semi-arides (température, humidité, tempêtes de sables, pluviométrie).

A cet effet, un évaporateur à film tombant en polypropylène a été étudié, le processus est appelé aéro-evapo-condensation. Un prototype a été breveté en 1994 par la firme Caldor-Marseille (Bourouni & al., 1997).

CHAPITRE II

DETERPENATION DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE DOUCE PAR EVAPORATEUR A FILM AGITE

II.1. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE DOUCE D'ALGERIE.

II.1.1. INTRODUCTION.

Les agrumes ont permis le développement de l'industrie des jus ainsi que celle des essences, considérée comme une industrie annexe de celle des jus. L'orange fait partie du genre Citrus qui regroupe plusieurs espèces et variétés d'agrumes dont le cédratier, le citronnier, le lime, le bigaradier, l'oranger, le mandarinier, le pamplemoussier et le pomélo (Institut national de la recherche agronomique, 1968). Elle représente un chiffre d'affaires mondial de 2 milliards de \$ US, dans un marché dominé par la Floride et le Brésil, et constitue une matière première industrielle totalement valorisée et aux ressources multiples. Rien n'est perdu dans l'orange, les huiles essentielles (5% du poids du fruit) sont extraites des écorces qui sont ensuite traitées pour servir d'aliment de bétail (8%). Le fruit est pressé afin d'en exprimer le jus (87%), ce dernier est ensuite concentré 6 fois afin d'en réduire le coût de transport (Bovill, 1996).

Selon Adrian (1996), 80 000 tonnes d'huile essentielle d'orange sont vendues chaque année dans le monde. L'Algérie importe des dizaines de tonnes d'huiles essentielles d'agrumes par an (CNIS), principalement destinées à l'industrie alimentaire. Malgré ce besoin, il n'existe pas d'industrie de l'huile essentielle locale, elle n'est qu'un sous produit de l'extraction du jus, et est donc limitée en quantité.

Les huiles essentielles de zestes d'agrumes contiennent pour la plupart une proportion prédominante d'hydrocarbures terpéniques (monoterpènes $C_{10}H_{16}$ et sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$), de terpènes oxygénés (tableau A.I.1 en annexe A.1) ainsi que de cires, coumarines et psoralens (Guenther, 1972). Si la fraction oxygénée intéresse particulièrement l'industrie des arômes alimentaires, des cosmétiques et des parfums, les monoterpènes font l'objet de nombreuses investigations dans plusieurs domaines. Le D-limonène est actuellement utilisé comme solvant naturel non toxique, son avantage principal résidant dans son arôme naturel et sa biodégradabilité. Il rentre notamment dans la fabrication de résines, colles, nettoyants hydrophobes, agents dégraissants et a été proposé pour remplacer les chlorofluorohydrocarbures dans l'industrie informatique et autres industries électroniques (Whysner & Williams, 1996). Il a également permis l'apparition de pesticides et insecticides naturels très efficaces (LD Citrus Newsletter, 2000). De nombreuses études expérimentales ont par ailleurs montré que le D-limonène permet la prévention, l'inhibition et la régression de différentes formes de cancers (Whysner & Williams, 1996).

II.1.2. PROCÉDES D'EXTRACTION.

Selon sa localisation, on distingue, dans le cas de l'orange, trois procédés d'extraction de l'huile essentielle (Huet, 1991):

- Les procédés mécaniques pour l'huile essentielle de zeste.
- La distillation pour les feuilles, les fleurs et, dans certains cas les fruits ou les jus de fruits.
- L'extraction par solvant pour les fleurs ou le distillat de fleurs.

Le fruit est composé d'une part de l'écorce qui se décompose en deux parties, le flavedo qui forme la partie colorée de l'écorce et renferme les glandes à huile essentielle et l'albédo, enveloppe blanche et spongieuse, et d'autre part de l'endocarpe qui constitue la partie comestible du fruit c'est à dire la pulpe et le jus. L'huile essentielle des fruits étant contenue dans des poches ou des glandes, elle exerce une pression sur les parois de la poche. La technologie d'extraction consiste ainsi en l'éclatement des glandes par différents procédés.

▣ *Les procédés manuels* (1000 oranges par jour et par opérateur) *et semi manuels* (100 kg de fruits par jour). Utilisés durant des siècles, ils nécessitent une main d'œuvre importante et ont cédé le pas aux procédés mécaniques.

▣ *Les procédés mécaniques* sont de deux types :

↳ Soit ils réalisent simultanément l'extraction du jus et de l'huile essentielle sans contact réciproque, c'est le cas de l'extracteur « FMC in line » utilisé par l'entreprise nationale ENAJUC de Blida. Le fruit est distribué dans une coupelle formée de doigts métalliques fixes. Une autre coupelle formée de doigts mobiles et grands ouverts s'abat sur le fruit et le presse, les doigts mobiles se refermant entre les doigts fixes de la coupelle inférieure. Simultanément une canule creuse et perforée de trous s'introduit dans la partie inférieure du fruit. Le jus de fruit est exprimé et rentre dans la canule, alors qu'en surface un jet d'eau entraîne l'émulsion d'huile essentielle exprimée de l'écorce par les doigts métalliques.

Soit les fruits circulent sur des rouleaux abrasifs et sont arrosés par une série de jets d'eau, l'émulsion eau-huile essentielle est recueillie dans un bac situé sous les rouleaux alors que les fruits sont dirigés vers l'extracteur de jus. L'émulsion est filtrée, décantée dans des bacs florentins puis centrifugée. C'est le cas de l'extracteur « polycitrus indelicato » utilisé par la Nouvelle Conserverie Algérienne « NCA » de Rouiba.

Le principe d'abrasion et râpage reste le même pour d'autres types d'extracteurs.

II.1.3. ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES.

Grâce à la chimie instrumentale (chromatographie en phase gazeuse, chromatographie liquide haute performance, spectroscopie UV, infrarouge, spectrométrie de masse), l'inventaire des composés des huiles essentielles est devenu exhaustif. L'analyse des mélanges complexes tels que les huiles essentielles a connu un essor considérable avec l'avènement des colonnes capillaires, notamment en silice fondue ou acier inoxydable, qui offrent des moyens plus efficaces et plus rapides que les colonnes classiques. La supériorité capitale des colonnes en silice fondue sur celle en verre est due à leur facilité de manipulation (Tranchant, 1995). L'analyse par chromatographie phase gazeuse reste néanmoins confronté au problème de l'identification.

Divers critères de caractérisation ont été établis dont les plus importants sont : le temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse, le spectre de masse et les grandeurs de rétention ; cependant, l'identification à partir d'un seul paramètre est considérée comme très douteuse. Selon Joulain (1994), la spectrométrie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse ne peuvent représenter, seules, une base concluante pour l'identification. Une des méthodes les plus courantes consiste à combiner la spectrométrie de masse à la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire. La fragmentation en spectrométrie de masse est une technique de caractérisation supérieure et, couplée à des données de rétention, constitue un puissant outil pour l'analyse qualitative. Le calcul des indices de rétention de composés séparés sur une colonne chromatographique et leur comparaison aux compilations, fournies par la littérature, permet de confirmer l'identification (Tranchant, 1982). Le mélange à analyser est élué sur une colonne appropriée, un mélange d'alcane est analysé dans les mêmes conditions chromatographiques et chaque composé du mélange peut ainsi être repéré par rapport aux deux alcanes sortant immédiatement avant et après ce composé.

On définit :

↳ L'indice de Kovats (en isotherme) calculé selon l'expression:

$$I_T = 100z + 100 \frac{\text{Ln}\left(\frac{t'_{R,i}}{t'_{R,z}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{t'_{R,z+1}}{t'_{R,z}}\right)} \quad (\text{II-1})$$

$t'_{R,i}$ est le temps de rétention réduit du composé i calculé à partir du temps de rétention du composé i : $t'_{R,i} = t_{R,i} - t_M$, où t_M est le temps de rétention d'un composé non retenu par la phase stationnaire (généralement le méthane).

$t'_{R,z}$ et $t'_{R,z+1}$ sont les temps de rétention réduits des alcanes sortant immédiatement avant et après le composé i .

↳ L'indice de Van Den Dool (1963) en programmation linéaire de température est calculé selon l'expression:

$$I_{\text{prog}} = 100z + 100 \frac{T_{R,i} - T_{R,z}}{T_{R,z+1} - T_{R,z}} \quad (\text{II-2})$$

La température de rétention du composé i est calculée selon :

$$T_{R,i} = T_0 + r t_{R,i} \quad (\text{II-3})$$

T_0 est la température initiale de la colonne, r est le gradient de température utilisé en programmation de température, $T_{R,z}$ et $T_{R,z+1}$ étant les températures de rétention des alcanes sortant immédiatement avant et après le composé i.

Les huiles essentielles d'agrumes de différentes origines possèdent en commun un grand nombre de constituants et elles diffèrent suivant les espèces surtout par des variations d'ordre quantitatif. Une synthèse bibliographique concernant les composés fréquemment rencontrés dans l'huile essentielle d'orange est résumée sur le tableau A.I.1 en annexe A.I.1 (Huet, 1991). Le tableau A.I.2 en annexe A.I.1 donne les compositions d'huiles essentielles d'orange douce de différentes origines.

II.1.4. ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE DOUCE D'ALGERIE.

L'analyse d'un échantillon d'huile essentielle extrait à la Nouvelle Conserverie Algérienne (NCA) de Rouiba, a permis d'établir ses propriétés organoleptiques et physico-chimiques d'une part et sa composition chimique d'autre part. Les résultats sont donnés dans les paragraphes suivants.

II.1.4.1 Propriétés organoleptiques et physico-chimiques.

Ces propriétés sont celles définies par la norme NFT 75-203 des normes AFNOR sur les huiles essentielles (Normes Afnor, 1992) qui caractérisent les produits utilisés dans l'industrie de la parfumerie et des arômes (tableau II-1).

Tableau II-1 : Propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie.

<i>Odeur</i>	Caractéristique du zeste d'orange
<i>Aspect</i>	Limpide
<i>Couleur</i>	Orangé
<i>Densité</i> d_{20}^{20}	0,8650
<i>Indice de réfraction</i> n_D^{20}	1,4744
<i>Viscosité cinématique</i> ν (m ² /s)	$1,23 \cdot 10^{-5}$

II.1.4.2. Composition chimique.

II.1.4.2.a. Conditions d'analyse.

La composition chimique de l'huile essentielle d'orange douce a été déterminée à l'aide des techniques suivantes :

↳ **Analyse par chromatographie en phase gazeuse sur** colonne capillaire en silice fondue, d'une part de l'échantillon d'huile essentielle et, d'autre part, de la série d'alcane (C_7 à C_{22}), qui permettra le calcul des indices de rétention de Van Den Dool. Une série de standards disponibles a également été analysée dans les mêmes conditions pour confirmer l'identification. Les conditions d'analyses chromatographiques sont identiques à celles utilisées pour l'établissement des tables d'indice de rétention de Jennings & Shibamoto (1980).

L'analyse est effectuée sur un appareil Chrompack CP 9002 muni d'une colonne DB1, de 30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre intérieur et de 0,25 μ m d'épaisseur du film. La pression du gaz vecteur (N_2) est de 300 kPa avec un split de 1/26. La quantité injectée est de 0,1 μ l. L'analyse est effectuée en programmation de température :

A 80°C jusqu'à 200°C à raison de 2°C/mn pour le calcul des indices de rétention. Le nombre d'injections est de trois par échantillon.

↳ **Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.**

L'analyse est effectuée sur un appareil Dani Educational muni d'une colonne DB1 de 60 m de longueur, 0,32 mm de diamètre intérieur et de 0,25 μ m d'épaisseur du film. La pression de gaz vecteur (H_2) est de 0,35 bars. La quantité injectée est de 0,1 μ l. L'analyse est effectuée en programmation de température de 60°C pendant 15mn jusqu'à 260°C à raison de 2,5°C/mn pendant 30mn.

II.1.4.2.b. Calculs et discussion.

Le chromatogramme de l'huile essentielle d'orange douce est représenté par la figure II-1, les résultats obtenus sont résumés sur le tableau II-2. L'exploitation des résultats a été effectuée, d'une part, par identification à l'aide des données répertoriées par la banque de données de l'appareil et, d'autre part, par calcul des indices de rétention qui ont été comparés à ceux établis par Jennings & Shibamoto (1980). La présence de certains composés a également été confirmée par les temps de rétention de standards injectés dans les mêmes conditions. Les teneurs relatives des composés monoterpéniques (MT) et des composés oxygénés (CO) présents dans l'huile essentielle sont calculées à partir des teneurs relatives obtenues au cours de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse puis comparées à celles obtenues pour des huiles essentielles de différentes origines. Cette comparaison est résumée dans le tableau A.I.2 donné en annexe A.I.1. Les teneurs relatives des principales familles de composés : hydrocarbures mono et sesquiterpéniques et oxygénés sont calculées par sommation à partir des résultats du tableau II-2 et sont comparées aux teneurs obtenues à partir des résultats fournis par la littérature résumés en tableau A.I.2 en annexe A.I.1. Cette comparaison est portée sur le tableau II-3.

Elle révèle la qualité aromatique particulière de l'huile essentielle en provenance du Portugal due à la présence en proportion relativement importante du décanal, du linalol et du géraniol, on remarque cependant l'absence des α et β -sinensal. L'huile essentielle d'Algérie de qualité aromatique proche de celle d'Espagne, d'Italie et d'Australie est intéressante par sa teneur en β -sinensal.

Tableau II-2 : Composition chimique de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie.

Composé	t_r (mn)	I_{cal}	I_{the} [Jennings & al 1980]	I_{th} [Acree & al, 2004]	SM	%
1. α -pinène	6,32	938	942	926	+	0,454
2. Sabinène	7,12	970	976	970	+	0,545
3. β -pinène	-	-	981	985	+	0,033
4. n-octanal	-	-	985	982	+	0,031
5. Myrcène	7,46	981	986	990	+	1,755
6. δ -3-carène	8,15	1010	-	1017	+	0,055
7. D-Limonène	9,71	1033	1030	1022	+	94,732
8. (E)- β -ocimène	10,01	1053	1051	1043	+	0,014
9. (Z)-oxyde de linalol	10,80	1085	1082	1071	+	0,008
10. Terpinolène	-	-	-	-	+	0,003
11. Nonalal	-	1090	1087	1079	+	0,011
12. Linalool	11,03	1085	1092	1085	+	0,293
13. Oxyde de limonène	12,25	1116	-	1115	+	0,044
14. Citronellal	12,87	1133	1137	1134	+	0,026
15. α -terpinéol	14,78	1180	1185	1289	+	0,047
16. Décanal	15,35	1182	1188	1186	+	0,145
17. (Z)-Carvéol	16,11	1205	1209	1212	+	0,006
18. Géraniol (citral 1)	16,71	1218	1222	1258	+	0,011
19. Carvone	16,94	1224	1228	1210	+	0,024
20. Néral (citral 2)	18,46	1242	1249	1231	+	0,002
21. Acétate de linalyle	18,52	1245	1246	1244	+	0,020
22. Antranilate de méthyle	21,71	1302	-	-	+	0,009
23. Acétate de néryle	24,01	1340	1345	1345	+	0,009
24. Acétate de géranyle	25,52	1366	1364	1365	+	0,025
25. α -Copaène	26,67	1385	1398	1353	+	0,051
26. D-germacrène	27,88	1406	-	1500	+	0,044
27. β -caryophyllène	28,44	1420	1428	1438	+	0,035
28. α -Farnesène	29,99	1452	1465	1518	+	0,021
29. Valencène	32,15	1478	1487	1473	+	0,513
30. δ -Cadinène	33,71	1514	1524	1531	+	0,017
31. β -Sinensal	44,61	1694	-	1689	+	0,115
32. Nootkatone	49,97	1794	1802	1797	+	0,073

+ : Composé a été identifié par spectrométrie de masse - : L'indice de rétention n'a pas pu être calculé. Les temps de rétention en gras ont été confirmés grâce à l'injection de composés standards dans les mêmes conditions d'analyse.

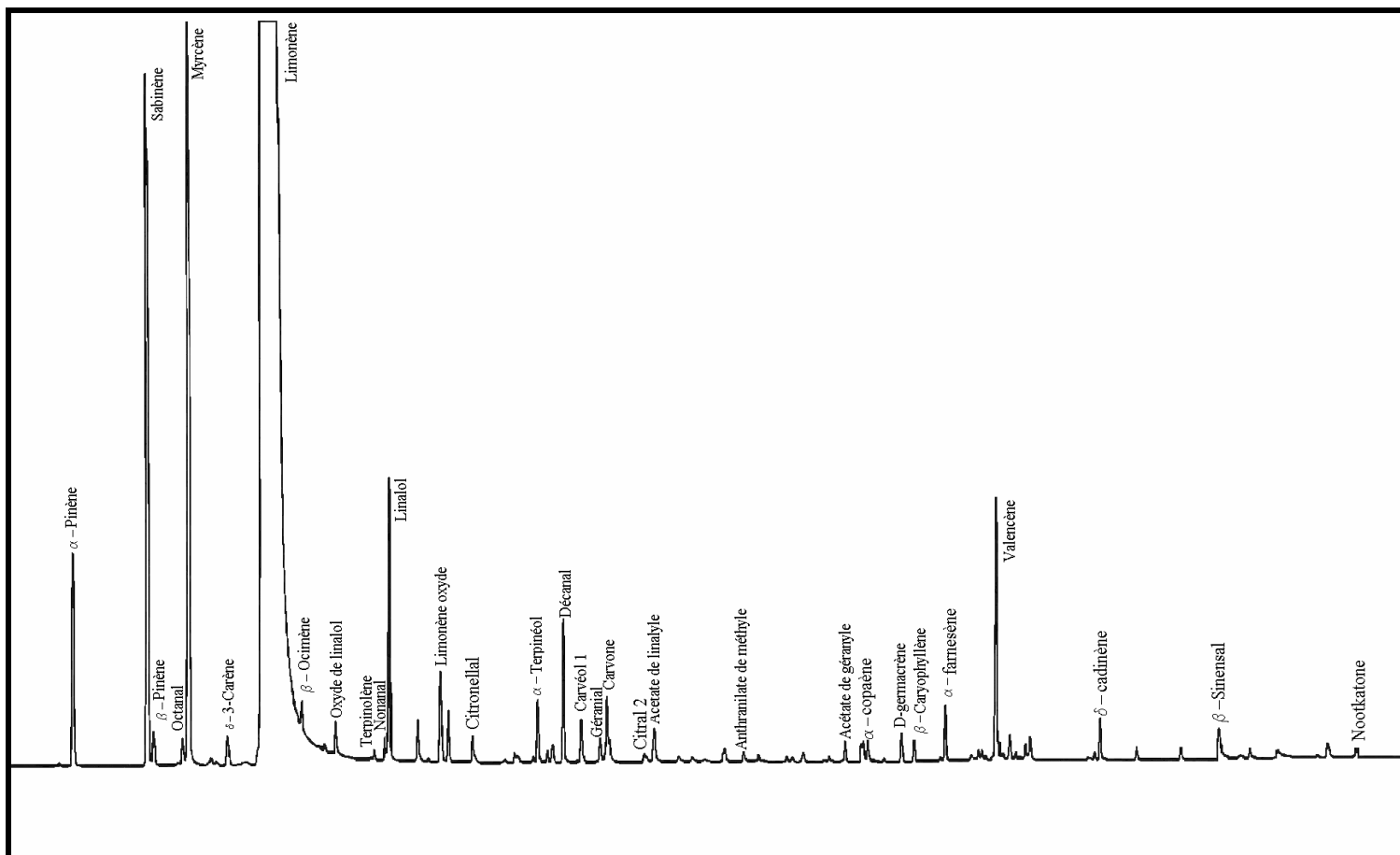


Figure II-1 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange douce

Tableau II-3 : Comparaison des teneurs des principales familles d’huiles de différentes origines.

	Algérie Zeboudj & al. (2005)	Portugal Proença da Cunha & al. (1979)	Espagne Boelens & al. (1989)	Italie Boelens & al. (1989)	Australie Oberhofer & al. (1999)	Chine Di Giacomo & al. (1985)	Argentine Retamar (1986)	Russie Bakuradze (1985)
MT	97,591	91,800	98,570	98,300	98,830	98,500	94,860	97,240
CO	0,873	3,910	1,170	1,210	0,510	0,410	1,060	2,030
Decanal	0,145	0,700	0,120	0,130	0,180	0,080	0,360	-
Linalol	0,293	0,650	0,390	0,350	0,330	0,060	0,470	-
Géraniol	-	0,630	-	-	-	-	-	0,820
Octanol	-	-	0,160	0,160	-	-	-	-
β-sinensal	0,115	-	0,004	0,018	-	-	-	-
D-Limonène	94,732	90,000	95,590	95,230	95,400	89,300	92,250	89,610
Total identifié	99,144	95,710	99,740	99,510	99,460	99,910	95,920	99,270

II.2. PROCEDES DE DETERPENATION.

II.2.1. INTRODUCTION.

Les constituants principaux des huiles essentielles sont les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), hydrocarbures insaturés cycliques présents dans les essences naturelles parfumées distillées à partir des végétaux, les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) composés insaturés et non polaires, et leurs dérivés oxygénés (tableau A.I.1 annexe A.I.1). Les huiles essentielles de zestes d’agrumes contiennent pour la plupart une proportion prédominante d’hydrocarbures terpéniques. Les essences d’orange douce, de bigarade, de citron, de lime et de mandarine en contiennent plus de 90%, seules les essences de bergamote n’en contiennent que 50% (Huet, 1991). Ces hydrocarbures participent plus faiblement que les composés oxygénés au profil aromatique de l’huile essentielle bien que leur rôle ne soit pas inexistant. Peu odorants, les hydrocarbures terpéniques présentent d’autres inconvénients car partiellement insaturés. Chimiquement instables, ils sont sujets à des regroupements structuraux en présence d’air, de lumière et d’eau. Ces réactions sont accélérées par la chaleur et par les faibles pH.

C’est ainsi que les réactions d’hydratation-déshydratation en milieu acide (boissons aromatisées à l’orange, au citron...) conduisent le limonène à l’ α -tépinéol. Les réactions d’oxydation transforment le limonène en d-carvone, le valencène en nootkatone, le γ -

terpinène et le néral en p-cymène. Ces artéfacts tels que le p-cymène, la nootkatone... sont indésirables car ils donnent une odeur dégradée à la préparation alors que l'on cherche un arôme qui donne une impression de fraîcheur.

Enfin, les hydrocarbures terpéniques sont insolubles dans l'eau, ce qui constitue un inconvénient majeur pour les boissons qui se veulent limpides. Ils sont également insolubles dans les solvants polaires comme l'alcool ce qui les rend indésirables dans les parfums.

C'est pourquoi, les parfumeurs et manufacturiers d'extraits de parfums se sont, toujours, attelés à obtenir l'essence sous forme concentrée c'est à dire après élimination des mono et sesquiterpènes afin d'obtenir la quintessence de l'huile (Institut National de la Recherche Agronomique, 1968). Cette opération est connue sous le terme de déterpénation et aura pour but de limiter les risques d'oxydation, d'augmenter la solubilité de l'essence concentrée dans les solvants polaires, de concentrer les qualités aromatiques de l'essence et de réduire le coût de transport et de stockage. Elle peut consister en :

- L'élimination de tout ou partie des monoterpènes appelée concentration.
- L'élimination des mono et sesquiterpènes, le procédé est appelé **désesquiterpénation**.
- L'élimination de tous les composés hydrocarbonés, c'est la **déterpénation** proprement dite.

II.2.2. EVALUATION DU DEGRE DE DETERPENATION.

Il n'existe pas de normes spécifiques aux essences déterpénées, aussi l'évaluation de la qualité de l'essence déterpénée reste l'initiative des auteurs qui utilisent d'ailleurs des terminologies différentes.

- Certains auteurs proposent d'évaluer la déterpénation à travers le degré de concentration selon la relation II.4 (Bauer, 1990), (Reineccius, 1994).

$$D = \frac{\text{masse d'huile initiale}}{\text{masse d'huile finale}} \quad (\text{II-4})$$

- Sanchez & al. (Avril 1999), utilisant la définition proposée par Bauer (1990) et Reineccius (1994), établissent la variation linéaire du degré de concentration en fonction des propriétés physiques (densité, indices de réfraction). Ces résultats peuvent constituer un outil pratique pour l'évaluation du degré de concentration d'une huile essentielle à partir des mesures de ces paramètres.

- Tatéo & al. (1983) définissent le degré de déterpénation à travers le rapport :

$$D = \frac{\text{Teneur relative en composés oxygénés}}{\text{Teneur relative en composés non oxygénés}} \quad (\text{II-5})$$

- Tzamtzis & al., (a 1990) propose de calculer le degré de déterpénation D à partir d'une corrélation empirique utilisant des données expérimentales et reliant le degré de déterpénation à la quantité d'essence concentrée R.

$$D = a + b e^{kR - c} \quad (\text{II-6})$$

$$\text{Où } b = 15,96 - \frac{327,6}{F^2} - 7,07 \text{ Ln}F$$

$$c = 74,31 - 0,307 F^2$$

$$A = 100 \text{ pour } k = 0,2$$

F : débit d'alimentation.

R : Débit de résidu (fraction concentrée)

Le degré de déterpénation reste limité par la quantité de composés oxygénés présents dans l'essence naturelle et les essences totalement déterpénées ne représentent que 5 à 6% de l'huile brute dans le citron et 2% dans l'orange. Aussi ne pousse-t-on que rarement à bout le procédé, et sur le marché on trouve des essences concentrées 20 fois ou 50 fois (Institut National de la Recherche Agronomique, 1968).

II.2.3. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.

La séparation des mélanges complexes en composés purs (isolation) ou en fractions (concentration, purification ...) fait appel à la différence de propriétés physiques des constituants du mélange telles que la densité, la température, la solubilité...

Du fait des compositions chimiques différentes, la déterpénation de chaque huile essentielle nécessite un procédé particulier (Huet, 1991). La bibliographie révèle de nombreuses tentatives visant à obtenir une qualité aromatique optimale de l'essence mais également veiller à ce que le procédé utilisé puisse être développé à l'échelle industrielle au moindre coût possible.

II.2.3.1. La distillation.



Rectification.

La rectification est une purification de l'huile essentielle par distillation fractionnée. Elle est possible car les hydrocarbures terpéniques ont un point d'ébullition plus faible que les composés oxygénés, 160-180°C contre 210-250°C, les sesquiterpènes bouillant à des températures encore plus élevées, de l'ordre de 290-300°C (Huet, 1991). Cependant, ces composés se dégradent aux températures élevées, et il convient donc de travailler sous vide.

La distillation fractionnée sous vide poussé est encore le procédé le plus utilisé dans l'industrie. Pourtant, un survol de la littérature (Naves, 1947), (Jacobs, 1952),

(L'Eplattenier, 1952), (Broderick, 1955), (Fleisher, 1994), révèle que de nombreux auteurs ne privilégient pas cette méthode pour la déterpénation.

Les pressions de vapeur des composés monoterpéniques étant très proches et leurs teneurs élevées, il est impossible de déterpéner complètement les essences de citron par distillation fractionnée, bien que leur concentration soit possible. Par ailleurs, les points d'ébullition des composés oxygénés et ceux des sesquiterpènes étant très proches, il est impossible de trouver une colonne de distillation capable d'assurer la séparation.

Pino & al. (1992), utilisent une installation pilote de distillation fractionnée avec 20 plateaux théoriques sous une pression de 1,33 kPa et une température de 58-64°C.



Evaporateur à film (technique de la couche mince).

Tatéo (1990) a utilisé un évaporateur à film sous une pression de 191 mbar. Son avantage principal réside dans les faibles temps de séjours dans la zone chauffée, ce qui minimise les risques de dégradations.

Vora (1983), a également utilisé un évaporateur à film sous une pression de 10 mm de Hg et à une température de 57-62°C.

II.2.3.2. L'extraction liquide-liquide



Séparation liquide-liquide.

Ce procédé (Huet, 1991), a été breveté par la firme Naarden sous le nom de naardénisation : on dispose d'une colonne verticale dans laquelle se trouve un axe tournant supportant une série de disques ralentissant le flux liquide et favorisant le mélange. Un solvant lourd, polaire, le méthanol par exemple est injecté en haut de la colonne, et un solvant plus léger polaire, le pentane en bas de la colonne. L'huile essentielle est introduite sur le coté de la colonne. Par suite de la différence de densité, le pentane remonte, dissout sélectivement les hydrocarbures terpéniques et est évacué en haut de la colonne. Les solvants sont séparés de leur charge par distillation sous vide et recyclés. Le procédé est continu.



Lavage à l'alcool.

Pour obtenir un produit très pur, Owusu-Yaw & al. (1986), ont procédé à un lavage à l'alcool dilué, soit sur une essence brute, soit sur une essence concentrée par rectification. L'huile essentielle est lavée plusieurs fois avec 3 à 15 volumes d'alcool éthylique à 60°C ou 70°C, en opérant à basse température (2°C) pour insolubiliser les cires, et sous atmosphère inerte. La phase terpénique surnage et par décantation, la phase alcoolique est recueillie et filtrée. L'alcool est alors distillé sous vide, puis du chlorure de sodium est

ajouté pour séparer la phase aqueuse. L'huile essentielle est enfin séchée avec du sulfate de sodium.



Extraction au CO₂ supercritique.

L'extraction au fluide supercritique est l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années notamment dans l'industrie alimentaire. Les avantages de ce procédé sont la disponibilité du CO₂ qui est non inflammable, facilement éliminé et non toxique.

En 1984, Gérard décrit pour la première fois l'utilisation du CO₂ liquide comme solvant d'extraction pour la déterpénation des huiles de citrus. Temelli & al. (1988) ont utilisé le CO₂ supercritique (SCF) pour la concentration d'un échantillon d'huile essentielle d'orange.

Barth & al. (1994) ont utilisé le SCF pour séparer les hydrocarbures, cires, coumarines, psoralens à partir d'huile de citrus enduite sur du kieselgel (sur colonne).

Dugo & al. (1995) ont utilisé le SCF pour éluer les monoterpènes à partir d'une colonne remplie de gel de silice enduit d'huile essentielle d'orange : le gel de silice retient les composés oxygénés et les hydrocarbures sont élués à basse température et basse pression. La désorption des composés oxygénés peut se faire par la suite par augmentation de la température.

Le processus se déroulant à basse température, les essences obtenues n'auront pas subi d'altération chimique et ne contiendront plus d'hydrocarbures monoterpéniques.

II.2.3.3. L'extraction solide-liquide



Chromatographie d'adsorption.

En 1952, Kirchner et Miller prouvèrent qu'en utilisant du gel de silice et un éluant non polaire, les hydrocarbures d'une huile essentielle peuvent être facilement séparés des composés oxygénés. Depuis, de nombreux chercheurs (Shankaranayarana & al. 1977), (Ferrer & al. 1987), (Tzamtzis & al. 1990) ont débattu des mérites de cette technique en tant que procédé commercialement viable. Bien qu'une déterpénation à plus de 50% ait pu être réalisée, le procédé n'a pas été commercialisé.

En 1990, Tzamtzis et al. (1990 b) examinèrent la possibilité d'une séparation sur colonne d'adsorption à faible pression.



Adsorption sur un polymère.

En 1981, Tatéo prouva qu'une solution aqueuse d'éthanol et d'huile de citron passée à travers une colonne de Kastel S112 (copolymère non polaire) permettait la déterpénation. Il adapta le processus à l'échelle pilote avec succès. Il souligna que le procédé pouvait être

utilisé en continu et que les temps de production étaient réduits en comparaison avec les extractions à contre-courant par des solutions aqueuses alcooliques de citrus.



Extraction sur poroplast.

Cette technique mise au point par Fleisher en 1994 a pour principe l'extraction liquide-liquide. Le poroplast, obtenu à partir du téflon, est utilisé comme phase stationnaire non adsorptive, et est imprégné d'essence de citrus. L'huile est éluée avec une solution aqueuse d'alcool qui permet la migration de l'huile à travers une colonne remplie de cette phase. Les composés hydrophiles se fixent sur les particules de téflon alors que les composés oxygénés sont dissous dans l'éthanol aqueux et séparés ainsi des hydrocarbures.

L'alcool est ensuite concentré à 30% puis réutilisé sur la colonne. La dispersion d'huile ainsi obtenue est éluée sur une seconde colonne remplie également de poroplast avec un solvant polaire de bas point d'ébullition tel que le Fréon ou le chlorure de méthylène. Les composés oxygénés sont ainsi désorbés de l'interface. Le second solvant est éliminé par distillation sous vide de la fraction concentrée. Ce procédé est utilisé pour la production d'essence déterpénée de citrus dans l'industrie.



Séparation en phase gazeuse.

Un système de chromatographie en phase gazeuse à gros débit a été proposé par la firme française Elf aquitaine et la société de Recherches et Techniques industrielles pour diverses séparations dont la déterpénation (Chapelet Letourneux & al. 1980). La colonne de séparation ayant un diamètre de 400 mm pour 1,5 m de long est remplie d'un support imprégné d'une phase stationnaire polaire. La température de travail est de 150°C et la quantité injectée est de 30 g/s pour une durée d'injection de 10 secondes. Le débit de gaz vecteur est de 60 m³/h. On opère par cycles pouvant varier de 1 à 5 minutes et les différentes manœuvres sont entièrement automatisées.

II.2.3.4. Les procédés combinés.

En 1960, Arctander utilisa la combinaison d'une distillation fractionnée et d'une extraction sélective par solvant. L'huile est ainsi distillée dans un appareil en verre sous vide, la température n'excédant pas 50°C. Lorsque les 2/3 des hydrocarbures ont été séparés, la distillation est stoppée et la concentration de la fraction obtenue par extraction par solvant à 50 à 60%. L'alcool est éliminé par évaporation sous vide, l'essence déterpénée étant obtenue après distillation fractionnée sous vide poussé (pression < 0,1 mm Hg).

En 1975, Rockland et Debenedict combinèrent une distillation moléculaire à une chromatographie d'adsorption sur alumine neutre. L'élution des hydrocarbures terpéniques se fait avec du pentane, celle des composés oxygénés avec de l'éthanol. Les fractions sont

encore une fois concentrées par distillation sous vide. Le procédé n'a cependant pas eu d'application industrielle.

II.2.3.5. Autres procédés.

En 1966, Norman et Craft pratiquèrent la déterpénation par extraction par deux solvants utilisant le diméthyl sulfoxyde (DMSO) et le pentane. Bien que le procédé donne de bons résultats en laboratoire, il est improbable qu'il trouve application dans l'industrie, le DMSO étant difficile à éliminer de l'essence déterpénée.

En 1992, Brose & al. utilisèrent la haute sélectivité de la cyclodextrine (CD) pour séparer les composés oxygénés de l'huile de citrus à basse température. En pratique, l'huile circule d'un côté d'une membrane hydrophile, la solution refroidie de CD circule de l'autre côté de la membrane. En effet, une basse température favorise la solubilité des composés oxygénés dans la CD. Les composés oxygénés de l'huile d'orange diffusent à travers la membrane et forment des complexes avec la CD. La température de la solution de CD est par la suite élevée puis on procède à sa récupération par aspiration vers une seconde membrane hydrophile. Lorsque la température est élevée, les composés oxygénés se séparent de la CD et passent à travers la seconde membrane donnant une solution chaude d'essence d'orange enrichie en composés oxygénés : une essence 5 fois concentrée a pu ainsi être obtenue par ce procédé à l'échelle pilote.

II.2.4. OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

La mise en œuvre d'un procédé industriel nécessite la mise au point des conditions expérimentales dont dépendent la rentabilité et la qualité du produit obtenu. Le développement d'un nouveau procédé, de même que l'optimisation d'un procédé déjà existant, peut être rapidement maîtrisé grâce à l'utilisation de méthodes statistiques et mathématiques introduites sous forme de plans d'expériences. Elles assurent une réduction des quantités de matière et d'énergie ainsi que la fiabilité des résultats en un minimum de temps et prennent appui sur des logiciels.

Les avantages de cette stratégie sont multiples : elle permet de diriger l'expérimentation en un nombre minimal d'expériences, d'exploiter les résultats sous forme d'un modèle mathématique empirique susceptible d'aboutir à l'optimisation des conditions de travail et de déterminer les effets des facteurs ainsi que leurs interactions.

Le champ d'application de cette méthodologie est très large et englobe non seulement les sciences expérimentales classiques (physique, chimie, biologie...) mais également les sciences humaines, l'économie... (Perrin & al. 1995).

Pour établir l'opportunité et l'intérêt d'une séparation par évaporateur à film, une stratégie expérimentale a été choisie par adoption d'un plan d'expériences, l'objectif étant d'optimiser le degré de déterpénation en fonction des paramètres opératoires, vitesse d'agitation, débit d'alimentation, température de distillation.

II.2.4.1. Principe des plans d'expérience.

Le contexte d'utilisation des plans d'expériences recouvre des phénomènes de type boîte noire, dont on cherche à comprendre le fonctionnement et en optimiser les performances (Benoist & al., 1994).

Les plans d'expériences permettent d'étudier l'influence d'un grand nombre de variables sur une ou plusieurs grandeurs considérées. Le phénomène étudié peut être mis sous la forme mathématique suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{II-7})$$

y étant la grandeur qui nous intéresse, appelée réponse, et x_i les variables sur lesquelles on peut agir, appelées facteurs.

En fonction des besoins de l'étude, on définit pour un facteur i une valeur inférieure et une valeur supérieure, ce qui constitue le domaine d'étude.

La littérature propose de nombreuses structures expérimentales qui présentent chacune des avantages et des inconvénients. Selon le plan expérimental choisi, le modèle obtenu sera un polynôme du premier degré, ce qui traduit une relation linéaire entre les facteurs et la réponse du système, ou du second degré, ce qui aboutit à des surfaces de réponse. Dans ce cas, les plus couramment utilisées sont les plans de Dohler et les plans composites. Ces derniers s'utilisent dans le cas d'une stratégie orientée vers l'optimisation ou la prévision des réponses. Ils permettent de décrire l'évolution de la réponse pour un nombre limité de facteurs qui doivent tous être quantitatifs et continus. Le comportement de la réponse est alors représenté par une surface de réponse, qui permet d'estimer la réponse y par un modèle quadratique de la forme (Perrin & al. 1995), (Montgomery. 1984), (Schimmerling & al.1998) :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{II-8})$$

x_i étant les facteurs, a_i et a_{ij} les estimations des coefficients du modèle et ε l'écart entre les valeurs observées de la réponse et les valeurs estimées par le modèle appelé aussi résidu.

Ces plans sont conçus pour être conduits en plusieurs séquences (Goupy. 1988). Les deux premières séquences servent à estimer la partie linéaire du modèle :

$$\mathbf{a}_0 + \sum_{i=1}^k \mathbf{a}_i \mathbf{x}_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \mathbf{a}_{ij} \mathbf{x}_i \mathbf{x}_j \quad (\text{II-9})$$

et la dernière séquence la partie quadratique : $\sum_{i=1}^k \mathbf{a}_{ii} \mathbf{x}_i^2$ (II-10)

- ② **1° séquence** : elle consiste à réaliser un essai répété au centre du domaine expérimental et permet d'estimer la variance et ainsi de tester l'influence d'un ou plusieurs facteurs qualitatifs sur une variable.
- ② **2° séquence** : elle consiste à réaliser un plan factoriel complet, les facteurs ayant 2 niveaux. Cette séquence permet d'estimer la partie linéaire du modèle ainsi que les interactions.
- ③ **3° séquence** : elle complète les essais déjà réalisés. Les nouvelles combinaisons dessinent une étoile dans l'espace des facteurs. Le plan ainsi obtenu est appelé plan en étoile.

L'avantage de ces plans réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré.

La méthodologie expérimentale est la suivante :

- ⇒ Définition du but de l'investigation : sélectionner les réponses à mesurer, les variables (facteurs) et leurs niveaux, c'est-à-dire le domaine d'étude.
- ⇒ Construire un plan du 1^o ordre avec des répétitions au centre ou en chaque point du plan. Faire les expériences et les analyser.
- ⇒ Analyse de variance : un ajustement du modèle est-il nécessaire ?
 - Si oui continuer l'optimisation (direction de la plus grande pente ou méthode simplex)
 - Si non augmenter le plan au second degré. Faire les expériences et les analyser. Calculer les valeurs de l'optimum et construire la surface de réponse.

II.2.4.2. Optimisation par la méthode SIMPLEX.

Le principe de la méthode SIMPLEX est de rechercher la position de l'optimum connaissant les coordonnées d'un point (point de base), soit à partir de manipulations préliminaires soit par la littérature. Cette méthode permet de se déplacer le long de la surface de réponse grâce au choix d'un simplexe (Annexe A.I.2) (Porte & al., 1984).

La précision avec laquelle on détermine les conditions optimales dépend de la taille du simplex initial. Spendley & al. (1962), conseillent soit de réduire la taille du simplex lorsqu'on s'approche de l'optimum pour localiser le maximum avec plus de précision soit d'utiliser les points du simplex comme un plan d'expériences et, en ajoutant quelques points, de déterminer un modèle quadratique qui fournit le maximum par calcul.

II.2.5. MATERIEL ET METHODES.

Les expériences sont effectuées grâce à l'installation représentée sur la figure II-2.

La masse d'huile essentielle est introduite dans le récipient d'alimentation, la pompe à vide est alors mise en marche. Les facteurs étudiés sont le débit d'alimentation, la température de chauffage et la vitesse d'agitation (tableau II-4). Le choix du domaine expérimental s'est fait sur la base des résultats obtenus au cours des essais préliminaires.

⇒ La pression a été fixée pour cette série à 200 mm de mercure. Bien que la vocation de l'appareil soit la distillation à court trajet, la gamme de pression relativement élevée est imposée par l'état de l'appareil.

La gamme de température s'inspire d'essais préliminaires (Gaouer, 1994), veillant à préserver l'identité des composés thermosensibles.

Les débits préconisés par le constructeur varient de 0,04 à 1 kg/h alors que les pressions peuvent atteindre quelques mm de mercure.

⇒ Une fois l'équilibre atteint (température et pression), le robinet d'alimentation est ouvert pour une durée qui permet d'assurer un débit d'alimentation constant. Les échantillons de distillats et de résidus ainsi obtenus sont pesés à 0,0001 g près.

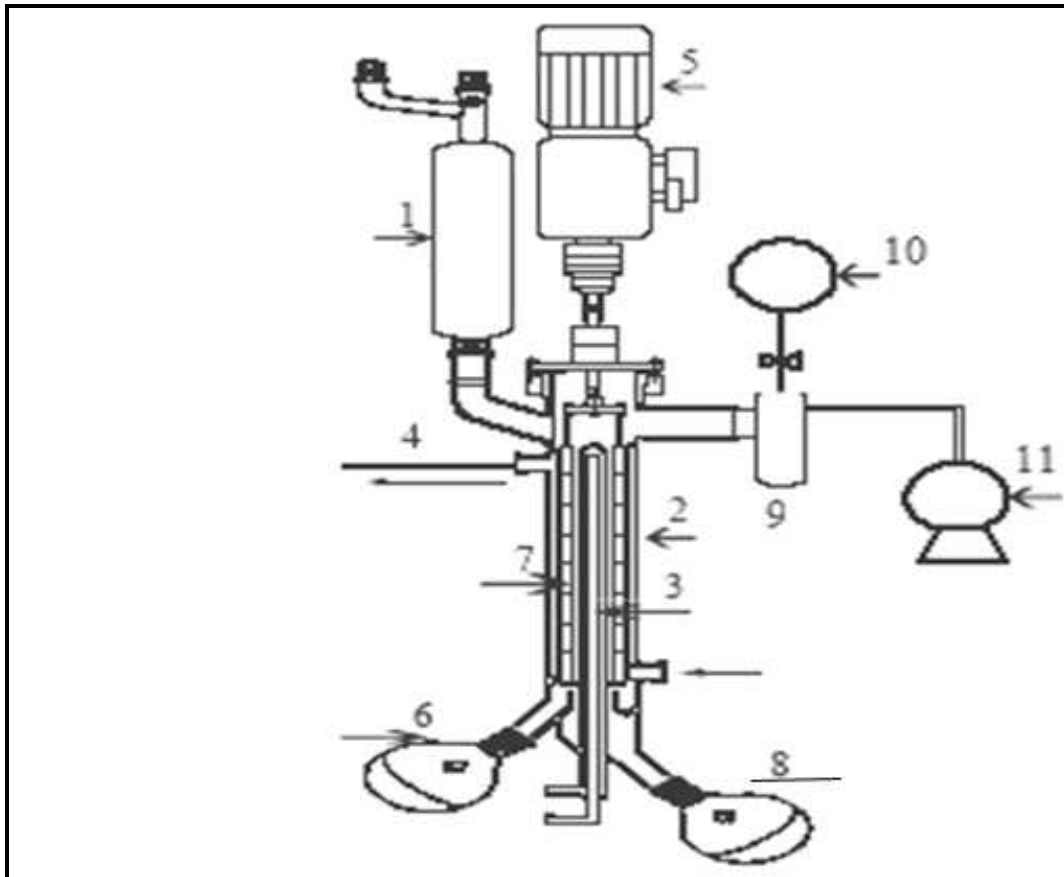


Figure II-2 : Schéma de l'appareil à film agité.

1. Récipient d'alimentation 2. Evaporateur 3. Condenseur interne 4. Fluide de chauffage 5. Moteur d'agitation 6. Résidu 7. Pales de l'agitateur

8. Distillat 9. Piège à vapeurs 10. Manomètre. 11. Pompe à vide

Caractéristiques géométriques de l'appareil

- Diamètre intérieur (tube intérieur évaporateur) : 0,055 m
- Diamètre extérieur (tube intérieur évaporateur) : 0,065 m
- Aire chauffée : 0,043 m²
- Hauteur chauffée : 0,25 m
- Diamètre du rotor : 0,053 m
- Entrefer : 0,001 m
- Dimension de la pale : 0,0012 m
- Nombre de pales : 3
- Epaisseur de la paroi : 0,0033 m
- Diamètre extérieur (tube intérieur évaporateur) : 0,0848 m
- Diamètre intérieur (tube intérieur) : 0,078 m
- Diamètre intérieur du tube condensation : 0,014 m
- Diamètre extérieur du tube condensation : 0,021 m

II.2.6. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.2.6.1. Formalisation du problème.

La formalisation du problème peut se schématiser par la boîte noire de la figure II.3.

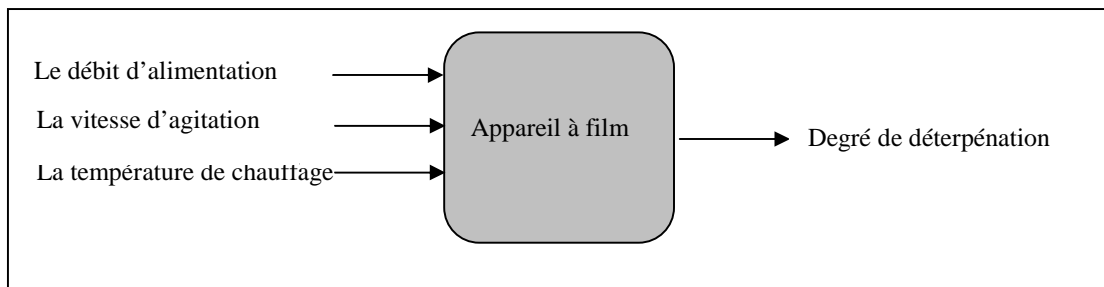


Figure II.3 : Boîte noire associée au procédé de déterpénération

Le domaine expérimental a été défini comme indiqué dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Facteurs et domaine expérimental.

Variables	Facteurs	Niveaux	
		- 1	+1
X ₁	Débit (kg/h)	0,18	0,64
X ₂	Température (°C)	40	70
X ₃	Vitesse d'agitation (s ⁻¹)	10,5	20,9

II.2.6.2. Construction du plan.

L'objectif du travail étant l'optimisation du procédé de déterpénération de l'huile essentielle, la réponse étudiée est le degré de déterpénération D défini par la relation (II-4).

$$D = \frac{\text{Masse d'huile initiale}}{\text{Masse d'huile finale}}$$

La matrice d'expérience obtenue est une matrice factorielle complète 2³, correspondant à la séquence 2, (expériences de 7 à 14) à laquelle est associée une matrice en étoile correspondant à la séquence 3 (expériences de 15 à 20) et 6 points au centre correspondant à la séquence 1 (expériences de 1 à 6) (tableau II-5).

Le tableau II-5 regroupe le plan d'expérimentation et les résultats obtenus.

Tableau II-5 : Résultats expérimentaux.

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	T(°C)	Q(ml/s)	Q(kg/h)	ω (s ⁻¹)	Y = D
1	0	0	0	55	0,10	0,36	15,75	1,25
2	0	0	0	55	0,10	0,36	15,75	1,22
3	0	0	0	55	0,10	0,36	15,75	1,21
4	0	0	0	55	0,10	0,36	15,75	1,23
5	0	0	0	55	0,10	0,36	15,75	1,26
6	0	0	0	55	0,10	0,36	15,75	1,30
7	-1	-1	-1	40	0,05	0,18	10,50	1,13
8	-1	-1	+1	40	0,05	0,18	20,90	1,40
9	-1	+1	-1	40	0,15	0,54	10,50	1,10
10	-1	+1	+1	40	0,15	0,54	20,90	1,09
11	+1	-1	-1	70	0,05	0,18	10,50	1,62
12	+1	-1	+1	70	0,05	0,18	20,90	1,65
13	+1	+1	-1	70	0,15	0,54	10,50	1,26
14	+1	+1	+1	70	0,15	0,54	20,90	1,29
15	- α	0	0	30	0,10	0,36	15,75	0,80
16	+ α	0	0	80	0,10	0,36	15,75	1,37
17	0	- α	0	55	0,016	0,057	15,75	2,21
18	0	+ α	0	55	0,18	0,64	15,75	1,30
19	0	0	- α	55	0,10	0,36	06,30	1,39
20	0	0	+ α	55	0,10	0,36	24,00	1,24

II.2.6.3. Plan factoriel complet.

Le plan factoriel complet à deux niveaux correspond aux expériences de 7 à 14 du tableau II-5 (2^o séquence) avec répétition au centre correspondant aux expériences de 1 à 6 (1^o séquence).

L'analyse de la variance des résultats est donnée sur le tableau II-6. Le test de courbure est basé sur l'hypothèse qu'il n'y a pas d'effet quadratique (la somme des coefficients des effets quadratique serait nulle si on teste un modèle du second degré). La P-value est de 0,028 et donc assez faible pour refuser l'hypothèse qu'il n'y pas d'effet quadratique.

La présence d'une courbure nécessite de postuler pour un modèle d'ordre deux, soit un plan à surface de réponse.

D'autre part, l'effet de chacun des facteurs est jugé significatif si sa P-value est inférieure à 5%. Ainsi seuls les effets de la température et du débit semblent significatifs ainsi que leur effet d'interaction.

Tableau II-6 : Analyse de la variance pour le plan factoriel complet

($R^2 = 0,969$; $R^2_{Aj} = 0,925$)

Facteur	Somme des Carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	P-value
Courbure	0,021	1	0,021	9,311	0,028
(1) Température	0,151	1	0,151	65,647	0,000
(2) Débit	0,140	1	0,140	60,959	0,001
(3) Vitesse d'agitation	0,013	1	0,013	5,556	0,065
1 * 2	0,018	1	0,018	7,834	0,038
1 * 3	0,005	1	0,005	2,170	0,201
2 * 3	0,010	1	0,010	4,253	0,094
Erreur	0,012	5	0,002		
Somme des carrés totaux	0,370	12			

II.2.6.4. Plan composite centré.

Les expériences complémentaires (séquence 3) correspondantes aux points en étoile sont réalisées (expériences de 15 à 20 données en tableau II-5). Les résultats de l'analyse de la variance sont donnés dans le tableau II-7.

L'analyse des résultats permet de conclure que les effets de la température et du débit sont significatifs ainsi que les effets d'ordre deux. Pour les cas où les valeurs de P-value sont supérieures à 5%, on ne peut rejeter l'hypothèse de nullité des coefficients des effets correspondants.

La lecture du tableau montre que l'on peut considérer que l'effet de l'agitation ainsi que les effets d'interaction sont tous nuls. Dans ce cas les effets non significatifs peuvent être supprimés afin que l'équation de régression soit la plus simple possible.

Tableau II-7 : Analyse de la variance pour le plan composite

(R² = 0,783; R²Aj = 0,587)

Facteur	Somme des Carrés	Degré de liberté	Moyenne des Carrés	F	P-value
(1)Température (L)	0,172	1	0,172	160,968	0,000
Température (Q)	0,633	1	0,633	591,322	0,000
(2)Débit (L)	0,433	1	0,433	404,369	0,000
Débit (Q)	0,303	1	0,303	282,732	0,000
(3)Vitesse d'agitation (L)	0,002	1	0,002	1,615	0,260
Vitesse d'agitation (Q)	0,055	1	0,055	51,304	0,001
1L * 2L	0,018	1	0,018	16,749	0,009
1L * 3L	0,005	1	0,005	4,673	0,083
2L * 3L	0,010	1	0,010	9,159	0,029
Manque d'ajustement	0,312	5	,062	58,309	0,000
Erreur	0,005	5	0,001		
Somme des carrés total.	1,463	19			

Si on ignore l'effet de l'agitation au premier degré et des interactions non significatives (température-agitation), l'équation de régression pour le modèle du second degré est la suivante :

$$D = 1,299 - 0,588 Q + 0,260T + 0,133 \omega^2 + 0,945Q^2 - 0,598 T^2 - 0,108TQ - 0,118Q \omega$$

(II-11)

L'analyse des coefficients de régression correspondants à ces résultats est donnée dans le tableau II-8.

Tableau II.8 : Coefficients de régression du modèle composite simplifié

Facteur	Effet et interactions	Erreur Type	P-value
Moyenne	1,299	0,013	0,000
(1)Temp. (L)	0,260	0,021	0,000
Temp (Q)	-0,598	0,025	0,000
(2)Débit (L)	-0,588	0,029	0,000
Débit (Q)		0,056	0,000
1L * 2L	-0,108	0,026	0,009
2L * 3L	-0,118	,040	0,032

La représentation de la surface de réponse est donnée en figure II-4. L'expression du modèle permet d'évaluer les effets des facteurs.

L'augmentation du débit diminue le degré de déterpénation, l'effet du facteur débit est le plus important (coefficient de régression 0,945), les temps de séjour diminuant dans l'appareil lorsque les débits augmentent, ce résultat est prévisible. Par ailleurs, l'augmentation de la température, bien que moins significative, diminue le degré de déterpénation et défavorise la séparation (coefficient de régression -0,598). Par contre, l'effet de la vitesse d'agitation n'est pas significatif ainsi que l'effet de l'interaction débit-température.

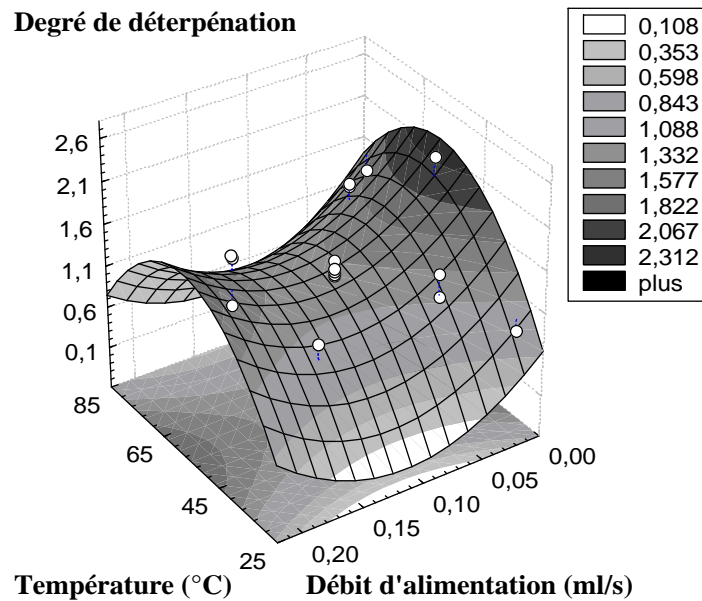


Figure II-4 : Surface de réponse D= f(Q,T)

II.2.6.5. Evaluation de l'optimum.

Le problème d'optimisation se ramène à la recherche de l'extremum d'une fonction à deux variables définie et différentiable dans le domaine d'étude. Si la fonction admet en un point du domaine un extremum relatif, la différentielle de D s'annule en ce point.

Ce qui revient à calculer le point correspondant à :

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial D}{\partial Q} = 0 \quad (\text{II-12})$$

La différenciation de l'équation II-11 aboutit à une solution impossible, ce qui permet de déduire que l'équation n'admet pas d'optimum dans le domaine considéré. La courbe de réponse donnée en figure II-4 confirme l'absence d'un maximum dans le domaine d'étude, dans ce cas la théorie d'optimisation préconise de considérer comme optimum la valeur supérieure du domaine (Beveridge, 1970).

II.2.6.6. Optimisation par la méthode simplex.

Pour approcher la valeur optimale du degré de déterpénation une démarche séquentielle expérimentale par la méthode du simplex est adoptée.

La valeur supérieure du degré de déterpénation obtenue par le plan composite est donnée par l'expérience 17 soit $Q = 0,057$ kg/h et $T = 55^\circ\text{C}$. Parmi les 3 facteurs étudiés, deux seulement ont été retenus pour l'optimisation par simplex pour simplifier la démarche. En effet, l'effet de la vitesse d'agitation peut être négligé, nous choisissons de la fixer à sa valeur moyenne : $15,75\text{ s}^{-1}$.

Pour la construction du premier simplex (Annexe A.I.2), le point de base choisi est celui obtenu par l'expérience 17. La diminution du débit augmente le degré de déterpénation, nous choisissons d'évoluer vers les faibles valeurs du débit. Les calculs correspondant aux points B et C sont donnés en tableau II-11 ainsi que les valeurs obtenues de D pour ce simplex.

Pour les expériences suivantes, nous choisissons une valeur minimale du débit $Q = 0,036$ kg/h, ce choix est dicté par plusieurs impératifs. D'une part, les valeurs de débit utilisées sont très proches, la différence est du même ordre que l'erreur expérimentale. De plus une diminution ultérieure du débit entraîne une concentration rapide de l'huile essentielle en haut du réacteur et une augmentation considérable de la viscosité qui fait que le temps de séjour devient important et peut mener à la dégradation thermique des composés. Les points D, E, F, G constituent les expériences suivantes. La construction des simplex est résumée en tableau II.10.

Tableau II-11 : Matrice du simplex.

Exp	Points	Coordonnées des simplex		Q (x ₁) (ml/s)	Q (x ₁) (kg/h)	T (x ₂) (°C)
		Pas de variations : $\Delta x_1 = - 0,005$ ml/s $\Delta x_2 = 20^\circ\text{C}$				
17	A	X ₁ =0	X ₂ =0	0,016	0,057	55,0
21	B	X ₁ =p	X ₂ =q	0,008	0,030	60,2
22	C	X ₁ =q	X ₂ =p	0,014	0,050	74,3
23	D	Milieu entre B et C		0,010	0,036	67,25
24	E	Milieu entre B et D		0,010	0,036	63,5
25	F	Milieu entre C et D		0,010	0,036	70,8
26	G	Milieu entre E et D		0,010	0,036	65,4

La mise en œuvre de ces expériences aboutit à l'optimum (Tableau II.11), qui se situe au point :

$Q=0,036$ kg/h, $T= 65,4$ °C, $\omega=15,75$ s⁻¹ pour une pression de 200 mm Hg (point G).

Pour vérifier l'influence de la pression, nous effectuons une expérience dans les mêmes conditions de température, débit et agitation à $P=100$ mm Hg (point H). Le résultat révèle qu'une diminution de la pression favorise la séparation.

Ces résultats montrent que les conditions expérimentales optimales de déterpénation par évaporateur à film dans les conditions opératoires choisies, correspondent aux résultats suivants :

$T= 65,4$ °C, $\omega= 15,75$ s⁻¹, $Q= 0,036$ kg/h, sous une pression de 100 mm Hg.

Ces conditions ont permis l'élimination de 85,7 % de la masse initiale de l'huile essentielle.

Tableau II-11 : Résultats de l'optimisation.

Exp	Point	Q (kg/h)	T (°C)	D (%)	Limonène (%)	Decanal (%)	CO (%)
17	A	0,057	55,0	2,21	92,49	0,285	1,655
21	B	0,003	60,2	3,13	89,47	0,289	3,493
22	C	0,050	74,3	4,36	71,72	0,239	5,962
23	D	0,036	67,25	6,74	61,13	0,204	6,804
24	E	0,036	63,5	4,18	72,33	0,238	4,614
25	F	0,036	70,8	4,41	63,98	0,626	
26	G	0,036	65,4	7,00	63,78	0,234	9,007
Coordonnées de l'optimum obtenu par la méthode simplex :							
Q=0,036 kg/h, T= 65,4 °C, $\omega=15,75$ s ⁻¹ pour P= 200 mm Hg							
27	H	0,036	65,4 (100 mmHg)	11,8	44,92	0,568	16,169
Huile essentielle					94,73	0,114	0,87

Le tracé du degré de déterpénation en fonction de la température en figure II-5 révèle une température optimale de 65°C, alors que le tracé de $D = f(Q)$ montre bien la diminution du degré de déterpénation en fonction du débit (figure II-6) ainsi qu'une plage ($Q > 0,1$ kg/s) pour laquelle sa valeur est très faible.

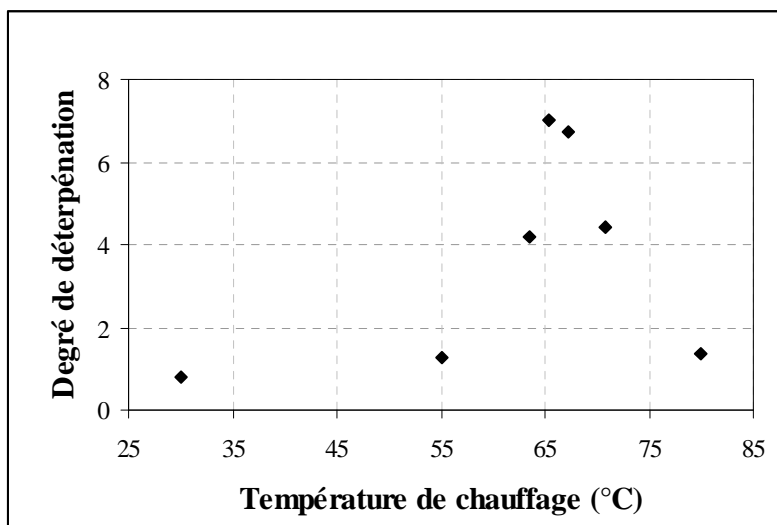


Figure II-5 : Evolution du degré de déterpénation D en fonction de la température ($Q=0,10\text{ml/s}$, $\omega=15,75\text{ s}^{-1}$).

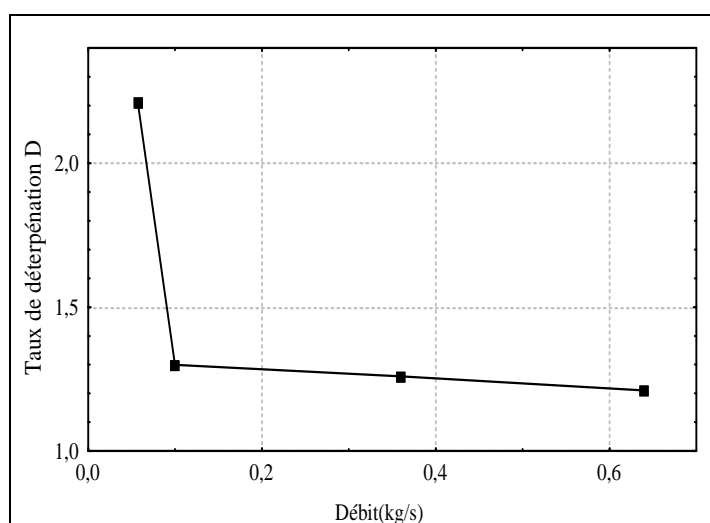


Figure II-6 : Evolution du degré de déterpénation en fonction du débit ($T=55^\circ\text{C}$, $\omega=15,75\text{ s}^{-1}$).

L'analyse de l'échantillon concentré sous les conditions optimales, par chromatographie en phase gazeuse, a permis le calcul des teneurs relatives des principales familles de composés.

Il correspond à un degré de déterpénation de 11,8 et une concentration des composés oxygénés de 18,2 relativement à leur teneur dans l'huile essentielle. La fraction légère (distillat) composée de mono et sesquitérpènes contiennent 98 à 99% de limonène.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus par différents procédés ayant fait l'objet de publications et sont regroupés dans le tableau II-12.

Tableau II.12 : Comparaison de la qualité de l'essence déterpénée en fonction du procédé utilisé.

	Terpènes (%)		Oxygénés (%)			Limonène (%)	
	H.E	H.D	H.E	H.D	HE/HD	H.E	H.D
Distillation par évaporateur à film agité (65,4°C, 100 mm Hg) (Zeboudj, 2005)	98,2	54,6	0,87	15,9	18,2	94,7	44,9
Distillation par évaporateur à film agité (57-62°C, 10 mm Hg) (Vora, 1983)	97,8	61,2	1,0	9,9	9	95,2	57,0
Distillation par évaporateur à film (122°C 143 mm Hg) (Tatéo, 1990)	98,3	92,8	1,3	4,1	3,1	-	-
Distillation fractionnée (58-64°C, 9,88 mm Hg) (Pino & al, 1992)	93,6	58,7	1,8	33,3	18,5	91,4	51,8
Extraction par Solvant (Ethanol à 70%) (Owusu & al. 1986)	97,8	2,1	1,3	90,2	70	96,1	1,82
Adsorption sur gel de silice (éthanol/eau à 95%) (Ferrer & al. 1987)	98,4	-	1,5	-	-	95,7	12,9

Ils montrent l'intérêt particulier du procédé d'extraction par solvant dont la fraction déterpénée est très riche en composés oxygénés.

Cette méthode de séparation utilise la différence de solubilité entre les composés, le mélange éthanol/eau utilisé permet la solubilisation des composés oxygénés dans l'alcool, les terpènes restent dans la phase aqueuse.

Les procédés n'impliquant pas de solvants paraissent ainsi plus intéressants du point de vue économique, l'étape d'extraction du solvant implique un investissement supplémentaire.

La démarche expérimentale adoptée par planification d'expériences a permis d'affiner les conditions opératoires optimales, les teneurs en composés oxygénés ont été multipliées par 18 dans notre cas, valeur nettement supérieure aux résultats obtenus selon le même procédé par Vora (1983) et par Tatéo (1990), un abaissement supplémentaire de la pression peut améliorer ce résultat.

II.3. Conclusion.

L'analyse de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie par chromatographie en phase gazeuse avec calcul des indices de rétention et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse a permis d'identifier 32 composés et d'évaluer leurs teneurs relatives.

L'utilisation de la technique du film en comparaison avec les différentes techniques proposées dans la bibliographie regroupées dans le tableau II-12 permet de conclure que, bien que les résultats obtenus au cours de l'extraction par solvant soient les plus intéressants pour une déterpénation totale de l'huile essentielle, le rapport prix de revient/prix de la fraction concentrée détermine le choix. Pour une concentration de l'huile essentielle, le procédé par évaporateur à film est intéressant puisqu'il permet de concentrer environ 6 fois l'échantillon d'huile essentielle en augmentant 18 fois sa teneur en composés oxygénés tout en limitant les risques de dégradations thermiques (les temps de séjour dans l'appareil sont de l'ordre de quelques secondes).

CHAPITRE III

MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT

III.1. HYDRODYNAMIQUE DE L'ÉCOULEMENT.

III.1.1. INTRODUCTION.

Les phénomènes de transfert de chaleur et de matière fortement liés à l'hydrodynamique se déroulent dans l'échangeur à film. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'épaisseur du film et sur le temps de séjour moyen, ainsi que la modélisation de l'écoulement, en vue de faciliter la maîtrise et la compréhension du comportement thermique de ces appareils.

III.1.2. REGIME D'ÉCOULEMENT.

Dans le cas du film tombant, l'écoulement est caractérisé par le nombre de Reynolds Re_F et, suivant sa valeur, on distingue différents régimes d'écoulement :

Laminaire : $Re_F < 25$ **Transitoire** : $25 < Re_F < 400$ **Turbulent** : $Re_F > 400$

Dans le cas du film mince mécaniquement agité on ne peut définir le régime d'écoulement uniquement comme laminaire ou turbulent comme dans le cas de l'écoulement en conduite, du fait de la présence d'une surface libre qui peut être lisse ou recouverte de vagues et ondulations de diverses origines sans que cela soit significatif d'un écoulement turbulent. Il n'y a pas seulement apparition de vagues à la surface libre suite à l'accroissement du débit mais également création de turbulence à l'intérieur du film par suite de l'agitation du rotor. C'est ainsi que l'on a constaté l'apparition d'instabilités de type « vortex de Taylor » dans le film liquide.

Schweizer (1981) a montré que le nombre de Taylor, qui sert habituellement de critère d'apparition d'instabilités, doit être remplacé dans le cas du film agité par l'expression :

$$Re_R \cdot Re_F^{0.33} \cdot \left(\frac{1}{Z}\right)^{0.33} \cdot \left(\frac{b}{S}\right)^{0.33} \cdot \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^2 > 37,5 \quad (III.1)$$

Cette expression empirique est valable dans le domaine de viscosité allant de 0,08 à 10 Pa.s et fait apparaître le nombre de Reynolds de rotation Re_R

III.1.3. ÉPAISSEUR DU FILM.

L'épaisseur du film conditionne à elle seule beaucoup de ses propriétés notamment les phénomènes de transferts de matière et de chaleur et le temps de séjour. Cette épaisseur

dépend de nombreux paramètres dont la géométrie de la paroi, l'organe d'agitation, les propriétés physiques du fluide. Elle détermine le temps de séjour qui est un des principaux paramètres agissant sur l'évolution du processus, évaporation ou réaction chimique.

III.1.3.1. Description de l'écoulement.

Pour les appareils mécaniquement agités, la structure du film au cours de l'écoulement comporte 3 zones distinctes représentées en figure III.1. (Tayemans, 1988).

1. vague en boucle.
2. entrefer
3. zone d'écoulement en film.

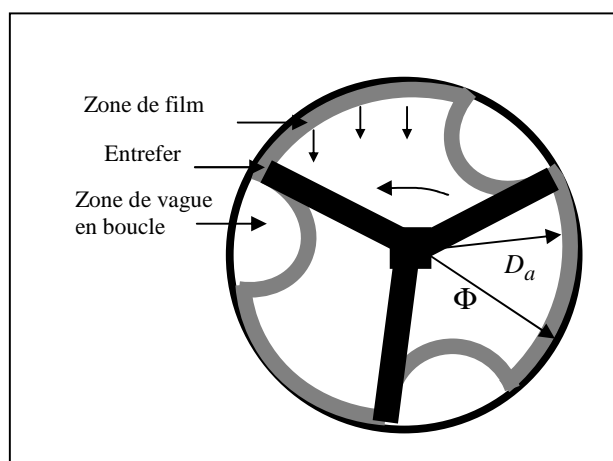


Figure III.1: Configuration de l'épaisseur du film

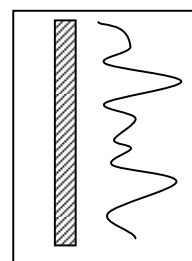


Figure III.2 : Configuration du film ruisselant

Malgré l'hétérogénéité de forme et de comportement de ces films, les auteurs conservent le concept de la couche homogène, et définissent une épaisseur fictive moyenne du film agité. Les contributions respectives de ces zones déterminent l'intensité des flux de transfert dans le film et l'évolution du fluide dans l'appareil est tributaire de sa répartition dans les trois zones définies et de l'importance des vitesses axiales et tangentielles.

Taeymans (1988) a établi les profils analytiques de vitesse pour chacune des zones, la pertinence de ses résultats a été confirmée grâce aux essais expérimentaux de Schweizer (1981). Ces résultats fournissent d'importants éléments d'informations sur l'écoulement.

☞ Au cours de l'agitation, l'extrémité d'une pale pousse devant elle une *vague en forme de boucle*, nourrie par la couche recouvrant la surface et constituée d'un liquide

continuellement renouvelé (Taeymans. 1988), (Leenaerts, 1988). La dimension de cette vague dépend des propriétés physiques du liquide et du débit d'alimentation. La vitesse verticale est nettement supérieure à celle d'un film ruisselant, l'écoulement est instable et présente simultanément des composantes horizontale et verticale de la vitesse. Schweizer (1981) assimile la section de cette vague à un triangle rectangle (Figure III.3) pour lequel il a établi des corrélations permettant de calculer les dimensions en fonction de paramètres adimensionnels.

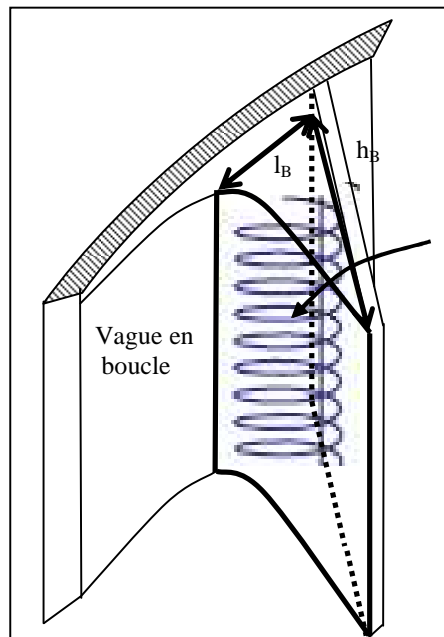


Figure III.3. Zone de vague en boucle

Les profils de vitesse mesurés au cours de ce travail sont d'une importance déterminante pour la compréhension des phénomènes s'y déroulant, ils permettent de constater que la vitesse verticale dans la vague en boucle est nettement supérieure à celle d'un film ruisselant, que l'écoulement est instable et qu'il présente simultanément des composantes horizontale et verticale de la vitesse

➤ Dans l'*entrefer*, les veines fluides sont laminées et la vitesse verticale tend vers zéro, le liquide est retenu dans sa descente par le mouvement de la pale. La composante tangentielle de la vitesse est telle que le liquide reste suspendu entre les deux parois planes (surface de l'appareil et pale).

➤ Dans la *zone de film*, après le passage de la pale, le liquide tend à poursuivre le mouvement imprimé par la pale et se répartit en un film d'épaisseur approximativement constante, turbulente au début mais dont l'intensité de turbulence s'amortit rapidement pour donner à l'écoulement une configuration qui s'apparente à celle d'un film ruisselant. Le

liquide ruisselle ensuite verticalement et la composante horizontale de la vitesse est négligeable.

Selon Cvenegros (2001), le liquide se déplace sur le cylindre de l'évaporateur sous forme de ruisseaux qui dévient après passage de la pale et sont capturés à un niveau plus bas par l'agitateur, seule une faible quantité arrivant à s'écouler jusqu'au bas de l'appareil. Dans ce dernier cas les courbes DTS s'allongent et présentent de multiples petits pics. Ce cycle étagé se répète pour les pales suivantes et l'agitation ainsi que la turbulence du film est reproduite à intervalles réguliers sur toute la surface cylindrique balayée par le rotor.

Dès le régime laminaire le film donne lieu à la formation de vagues de forme et de périodicité variées, à une certaine distance du dispositif d'alimentation, le dispositif d'introduction joue un rôle important sur le mécanisme de déclenchement des vagues dont l'aspect est régulier et sinusoïdal comme le montre la figure III.2. La formation des vagues s'accompagne d'une modification importante des transferts entre les phases en contact. Les accroissements notés ne peuvent avoir comme origine l'augmentation très faible de la surface d'échange par suite de la présence des vagues mais résultent d'une restructuration de l'écoulement dans toute l'épaisseur du film.

Bien que les pales n'entrent pas en contact avec la surface supportant le film, leurs extrémités en sont suffisamment proches pour affecter l'épaisseur du film liquide même si celle-ci ne comble pas l'intervalle libre entre les pales et la paroi (entrefer).

III.1.3.2. Epaisseur moyenne du film agité.

Pour un appareil de type donné, (Leenaerts, 1988), le temps de passage τ (s) est défini par :

$$\tau = \frac{V_R}{q_V} \quad (\text{III.2})$$

Le temps de passage est relié à l'épaisseur moyenne \bar{e} (m) du film par la relation :

$$\bar{e} = \frac{\tau q_V}{\pi D_i} \quad (\text{III.3})$$

On introduit le débit volumique par unité de périmètre mouillé : $Q_v = \frac{q_V}{\pi D_i}$ ($\text{m}^3/\text{m.h}$)

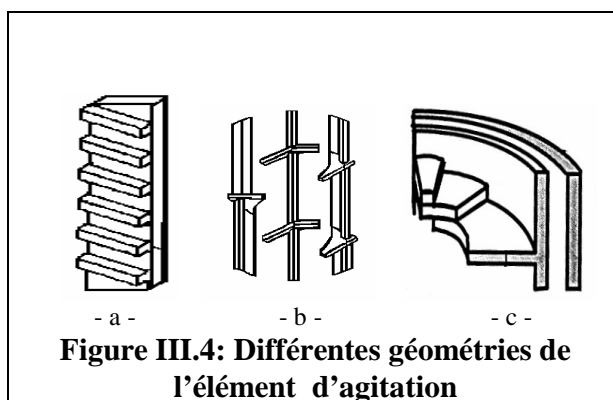
La détermination expérimentale simultanée de τ et de q_V conduit ainsi au calcul de l'épaisseur \bar{e} fictive du film.

III.1.3.2.1. Influence des paramètres opératoires sur l'épaisseur moyenne du film agité.

Des études effectuées par Gaillard (1986) sur de l'eau ont montré que la vague en boucle existe même si l'entrefer n'est pas rempli de liquide. En effet ceci est expliqué par le fait que l'écoulement en film d'un liquide peu visqueux fait apparaître des ondes à la surface du fluide et l'épaisseur du film varie alors entre deux valeurs limites qui dépendent du nombre de Reynolds de film.

Schweizer (1981), constate que l'augmentation du débit ou de la viscosité entraîne une augmentation des dimensions de la vague en boucle. En effet, l'augmentation du débit provoque celle du volume de rétention par l'intermédiaire d'une augmentation du volume des vagues en boucle et donc de l'épaisseur moyenne du film.

Ces résultats ont été constatés pour différentes géométries de l'élément d'agitation représentée en figure III.4.a, III.4.b (Cvengros et al., 1995), III.4.c (Bessenet et al., 1998).



De même, si le nombre de pales est augmenté, on observe une diminution de l_B et de h_B (Figure III.3). Le nombre de vagues augmente et le volume de rétention restant le même, chaque vague contient moins de produit et possède par conséquent des dimensions plus petites. La vitesse d'agitation agit quant à elle de façon négative sur h_B et positive sur l_B en raison des forces centrifuges qui plaquent le liquide sur les parois.

Les profils de vitesses analytiques établis par Taeymans (1988) révèlent que les vitesses axiales dans chacune des zones sont inversement proportionnelles à la viscosité dynamique du fluide.

Komori et al. (1989) constatent que, pour des fluides de viscosité élevée, une grande partie du fluide (70%) s'écoule le long de la vague en boucle et que le transfert de matière entre la zone du film et la vague est très faible. Alors que certains auteurs parlent de zone de renouvellement du film, (Mutzenberg 1977), d'autres considèrent que la vague est le siège

d'un flux rapide de liquide court-circuitant les effets thermiques et de matière recherchés dans ce type d'appareil (Taeymans, 1988).

III.1.3.2.2. Corrélation de l'épaisseur moyenne du film en fonction des paramètres opératoires.

Les paramètres physiques impliqués dans l'écoulement relèvent aussi bien des conditions de fonctionnement (débit d'alimentation, vitesse de rotation), des facteurs géométriques caractéristiques de l'appareil (diamètre du rotor D_a , entrefer s , longueur L) que des propriétés physiques du fluide (viscosité dynamique μ , masse volumique ρ). L'épaisseur moyenne sera donc fonction de ces paramètres et une analyse adimensionnelle (Tayemans, 1988) a permis d'établir une équation impliquant différents nombres adimensionnels et s'inspirant des équations disponibles dans la littérature :

$$\frac{\bar{e}}{D_a} = f\left(\frac{L}{D_a}, \frac{s}{D_a}, Re_f, Re_R, Fr\right) \quad (III.4)$$

Cette fonction peut également proposée sous la forme :

$$\bar{e} = f\left(\frac{L}{D_a}, \frac{s}{D_a}, \left(\frac{v^2}{g}\right)^{1/3}, Re_f, Re_R, Fr\right) \quad (III.5)$$

De nombreuses corrélations ont en effet été proposées dans la littérature pour prédire l'évolution de \bar{e} en fonction des conditions hydrodynamiques, elles sont rassemblées dans le tableau III.1.

La diversité de ces corrélations rend difficile le choix pour un appareillage donné. Elles doivent être utilisées avec précautions car elles dépendent des dimensions et de la géométrie de l'appareil utilisé qui ne sont pas toujours suffisamment précisées dans les articles.

Le concept d'épaisseur moyenne pour un film agité ne donne visiblement pas suffisamment d'information concernant le comportement du fluide en écoulement. En effet, cette épaisseur est calculée à partir des résultats de mesures de volumes de rétention et représente une évaluation de l'évolution du volume présent dans l'appareil pour des conditions expérimentales données. Le temps de séjour moyen obtenu par détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour est par contre une information réelle du comportement des particules de fluide à l'intérieur de l'appareil. Son évolution renseigne par conséquent de façon plus précise sur l'hydrodynamique du fluide.

Tableau III.1 : Corrélations pour l'évaluation de l'épaisseur du film agité

Auteurs	Corrélation
Godau (1975) (1 < Re _F < 500)	$\bar{e} = 1,442 \left(\frac{V^2}{g} \right)^{1/3} Re_F^{1/3}$
Zacharov & al. (1970) (3 < Re _F < 1000)	$\bar{e} = 0,932 Re_F^{1/2} \left(\frac{V^2}{g} \right)^{1/3} \exp(0,1 \ln \omega \pi Da)$
Franck & Lutcha (1980) (5 < Re _F < 1000)	$\bar{e} = 0,95 \left(\frac{V^2}{g} \right)^{1/3} Re_F^{0,496} Fr^{-0,062}$
Watanabe & al. (1976)	$\bar{e} = 2,14 \cdot 10^3 \left(\frac{V^2}{g} \right)^{1/3} Re_F^{0,22} Fr^{-0,45}$
Reinemann & al. (1973) (1 < Re _F < 500)	$\bar{e} = 1,8137 \left(\frac{V^2}{g} \right)^{1/3} \left(\frac{Da}{\Phi} \right)^{0,25} Re_F^{0,5} Re_R^{-1/12} Fr^{1/6}$
Kern et Karakas (1959)	$\bar{e} = s + \frac{3,8}{\pi D} \left(\frac{\nu z Q}{\rho g} - \frac{\pi D z s^3}{3} \left(1 - \frac{5s}{4D} \right) \right)^{1/2}$
Domanski & al. (1971)	$\frac{\bar{e}}{D_a} = \frac{s}{Da} + 0,135 \left(\frac{Da}{L} \right)^{0,14} z^{0,29} Eu^{0,14} \left(\frac{g - g_p}{V} \right)^{0,57} Fr^{0,57} Re_R^{-0,72}$
Schweizer (1981) (3 < Re _F < 1000)	$\frac{\bar{e}^3}{9 \frac{V^2}{g}} = 1328 Re_R^{-1,35} \exp(0,000961 Re_R) Re_F^{0,744} z^{0,463} \left(\frac{s}{b} \right)^{0,366}$
Taeymans (1988) (1 < Re _F < 1000)	$\bar{e} = 1,8171 \left(\frac{V^2}{g} \right)^{1/3} Re_F^{0,4584}$

III.2. MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT.

III.2.1. LES ÉCOULEMENTS IDEAUX.

Le génie de la réaction chimique a introduit le concept de réacteur idéal en faisant appel à deux modèles simples d'écoulement des fluides en régime permanent :

➤ **Le réacteur en écoulement piston (R.E.P)**, caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules, a inspiré le *modèle de déplacement idéal* représenté par un écoulement piston sans mélange le long du courant. La distribution de substance est uniforme dans la direction perpendiculaire au mouvement.

$$\frac{dC}{dt} = -v \frac{dC}{dz} \quad (III.6)$$

➤ **Le réacteur parfaitement agité (R.P.A)**, caractérisé par une composition uniforme en tout point et des temps de séjour a priori quelconques, a inspiré le *modèle de mélange idéal*

et consiste à considérer le réacteur réel comme une série de réacteurs parfaitement agités et identiques. Physiquement on peut se rapprocher de ce modèle si le réacteur réel présente des zones de fort brassage séparées par des zones peu agitées.

Si V est le volume total accessible au fluide, J le nombre de réacteurs en série et Q le débit volumique, le bilan de matière sur le $i^{\text{ème}}$ réacteur donne :

$$\frac{V}{J} \frac{\partial C_i}{\partial t} = Q (C_{i-1} - C_i) \quad (\text{III.7})$$

Ces deux réacteurs idéaux représentent les cas limites de l'écoulement dans un réacteur réel (REP un mélange nul et RPA un mélange idéal).

Le **modèle piston diffusion** décrit les écoulements réels peu différents de l'écoulement piston idéal. Il est bâti sur la superposition d'un écoulement piston parfait et d'une dispersion aléatoire semblable à celle qui caractérise un transfert de matière par diffusion moléculaire mais d'intensité très supérieure.

Dans les réacteurs réels, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps qui dépendent notamment du profil hydrodynamique de l'écoulement et de la géométrie du réacteur.

III.2.2. MODELISATION DES ECOULEMENTS REELS.

Le principe de la modélisation consiste à construire une structure constituée de combinaisons de modèles d'écoulements idéaux. L'association d'un ou plusieurs réacteurs idéaux permet dans la plupart des cas réels de modéliser l'écoulement du fluide, c'est ainsi que certaines associations sont devenues classiques :

☞ *Modèle de J mélangeurs en série*, modèle à deux paramètres permettant de passer progressivement du réacteur agité continu ($J=1$) à l'écoulement piston ($J=\infty$); il est caractérisé par:

Le volume total : $V=J V_R$ où V_R est le volume d'une cellule

Le temps de passage : $\tau = \frac{V}{Q} = \frac{J V_R}{Q}$ où Q est le débit volumique.

☞ *Modèle de J mélangeurs en cascade avec échange avec une zone morte*, qui permet de rendre compte de courbes expérimentales présentant des traînées importantes, il est caractérisé par:

Le temps de passage : $\tau = \frac{J V_R}{Q}$

Le rapport des volumes : $K = \frac{V_2}{V_1}$

La constante d'échange : $t_m = \frac{V_2}{\alpha Q}$

Le logiciel DTS Pro proposé par Progepi (2000) offre la possibilité de construire le modèle désiré à partir de modules élémentaires représentant les différents types de réacteurs (piston, agité) ainsi que différentes associations classiques (cascade de réacteurs avec ou sans échange). Il procède ensuite au tracé des courbes DTS correspondantes aux modèles proposés, et superpose ces courbes simulées pour chaque modèle, aux courbes expérimentales. Il permet également d'accéder aux aires (moment d'ordre 0, μ_0), aux temps de séjour moyens (moment d'ordre 1, μ_1) ainsi qu'à la variance (dispersion autour de la moyenne σ^2) pour chaque courbe DTS. Les écarts entre ces moments obtenus pour la courbe simulée et la courbe expérimentale ($\Delta\mu_i = \mu_{i_{\text{mod}}} - \mu_{i_{\text{exp}}}$) sont alors calculés.

Il réalise alors l'optimisation, au sens des moindres carrés, l'écart entre la courbe calculée à partir du modèle et la courbe expérimentale.

III.2.3. DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR

L'analyse des résultats expérimentaux de la distribution des temps de séjour (DTS) fournit les données de base pour diagnostiquer le fonctionnement des processus d'écoulement (Leclerc & al. 1995). L'observation des courbes DTS permet de déceler les phénomènes caractéristiques tels que court-circuit, recyclage et volume mort et de postuler pour un modèle donné (Tableau III.2). L'ajustement est réalisé à partir de la comparaison entre la réponse expérimentale et la réponse du modèle proposé.

III.2.3.1. Définition de la Distribution des Temps de Séjour (DTS).

Le concept de distribution des temps de séjour (DTS) proposé par Dankwerts (1953) permet une description globale de l'écoulement en utilisant des expériences de traçage. Un système est considéré identifiable du point de vue de la DTS, lorsqu'on connaît sa réponse $C(t)$ à une injection de traceur de forme quelconque mais connue à l'entrée, le réacteur étant considéré comme un système linéaire. On définit la fraction de molécules qui a séjourné pendant le temps t par la fonction :

$$Y(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{II.8})$$

Si l'injection de traceur est instantanée, $y(t)$ est la réponse impulsionnelle qui est la Distribution des Temps de Séjour (DTS) du réacteur.

III.2.3.2. Propriétés de la distribution des temps de séjour.

Par définition:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

Le temps de séjour moyen des molécules dans le réacteur est égal au moment d'ordre 1 de la DTS :

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{tC(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{III.9})$$

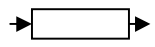
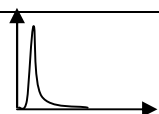
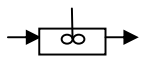

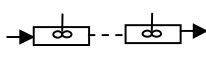
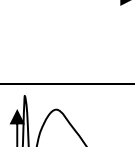

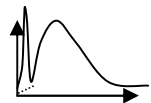
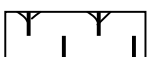
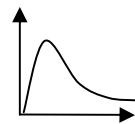
si la réponse du réacteur au signal d'entrée est disponible sous forme d'une fonction continue.

et

$$\bar{t} = \sum_0^{\infty} \frac{C_i t_i \Delta t_i}{\sum_0^{\infty} C_i t_i \Delta t_i} \quad (\text{III.10})$$

si la réponse du réacteur au signal d'entrée est disponible sous forme d'une fonction discrète.

Tableau III.2: Courbes de réponse des différents réacteurs à une perturbation impulsion

	Réacteur	DTS
<i>Réacteur piston</i>		
<i>Réacteur parfaitement agité</i>		
<i>Cascade parfaitement agitée</i>		
<i>Court circuit ($\tau < t_s$)</i>		
<i>Zone morte ($\tau > t_s$)</i>		

On définit la variance de la distribution par le moment centré d'ordre 2 de la DTS :

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{III.11})$$

ou :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (t_i - \bar{t})^2 C_i(t) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{\infty} C_i(t) \Delta t_i} \quad (\text{III.12})$$

III.2.3.3. Détermination expérimentale de la DTS.

La détermination expérimentale de la DTS suppose que les hypothèses suivantes soient vérifiées : Le régime est permanent, les expériences de traçage sont reproductibles, le fluide est incompressible, la vitesse du fluide est uniforme et le traceur uniformément réparti dans les sections d'entrée et de sortie (les sections doivent être de petit diamètre ou un brassage intense doit y régner), le traceur ne modifie pas l'écoulement, les détecteurs d'entrée et de sortie doivent être identiques et à réponse linéaire.

Une injection est considérée comme instantanée si sa durée est au plus de l'ordre de 1% du temps de séjour moyen dans le réacteur. Le choix du traceur doit résulter d'une analyse critique de la situation : colorant, électrolyte, radioactif ...

Le signal brut de concentration du traceur à la sortie du réacteur contient toute l'information nécessaire à la modélisation de l'écoulement.

Du point de vue bibliographique, l'étude des courbes de distribution des temps de séjour établies par Mutzenberg (1977) révèlent que le film agité est plus turbulent que le film ruisselant et que la dispersion est d'autant plus grande que le temps de séjour est élevé. Ces conclusions sont reprises par de nombreux auteurs (Lecourtois 1989) et, dans la majorité des cas, les appareils à film mécaniquement agités munis de lames fixes peuvent être assimilés à des réacteurs pistons avec dispersion axiale. Cette dernière dépend des conditions opératoires.

Pour les appareils à film agités, peu de corrélations sont disponibles dans la bibliographie. Skoczylas et Urbanski (1995) utilisent un évaporateur à film agité, l'élément d'agitation étant un élément spiralé. Ils proposent une corrélation sous la forme :

$$\bar{t} = 227,12 \text{Re}_f^{-0,55} \text{Fr}^{0,015} \quad (\text{III.13})$$

Les constantes dépendent des dimensions de l'élément spiralé et de sa vitesse d'agitation. Bessenet & al. (1998) utilisent un échangeur à ailettes spiralées internes. Ils constatent que le temps de séjour moyen diminue avec l'augmentation du débit et proposent une loi expérimentale reliant le débit massique m_f (kg/s) au temps de séjour moyen :

$$\bar{t} = 0,4 m_f^{-0,66} \quad (\text{III.14})$$

III.3. MATERIEL ET METHODES.

Le liquide utilisé (solutions de glycérine de viscosité variant de 1 à 11,5 cSt) est alimenté en continu grâce à un récipient doseur muni d'un robinet. La gamme de viscosités relativement faibles a été choisie car elle correspond à l'utilisation que nous envisageons, la distillation d'huiles essentielles.

La hauteur du liquide d'alimentation est maintenue constante grâce à un second réservoir, alimentant le premier et permettant ainsi de travailler à des débits constants. Le traceur (colorant : bleu de méthylène) est injecté (50 μ l) à l'entrée de l'appareil, le temps d'injection est de l'ordre de la dixième de seconde et inférieur à 0,01 \bar{t} . Les injections peuvent donc être assimilées à des impulsions.

Les mesures d'absorbance se font avec un spectrophotomètre Secomam S.250 T+ à la longueur d'absorption du bleu de méthylène (660 nm). A la sortie, le liquide est récupéré dans des tubes à essai grâce à un collecteur de fractions qui permet le changement de fractions au maximum toutes les 2,5 secondes.

Les paramètres opératoires sont les suivants :

- La vitesse d'agitation : [10,47 20,90 31,45] (trs/mn) correspondant à [10,5 20,90 30,5] (s^{-1})
- La viscosité du fluide (10^{-6} m²/s) [1,00 3,30 8,80 11,00]
- Le débit d'alimentation (m³/s) [1,50 2,50 5,00 6,00]

Les expériences sont menées en faisant varier un paramètre et en maintenant constants les deux autres. Les deux paramètres auxquels nous nous sommes intéressés sont le volume de rétention et la distribution des temps de séjour. Les volumes de rétention sont mesurés (par pesée à 10^{-3} g près) en arrêtant l'alimentation pour un débit donné et collectant le volume restant dans le réacteur. La distribution des temps de séjour est déterminée par mesure, en

fonction du temps, des absorbances des échantillons collectés à la sortie de l'appareil. Chaque mesure est effectuée 3 fois pour vérifier la reproductibilité des mesures.

III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats obtenus couvrent les domaines suivants des nombres de Reynolds de film et de rotation et du nombre de Froude :

$$Re_F = 0,08 \text{ à } 3,47 \quad , \quad Re_R = 3300 \text{ à } 88400, \quad Fr = 0,6 \text{ à } 5,3.$$

La gamme de Reynolds de film, balayée au cours de cette étude, correspond à des valeurs très faibles de Re_F et n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux. Elle résulte des très faibles valeurs de débits d'alimentation utilisés et elle peut concerner également des fluides de faibles viscosités faisant l'objet de nombreuses applications.

III.4.1. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES.

Cette étude permettra d'orienter le choix des conditions opératoires, pour une opération se déroulant dans l'appareil à film agité, en fonction du traitement recherché pour le produit final. L'influence des paramètres opératoires, débit d'alimentation, vitesse d'agitation et viscosité du fluide en écoulement, sur l'épaisseur moyenne du film ainsi que sur le temps de séjour moyen sera ainsi établie. En effet, il est important de trouver un compromis entre un volume de rétention assurant un rendement intéressant et un temps de séjour suffisant pour avantager les phénomènes de transfert tout en minimisant la dispersion des temps de séjour moyen.

Les résultats expérimentaux obtenus sont rassemblés sur le tableau A.II.1 donné en Annexe II et représentés sur les figures A.II.1 à A.II.22.

➤ Influence du débit.

Dans toute la gamme de la viscosité du fluide et de la vitesse d'agitation, l'augmentation du débit provoque l'augmentation de l'épaisseur du film (Figures III.5 et A.II.1 à A.II.4) et la diminution du temps de séjour (Figures III.6 et A.II.5 à A.II.8) dans l'appareil à film agité, bien que la dimension moyenne de l'épaisseur du film soit inférieure à la dimension de l'entrefer.

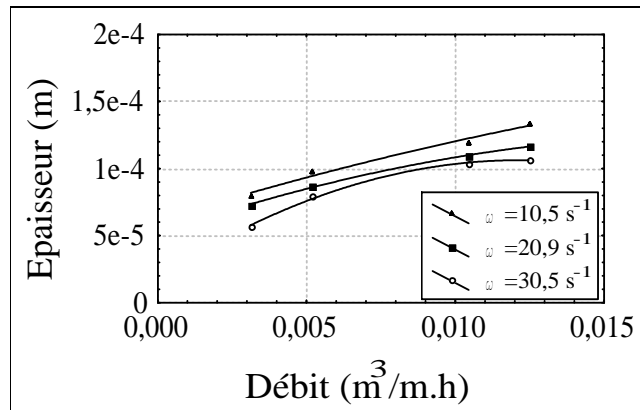


Figure III.5 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du débit ($\nu=1\text{cSt}$)

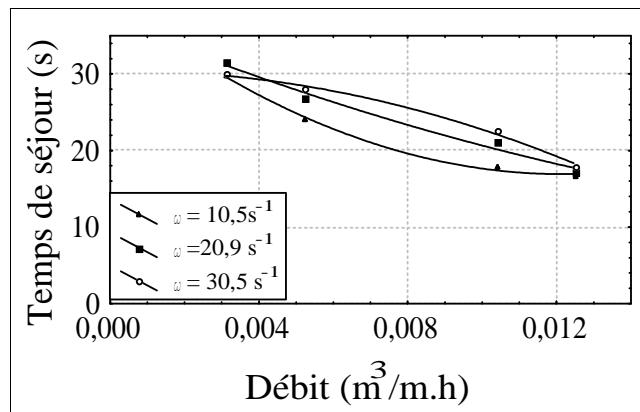


Figure III.6: Evolution du temps de séjour en fonction du débit ($\nu=1\text{ cSt}$)

L'appareil utilisé au cours de ce travail ne comporte pas de système de distribution à l'entrée, par conséquent, lorsque le liquide est introduit, il s'écoule verticalement jusqu'à ce qu'il rencontre la pale en mouvement qui le racle, il s'accumule donc principalement dans la vague en boucle dont la dimension dépend du débit d'alimentation. De plus, aux débits élevés, les temps de séjour sont faibles du fait de la présence d'un écoulement vertical rapide du fluide échappant au mouvement de la pale.

Les temps de séjour les plus élevés sont constatés pour la plus grande viscosité du fluide et à débit par unité de périmètre mouillé $Q_v = 0,005\text{ m}^3/\text{m h}$.

➤ Influence de la viscosité.

Comme prévu par la littérature, l'épaisseur moyenne du film augmente lorsque la viscosité augmente (Figures III.7 et A.II.9 à A.II.11). L'influence de ce paramètre sur le temps de séjour semble cependant moins claire (Figures III.8 et A.II.12 à A.II.14). En effet on constate une diminution du temps de séjour lorsque la viscosité augmente pour les fluides

faiblement visqueux ($1.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3,3.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) et son augmentation pour les fluides sensiblement plus visqueux ($8,8.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et $11,0.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$).

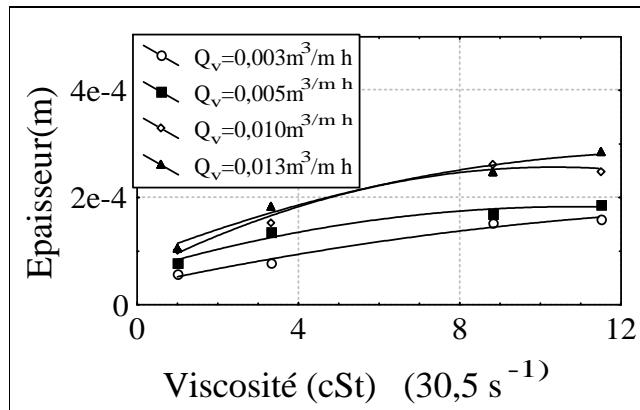


Figure III.7 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la viscosité

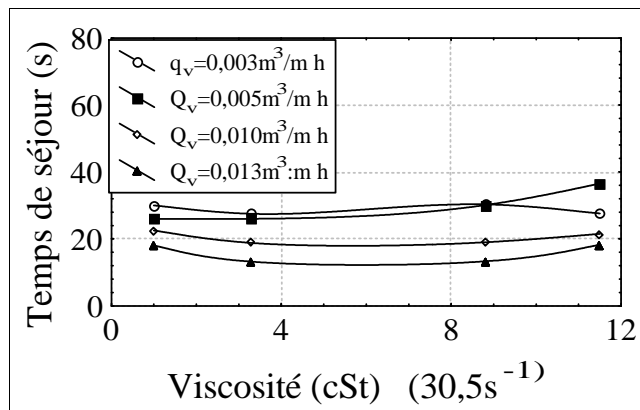


Figure III.8: Evolution du temps de séjour en fonction de la viscosité

Les résultats existant dans la littérature concernant des fluides de viscosités relativement plus élevées que celles faisant l'objet de cette étude. Il semblerait cependant qu'il est d'autant plus difficile d'obtenir une vague régulière que le fluide est peu visqueux, les ondes à la surface du film sont dans ce cas plus importantes. D'autre part, Gaillard (1986) aboutit à des corrélations permettant le calcul de la vague en boucle différentes selon la viscosité de fluide qui s'écoule. On peut en déduire que la viscosité influe directement sur le comportement du fluide dans la vague en boucle et donc sur le temps de séjour dans l'appareil.

➤ Influence de la vitesse d'agitation.

Cette étude s'est effectuée à des vitesses d'agitation relativement modérées pour des raisons liées à des difficultés techniques. L'épaisseur du film varie peu en fonction de la vitesse d'agitation (Figures III.9 et A.II.15 à A.II.18). L'évolution des temps de séjour (Figures

III.9 et A.II.19 à A.II.22) semble plus ambiguë et dépend fortement du débit et de la viscosité.

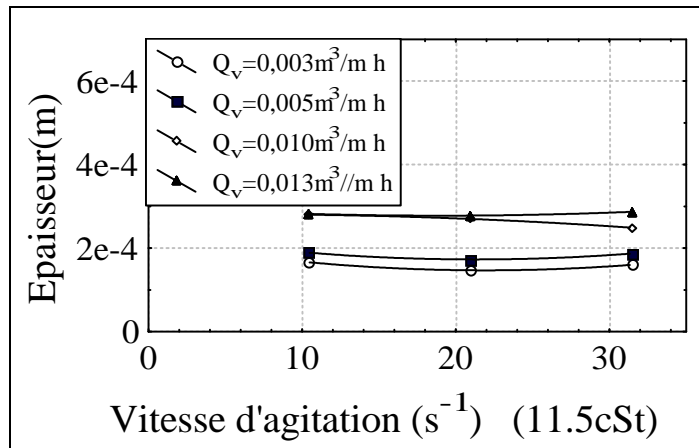


Figure III.9 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse d'agitation

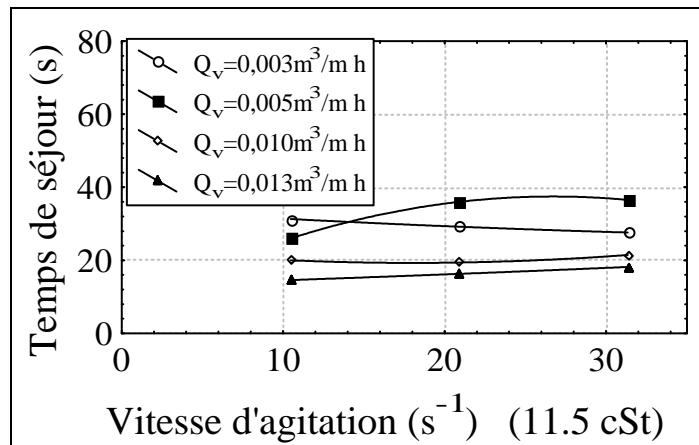


Figure III.10: Evolution du temps de séjour en fonction de la vitesse d'agitation

Ainsi à faible viscosité, la vitesse axiale est importante et le temps de séjour est insensible à une variation de la vitesse d'agitation. Pour les viscosités élevées, l'effet de la vitesse d'agitation semble toujours négligeable. On observe des temps de séjour importants pour un débit par unité de périmètre mouillé $Q_v = 0,005 \text{ m}^3/\text{m h}$.

L'absence de système de distribution à l'entrée de l'appareil implique que la répartition du liquide en film se fait grâce à l'agitation. L'augmentation de la vitesse d'agitation empêche l'accumulation du film dans la zone de vague en boucle et diminue donc sa dimension pour un débit modéré. Une grande partie du liquide se trouve dans la zone du film et l'augmentation du débit favorise l'augmentation de l'épaisseur du film, le temps de séjour augmente ainsi à débit modéré.

A débit élevé, le liquide peut évoluer verticalement très rapidement dans l'appareil avant que la pale en mouvement le récupère, ce qui aboutit à des temps de séjour très faibles, l'agitation a peu d'influence dans ce cas.

I I.4.2. CORRELATIONS EXPERIMENTALES

III.4.2.1. Epaisseur moyenne du film.

Les résultats expérimentaux obtenus par mesure des volumes de rétention pour différentes conditions opératoires sont donnés en Tableau A.II.1 Ils permettent de calculer les épaisseurs moyennes de film correspondantes grâce à l'équation (III.3).

L'analyse mathématique de différentes expressions a permis d'établir l'expression (III.15) qui a donné le plus faible écart aux résultats expérimentaux. L'identification des paramètres est réalisée par estimation non linéaire grâce au logiciel Statistica.

$$\frac{\bar{e}}{D_a} = 6,03 \text{Re}_F^{0,43} \text{Re}_R^{-0,8} \text{Fr}^{-0,4} \quad (\text{III.15})$$

L'erreur relative moyenne est de 0,4 % et calculée à partir de la relation III.16 avec $n = 84$:

$$\frac{\bar{\Delta e}}{\bar{e}} = \frac{\sum (\bar{e}_{\text{exp}} - \bar{e}_{\text{cal}})}{n \bar{e}_{\text{exp}}} \quad (\text{III.16})$$

\bar{e}_{exp} est la valeur expérimentale de l'épaisseur moyenne du film et \bar{e}_{cal} est la valeur calculée à partir de la corrélation (III.15) de l'épaisseur moyenne du film.

La forme de la corrélation II.15 ne correspond pas à celles couramment utilisées, l'expression adimensionnelle sous la forme III.5 a donné un écart relativement important aux résultats expérimentaux.

De l'analyse de ces résultats il ressort qu'une corrélation entre nombres adimensionnels permet de représenter correctement l'évolution de l'épaisseur du film. Elle reste néanmoins valable dans les conditions expérimentales présentes. La figure III.11 montre l'écart important entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites par certaines équations empiriques. Cet écart dépend des paramètres introduits dans la corrélation, celles proposées par Franck et par Godau ne tiennent pas compte de la vitesse d'agitation alors que celle de Reinemann introduit l'influence de l'agitation à travers le nombre de Reynolds de rotation.

Rappelons que les nombres adimensionnels font apparaître respectivement le débit d'alimentation à travers le nombre de Reynolds du film, la vitesse d'agitation à travers le nombre de Reynolds et la gravité à travers le nombre de Froude.

Ainsi, l'expression III.15 révèle que le débit d'alimentation a une influence positive mais modérée sur l'épaisseur du film à travers l'exposant du nombre de Reynolds du film ($Re_F^{0,43}$) de même que la gravité à travers l'exposant du nombre de Froude ($Fr^{-0,4}$). Par contre l'agitation a une influence négative importante sur cette épaisseur ($Re_R^{-0,8}$).

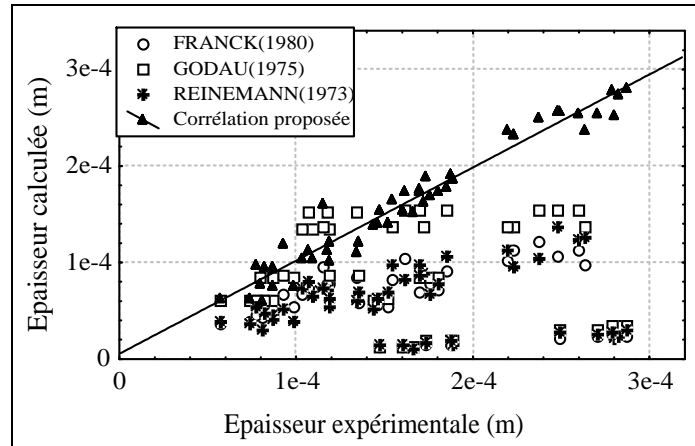


Figure III.11: Comparaison des valeurs expérimentales de l'épaisseur du film avec celles obtenues par les corrélations existantes.

La figure III.12 illustre l'augmentation de l'épaisseur du film en fonction du Re_F . Cette augmentation est d'autant plus élevée que le nombre de Reynolds de rotation est faible.

Il ressort de ces résultats que pour les faibles viscosités, l'épaisseur du film varie linéairement en fonction du nombre de Reynolds de film pour viscosité donnée. Pour les viscosités plus élevées, elle augmente de manière plus prononcée lorsque le Re_F augmente.

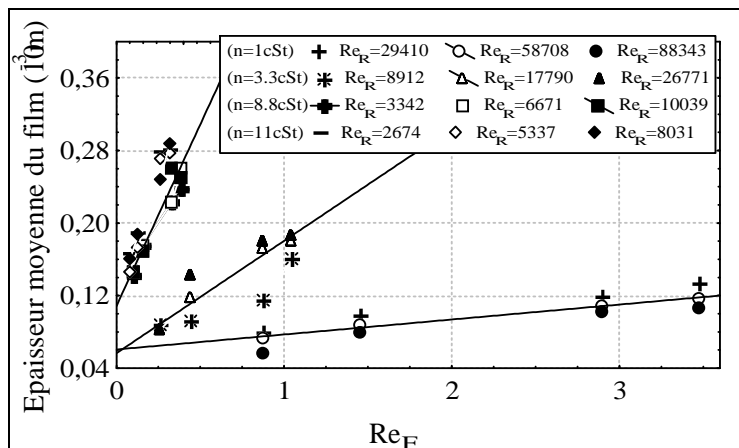


Figure III.12 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du Reynolds de film pour différentes valeurs du Reynolds de rotation.

III.4.2.2. Temps de séjour moyen.

La considération des paramètres expérimentaux impliqués dans l'évolution des temps de séjour amène à proposer des équations adimensionnelles similaires à celle de l'épaisseur du film. Le temps de séjour moyen est calculé à partir de l'équation (III.11). Les résultats expérimentaux sont corrélés selon l'expression (III.17).

L'identification des paramètres est réalisée par régression multiple grâce au logiciel Statistica.

$$\bar{t} = 0,3 \text{Re}_F^{-0,45} \text{Re}_R^{0,43} \text{Fr}^{-0,19} \quad (\text{III.17})$$

L'erreur relative moyenne est de 2,9 %, elle est calculée à partir de la relation (III.18).

$$\frac{\Delta \bar{t}}{\bar{t}} = \frac{\sum \frac{\bar{t}_{\text{exp}} - \bar{t}_{\text{cal}}}{\bar{t}_{\text{exp}}}}{n} \quad (\text{III.18})$$

Cette expression se rapproche de celle proposée par Skoczylas et Urbanski (1995) qui ne tient cependant pas compte de l'effet du Reynolds de rotation. Elle fait apparaître l'influence des paramètres opératoires à travers les coefficients constants : effet négatif relativement important du débit d'alimentation à travers l'exposant du nombre de Reynolds ($\text{Re}_F^{-0,45}$) ainsi que celui positif de la vitesse d'agitation ($\text{Re}_R^{0,42}$) et effet modéré de la gravité ($\text{Fr}^{-0,19}$), (S. Zeboudj & al., 2002). La représentation graphique de ces résultats en figure III.13 montre la diminution des temps de séjours avec l'augmentation du Reynolds du film ainsi qu'avec l'augmentation du Reynolds de rotation.

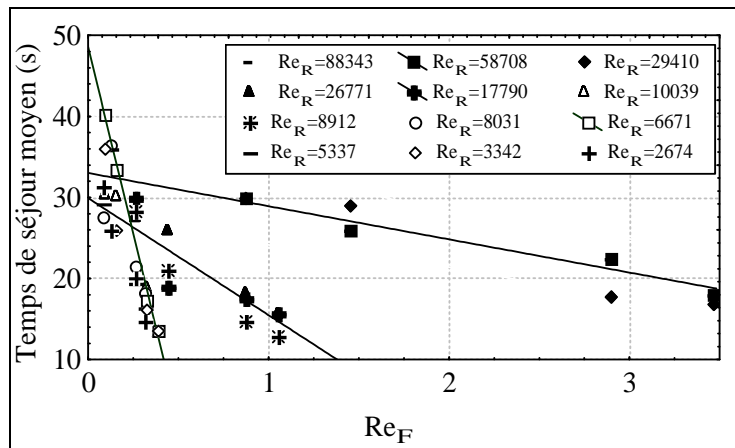


Figure III.13 : Temps de séjour moyen en fonction du Re_F pour différentes valeurs du Re_R

L'évolution du temps de séjour en fonction de l'épaisseur du film est représentée sur la figure III.14 et permet de constater que les temps de séjour diminuent lorsque les épaisseurs augmentent pour une viscosité donnée.

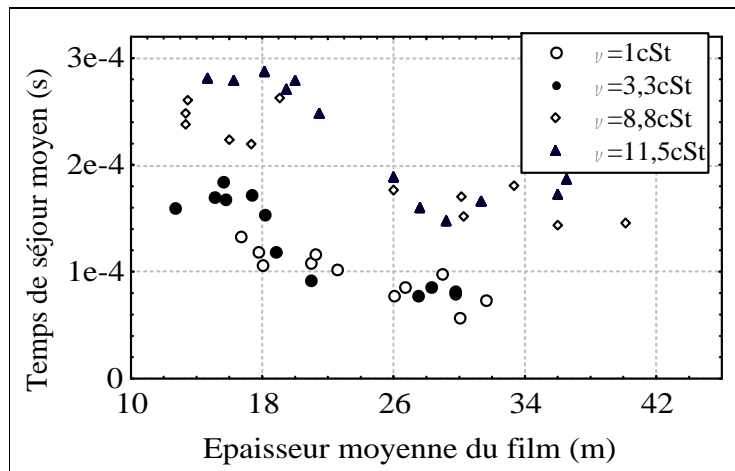


Figure III.14: Evolution du temps de séjour en fonction de l'épaisseur du film.

D'autre part, l'observation des résultats donnés en Annexe II, en tableau A.II.1 permettent de constater que les temps de passage sont inférieurs aux temps de séjours ce qui correspond à la présence de volumes morts dans lesquels le fluide stagne et participe peu à l'écoulement global ce qui se traduit par la présence d'une traînée pour la courbe DTS. Bien que les volumes de rétention soient surestimés à cause de la présence d'une tubulure à la sortie de l'évaporateur (l'erreur ainsi commise sur la mesure du volume de rétention se retrouve dans toutes les mesures) la relation entre \bar{t} et τ se retrouve dans tous les résultats.

III.4.2. MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT.

III.4.2.1. Modèle d'écoulement.

L'objet de cette partie est de proposer un modèle décrivant les aspects complexes de l'écoulement de l'appareil à film agité et ce, après établissement et analyse des courbes de distribution des temps de séjour. Les paramètres opératoires sont ceux considérés au cours de l'étude hydrodynamique à savoir, le débit d'alimentation, la vitesse d'agitation et la viscosité du fluide utilisé. Les courbes DTS expérimentales obtenues présentent un étalement et une traînée et suggèrent la présence de zones agitées et de volumes morts.

Plusieurs modèles ont été envisagés pour l'appareil à film à pales fixes, mais ont donné de grands écarts entre les courbes expérimentales et simulées, seuls trois modèles présentant de faibles écarts entre les courbes expérimentales et simulées sont retenus (Figure III.15).

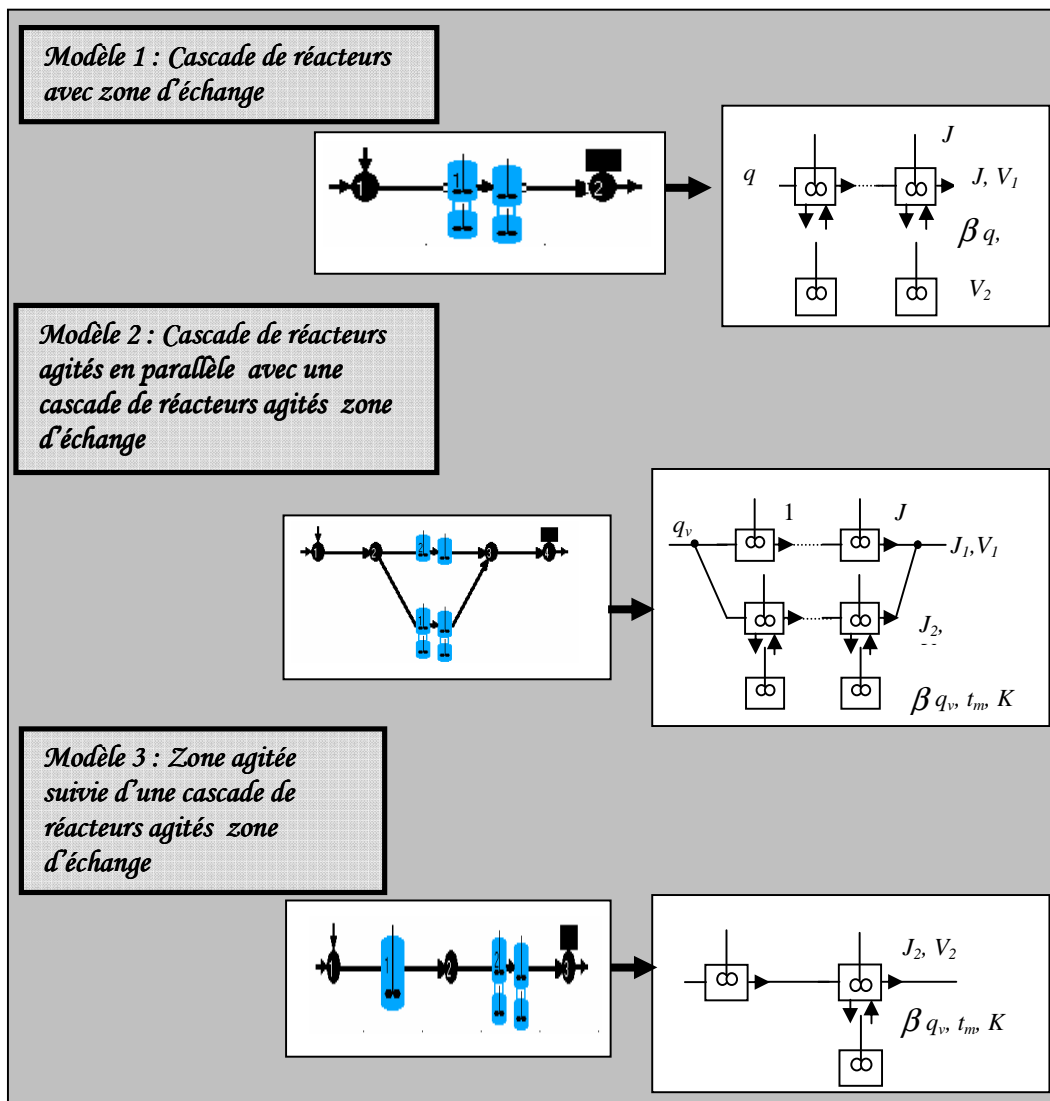


Figure III.15 : Modèles d'écoulement proposés pour l'évaporateur à pales fixes.

Les résultats expérimentaux ainsi que ceux de la simulation sont représentés sur les figures III.16 à III.18.

Les courbes ainsi que les résultats des calculs d'écarts donnés en tableau III.3 permettent de conclure que le modèle 2 présente les écarts les plus faibles et s'ajuste le mieux avec les résultats expérimentaux.

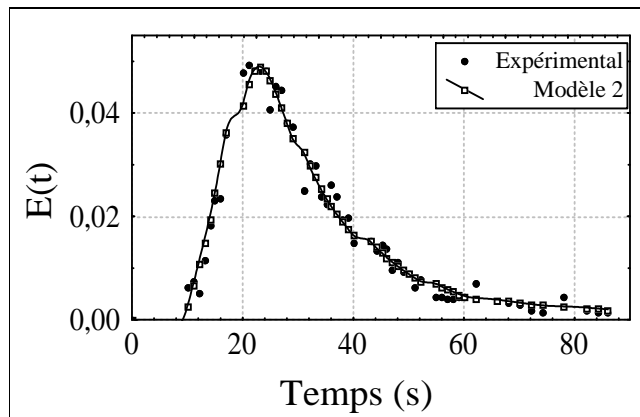


Figure III.16: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 2 ($\omega = 10,5 \text{ s}^{-1}$)

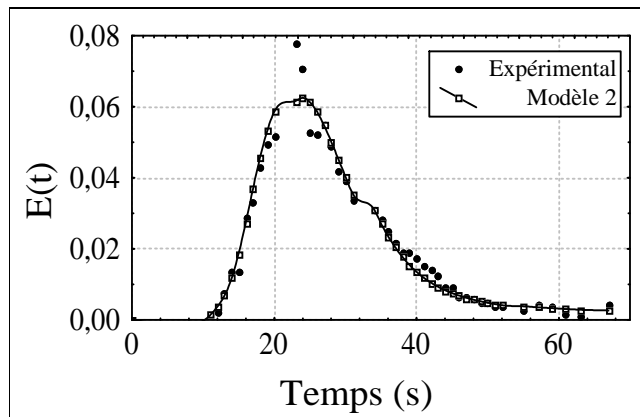


Figure III.17 : Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 2 ($\omega = 20,9 \text{ s}^{-1}$)

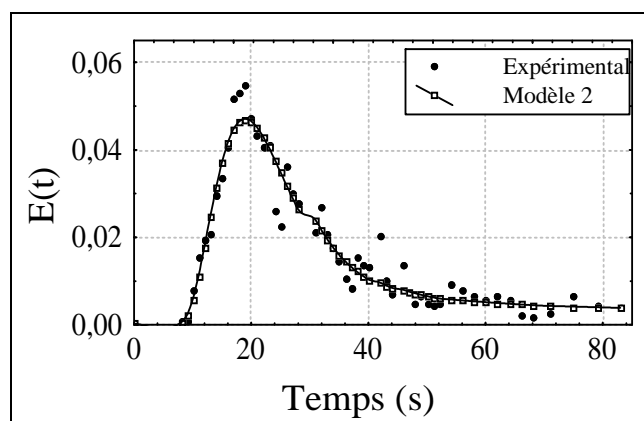


Figure III.18: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 2 ($\omega = 30,5 \text{ s}^{-1}$)

L'analyse de ces résultats consiste à déterminer les paramètres caractérisant chaque modèle donné par le logiciel de simulation (Tableau III.4) et à relier ces résultats au comportement physique du fluide dans l'appareil.

Tableau III.3: Caractéristiques des courbes DTS pour les 3 modèles aux différentes vitesses d'agitation.

	μ_0	μ_1	σ^2	$\Delta\mu_0$	$\Delta\mu_1$	$\Delta\sigma^2$
$\omega = 30,5 \text{ s}^{-1}$						
Expérience	0,95	19,0	125,3	-	-	-
Modèle 1	0,89	18,1	79,8	-0,06	-0,9	-45,5
Modèle 2	0,94	18,9	121,4	-0,01	-0,01	-3,9
Modèle 3	0,94	19,9	132,9	-0,01	-0,01	7,6
$\omega = 20,9 \text{ s}^{-1}$						
Expérience	0,99	16,1	66,2	-	-	-
Modèle 1	0,93	16,8	79,5	-0,06	0,7	13,3
Modèle 2	0,99	15,9	65,8	0	-0,2	-0,4
Modèle 3	0,98	16,8	73,6	-0,01	0,7	7,4
$\omega = 10,5 \text{ s}^{-1}$						
Expérience	0,81	19,0	120,7	-	-	-
Modèle 1	0,92	20,9	150,1	0,11	1,9	29,4
Modèle 2	0,99	18,7	117,0	0,18	-0,3	-3,7
Modèle3	0,97	19,5	122,0	0,16	0,5	1,3

Tableau III.4.: Paramètres des modèles.

Modèle	ω (s ⁻¹)	Zone agitée		Zone agitée avec zone d'échange			
		τ_1	J ₁	τ_2	J ₂	t _m	K
1	30,5			13,2	9,8	12,8	0,8
	20,9	-	-	12,8	9,0	16,3	0,76
	10,5			16,7	4,1	16,3	0,6
2	30,5	14,6	4,6	19,9	3,5	1,9	0,99
	20,9	13,7	6,3	11,6	3,0	2,2	0,99
	10,5	18,8	2,5	13,3	10,4	12,1	0,58
3	30,5	1,3		11,1	7,1	11,1	0,94
	20,9	6,7	-	8,1	8,2	12,3	0,4
	10,5	7,4		8,2	6,0	12,2	0,69

L'augmentation de la vitesse d'agitation conduit pour chacun des modèles aux observations suivantes:

Pour le modèle 1 constitué d'une *cascade de réacteurs agités avec zone d'échange*, elle conduit notamment à l'augmentation du nombre de réacteurs J ainsi que celle de la zone morte (K augmente). On se rapproche donc de l'écoulement piston pour lequel la dispersion diminue.

Pour le modèle 2 constitué d'une *cascade de réacteurs agités en parallèle avec une cascade de réacteurs avec zone d'échange*, elle conduit à une augmentation du nombre de réacteurs J₁ du modèle 2 dans la cascade de réacteurs alors que le nombre de réacteurs J₂, dans la cascade de réacteurs agités avec zone d'échange, ainsi que le temps d'échange diminuent. On constate par contre que l'importance de la zone d'échange augmente (K augmente).

Pour le modèle 3, constitué d'une *zone agitée suivie d'une cascade de réacteurs agités avec zone d'échange*, elle conduit à l'augmentation de l'importance de la zone morte. Le temps de passage dans la zone agitée augmente alors qu'il diminue dans la zone agitée avec zone d'échange.

Pour un débit et une viscosité donnés, le volume de rétention est le même, seule la répartition dans les zones du film diffère selon la vitesse d'agitation. D'autre part, l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le nombre de vagues en boucle (zones à vitesse axiale importante), la zone de film s'en trouve par conséquent réduite, cette dernière est composée d'une zone turbulente après passage de la pale.

Il ressort de ces constatations, que cette zone turbulente peut être assimilée à *la zone 1 agitée du modèle 2* (Figure III.19), elle est d'autant plus importante que le nombre de vagues est élevé puisqu'elle puise sa turbulence dans le passage de la pale.

La zone de turbulence est suivie d'une zone de film ruisselant qui peut également être représentée par la zone agitée avec volume mort du modèle 2. Elle peut être décomposée en une partie agitée siège de turbulences dues aux vagues naissant avec les ondulations de la surface libre du film et qui se comporte comme un film agité ainsi que d'une partie visqueuse proche de la paroi qui n'est pas raclée par l'agitateur et se comporterait comme une zone morte.

Avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et donc de l'importance de la zone de vague en boucle, la zone turbulente après le passage de la pale est plus importante et J_1 augmente. L'épaisseur du film se trouve réduite et la pale provoque moins d'ondulations sur la surface, ainsi la zone agitée diminue et J_2 également, c'est donc la zone proche de la paroi, plus visqueuse qui détermine le temps de passage qui augmente (τ_2 augmente).

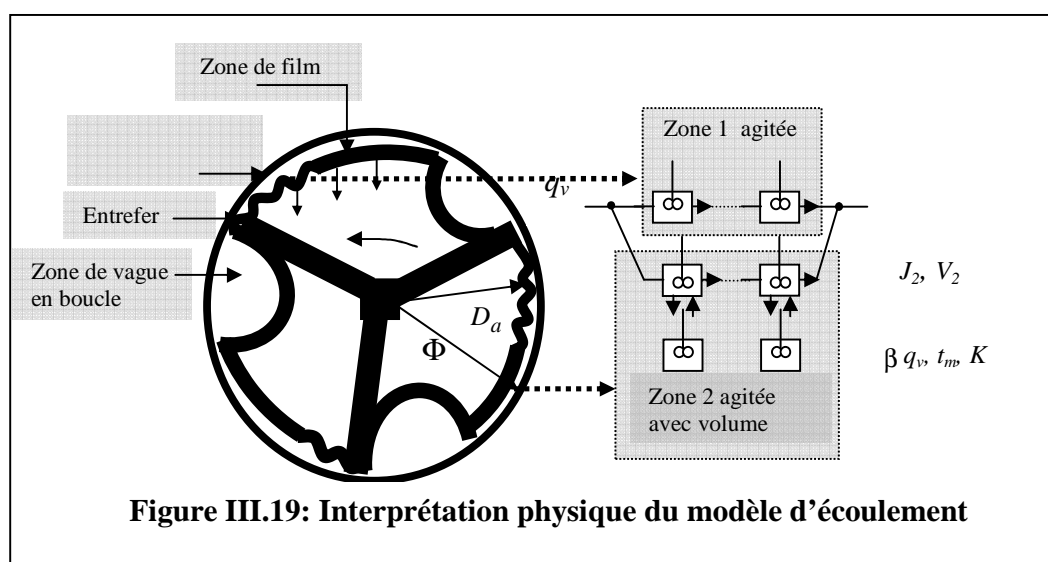


Figure III.19: Interprétation physique du modèle d'écoulement

Ces résultats semblent décrire correctement le modèle de la cascade de réacteurs agités avec zone d'échange de matière en série avec une zone agitée (S. Zeboudj, 2005), (S.Zeboudj, 2006). Cette description du comportement du film a été également envisagée pour introduire la théorie de la pénétration (Lecourtois, 1989)

III.4.2.2. Sensibilité du modèle.

Pour évaluer la sensibilité du modèle 2 proposé à une variation de ses paramètres, nous avons estimé la variation des caractéristiques de la courbe DTS pour une variation élémentaire de chacun des paramètres du modèle (nombre de réacteurs, temps de passage, temps d'échange, taux d'échange).

L'importance de la traînée est évaluée en introduisant le facteur de traînée F_t (Rouessac & al, 2000). Les résultats sont portés sur le tableau III.5.

Tableau III.5 : Influence des paramètres du modèle sur la courbe de distribution.

Paramètre p du modèle	J_1	τ_1	J_2	τ_2	t_m	K
$\frac{h_i - h_0}{h_0 \cdot p}$ (%/p)	+ 6,6	+ 6,4	-1,5	< 1	- 6,3	< 1
$\frac{t_i - t_0}{t_0 \cdot p}$ (%/p)	+ 5,0	- 5,0	-2,4	0	0	0
$\frac{F_{t_i} - F_{t_0}}{F_{t_0} \cdot p}$ (%/p)	+ 4,0	+3,0	-17,0	< 1	< 1	< 1

Une variation élémentaire du nombre de réacteurs ainsi que du temps de passage dans la zone agitée influe sensiblement et positivement sur la hauteur et l'abscisse du pic ainsi que sur la traînée de la courbe de distribution. Par contre, l'influence du temps de passage dans la zone avec échange, du temps d'échange ainsi que du taux d'échange, sur l'allure de la courbe, semble modérée. Ces paramètres ne peuvent, par conséquent, pas donner lieu à des interprétations.

III.5. CONCLUSION.

L'analyse des résultats expérimentaux permet de confirmer les résultats établis dans la littérature pour les fluides à faible viscosité concernant l'influence des paramètres opératoires sur l'épaisseur moyenne du film et le temps de séjour moyen. L'augmentation du débit augmente le volume de rétention, soit l'épaisseur du film, en alimentant principalement la zone de vague en boucle dont la vitesse axiale est relativement élevée, ce qui conduit à la diminution des temps de séjour moyens.

Dans la gamme de valeurs utilisées, la vitesse d'agitation n'intervient pas dans l'amélioration des temps de séjour mais plutôt au niveau de la turbulence dans le film et aurait une importance majeure pour les phénomènes de transferts de chaleur et de matière.

Alors que l'épaisseur moyenne du film augmente lorsque la viscosité augmente, l'influence de ce paramètre sur le temps de séjour semble moins claire et varie selon la nature du fluide. Les résultats existant dans la littérature concernent des fluides de viscosités relativement plus élevées que celles faisant l'objet de cette étude.

La zone de film est le siège de turbulences due à la présence de vagues et en renouvellement permanent après le passage de chaque pale, la zone de vague en boucle est

le siège d'un flux rapide de liquide susceptible de court-circuiter les effets thermiques et de matière recherchés dans ce type d'appareil.

S'il y a nécessité de travailler à débits élevés il y aurait lieu d'envisager l'amélioration du dispositif d'introduction afin d'assurer une bonne répartition du liquide à l'entrée.

L'épaisseur du film ainsi que le temps de séjour peuvent être corrélés sous forme adimensionnelle en fonction des conditions opératoires par les équations (III.15) et (III.17). Les valeurs des coefficients varient selon la géométrie de l'appareil et la nature du fluide utilisé. Pour l'épaisseur du film la valeur moyenne de l'exposant du Reynolds du film est de l'ordre de 0,3 à 0,66 alors que celui du Reynolds de rotation intervient souvent avec une valeur négative relativement faible (tableau III.1) ce qui révèle l'influence prépondérante de la pesanteur en

comparaison avec l'influence de l'agitation. La contribution du nombre de Froude de rotation introduit semble conforter l'influence importante de la gravité dans ce type d'écoulement.

L'écoulement en film agité peut être représenté par le modèle de la cascade de réacteurs agités avec zone d'échange de matière en série avec une zone agitée. L'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le nombre de vagues en boucle (zones à vitesse axiale importante). La zone de film est composée d'une zone turbulente après passage de la pale (*la zone 1 agitée du modèle 2*) qui est d'autant plus importante que le nombre de vagues est élevé puisqu'elle puise sa turbulence dans le passage de la pale.

La zone de turbulence est suivie d'une zone de film ruisselant (*zone agitée avec volume mort du modèle 2*) et peut être décomposée en une partie agitée siège de turbulences dues aux vagues naissant avec les ondulations de la surface libre du film et qui se comporte comme un film agité ainsi que d'une partie visqueuse proche de la paroi qui n'est pas raclée par l'agitateur et se comporterait comme une zone morte. L'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le nombre de vagues en boucle, la zone turbulente après le passage de la pale est ainsi plus importante. L'épaisseur du film se trouve réduite et la pale provoque moins d'ondulations sur la surface, ainsi la zone agitée diminue et J_2 également, c'est donc la zone proche de la paroi, plus visqueuse qui détermine le temps de passage qui augmente (τ_2 augmente).

La zone agitée augmente la vitesse d'agitation alors que la zone morte diminue, ce qui permet de conclure que dans la gamme de vitesses d'agitation choisie et la géométrie de l'agitateur à pales fixes, l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise les phénomènes de transferts de matière et de chaleur.

CHAPITRE IV

MODELISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR SANS CHANGEMENT DE PHASE

IV.1. INTRODUCTION.

La prévision du coefficient de transfert thermique dans les appareils à film est une préoccupation majeure des auteurs et peut être décrit par une fonction complexe de l'écoulement du film, des propriétés thermo physiques du film, de la géométrie de l'appareil et de la dynamique de l'écoulement. L'objectif de cette étude est sa détermination expérimentale en fonction des paramètres opératoires afin d'en établir la variation sous forme d'une corrélation adimensionnelle.

IV.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

La synthèse des travaux antérieurs met en évidence l'intérêt des auteurs pour l'influence des divers paramètres opératoires sur ce coefficient. Ces diverses influences trouvent leur origine dans l'hydrodynamique des appareils. Taeymans (1988) établit formellement que les performances thermiques de ce type d'échangeur dépendent directement des conditions d'écoulement du liquide. Les appareils à film mécaniquement agités permettent généralement d'obtenir de bons coefficients de transfert de chaleur. Les ordres de grandeurs varient néanmoins de façon importante en fonction des applications comme l'illustre la figure IV.1. La distillation des liquides organiques, correspondant au contexte étudié dans ce chapitre, permet d'atteindre des coefficients de l'ordre de 600 à 1200 W/m².K (zone 3).

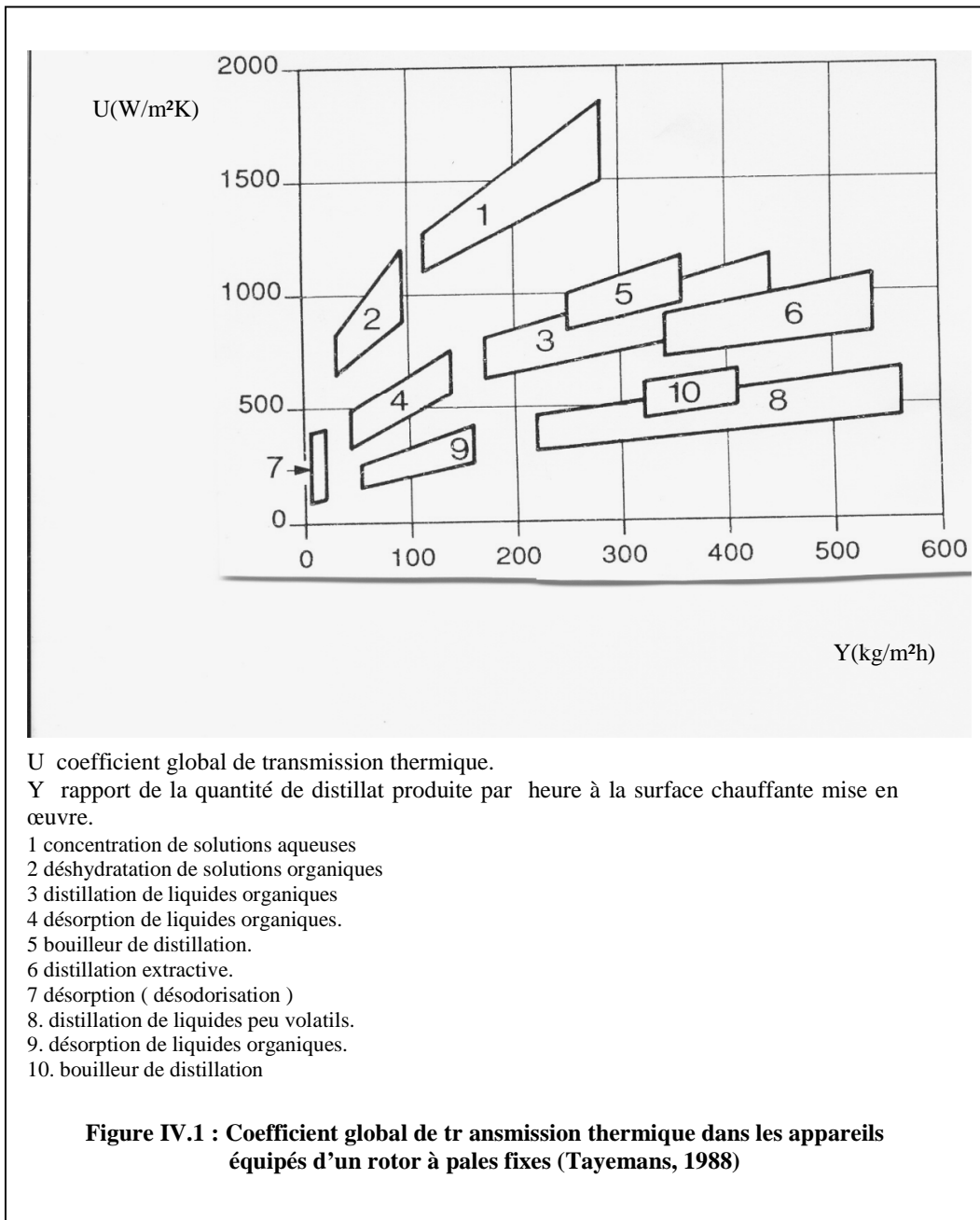
Si l'analyse thermique concernant le film tombant a été souvent développée, celle du transfert de chaleur en couche mince mécaniquement agitée est succincte. Deux approches existent dans la littérature (Lecourtois, 1989), l'une théorique et l'autre expérimentale.

IV.2.1. APPROCHE THEORIQUE.

La configuration du film suggère la contribution d'un flux de conduction dans les zones à film tombant et d'un flux de convection forcée due à l'agitation mécanique Taeymans (1988), (Lecourtois, 1989). Le flux de chaleur s'écrirait alors :

$$\vec{q} = - \frac{\lambda}{\rho c_p} \overrightarrow{\text{grad}}(\rho c_p T) + \bar{u}(\rho c_p T) \quad (\text{IV.1})$$

Cette équation, en raison des profils complexes de vitesse, ne connaît pas encore de solution.



La théorie de la pénétration reste la plus citée dans la littérature de par sa simplicité (Harriot, 1959), (Bott & al., 1969), (Taeymans, 1988). Elle stipule que la chaleur est transmise par conduction moléculaire dans une couche à la paroi puis par convection lors du passage de la pale qui décolle cette dernière et ramène du produit frais. L'application des équations de Fourier données en Annexe AIII.1 fournit le coefficient de transfert selon l'équation :

$$h = 2 \left[\frac{\lambda \rho c_p N z}{\pi} \right]^{0.5} \quad (\text{IV.2})$$

Harriot (1959) constate, à partir de résultats établis sur un échangeur à surface raclée, une correspondance correcte entre la théorie et l'expérience pour les produits à faible viscosité et des écarts plus importants lorsque la viscosité augmente. Il constate une dépendance entre le coefficient de transfert et le débit d'alimentation qui n'est par ailleurs pas prévu par la théorie de la pénétration. Cette dernière ignore également l'influence de la viscosité.

IV.2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE.

La grande majorité des auteurs a opté pour une approche expérimentale ou semi empirique à travers diverses démarches.

IV.2.2.1. Analyse dimensionnelle.

L'analyse dimensionnelle combinée à l'expérimentation est une méthode qui contribue peu à la compréhension du processus de transfert de chaleur mais elle étend le domaine d'application des données expérimentales en les rassemblant suivant des groupes adimensionnels. Elle permet, par dénombrement des variables impliquées (Annexe AIII.2), d'écrire :

$$\text{Nu} = C \text{Re}_F^m \text{Re}_R^n \text{Pr}^p \text{Z}^q \left(\frac{s}{d} \right)^r \quad (\text{IV.3})$$

La littérature propose de nombreuses corrélations fréquemment présentées sous forme adimensionnelle et directement déduites des mesures effectuées par chacun. Cependant, un grand nombre de ces formules concerne des échangeurs à surface raclée et non des appareils à pales fixes (figure I.3), alors que ceux-ci représentent environ 75% du matériel existant (Lecourtois 1989).

Le tableau IV.1 regroupe plusieurs de ces corrélations ainsi que les conditions d'application de chacune d'entre elles. Les grandeurs adimensionnelles introduites sont définies dans la nomenclature et caractérisent la nature de l'écoulement sous différents aspects. Ces précisions sont indispensables car l'appareillage utilisé ainsi que les produits traités varient

d'un auteur à l'autre, ce qui implique une grande prudence lors de l'estimation des coefficients d'échange à partir de ces corrélations.

Tableau IV.1 : Corrélations donnant l'évolution des coefficients de transferts thermiques pour le film mécaniquement agité.

AUTEURS	RELATION	CONDITIONS OPERATOIRES
HARRIOT (1959)	$Nu = 1,128 (Re_R Pr_F J)^{0,5}$	Coefficient global expérimental
DOMANSKII & al. (1973)	$Nu = 0,10587 Re_F^{0,04} Re_R^{0,6} z^{0,05} \left(\frac{d}{s}\right)^{0,13} \left(\frac{D_a}{d}\right)^{-0,2}$	- appareil à pales fixes - z=2 à 6, s=0,6 à 2 mm - d=0,169m, L=0,9 m - w=200 à 850 tr/min - m=340 à 2370 kg/h - eau, mélange eau –glycérol - $\eta=0,001$ à $0,25$ Pa.s
MIYASHITA, HOFFMANN (1978)	$Nu = 0,15 Re_F^a (Re_R Pr)^{0,5}$ $a = \frac{1 - 3,74 \cdot 10^{-2} \omega}{g}$	- eau - coefficient local expérimental (méthode électrochimique)
WOSCHITZ (1982)	$h = 1,959 \sqrt{\lambda \rho C_p \omega z} Re_F^{0,121} Pr^{-0,297}$	- eau+ milieu visqueux - coefficient local expérimental (méthode électrochimique)
GAILLARD (1986)	T= 20°C : $Nu = 2,8 Re_F^{0,1} Re_R^{0,38} z^{0,15} Pr^{0,33}$ T= 25°C : $Nu = 2,14 Re_F^{0,13} Re_R^{0,35} z^{0,2} Pr^{0,33}$ T= 30°C : $Nu = 4,9 Re_F^{0,13} Re_R^{0,33} z^{0,2} Pr^{0,33}$	- appareil à pales fixes - avec évaporation - z=2 à 4, s=0,5 mm - d=0,1m, L=0,66 m - $\omega = 300$ à 1800 tr/min - m=28 à 220 kg/h - eau, mélange eau –glycérol - $\eta=0,0013$ à $0,0045$ Pa.s - T= 20 à 30°C
TAEYMANS (1988)	$Nu = 9,43 Re_F^{0,0528} Re_R^{0,5} Pr^{0,5}$	- eau + milieu visqueux - Coefficient local calculé par le bilan thermique - Prise en compte de la viscosité et du débit d'alimentation

IV.2.2.2. Méthode des bilans thermiques.

La méthode des bilans thermiques repose sur l'établissement des bilans thermiques globaux et permet l'accès au coefficient d'échange global U défini par l'expression :

$$\Phi = U A \Delta T \quad (IV.4)$$

Le coefficient global de transfert de chaleur défini dans l'appareil à film raclé peut être défini par la relation établie en annexe A.III.3 :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_f} + \frac{D_{int}}{h_c D_{ext}} + \frac{D_{int} \text{Ln} \frac{D_{int}}{D_{ext}}}{2 \lambda} \quad (IV.5)$$

Le coefficient de transfert coté film raclé h_f peut être calculé connaissant les contributions respectives de la résistance à la convection coté fluide caloporteur $\frac{D_{int}}{h_c D_{ext}}$ et de la

paroi $\frac{D_{int} \text{Ln} \frac{D_{int}}{D_{ext}}}{2 \lambda_p}$ ainsi que la résistance globale de transfert à travers $\frac{1}{U}$.

L'application de cette méthode implique d'une part le choix de conditions expérimentales telles que les débits de capacité des fluides chaud et froid soient voisins l'un de l'autre.

D'autre part, il exige la détermination du coefficient de transfert du coté du fluide de chauffage h_c soit par une procédure expérimentale adaptée, soit par le choix d'une corrélation adimensionnelle existant dans la littérature pour le cas d'une géométrie classique.

IV.2.2.3. Méthode thermique.

La détermination du coefficient local de transfert de chaleur par mesure de la température de paroi contourne les étapes exigées lors de l'application de la méthode des bilans thermiques et permet d'accéder directement au coefficient local de transfert à partir de la relation :

$$\Phi = h_f A (T_p - T) \quad (IV.6)$$

Plusieurs auteurs ont développé des techniques qui permettent des mesures locales de températures de paroi, très difficiles à réaliser car des erreurs peuvent provenir de la perturbation du flux local de transfert engendré par la présence d'un élément de mesure. Azooory et Bott (1970) ont réalisé un échangeur en matière plastique dans lequel ils ont placé deux fluxmètres tels qu'il est possible de mesurer le flux de chaleur. Une quantité d'énergie donnée produite par une résistance située dans la paroi est canalisée vers le fluide de procédé, simultanément, la mesure de la température de paroi est effectuée.

IV.2.2.4. Méthode électrochimique.

Le principal avantage de cette méthode, utilisée par Woschitz (1982), est la possibilité de mesurer les valeurs locales et instantanées des coefficients de transfert de matière par une méthode électrochimique et d'en déduire des informations sur le transfert de chaleur par analogie avec le transfert de matière du type décrit par la relation :

$$\left(\frac{h}{c_p \rho u} \right) Pr^m = \frac{k}{u} Sc^m \quad (IV.7)$$

Les résultats obtenus en transfert de masse ne sont extrapolables, par analogie, qu'à un transfert de chaleur sans évaporation et à température de paroi constante.

Il ressort de cette synthèse bibliographique que la mesure directe et locale des coefficients est sans conteste le meilleur moyen d'avoir une information précise. Le choix de la méthode détermine ainsi la précision des résultats. La mesure directe de ce coefficient à partir de la mesure de la température de paroi reste recommandée pour éviter des sources d'erreurs qui se multiplient avec la multiplication des étapes intermédiaires de calcul. Elle reste néanmoins tributaire des moyens matériels disponibles.

IV.2.3. RESISTANCE AU TRANSFERT DE CHALEUR DANS L'AIR.

Le flux échangé entre le fluide chaud Φ_c et le fluide froid Φ_f peut s'écrire :

$$\Phi_c = Q_c c_{pc}(T_{ce} - T_{cs}) \quad \text{et} \quad \Phi_f = Q_f c_{pf}(T_{fs} - T_{fe})$$

$Q_c c_{pc}$, $Q_f c_{pf}$ étant respectivement les débits de capacités calorifiques horaires des fluides chaud et froid.

Des débits de capacité voisins permettent d'écrire l'égalité des flux chaud et froid si les pertes sont négligeables. Lorsque le débit de capacité thermique du fluide chaud est très supérieur à celui du fluide froid, ce dernier prend dès l'entrée une température voisine de celle du fluide chaud. La différence Φ_a constatée entre le flux chaud et le flux froid correspond à un flux de chaleur transféré vers la phase gazeuse.

$$\Phi_a = \Phi_c - \Phi_f \quad (IV.8)$$

Le choix des conditions expérimentales, notamment les débits de capacité, déterminent donc l'importance du flux échangé entre le fluide en écoulement et l'environnement gazeux.

Ce transfert de chaleur à l'interface gaz-liquide est parfois moins important que celui qui a lieu à la paroi mais doit être néanmoins évalué par bilan thermique (Trambouze, 1984).

Bourouni (1997) constate que la différence de température entre la paroi et le film en écoulement, provoque un transfert de chaleur de la paroi vers l'interface et qu'un transfert de chaleur entre le film liquide et l'air apparaît qu'il y ait changement de phase ou pas.

Selon Lenaertz (1981), il existe du côté du film raclé trois résistances en série, à savoir, celle du film liquide, de l'interface des phases liquide et gazeuse et celle de la phase gazeuse proprement dite. Comme, généralement, le film liquide constitue la résistance principale, il est admis généralement de négliger les autres résistances.

L'air est soumis à l'agitation des pales, le transfert de chaleur se fait donc par convection et peut être évalué à partir de l'expression établie pour un flux de convection :

$$\Phi_a = A h_a (T_I - T_a) \quad (IV.9)$$

Où h_a serait le coefficient de transfert de chaleur dans la phase gazeuse.

IV.2.4. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE CHALEUR.

Les mesures du coefficient local d'échange réalisées par Woschitz (1982) au moyen de la méthode électrochimique montrent des maxima d'intensité de l'échange à l'avant de la pale où se situe la vague en boucle. Ces maxima sont d'autant plus élevés que la vitesse de rotation est élevée et que les débits et la viscosité sont faibles. Il convient de remarquer cependant que les coefficients moyens résultant de l'intégration du coefficient local sur toute la circonférence de la paroi chauffée ne varient pas nécessairement de la même manière que ce dernier en fonction de ces conditions opératoires.

Les travaux de Woschitz établissent que la vague en boucle est le lieu privilégié de l'échange de chaleur en couche mince agitée, cet échange s'effectuant par convection du fait des mouvements tourbillonnaires existant au sein de la vague en boucle. Paradoxalement, Kern et Karacas (1959) supposent que la chaleur est transmise par conduction dans le film et que, les vitesses verticales dans la vague en boucle étant importantes, celle-ci ne participe pas aux transferts.

Selon Taeymans (1988), la prédiction théorique de l'échange de chaleur dans la vague en boucle est considérée comme impossible.

Miyashita et Hoffman (1978) ont travaillé sur un appareil à surface raclée ($\Phi = 0,0787m$, $L=0,4572m$, $s= 0,127mm$, $\eta = 0,00124 Pa.s$, $z=2$). D'après leurs résultats, les échanges sont très importants dans la zone de turbulence qui suit le passage de la pale et faibles dans la zone de vague en boucle.

Woschitz (1982), dont l'évaporateur a un diamètre $\Phi = 0,15m$ et une longueur $L=0,45m$, constate d'importants transferts de masse dans la vague en boucle et souligne le caractère

primordial de cette zone pour les transferts. Son étude couvre un large domaine de viscosités (0,0015 à 0,38 Pa.s) et d'entrefers (0,15 à 2,5 mm) pour 2 et 4 pales d'agitation. Les domaines de variation du débit d'alimentation rapporté au périmètre mouillé et des vitesses de rotation restent équivalents pour les deux études.

Woschitz a étudié l'influence de divers paramètres opératoires et ses conclusions sont en accord avec les observations effectuées par Schweizer (1981) quant à la forme et la taille de la vague en boucle. Il met en évidence l'importance de la viscosité dont l'augmentation réduit considérablement le coefficient local de transfert de matière dans la vague en boucle, tout en augmentant le volume de cette dernière.

En conclusion, la viscosité du fluide en écoulement détermine la nature des résultats, notamment l'influence de l'agitation.

IV.2.4.1. Le nombre de pales et la dimension de l'entrefer.

Taeymans (1988) effectue une analyse de l'influence de l'écoulement sur le transfert de chaleur à partir des profils analytiques de vitesse dans les trois zones caractérisant le film agité, il en ressort que la viscosité a une importance fondamentale sur les échanges de chaleur. Tous les travaux faisant intervenir des produits de viscosités variables parviennent cependant à la même conclusion, c'est-à-dire, à une incidence négative de ce paramètre sur les transferts. L'évolution du coefficient de transfert en fonction de la viscosité diffère d'une étude à une autre, mais de façon générale, il est proportionnel à $\eta^{-0,1}$ à $\eta^{-0,3}$. Selon Taeymans, lorsque le liquide traité est de l'eau, aux faibles débits d'alimentation, les vitesses axiales dans la vague en boucle diminuent entre l'entrée et la sortie de l'appareil, et les vitesses axiales dans le film ruisselant deviennent cinq fois supérieures à celles dans la vague en boucle. Dans ces conditions, la vague exerce peu d'influence sur le transfert thermique comparativement au film ruisselant. Les coefficients moyens mesurés sont très élevés dans ce cas. Lorsque les débits d'alimentation augmentent, la vitesse de l'écoulement axial dans la vague en boucle devient supérieure à celle dans le film et, dans ce cas, les performances thermiques de l'échangeur sont fortement diminuées.

IV.2.4.2. La viscosité.

L'augmentation du nombre de pales z améliore le coefficient de transfert. En effet, plus le nombre de pales est grand, plus il y a de vagues en boucle. Or, selon Woschitz (1982), les vagues sont les lieux privilégiés des transferts, par conséquent, une augmentation de leur nombre doit entraîner une amélioration des performances thermiques. Cet effet positif du nombre de pales peut également être expliqué par le renouvellement plus fréquent du film ruisselant lorsque le nombre de pales croît, ce qui se rapproche de la théorie de la pénétration.

Cependant la dépendance de h mesurée par les différents auteurs se traduit par une proportionnalité de $z^{0,15}$ à $z^{0,4}$ et non $z^{0,5}$ comme le prévoit cette théorie. Ces arguments conviennent également pour expliquer l'influence négative de l'entrefer sur les coefficients d'échange. En effet, si la distance entre la paroi et l'extrémité des pales augmente, il y aura moins de produit dans la vague en boucle et les transferts s'en trouveront pénalisés.

IV.2.4.3. La vitesse de rotation.

De façon générale, le coefficient de transfert de chaleur croît avec la vitesse de rotation, cette variation dépend elle-même de la viscosité et du débit d'alimentation.

Pour des produits dont la viscosité varie de 0,0004 à 0,8 Pa.s, Maingonnat (1988) constate une influence positive constante de la fréquence de rotation sur le coefficient de transfert, sauf pour le produit le plus visqueux dont le comportement en semble indépendant.

La dépendance des coefficients de transfert par rapport à la fréquence de rotation se traduit, dans les formules adimensionnelles, par la dépendance du nombre de Nusselt par rapport au nombre de Reynolds de rotation Re_R ou au nombre de Froude de rotation Fr_R et, l'observation de toutes les corrélations proposées dans le tableau IV.1 met en évidence un comportement proche de celui prévu par la théorie de la pénétration puisque h est proportionnel à la vitesse de rotation élevée à une puissance comprise entre 0,4 et 0,6 (Lecourtois 1989).

IV.2.4.4. Le débit d'alimentation.

Globalement, le débit d'alimentation agit sur le coefficient de transfert de chaleur comme la fréquence de rotation. En effet, une augmentation du débit se traduit par un grossissement de la vague en boucle qui se traduit par une diminution des temps de séjour et, par conséquent, du coefficient de transfert de chaleur. La vague en boucle pouvant, à l'extrême limite, devenir le siège d'un débit de court-circuit. La valeur du débit pour laquelle ce phénomène apparaît est d'autant plus faible que la vitesse de rotation est élevée, ce paramètre agissant dans le même sens. Le débit d'alimentation a une influence certaine sur les phénomènes de transfert contrairement à ce qui est prévu par la théorie de la pénétration, le coefficient d'échange varie comme $Q_m^{0,1}$ à $Q_m^{0,5}$, Q_m étant le débit massique (kg/s). Selon Taeymans (1988), les conditions optimales de fonctionnement sont obtenues lorsque l'alimentation de l'échangeur est réalisée de telle manière que la rétention en liquide dans l'appareil soit légèrement supérieure au volume réparti sur une épaisseur moyenne égale à l'entrefer.

IV.2.4.5. Le taux de mouillage.

L'influence du débit massique sur les performances thermiques d'un appareil à film agité a été traitée par de nombreux auteurs qui, pour la plupart, n'ont pas tenu compte du taux de mouillage de la paroi. Seuls Bott et Sheikh (1966) ont abordé ce problème qui est pourtant fondamental puisque, tant que la surface n'est pas mouillée, le coefficient de transfert n'augmente apparemment qu'avec le débit d'alimentation.

Le problème reste néanmoins de déterminer un débit correspondant, pour des conditions de fonctionnement et un produit donnés, à un mouillage total de la paroi.

LUWA fournit pour ses appareils une valeur de $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ par unité de périmètre mouillé, ce minimum semble cependant évoluer avec l'appareillage et notamment avec le système de distribution du liquide et de la viscosité du fluide (Lecourtois 1989).

En effet, l'étude menée par Gaillard (1986) sur les performances de divers répartiteurs montre que ceux-ci peuvent avoir beaucoup d'importance au niveau du mouillage. D'autre part, pour le système choisi par l'auteur, la surface n'est totalement mouillée par les produits peu visqueux qu'au delà de $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$, ce qui correspond à un débit minimum de mouillage de $0,95 \text{ m}^3/\text{h.m}$. Cette donnée paraît donc difficilement accessible bien que fondamentale. Il faut cependant retenir qu'il est plus aisé d'obtenir un bon mouillage de la paroi d'échange lorsque le fluide traité est visqueux, l'adhérence à la paroi étant plus importante.

Différentes contradictions sont observées dans les conclusions émises par les auteurs, liées à la gamme de viscosité choisie. A viscosité faible, les faibles débits engendrent des vitesses axiales dans le film ruisselant supérieures à celle dans la vague en boucle, siège elle-même d'une turbulence importante. Les phénomènes de transfert sont élevés. Aux débits élevés, la vitesse de l'écoulement axial dans la vague en boucle devient prépondérante, les temps de séjour diminuent et les phénomènes de transfert diminuent.

Les conclusions de Woschitz sont révélatrices de l'importance de la viscosité dont l'augmentation réduit le coefficient local de transfert de matière dans la vague en boucle, tout en augmentant le volume de cette dernière.

En conclusion, la viscosité du fluide en écoulement détermine la nature des résultats, notamment l'influence de l'agitation.

IV.3. MATERIELS ET METHODES.

Pour éviter les pertes de chaleur par rayonnement, la paroi externe de l'évaporateur est calorifugée. La mesure des températures de sortie du fluide froid (de procédé) est effectuée par l'intermédiaire d'un thermocouple à résistance Cuivre-Constantan (Annexe A.III.3) de 1 mm de diamètre, fixé en bas de colonne, en raison de la faible dimension de l'épaisseur

du film. De même qu'un second thermocouple est fixé à l'intérieur de la colonne de manière à permettre la mesure des températures dans la phase gazeuse.

Des essais à différentes températures (chapitre V), ont permis d'établir que pour le binaire glycérol/eau, à pression atmosphérique, l'évaporation ne peut avoir lieu pour une température inférieure à 30°C. Pour éviter le phénomène d'évaporation les essais se sont ainsi effectués à une température du fluide de chauffage de 30°C.

Les valeurs des débits sont choisies conformément aux résultats de l'étude hydrodynamique de l'écoulement (chapitre III) aussi bien qu'à ceux de l'étude de la déterpénation de l'huile essentielle d'orange (chapitre II), qui aboutissent aux meilleurs résultats pour les valeurs très faibles de débit. Les valeurs de débits et de vitesses d'agitation sont ainsi fixées comme suit :

q_v ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) [0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6].

ω (tours/ min) [100, 200, 400] correspondant à [10,9 20,9 30,9] s^{-1}

Les solutions glycérol-eau utilisées ont les caractéristiques regroupées dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Caractéristiques des solutions utilisées

	v_0	v_1	v_2	v_3
d_{20}^{20}	1,000	1,125	1,175	1,208
ν (cm^2/s)	1,000	0,044	0,16	0,50
η (mPa.s)	1,00	4,97	18,44	59,88
X (% pds)	0	50	68	80

$D_H = \frac{4S}{\chi} = D_e - D_i = 0,015 \text{ m}$ où S est l'aire de la section transversale et χ le périmètre mouillé.

La conductivité thermique du verre λ_p est de $1,4 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La procédure expérimentale consiste à fixer la valeur des paramètres expérimentaux (Débit du fluide de chauffage, débit du liquide étudié, vitesse d'agitation, et viscosité) puis à attendre le régime établi, à mesurer les températures d'entrée et de sortie des deux fluides de chauffage et d'alimentation ainsi que leurs débits.

IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La méthode expérimentale choisie est celle des bilans thermiques en raison des contraintes matérielles.

Les résultats obtenus couvrent les domaines suivants des nombres de Reynolds de film et de rotation et du nombre de Prandtl:

$$Re_F = 0,60 \text{ à } 3,90 \quad Re_R = 28585 \text{ à } 131640 \quad Pr = 6,63 \text{ à } 7,61$$

Le programme principal de calcul à l'aide du logiciel Matlab, fait appel à deux sous-programmes. Le premier sous-programme permet le calcul des propriétés physiques et thermiques de l'eau et du mélange binaire eau-glycérol à partir des données de la littérature des composés purs (Annexe III.5) (Dauber & Danner, 1989), et le second permet celui des coefficients d'échange et des nombres adimensionnels pour les différentes conditions expérimentales. La structure générale du programme de calcul est donnée sur l'organigramme 1.

IV.4.1. PROCEDURE DE CALCUL.

Les flux thermiques transmis par le fluide chaud et gagné par le fluide froid sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\Phi_c = Q_c c_{pc} (T_{ce} - T_{cs}) \quad (IV.10)$$

et
$$\Phi_f = Q_f c_{pf} (T_{fs} - T_{fe}) \quad (IV.11)$$

☞ Dans le cas où les pertes thermiques ainsi que le flux transmis à l'air sont négligeables (parois calorifugées), les débits de capacités sont du même ordre de grandeur par un choix adapté des débits du fluide chaud et froid.

Les flux chaud et froid sont alors égaux : $\Phi_c = \Phi_f$

Etape 1. Calcul du coefficient global U à partir de la relation :

$$U = \frac{\Phi}{A \Delta T_{ML}} \quad (IV.12)$$

Φ est déterminé :

- soit à partir de :
$$\Phi_{Total} = Q_c c_{pc} (T_{ce} - T_{cs}) = Q_f c_{pf} (T_{fs} - T_{fe})$$

- ou de la moyenne :
$$\Phi_{Total} = \frac{Q_c c_{pc} (T_{ce} - T_{cs}) + Q_f c_{pf} (T_{fs} - T_{fe})}{2}$$
 si la différence entre le flux

chaud et froid est sensible.

$$\Delta T_{ML} = DTLM = \frac{\Delta T_e - \Delta T_s}{\ln \frac{\Delta T_e}{\Delta T_s}}$$

Avec $\Delta T_s = T_{cs} - T_{fe}$ et $\Delta T_e = T_{ce} - T_{fs}$ pour un échangeur à contre-courant.

Etape 2. Calcul des nombres adimensionnels: $Re = \frac{q_v}{\pi D_i v}$ et $Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda}$

Etape 3. Calcul du coefficient de transfert du coté de la double enveloppe à partir de la relation suivante (Leleu, 1988) :

$$Nu = Nu_{\infty} + [1 + 0,14 \left(\frac{D_i}{D_e} \right)^{-0,5} \frac{0,19 (Re Pr \frac{D_h}{L})^{0,8}}{1 + 0,117 (Re Pr \frac{D_h}{L})^{0,467}}] \quad (IV.13)$$

Avec $Nu_{\infty} = 3,66 + 1,2 \left(\frac{D_i}{D_e} \right)^{-0,8}$ et $Nu = \frac{h_c D_a}{\lambda}$

Etape 4. Calcul du coefficient de transfert dans le film à partir de la relation

$$\frac{1}{h_f} = \frac{1}{U} - \frac{D_{int}}{h_c D_{ext}} - \frac{D_{int} \ln \frac{D_{int}}{D_{ext}}}{2\lambda_p} \quad (IV.14)$$

☞ **Dans le cas où les débits de capacités sont différents : $\Phi_c \neq \Phi_f$**

Si les pertes thermiques sont négligeables devant le flux transféré à l'air alors on peut écrire :

Etape 1. Calcul du flux transféré à l'air à partir de la relation : $\Phi_a = \Phi_c - \Phi_f$

Etape 2. Calcul du coefficient de transfert du coté de l'air à partir de la relation :

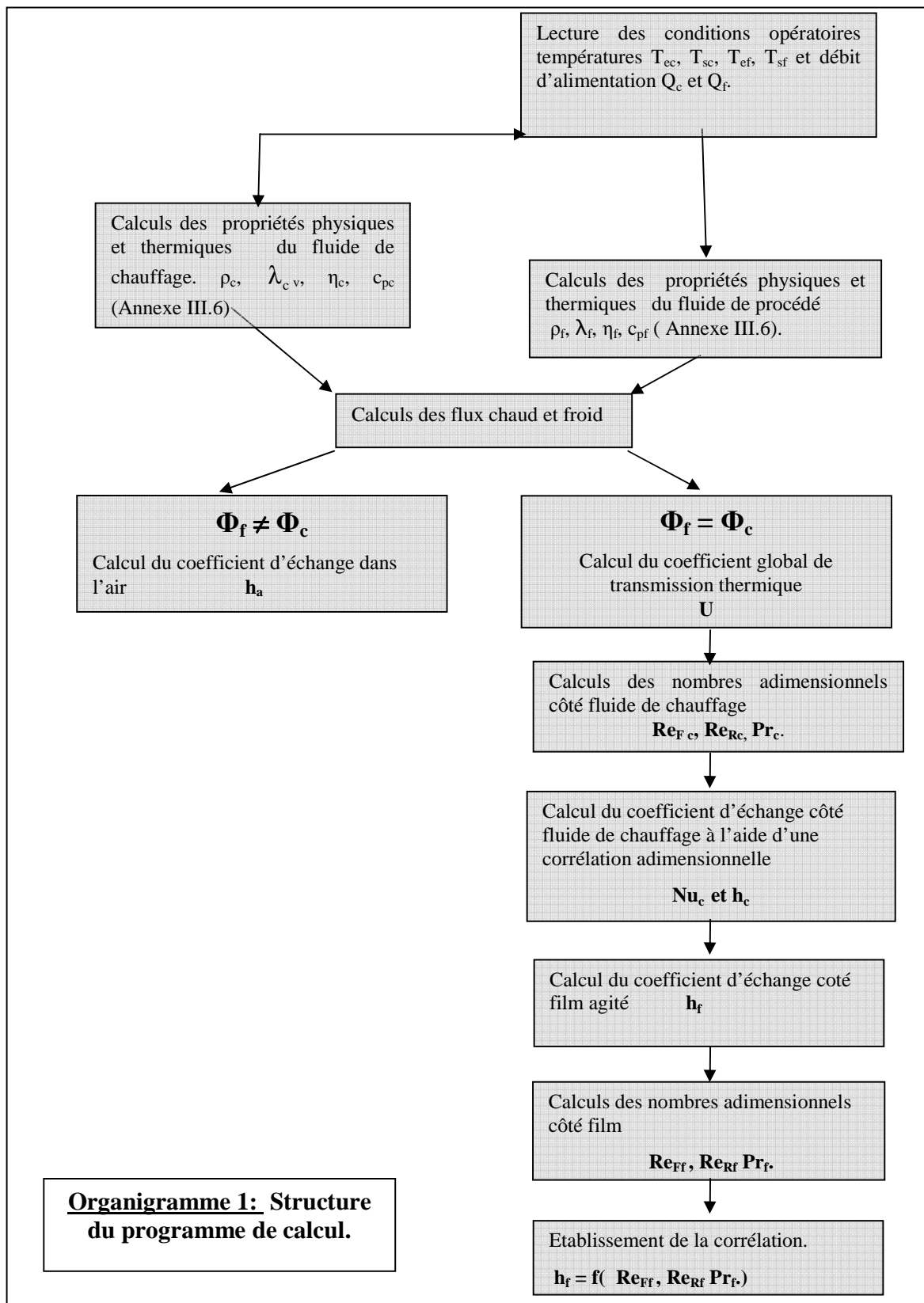
$$h_a = \frac{\Phi_a}{A(T_1 - T_a)} \quad (IV.15)$$

L'utilisation du programme de calcul selon l'organigramme 1 permet d'aboutir aux tableaux donnés en Annexe III.6.

Les débits du fluide chaud choisis permettent de balayer la gamme de l'écoulement laminaire et ainsi :

➤ La détermination des conditions expérimentales pour lesquelles le flux de chaleur transmis par le fluide chaud est supérieur à celui gagné par le fluide froid. Ce qui implique l'existence d'une résistance au transfert due au brassage de l'air par l'agitateur évaluée alors grâce à la relation (IV.15).

➤ Le choix des conditions expérimentales pour lesquelles les flux de chaleur chaud et froid sont égaux, ce qui permet le calcul du coefficient d'échange du côté du film agité. Ce calcul implique le choix d'une corrélation adimensionnelle qui permettra le calcul du coefficient d'échange du côté du fluide chaud h_c dans les conditions laminaires grâce à la relation (IVI.13). Les résultats des tableaux A.III.78 à 81 montrent que les rapports des flux chaud et froid (Φ_c / Φ_f) varient de 0,8 à 1,1.



IV.4.2. CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE CHALEUR DANS LE FILM.

Les débits de capacités utilisés pour cette partie sont du même ordre de grandeur grâce au choix des débits du fluide chaud et froid de sorte que, les flux chaud et froid sont sensiblement égaux.

Sur la base de ces résultats expérimentaux (Tableaux A.III.5 à A.III.77 en Annexe III.6) et des résultats des calculs donnés en tableaux A.III.78 à 81, une corrélation décrivant le coefficient d'échange coté film mince mécaniquement agité, en fonction du Reynolds du film, du nombre de Reynolds rotatif et du nombre du Prandtl du film a été établie. L'identification des paramètres est réalisée par estimation non linéaire grâce au logiciel Statistica, ces résultats conduisent à la corrélation suivante :

$$Nu_F = 0,06 Re_F^{1,046} Re_R^{-0,009} Pr_F^{1,798} \quad (IV.16)$$

L'erreur relative moyenne calculée à partir de l'équation (IV.16) est de 6 %.

$$\frac{\overline{\Delta Nu}}{\overline{Nu}} = \frac{\sum \frac{\overline{Nu_{exp}} - \overline{Nu_{cal}}}{\overline{Nu_{exp}}}}{n} \quad (IV.17)$$

La comparaison de cette équation avec celles données sur le tableau IV.1 montre à l'évidence que bien que la forme générale soit la même, les valeurs des exposants et des coefficients établis à partir de nos résultats expérimentaux sont sensiblement différents. Les débits utilisés sont très faibles (0,1 à 0,72 g/s soit 0,036 à 2,6 kg/h) de même que les viscosités (1 à 60 mPa.s) et correspondent à des valeurs de nombres de Reynolds très petits (0,60 à 3,90).

La valeur proche de 0,5 de l'exposant du nombre de Reynolds est élevée en comparaison avec celle de la littérature (Tableau III.1). Les valeurs de débits utilisés dans cette étude sont très faibles, les valeurs de Reynolds sont par conséquent très faibles.

Cette gamme alliée aux conditions expérimentales différant d'un auteur à l'autre (type et dimension de l'équipement) fait qu'il est difficile d'obtenir un résultat ayant une portée générale. On peut relever néanmoins, dans notre cas, que le nombre de Nusselt est relié au nombre de Reynolds de film avec un exposant très proche de 1 alors que le nombre de Reynolds de rotation est élevé à une puissance très faible qui montre bien la faible influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert de chaleur pour les faibles débits. Ceci ramènerait le résultat à l'équation :

$$Nu_F = 0,06 Re_F^{1,046} Pr_F^{1,798} \quad (IV.18)$$

La figure IV.2 permet de comparer les valeurs du nombre de Nusselt déterminé à partir des valeurs expérimentales du coefficient d'échange de chaleur avec celles déduites de la corrélation proposée (équation IV.16) et confirme la concordance entre les résultats expérimentaux et la corrélation établie.

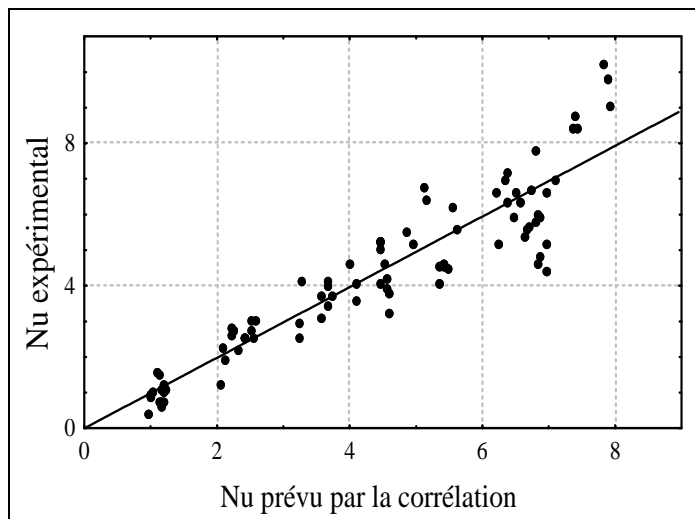


Figure IV.2 : Variation du nombre de Nusselt expérimental en fonction du nombre de Nusselt calculé à partir de la corrélation

La figure IV.3 confirme l'influence positive importante du débit massique sur le coefficient de transfert thermique côté film et par suite le comportement prépondérant de la vague en boucle dans l'évolution du transfert de chaleur dans le film ainsi que l'amélioration des performances thermiques avec le débit.

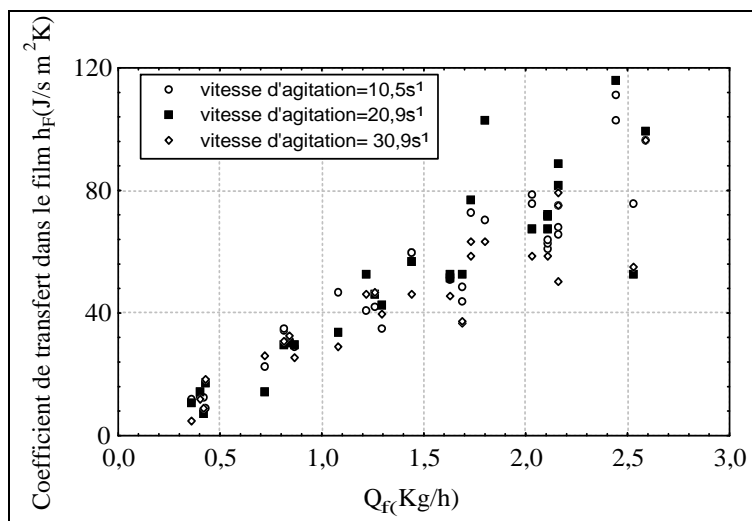


Figure IV.3. : Variation du coefficient d'échange moyen côté film mince agité en fonction du débit massique dans le film pour différentes vitesses d'agitation

L'évolution du coefficient moyen de transmission thermique côté film mince agité en fonction du Reynolds du film est représentée par la figure IV.4. pour différentes viscosités et vitesses d'agitation.

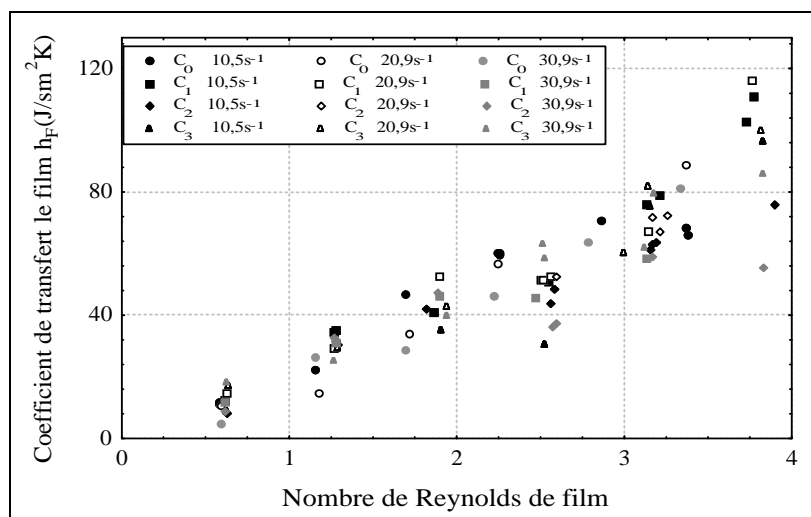


Figure IV.4 : Variation du coefficient d'échange moyen côté film mince agité en fonction du nombre de Reynolds du film pour différentes viscosités et vitesses d'agitation

La vitesse d'agitation ainsi que la viscosité semblent avoir peu d'influence sur le coefficient de transfert dans la faible gamme de valeurs utilisées. Le coefficient de transfert est particulièrement sensible à une augmentation des débits, bien que cette augmentation implique une diminution dans les temps de séjour, ce qui correspond à une durée de chauffage réduite. Les débits utilisés au cours de ce travail sont très faibles et correspondent à une épaisseur moyenne de film très faible devant la dimension de l'entrefer. Ainsi l'augmentation du débit ne correspondrait qu'à un grossissement de l'épaisseur moyenne qui se rapprocherait progressivement de la dimension de l'entrefer, la dimension de la vague en boucle restant relativement faible dans ces conditions. Ceci expliquerait la faible influence de l'agitation sur le coefficient de transfert.

Selon Taeymans, lorsque le liquide traité est de l'eau, aux faibles débits d'alimentation, les vitesses axiales dans la vague en boucle diminuent entre l'entrée et la sortie de l'appareil, et les vitesses axiales dans le film ruisselant deviennent cinq fois supérieures à celles dans la vague en boucle. Dans ces conditions la vague exerce peu d'influence sur le transfert thermique comparativement au film ruisselant et les coefficients moyens mesurés sont très élevés.

IV.4.3. CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE CHALEUR DANS L'AIR.

Le flux transféré vers la phase gazeuse est exprimé par la relation suivante :

$$\Phi_a = A h_a (T_i - T_a) \quad (IV.19)$$

La température de l'interface T_i étant difficile à mesurer, la température à l'interface peut être supposée proche de la température moyenne dans le film, et calculée à partir de la moyenne :

$$T_{fm} = \frac{T_{fe} + T_{fs}}{2} \quad (IV.20)$$

D'autre part, le brassage important par les pales du rotor dont est le siège l'environnement gazeux, permet de supposer que la température de l'air est homogène dans la phase gazeuse.

Si de plus, on suppose que ce flux représente la différence constatée entre le flux chaud et le flux froid :

$$\Phi_a = \Phi_c - \Phi_f \quad (IV.21)$$

Le coefficient d'échange h_a est alors calculé grâce à la relation :

$$h_a = \frac{\Phi_a}{A(T_{fm} - T_a)} \quad (IV.22)$$

Le calcul de ce coefficient à partir des résultats expérimentaux donnés en tableaux Annexe III.6 a permis le tracé des figures de (IV.5 à IV.8) pour l'eau, utilisée comme fluide de procédé, de viscosité ν_0 pour différents débits et différentes vitesses d'agitation et pour le binaire eau-glycérol à 69% de viscosité ν_2 (Figures IV.9 à IV.11).

L'allure générale des courbes tracées montre que le coefficient d'échange thermique de l'air croît avec le rapport des flux chaud et froid. Ce coefficient peut être considéré comme négligeable pour des rapports de flux inférieurs à 2. L'influence de trois paramètres sur cette résistance thermique a été considérée. L'effet de la vitesse d'agitation ne semble pas influant quel que soit le débit d'alimentation et les écarts observés varient de manière irrégulière.

L'agitation intervient à travers le brassage important de la phase gazeuse par les pales qui accentuent les phénomènes de convection.

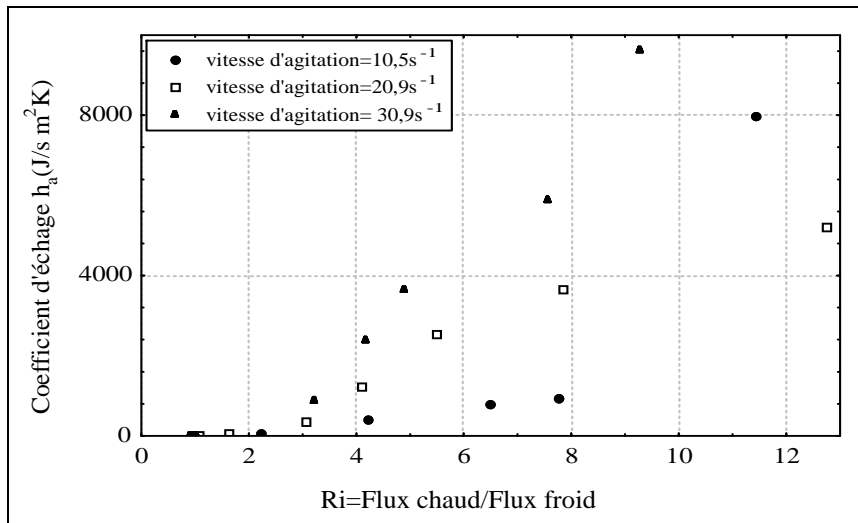


Figure IV.5 : Evolution du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.2 \text{ ml/s}$, v_0)

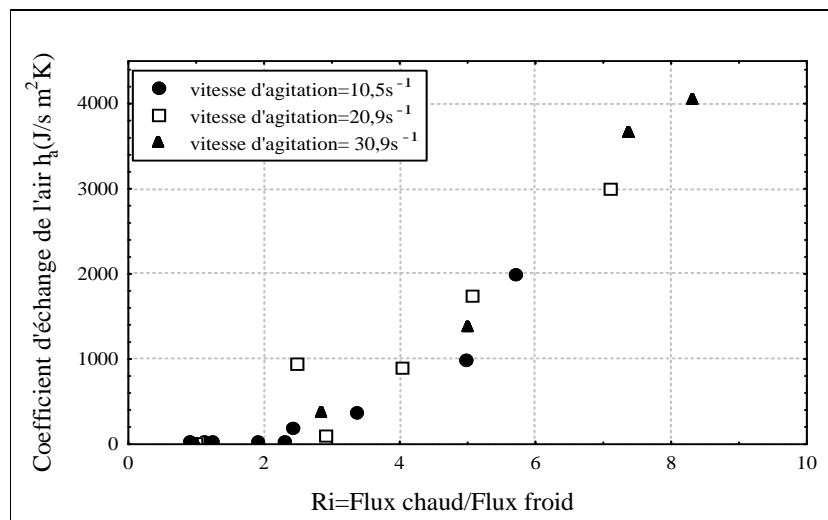


Figure IV.6 : Evolution du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.3 \text{ ml/s}$, v_0)

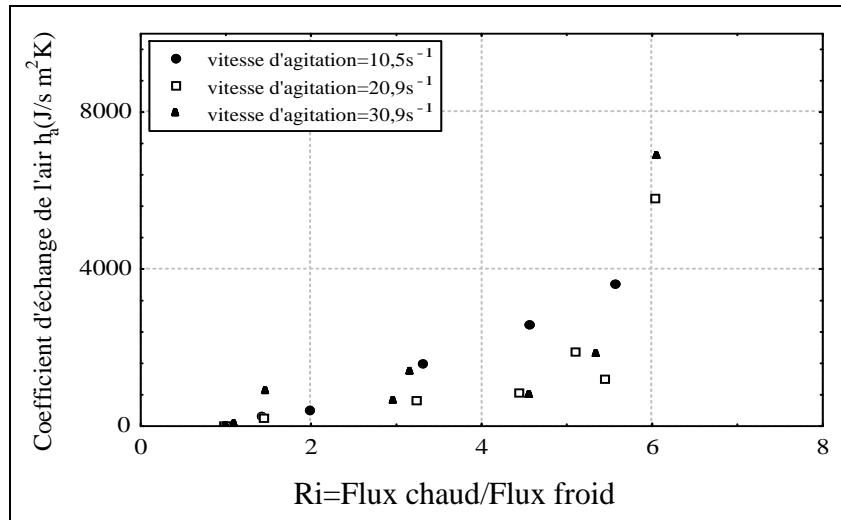


Figure IV.7 : Evolution du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.4 \text{ ml/s}$, v_0)

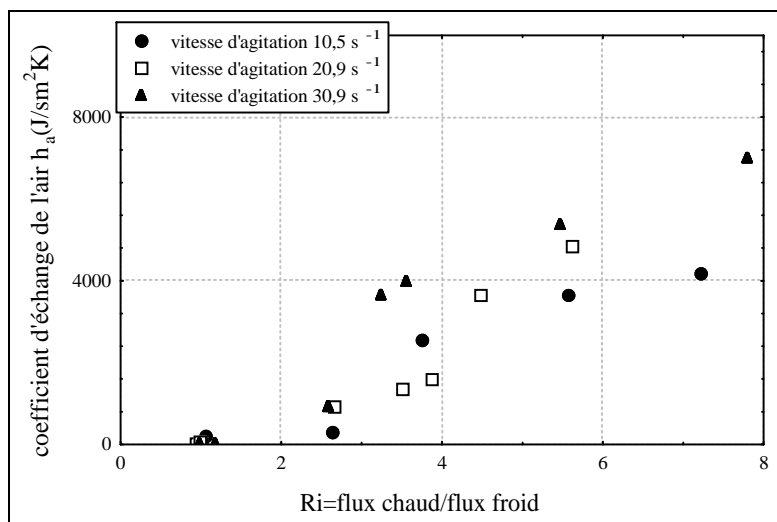


Figure IV.8 : Variation du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.5 \text{ ml/s}$, v_0)

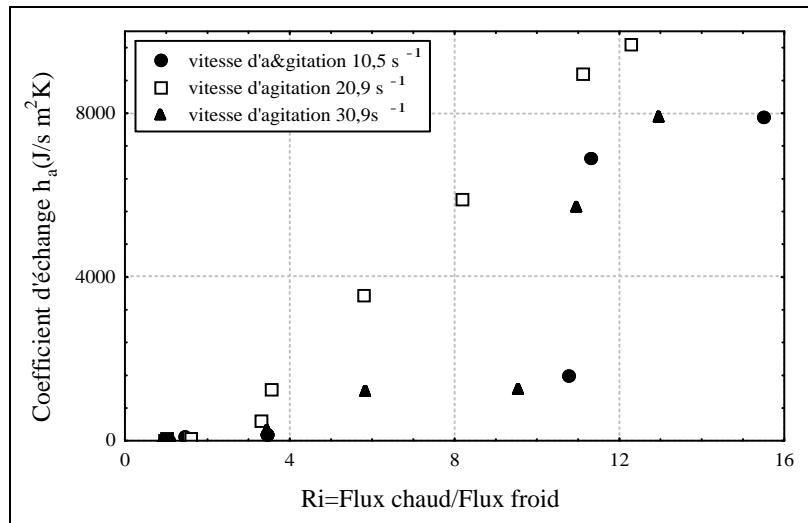


Figure IV.9 : Evolution du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.2$ ml/s, v_2)

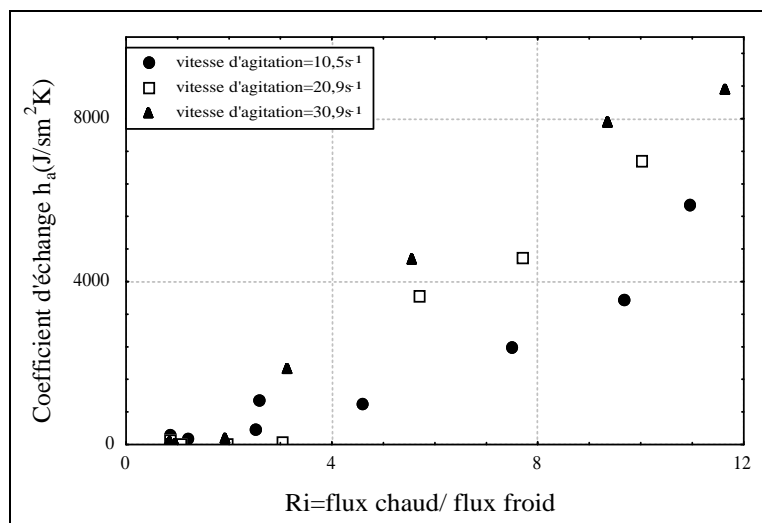


Figure IV.10 : Evolution du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.4$ ml/s, v_2)

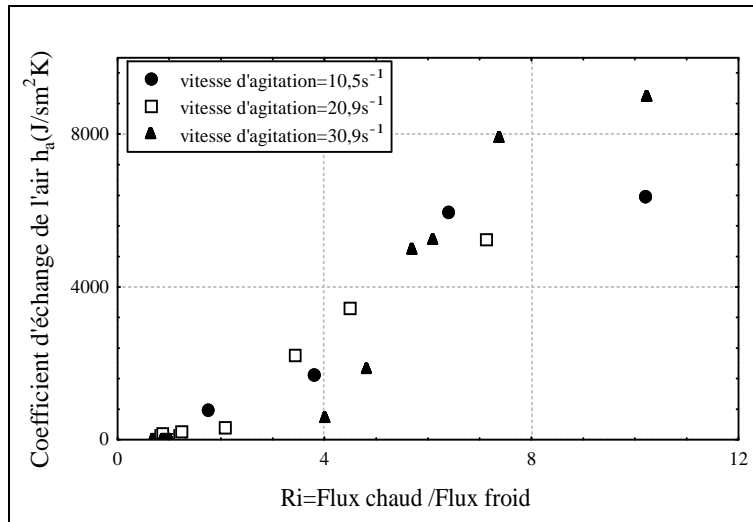


Figure IV.11 : Evolution du coefficient d'échange de l'air avec le rapport du flux pour différentes vitesses d'agitation ($Q_f=0.6$ ml/s, v_2)

L'intérêt de ces résultats est de révéler l'existence d'un flux transféré vers la phase gazeuse pour des conditions expérimentales données (débits de capacité du fluide de chauffage élevés). Ce flux est d'autant plus important que ces derniers sont élevés.

Ces conditions impliquent que le calcul des coefficients de transfert de chaleur par la méthode thermique ne peut se faire que sous de strictes conditions d'égalité des flux échangés.

IV.5. CONCLUSION.

L'étude du transfert de chaleur sans évaporation a permis de révéler à travers la valeur du rapport R_i , que le choix des conditions expérimentales permet de favoriser ou d'éviter, selon la nature de l'application, l'apparition d'une résistance au transfert de chaleur dans la phase gazeuse.

Celle-ci diminue lorsque le rapport entre le flux chaud et froid augmente et devient importante pour des rapports de flux inférieurs à 1,2 pour lesquels l'agitation semble peu influente quel que soit le débit d'alimentation. Il existe alors un flux de chaleur transféré vers l'air.

Le choix des conditions expérimentales pour lesquelles les débits de capacités sont du même ordre de grandeur permet d'assurer des flux de chaleur chaud et froid égaux.

Le calcul du coefficient d'échange du côté du film agité a nécessité le choix d'une corrélation adimensionnelle pour le calcul du coefficient d'échange du côté du fluide chaud h_c .

Sur la base des résultats expérimentaux, une corrélation décrivant le coefficient d'échange coté film mince mécaniquement agité, en fonction du Reynolds du film, du nombre de Reynolds rotatif et du nombre du Prandtl du film a été établie avec une erreur relative moyenne de 6 %.

$$\text{Nu}_F = 0,06 \text{Re}_F^{1,046} \text{Pr}_F^{1,798}$$

Ces résultats confirment l'influence prépondérante du débit massique sur le coefficient de transfert thermique côté film alors que, dans les conditions expérimentales choisies, débits très faibles, l'épaisseur du film est très faible devant la dimension de l'entrefer de même que la dimension de la vague en boucle.

L'augmentation du débit ne correspondrait qu'au grossissement de l'épaisseur moyenne qui se rapprocherait progressivement de la dimension de l'entrefer. En effet, la vitesse d'agitation de même que la viscosité semblent avoir peu d'influence sur le coefficient d'échange dans la faible gamme d'agitation utilisées.

La détermination expérimentale du coefficient moyen de transfert de chaleur par la méthode des bilans thermiques introduit un risque d'erreur à travers l'utilisation de l'équation adimensionnelle pour l'évaluation du coefficient de transfert du coté du fluide de chauffage.

Ces résultats sont autant d'informations sur le comportement du produit lorsqu'il s'écoule dans l'appareil et qu'il y est soumis à l'action de la température.

CHAPITRE V

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

V.1. INTRODUCTION.

Les opérations industrielles impliquent souvent un transfert de matière entre deux phases différentes (distillation, adsorption, séchage...), leur dimensionnement nécessite alors la maîtrise des phénomènes s'y déroulant et leur modélisation. L'application envisagée au cours de cette étude, en l'occurrence la concentration d'une huile essentielle, consiste en une évaporation, opération fondamentale de transfert de matière et d'énergie, et a pour but de concentrer une solution par vaporisation du solvant ou de la fraction légère, à la pression atmosphérique ou sous pression réduite.

L'existence de la paroi chaude de l'évaporateur implique l'apparition d'un flux de chaleur par convection de la paroi chauffée vers l'interface film/vapeur. Pour un mélange binaire, le composé le plus volatil se déplace dans la phase liquide du film, atteint l'interface, et après sa vaporisation continue sa migration dans le milieu gazeux. Dans le cas du film agité, ce transfert se fait par convection forcée. L'objectif de ce chapitre est l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le phénomène de transfert de matière au cours de l'évaporation pour un binaire glycérol-eau, il en sera déduit des corrélations adimensionnelles.

V.2. MODELISATION DES ECHANGES ENTRE PHASES.

Différentes tentatives de modélisation des contacteurs liquide-gaz ont été proposées par des auteurs au cours desquelles des hypothèses spécifiques ont été émises correspondant à des configurations particulières. Sont ainsi dissociés les cas de rectification, condensation et évaporation (Marzouq, 1995) et une approche généralisée a été proposée par Mora & al. (1977).

Cette méthode repose sur l'établissement des équations de bilan et de transfert en tenant compte des pertes thermiques à la paroi et de différents types de réactions chimiques. Ces équations seront écrites pour les différentes enceintes matérialisant les zones impliquées au cours des échanges en tenant compte des hypothèses suivantes :

Le régime est permanent, l'écoulement est considéré comme un écoulement piston ou agité, l'aire interfaciale est identique pour les transferts de matière et de chaleur.

Un bilan en soluté de chaque phase est alors effectué pour une tranche élémentaire de hauteur dz selon le schéma reporté sur la figure V.1.

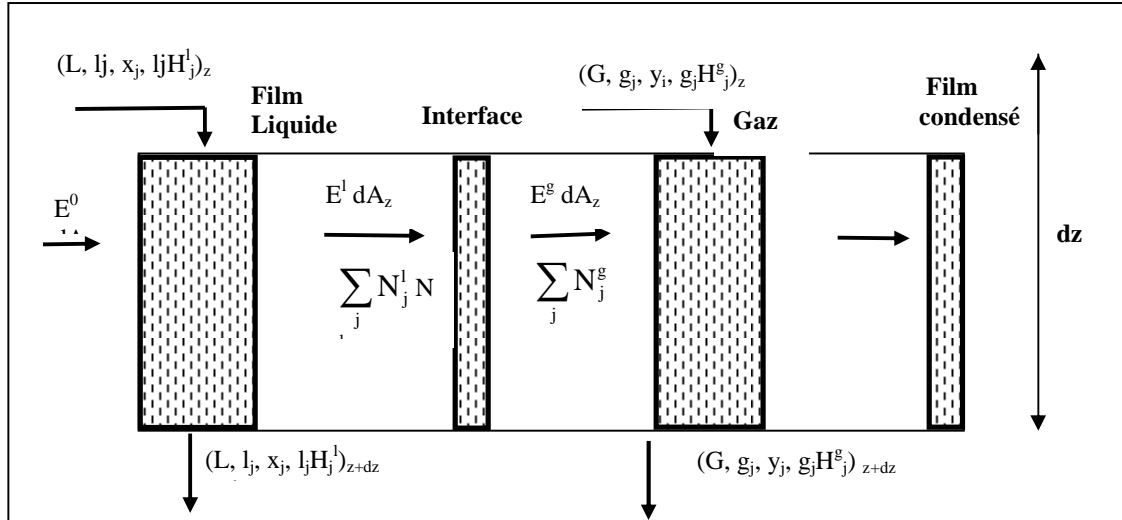


Figure V. 1. Bilan de matière et de chaleur sur une longueur élémentaire dz

➤ Bilan de matière

Entrée : (flux convectif + flux dispersif) $_z$

Sortie : (flux convectif + flux dispersif) $_{z+dz}$

Génération : flux transféré par évaporation

En absence de dispersion et pour un mélange binaire dans lequel le composé 1 diffuse dans 2 stagnant, l'aire d'échange, pour une géométrie cylindrique, pour l'élément différentiel dz est : $dA = 2 \pi R dz$

Bilan global :

$$L + G = (L + dL) + (G + dG) + \sum_{i=1}^2 N_i dA \quad (V.1)$$

$$\text{Avec } dL = 2 \pi R dz N_1^l \quad (V.2) \quad \text{et} \quad \frac{dL}{dz} = -2 \pi R N_1^l \quad (V.3)$$

$$\frac{dL}{dz} = \frac{dG}{dz} \quad (V.4)$$

Bilan partiel par rapport au constituant j :

$$N_1^l = N_1^g$$
$$l_j = l_j + dl_j + 2 \pi R dz N_j^l \quad (\text{V.5})$$

Avec $l_j = Lx_j$

$$g_j = g_j + dg_j + 2 \pi R dz N_1^g \quad (\text{V.6})$$

Avec $g_j = Gy_j$

Soit $dl_j = - 2 \pi R dz N_j^l \quad (\text{V.7})$

Et $\frac{dl_j}{dz} = - 2 \pi R N_j^l = - (k^l(x_1 - x_{1i}) + x_1(N_1^l + N_2^l)) 2 \pi R \quad (\text{V.8})$

$$\frac{dl_j}{dz} = \frac{dg_j}{dz}$$

⇒ Bilan de chaleur :

Bilan global :

$$(LH^l)_z + E^0 dA = (LH^l)_{z+dz} + E_z^g dA \quad (\text{V.9})$$

Soit $E^0 dA = d(LH^l)_z + E_z^g dA \quad (\text{V.10})$

Avec les contributions diffusives et convectives:

$$E_z^g = -\lambda \frac{dT}{dx} + \sum_{j=1}^n N_j H_j^g \quad (\text{V.11})$$

$$\sum_{j=1}^n N_j H_j^g = h^l (T_1 - T_i)$$

D'autre part:

$$LH^l = \sum_{j=1}^n Lx_j H_j = \sum_{j=1}^n l_j H_j \quad (\text{V.12})$$

Soit $d(LH^l)_z = \sum_{j=1}^n l_j dH_j + \sum_{j=1}^n dl_j H_j$

$$= \sum_{j=1}^n l_j c_{p_j} dT + \sum_{j=1}^n dl_j H_j = \sum_{j=1}^n l_j c_{p_j} dT + Lc_p^l dT \quad (\text{V.13})$$

$$\text{Et donc } E_0 dA + Lcp^l dT^l + \sum_{j=1}^n dl_j H_j = (h^l (T_1 - T_i) + \sum_{j=1}^n N_j H_j^g) dA_z \quad (\text{V.14})$$

L, G : Débit molaire entrant du liquide et de la vapeur (mole/s.m²)

l_j, g_j : Débit molaire entrant partiel, du composé i , du liquide et de la vapeur (mole/s.m²)

x_j, y_j : Fraction molaire, du composé i , entrant dans le liquide et dans la vapeur.

H_j^l, H_j^g : Enthalpie molaire partielle du composé i dans la phase liquide et dans la vapeur (J/mole)

E^0, E^l, E^g : Densité de flux énergétique à la paroi, au sein du liquide et de la vapeur (W/m²)

N_j^l, N_j^g : Densité de flux de transfert de liquide et de vapeur (mole/s.m²)

h_l : Coefficient de transfert de chaleur en phase liquide (W/m².K)

La résolution du système d'équations implique l'estimation des propriétés physico-chimiques au niveau z (équilibres, coefficients de transfert) ainsi que le calcul des densités de flux et des gradients de concentration et de température. La difficulté principale de la méthode réside en l'obtention de données et principalement des coefficients de transfert de matière et de chaleur. Le plus souvent ils sont calculés à partir d'expression existantes telles que : $k = f(\text{Re}, \text{Sc})$ et $h = f(\text{Re}, \text{Pr})$ (Mora & al., 1977).

Ces calculs nécessitent une étude hydrodynamique qui permettra de définir le type d'écoulement et de caractériser les phénomènes de transfert de chaleur et de matière par le biais des coefficients de transfert.

V.3. TRANSFERT DE MATIERE ENTRE PHASES.

A la frontière entre la phase liquide et la phase gazeuse, la vitesse de transfert est mesurée par le flux de matière transféré par unité de temps et de surface d'interface.

La densité de flux molaire N à l'interface gaz-liquide pour le composé j est définie à partir des coefficients locaux de transfert k_y et k_x selon la relation (V.15) (Bird, 1960).

$$N = k_y (y_i - y) = k_x (x - x_i) \quad (\text{V.15})$$

Les concentrations à l'interface x_i et y_i étant difficilement accessibles, elle peut être défini à partir des coefficients globaux de transfert K_y et K_x respectivement dans la phase gazeuse et dans la phase liquide selon la relation :

$$N = K_y (y^* - y) = K_x (x - x^*) \quad (\text{V.16})$$

Plusieurs modèles sont proposés pour évaluer les coefficients de transferts de matière dont le plus simple est le modèle du double film (Lewis, 1924) exposé en Annexe IV.3. Les

pionniers en la matière étant Maxwell (1866) et Stephan (1871) dont les travaux ont abouti au modèle de Stephen-Maxwell (Krishna, 1997).

V.3.1. BIBLIOGRAPHIE.

De nombreuses investigations ont été entreprises pour évaluer le transfert de matière dans les films liquides (Marzouq, 1995). La grande majorité s'est intéressée aux films minces développés sur parois lisses (Bakopoulos, 1980), (Koziol & al., 1980), (Siu-M & al., 1982). Ces travaux sont à l'origine de l'établissement de nombreuses corrélations reliant des nombres adimensionnels selon la structure générale $Sh = f(Re, Sc)$.

Dans le cas des parois non lisses (Shen Zi-qui & al., 1989), (Koziol, & al., 1980), (Shen Zi-qui & al., 1986), il faut prendre en considération non seulement les transferts diffusionnels mais également ceux de la contribution convective résultant de la structure de l'écoulement. Cette contribution se traduit par la modification des exposants des nombres adimensionnels mais également de l'adjonction de groupements impliquant les spécificités géométriques des cas explorés.

D'après Brauner et Maron (1982), les variations du transfert de matière sont à relier à la structure périodique de l'hydrodynamique en particulier dans la zone de la vague en boucle. La détermination expérimentale de ces coefficients est fondamentale pour la modélisation des phénomènes de transfert. Elle est spécifique car ces paramètres sont étroitement liés à la géométrie du film et à la structure de l'élément d'agitation. Le peu de travaux disponibles concernant les films agités ne servent qu'à titre comparatif vu les nombreuses géométries d'appareil existantes.

V.3.2. ESTIMATION DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR.

L'égalité des potentiels chimiques du constituant j de la phase liquide et de la phase gazeuse conduit à la relation (Annexe IV.2):

$$\gamma_j f_j^{\text{id}} x_j = \phi_j P y_j \quad (\text{V.17})$$

Cette équation se simplifie si la phase gazeuse est idéale ($\phi = 1$), et se ramène à :

$$\gamma_j P_j^0 x_j = P y_j \quad (\text{V.18})$$

Elle permet de relier la composition dans les deux phases à l'interface.

Pour un mélange binaire, l'établissement de la courbe d'équilibre passe par le calcul de :

$$y_1^* = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{x_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0) + \gamma_2 P_2^0} \quad (\text{V.19})$$

et
$$x_1^* = \frac{y_1 \gamma_2 P_2^0}{\gamma_1 P_1^0 - y_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0)} \quad (\text{V.20})$$

Le coefficient d'activité est calculé à partir du modèle thermodynamique UNIFAC (Frendenslund & al., 1977), (Annexe A.IV.1).

V.3.3. CALCUL DES COEFFICIENTS GLOBAUX DE TRANSFERT DE MATIERE.

Le flux étant mesuré expérimentalement et la courbe d'équilibre établie, les coefficients globaux de transfert de matière sont calculés à partir des relations (V.21) et (V.22).

$$K_x = \frac{N_1}{x_1 - x_1^*} \quad (\text{V.21}) \quad \text{et} \quad K_y = \frac{N_1}{y_1^* - y_1} \quad (\text{V.22})$$

V.3.4. CALCUL DES COEFFICIENTS LOCAUX DE TRANSFERT DE MATIERE.

La relation entre coefficients locaux et coefficients globaux est obtenue en notant :

$$m = \frac{y_{li} - y_1^*}{x_{li} - x_1} \quad (\text{V.23})$$

et
$$m' = \frac{y_1 - y_{li}}{x_1^* - x_{li}} \quad (\text{V.24})$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad (\text{V.25})$$

et

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m'k_y} \quad (\text{V.26})$$

m , et m' représentent les pentes de la courbe d'équilibre aux points considérés et peuvent être calculés en dérivant l'équation (V.27) au point y_1 pour m .

$$y_1^* = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{x_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0) + \gamma_2 P_2^0} \quad (\text{V.27})$$

soit
$$m = \frac{(\gamma_1 P_1^0 - y_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0))^2}{\gamma_1 \gamma_2 P_1^0 P_2^0} \quad (\text{V.28})$$

et en dérivant l'équation (V.29) au point x_1 pour m' .

$$x_1^* = \frac{y_1 \gamma_2 P_2^0}{\gamma_1 P_1^0 - y_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0)} \quad (\text{V.29})$$

soit

$$m' = \frac{\gamma_1 \gamma_2 P_1^0 P_2^0}{(\gamma_2 P_2^0 + x_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0))^2} \quad (\text{V.30})$$

La détermination de m et m' par cette méthode impose de considérer qu'autour de ce point les coefficients d'activité restent constants.

V.3.5. CALCUL DES RESISTANCES AU TRANSFERT DE MATIERE.

Les résistances au transfert de matière en phase liquide et en phase gazeuse sont définies par les équations (V.31) et (V.32).

$$R_x = \frac{1}{K_x} \quad (\text{V.31}) \quad \text{et} \quad R_y = \frac{1}{K_y} \quad (\text{V.32})$$

Selon les auteurs, la résistance au transfert en phase liquide est négligeable lorsque le film est parfaitement mélangé comme dans le cas de l'ébullition (Marzouq, (1995) alors que d'autres constatent une contribution très importante en phase liquide (Krishna, 1974), (Gropp & al., 1986), (Tsotas & al., 1987) , elles peuvent dans ce cas contrôler l'opération.

V.4. MATERIEL ET METHODES

Les valeurs des débits sont choisies conformément aux résultats de l'étude hydrodynamique et du phénomène de transfert de chaleur.

$q_v (10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}) : [0,05 \ 0,06 \ 0,1 \ 0,16 \ 0,2]$.

$\omega (\text{tours/ min}) : [100, 150, 200, 250]$ correspondant à : $[10,5 \ 15,7 \ 20,9 \ 26,2] (\text{s}^{-1})$

Les essais préliminaires (Harbi, 2002) ont permis de constater qu'à 30°C le débit d'évaporation est nul. La température de travail a été fixée à 50°C afin d'assurer un débit suffisant de distillat d'une part et de limiter d'autre part la variation de la viscosité avec la variation de température lors de l'évaporation.

Les solutions glycérol-eau utilisées sont préparées à partir d'une solution mère de 1220 cSt.

Les caractéristiques physiques des solutions utilisées sont regroupées dans les tableaux V.1 et V.2.

Tableau V.1: Caractéristiques physiques des solutions glycérol-eau à 20°C

X (%)	10	20	30	40	50	60
v (10⁻⁶ m²/s)	0,93	1,20	1,5	2,30	4,00	4,57
d²⁰₂₀	1,033	1,066	1,100	1,130	1,160	1,200

Tableau V.2: Evolution de la viscosité des solutions glycérol-eau en fonction de la température (Tayemans, 1980)

X(%)	20 °C	30 °C	40 °C
10	0,93	0,87	0,81
20	1,20	1,08	1,00
30	1,50	1,4	1,20
40	2,30	1,95	1,80
50	4,0	3,21	2,82
60	4,57	3,93	3,20

Les essais sont effectués pour les différentes conditions opératoires fixées et la mesure des débits d'alimentation et de distillat est effectuée par pesée. La mesure des viscosités permet de déterminer les fractions molaires respectives.

Les densités de flux de transfert sont calculés à partir de la mesure des débits de distillat W (ml/s) donnés en tableaux A.IV.6 à A.IV.9.

$$N = \frac{\rho_w W X_{1w}}{M_1 A}$$

ρ_w (g/cm³) : Masse volumique du distillat.

X_{1w} (%) : Fraction molaire de l'eau dans le distillat.

V.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats des essais permettent d'évaluer l'influence des paramètres opératoires d'une part sur le phénomènes d'évaporation pour un composé pur (eau) et plus généralement sur les transferts au sein de la phase liquide et de la phase gazeuse pour le mélange binaire (glycérol-eau). L'organigramme 2, permet d'écrire un programme permettant le calcul des coefficients globaux et locaux de transfert.

V.5.1. ESTIMATION DES QUANTITES EVAPOREES EN FONCTION DES CONDITIONS OPERATOIRES

Le taux d'évaporation étant défini par la quantité évaporée sur la quantité initiale, il est intéressant d'en étudier l'évolution pour les différentes conditions expérimentales en considérant un composé pur, en l'occurrence l'eau, afin d'éliminer l'influence de la diffusion. Les figures V.2 à V.5 représentent les résultats obtenus pour l'évaporation de l'eau à des températures de chauffage de 30 à 45°C.

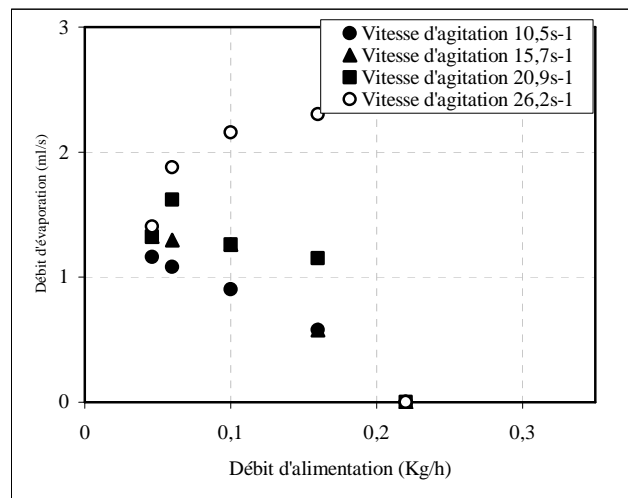


Figure V.2: Evolution du débit d'évaporation en fonction du débit d'alimentation (T=30°C)

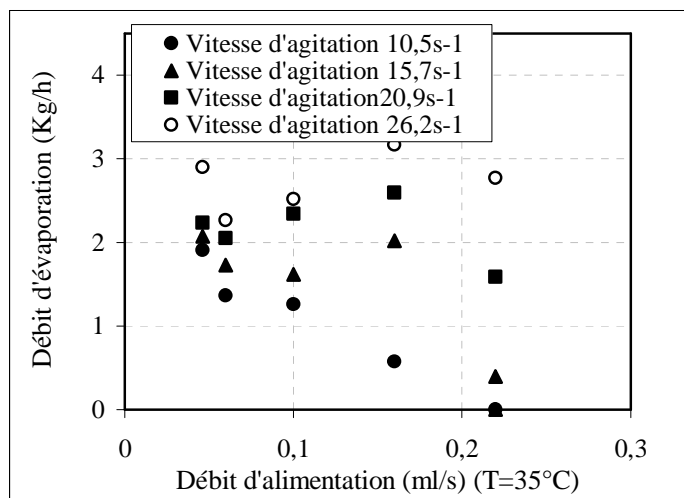


Figure V.3: Evolution du débit d'évaporation en fonction du débit d'alimentation (T=35°C)

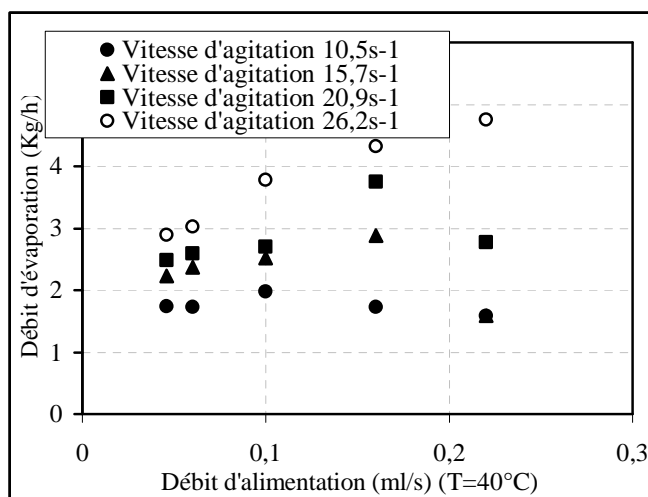


Figure V.4: Evolution du débit d'évaporation en fonction du débit d'alimentation (T=40°C)

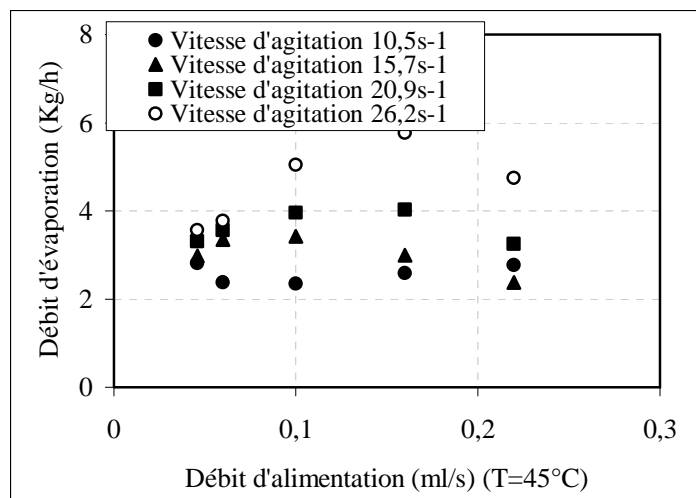


Figure V.5: Evolution du débit d'évaporation en fonction du débit d'alimentation (T=45°C)

Ces résultats font apparaître l'influence croissante, jusqu'à une certaine valeur, du débit d'alimentation, sur le débit d'évaporation, valeur d'autant plus élevée que l'agitation est élevée. L'augmentation du débit semble tendre vers une valeur constante du débit d'évaporation indépendante de la vitesse d'agitation.

A très faible débit, l'épaisseur du film et donc la résistance au transfert de matière est faible. On remarque celle positive et relativement modérée de la vitesse d'agitation pour les débits moyens (entre 0,1 et 0,2 ml/s). Les débits élevés correspondent à de faibles temps de séjour et l'évaporation peut être nulle (cas de T=30°C).

Il est clair que l'agitation améliore la turbulence dans le film et diminue l'importance de la résistance au transfert.

D'autre part, l'effet de la température est important et les débits évaporés sont multipliés par un facteur 2 pour une augmentation de 15°C.

La figure V.6 illustre l'évolution du taux d'évaporation en fonction du Reynolds du film et confirme que le débit influe négativement sur le taux d'évaporation.

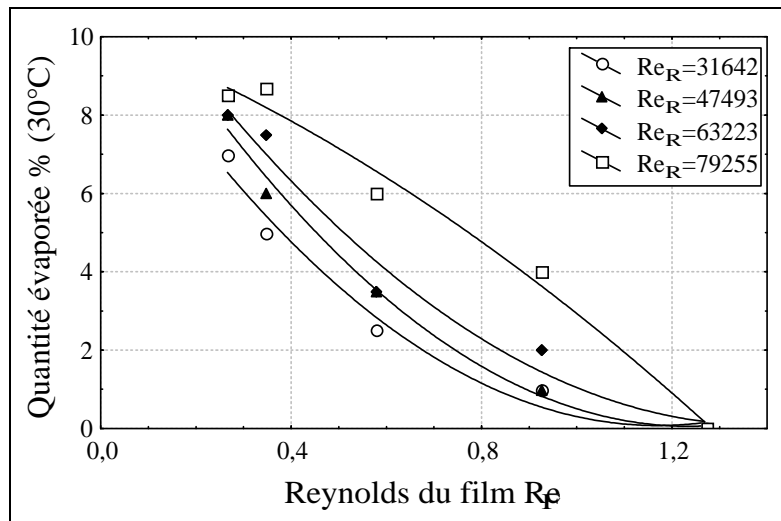


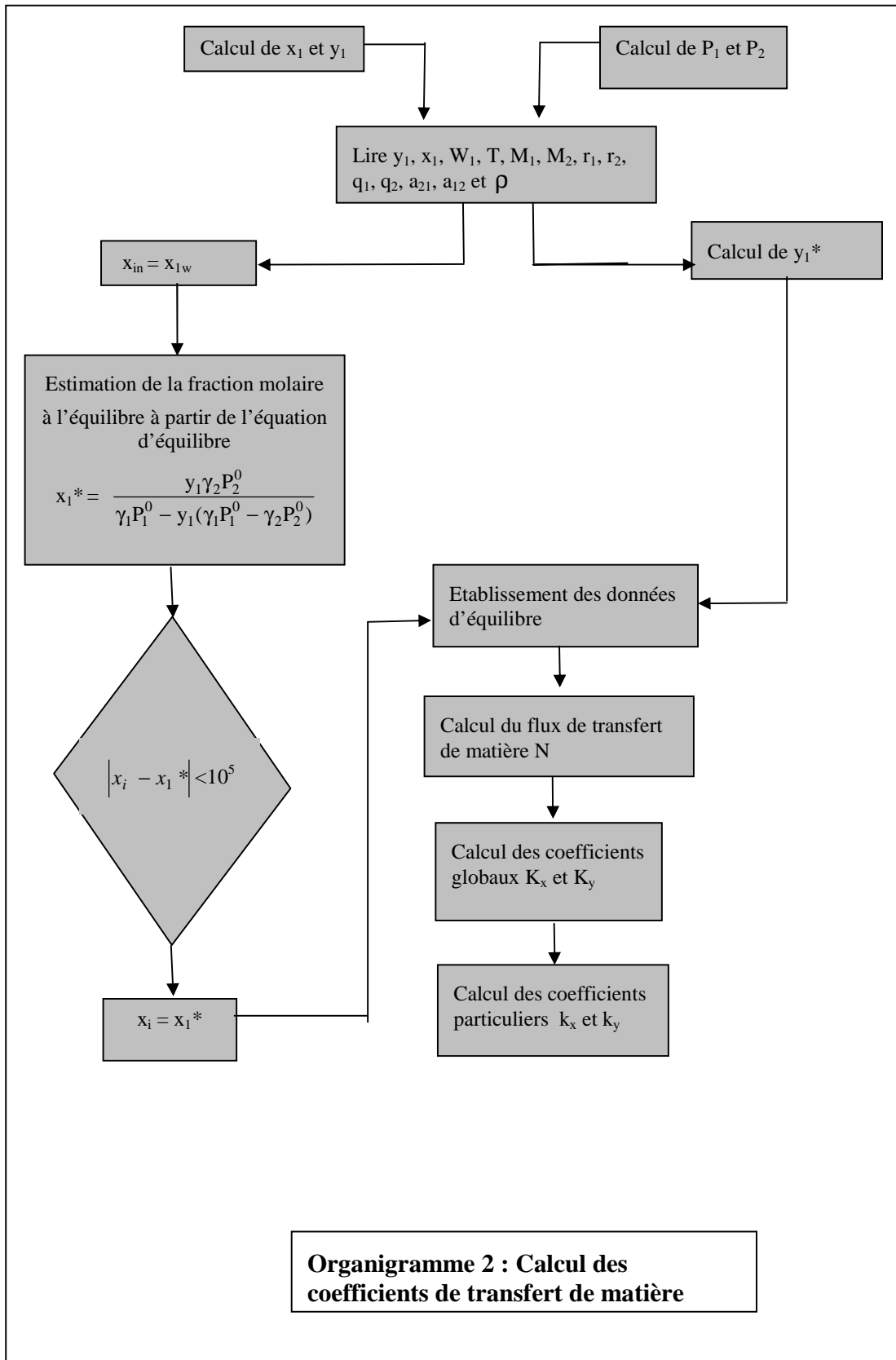
Figure V.6 : Evolution du taux d'évaporation en fonction du Reynolds de film

V.5.2. CALCUL DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE.

Les résultats expérimentaux obtenus, pour l'eau diffusant dans le glycérol, couvrent les domaines suivants des nombres de Reynolds de film et de rotation et du nombre de Prandtl.

$$Sc = 372 \text{ à } 1523 \quad Re_F = 0,08 \text{ à } 1,17 \quad Re_R = 8470 \text{ à } 80056$$

Le programme principal de calcul a été établi grâce au langage de programmation Delphi 5 et fait appel à deux sous-programmes. Le premier permet le calcul des propriétés physiques et thermiques de l'eau et du mélange binaire eau-glycérol à partir des données de la littérature des composés purs (Dauber & Danner, 1989) ainsi que les pressions de saturation des composés, et le second permet celui des coefficients de transfert et des nombres adimensionnels pour les différentes conditions expérimentales comme détaillé par l'organigramme 2 et ce, selon les étapes de calculs effectuées comme suit.



➤ **Estimation des fractions molaires à l'équilibre.**

- Mesure de ν_D , viscosité du distillat dont est déduite la fraction massique de l'eau dans le distillat y_1 , à partir des données bibliographiques (Dauber & Danner, 1989). Celle du glycérol y_2 est égale à $y_2 = 1 - y_1$.

- Mesure de ν_R , viscosité du résidu dont est déduite la fraction massique de l'eau dans le résidu x_1 , à partir des données bibliographiques (Dauber & Danner, 1989). La fraction massique de l'eau dans le résidu X_1 , ainsi que celle du glycérol $X_2 = 1 - X_1$ correspondant à x_1 et x_2 sont calculées à partir de : $x_1 = \frac{X_1 M_2}{X_1 M_2 + X_2 M_1}$ et $x_2 = 1 - x_1$.

⇒ Calcul des pressions de saturations P_1^0 et P_2^0 à partir des relations (A.IV.1) et (A.IV.2).

⇒ Calcul des coefficients d'activité par le modèle UNIFAC selon le tableau A.IV.1. en annexe.

⇒ Calcul de x_1^* à partir de la relation : $x_1^* = \frac{y_1 \gamma_2 P_2^0}{\gamma_1 P_1^0 - y_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0)}$

La seule valeur accessible étant x_{1R} , le calcul de x_1^* passe par une méthode itérative nécessitant une initialisation par le choix d'une valeur arbitraire.

En posant $x_{li} = x_{1R}$ (fraction molaire de l'eau mesurée dans le résidu), on initialise le calcul. Si $|x_1^* - x_{li}| < 10^{-5}$ on pose $x_1^* = x_{li} = x_{1R}$ sinon on prend $x_1 = x_1^*$ et on reprend le calcul jusqu'à convergence

➤ **Estimation des coefficients de transfert de matière globaux.**

Les flux de transfert calculés à partir des mesures de débits de distillat sont donnés en tableau A.IV.6 à A.IV.9. Les coefficients globaux de transfert de matière sont calculés à partir des relations V.21 et V.22.

➤ **Estimation des coefficients de transfert de matière particuliers.**

$$m = \frac{(\gamma_1 P_1^0 - y_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0))^2}{\gamma_1 \gamma_2 P_1^0 P_2^0} \quad \text{et} \quad m' = \frac{\gamma_1 \gamma_2 P_1^0 P_2^0}{(\gamma_2 P_2^0 + x_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0))^2}$$

Les coefficients de transfert de matière particuliers sont alors calculés en résolvant le système d'équations :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m'k_y}$$

Sur la base des résultats expérimentaux, une corrélation décrivant le coefficient local de transfert de matière de l'eau dans le glycérol, à travers le nombre de Sherwood, en fonction du nombre de Schmidt, du nombre de Reynolds rotatif, du nombre de Reynolds du film et d'une quantité adimensionnelle, à travers $\left(\frac{ge^3}{v^2}\right)$ souvent considérée dans la bibliographie

(Leenaerts, 1988), a été établie.

L'identification des paramètres est réalisée par estimation non linéaire grâce au logiciel Statistica, ces résultats conduisent à la corrélation suivante :

$$Sh = 3,90 \cdot 10^{-5} Sc^{0,82} Re_F^{0,70} Re_R^{0,63} \left(\frac{ge^3}{v^2}\right)^{0,33} \quad (V.35)$$

\bar{e} est l'épaisseur moyenne du film dont l'expression (III.22)

$$\frac{\bar{e}}{D_a} = 6,03 Re_F^{0,43} Re_R^{-0,8} Fr^{-0,4}$$

a été établie par les résultats obtenus dans le chapitre III.

L'erreur relative moyenne est de 2,1 % correspondant à l'équation (V.35) est calculée à partir de la relation (V.36) avec $n = 78$.

$$\frac{\Delta Sh}{Sh} = \frac{\sum \frac{Sh_{exp} - Sh_{cal}}{Sh_{exp}}}{n} \quad (V.36)$$

La déviation entre les valeurs expérimentales et calculées est représentée en figure V.7.

Bien que la forme de la corrélation soit globalement la même que celles disponibles dans la littérature pour les films tombants, celles décrivant le transfert de matière dans les appareils à film agités sont très peu nombreuses (Derriche & al., 2002), (Derriche & al., 2006).

Il est à noter, d'une part, l'existence d'un flux de transfert de matière vers la phase vapeur malgré la faible température utilisée et les faibles valeurs des pressions de saturation qui en découlent pour l'eau (inférieure à 1 mm de Hg) et pour le glycérol (de l'ordre de 25 mm de Hg). D'autre part, le flux de transfert de matière de l'eau est nettement plus élevé que celui du glycérol jusqu'à 300 fois pour les plus faibles viscosités et à faibles débits.

La corrélation proposée révèle, pour sa part, l'influence positive du débit d'alimentation sur le coefficient de transfert ($Re_F^{0,70}$) ainsi que celle de la vitesse d'agitation ($Re_R^{0,63}$).

La figure V.8 confirme l'augmentation du coefficient de transfert de matière avec le débit d'alimentation pour différentes vitesses d'agitation bien que cette dernière semble peu influente pour cette viscosité ($X=10\%$, $\nu=0,93.10^{-6}$ m²/s).

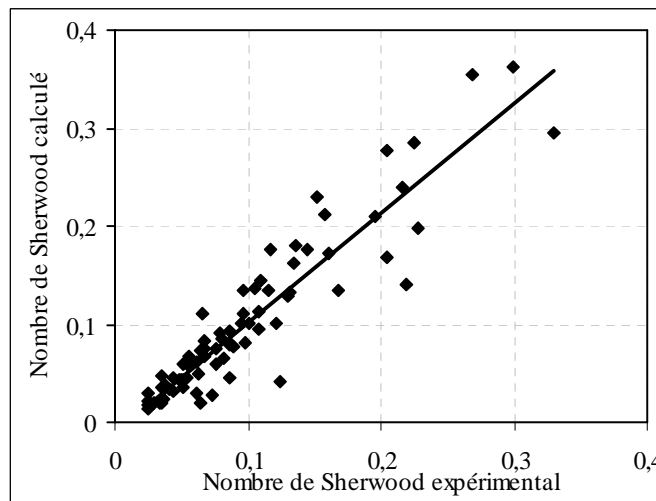


Figure V.7 : Evolution du nombre de Sherwood calculé en fonction du nombre de Sherwood expérimental

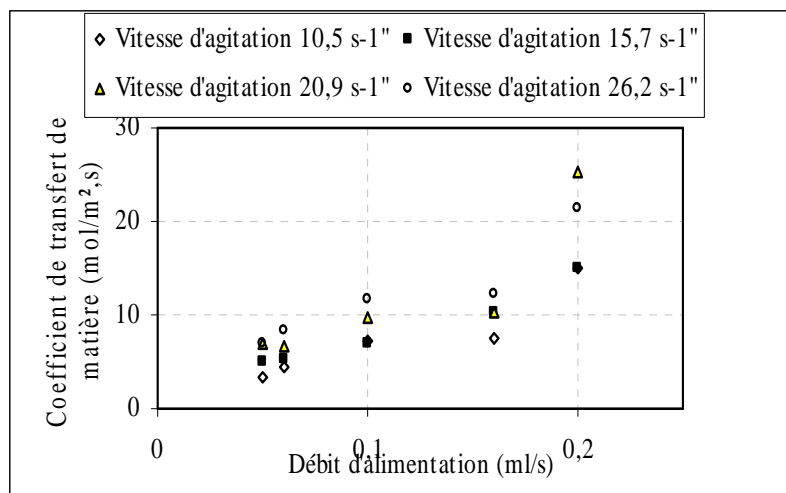


Figure V.8: Evolution du coefficient de transfert de matière en fonction du débit d'alimentation pour différentes vitesses d'agitation.

V.5.3. CALCUL DES RESISTANCES AU TRANSFERT DE MATIERE.

Le calcul des résistances au transfert de matière à partir des relations V.31 et V.32 est donné en tableaux A.IV.14 à A.IV.17 et révèle l'influence prépondérante de la résistance au transfert dans la phase liquide par rapport à celle en phase gazeuse. Le rapport R_x/R_y varie de 6 à 16 pour les fortes concentrations ($X= 40\%$) et atteint 37 pour les faibles concentrations ($X= 10\%$). Ce résultat pourrait s'expliquer par les valeurs relativement faibles des vitesses d'agitation (100 à 300 tr/mn) qui désavantagent les phénomènes de convection dans la phase liquide et les faibles quantités évaporées dues à la gamme de températures utilisées relativement basses (30 à 45°C).

La résistance au transfert dans la phase liquide diminue considérablement avec l'augmentation du débit d'alimentation (figure V.9) de même qu'en phase gazeuse (figure V.10). Rappelons que l'augmentation du débit permet d'augmenter l'épaisseur moyenne du film, ceci diminue donc l'espace entre le film et l'entrefer. Le film est donc influencé de manière de plus en plus prononcée par l'agitation et augmente le phénomène de turbulence au niveau de sa surface ce qui augmente par conséquent le coefficient de transfert de matière.

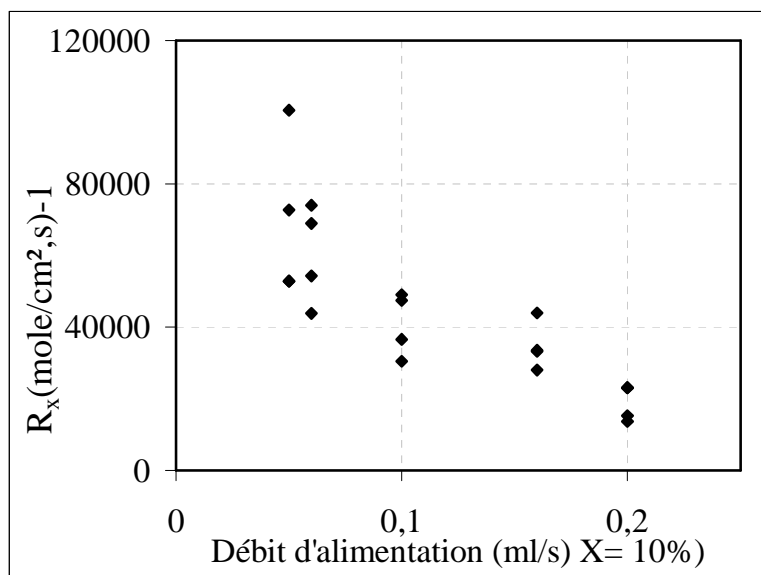


Figure V.9: Evolution de la résistance au transfert en phase liquide en fonction du débit d'alimentation

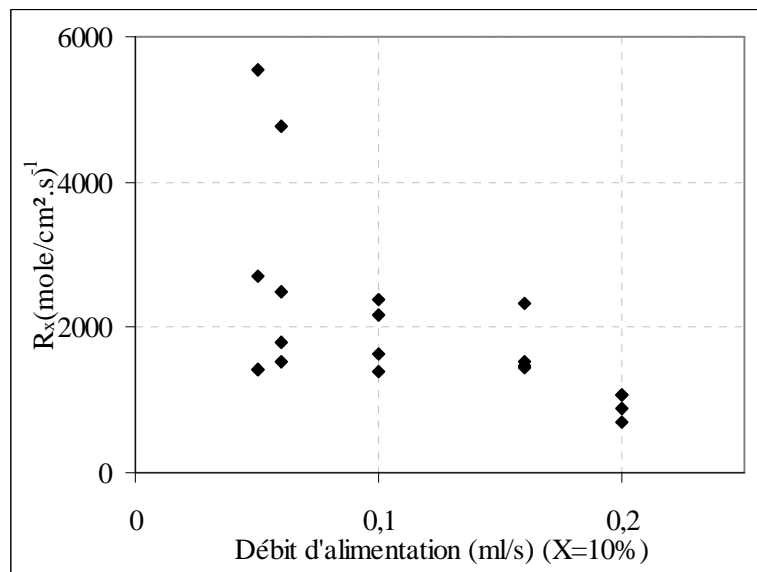


Figure V.10: Evolution de la résistance au transfert en phase gazeuse en fonction du débit d'alimentation

V.6. CONCLUSION.

Les essais effectués sur un composé pur (eau) ont montré l'influence croissante, jusqu'à une certaine valeur, du débit d'alimentation, sur le débit d'évaporation, valeur d'autant plus élevée que l'agitation est élevée. L'augmentation du débit semble tendre vers une valeur constante du débit d'évaporation indépendante de la vitesse d'agitation.

Pour les débits élevés d'alimentation, l'agitation a par contre une influence très faible sur le phénomène d'évaporation. Les débits élevés correspondent à de faibles temps de séjour et l'évaporation peut être nulle (cas de T=30°C). D'autre part, l'effet de la température est important et les débits évaporés sont multipliés par un facteur 2 pour une augmentation de 15°C.

Les essais effectués sur un mélange binaire (glycérol-eau) à différentes températures pour différentes vitesses d'agitation, débits d'alimentation et viscosités ont permis d'établir une corrélation adimensionnelle décrivant le coefficient particulier de transfert de matière avec une erreur relative moyenne de 2,1 %.

$$Sh = 3,90 \cdot 10^{-5} Sc^{0,82} Re_F^{0,70} Re_R^{0,63} \left(\frac{g e^3}{v^2} \right)^{0,33}$$

Il est à noter l'existence d'un flux de transfert de matière vers la phase vapeur malgré la faible température utilisée et les faibles valeurs des pressions de saturation qui en découlent pour l'eau et pour le glycérol. Il est constaté l'augmentation du coefficient de transfert de matière avec le débit d'alimentation pour différentes vitesses d'agitation et par conséquent la diminution de la résistance au transfert dans la phase liquide. Il est remarquable de relever la valeur prépondérante de la résistance au transfert dans la phase liquide en comparaison avec celle en phase gazeuse. Ceci pourrait être dû aux faibles vitesses d'agitation dans la phase liquide et aux faibles températures de chauffage utilisées impliquant de faibles débits d'évaporation.

CONCLUSION GENERALE

La grande question que nous nous sommes posée lorsque nous nous sommes engagés dans le monde des appareils à film a été le point de départ d'une grande aventure dans le génie des procédés.

A quel type de produit ces appareils sont ils indiqués et quelles en sont les implications?

De question en réponse nous avons erré à travers les hypothèses, équations, modèles, pour arriver à donner une forme, des informations, qui sont certainement à parfaire.

Notre étude s'est ainsi engagée sur l'opportunité de concentrer une huile essentielle par ce procédé assez méconnu mais largement étudié.

L'analyse de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie par chromatographie en phase gazeuse avec calculs des indices de rétention et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse a permis d'identifier 32 composés et d'évaluer leurs teneurs relatives.

Ce procédé a permis de concentrer environ 6 fois l'échantillon d'huile essentielle en augmentant 18 fois sa teneur en composés oxygénés.

L'utilisation de la technique du film en comparaison avec les différentes techniques proposées dans la bibliographie a par ailleurs permis de conclure que, bien que les résultats obtenus au cours de l'extraction par solvant soient les plus intéressants pour une déterpénation totale de l'huile essentielle, le rapport prix de revient/ prix de la fraction concentrée détermine le choix du procédé.

L'intérêt, pourtant, reste qu'il limite les risques de dégradations thermiques, les temps de séjour dans l'appareil étant de l'ordre de quelques secondes. De plus, en comparaison avec la technique performante de l'extraction par solvant, il n'y a pas de résidu risquant une quelconque toxicité, ce qui représente un avantage de taille en raison des applications fréquentes dans le domaine agroalimentaire.

C'est ainsi qu'une multitudes de questions ont afflué...

Comment présenter cette technique en offrant le maximum d'avantages ?

Comment favoriser les échanges en minimisant les risques quant à la qualité du produit fini ?

Comment évolue le produit dans l'appareil et comment intervenir pour garantir un rapport qualité prix optimal ?

L'étude hydrodynamique s'est alors imposée pour tenter de suivre la trajectoire du produit le long de l'appareil.

La structure du film au cours de l'écoulement comporte 3 zones distinctes, une zone de film ruisselant, une zone turbulente appelée vague en boucle, et une zone située entre la pale en agitation et la paroi extérieure de l'appareil.

Les essais effectués et leur traitement par un logiciel de simulation a permis d'établir un modèle qui représenterait l'écoulement en film agité: une cascade de réacteurs agités avec zone d'échange de matière en série avec une zone agitée.

Selon ce modèle, la zone de film est composée d'une zone turbulente après passage de la pale correspondant à *la zone 1 agitée du modèle* et qui est d'autant plus importante que le nombre de vagues est élevé puisqu'elle puise sa turbulence dans le passage de la pale.

La zone de turbulence est suivie d'une zone de film ruisselant (*zone agitée avec volume mort du modèle 2*) et peut être décomposée en une partie agitée siège de turbulences dues aux vagues naissant avec les ondulations de la surface libre du film et qui se comporte comme un film agité ainsi que d'une partie visqueuse proche de la paroi qui n'est pas raclée par l'agitateur et se comporterait comme une zone morte

Une étude de la sensibilité du modèle montre que ses paramètres évoluent globalement de manière similaire au comportement physique du système.

Les paramètres opératoires quant à eux évoluent comme suit :

L'augmentation du débit augmente le volume de rétention, soit l'épaisseur du film, en alimentant principalement la zone de vague en boucle dont la vitesse axiale est relativement élevée, ce qui conduit à la diminution des temps de séjour moyens.

Dans la gamme de valeurs utilisées, la vitesse d'agitation n'intervient pas dans l'amélioration des temps de séjour mais plutôt au niveau de la turbulence dans le film et aurait une importance majeure pour les phénomènes de transferts de chaleur et de matière.

Alors que l'épaisseur moyenne du film augmente lorsque la viscosité augmente, l'influence de ce paramètre sur le temps de séjour semble moins claire et varie selon la nature du fluide.

Le système de distribution à l'entrée semble être un inconvénient majeur dans la mesure ou il ne permet pas une bonne répartition du liquide sur une bonne hauteur, ce qui représente un court-circuit considérable pour le liquide en écoulement.

L'épaisseur du film ainsi que le temps de séjour ont été corrélés sous forme adimensionnelle en fonction des conditions opératoires selon les équations suivantes:

$$\frac{\bar{e}}{D_a} = 6,03 \text{Re}_F^{0,43} \text{Re}_R^{-0,8} \text{Fr}^{-0,4} \quad (\text{erreur relative moyenne } 4 \%).$$

$$\bar{t} = 0,3 \text{Re}_F^{-0,45} \text{Re}_R^{0,43} \text{Fr}^{-0,19} \quad (\text{erreur relative moyenne } 2,9 \%).$$

Les résultats cités dans la littérature démontrent que les valeurs des coefficients de l'équation dépendent de la géométrie de l'appareil et de la nature du fluide utilisé.

La concentration impliquant un chauffage du produit, comment intervenir pour optimiser le transfert de chaleur?

L'étude du transfert de chaleur sans évaporation a permis de révéler à travers la valeur du rapport R_i , que le choix des conditions expérimentales permet de favoriser ou d'éviter, selon la nature de l'application, l'apparition d'une résistance au transfert de chaleur dans la phase gazeuse.

Le choix des conditions expérimentales pour lesquelles les débits de capacités sont du même ordre de grandeur permet d'assurer des flux de chaleur chaud et froid égaux.

Sur la base des résultats expérimentaux, une corrélation décrivant le coefficient d'échange coté film mince mécaniquement agité, en fonction du Reynolds du film, du nombre de Reynolds rotatif et du nombre du Prandtl du film a été établie avec une erreur relative moyenne de 6 %.

$$Nu_F = 0,06 Re_F^{1,046} Pr_F^{1,798}$$

Ces résultats confirment l'influence prépondérante du débit massique sur le coefficient de transfert thermique côté film alors que, dans les conditions expérimentales choisies, débits très faibles, l'épaisseur du film est très faible devant la dimension de l'entrefer de même que la dimension de la vague en boucle.

L'augmentation du débit ne correspondrait qu'au grossissement de l'épaisseur moyenne qui se rapprocherait progressivement de la dimension de l'entrefer. En effet, la vitesse d'agitation de même que la viscosité semblent avoir peu d'influence sur le coefficient d'échange dans la faible gamme d'agitation utilisées.

La détermination expérimentale du coefficient moyen de transfert de chaleur par la méthode des bilans thermiques introduit cependant un risque d'erreur à travers l'utilisation de l'équation adimensionnelle pour l'évaluation du coefficient de transfert du coté du fluide de chauffage.

Qu'en est-il du transfert de matière ?

Les essais effectués sur un composé pur (eau) ont montré l'influence croissante, jusqu'à une certaine valeur, du débit d'alimentation, sur le débit d'évaporation, valeur d'autant plus élevée que l'agitation est élevée. Les débits élevés correspondent à de faibles temps de séjour et l'évaporation peut être nulle (cas de $T=30^\circ\text{C}$). D'autre part, l'effet de la température est important et les débits évaporés sont multipliés par un facteur 2 pour une augmentation de 15°C .

Les essais effectués sur un mélange binaire (glycérol-eau) à différentes températures pour différentes vitesses d'agitation, débits d'alimentation et viscosités ont permis d'établir une corrélation adimensionnelle décrivant le coefficient particulier de transfert de matière avec une erreur relative moyenne de 2,1 %.

$$\text{Sh} = 3,90 \cdot 10^{-5} \text{Sc}^{0,82} \text{Re}_F^{0,70} \text{Re}_R^{0,63} \left(\frac{\overline{g e^3}}{v^2} \right)^{0,33}$$

Il est à noter l'existence d'un flux de transfert de matière vers la phase vapeur malgré la faible température utilisée et les faibles valeurs des pressions de saturation qui en découlent pour l'eau et pour le glycérol. Il est constaté l'augmentation du coefficient de transfert de matière avec le débit d'alimentation pour différentes vitesses d'agitation et par conséquent la diminution de la résistance au transfert dans la phase liquide. Il est remarquable de relever la valeur prépondérante de la résistance au transfert dans la phase liquide en comparaison avec celle en phase gazeuse. Ceci pourrait être dû aux faibles vitesses d'agitation dans la phase liquide et aux faibles températures de chauffage utilisées impliquant de faibles débits d'évaporation.

L'ensemble de ces résultats permet, pour des fluides de faible viscosité, de comprendre l'influence des paramètres opératoires sur les phénomènes se déroulant à l'intérieur de l'appareil : hydrodynamique, transfert de chaleur et de matière. Il reste néanmoins, à prendre en considération l'ensemble des phénomènes en abordant le transfert simultané de matière et de chaleur qui implique une variation des propriétés physiques du fluide le long de la colonne. Ceci constituerait un point de départ pour une modélisation mathématique de l'évaporateur à film telle que la conçoit le modèle de Mora.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Actander. S, (1960). Perfume and flavor materials of natural origin. Publ. By author Elisabeth. N.J.(avail. Allured Pub., Carol Stream, USA)

Adrian, J.L. (1996). HE d'orange/D-limonène: Enjeux mondiaux, Arômes Ingrédients Additifs, 6, 3^e trimestre.

Anglaret.P., Kazmierczak.S., (1989). Technologie génie chimique tome 2, Edition CRDF Amiens.

Azoory. S., Bott. T. R., (1970). Local heat transfer coefficients in a model falling-film scraped surface exchanger. Can J of Chem Engng. 48. 373-377.

Bakopoulos. A., (1980). Liquid side controlled mass transfer in wetted wall tube. Ger Chem Eng. 3. 241-252

Bakuradze. N.S., (1985). Chemical composition of orange essential oil by a new nalytical method. Maslo-Zhir. Prom.-st. 1. 20-22.

Barth. D., Chouctil. D., Della Porta. G., Reverchon. E. & Perrut. M., (1994). Desorption of lemon peel oil by supercritical carbon dioxyde: deterpenation and psoralens elimination. J Supercritical Fluids, 7, 177-183.

Bauer. K., D. Garbe., Surburg. H. (1990). Common fragrance and flavour materials preparation. Properties and uses. Second revised edition VCH. Weinheim.

Bessenet. S., Leclerc. J. P., Renaudin, (1998). V., J. M. Hornut, Récents progrès en génie des procédés. Traceurs et méthodes de traçage, Nancy 98, vol 12, N°61, Lavoisier. Technique et Documentation. Paris

Benoist. D., Tourbier. Y., Germain-Tourbier S. (1994). Plans d'expériences. Construction et analyse. Edition Tec et Doc. Paris.

Beveridge. G. S. G., Schechter. R. S. (1970). Optimisation: Théorie and pratice. Edition Mc Graw Hill.

Bird Byron. R., Stewart W. E., Lightfoot. E. N. (1960). Transport phenomena. Wiley international edition. New York.

Bott. T. R., Sheikh. M. R., (1966). Evaporation at a scrapped surface. Chem Engng Prog Symp. 62. N°64. 97-103.

Bott. T. R., S. Azoory. S. (1969). Heat transfer in scraped heat exchangers. Chem & Process Engng.. 85-90.

Bouchtaoui-Zeboudj. S, Belhanèche. N, Derriche. R, Bourseau. P, Belabbes. R. Modélisation de l'épaisseur du film et du temps de séjour dans un évaporateur à film raclé. 4^{èmes} journées Francophones sur les réateurs gaz- liquide et gaz-liquide- solide (Belgique) du 8 au 11 octobre 2002.

Bourouis, M., Prevost, M., (1994). Etude expérimentale de l'hydrodynamique du film liquide isotherme, ruisselant à l'intérieur de colonnes tubulaires à paroi ondulée. The chemical Engineering Journal. 54. 23-33.

Bourouni, K., Martin, R., Tadrist, L., Tadrist, H., (1997). Modelling of heat and mass transfer in a horizontal-tube falling-film evaporator for water desalination. Desalination. 114. 111-128.

Bovill, H. (1996). Natural aroma chemicals from oranges and other botanical sources, Perfumer & flavorist, 21, 9-11, Mai/Juin.

Brauner. N., Maron. D.M., (1982). Characteristics of inclined thin films, waviness and the associated mass transfer. Int J Heat mass transfer. 25. N°1. 99-110.

Broderick. J. J., (1955). Terpenless oils. Amer Perfum Essent. Oil. Rec. 65. 19-23.

Brose. D.J., Chidlaw. M.P., Lachapelle. E.D., Van Eikeren. P., (1992). Fractionation of citrus oils using membrane mediated cyclodextrin extraction. Proceedings of 6th International Cyclodextrin Symposium, Paris, 573-578.

Centre national d'informatique et de statistiques, (2002) Algiers, Algeria.

Chapelet Letourneux. G., (juin/juillet 1980). La chromatographie gazeuse préparative industrielle: une réalité. L'actualité Chimique. 57-59.

Chery. O., Mokrani. F., Roizard. C., Midoux. N., Korn. O. & Hoffmann. P., (1993). Etude du transfert de matière gaz-liquide dans un réacteur à film centrifugé. Récents progrès en génie des procédés, Développements méthodologiques. 27. vol 7. 189.

Cvengros, J., Pollak, S., Lutisan, J., M. Micov., (2001). Film wiping in the molecular evaporator. Chem Eng Journal. 81, 9-14.

Dauber. T.E., Danner. R.P., (1989). Physical and thermodynamics properties of pure chemicals, Data Compilation, Hémisphère Publishing corporation, New York,.

Dankwerts. P. V., (1953). Continuous flow systems distribution of residence times. Chem Eng Sci. 2. 1-18.

Dauber. T.E., Danner. R.P., (1989). Physical and thermodynamics properties of pure chemicals, Data Compilation, Hemisphere Publishing corporation, New York,.

Davis. J. T., Warner. K. V., (1969). The effect of large scale roughness in promoting gas absorption. Chem Eng Sc, 24, , 231-240.

Di Giacomo. A., Boralo. F., Cotroneo. A., Pastarino. E. & Trozzi. A., (1985). Note su d'una lavorazione industriale di agrumi cinesi effectuatu in Sicilia. Essenze Deriv.Agrum., 55. 388-396.

Document d'informations UIC.

Domanskii. I.V., Avdon'kin. A.F., Sokolov. V.N. (septembre 1971). Average film thickness in a vertical rotary apparatus with rigidly fixed blades. Traduit de Zhurnal Prikladnoi Khimii, 44, N°9, 2009-2014.

Domanskii. I. V. Avdon'kin. A. F., Sokolov. V. N., (1973). Convective heat transfer in a vertical film-type rotary apparatus with rigidly fixed blades. J of Appl Chem (URSS). Traduit de Zhurnal Prikladnoi Khimii. 46. 11. 2492-2496.

Dugo. P., Mordello. L., Bartle. K.D., Clifford. A.A., Breen. D.G.P.A. & G.Dugo., (1995). Deterpenation of sweet orange and lemon essential oils with supercritical carbon dioxide using silica gel as an adsorbant. Flav Fragrance Journal 10,51-58.

Ferrer, O.J., & Matthews, R.F., (1987). Terpène reduction in cold-pressed orange oil by frontal analysis- displacement adsorption chromatography, J. Food. Sc, 52, N°3, 801-805

- Fleisher. A., (1994). Citrus hydrocarbon-free essential oils. *Perfum Flav.* 19. (1). 11-15.
- Frank. J. T., Lutcha. J., (Jan 1980). Thickness of the film of material treated in a film-type rotary evaporator. *International Chemical Engineering.* 20, N°1, 65-76.
- Freundslund. A., Gmehling. J., Ramussen. P., (1977). Vapour-Liquid equilibrium using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam,
- Fujita. H., Takahama. H., Yabashi. H., Takagi. K., (1978). Effect of wall roughness on heat and mass transfer characteristics in counter-current flow of air and water film. *Trans Japan Soc Mech Engng. Part 2.* 44. N° 377. 135-143.
- Gaillard. J.M. (1986). Etudes hydrodynamique et thermique d'un évaporateur à film mince mécaniquement agité. Thèse de docteur ingénieur. Institut National de la recherche Agronomique. France.
- Gerard. D., (1984). Continuous removal of terpenes from essential oils by counter current extraction with compressed carbon dioxide. (1984). *Chem Ing Tech*, 56,794-795.
- Godau. H. J., Juin (1975). Flow processes in thin-film evaporators. *International Chemical Engineering*, 15, N°3, 445-449.
- Goupy. J. (1988). Plans d'expériences. *Techniques de l'ingénieur.* P230.
- Grigorov. G., Kanev. V., (1970). *Le vide poussé au laboratoire et dans l'industrie*, Edition Masson et Cie.
- Gropp. U., Schlünder. E. U., (1986). The influence of liquid-side mass transfer on heat transfer and selectivity during surface and nucleate boiling of liquid mixtures in falling film. *Chem Engng Proc.* 20 103-114.
- Guenther, E. (1972). *The essential oils*, tome 1, R.E.Krifger, Florida.
- Handbook of Chemistry and physics.* (1976/1977). 57th edition. CRC Press Inc.

Harriot. P., (1959). Heat transfer in scraped surface exchangers. Chem Engng Prog Symp. 29. 137.

Hiby. J. W., (1973). Transportvorgänge in rieselfilmen. Chem. Eng. Tech. 45. 1103-1106.

Huet, R., (1991). Les huiles essentielles d'agrumes, Fruits, 46(5).

Huiles essentielles, Normes Afnor, 1992.

Hyde. W. L., Glover. W.B., (May 1997). Evaporation of difficult products. Chemical Engineering World. 32, N°5, 47-49.

Institut National de la recherche agronomique, (1968). Les agrumes au Maroc, INRA Rabat, Techniques et Productions Agricoles.

Jacobs. M. B., (1952). Terpeneless oils preparation. Amer. Perfum. 59. 121-122.

Jacobs. M. B., (1952). Terpeneless oils preparation. Amer. Perfum. 59. 293-294.

Jennings, W., & Shibamoto T. (1980). Qualitative analysis of flavour and fragrance volatils by glass capillary gaz chromatography, Academic Press.

Joulain, D. (1994). Modern analysis methodologies : use and abuse, Perfumer & Flavorist, 19, Mars/Avril.

Kern. D. Q., Karacas. H. J., (1959). Mecanically aided heat transfer. Chem Engng Symp. 55. 29. 141-148.

Kirchner. J.G., Miller. J.M., (1952). Preparation of terpeneless essential oils. Ind Eng Chem, 44, 318-321.

Koziol. K., Broniarz. L., Nowicka. T., (1980). Transfer process in film apparatus I: Effect of systematic grooving of the value of mass transfer coefficient in a falling film of liquid. Int Chem. Eng. 20. 1433-1449

Koziol. K., Bronarz. L., Nowicka. T., (1980). Transfer process in film apparatus II: Effect of systematic grooving of the value of mass transfer coefficient in a falling film of liquid. *Int. Chem. Eng.* 20. 136-142.

Krishna. R., Panchal. C. B., Webb. D. R., Coward. I., (1974). Design of binary vapor condensers using Colburn- Drew equations. *AIChE Symp Ser.* 70. 163-171.

Krishna. R., Wasselingh. J. A., (1997). *Mass transfer. Ellis Horwood Series in Chemical Engineering.* London.

Kukla. N., (Mai 1997). Gentle distillation in chemical industry. *Chemical Engineering World.* 32. N°5. 33-35.

LD Citrus Newsletter. (2000). Effective in the battle against red fire ants, Year 2, Janv/fev.

Leclerc. J. P., Detrez. C., Bernard. A., Schweich. D., (sept/oct 1995). DTS: Un logiciel d'aide à l'élaboration de modèles découlement dans les réacteurs. *Revue de l'institut français du pétrole.* 50. N°5. 641-655.

Lecourtois, V., (1989). Evaporation d'une coupe méthacrylique en film mince mécaniquement agité, Thèse de doctorat, Instiut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Leenaerts, R. (1988). *Technique industrielle de la couche mince. Techniques de l'ingénieur,* J 2360, 1-22.

Legoff. H., Soetrisnanto. A., Schwarzer. B., Legoff. P., (1992). A new falling film evaporator with spiral fins. *The Chemical Engineering Journal.* 50. 169-171.

Leleu. R., (1988). Transfert de chaleur. *Techniques de l'ingenieur.* J 1080.

L'Eplattenier. J. J. (1952)., Naardenised oils. Their significance and utilisation perfumery. *Soap perfume cosm.* 25. 383-386.

Levenspiel. O., (1999). *Chemical réaction engineering, Third edition, John Wiley and Sons.*

Maingonnat. J. F., (Octobre 1988). Heat transfer performances of a thin film wiped surface exchanger with newtonian and non-newtonian fluids. Eurotherm seminar N°5. Thermorheology of complex fluids. Compiègne.

Marzouq. K. K., (1995). Evaporation d'un mélange binaire ruisselant en film sur une paroi tubulaire chauffée par apport énergétique radial par induction : modélisation des transferts simultanés de matière et de chaleur. Thèse de doctorat en génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Menzi. H., Emch. F., (1989). The spinning cone column. An efficient separator of aroma volatiles from a liquid. *Lebensm. Wiss u-Technol.* 22. 324-328.

Millet. F. (). La mesure des températures par couples thermo-électriques. *Traitement Thermique.* 45-75.

Miyashita. H., Hoffmann. T. W., (1978). Local heat transfer in scraped-film heat exchangers. *J of Chem Engng of Japan.* 11. 6. 444-450.

Montgomery D.C., (1984). Design and analysis of experiments, second edition, New York, John Wiley and Sons.

Mora. J. C., Prevost. M., R. Bugarel. (1977). Contacteurs gaz-liquide, Méthode générale de calcul. *Entropie.* 78. 33-41.

Mutzenberg, A.B., A.Giger., (1968). Chemical reactions in thin film equipment. *Trans Instn Chem Engrs,* 46.T187-T189.

Naves.Y. R., (1947). Terpeneless and sesquiterpeneless oils. *Mfg. Chemist Mfg. Perfumer.* 18 (4). 172-176.

Norman. S., Craft. C.C., (1966). Deterpenation of Citrus essential oils by solvent position with dimethyl sulfoxide. *J Food Science,* 31,529-533.

Oberhofer. B., Nikiforov. A., Buchbauer. G., Jirovetz. L. & Bicchi. C., (1999). Investigation of the alteration of the composition of various essential oils used in Aromalamp applications. *Flav Fragr J.* 14. 293-299.

Owusu-Yaw, J., Matthews. R.F., & West, P.F. (1986). Alcohol deterpenation of Orange Oil. *J of Food Science,* 51(5), 1180-1182.

Perrin, R, Scharff, J.P., (1995). Chimie industrielle, Edition Masson.

Perry, E.S., Chilton. , (1973). Chemical Engineering Handbook, Edition Mac Graw Hill.

Pino, J., Sanchez, M., Sanchez, R., & Roncal, E., (1992). Chemical composition of orange oil concentrates, Die Nahrung, 6,539-542.

Pino. J. Sanchez. M., (Avril 1999). Evaluation del grado de concentracion de aceites esenciales de citricos. Alimentaria. 99-111.

Porte.C., Debreuille. W., Delacroix. A. (oct 1984). L'actualité chimique.

Proença da Cunha. A., Roque. O. R & Cardoso do Vale. J., (1979). Contribuição para o estudio do oleo essencial de laranja doce “compal”. Rivista Port Farmacia. 29. 185-200.

Pyle. L., (1994). Processed foods with naturaml flavour. (jan-feb 1994). The use of novel recovery technology. Nutrition & food science. 1. 12-14.

Reinemann. G., Comel. M., Dietz. H., (1973). Modell zur beschreibung der hydrodynamik des mecanisch erzeugten flüssigkeitsfiles. Chemie Technik. DDR. 25. 146-148.

Retamar. J.A., (1986). Essential oils from aromatic species. In: On Essential oils. Edit. J. Verghese. Publ by Synthite Industrial chemicals Pte Ltd. Kolenchery. India. 123-279.

Rockland. L.B., Debenedict. C.R., (fev 1975) Production of Terpeneless Essential Oils, US Patent. 3, 867,262.

Shankaranayarana. M. B. Anandaramar. S & Natarajan. C. P. (1977).Qtudies on the chromatographice deterpenation of lemon and lime oils. J Food Sci Technol. 14. 120-125.

Schimmerling. P., Sisson. J.C & Zaidi .A. (1998). Pratique des plans d'expériences. Edition Technique et Documentation. Paris.

Schweizer, P. (1970). Fluidodynamik des mechanisch beeinflussten Flüssigkeitfilmes, Dissertation ETH-Zurich N°6404.

Schweizer, P., & Widmer, F. (jan 1981). Die Verweilzeit mittel-und-hochviskoser Flüssigkeiten im Dünnschichtapparat. *Verfahrenstechnik*, 15, N°1, 29-33.

Siu-M. Y., Kai-Yune. Chen. (1982). Gas absorption into a wavy and turbulent falling films in a wetted-wall column. *Chem Engng Sc.* 17. 123-126.

Skoczylas. A., Urbanski .A., (1995). Residence time of liquid in a thin layer evaporator equipped with a spiral element. *The chemical Engineering Journal*, 56. 51-58.

Spendley. W., Hext. G. R & Himsworth. R. (1962). *Technometrics*. 4. 441.

Taeymans, D. (1988). *Ecoulement et transfert de chaleur dans les appareils à couche mince mécaniquement agités. Thèse de Doctorat en Sciences appliquées, Louvain-La-Neuve, Belgique.*

Tateo, F. (1990). Production of concentrated orange oil using thin evaporator, *J of Essential Oil Research*, 2, 7-13, jan/fev.

Tateo. F., (1981). Use of synthetic polymer absorbents for processing and recovering essential citrus fruits oils. In; *Flavor 81*. Edit, P.Schreier, 671-682.

Tateo.F., Sarti. S., (aout 1983). Produzione di solubili deterpenate aromatizzanti da olio essenziale di arancia e valutazione del grado di deterpenazione. *Industrie delle bevande*. 262-265.

Temelli. F., Chen. C.S., Braddock. R.J., (juin 1988). Supercritical fluid extraction in Citrus oil processing. *Food Technol*, 145-150.

Tranchant, J. (1982). *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, (3rd édition Masson, Paris.

Tsotas. E., Schlünder. E.U. (1987). Heat transfer during evaporation and condensation of binary mixtures. *Chem Engng Process*. 24. 209-215.

Tuley De Silva, K. (Nov 1995). *A manual on essential oil industry*, United nations industrial development organisation, Vienne, Austria.

Tzamtzis. N.E., Liodakis. S.E., Parissakis. G.K., (1990). A. The deterpenation of orange and lemon oils using preparative adsorption chromatography. Flavor and fragrance Journal, 5, 57-67.

Tzanmtzis.S.E.,Liodakis. N.E., Parissakis. G.K., (1990). b. Deterpenation of essential oils by preparative liquid chromatography. Rivista Italiana EPPOS, 1,23-31.

Vidal. J. (1997). Thermodynamique. Editions Technip. Paris.

Vora, J.D., Matthews, R.F., Crandall, P.G & Cook, R., (1983). Preparation and chemical composition of orange oil concentrates, J of Food Science, 48, 1197-1199.

Watanabe. T., Toyama. M., Nakamura. K.,(Sept 1976). Fundamental investigation of the flow in an agitated Thin Film Evaporator. 1. The flow in a horizontal agitated thin film evaporator. Bull. J. & M. E, 19, N°135 , 1047-1053.

Wilke. J., Chang. P. C. R., (1955). Phys. Chem., 59, , 592.

Woschitz. D., (1982) Lokaler Stoffaustausch in mecanish bein-flussten Flüssigkeitsfilm (Wand-Fluid). Dissertation ETH-Zurich. N°6964.

Zacharov. J. N., Slobodynamik. J. P., Ruchinskij. V. P., (1970). IZV VUZ, Tekhnol, N°3, 153- 155.

Zeboudj. S, Belhanèche-Bensemra. N, Bourseau. P, Belabbes. R, (2006). Modeling of flow in a wiped film evaporator. Chem Engng Sc. 61. 1293-1299.

Zeboudj. S, Belhanèche-Bensemra. N, Bourseau. P, Belabbes. R, 7^{ème} Congrès international des réacteurs Gaz-Liquide-Solide. 22-24 Aout 2005. Strasbourg. France

Zi-Qui. S., Chang-Hou. L., Shan-Dong. L., (1989). Transfer of heat and mass in falling liquid film on a screw grooves surface tubes. Chem Eng Comm. 77. 209-217.

Zi-Qui. S., Chang Ho. L., Fang. L., (1986). Effect of systematic grooved surface on the rate of heat and mass transfer in a falling liquid film. 8th International Conference of Heat Transfer. San Francisco. 4. 1957.

ANNEXES

A.I.1 : Composition des huiles essentielles d'Orange.

A.I.2 : Les plans d'expériences.

A.II.1. Résultats expérimentaux.

A.II.2. Influence des paramètres opératoires sur l'épaisseur du film et le temps de séjour moyen.

A.II.3. Courbes DTS en fonction des conditions opératoires.

A.III.1. Théorie de la pénétration.

A.III.2. Analyse dimensionnelle.

A.III.3. Détermination du coefficient de transfert de chaleur par la méthode des bilans thermiques.

A.III.4. Description du thermocouple électrique.

A.III.5. Propriétés physiques du binaire glycérol/eau.

A.III.6. Résultats expérimentaux.

A.IV.1. Détermination des coefficients d'activité :

A.IV.2. Etablissement de la courbe d'équilibre

A.IV.3. Modèle du double film

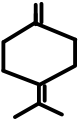



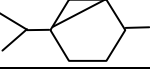

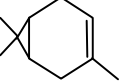
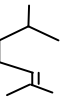
A.IV.4. Calcul des nombres adimensionnels.

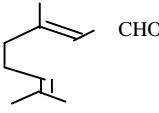
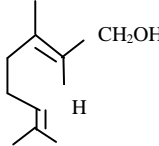
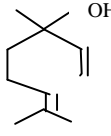
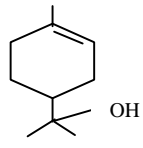
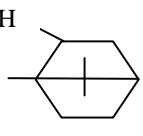
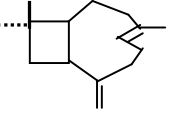
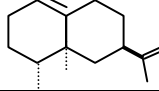
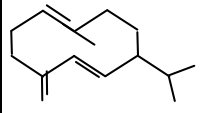
A.IV.5. Résultats expérimentaux.

ANNEXE 1

A.I.1 : Constituants et Composition des huiles essentielles d'Orange.

Tableau A.I.1 : Principaux constituants des huiles essentielles d'Orange
(Huet, 1991), (Handbook of Chemistry and physics. (1976/1977))

Constituant	Famille	Formule développée	PM	T°eb (°C)	n ₂₀	d ₂₀
Myrcène	Terpènes aliphatiques (C ₁₀ H ₁₆)		136,24	167,66	1,4650	0,7910
D-limonène	Terpènes monocycliques (C ₁₀ H ₁₆)			178,0		0,8411
α - pinène	Terpènes bicycliques (C ₁₀ H ₁₆)			156,2	1,4658	0,8582
β - pinène				164,0	1,4872	0,8654
Sabinène				163,5	1,4650	0,8437
Camphène				160,2	1,4600	0,8460
Δ 3-carène						0,8602
Octanal		Aldéhydes aliphatiques		CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	171,0	
Nonalal	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO			190,0		0,8264
Décanal	CH ₃ (CH ₂) ₈ CHO			208,0		
Géranial (Citréal)			229,0		0,8888	

Constituant	Famille	Formule développée	PM	T°eb (°C)	n ₂₀	d ₂₀
Néral (Citral ²)	Aldéhydes terpéniques					0,8869
Géraniol	Alcools et esters terpéniques C ₁₀ H ₁₈ O (Aliphatiques)		154,25	230,0	1,4766	0,8830 ($\frac{15^\circ}{4^\circ}$)
Linalol				198,0	1,4620	0,8643
Acétate de linalyle		CH ₃ CO.O.C ₁₀ H ₁₇		220,0	1,4500	0,9049
α-terpinéol	Alcools et esters terpéniques C ₁₀ H ₁₈ O (Cycliques)		154,25	220,0		0,9337
Bornéol				212,0	1,4832 (D/18)	1,011
β-caryophyllène	Sesquiterpènes (C ₁₅ H ₂₅)		204,36	256,0	1,4995	0,9075
Valencène						
D-germacrène						

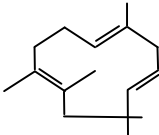
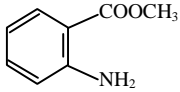
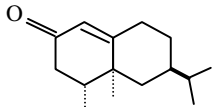
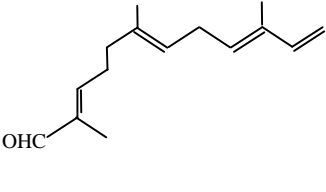
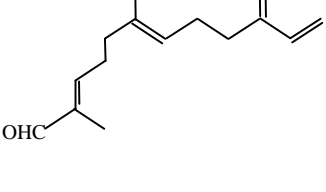
Constituant	Famille	Formule développée	PM	T°eb (°C)	n ₂₀	d ₂₀
α-Humulène						
Anthranilate de méthyle C₈H₉O₂N	Esters nitrés		151,16	237,0	1,5843	1,168
Nootkatone	Sesquitérènes					
α-sinensal	Aldéhydes sesquitéréniques					
β-sinensal						

Tableau A.I.2 Composition chimique de quelques huiles essentielles d'orange de différentes origines

Composé	Algérie Zeboudj & al (2005)	Portugal Proença da Cunha & al. (1979)	Espagne Boelens & al. (1989)	Italie Boelens & al. (1989)	Australie Oberhofer & al. (1999)	Chine Di Giacomo & al. (1985)	Argentine Retamar (1986)	Russie Bakura dze (1985)
α -thujène	-	0,003	0,003	-	0,145	-	1,72	
α -pinène	0,454	0,21	0,539	0,515	0,55	0,709	0,36	-
β -pinène	0,033	0,26	0,005	0,005	0,07	0,344	0,38	0,85
Sabinène	0,545	-	0,259	0,398	0,32	0,129	-	2,45
p-cymène	-	-	-	-	0,09	0,221	0,06	-
Methyl hepténone	-	-	-	-	-	-	0,04	-
Camphène	-	-	0,005	0,005	-	0,004	0,01	-
Myrcène	1,755	1,33	1,852	1,798	1,98	1,788	1,71	2
Δ -carène	0,055	-	0,095	0,0095	0,16	-	-	-
α -terpinène	-	-	-	-	0,26	4,661	-	-
δ -terpinène	-	-	0,005	0,002	-	0,091	-	
α -Phéllandrène	-	-	0,066	0,070	-	0,052	0,03	-
Limonène	94,732	-	95,590	95,235	95,40	89,305	92,25	89,61
β -ocimène	0,014	-			-	-		-
Oxyde de linalool	0,008	-	-	-	-	-		-
Oxyde de limonène	0,044							
Terpinolène	0,003	-	0,060	0,070	trace	0,240	0,02	-
Octanal	Trace	0,32	0,153	0,130	-	-	0,04	-
Nonalal	0,011	-	0,073	0,075	-	0,021	0,05	-
Linalol	0,293	0,65	0,388		0,33	0,059	0,47	-
Bornéol	-	-	-	0,350	-	-	-	
α -tépinéol	0,047	0,40	0,027	0,036	-	0,019	0,06	0,34
Terpinen 4ol	-	-	-	-	-	0,009	-	
Décanal	0,145	0,70	0,124	0,128	0,18	0,081	0,36	
Carvéol	0,006	-	-	-	-	-	-	-
Géranial (cital 1)	0,011	0,10	0,043	0,052	trace	0,027	-	0,82
Citronellal	0,026	0,21	0,035	0,032	trace	0,027	0,07	0,17
Géraniol	-	0,63	0,004	0,019	trace	-	-	-
Octanol	-	0,31	0,157	0,164	-	0,004	-	-
Nonalol	-	0,20	-	-	-	-	-	-

Decanol	-	-	0,005	0,005	-	-	-	
Nerol	-	-	0,005	0,010	-	0,009	-	0,10
Citronellol	-	-	0,010	0,022	-		-	
Octyl acetate	-	-	0,005	0,008	-	-	0,01	-
Decyl acetate	-	-	0,010	0,007	-	-	-	-
Carvone	0,024	-	0,009	0,011	-	-	-	-
Citronellyl acetate	-	-	-	-	-	0,015		-
Acétate de linalyle	0,020	0,61	-	-	trace	-	-	-
Neryl acetate	0,009	-	-	-	-	0,057	-	0,01
Néral (citral 2)	0,002	0,10	0,020	0,026	trace	0,004	-	0,03
Antranilate de méthyl	0,009	-	-	-	-	0,012	-	-
Acétate de géranyle	0,025	-	-	-	-	0,066	-	-
(E,Z)-2,4-decadienal	-	-	0,002	0,004	-	-	-	-
(E,E)-2,4-decadienal	-	-	0,003	0,004	-	-	-	-
Undecanal	-	-	0,005	0,005	-			-
Dodecanal	-	-	0,019	0,017	-	-	-	-
Tridecanal	-	-	0,005	0,006	-	-	-	-
Tetradecanal	-	-	0,010	0,011	-	-	-	-
Myrtenal	-	-	0,026	0,034	-		-	-
Perillaldehyde	-	-	0,018	0,013	-	-	-	-
α -sinensal	-	-	0,008	0,011	-	-	-	-
β - sinensal	0,115	-	0,004	0,018	-	-	-	-
β -caryophyllène	0,044	-	-	-	-	0,044	-	0,11
D-germacrène	0,035	-	-	-	-	-	-	-
α -humulène		-	-	-	-	0,067	-	0,04
δ -Cadinène	0,017	-	-	-	-	-	-	-
α -Farnesène	0,021	-	-	-	-	-	-	-
α -Copaène	0,051	-	-	-	-	-	-	-
Valencène	0,513	-	-	-	-	0,0029	-	0,05
Hexadécanoïque acide	-	-	-	-	-	-	-	-
Nootkatone	0,073	-	trace	0,011	-	-	-	-
Longifolène	-					0,694	-	-

A.I.2 : Les plans d'expériences.

1. Généralités.

L'optimisation est un ensemble de techniques permettant de trouver des variables qui rendent optimales une fonction de réponse. Sur le plan mathématique, cela correspond à la recherche des extremums de fonctions à plusieurs variables. Dans le domaine des sciences appliquées, il s'agit en général de trouver un optimum de la réponse d'opérations industrielles ou d'expériences de laboratoire.

Si les méthodes directes d'optimisation permettent uniquement d'accéder à cet optimum, elles ne fournissent pas d'informations sur la fonction réponse. Les méthodes indirectes d'optimisation fournissent par contre le moyen de trouver une relation entre les variables et la réponse par le biais d'un modèle empirique mathématique du phénomène (Porte, 1984), de la forme suivante (Delacroix & al.):

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{A.I.1})$$

Un plan d'expériences P est la liste des combinaisons de niveaux de facteurs pour lesquels la réponse y du système doit être observée (Schimmerling & al., 1998), (Perrin & al., 1995). Le plan factoriel 2^k est obtenu en formant toutes les combinaisons des k facteurs à deux valeurs extrêmes chacun. Ces valeurs appelées niveaux sont respectivement codées -1 (niveau inférieur) et +1 (niveau supérieur).

Selon le plan expérimental choisi, le modèle obtenu sera un polynôme du premier degré, ou du second degré.

Les plans composites engendrent une réponse représentée par une surface de réponse et permettent d'estimer la réponse y par un modèle quadratique de la forme:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{A.I-2})$$

L'avantage de ces plans réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré.

Les niveaux extrêmes pris par chaque facteur en coordonnées centrées réduites sont égaux à $\pm \alpha$, α étant le rayon de l'étoile (Figure A.I.3) et peut être calculé par :

$$\alpha = \sqrt[q]{q} \quad (\text{A.I.3})$$

où q est le nombre de combinaisons du plan orthogonal à 2 niveaux de la deuxième séquence. Le plan est dit rotatable, l'erreur sur la réponse calculée par le modèle obtenu est identique pour des points situés à même distance du centre du domaine expérimental.

Pour un nombre de facteurs égal à 3 et un nombre de niveaux de 2, q est égal à 8 et $\alpha = 1,68$.

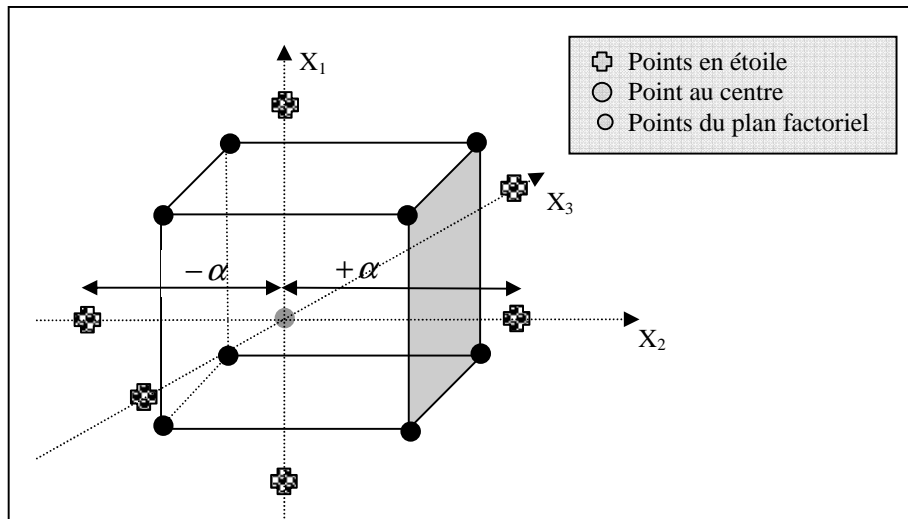


Figure A.I.1: Représentation du plan composite centré.

Les niveaux extrêmes X_{imin} et X_{imax} d'un facteur quelconque, correspondant aux points en étoile, sortent du domaine de variation du plan factoriel à deux niveaux et valent :

$$X_{min} = X_{-1} - (\alpha - 1) \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2} \qquad X_{max} = X_{+1} + (\alpha - 1) \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}$$

Les niveaux centrés réduits de chaque facteur sont alors: $[-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha]$

2. Analyse de la variance.

Dans le contexte des plans d'expériences, l'objectif de l'analyse de la variance (ANOVA pour ANalyse Of VAriance) est de détecter et de hiérarchiser les influences des actions du modèle. Ce qui revient se demander si les variations de la réponse sont causées par les variations de l'action entre ses différents niveaux, ou par les fluctuations aléatoires dues à la dispersion de la réponse.

On définit plusieurs tests statistiques qui permettent d'évaluer la validité du modèle mathématique choisi.

☞ Evaluation du modèle (Goupy,) :

La régression multilinéaire consiste à calculer la figure géométrique moyenne qui passe au plus près des réponses mesurées. Elle peut être suivant le nombre de facteurs étudiés une courbe, une surface, un volume ou un hyper volume.

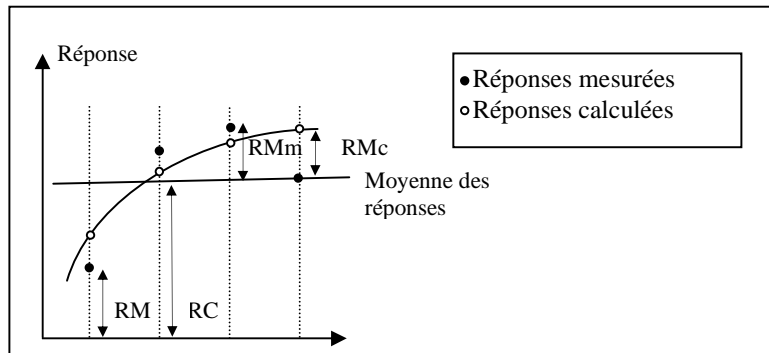


Figure A.I.2. Figure géométrique du modèle

RM : Réponses mesurées

RMm : Ecarts à la moyenne des réponses mesurées ($y - \bar{y}$)

RC : Réponses calculées

RCm : Ecarts à la moyenne des réponses calculées ($y_{est} - \bar{y}$)

☞ La qualité de l'ajustement des réponses expérimentales par le modèle mathématique est mesurées par le coefficient de regression R^2 :

$$R^2 = \frac{\text{Somme des carrés des réponses calculées ramenées à la moyenne}}{\text{Somme des carrés des réponses mesurées ramenées à la moyenne}} = \frac{\sum (y_{est} - \bar{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2}$$

Si la courbe représentative du modèle passe par toutes les réponses mesurées R^2 mesure l'adéquation globale du modèle de régression choisi aux réponses mesurées.

On introduit le R^2 ajusté défini par : $R^2_{aj} = 1 - R^2$ qui est un indice un peu plus fin que R^2 .

☞ Ainsi les sommes des carrés des réponses mesurées corrigées à la moyenne (SCRMm) est égale à $\sum (y - \bar{y})^2$ et correspond à n degrés de liberté, n étant le nombre de réponse mesurées.

Les sommes des carrés des réponses calculées corrigées à la moyenne (SCRCm) est égale à $\sum (y_{est} - \bar{y})^2$ et correspond à p degré de liberté, p étant le nombre de coefficient du modèle.

La somme des carrés des écarts (SCE) est égale à la différence $\sum (y - \bar{y})^2 - \sum (y_{est} - \bar{y})^2$ et correspond à n-p degrés de liberté.

La variance V est la somme des carrés totale:

$$V(\text{SCRCm}) = \frac{\text{SCRCm}}{(p-1)}$$

$$V(\text{SCE}) = \frac{\text{SCE}}{(n-p)}$$

☞ Le test de Fisher : il consiste à formuler l'hypothèse zéro H_0 , soit, dans le cas des plans d'expériences, vérifier l'absence d'influence d'un facteur A sur le résultat de la mesure soit la nullité des effets a_i de l'équation A.I.2 (Benoist, 1994).

Pour cela il s'agit de choisir le seuil de signification appelé α qui représente la probabilité avec laquelle on est disposé à risquer une erreur (rejeter l'hypothèse de nullité du facteur A alors qu'elle doit être acceptée). En général, $\alpha = 0,05$ qui signifie que l'on a 95% de chance d'avoir pris la bonne décision.

On peut alors effectuer le test de Fisher Snedecor. Le rapport F_{exp} est défini par :

$$F = \frac{V(\text{SCRCm})}{V(\text{SCE})}$$

La loi de Fisher compare la variance des résidus ($V(\text{SCE})$) à la variance de régression ($V(\text{SCRCm})$).

Si F est élevé, $V(\text{SCRCm}) > V(\text{SCE})$.

Si F n'est pas significativement supérieur à 1, la variance due au facteur A n'est pas significativement supérieure à la variance résiduelle.

La valeur expérimentale de F est comparée à celle des tables de Fischer F_α . Cette dernière fournit la probabilité critique associée à l'action du facteur A correspondant au seuil de confiance α . Le modèle est adéquat si $F_{\text{exp}} < F_\alpha$.

La P-value, qui est la probabilité qu'a cette statistique F d'avoir cette valeur si H_0 est vérifiée, est alors inférieure à 0,05.

3. Optimisation par la méthode SIMPLEX.

Dans un espace à deux dimensions, un simplexe est un triangle équilatéral, à trois dimensions c'est un tétraèdre. Le point de départ de l'optimisation est placé à l'origine des axes et l'unité de variation en coordonnées réduites représente le pas de variation c'est à dire une variation déterminée du paramètre correspondant.

Les expériences sont effectuées dans les conditions expérimentales définies par les coordonnées réduite des sommets du simplexe et on mesure la valeur de la fonction réponse en chacun de ces points.

Le principe de la méthode consiste à éliminer le point donnant la plus mauvaise réponse et le remplacer par un autre de façon à obtenir un nouveau simplex avec les points restants. La valeur de la réponse est mesurée en ce nouveau point et le processus est répété jusqu'à ce que l'on atteigne le résultat souhaité et qu'aucune amélioration n'est possible.

Au départ le simplex est orienté de façon telle que l'origine des axes soit confondue avec le point de départ et que le centre du simplex soit situé sur la première bissectrice. (figure A.I.2)

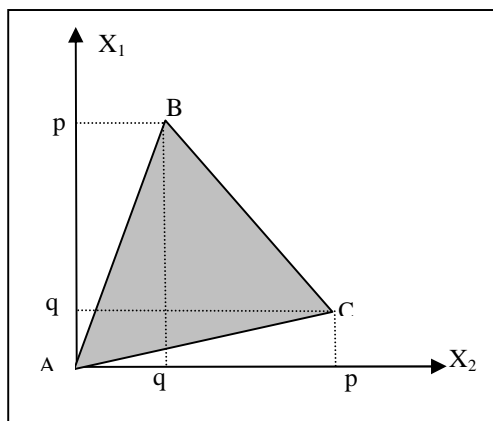


Figure A.I.2: Construction du simplex.

Les valeurs de p et q sont données par les relations:

$$p = \frac{1}{k\sqrt{2}}(\sqrt{k+1} + k - 1) \quad \text{et} \quad q = \frac{1}{k\sqrt{2}}(\sqrt{k+1} - 1)$$

Les coordonnées réduites des points du simplex à 3 dimensions peuvent être représentées par la matrice représentée en tableau A.I.3

Tableau A.I.3 : Matrice du simplex à trois dimensions.

Variable	X ₁	X ₂	X ₃
A	0	0	0
B	p	q	q
C	q	p	q

Les coordonnées réduites du simplex sont calculées à partir de l'équation:

$$x_{i,j} = x_{A,j} + X_{i,j} \Delta x_j$$

X_{i,j} étant les coordonnées réduites, x_{i,j} les coordonnées réelles des points du simplex. et Δx_j le pas du paramètre x. Les pas doivent être choisis de telle manière que si l'on change de niveau d'un paramètre d'une valeur égale au pas, on observe une modification de la réponse du même ordre de grandeur pour tous les paramètres.

ANNEXE II

A.II.1. Résultats expérimentaux.

Tableau A.II.1 : Volumes de rétention, épaisseurs du film et temps de séjour moyen en fonction des conditions opératoires.

ω (s ⁻¹)	q_v (m ³ /s).10 ⁷	v (m ² /s).10 ⁶	V_R (m ³).10 ⁶	e (m).10 ⁻³	\bar{t} (s)	τ (s)	Re_f	Re_R
10,47	1,50	1,00	3,46	0,080	29,8	23,1	0,87	29410
10,47	2,50	1,00	4,20	0,098	28,9	16,8	1,45	29410
10,47	5,00	1,00	5,11	0,119	17,8	10,2	2,90	29410
10,47	6,00	1,00	5,78	0,134	16,7	9,6	3,47	29410
20,90	1,50	1,00	3,13	0,073	31,6	20,9	0,87	58708
20,90	2,50	1,00	3,74	0,087	26,7	15,0	1,45	58708
20,90	5,00	1,00	4,68	0,109	21,0	9,4	2,90	58708
20,90	6,00	1,00	5,02	0,117	21,2	8,4	3,47	58708
31,45	1,50	1,00	2,47	0,057	30,0	16,5	0,87	88343
31,45	2,50	1,00	3,41	0,079	26,0	13,6	1,45	88343
31,45	5,00	1,00	4,43	0,103	22,5	8,9	2,90	88343

10,47	2,50	3,30	3,94	0,092	21,0	15,8	0,44	8912
10,47	5,00	3,30	4,98	0,115	14,6	10,0	0,88	8912
10,47	6,00	3,30	6,94	0,161	12,7	11,6	1,05	8912
20,90	1,50	3,30	3,52	0,082	29,8	23,5	0,26	17790
20,90	2,50	3,30	5,07	0,118	18,8	20,3	0,44	17790
20,90	5,00	3,30	7,38	0,172	17,4	14,8	0,88	17790
20,90	6,00	3,30	7,25	0,169	15,7	12,1	1,05	17790
31,45	1,50	3,30	3,33	0,077	27,5	22,2	0,26	26771
31,45	2,50	3,30	5,79	0,135	26,0	23,2	0,44	26771
31,45	5,00	3,30	6,61	0,154	18,1	13,2	0,88	26771
31,45	6,00	3,30	7,94	0,185	15,6	13,2	1,05	26771

10,47	1,50	8,80	6,13	0,143	36,0	40,9	0,098	3342
10,47	2,50	8,80	7,59	0,176	26,0	30,4	0,16	3342
10,47	5,00	8,80	9,60	0,223	16,0	19,2	0,33	3342
10,47	6,00	8,80	10,20	0,237	13,4	17,0	0,39	3342
20,90	1,50	8,80	6,30	0,146	40,1	42,0	0,10	6671
20,90	2,50	8,80	7,76	0,180	33,3	31,0	0,16	6671
20,90	5,00	8,80	9,40	0,219	17,3	18,8	0,33	6671
20,90	6,00	8,80	11,20	0,260	13,5	18,7	0,39	6671
31,45	1,50	8,80	6,53	0,152	30,3	43,5	0,10	10039
31,45	2,50	8,80	7,31	0,170	30,1	29,2	0,16	10039
31,45	5,00	8,80	11,30	0,263	19,0	22,7	0,33	10039
31,45	6,00	8,80	10,70	0,248	13,3	17,8	0,39	10039

10,47	1,50	11,0	7,16	0,166	31,3	47,7	0,08	2674
10,47	2,50	11,0	7,82	0,189	26,0	31,3	0,13	2674
10,47	5,00	11,0	12,00	0,280	20,0	24,1	0,26	2674
10,47	6,00	11,0	12,10	0,282	14,6	20,2	0,32	2674
20,90	1,50	11,0	6,32	0,147	29,2	42,1	0,08	5337
20,90	2,50	11,0	7,43	0,173	36,0	29,7	0,13	5337
20,90	5,00	11,0	11,60	0,270	19,4	23,2	0,26	5337
20,90	6,00	11,0	12,00	0,278	16,3	20,0	0,32	5337
31,45	1,50	11,0	6,89	0,160	27,6	46,0	0,08	8031
31,45	2,50	11,0	8,04	0,187	36,5	32,2	0,13	8031
31,45	5,00	11,0	10,70	0,249	21,5	21,5	0,26	8031
31,45	6,00	11,0	12,30	0,287	18,2	20,6	0,32	8031

Tableau A.II.2 : Evolution du temps de séjour en fonction des conditions opératoires.

$\omega = 10.45 \text{ s}^{-1}$				$\omega = 20. \text{ s}^{-1}$				$\omega = 31.45 \text{ s}^{-1}$			
\bar{t} (s)	Ref	Rer	Fr	\bar{t} (s)	Ref	Rer	Fr	\bar{t} (s)	Ref	Rer	Fr
29,8	0,87	29410	0,148	40,1	0,099	6671	0,024	30	0,87	88343	0,406
28,9	1,45	29410	0,229	36	0,13	5337	0,041	26	1,45	88343	0,429
17,8	2,90	29410	0,510	33,3	0,16	6671	0,036	22,5	2,90	88343	0,782
16,7	3,47	29410	0,507	31,6	0,87	58708	0,200	18	3,47	88343	1,00
28,2	0,26	8912	0,116	29,8	0,26	17790	0,140	27,5	0,26	26771	0,166
21	0,44	8912	0,278	29,2	0,08	5337	0,024	26	0,44	26771	0,088
14,6	0,88	8912	0,551	26,7	1,45	58708	0,325	18,1	0,88	26771	0,235
12,7	1,05	8912	0,293	21,2	3,47	58708	0,774	15,6	1,05	26771	0,196
36	0,098	3342	0,027	21	2,90	58708	0,663	30,3	0,099	10039	0,022
26	0,16	3342	0,039	19,4	0,26	5337	0,043	30,1	0,16	10039	0,043
16	0,33	3342	0,077	18,8	0,44	17790	0,130	19	0,33	10039	0,047
13,4	0,39	3342	0,092	17,4	0,88	17790	0,169	13,3	0,39	10039	0,081
31,3	0,08	2674	0,017	17,3	0,33	6671	0,08	27,6	0,08	8031	0,019
26	0,13	2674	0,036	16,3	0,32	5337	0,057	36,5	0,13	8031	0,033
20	0,26	2674	0,039	15,7	1,05	17790	0,257	21,5	0,26	8031	0,055
14,6	0,32	2674	0,055	13,5	0,39	6671	0,070	18,2	0,32	8031	0,052

A.II.2. Influence des paramètres opératoires sur l'épaisseur du film et le temps de séjour moyen.

1. Influence du débit sur l'épaisseur moyenne du film et sur le temps de séjour moyen.

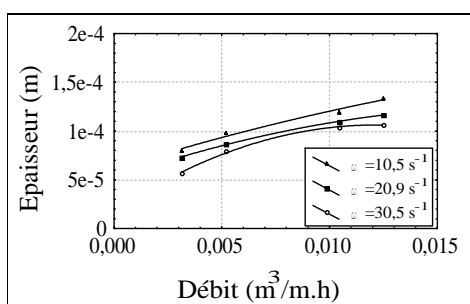


Figure A.II.1 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du débit ($V=1\text{cSt}$)

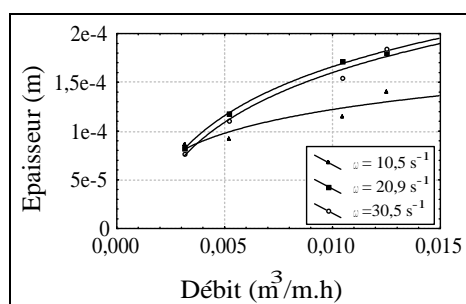


Figure A.II.2 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du débit ($V=3,3 \text{ cSt}$)

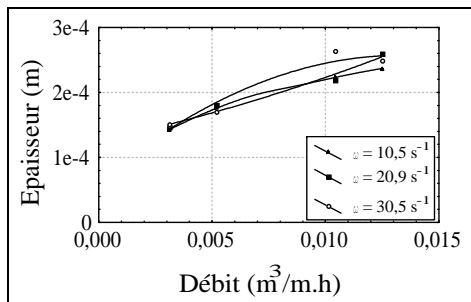


Figure A.II.3 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du débit ($\nu = 8,8$ cSt)

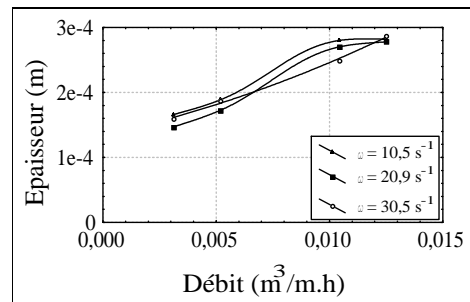


Figure A.II.4 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du débit ($\nu = 11,5$ cSt)

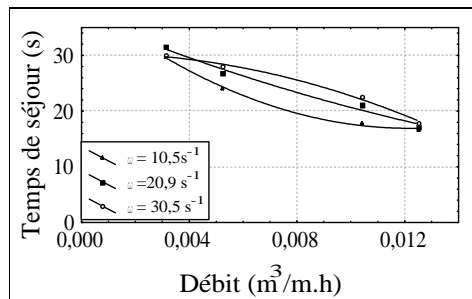


Figure A.II.5: Evolution du temps de séjour en fonction du débit ($\nu = 1$ cSt)

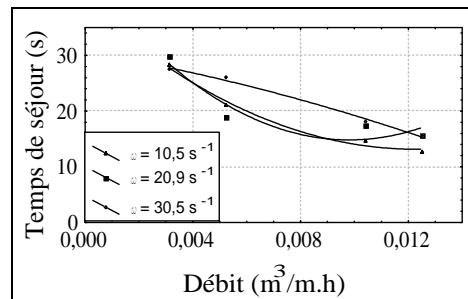


Figure A.II.6: Evolution du temps de séjour en fonction du débit ($\nu = 3,3$ cSt)

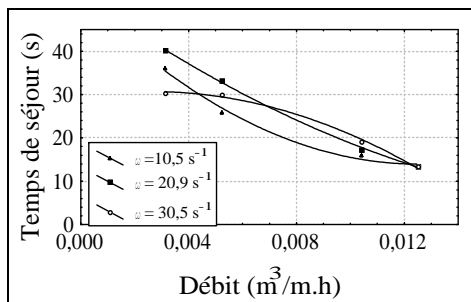


Figure A.II.7 : Evolution du temps de séjour en fonction du débit ($\nu = 8,8$ cSt)

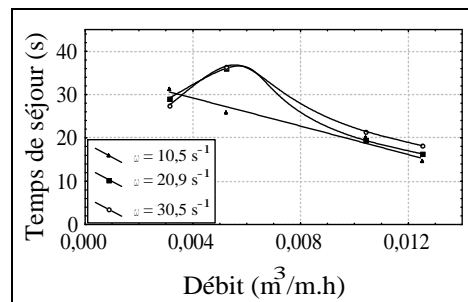


Figure A.II.8 : Evolution du temps de séjour en fonction du débit ($\nu = 11,5$ cSt)

2. Influence de la viscosité sur l'épaisseur moyenne du film et sur le temps de séjour moyen.

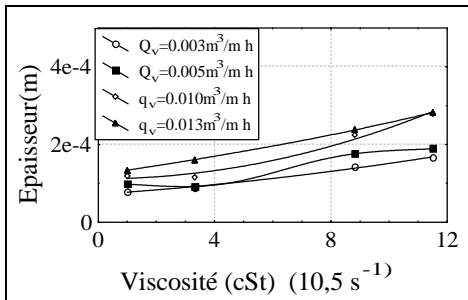


Figure A.II.9 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la viscosité

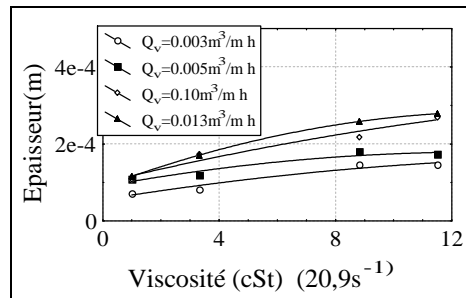


Figure A.II.10: Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la viscosité

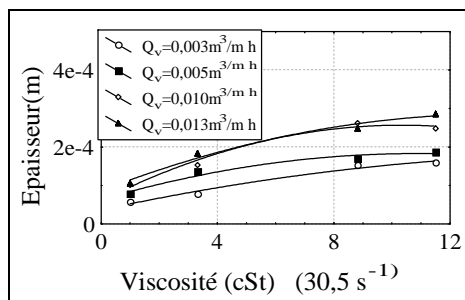


Figure A.II.11 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la viscosité.

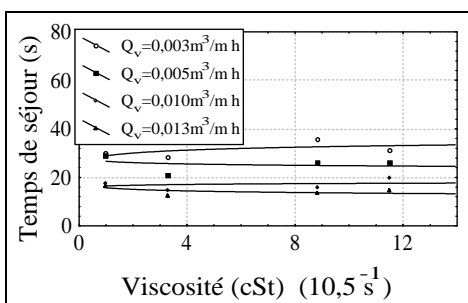


Figure A.II.12: Evolution du temps de séjour en fonction de la viscosité

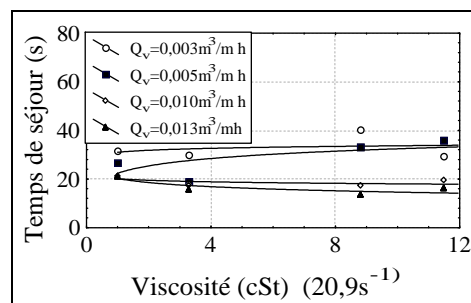


Figure A.II.13: Evolution du temps de séjour en fonction de la viscosité

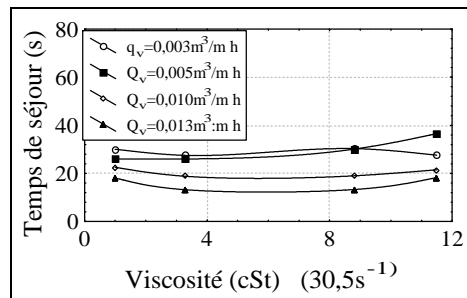


Figure A.II.14: Evolution du temps de séjour en fonction de la viscosité

3. Influence de l'agitation sur l'épaisseur moyenne du film et sur le temps de séjour moyen.

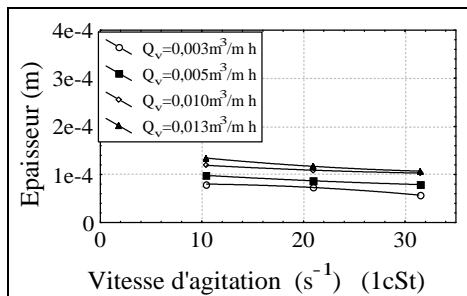


Figure A.II.15 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse d'agitation

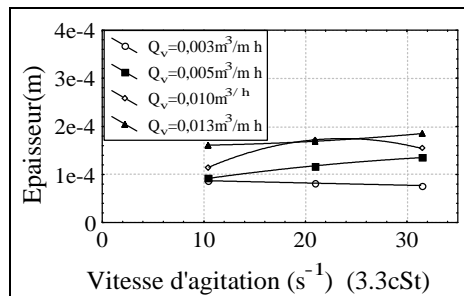


Figure A.II.16: Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse d'agitation

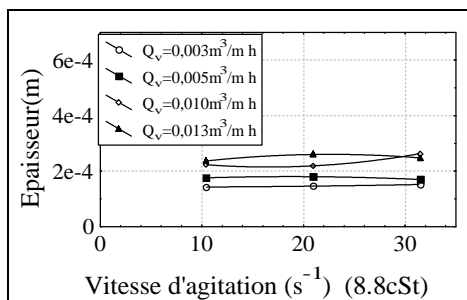


Figure A.II.17: Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse d'agitation

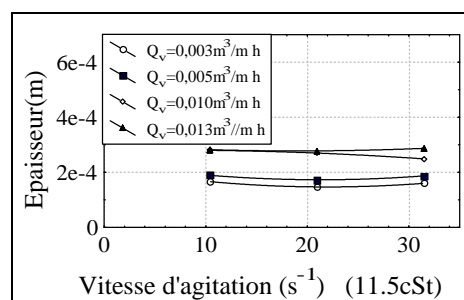


Figure A.II.18 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse d'agitation

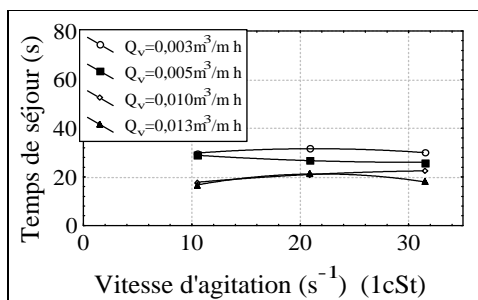


Figure A.II.19: Evolution du temps de séjour en fonction de la vitesse d'agitation

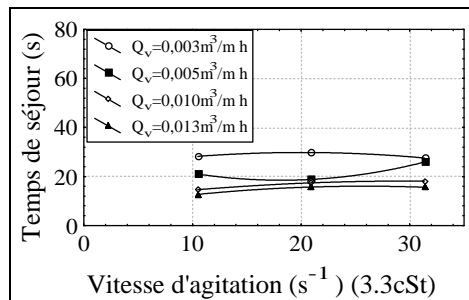


Figure A.II.20: Evolution du temps de séjour en fonction de la vitesse d'agitation

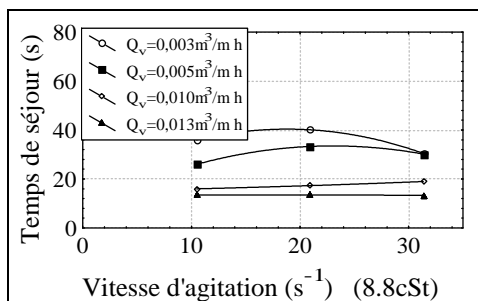


Figure A.II.21: Evolution du temps de séjour en fonction de la vitesse d'agitation

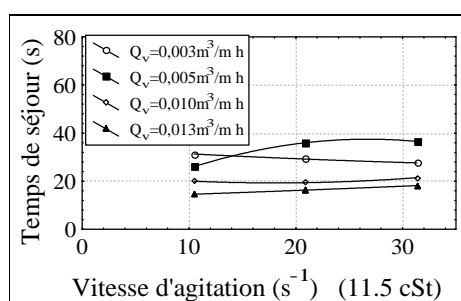


Figure A.II.22: Evolution du temps de séjour en fonction de la vitesse d'agitation

A.II.3. Courbes DTS en fonction des conditions opératoires.

$$\omega = 10,5 \text{ s}^{-1}$$

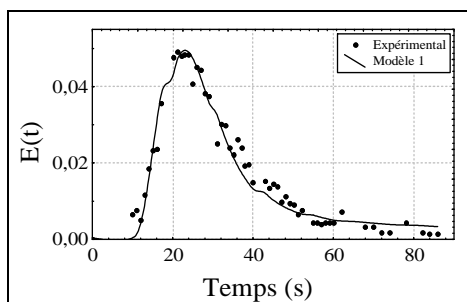


Figure A.II.23: Courbe DTS expérimentale celle obtenue avec le modèle 1,

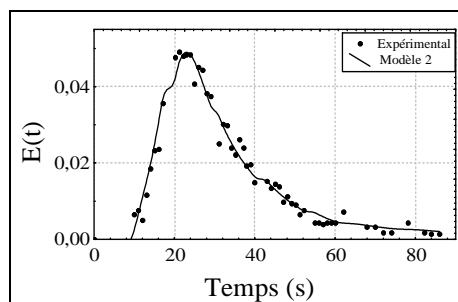


Figure A.II.24: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 2,

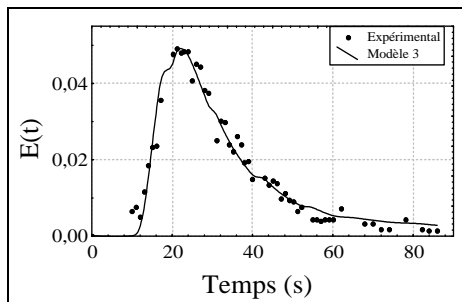


Figure A.II.25: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 3

$$\omega = 20,9 \text{ s}^{-1}$$

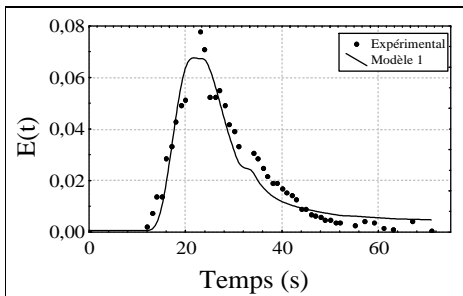


Figure A.II.26: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 1,

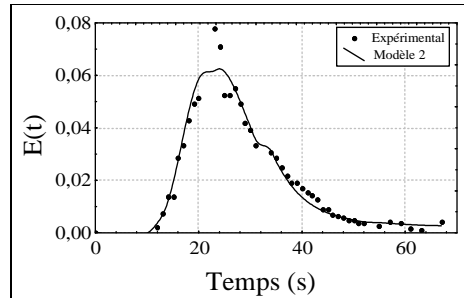


Figure A.II.27 : Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 2,

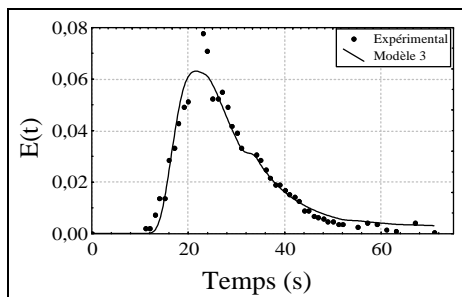


Figure A.II.28: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 3

$\omega = 30,5 \text{ s}^{-1}$

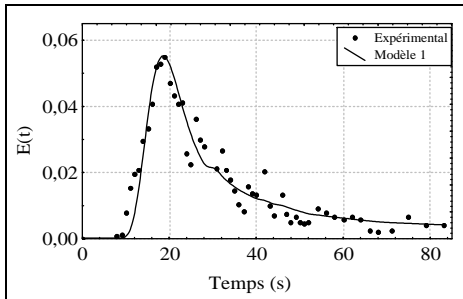


Figure A.II.29: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 1

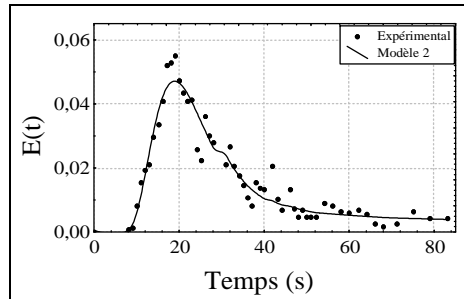


Figure A.II.30 : Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 2

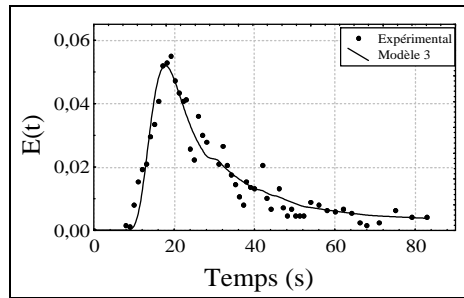


Figure A.III.30: Courbe DTS expérimentale ajustée à celle obtenue avec le modèle 3

ANNEXE III

A.III.1. Théorie de la pénétration (Taeymans 1988), (Lecourtois 1989)

La théorie de la pénétration considère que les transferts ont lieu entre la paroi et un élément de fluide avant que ce dernier ne quitte la surface d'échange sous l'action des pales.

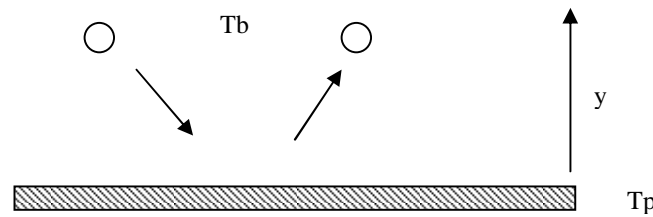


Figure III.1 : Schématisation des transferts entre une paroi et un fluide.

La loi de Fourier concernant un transfert unidirectionnel est alors applicable :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (\text{A.III.1})$$

y : direction vers laquelle a lieu le transfert (m).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$t \leq 0, y \leq 0 : T = T_b$$

$$t > 0, y = 0 : T = T_p$$

$$t > 0, y \longrightarrow \infty : T = T_b$$

D'autre part, la température de paroi T_p est supposée constante ainsi que les propriétés physiques du fluide et il n'y a pas de dispersion axiale. La résolution de l'équation posée donne alors :

$$T = T_p - (T_p - T_b) \frac{2}{\pi^{0,5}} \int_0^l \exp z^2 dz ; l = \frac{y}{2(\alpha t)^{0,5}} \quad (\text{A.III.2})$$

La densité du flux de chaleur instantané transmis à la paroi :

$$q(t) = -\lambda \left[\frac{\partial T}{\partial y} \right]_{y=0} = \lambda \frac{(T_p - T_b)}{(\alpha \pi t)^{0,5}} \quad (\text{A.III.3})$$

Le flux moyen pendant le temps de contact θ :

$$\bar{q} = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} q(t) dt = 2 \lambda \frac{T_p - T_b}{(\alpha \pi \theta)^{0.5}} \quad (\text{A.III.4})$$

Pour un appareil à film agité tournant à N tr/mn, le renouvellement de la surface a lieu toutes les Nz/60 secondes, z étant le nombre de pales : $\theta = \frac{Nz}{60}$

D'autre part, la densité du flux de chaleur peut être exprimée par : $q = h(T_p - T_b)$

Soit :

$$h = 2 \left[\frac{\lambda \rho c_p Nz}{\pi} \right]^{0.5} \quad (\text{A.III.5})$$

A.III.2. Analyse dimensionnelle (Taeymans 1988)

La détermination des groupes adimensionnels aptes à mettre les données expérimentales en corrélation nécessite le dénombrement des variables appropriées aux phénomènes. Cette technique est d'un emploi simple, mais si on oublie une variable appropriée il s'ensuit des résultats erronés. Le dénombrement et la détermination des groupes adimensionnels s'effectuent suivant la théorie de BUCKINGHAM. D'après cette théorie le nombre des groupes adimensionnels indépendants qui peut être formé par la combinaison des variables physiques du phénomène de transfert de chaleur est égal au nombre total des variables physiques, dans notre cas ($D_a, s, L, b, J, Q, \rho, \omega, \lambda, \eta, c_p, \Delta T,$ et h) diminué du nombre de dimensions fondamentales à savoir, longueur (L), temps (t), masse (M), et température (T), on trouve ainsi 9 nombres adimensionnels.

En comparaison avec le cas du film tombant, un nombre sans dimension supplémentaire apparaît dans les développements mathématiques, il s'agit du nombre de Reynolds caractérisant le déplacement du rotor Re_R .

Les formes différentes des neuf groupes adimensionnels sont ainsi :

$$J, L/D_a, b/D_a, s/D_a, Nu, Re_F, Re_R, Pr \text{ et } Br$$

Le nombre de Brinkman (Br) qui prend en compte les phénomènes de dissipation est généralement négligeable lorsque le fluide traité thermiquement est faiblement visqueux.

Le nombre de Nusselt dépend donc du nombre de Reynolds d'écoulement, du nombre de Reynolds de rotation et du nombre de Prandtl selon une équation de la forme :

$$Nu = f(Re_F) \varphi(Re_R) \Psi(Pr) \quad (\text{A.III.6})$$

Pour établir cette équation, il est nécessaire d'avoir recours aux expériences. Pour un type d'appareils déterminé, le nombre J de pales du rotor ou des rapports géométriques de

particularités de construction, tel le rapport de la distance s , des pales à la paroi chauffante, au diamètre d de l'appareil, peuvent être considérés comme des variables indépendantes et mis en évidence dans les formules. La relation adimensionnelle recherchée s'écrit alors :

$$Nu = C Re_F^m Re_R^n Pr^p z^q \left(\frac{s}{d}\right)^r \quad (\text{A.III.7})$$

C, m, n, p, q, r étant des constantes dont la littérature mentionne des valeurs approchées.

A.III.3. Détermination du coefficient de transfert de chaleur par la méthode des bilans thermiques.

Les flux de transfert de chaleur dans un appareil à film mécaniquement agité s'expriment, comme pour les échangeurs de chaleur, à l'aide de l'équation:

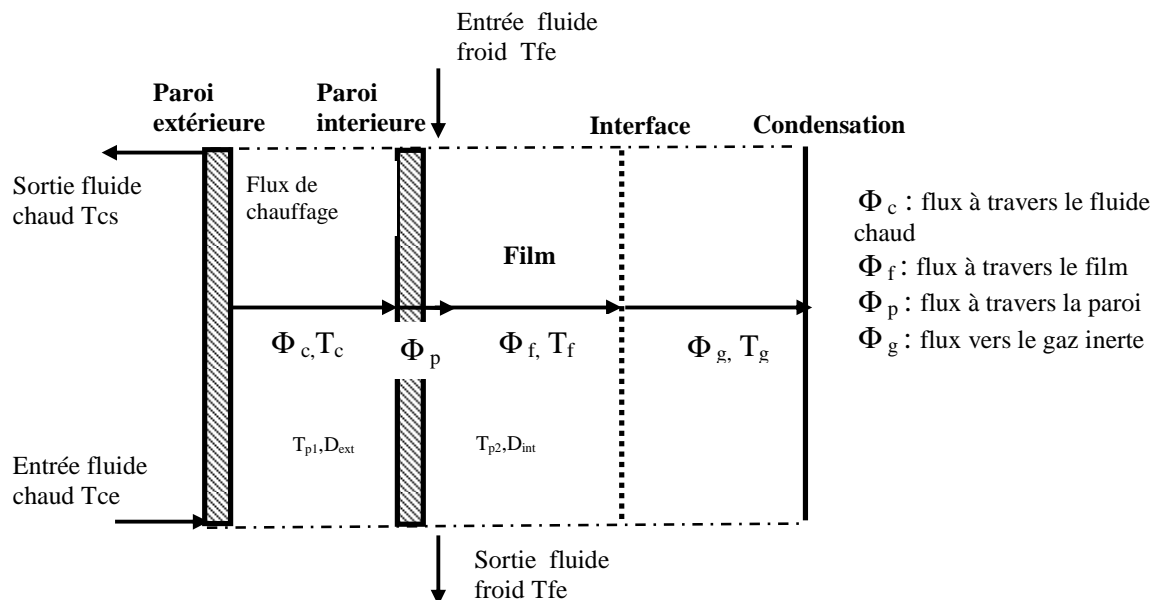
$$\Phi = U A \Delta T \quad (\text{A.III.8})$$

$\Delta T = \text{DTLM}$ étant la différence de température logarithmique moyenne.

$$\text{DTLM} = \frac{(\Delta T_e - \Delta T_s)}{\ln \frac{\Delta T_e}{\Delta T_s}} \quad (\text{A.III.9})$$

Avec $\Delta T_s = T_{cs} - T_{fe}$ et $\Delta T_e = T_{ce} - T_{fs}$ pour un échangeur à contre-courant.

Considérant que le film est en écoulement avec une épaisseur fictive e moyenne fonction des conditions hydrodynamiques, il y a échange de chaleur entre le fluide de chauffage et le film selon le schéma :



Le coefficient global de transmission thermique U est la contribution de plusieurs coefficients de transmission thermique locaux, qui sont essentiellement, dans le cas d'un appareil à film :

- Un coefficient local de transmission **par convection** de fluide de chauffage à la paroi d'échange h_c .
- Un coefficient local de transmission **par conduction** libre à travers la paroi λ .
- Un coefficient local de transmission **par convection** libre de la paroi au film mince agité h_f
- Un coefficient local de transmission **par convection forcée** dû à l'interface gaz liquide h_a

A.III.3.1. Coefficient global de transfert de chaleur.

- Le flux par convection à travers le fluide de chauffage a pour expression

$$\Phi_c = h_c A_{\text{ext}}(T_c - T_{p1}) = \frac{h_c A_{\text{int}} r_{\text{ext}}}{r_{\text{int}}} (T_c - T_{p1}) \quad (\text{A.III.10})$$

Avec : $A_{\text{ext}} = 2\pi r_{\text{ext}}L$ $A_{\text{int}} = 2\pi r_{\text{int}}L$ $A_{\text{ext}} = A_{\text{int}} \frac{r_{\text{ext}}}{r_{\text{int}}}$

- Le flux par conduction à travers la paroi a pour expression :

$$\Phi = \frac{2\lambda\pi L r_{\text{int}}(T_{p1} - T_{p2})}{r_{\text{int}} \ln \frac{r_{\text{int}}}{r_{\text{ext}}}} = \frac{A_{\text{int}} \lambda (T_{p1} - T_{p2})}{r_{\text{int}} \ln \frac{r_{\text{int}}}{r_{\text{ext}}}}$$

(A.III.11)

- Le flux par convection dans le film a pour expression : $\Phi_f = h_f A_{\text{int}}(T_{p2} - T_f)$

Dans le cas où les conditions expérimentales permettent d'écrire : $\Phi_c = \Phi_f = \Phi_p$, la loi d'additivité des résistances en série permet d'écrire :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_f} + \frac{D_{\text{int}}}{h_c D_{\text{ext}}} + \frac{D_{\text{int}} \ln \frac{D_{\text{int}}}{D_{\text{ext}}}}{2\lambda} \quad (\text{A.III.12})$$

Le flux global : $\Phi = U A (T_c - T_f) = U A \Delta T_{\text{lm}}$ peut être calculé à partir des flux perdu par le fluide chaud Φ_c ou gagné par le fluide froid Φ_f

$$\Phi_c = Q_c c_{pc}(T_{ce} - T_{cs}) \quad \text{et} \quad \Phi_f = Q_f c_{pf}(T_{fs} - T_{fe}) \quad (\text{A.III.13})$$

$Q_c c_{pc}$, $Q_f c_{pf}$ étant respectivement les débits de capacités calorifiques horaires des fluides chaud et froid.

Soit :

$$U = \frac{Q_c c_{pc}(T_{ce} - T_{cs})}{A \Delta T_{lm}} = \frac{Q_r c_{pr}(T_{fs} - T_{fe})}{A \Delta T_{lm}}$$

(A.III.14)

A.III.3.2. Coefficient de transfert de chaleur du coté du fluide de chauffage.

Le fluide de chauffage s'écoule le long de la double paroi de sorte que l'écoulement peut être assimilé à un écoulement annulaire. D'autre part, les conditions opératoires choisies correspondent à des débits très faibles du coté du film, de sorte que la condition d'égalité des flux transférés impose un débit du coté du fluide de chauffage également très faible. On peut considérer alors que les conditions s'assimilent à un écoulement laminaire dans un espace annulaire pour lesquelles la littérature (Leleu 1988) propose la corrélation adimensionnelle suivante pour les espaces de longueur finie :

$$Nu = Nu_{\infty} + \left[1 + 0.14 \left(\frac{D_i}{D_e} \right)^{-0.5} \frac{0.19 \left(Re Pr \frac{D_h}{L} \right)^{0.8}}{1 + 0.117 \left(Re Pr \frac{D_h}{L} \right)^{0.467}} \right] \quad (A.III.15)$$

Avec $Nu_{\infty} = 3.66 + 1.2 \left(\frac{D_i}{D_e} \right)^{-0.8}$

A.III.3.3. Coefficient de transfert par conduction à travers la paroi.

Le coefficient de transmission par conduction à travers la paroi est facile à calculer à partir de la conductivité thermique des matériaux constituant les surfaces d'échange qui sont généralement connus, de même que les épaisseurs de la paroi. Ces coefficients sont généralement élevés, ce qui correspond à une résistance thermique faible et qui peut souvent être négligée.

A.III.4. Description du thermocouple électrique.

Un thermocouple est un circuit formé par deux fils métalliques M_1 et M_2 homogènes de natures différentes et réunis à leurs extrémités par deux soudures. L'expérience montre que si les températures T_1 et T_2 des soudures sont différentes, le circuit est parcouru par un courant électrique dont la f.e.m est E . On désigne par soudure chaude le contact porté à la température T_1 et par soudure froide celui porté à la température de référence T_2 . T_2 est généralement choisie à 0°C (glace fondante) et la f.e.m E est fonction de T_1 .

Lorsque la température de la soudure froide est T_x , différente de zéro, la f.e.m correspondante $E_{T_1}^{T_2}$ est obtenue en ajoutant à la valeur $E_{T_1}^{T_x}$ de la f.e.m mesurée à la

température de référence T_x , la valeur de la f.e.m $E_{T_x}^{T_2}$ correspondant à la température T_x tabulée pour les différents métaux.

$$E_{T_1}^{T_2} = E_{T_1}^{T_x} + E_{T_x}^{T_2} \quad (\text{A.III.16})$$

Le thermocouple utilisé est constitué de deux conducteurs Cuivre (A) et Constantan (B) (gamme de température -270 à + 400°C), formant entre eux une jonction à la température de mesure T. Il délivre une force électromotrice qui dépend de la température mesurée, soit à la sortie de fluide froid ($T=T_{fs}$) ou de la température de l'air ($T=T_a$), et de la température de référence T_{ref} égale à la température ambiante.

Il permet des mesures de températures ponctuelles, sa capacité calorifique est très réduite ce qui lui assure un temps de réponse court. De ces deux points de vue, l'emploi du thermocouple apparaît avantageux en comparaison avec les résistances thermométriques.

Un des inconvénients du thermocouple est que la mesure exige que la température de la jonction de référence soit connue, toute incertitude sur T_{ref} risque d'entraîner une incertitude du même ordre sur T_{fs} . Pour cela, l'étalonnage du thermocouple est indispensable (Georges, 1983).

A.III.5. Propriétés physiques (Dauber, 1989).

Tableau A. III. 1. : Propriétés physiques

	Eau	Glycérol
<i>Masse molaire(Kg/Kmole)</i>	18,05	92,095
<i>Température critique (K)</i>	647,13	723,00
<i>Pression critique (Pa)</i>	$2,2055.10^7$	$4,00.10^6$
<i>Volume critique(m³/kmole)</i>	0,05595	0,264
<i>Facteur acentrique</i>	0,3449	1,3196

Tableau A. III.2. : Propriétés physiques de l'eau en fonction de la température

<i>Masse volumique (kmol/m³)</i>	$\rho_L = \frac{0,9439}{0,24902 \left(1 + \left(1 - \frac{T}{723}\right)^{0,134}\right)}$
<i>Capacité calorifique (J/kmolK)</i>	$C_p = 2,7637.10^5 - 2,0901.10^3 T + 8,125 T^2 - 1,4116.10^{-2} T^3 + 9,3701.10^6 T^4$

Conductivité thermique (W/mK)	$\lambda = -4,2670.10^{-1} + 5,6903.10^{-3}T - 8,0065.10^{-6}T^2 + 1,815.10^{-9}T^3$
Viscosité dynamique (Pa.s)	$\mu = \exp(-5,1964.10^1 + 3,6706.10^3/T + 5,7331 \text{ Ln}T - 5,3495.10^{-29}T^{10})$
Enthalpie de vaporisation (J/kmol)	$h_{\text{vap}} = 5,2053.10^7 (1 - T_r)^{(3,199.10^{-1} - 2,120.10^{-1}T_r + 4,165.10^{-6}T_r^2 + 2,00T_r^3)}$
Tension de vapeur (Pa)	$P_s = \exp(73,649 - \frac{7,2582.10^3}{T} - 7,3037 \text{ Ln}T + 4,1653.10^{-6}T^2 + 2,00T^4)$

Tableau A. III.3. : Propriétés physiques du glycérol en fonction de la température

Masse volumique (kmol/m ³)	$\rho_L = 9,439.10^{-1} / 2,4902.10^{-1} \cdot (1 + (1 - \frac{T}{7,2300.10^2})^{1,341.10^{-1}})$
Capacité calorifique (J/kmolK)	$C_p = 6,823.10^4 + 5,0520.10^2T$
Conductivité thermique (W/mK)	$\lambda = 2,5800.10^{-1} + 1,134.10^{-4}T$
Viscosité dynamique (Pa.s)	$\mu = \exp(-2,3703.10^2 + \frac{1,6739.10^4}{T} + 3,1734.10^1 \text{ Ln}T)$
Enthalpie de vaporisation (J/kmol)	$h_{\text{vap}} = 1,0420.10^8 (1 - T_r)^{3,013.10^{-1}}$
Tension de vapeur (Pa)	$P_s = \exp(1,1205.10^2 - \frac{1,4376.10^4}{T} - 1,1871.10^1 \text{ Ln}T + 7,9537.10^{-18}T^6)$

Tableau A. III.4. : Propriétés physiques pour un mélange binaire.

Masse volumique	$\rho_m = \frac{x_A M_A + x_B M_B}{\frac{x_A M_A}{\rho_A} + \frac{x_B M_B}{\rho_B}}$
Capacité calorifique	$C_p = x_A C_{pA} + x_B C_{pB}$
Conductivité thermique	$\lambda_m = \omega_{mA} \lambda_A + \omega_{mB} \lambda_B - 0,72(\lambda_B - \lambda_A) \omega_{mA} \omega_{mB}$ Avec $\omega_{mA} = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$ et $\omega_{mB} = 1 - \omega_{mA}$
Viscosité dynamique	$\mu_m = (\mu_A)^{\frac{1}{3}} x_A + (\mu_B)^{\frac{1}{3}} x_B$

ANNEXE IV

A.IV.1. Détermination des coefficients d'activité :

Le modèle choisi pour la détermination de l'équilibre liquide/vapeur est le modèle UNIFAC de prévision totale qui permet d'estimer les coefficients d'activité à partir des propriétés des corps purs. Il fait appel à la notion de contribution de groupe en décomposant le coefficient d'activité en deux termes, combinatoire et résiduel :

$$\text{Ln}\gamma_i = \text{Ln}\gamma_i^c + \text{Ln}\gamma_{i,\text{res}}$$

Le terme combinatoire correspond aux différences de taille et de forme Le terme résiduel prend en compte les interactions entre groupes.

Tableau A.IV.I : Détermination des coefficients d'activité par le modèle Unifac

Terme combinatoire	$\text{Ln}\gamma_i^c = \text{Ln}\frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i\text{Ln}\frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j$	$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$ $l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$	$r_k = \sum_k v_k^i R_k$ $q_k = \sum_k v_k^i Q_k$ $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
Terme résiduel	$\text{Ln}\gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$	$\text{Ln}\Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_m \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad X_m = \frac{\sum_j x_j v_{l,jm}}{\sum_{jn} x_j \sum_j v_{k,j}}$ $\Psi_{n,m} = \exp\left(-\frac{a_m}{T}\right)$	

Tableau A.IV.2. : Paramètres pour le binaire glycérol/eau (Reid, 1977)

Paramètre	Groupements	q	r
Eau	H ₂ O	1,4	0,92
Glycérol	2CH ₂ OH, 1CHOH	3,06	3,386

(Glycérol: CH₂OH-CHOH- CH₂OH (propan 1,2,3 triol))

Tableau A.IV.3. : Volume et surface des groupements moléculaires de l'eau et du glycérol (Bondi, 1968)

Groupement	H ₂ O	CH ₂ OH	CHOH
Q _k	1,4	1,124	0,812
R _k	0,92	1,2044	0,9769

⇒ Le calcul des pressions de vapeur saturantes pour l'eau et le glycérol se fait à partir des relations A.IV.1 et A.IV.2 (Dauber & Danner, 1989).

$$P_1^0 = \exp\left(73,649 - \frac{7.2582.10^3}{T} - 7,3037\text{Ln}T + 4,1653.10^{-6}T^2\right) + 2,00T^4 \quad (\text{IV.1})$$

$$P_2^0 = \exp\left(1,1205.10^2 - \frac{1.4376.10^4}{T} - 1,1871.10^1 \text{Ln}T + 7,9537.10^{-18}T^6\right) \quad (\text{IV.2})$$

(T étant la température mesurée dans le résidu).

A.IV.2. Etablissement de la courbe d'équilibre

La condition d'équilibre entre deux phases s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités :

$$\begin{aligned} \mu_i^l &= \mu_i^v & \text{soit} & & f_i^l &= f_i^v \\ \text{avec} & & f_i^l &= \gamma_i f_i^{0l} x_i & \text{et} & & f_i^l &= \phi_i P y_i \end{aligned}$$

la fugacité joue, pour le fluide réel, le rôle que joue la pression pour un fluide parfait.

La condition d'équilibre se traduit par :

$$\gamma_i f_i^{0l} x = \varphi_i P y_i \quad (\text{A.IV.3})$$

où f_i^{0l} est la fugacité à l'état de référence.

Dans les conditions atmosphériques on considère $\varphi_i = \varphi_i^0 = 1$ et f_i^{0l} est fréquemment considéré comme égal à P_i^0 . De sorte que l'équation se simplifie sous la forme :

$$P y_i = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (\text{A.IV.4})$$

P_i^0 étant la pression partielle du composé i sous les conditions utilisées.

Pour un mélange binaire :

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^0 \quad \text{et} \quad y_2 P = \gamma_2 x_2 P_2^0$$

$$\text{Avec :} \quad y_1 + y_2 = x_1 + x_2 = 1 \quad \text{et} \quad P = \gamma_1 x_1 P_1^0 + \gamma_2 x_2 P_2^0$$

$$\text{Soit :} \quad P = \gamma_1 x_1 P_1^0 + \gamma_2 (1 - x_1) P_2^0 \quad (\text{A.IV.5})$$

$$\text{et :} \quad y_1 (\gamma_1 x_1 P_1^0 + \gamma_2 (1 - x_1) P_2^0) = \gamma_1 x_1 P_1^0 \quad (\text{A.IV.6})$$

L'établissement de la courbe d'équilibre passe donc par le calcul de :

$$y_1^* = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{x_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0) + \gamma_2 P_2^0} \quad \text{et} \quad x_1^* = \frac{y_1 \gamma_2 P_2^0}{\gamma_1 P_1^0 - y_1 (\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0)}$$

A.IV.3. Modèle du double film (Treybal, 1975)

Le transfert entre phases est schématisé par les étapes suivantes:

- Transfert du constituant d'une phase vers l'interface.
- Franchissement de l'interface.
- Transfert du constituant de l'interface vers la seconde phase.
- Selon le modèle du double film les hypothèses suivantes sont posées :

Le film est en écoulement laminaire au voisinage de l'interface (couche limite), le transfert de matière est gouverné dans cette couche limite par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire, l'équilibre est réalisé à l'interface, au cœur de la phase ou l'agitation turbulente homogénéise les concentrations selon la direction normale à l'axe de transfert, les concentrations sont constantes suivant la direction précisée.

La deuxième loi de Fick en régime permanent permet d'écrire ;

$$D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{A.IV.7})$$

Avec les conditions aux limites : $x = 0 \quad C_1 = C_{10}$ et $x = \delta \quad C_1 = C_{1i}$

➔ Le flux de transfert de matière dans la phase liquide s'écrit alors en fonction des concentrations à l'interface C_{1i} , de la concentration dans la phase liquide C_{10} et du coefficient de transfert de matière dans la phase liquide k_1 .

$$N = -D_1 \left(\frac{dC_1}{dx} \right)_{x=0} = \frac{D_1}{\delta_1} (C_{1i} - C_{10}) = k_1 (C_{1i} - C_{10}) \quad (\text{A.IV.8})$$

$$\text{avec } k_1 = \frac{D_1}{\delta_1}$$

De la même manière, en phase gazeuse, on définit :

$$N = \frac{D_g}{\delta_g} (P_{g0} - P_{gi}) = k_g (P_{g0} - P_{gi}) \quad (\text{A.IV.9})$$

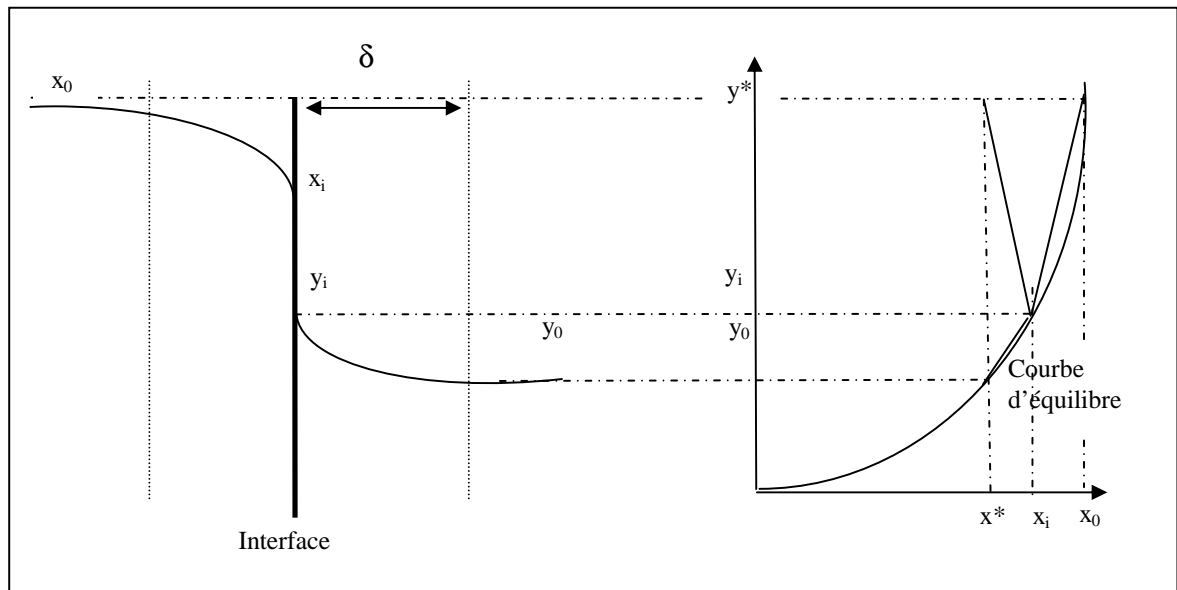
$$\text{avec } k_g = \frac{D_g}{\delta_g}$$

δ_1 et δ_g étant les épaisseurs de la couche limite coté liquide et gaz et dépendent de la géométrie, des propriétés physiques et de la turbulence.

➔ Ces flux de matière peuvent également s'écrire en fonction des coefficients locaux de transfert de matière du composé j:

$$N_j = k_y (y_{ji} - y_j) = k_y (y_j^* - y_j) \quad (\text{A.IV.10})$$

$$\text{Avec } k_x = k_1 C_1 \quad \text{et } k_y = k_g P_g$$



☛ Les concentrations interfaciales étant souvent inconnues, on définit les coefficients globaux selon la relation:

$$N_1 = K_x(x_1 - x_1^*) = K_y(y_1^* - y_1) \quad (\text{A.IV.11})$$

La relation entre coefficients individuels et coefficients globaux est obtenue en notant :

$$m = \frac{y_{li} - y_1^*}{x_{li} - x_1} \quad m' = \frac{y_1 - y_{li}}{x_1^* - x_{li}} \quad m'' = \frac{y_1 - y_1^*}{x_1^* - x_1}$$

m , m' et m'' sont les pentes aux points (x_1, y_1^*) et (x_1^*, y_1) et sont calculées en dérivant l'équation donnant x_1^* (IV.29) pour m

soit
$$m = \frac{(\gamma_1 P_1^0 - y_1(\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0))^2}{\gamma_1 \gamma_2 P_1^0 P_2^0} \quad (\text{A.IV.12})$$

et en dérivant l'équation donnant y_1^* (IV.27) pour m' .

soit
$$m' = \frac{\gamma_1 \gamma_2 P_1^0 P_2^0}{(\gamma_2 P_2^0 + x_1(\gamma_1 P_1^0 - \gamma_2 P_2^0))^2} \quad (\text{A.IV.13})$$

soit :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} \frac{y_A - y_A^*}{y_A - y_{Ai}} = \frac{y_A - y_{Ai} + y_{Ai} - y_A^*}{k_y (y_A - y_{Ai})} = \frac{1}{k_y} - \frac{1}{k_y} \frac{y_{Ai} - y_A^*}{y_{Ai} - y_A}$$

Or : $y_{li} - y_1 = m (x_{li} - x_1)$ et $y_{li} - y_1 = -\frac{k_x}{k_y} (x_{li} - x_1)$

Et en faisant le rapport :

$$\frac{y_{Ai} - y_A^*}{y_{Ai} - y_A} = -m \frac{k_x}{k_y}$$

On obtient : $\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$

De la même façon : $\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{m'}{k_y}$

Par analogie au transfert de chaleur, le terme : $\frac{1}{K_y}$ est regardé comme la résistance globale au transfert de matière basé sur la force motrice $y_{li} - y_1$

$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$ signifie que cette résistance est égale à la somme des résistances de la phase gazeuse et de la phase liquide.

Une interprétation similaire peut être faite sur les termes de l'équation :

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{m'}{k_y}$$

Il est évident que si k_x et k_y , sont constants les coefficients globaux ne varieront jamais avec les concentrations à moins que $m = m' = m''$ et donc que la courbe d'équilibre soit linéaire dans la gamme de concentration considérée.

Ceci constitue une limitation importante sur les conditions dans lesquelles des valeurs constantes de K globale peuvent être utilisées.

Cette restriction devient importante dans le cas où la phase gazeuse contrôle ($\frac{1}{k_y} \gg \frac{m}{k_x}$) ou la phase liquide contrôle ($\frac{1}{k_x} \gg \frac{m'}{k_y}$).

A.IV.4. Calcul des nombres adimensionnels.

Nombre de Reynolds de film : $Re_F = \frac{q_v}{\pi \Phi v}$

Nombre de Reynolds de rotation : $Re_R = \frac{\omega D_a^2}{\nu}$

Nombre de Schmidt : $Sc = \frac{\nu}{D_1}$

Nombre de Sherwood : $Sh = \frac{\bar{k}e}{D_1}$

Nombre de Froude : $Fr = \frac{\omega^2 D_a}{g}$

➡ Calcul du coefficient de diffusion (équation de Wilke et Chang (Bird, 1960))

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\varphi M)^{0,5} T}{\eta V_m^{0,6}} \quad (\text{A.IV.13})$$

φ est un paramètre d'association du solvant (pour l'eau $\varphi = 2,6$).

M est la masse molaire du solvant (pour l'eau $M = 18 \text{g/mole}$)

η est la viscosité cinématique de la solution en cpoise.

V_m est le volume molaire du soluté calculé à partir de l'équation de Tyne et Calus.

➡ Calcul du volume molaire (équation de Tyne et Calus.())

$$V_m = 0,285 V_c^{1,084} \quad (\text{A.IV14})$$

V_c est le volume critique (pour le glycérol $V_c = 255 \text{ cm}^3/\text{mole}$)

➤ Calcul de l'épaisseur moyenne du film.

Elle est déterminée à partir de la corrélation établie en chapitre II (équation II.22) :

$$\frac{\bar{e}}{D_a} = 6,03 \text{Re}_F^{0,43} \text{Re}_R^{-0,8} \text{Fr}^{-0,4}$$

➤ Calcul des coefficients de transfert de matière particuliers en phase liquide (k_L) :

Les coefficients de transfert de matière particuliers en phase liquide k_L sont définis par :

$$k_x = k_l C_l$$

C_l étant la concentration totale dans la phase liquide, pour un mélange binaire :

$$C_l = C_1 + C_2$$

$$\text{Avec } C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V} = \frac{X_i m_t}{M_i V} = \frac{X_i \rho V}{M_i V} = \frac{X_i \rho}{M_i}$$

La concentration totale peut alors s'écrire :

$$C_l = \rho \left(\frac{X_1}{M_1} + \frac{X_2}{M_2} \right)$$

IV.5. Résultats expérimentaux.

Tableau A.IV.19 : Calcul des nombres adimensionnels ($X_1=20\%$)

q_v (ml/s)	ω (s ⁻¹)	\bar{e} .10 ⁵ (m)	Re_F	Re_R	Sc	Sh
0,05	10,50	6,60	0,21	23528	550,1	0,0645
	15,75	3,46	0,21	35180	517,5	0,0344
	20,90	2,19	0,21	46831	521,4	0,0372
	26,20	1,53	0,21	58707	524,1	0,0249
0,06	10,50	7,07	0,26	24063	499,7	0,0806
	15,75	3,75	0,26	35180	534,8	0,0765
	20,90	2,37	0,26	46831	514,9	0,0504
	26,20	1,65	0,26	58707	514,9	0,0348
0,10	10,50	8,74	0,45	24622	518,9	0,1336
	15,75	4,59	0,45	36816	515,0	0,0966
	20,90	2,90	0,45	49010	512,4	0,0677
	26,20	2,02	0,45	61438	508,5	0,0548
0,16	10,50	10,6	0,74	25208	496,6	0,2044
	15,75	5,57	0,74	37692	452,7	0,1165
	20,90	3,55	0,72	49010	481,1	0,0963
	26,20	2,48	0,72	61438	492,0	0,0657
0,20	10,50	11,57	0,94	25823	469,1	0,2691
	15,75	6,08	0,94	38612	439,8	0,1517
	20,90	3,88	0,92	50177	469,9	0,1447
	26,20	2,70	0,92	62901	481,8	0,1095

Tableau A.IV.20: Calcul des nombres adimensionnels ($X_1=30\%$)

q_v (ml/s)	ω (s ⁻¹)	\bar{e} .10 ⁵ (m)	Re_F	Re_R	Sc	Sh
0,05	10,5	7,99	0,13	13992	861,5	0,0865
	15,75	4,20	0,13	20922	894,7	0,0439
	20,90	2,66	0,13	27851	879,0	0,0359
	26,20	1,81	0,13	36863	826,3	0,0286
0,06	10,50	8,03	0,19	17077	714,8	0,0818
	15,75	4,22	0,19	25534	716,6	0,0439
	20,90	2,67	0,19	33991	709,4	0,0362
	26,20	1,96	0,16	36692	746,4	0,0252
0,10	10,50	9,76	0,33	18254	667,0	0,2462
	15,75	5,26	0,31	25534	709,4	0,0878
	20,90	3,32	0,31	33991	705,9	0,0512
	26,20	2,45	0,27	36692	817,7	0,0502
0,16	10,50	12,05	0,52	17844	708,8	0,1583
	15,75	6,33	0,52	26681	682,3	0,2191
	20,90	4,07	0,50	33991	704,1	0,0955
	26,20	2,88	0,48	40644	712,9	0,0891
0,20	10,50	12,63	0,74	20361	574,6	0,2251
	15,75	6,97	0,65	26681	650,7	0,1612
	20,90	4,45	0,63	34548	665,7	0,1301
	26,20	3,12	0,62	42610	671,6	0,1217

Tableau A.IV.21 : Calcul des nombres adimensionnels ($X_1=40\%$)

q_v (ml/s)	ω (s ⁻¹)	\bar{e} .10 ⁵ (m)	Re_F	Re_R	Sc	Sh
0,05	10,5	9,63	0,08	8470	1367,6	0,0611
	15,75	5,13	0,07	12178	1418,7	0,0355
	20,90	3,02	0,09	19757	1169,9	0,0250
	26,20	2,10	0,09	24767	1172,8	0,0246
0,06	10,50	10,04	0,10	9342	1389,0	0,1243
	15,75	5,39	0,10	13192	1485,9	0,0723
	20,90	3,44	0,09	17087	1523,3	0,0635
	26,20	2,25	0,11	25566	1269,7	0,0340
0,10	10,50	12,08	0,19	10246	1259,9	0,0973
	15,75	6,57	0,17	13968	1340,1	0,0632
	20,90	4,25	0,16	17562	1426,2	0,0516
	26,20	2,80	0,19	25566	1215,7	0,0405
0,16	10,50	14,79	0,30	10246	1225,0	0,1684
	15,75	7,77	0,30	15320	1259,9	0,0866
	20,90	4,97	0,29	19757	1264,5	0,0670
	26,20	3,16	0,37	31702	985,4	0,0675
0,20	10,50	15,03	0,46	12705	1013,5	0,1963
	15,75	8,13	0,43	17590	1083,4	0,1308
	20,90	5,28	0,40	21801	1157,7	0,1075
	26,20	3,72	0,39	26418	1200,7	0,0760

Tableau A.IV.21 : Calcul des coefficients de transfert de matière particuliers

q_v (ml/s)	C (mole/cm ³)	k_1 (cm/s) .10 ⁴	C (mole/cm ³)	k_1 (cm/s) .10 ⁴	C (mole/cm ³)	k_1 (cm/s) .10 ⁴	C (mole/cm ³)	k_1 (cm/s) .10 ⁴
	X ₁ =10%		X ₁ =20%		X ₁ =30%		X ₁ =40%	
0,05	0,0519	3,38	0,0478	2,40	0,0425	2,85	0,0400	1,74
	0,0516	4,94	0,0478	2,59	0,0425	2,65	0,0391	1,90
	0,0516	6,98	0,0478	4,39	0,0425	3,49	0,0386	2,27
	0,0516	6,98	0,0478	4,20	0,0431	4,10	0,0379	3,20
0,06	0,0523	4,45	0,0481	3,01	0,0436	2,65	0,0404	3,03
	0,0519	5,20	0,0478	5,15	0,0436	2,70	0,0399	3,25
	0,0519	6,73	0,0478	5,57	0,0436	3,55	0,0395	4,48
	0,0513	8,25	0,0481	5,53	0,0431	3,71	0,0387	3,69
0,10	0,0519	7,32	0,0485	3,80	0,0449	6,58	0,0409	1,98
	0,0519	7,03	0,0485	5,27	0,0444	4,38	0,0409	2,44
	0,0516	9,60	0,0488	5,87	0,0444	4,06	0,0404	3,07
	0,0513	11,60	0,0485	6,87	0,0434	5,42	0,0398	3,69
0,16	0,0523	7,48	0,0488	4,89	0,0456	3,30	0,409	2,88
	0,0519	10,20	0,0488	5,82	0,0449	9,03	0,0413	2,74
	0,0519	10,30	0,0485	7,26	0,0444	6,20	0,0409	3,41
	0,0519	12,20	0,0485	6,96	0,0440	8,45	0,0404	5,41
0,20	0,0519	14,90	0,0491	6,10	0,0458	4,84	0,0419	3,22
	0,0519	14,90	0,0491	6,98	0,0447	6,33	0,0411	4,01
	0,0516	25,20	0,0488	10,0	0,0446	8,03	0,0404	5,10
	0,0516	21,30	0,0488	10,6	0,0440	10,80	0,0404	5,10