

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET : ETUDE DE LA REACTION DE LA
SAPONIFICATION D'ACETATE DE THYLE
DANS UNE ASSOCIATION DE REACTEURS

Promoteur

M^{lle} A. BENSMAÏLI

Etudiant

A. TOLOFOUDYE

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES HOUARI BOUMEDIENE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET :

Promoteur

Etudiant

ANNEE



REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée dans le cadre du Projet de Fin d'Etude sous la Direction de Melle BENSMALLI Enseignante à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance pour tous les conseils précieux qu'elle a bien voulu me prodiguer au cours de mon travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à tous les Enseignants tant du primaire, du secondaire que du supérieur qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à remercier : les membres du Jury qui me font l'honneur de juger ce modeste travail.

- Tous mes promotionnaires Mr BENIDDIR, Mr NACERI, Mr BELKACEM et camarades du département de Genie Chimique pour leur soutien et encouragement.

- Mr _____ qui a bien voulu me faire la frappe.

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

- A mes parents, frères et sœurs
- A mon Ami Erassin Sangala -

/) / EMBRES DU ^o URY

PRESIDENTE

Melle K. ALIA Chef du Departement de Genie Chimique.

EXAMINATEURS

Mr	AMMANOVICZ	Jacek	Maitre de Conference
Mme	NEZZAL	G.	Maitre de Conference
Mr	SANDLE	N.K.	Professeur à l'E. N. P. A.
Melle	BENSMALLI	A.	Maitre Assistante.

- INTRODUCTION

CHAPITRE I Réacteurs Ideaux continus en regime permanent.

CHAPITRE II Réacteurs Réels

CHAPITRE III Modelisation des réacteurs réels

CHAPITRE IV Mélangeurs des fluides

- PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I Dispositifs experimentaux

CHAPITRE II D T S dans les Réacteurs experimentaux

CHAPITRE III Mise en oeuvre d'une réaction du second ordre dans les réacteurs expérimentaux.

A N N E X E

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'une des branches les plus importantes du Genie Chimique est le genie de la réaction chimique, qui s'interesse aux methodes de mise en oeuvre des transformations chimiques et en particulier dans des appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs.

En effet selon les Venspiel (6) un réacteur est l'unité d'opération dans laquelle se produit la transformation chimique de la matière.

Parmi toutes les unités d'operations de l'industrie (Reforming, cracking, synthèse des produits chimique extraction, Adsorption) il est l'appareil le plus caracteristique et le plus important.

Considéré ainsi comme coeur de tout processus de production sa conception et sa réalisation necessite un certain nombre de choix relatif au type d'appareil au dimensionnement en diametre ou en volume.

Ces choix sont guidés par la synthèse et l'application des connaissances des phénomènes Hydrodynamiques du fluide, de transfert de matière avec ou sans réaction chimique, de dispersion axiale, de transfert de chaleur et des vitesses de réactions chimiques.

- Une fois sa réalisation faite, l'une des méthodes consistant à prévoir ses performances est l'étude de la distribution des temps de séjour (D T S) qui nous permet d'accéder aux divers paramètres précédement cités et de calculer en particulier les pourcentages de volume mort et de court-circuit.

Toutefois lors de la mise en oeuvre d'une réaction chimique la connaissance de la D T S et de ~~la~~ cinétique de la réaction suffit à prévoir l'efficacité du réacteur lorsque la vitesse de cette réaction est une fonction linéaire de la concentration. Lorsque cette loi n'est plus respectée l'avancement depend en outre de l'état de dilution du mélange réactionnel. Cet état varie entre deux états limites introduits respectivement par Danckwert et Twieriting à savoir :

- Le macromélange où les micropaquets de fluide traversent le réacteur en restant bien individuels,
- Le micromélange où ces domaines sont détruits par un brassage à l'échelle moléculaire.

Pour une D T S donnée, ces états permettent de définir deux valeurs limites du taux de conversion.

Toutefois cet écart de l'ordre de 10% au maximum pour une réaction du deuxième ordre est de peu d'importance en pratique où les fluides peuvent être considérés comme des microfluides et en brassage maximale; sauf si le milieu est très risqué et les réactions rapides (I).

En voie de déterminer expérimentalement l'état du micromélange et d'améliorer la conversion notre travail portera sur :

- La mesure de la D T S dans les réacteurs agité et tubulaire en fonction des paramètres :
 - Débit (temps de passage).
 - vitesse d'agitation.
 - type de garnissage.
 - La mise en oeuvre d'une réaction du second ordre, la saponification d'acétate d'éthyle dans :
 - Le réacteur tubulaire
 - Le réacteur Agité
 - L'association de ces deux réacteurs placés différemment.
- afin de trouver le meilleur modèle.

CHAPITRE I

REACTEURS IDEAUX CONTINUS EN REGIME ETABLI

La théorie des réacteurs idéaux n'envisage que deux types de réacteurs continus :

- Le réacteur piston
- Le réacteur parfaitement agité.

Les avantages de ces réacteurs sont bien connus pour leurs applications industrielles.

I Définitions, paramètres descriptifs, équations caractéristiques des réacteurs idéaux.

I.I Réacteur piston

Un réacteur piston est un réacteur à l'intérieur duquel le mélange réactionnel progresse par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion axiale négligeable) à la manière d'un piston dans un cylindre.

Les variables d'états sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement et ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace mesuré axialement dans le sens de l'écoulement.

Dans un tel réacteur il n'y a ni mélange le long du courant et le temps de séjour dans le système est identique pour toutes les particules (rapport du volume du système au débit volumique du liquide).

A ce type de réacteur répondent en approximation :

- Les appareils à tuyaux lorsque le rapport de leur longueur à leur diamètre est supérieur à 100 et ceci en régime turbulent (une turbulence développée provoque un aplatissement du profil des vitesses et des concentrations) (9)

- Les réacteurs tubulaires contenant un garnissage.

Le réacteur piston peut être schématisé comme l'indique la fig. 1.

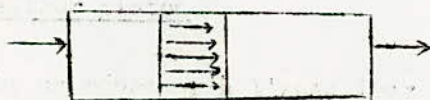


fig. 1

I.I.I. Bilan de matière en régime permanent, Equation caracteristique.

L'écriture du bilan d'un constituant nécessite un nombre de choix de paramètres. Ces paramètres sont les suivants :

- Flux molaires :

ϕ_i = flux molaire du constituant i.

ϕ = $\sum \phi_i$ = flux molaire des actifs.

ϕ_I = flux molaire des inertes

ϕ_T = $\phi + \phi_I$ total

ϕ_{is} = flux molaire du constituant i à l'état de référence.

ϕ_o = $\sum \phi_{io}$ = flux molaire des actifs à l'état de référence

- Concentrations :

C_i = concentration du constituant i

C = $\sum c_i$ = Concentration des actifs.

C_I = Concentration des inertes.

$C_T = C + C_I$ = Concentration totale

C_{io} = Concentration du constituant i à l'état de référence

$C_o = \sum C_{io}$ = Concentration des actifs à l'état de référence.

- Debit

Q = debit volumique

$Q = Q_o \beta (1 + \alpha X)$

Où : α = coefficient de dilatation chimique

β = coefficient de dilatation physique.

- Vitesse de production ou de consommation

Pour le constituant i on a :

$$r_i = v_i \cdot r \quad (I)$$

où \dot{V}_i = Coefficient stochiometrique

$\dot{V}_i \leq 0$ pour les réactifs

$\dot{V}_i > 0$ " " produits

$\dot{V}_i = 0$ " " inertes.

- Avancement X et taux de conversion X_i :

$$X_i = \dot{V}_i \frac{C_0}{C_{i0}} X \quad (2)$$

Notons qu'il existe un certain nombre de relations entre ces paramètres caractérisant tout réacteur ouvert :

$$\phi = C Q \quad (3)$$

$$C_i V_i + C_I V_I = I \quad (4)$$

$$\phi_i = \phi_{i0} (1 - X_i) \quad (5)$$

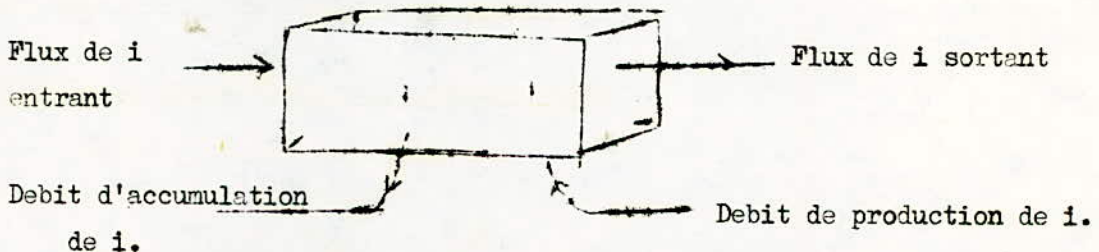
L'entrée du réacteur sera caractérisée par l'indice E et la sortie par l'indice S

Bilan de matière

Après le choix d'un volume ou d'un élément de volume déterminé siège d'une transformation chimique, et d'un constituant clé i , la conservation de la matière exige qu'à chaque instant existe la relation :

$$\begin{array}{l} \text{Flux de } i \\ \text{entrant} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Débit de} \\ \text{production} \\ \text{de } i \end{array} = \begin{array}{l} \text{flux de } i \\ \text{sortant} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Debit d'accumulation} \\ \text{de } i \end{array}$$

Cette relation peut-être schématisée comme suit (fig. 2) :



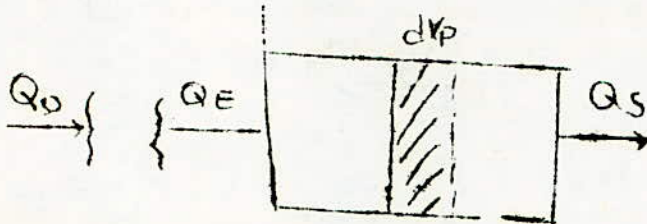
+ Le cube représente un élément de volume.

(fig. 2)

Le schéma représente un élément de volume

(fig 2)

Considérons un réacteur piston de volume V_p et de longueur Z , de section droite Ω schématisé par la fig. 3.



- 93 -

C_0	C_{iE}		
C_{i0}		C_i	C_{iS}
$\phi_{i0} = 0$	ϕ_{iE}	ϕ_i	ϕ_{iS}
$X_i = X_{iE}$		X_i	X_{iS}

Le bilan de matière du constituant i peut s'écrire localement dans une tranche de volume dV_p fixe par rapport au réacteur :

$$\begin{array}{ccccccc}
 Q_{iE} & + & V_i r \, dV_p & = & \phi_{iE} & + & d\phi_i \\
 \text{Entrée} & & \text{production} & & & & \text{Sortie}
 \end{array}$$

Ou encore :

$$\frac{d\phi_i}{dV_p} = V_i r \quad (7)$$

Compte tenu des relations (5) et (2) l'équation (7) devient :

$$d\phi_i = V_i \phi_0 X = V_i r \cdot dV_p \quad (8)$$

d'où l'équation caractéristique du réacteur piston :

$$\boxed{
 \frac{dX}{dV_p} = \frac{r}{\phi_0} = \frac{r}{Q_0 C_0} \quad (9)
 }$$

Pour un avancement donné l'integration de l'equation caracteristique ()
fournit :

- Le volume necessaire

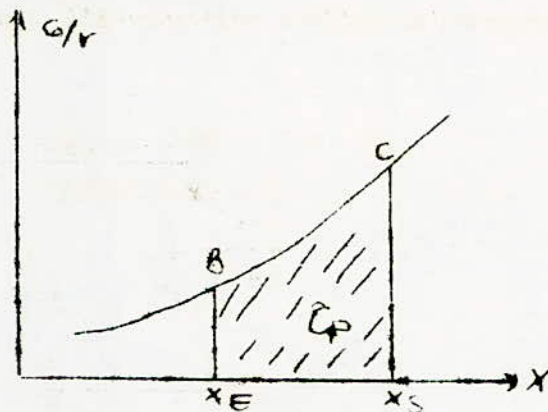
$$V_p = Q_0 C_0 \int_{x_E}^{x_S} \frac{dx}{r} \quad (I0)$$

- Le temps de passage ζ_p

$$\zeta_p = \frac{V_p}{Q_0} = C_0 \int_{x_E}^{x_S} \frac{dx}{r} \quad (II)$$

Ce temps est une grandeur interessante du point de vue
industriel. Il n'est identique au temps de sejour que dans le cas des fluides
sans dilatations ($\beta = 1$, $\alpha = 0$)

Graphiquement ce temps de passage est represente par l'aire
sous la courbe. (aire $x_B B C X_S$ - fig 4)



- fig 4 -

Le temps de sejour t_s defini generalement par :

$$t_s = \int_0^V \frac{dV}{Q} = \frac{I}{Q_0} \cdot \int_0^V \frac{dV}{B(I + \alpha X)} \quad (I2)$$

s'écrit dans ce cas :

$$t_s = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{(1 + \alpha X)} \quad (13)$$

équation absolument identique à celle du réacteur fermé.

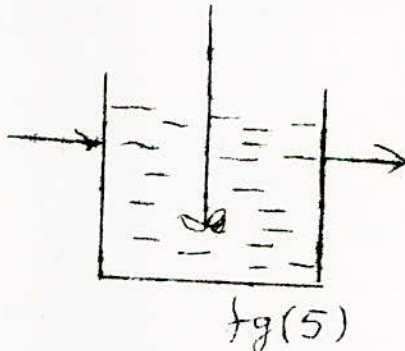
I. 2 Réacteur parfaitement agité ouvert

Ce réacteur se caractérise par un état et une composition instantanés du mélange réactionnel parfaitement uniforme dans tout le volume qui lui est offert. La concentration de la substance dans le courant de sortie est la même que celle du mélange réactionnel.

Le réacteur agité est un dispositif très utilisé en cinétique chimique pour déterminer la vitesse des réactions par une simple mesure, de débit et de concentration.

En pratique l'agitation par faite n'est approchée que de très loin ne peut l'être l'hypothèse de l'écoulement piston.

Le réacteur agité est représenté schématiquement par la fig. 5.



I.2.1 Bilan de matière et équation caractéristique

Les paramètres de ce réacteur sont les mêmes que ceux du réacteur piston.

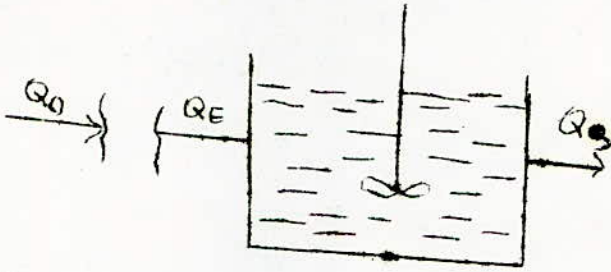


fig (6)

C_0		
C_{i0}	C_{iE}	C_{is}
ϕ_{i0}	ϕ_{iE}	ϕ_{is}
$X_i = 0$	X_{iE}	X_{is}

Soit le réacteur parfaitement agité de volume V_A le bilan de matière sur le constituant i s'écrit :

$$\phi_{iE} + i r V_A = \phi_{is} \quad (I4)$$

en introduisant la relation (2) à l'équation (5) nous obtenons l'équation caractéristique qui s'écrit :

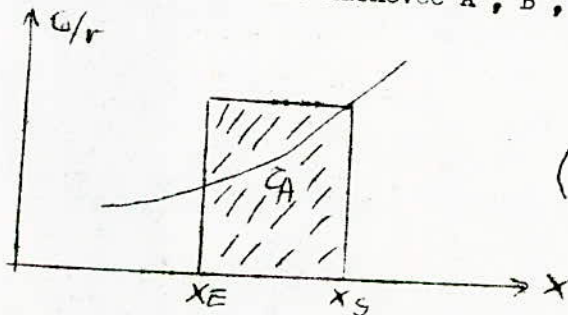
$$\frac{X_s - X_E}{V_A} = \frac{r}{\phi} = \frac{r}{Q_0 C_0} \quad (I5)$$

On peut déduire de l'équation (I5) :

- Le temps de passage τ_A :

$$\tau_A = \frac{V_A}{Q_0} = \frac{C_0 (X_s - X_E)}{r} \quad (I6)$$

qui se traduit graphiquement par l'aire hachurée A, B, X_E , X_s (fig. 7).



(fig 7)

L'équation (16) montre que la loi de la vitesse $r(x)$ résulte directement et sans intégration de la mesure de C_0 et X .

Pour cette raison le réacteur parfaitement agité est un appareil adopté à l'étude des lois de vitesse. Il est très employé dans le cas des réactions complexes.

- Le temps de séjour moyen s'écrit :

$$\bar{t}_{AS} = \frac{V_A}{Q} = \frac{V_A}{\beta Q_0 (1 + \alpha X)} = \frac{\tau_A}{\beta (1 + \alpha X)} \quad (17)$$

Notons que dans le cas ($\alpha = 0$ et $\beta = 1$) ; τ_A et \bar{t}_{AS} sont identiques.

CHAPITRE .II

REACTEURS REELS

Les performances chimiques des réacteurs qualifiés d'idéaux (réacteur piston et réacteur agité) peuvent être prévues par l'établissement simple des bilans classiques (matière, chaleur, quantité de mouvement.) dans de tels réacteurs temps de passage et temps de séjour sont identiques ; en particulier pour les fluides incompressibles. Il n'en est pas de même pour les réacteurs réels, qui en général sont leur intermédiaire. La complexité dans ces réacteurs provient du fait que les molécules séjournent pendant des temps différents et se trouvent plongées dans des portions de fluides de composition variable (1). Il est donc nécessaire de définir une fonction de distribution des temps de séjours (DTS). Cette détermination, en pratique se fait par la méthode classique des traceurs. La connaissance de DTS peut nous donner des renseignements précieux sur le mauvais fonctionnement des appareils à savoir les taux de volumes morts et de court circuits.

II/1 FONCTIONS DE DISTRIBUTION

Les principales fonctions de distribution ont été définies par DANCKWERTS en 1953 en faisant l'hypothèse que le fluide traverse le réacteur ouvert en régime permanent sans subir de réaction chimique et sans changement de densité. Leurs mesures fournissent sur la circulation du fluide dans le réacteur une information beaucoup plus globale que celle que fournit l'approche analytique de la mécanique des fluides.

II/1.1 DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR (DTS)

Le temps de séjour t_s d'une molécule dans un réacteur ouvert de section d'entrée E et de section de sortie S est défini d'une manière générale comme étant le temps qu'elle aura passé au total dans le réacteur

Ce temps n'est autre que l'âge de courant de sortie.

Dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps de séjour t_s qui dépendent du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur ces temps peuvent s'écarter du temps de séjour moyen t_s d'où l'existence d'une distribution des temps de séjour E (t_s)

$E(t_s)$ est la fonction de distribution la plus importante. Elle possède les propriétés suivantes :

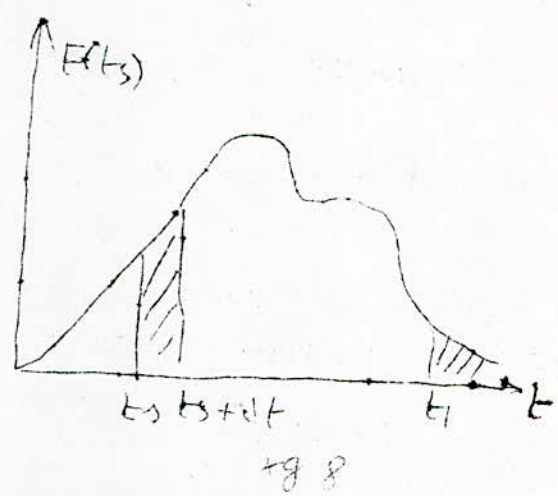
- $E(t_s) dt_s$: est la fraction de fluide dont l'âge est compris entre t_s et $t_s + dt_s$.

- $E(t_s)$ peut être assimilée à une densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie. Les conditions de normalisation impliquent que :

$$\int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1$$



De même la quantité $\int_{t_1}^{\infty} E(t_s) dt_s$ (kg) représente la fraction de fluide ayant séjourné plus longtemps que t_1 dans le réacteur.



II/1.2 DISTRIBUTION DES AGES INTERNES $I(\alpha)$

Par définition l'âge interne d'une molécule présente à un instant donné, est le temps qui s'est écoulé depuis son entrée dans le réacteur :

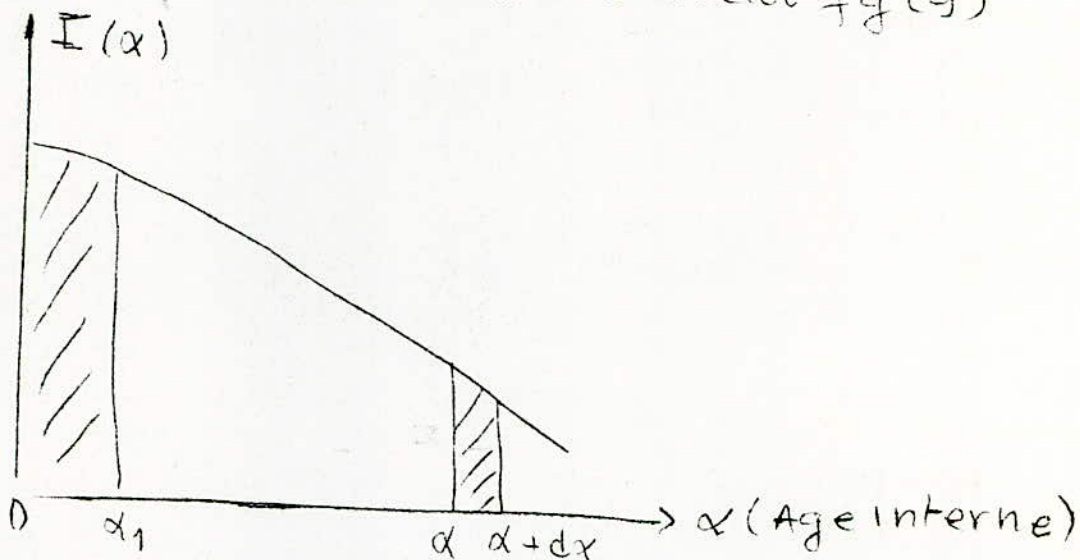
A un instant, le réacteur contient des molécules d'âges différents. Il existe donc une fonction de distribution concernant globalement tout le volume réactionnel : la distribution des âges internes $I(\alpha)$.

Cette fonction a la dimension d'une densité de probabilité et est fonction décroissante de α . Elle est telle que :

$I(\alpha) d\alpha$ représente la fraction de fluide dont l'âge est compris entre α et $\alpha + d\alpha$ fig. ()

$$-\int_0^{\infty} I(x) dx = 1$$

$-\int_0^{\alpha_1} I(x) dx =$ fraction de fluide plus jeune que α , à l'intérieur du réacteur $f_g(g)$



II/1.3 - FONCTION INTENSITE : $I(x)$ ou $I(ts)$

Cette fonction fut introduite par Naor, et Shinnar, en 1963. Le mérite principal de cette fonction est qu'elle permet de déceler l'existence dans le réacteur des zones de stagnations. La fonction intensité est telle que $I(x) dx$ représente la fraction de la population d'âge x qui sortira dans l'intervalle de temps dx immédiatement postérieur. On peut dire aussi que $I(x) dx$ représente dans chaque classe d'âge la fraction de population x d'espérance de vie nulle ($x = ts$).

II/2 MESURES EXPERIMENTALE DE LA DTS

METHODE DES TRACEURS


La mesure de la DTS se fait par la méthode classique d'injection des traceurs qui consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur trajet jusqu'à la sortie en particulier en les dénombrant


dans le courant de sortie en fonction du temps. On utilise un traceur qui peut être :


- un traceur radioactif
- un colorant
- ou toute substance de mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais détectable par une propriété physique caractéristique telle que la conductibilité thermique, électrique etc....

On applique à l'aide du traceur une certaine "stimulation" à l'entrée du réacteur de manière à ne pas perturber le régime d'écoulement et on examine sa réponse à la sortie. On en déduit des renseignements sur le comportement interne du fluide. Les stimulations classiques utilisées à cet effet dans l'étude dynamique des systèmes sont :

- des stimulations transitoires :

en échelon 

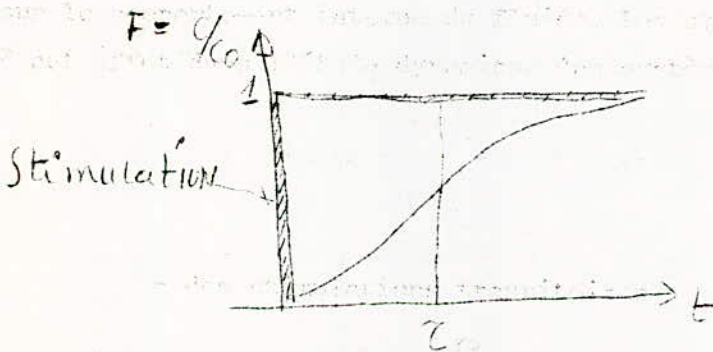
en impulsion 

- une stimulation permanente sinusoïdale 

II/2.1 - REPONSE A UNE INJECTION - ECHELON OU PURGE ECHELON

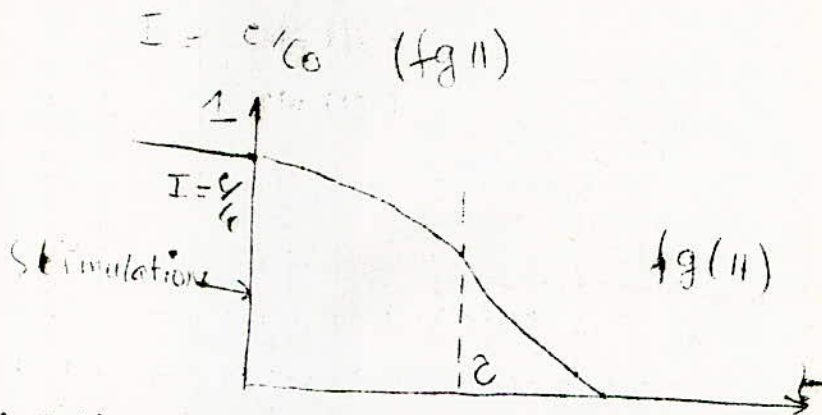
LA COURBE F OU LA COURBE I

Une injection - échelon est telle que la concentration du traceur passe brusquement de 0 à C_0 dans l'alimentation à l'instant $t = 0$. La courbe donnant la fraction $F = \frac{C}{C_0}$ de fluide marqué en fonction du temps est par définition la courbe F (fig.(10)).



fg (10)

Dans une purge échelon l'injection permanente et établie du traceur est brusquement interrompue à l'instant initial. La courbe obtenue est



Les stimulations sont des échelons unités de Heaviside . $C = C_0 U(t)$ à savoir à savoir :

- injection échelon : $t = 0 \quad u(t) = 0$
 $t > 0 \quad u(t) = 1$
- purge échelon : $t = 0 \quad u(t) = 1$
 $t > 0 \quad u(t) = 0$

II / 2.2 - REPONSE A UNE INJECTION - IMPULSION

LA COURBE e

Elle consiste à injecter une bouffée de traceur (n moles) à l'entrée pendant un temps négligeable devant le temps de passage

Soit C_0 la concentration qu'on obtiendrait en diluant uniformément la quantité de traceur injectée dans tout le réacteur. On mesure la concentration $C(t)$ à la sortie. Par définition la courbe e est :

$$e = \frac{C(t)}{C_0} \quad (fg(12))$$

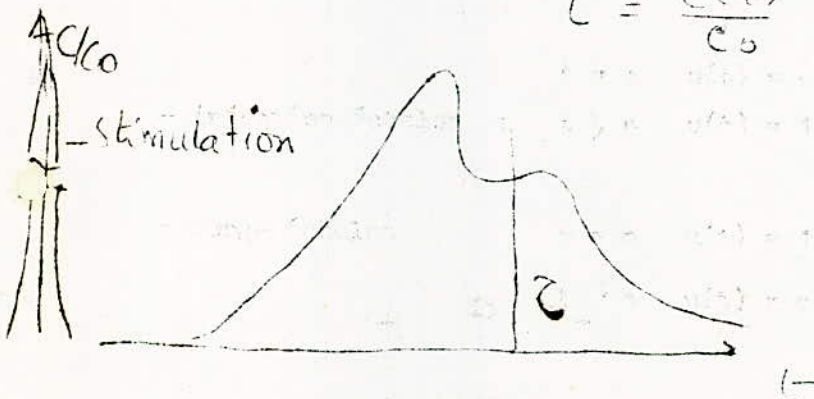


fig (12)

La stimulation est une impulsion unité de Dirac : $C = C_0 \delta(t)$

De la conservation du traceur nous obtenons la DTS :

$$F(t) = \frac{1}{\tau} C(t)$$

II/3 - RELATIONS ENTRE LES DIVERSES FONCTIONS

Les bilans du traceur et du temps t , respectivement après une injection impulsion nous fournissent les relations qui existent entre les diverses fonctions de distributions. Ces relations sont résumées dans le tableau suivant :

TEMPS REEL (t)	TEMPS REDUIT
$F(t) + \tau I(t) = 1$	$F(\theta) + I(\theta) = 1$
$C(t) = \tau E(t) = \frac{dF}{dt}$	$C(\theta) = E(\theta) = \frac{dF}{d\theta}$
$F(t) = \int_0^t E(t) dt$	$F(\theta) = \int_0^\theta E(\theta) d\theta$

TABLEAU RESUME

Les relations entre les diverses fonctions de distributions sont résumées dans le tableau suivant :

TEMPS REEL (t)	TEMPS REDUIT
$F(t) + \tau I(t) = 1$	$F(\theta) + I(\theta) = 1$

II/4. INTERPRETATION DES MESURES DE DTS

Soit un réacteur idéal de volume V_R et de temps de passage \bar{C} dans un tel écoulement le temps de passage s'identifie au temps de séjour moyen \bar{E}_s . Il n'en est pas de même pour un réacteur réel. Il existe des zones de stagnation ou volumes morts du fait du mélangeage imparfait, notamment dans les réacteurs agités, et des courts circuits dans les réacteurs à garnissage du fait des chemins préférentiels empruntés par le fluide.

La présence de zones de stagnation a pour effet de diminuer le taux de conversion.

II/4.1 - PRINCIPE DE CALCUL DU \bar{t}_s , DU DEBIT VOLUMIQUE q_v et DU VOLUME V_a ACCESSIBLE AU FLUIDE V_a A PARTIR D'UNE COURBE EXPERIMENTALE.

Considérons une injection impulsion dans un réacteur fermé à la diffusion, de volume V_R , et de temps de passage \bar{C} ($\bar{C} = \frac{V_R}{Q_0}$) et parcouru en régime permanent par un fluide incompressible.

Soit $Y(t)$ le relevé expérimental de la courbe $C(t)$ en unités arbitraires. Plusieurs renseignements peuvent être obtenus à partir de cette courbe suivant la richesse des informations dont on dispose.

1 - On ne dispose que de : $Y(t)$ la quantité de traceur injectée et la concentration absolue à la sortie sont inconnues.

La DTS et le temps de séjour moyen sont obtenus par les équations suivantes :

$$E(t) = Y(t)/S \quad (18)$$

$$\bar{E}_s = \frac{1}{S} \int_0^{\infty} t Y(t) dt \quad (19)$$

$$\text{ou } S = \int_0^{\infty} Y(t) dt$$

En pratique ces calculs peuvent se faire par approximation en escalier.

Toutefois, cette méthode ne donne pas de précision suffisante. Des erreurs particulièrement grandes surviennent lorsque la courbe présente une queue étirée.

Une méthode précise d'évaluation de ces paramètres consiste à utiliser lors des calculs, les moyennes des ordonnées de la courbe avec une borne d'intégration fixée : c'est la méthode des trapèzes.

-2. - la quantité (n) du traceur injectée est connue et de plus le détecteur de sortie est étalonné en concentration absolue. $y(t) = C(t)$

En plus de la DTS et du temps de séjour moyen \bar{t}_s , on peut obtenir le débit volumique (q) et le volume accessible au fluide comme suit :

$$E(t) = C(t)/S$$

$$\bar{t}_s = 1/S \int_0^{\infty} t C(t) dt$$

$$q = 1/S$$

$$V_a = q \bar{t}_s \quad * \quad S = \int_0^{\infty} C(t) dt$$

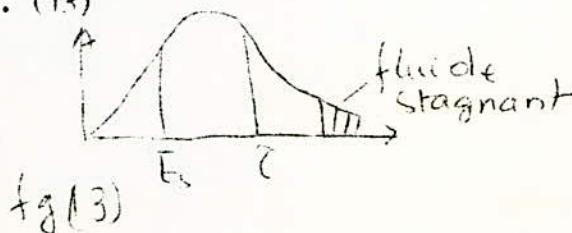
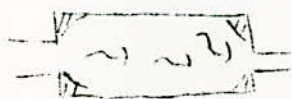
II.4.2 - VOLUMES MORTS (V_m) ET COURT CIRCUITS (σ_c)

d De la comparaison du temps de séjour moyen et du temps de passage du réacteur on peut déduire les indices de volumes morts et de court circuits Ceci est un diagnostic très utilisé dans l'industrie pour déceler le mauvais fonctionnement des appareils.

II.4.2.1 - VOLUMES MORTS

La présence de volumes morts ou zones de stagnation (V_m) est due au mélange imparfait du fluide dans le réacteur. Ce sont des zones qui échangent notamment avec une vitesse très faible avec le reste du fluide.

La courbe réponse () dans un tel cas possède une longue queue représentant le fluide stagnant. fig. (13)



Soient V_a et V_m respectivement le volume accessible au fluide et le volume mort du fluide dans le réacteur de volume V_r .

Le taux de volume mort est donné par la relation suivante :

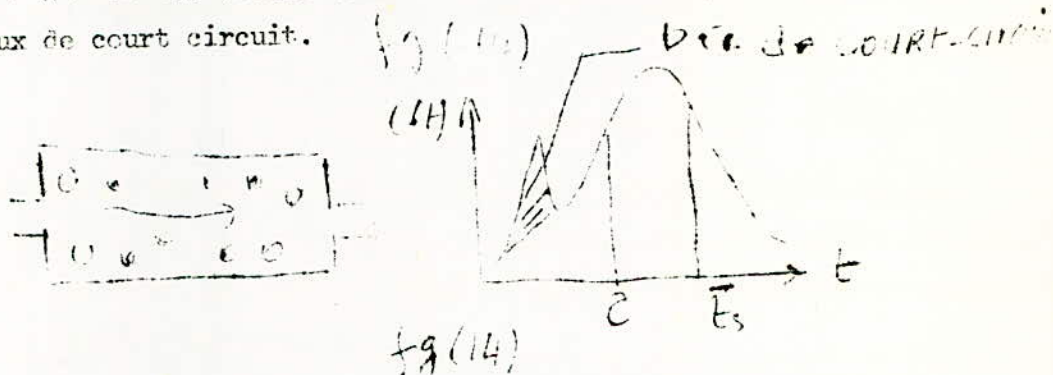
$$\frac{V_r}{V_r} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\bar{t}} \quad (20)$$

* Avec $V_r = V_m + V_a$

II 4.2.2. COURT CIRCUIT

Ce phénomène se rencontre dans les réacteurs à garnissage et noté dans le cas des gaz. Le fluide traverse très rapidement le réacteur en empruntant des chemins préférentiels échappant ainsi à la mesure.

L'indice de court circuit s'observe aux premiers instants de la courbe réponse $f(t)$ par un pic de court circuit. La surface de pic rapportée à la surface totale sous la courbe $f(t)$ n'est autre chose que le taux de court circuit.

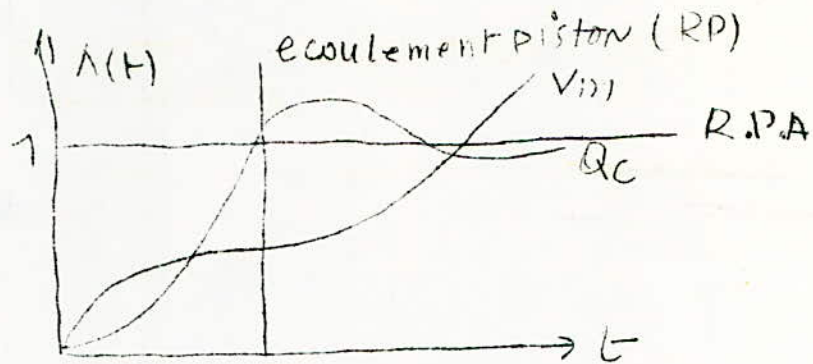


soient : Q_c = débit du fluide obtenu par une mesure directe
 Q = débit réel du fluide

le taux de court circuit est donné par :

$$\frac{Q_c}{Q} = 1 - \frac{\tau}{\bar{t}_s} \quad \text{où } Q_0 = Q_c + Q$$

certain auteurs préconisent l'utilisation de la fonction intégrée $F(t)$ pour le diagnostic de tous ces cas de "stagnance relative" du fluide (volume mort et court circuit) [10]



CHAPITRE III / MODELISATION DES ECOULEMENTS REELS

Ayant obtenu par la méthode des traceurs une courbe expérimentale de la conversion, on se pose en général le problème de rendre compte de l'allure observée au moyen d'un modèle hydrodynamique utilisable commodément par la suite pour la conversion et pour servir de base à l'exploitation du réacteur.

Il existe plusieurs modèles d'écoulements dont les plus simples sont :

III/1. MODELE DIFFUSIONNEL

Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston et d'une dispersion aléatoire analogue à celui qui caractérise la diffusion moléculaire.

Un tel modèle s'applique particulièrement bien à l'écoulement dans les réacteurs à garnissage.

Le phénomène est caractérisé par un coefficient de dispersion qui dépend du fluide, de la géométrie, du débit, des dimensions des grains de garnissage.

On distingue en général deux sortes de dispersions :

- une dispersion axiale (D_A) dans le sens de l'écoulement.
- une dispersion radiale (D_R) dans le sens perpendiculaire à l'écoulement.

Ces dispersions sont mesurées expérimentalement sous forme d'un nombre adimensionnel Peclet ($Pe = \frac{UL}{D}$) Pour un réacteur catalytique.

Willhelm [12] trouve la relation : $\frac{UL}{D_A} = 2$
où d_{cat} = diamètre des D_A particules

où d_{cat} = diamètre des particules du catalyseur.

L'équation du modèle diffusionnel est donnée par la loi de Fick, dans le cas d'une injection-impulsion.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_R}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C}{\partial R} \right)$$

Où

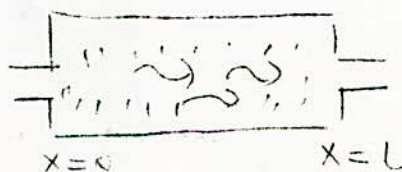
- C = concentration du traceur.
- U = Vitesse de l'écoulement du fluide.
- R = Rayon du réacteur.
- t = Temps
- x = Déplacement

Pour une dispersion axiale ($D_R=0$) l'équation (22) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

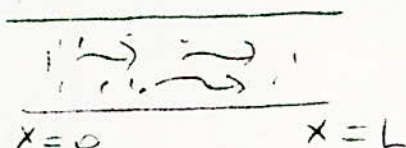
La solution de cette équation, souvent compliquée, dépend des aux limites, c'est à dire des hypothèses sur la dispersion qui s'opère à l'entrée du traceur dans le réacteur ($x = 0$) et à la sortie du réacteur ($x = L$). On distingue ainsi :

-1- le réacteur clos ou fermé à la dispersion



en amont ou en aval le fluide n'est transporté que par convection.

-2- le réacteur illimité ou ouvert à la diffusion



Il n'y a aucune discontinuité de flux à l'entrée et à la sortie. La solution de l'équation () dans un tel réacteur est :

$$E(t) = \frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi Ct}} \exp\left(-\frac{Pe(C-t)^2}{4t^2}\right)$$

D'autre part la variance se calcule à partir des moments d'ordre 1 (M_1) et d'ordre 2 (M_2) :

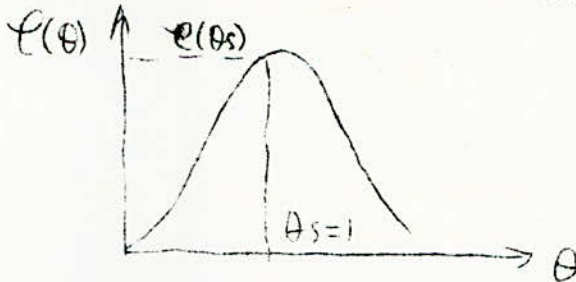
$$\sigma_{\theta}^2 = \int_0^{\infty} (\theta - \bar{\theta})^2 c(\theta) d\theta = M_2 - M_1^2$$

où $\bar{\theta} = M_1 = F/\tau$

III/2.2 - METHODES DU SOMMET DE LA COURBE

Soient $e(\theta)$ et θ_s respectivement l'ordonnée et l'abscisse du sommet de la courbe $c(\theta)$. La dispersion est donnée par :

$$e(\theta) = E(\theta_s) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P}{\pi}} \theta_s = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P}{\pi}} (2s)$$



III.2.3. METHODE DE LA PENDE DE $\Lambda(t)$

La connaissance de la tangente d'inflexion permet d'obtenir la dispersion.

III. 3 MODELE DES REACTEURS AGITES

L'écoulement du fluide dans un réacteur réel peut être assimilé à une cascade de réacteurs agités en série, de même volume. Un tel modèle s'applique aux réacteurs tubulaires, il nous renseigne sur la performance de ces derniers. Pour une injection impulsion la DTS est donnée par l'équation suivante :

$$e(\theta) = E(\theta) = \frac{j \cdot j \cdot \dots \cdot j \cdot \theta^{j-1} \cdot e^{-j\theta}}{(j-1)!} \quad (29)$$

La valeur J est liée à la variance par :

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{J^2} = \frac{2}{Pe}$$

$$\bar{\theta} = 1$$

généralement on prend $J-1 = Pe/2$ de façon à trouver $P = 0$ ($D = \infty$)

Exprime $j = 1$ (réacteur agité)

Lorsque $j = 1$ (réacteur agité unique) .

Yess Lorsque j est assez grand, en utilisant la formule de stirling pour la factorielle, l'expression devient.

MELANGES DES FLUIDES

La connaissance de la DTS suffit pour prévoir l'avancement d'un processus homogène dont la vitesse est une fonction linéaire de la concentration. Cette théorie est confirmée par Harsh barger (1). Il n'en est pas de même lorsque la vitesse n'est plus une fonction linéaire de la concentration. L'avancement dépend en outre de l'état de dilution dans lequel s'est trouvé le mélange réactionnel.

Pour cette raison, il faut ajouter à l'information de la DTS, un renseignement relatif à l'état du mélange du fluide dans le réacteur.

Dans un écoulement réel cet état de mélange peut varier entre deux états limites introduits respectivement par DANCKWERTS et ZWIETEBLING (1) à savoir :

- le mélange minimal ou ségrégation totale,
- le mélange maximal,

Pour une DTS donnée ces deux états de mélange permettent de calculer deux valeurs limites de conversion des réactifs.

IV/1. MACROFLUIDE ET MICROFLUIDE

Un mélange réactionnel macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopiquement variable.

MICROFLUIDE (ou brassage à l'échelle moléculaire)

Le fluide est intimement brassé à l'échelle moléculaire.

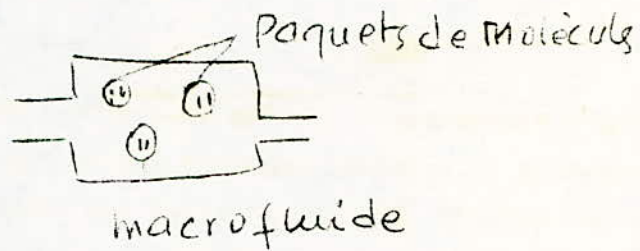
En d'autres termes deux molécules quelconques peuvent venir en contact l'une de l'autre; C'est le cas presque de tous les fluides visqueux.

MACROFLUIDE (ou ségrégation totale)

Les molécules restent groupées par paquets dont la dimension est très petite à l'échelle macroscopique mais contenant un grand nombre de molécules ($\sim 10^{12}$). Les paquets qui ne se défont pas lors de la traversée du réacteur sont appelés " domaines de ségrégation. Le brassage interesse les domaines entre eux, mais les molécules restent liées et ont même âge. Chaque domaine est un réacteur fermé.

Les schémas ci dessous illustrent ces deux états limites de mélange des fluides.

.../...



L'état de mélange du fluide réel varie entre ces deux limites en fonction des propriétés du fluide, de la réaction et du mode d'agitation.

IV.2. - INFLUENCE DE L'ETAT DU MELANGE SUR LE TAUX DE CONVERSION

IV.2.1 - REACTION DU 2^{ème} ORDRE DU TYPE $A + B \rightarrow (C)$ PRODUITS

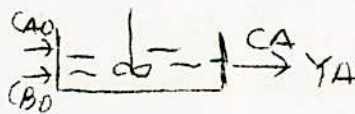
Pour cette réaction la vitesse peut s'écrire :

$$r = k C_A C_B \text{ ou } C_A \text{ et } C_B \text{ les concentrations des réactifs A et B}$$

le taux de conversion (x) ou la fraction résiduelle (Y_A) du constituant clé A varie entre deux valeurs limites, excepté dans le réacteur piston. où ils ne sont pas influencés. Nous ne donnerons que l'équation du micromélange maximal.

IV. 2.1.1. MICROMELANGE MAXIMAL

IV. 2.1.1.1. REACTEUR AGITE



La fraction résiduelle Y_A du constituant A sortant est donnée par l'équation suivante :

$$(31) \quad Y_A = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{-[(M-1)DA + 1] \pm \sqrt{[DA(M-1) + 1]^2 + 4DA}}{2DA}$$

ou $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ (taux d'exces)

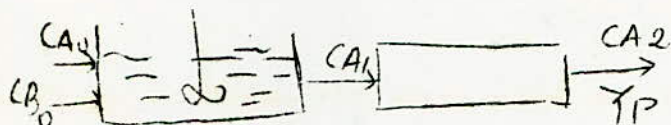
$$DA = k C_{A0} \tau_A$$

en particulier $M=1 \Rightarrow Y_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4DA}}{2DA} \quad (32)$

cas particulier : $M = 1$

IV. 2.1.1.2 - ASSOCIATION EN SERIE DU REACTEUR AGITE ET DU REACTEUR PISTON

- Réacteur agité et réacteur piston en série :



$$Y_A = \frac{CA_1}{CA_0} = \frac{-(M-1)DA\alpha + 1 \pm \sqrt{(M-1)DA\alpha + 1)^2 + 4DA\alpha}}{[(M-1) + Y_A] \exp(1-\alpha)(M-1)DA - 1} \quad (33)$$

$$\text{où } \alpha = \tau_A / (\tau_P + \tau_A)$$

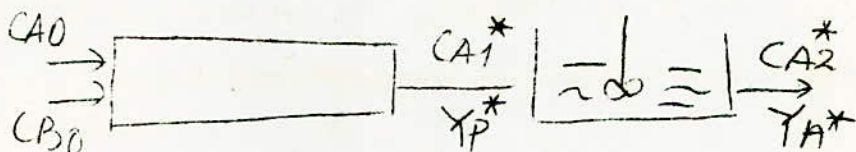
$$DA = k CA_0 (\tau_A + \tau_P) = k C_0 \tau \quad (34)$$

en particulier $M=1$

$$Y_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\alpha DA}}{2\alpha DA} \quad (35)$$

$$\text{et } Y_P = \frac{Y_A}{1 + (M-1)DA Y_A} \quad (36)$$

- Réacteur piston et réacteur agité en série



$$Y_P^* = \frac{CA_1^*}{CA_0} = M-1/M e^{-(1-\alpha)DA\alpha(M-1)} \quad (37)$$

$$Y_A^* = \frac{CA_2^*}{CA_0} = \frac{[1 + DA\alpha(M-1)]^2 + \sqrt{R}}{2\alpha DA}$$

$$\text{où } R = [DA\alpha\alpha(M-1) + 1]^2 + 4\alpha DA Y_P^*$$

Pour $M=1$

$$Y_P^* = \frac{1}{(1-\alpha) 2A+1} \quad (40)$$

$$Y_A^* = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\alpha DA Y_P^*}}{2\alpha DA} \quad (41)$$

ARTIE EXPERIMENTALE

§§§§§§§§§§§§§§§§

I.1 Schémas des montages expérimentaux

Les schémas des montages expérimentaux, respectivement du réacteur agité ouvert et du réacteur tubulaire sont représentés par les figures (I.1) et (I.2.)

I.2. Description:- REACTEUR AGITE

C'est un tube en verre de diamètre D et de hauteur H mesurant chacun 166 mm.

Il est construit selon les normes suggérées par Holland Chapman (fig)

L'alimentation et l'évacuation du fluide du réacteur sont assurées respectivement par :

- 2 orifices situés sur la bride inférieure.
- 1 orifice situé sur la bride supérieure.

Il est prévu aussi un équipement d'un thermomètre, d'un enregistreur et d'un agitateur sur la bride supérieure.

L'injection du traceur se fait par un orifice bouché par un bouchon en caoutchouc permettant la pénétration facile de l'aiguille de la seringue. Cet orifice est situé sur la bride inférieure.

- REACTEUR TUBULAIRE

C'est un tube en verre de diamètre $\phi = 62$ mm et de longueur $L = 530$ mm emboîté à chaque base sur une bride circulaire en acier inox.

Deux raccords vissés sur la bride inférieure et un raccord vissé sur la bride supérieure assurent respectivement les liaisons entre réacteur - système d'alimentation et réacteur - cellule conductimétrique. Un orifice situé sur la bride inférieure sert à l'injection du traceur.

SYSTEME D'AGITATION

L'agitation du mélange réactif se fait à l'aide d'un agitateur type turbine à pales plates.

Son utilisation universelle même dans les cas des fluides visqueux et sa faible consommation d'énergie justifie son choix (14).

L'agitateur est fixé sur un moteur d'entraînement. Faute de moteur convenable, nous avons tout d'abord utilisé une perceuse à percussion du type Peugeot de puissance (500 Watts) à 8 gammes de vitesses (4 sous 220 volts et 4 sous 110 volts). Ensuite nous avons continué notre travail avec un moteur du type à 10 gammes de vitesses sous 220 volts.

SYSTEME D'ALIMENTATION

Le système d'alimentation comprend deux bacs en verre de capacité 15 litres et 25 litres. Ils contiennent de l'eau de ville lors de la détermination de la DTS et contiendra de la soude et de l'acétate d'éthyle lors de l'étude de la réaction de saponification.

Il comprend aussi :

- Deux pompes doseuses de débit maximal de 1,8 litres chacune, servant d'agents de transport du fluide du système bacs de stockage - réacteurs.
- Deux rotamètres préalablement étalonnés nous donnant les débits d'alimentation.

ENSEMBLE DE MESURE

les variations de concentration du traceur, d'une part, et des réactifs de

de la saponification d'autre part, à la sortie des réacteurs sont mesurés à l'aide d'une sonde conductimétrique TACUSSEL type CMO 285 de constante $K = 0,75$ qui est reliée à un conductimètre TACUSSEL type CD7N.

Le conductimètre est relié à un enregistreur SERVOTRACE - SEFRAM. Nous avons tout d'abord employé un enregistreur type Linear dans nos expériences qui par la suite a été remplacé par un autre de type PED à 2 voies.

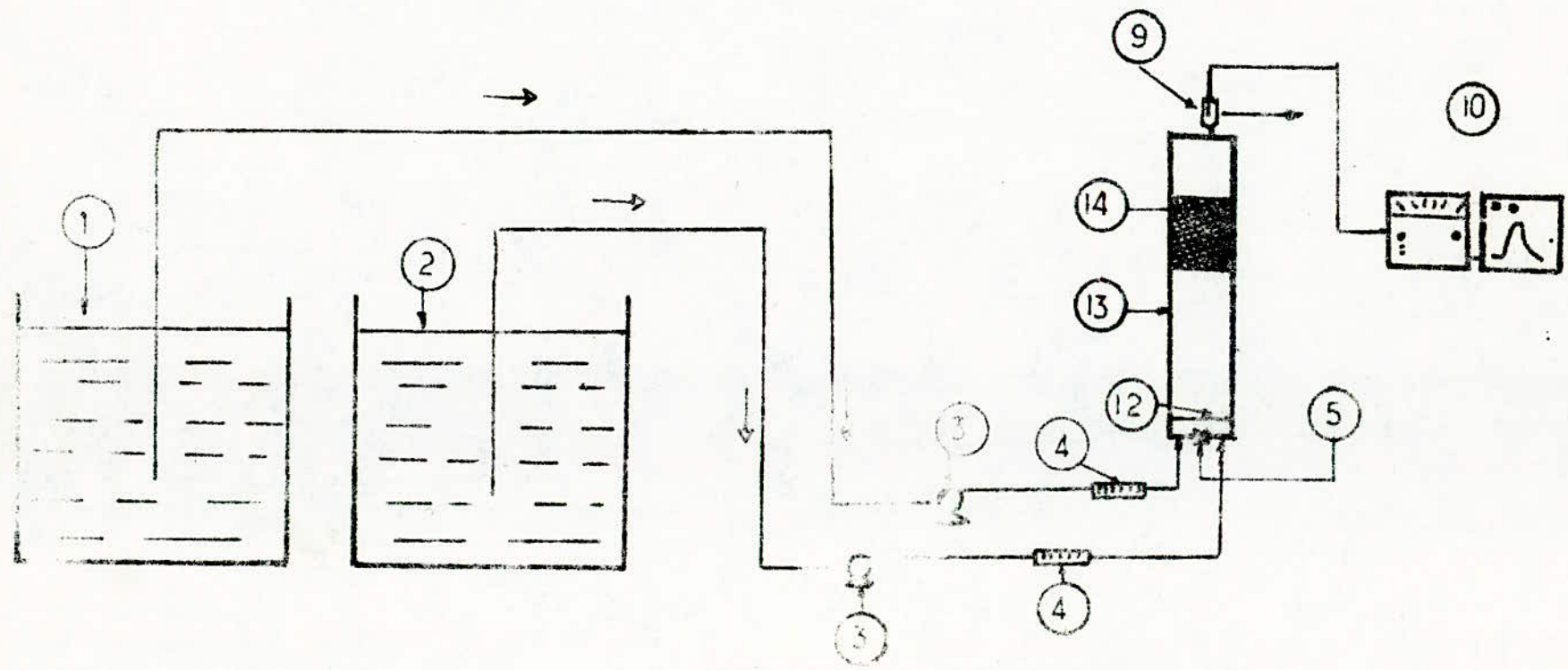


fig (I.2)

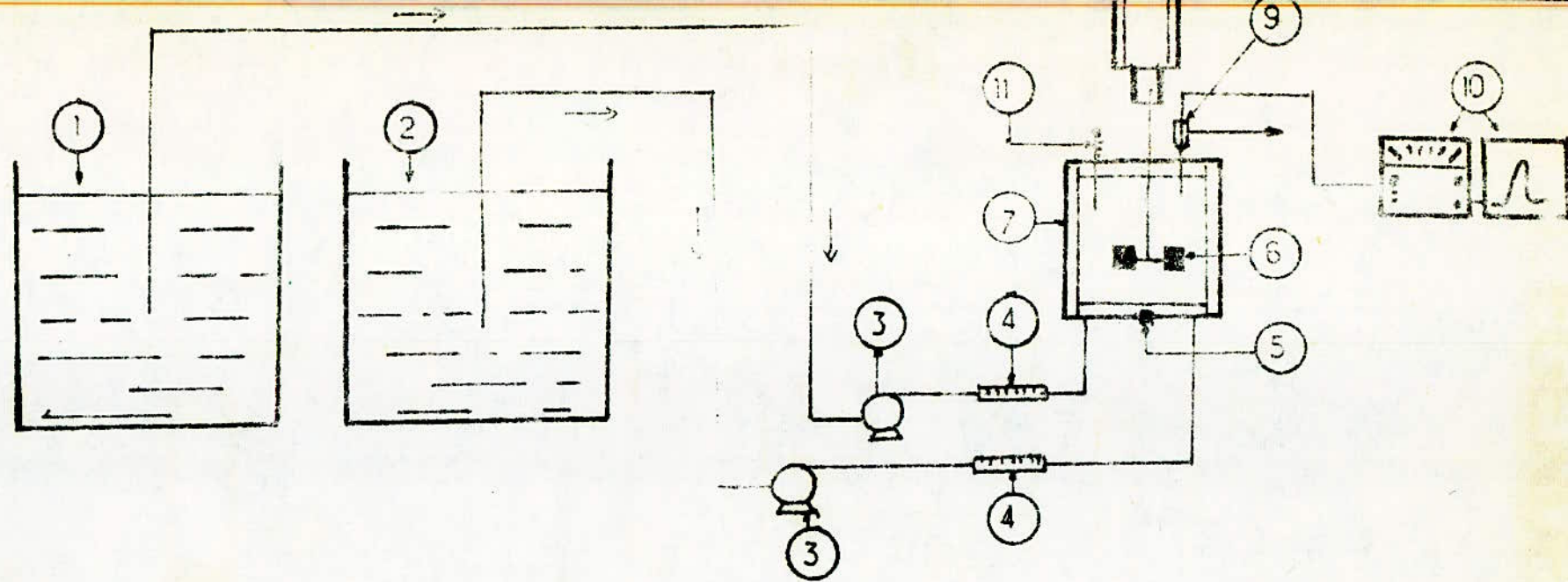
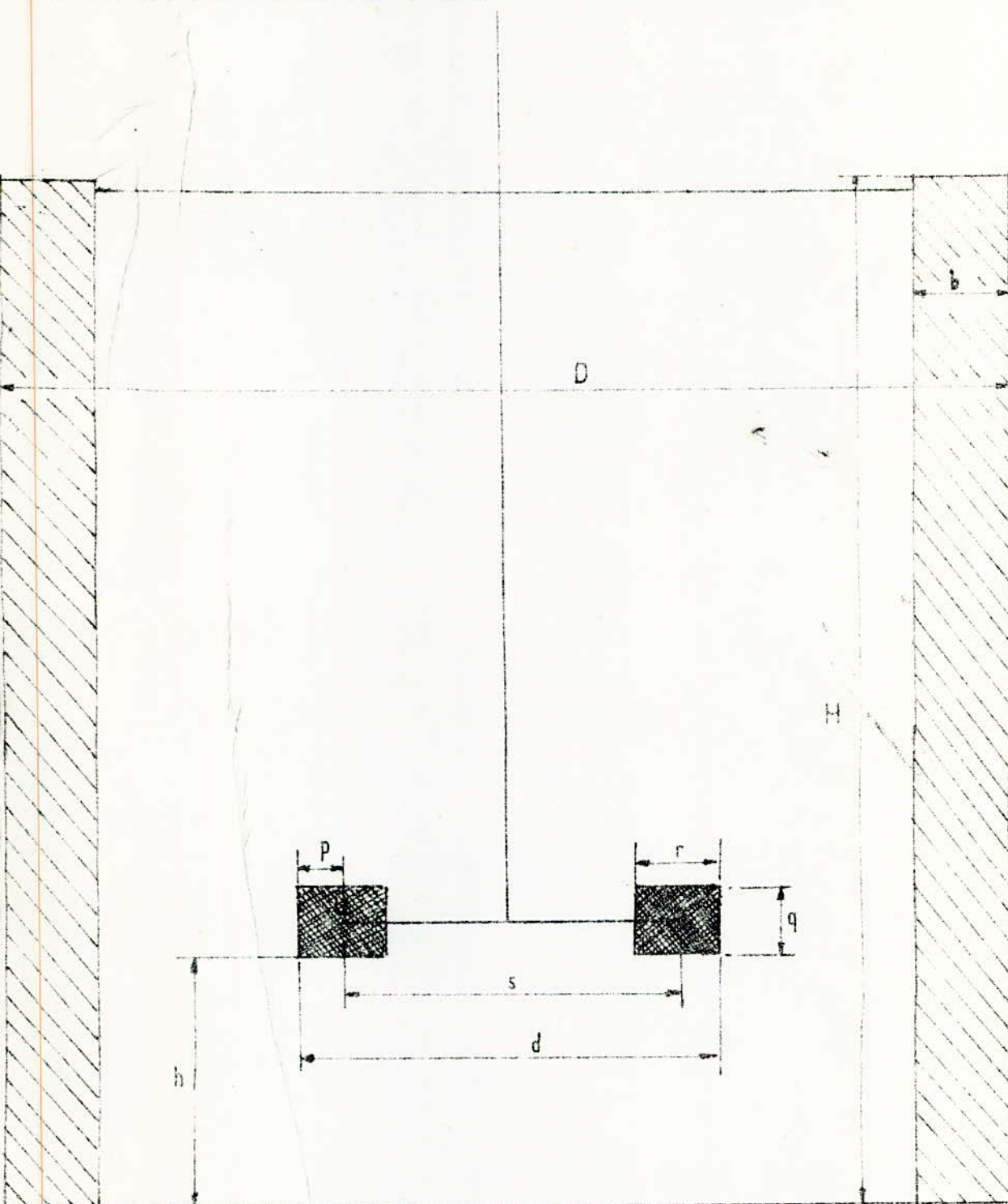


fig (11)

LEGENDE

- ① } Sacs de stockage
- ② }
- ③ Pompes doseuses
- ④ Débitmètres
- ⑤ Orifice d'injection de la solution d'HCl
- ⑥ Turbine à 6 pales plates
- ⑦ Réacteur Agité
- ⑧ Moteur d'entraînement de l'Agitateur
- ⑨ Sonde conductimétrique
- ⑩ Conductimètre + Enregistreur
- ⑪ Thermomètre
- ⑫ Support du garnissage
- ⑬ Réacteur tubulaire
- ⑭ Garnissage

REACTEUR AGITE selon les normes HOLLANDE-CHAPMAN



$$D = H$$

$$d = \frac{D}{3}$$

$$s = \frac{3D}{4}$$

$$r = \frac{d}{4}$$

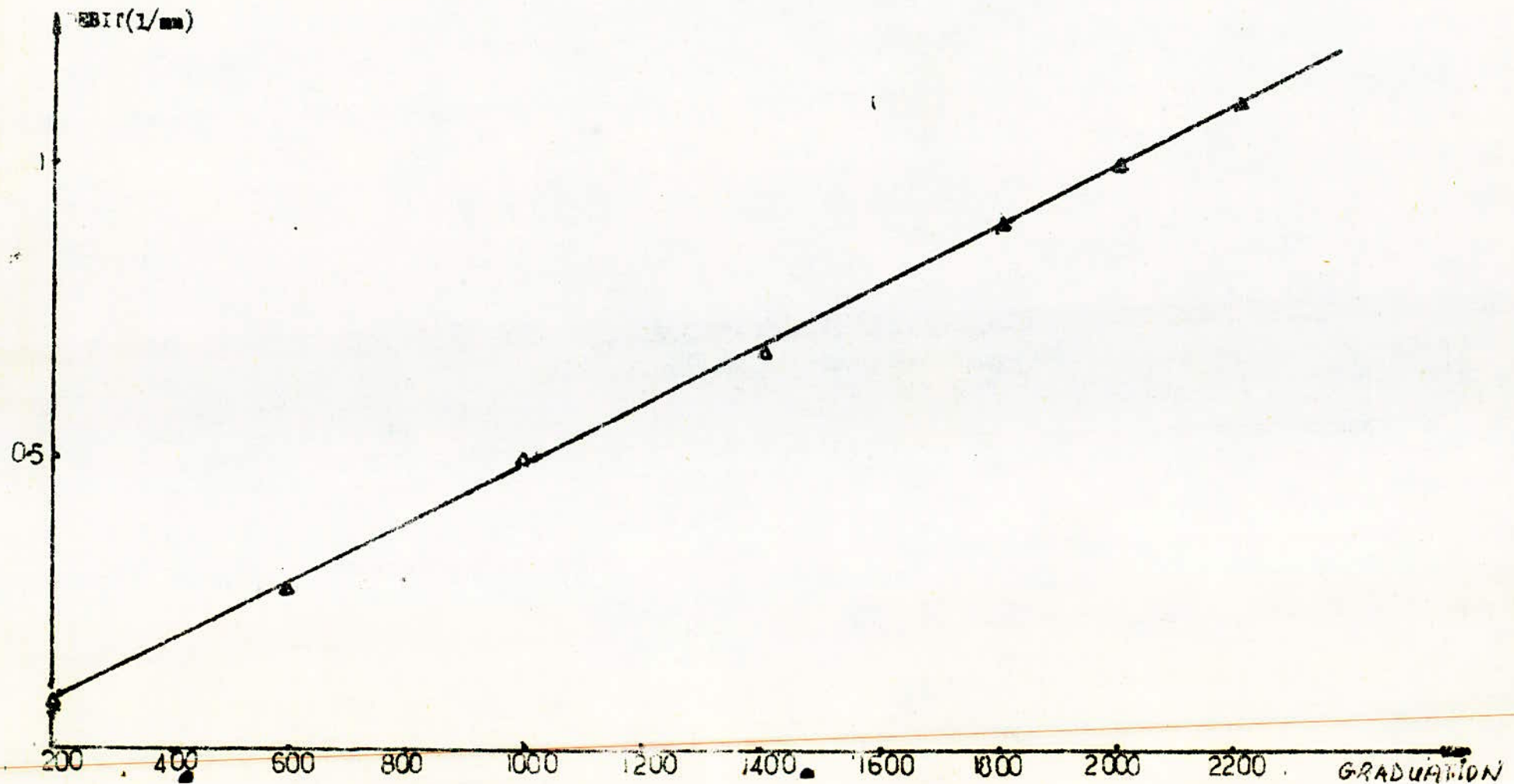
$$q = \frac{d}{5}$$

$$p = \frac{r}{2}$$

$$b = \frac{D}{10}$$

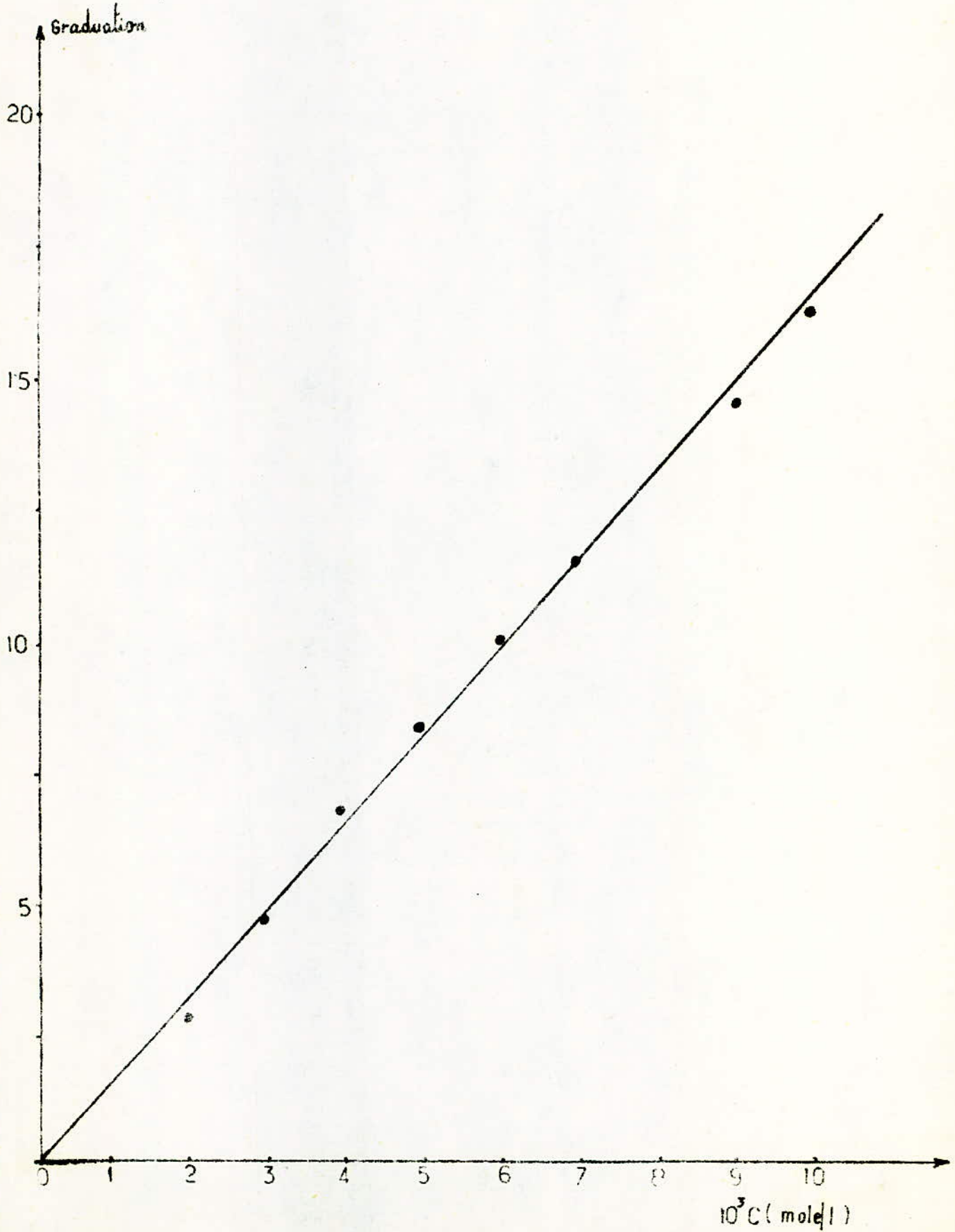
$$\frac{d}{4} \leq h \leq 3d$$

étalonnage du rotamètre

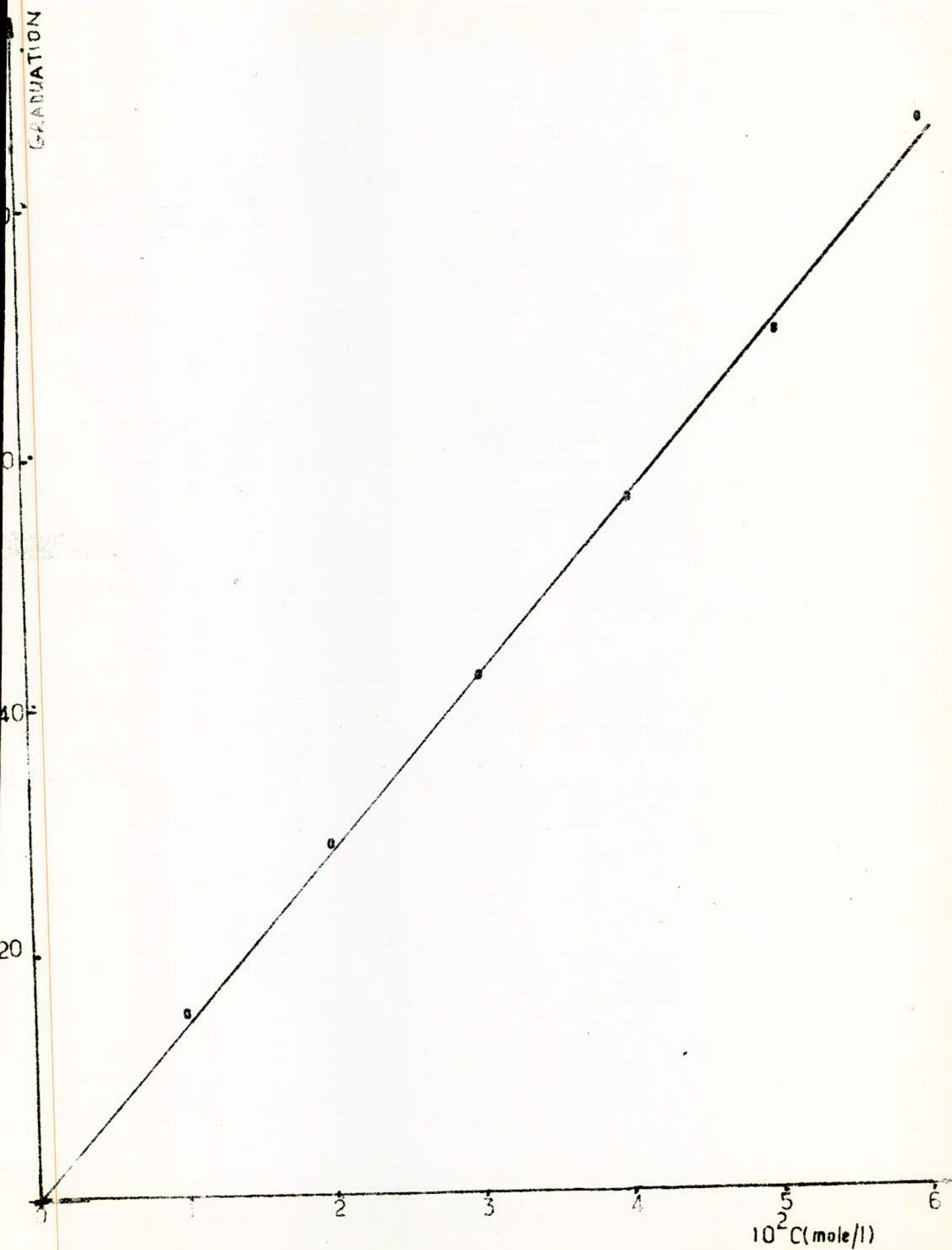


ETALONNAGE DE LA SONDE CONDUCTIMÉTRIQUE

reacteur agité



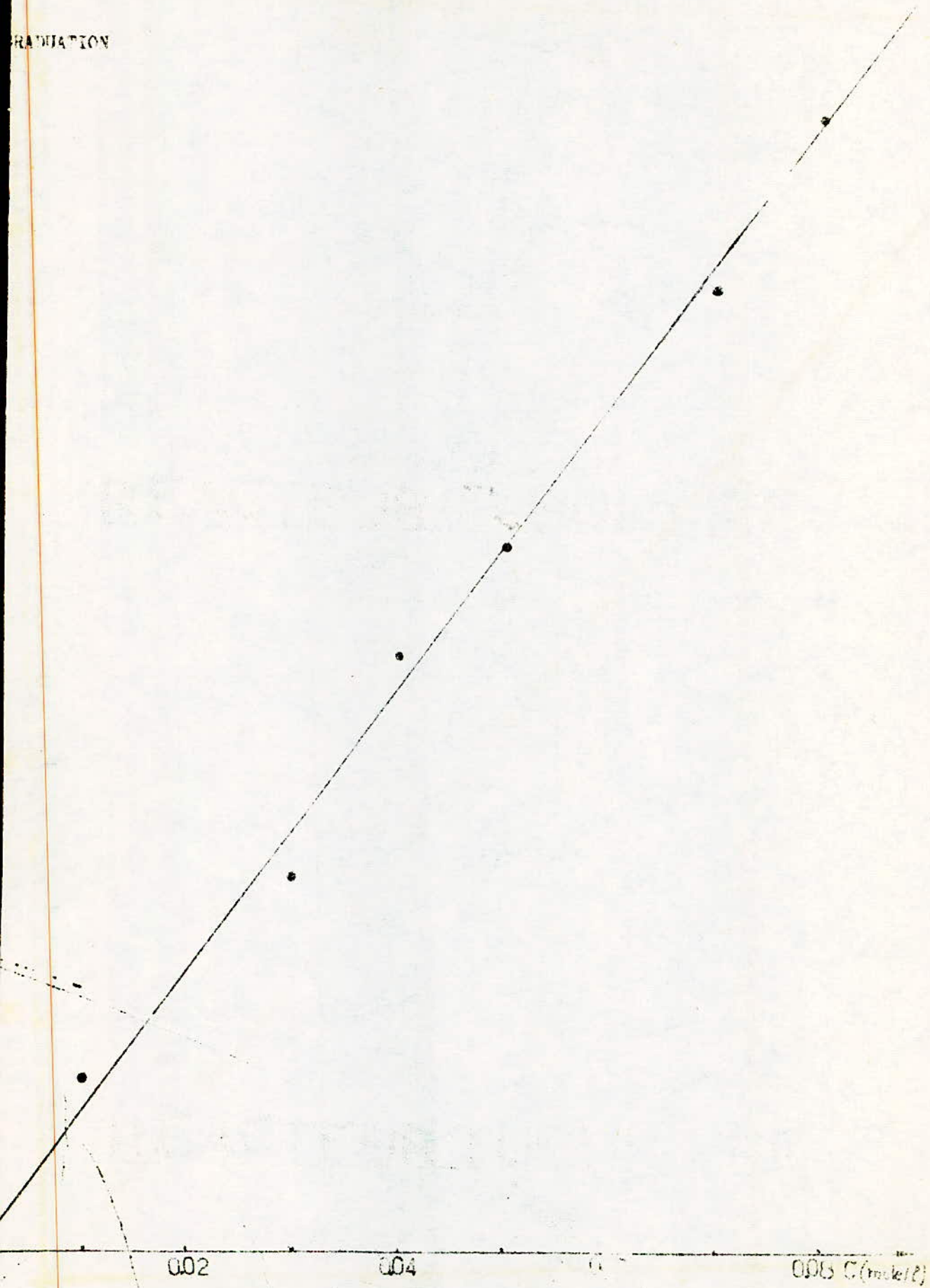
Etalonnage de la sonde conductimétrique
(HELICES DE FENSKE S22 940015)



REACTEUR TUBULAIRE

ETALONNAGE DE LA SONDE CONDUCTIMETRIQUE (Billes de Verre)

RADIATION



Capitre II D T S DU FLUIDE DANS LES REACTEURS EXPERIMENTAUX

II.1 Principe de la mesure expérimentale de la DTS

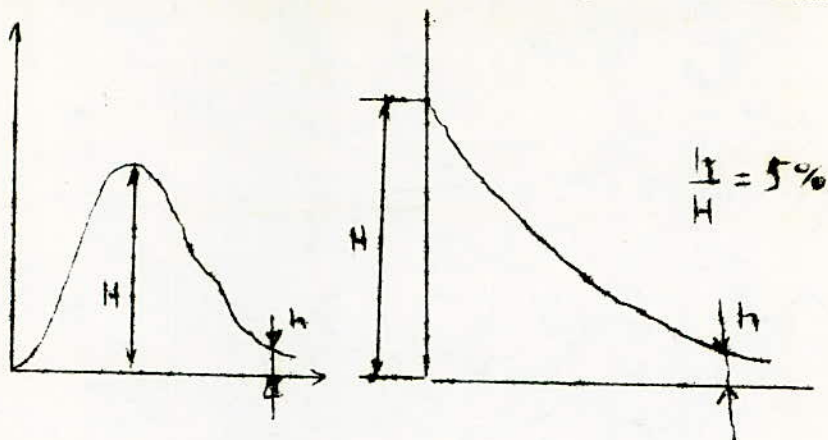
La détermination de la DTS se fait par la méthode classique d'analyse de la courbe réponse à une injection impulsion de Dirac du traceur. Dans notre cas le traceur utilisé est une solution de HCl (5N) injectée par une seringue de 10 cc.

II.2 Mode opératoire

Les étapes opératoires sont les suivantes :

1. Remplir les bacs de stockage d'eau de ville
2. Mettre les 2 pompes en marche
3. Régler les 2 rotamètres de manière à avoir les mêmes débits.
4. En attendant l'établissement du régime stationnaire, mettre le conductimètre sur opération et régler le zéro de l'enregistreur.
5. Le régime stationnaire étant établi, prélever une quantité de la solution d'acide chlorhydrique (5N) à l'aide de la seringue (2 à 3 cc pour le réacteur tubulaire; 6 à 10 cc pour le réacteur agité) et effectuer une injection impulsion de façon à ne pas perturber l'écoulement du fluide. Au même moment mettre le conductimètre sur E/opération et l'enregistreur en marche (à cet effet, on choisira 500 mm/mm pour les grands débits et 25 mm/mm pour les débit assez faibles afin d'éviter le gaspillage du papier.) Noter également le point initial de l'injection.
6. Arrêter l'enregistreur quand le rapport des hauteurs correspondant au sommet de la courbe et d'un point de la courbe sera égal à

5% environ , comme l'indiquent les figures ci-dessous.



7. Balayer toute la gamme de débits en suivant les 6 étapes précédentes.
8. Dans le cas du réacteur agité, pour une vitesse d'agitation fixée, effectuer toute la gamme des débits, puis recommencer les enregistrements en changeant la vitesse d'agitation.
9. Dans le cas du réacteur tubulaire, pour un garnissage donné, balayer toute la gamme des débits, puis recommencer en changeant le garnissage.
10. Etalonner la sonde pour les conditions opératoires choisies pour l'enregistrement.

II.I Réacteur Agité

L'étude des effets du micromélange dans un réacteur agité continu est facilitée lorsque le réacteur est parfaitement micromélange. Il est donc important de connaître les conditions dans lesquelles le macromélange dans notre réacteur est maximal.

II.I.I. - Conditions expérimentales

Les paramètres d'étude de la D T S sont la vitesse d'agitation et le débit ou le temps de passage. (τ)

- Débit :

Q (l/mn)	1.4	1.2	1.0	0.8
τ (s)	154	179,6	215.5	269.4

- Vitesse d'Agitation

N (tr/mn)	240	450	625	825	1125	1325
-----------	-----	-----	-----	-----	------	------

II.I.2. Exploitation des courbes

A partir des courbes expérimentales nous obtenons.

- temps de séjour moyen (\bar{t}_s)

Nous avons multipliés chaque temps de séjour par le coefficient d'amplification de l'enregistreur qui est de 2,5 afin de trouver le temps de séjour réel des molécules du traceur dans le réacteur.

		Temps de sejour (s)				
$N(\text{tr/mn})$	240	450	625	825	1125	1325
I54	I39.25	I43.72	I58.82	I56.05	I52.75	-
I79.6	I54.8	I84.9	I83.25	I76.62	I77.42	I92.55
215.6	205.60	205.67	226.42	211.97	214.25	213.3
269.4	247.25	261.67	260.65	286.97	267.92	277.17

Tableau N° I

Les exemples de calcul sont donnés en annexe

- Volume moyen accessible au fluide

Pour une vitesse d'agitation fixée la mesure de la pente de la courbe I/ts en fonction du débit nous renseigne sur le volume moyen accessible au fluide dans le réacteur. Nous avons représenté pour le mauvais et le meilleur cas (240 tr/mn et 1125 tr/mn). Pour ces deux vitesses d'agitation les volumes accessibles au fluide sont respectivement 3,4621 et 3,5 l; Ce sont là les valeurs limites possibles qu'on a pu obtenir dans notre réacteur. fg ()

- Pourcentages de volume morts (% V_m) et de court-circuits (% Q_c)

Pour les gammes de débits et de vitesses d'agitation utilisées nous avons d'une part obtenu des temps de sejour nettement supérieurs aux temps de passage, d'autre part des valeurs inverses représentent respectivement les indices de volumes morts et de court-circuits (Tableau N° I).

Les pourcentages de court-circuits et de volumes morts sont donnés selon les équations suivantes :

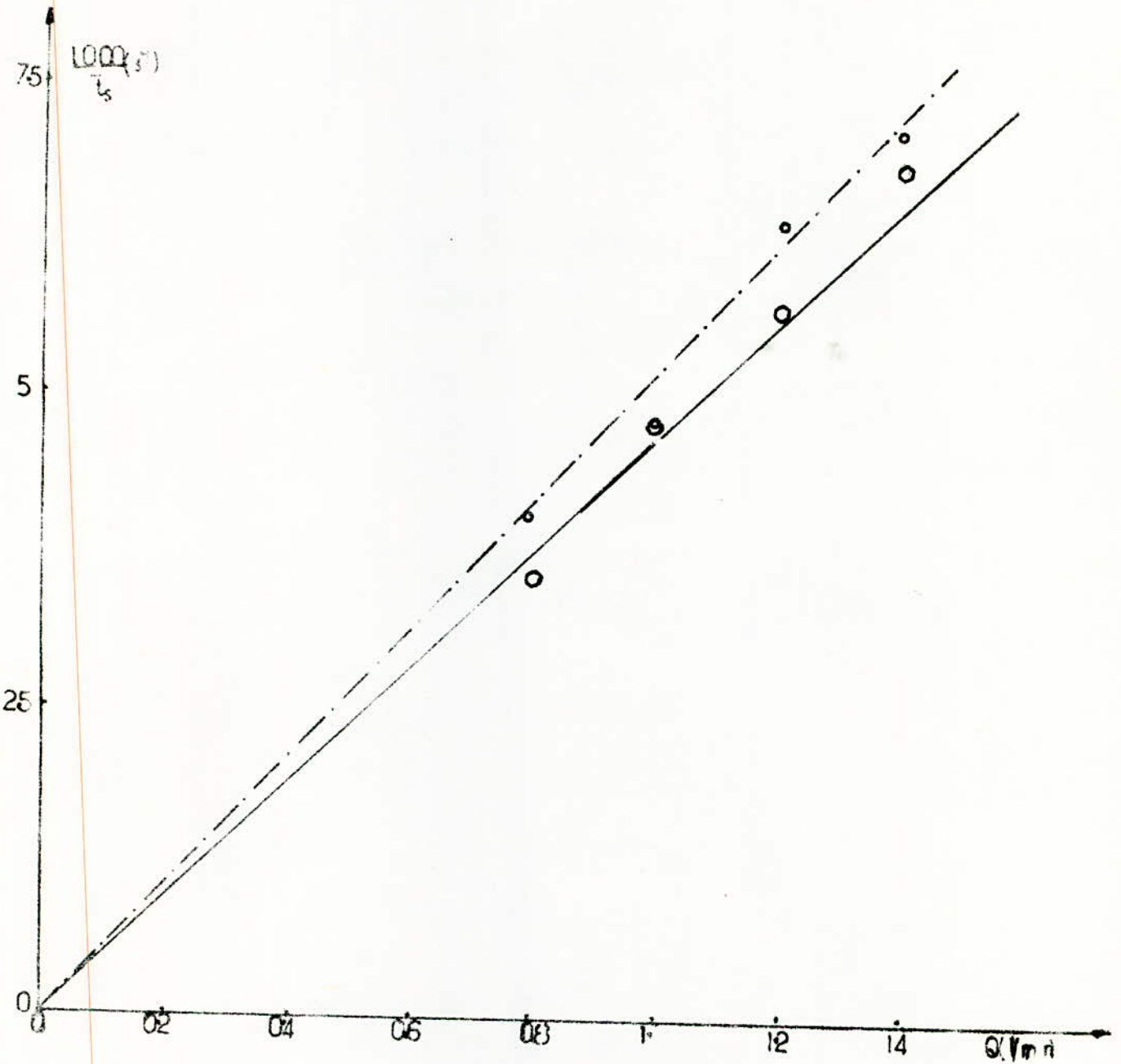
- sits

REACTEUR AGITE

---o--- N = 240 tr/mn

—o— N = 1125 tr/mn

$f_g(\)$



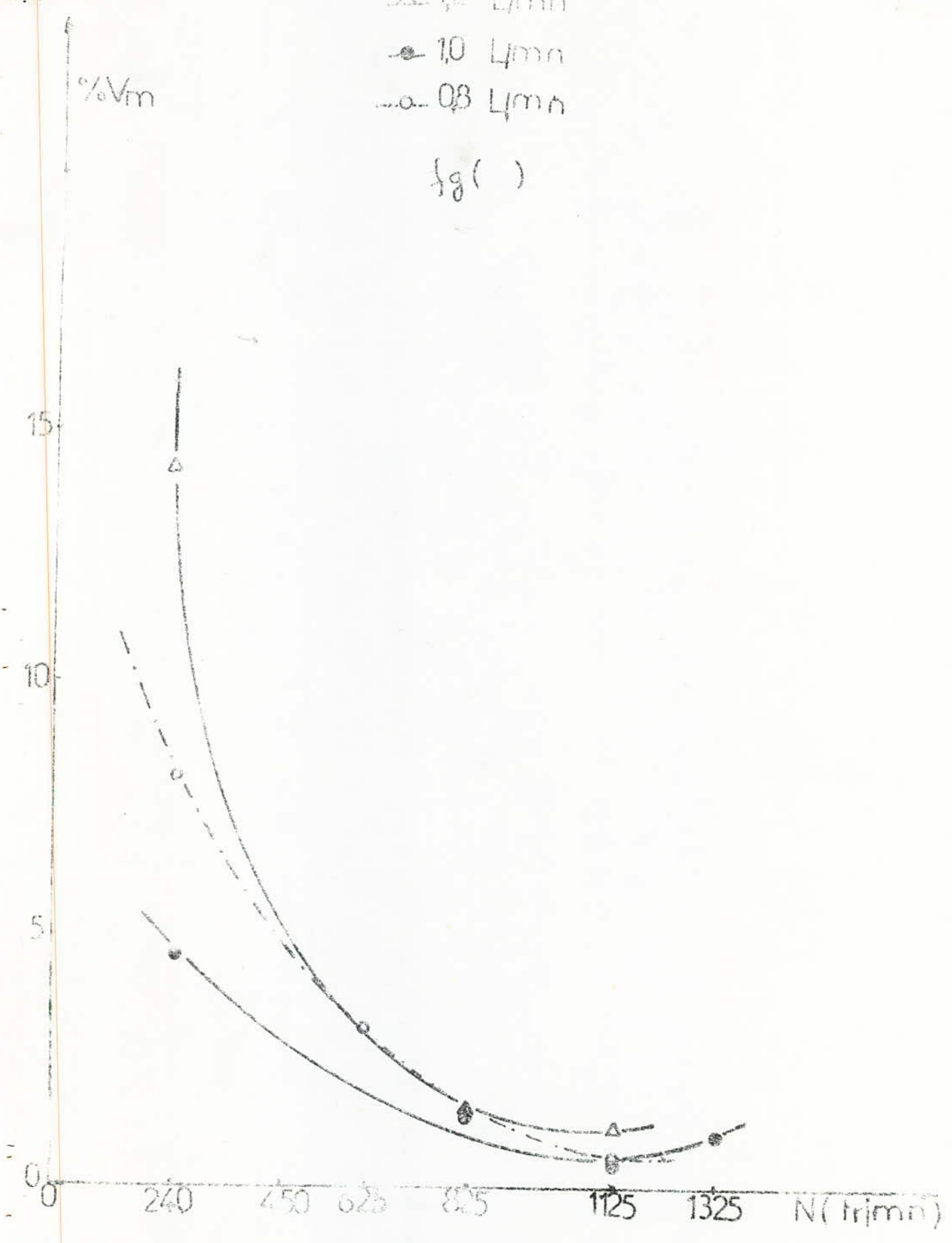
RÉACTEUR AGITÉ

△ 12 L/mn

● 10 L/mn

○ 08 L/mn

$f_g()$



Les divers résultats sont regroupés dans le tableau N°2

		$\% V_m \div \% Q_c$					
N (tr/mn)		240	250	625	825	1125	1315
243							
154		9,57	6,67	3.03*	1.3*	0.8	-
179.6		14.25	2.86	2.0*	1.65	1.2	6.72*
215.55		4.6	4.56	0.48*	1.64	0.50	1.02
269.4		8.13	2.93	3.24	6.12*	0.55	2.80*

Tableau N°2

La fig. () représente la courbe $\% V_m$ en fonction de la vitesse d'agitation.

II.1.3. Interpretation des resultats

- Influence du debit

A vitesse d'Agitation fixée, le volume accessible au fluide augmente lorsque le debit d'alimentation augmente (figure N°)

- Influence de la vitesse d'Agitation

A debit constant les performances du réacteur agité augmente (les pourcentages de volumes morts dimunis) lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ceci s'explique par le fait que lorsqu'on élève la vitesse d'agitation la turbulence augmente ce qui améliore le degré du mélange du fluide dans le réacteur.

Les courbes $\% V_m$ - Vitesse d'agitation passent par un minimum situé à 1125 tr/mn quelque soit le debit (figure N°)

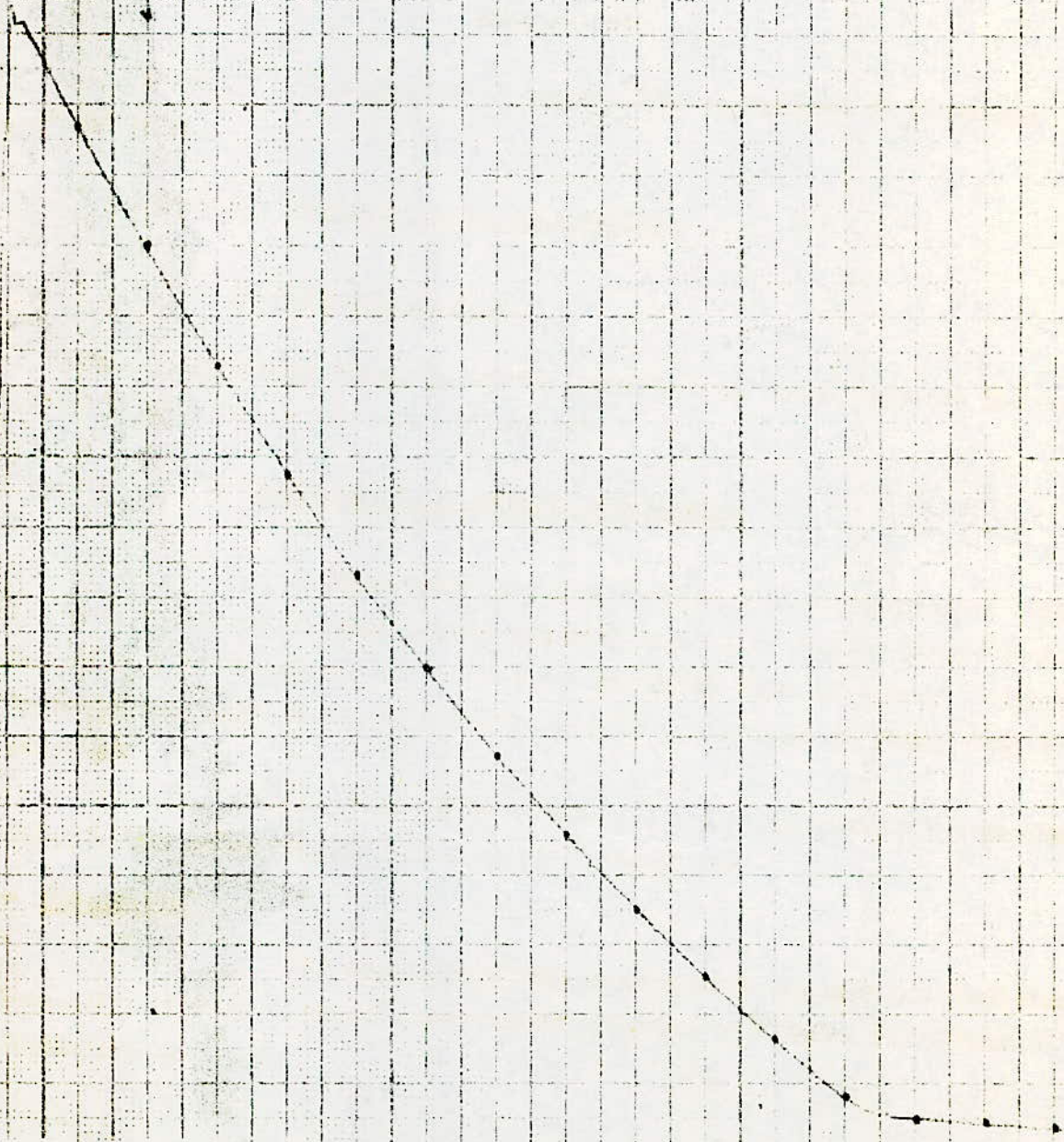
- Conclusion

Ces experiences nous permettent de choisir les conditions dans le lesquelles il faut se placer pour pouvoir effectuer des etudes des effets de micromélange.

$$Q = 0.8 \text{ l/mn}$$

$$I = 24 \text{ s}$$

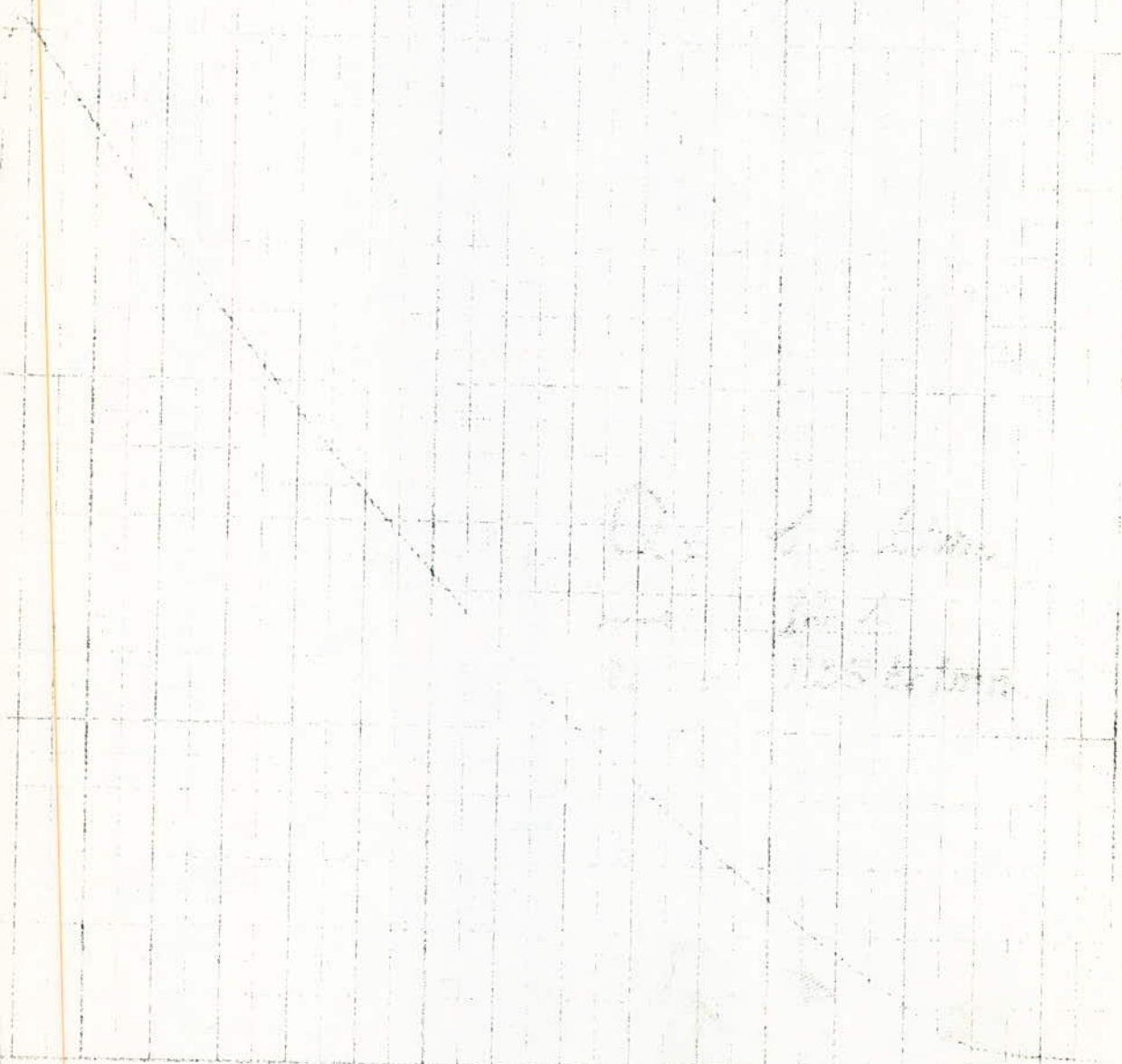
$$N = 450 \text{ tr/mn}$$



$$Q = 1.4 \text{ L/min}$$

$$\text{---} \quad 12 \text{ s}$$

$$N = 1125 \text{ tr/min}$$



Faint handwritten notes, possibly including '1125 tr/min' and other illegible text.

II 2 Réacteur Tubulaire

II.2.I. - Conditions Experimentales

Pour la détermination de la D T S les variables d'études sont le débit et le type de garnissage.

- Debits

Q (l/mn)	2	1.8	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6
----------	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----

- Garnissage

Type	Billes de Verre	Helices de Fenske S22 940 015	Anneaux Raschi
Diametre des grains (mm)	1.3	3.8	5

II.2.2. Determination des paramètres à partir des courbes

Experimentales.

L'exploitation des courbes experimentales nous permet le calcul des divers paramètres suivants :

- temps de sejour moyen (t_n)

Pour le calcul de t_n nous avons utilisé la methode des trapèzes déjà exposée dans la partie theorique.

Les différentes valeurs de t_s obtenus sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Temps de séjour moyen \bar{t}_s (s)			
Garnissage Q (L/min) ↓	Billes de Verre	Helices de Penske	Anneaux Pasckig
2	17.20	29.84	-
1.8	18.19	33.42	40.34
1.6	20.26	36.59	47.11
1.4	24.95	42.98	49.44
1.2	29.86	48.94	-
1.0	41.00	71.24	69.94
0.8	46.05	78.94	-
0.6	63.78	-	118.45

Nous avons donné des exemples de calcul dans l'annexe

- Volume accessible du fluide au seisi du garnissage.

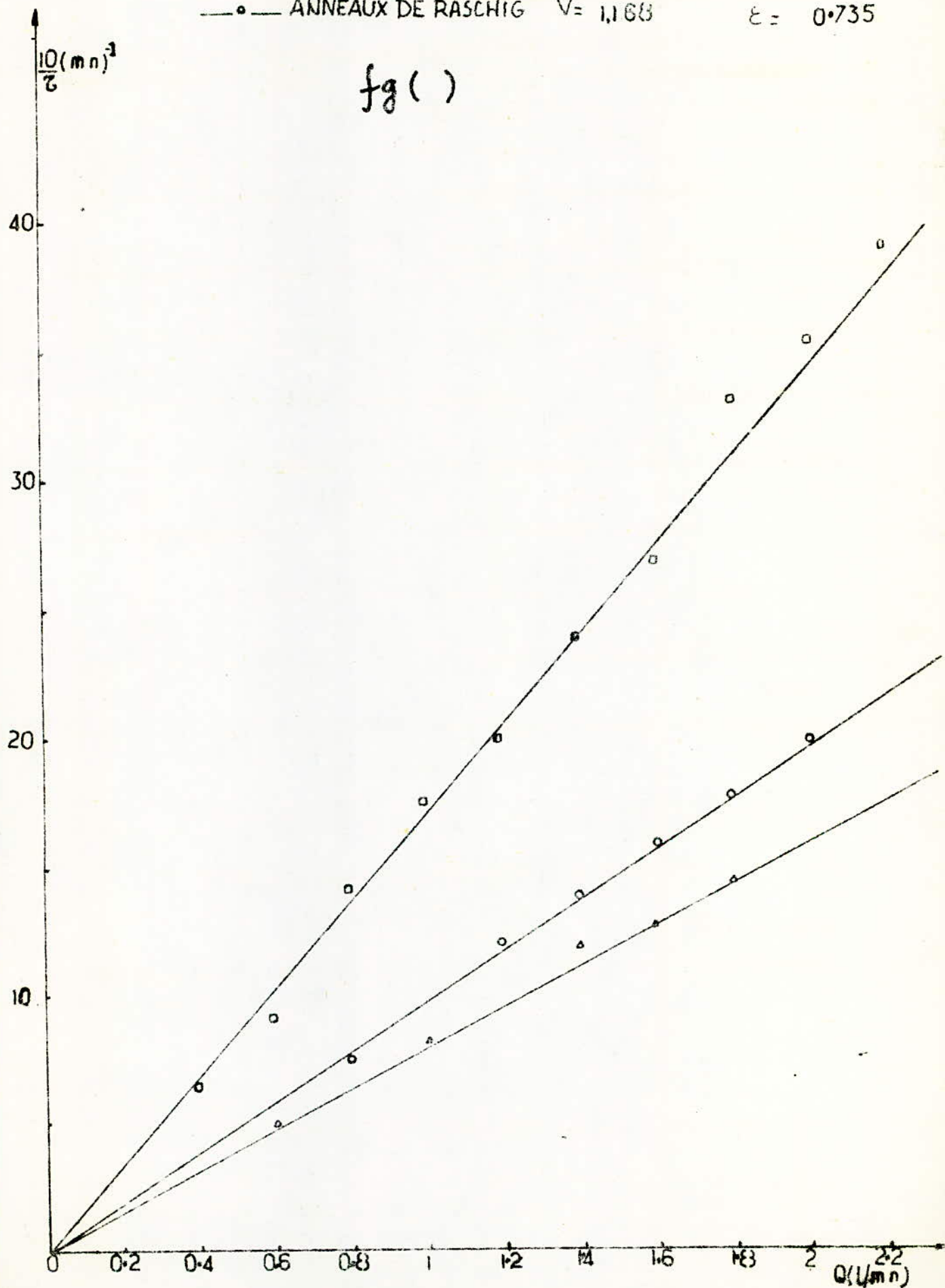
Par la mesure de la pente de la courbe I/t_s - débit on obtient le volume moyen accessible au fluide dans le réacteur pour chaque garnissage (figure N°).

REACTEUR TUBULAIRE

VOLUME ACCESSIBLE AU FLUIDE

—○—	BILLES DE VERRE	$V = 0.597$	$\epsilon = 0.373$
—○—	HELICES DE FENSKÉ	$V = 1.001$	$\epsilon = 0.626$
—○—	ANNEAUX DE RASCHIG	$V = 1.168$	$\epsilon = 0.735$

fg ()



Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

Garnissage	Bille de Verre	Helices de Fenske	Anneaux raschig
Volume moyen (1)	0.597	1.001	1.168

Le volume géométrique du réacteur tubulaire est de 1,600 l.

6. Porosité du lit

Pour chaque débit, les courbes de la D T S permettent le calcul de \bar{t}_s . On en déduit la porosité du lit par la formule donnée par Villermaux

$$(I) : \epsilon = \frac{Q \bar{t}_s}{V_G}$$

où V_G = volume géométrique du réacteur

D'autre part nous avons effectué une mesure de la porosité par pesée (masse volumique du garnissage).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Garnissage	Billes de Verre	Helices de Fenske	Anneaux Raschig
moyen	0.373	0.626	0.730
(pesée)	0.371	0.615	0.713

Tableau N° 6

- Coefficient de dispersion axiale (D_a), Nombre de Bondesen (B_o)

Les méthodes de calcul sont largement exposées dans la partie théorique. Pour chaque garnissage les résultats sont groupés dans le tableau N° 7.

Debit (l/mn)	Anneaux Raschig		Billes de Verre		Helices de Fenske	
	Da(cm ² s)	Bo	Da(cm ² s)	Bo	Da(in ² s)	Bo
2	-	-	1.22	0.35	0.55	1.33
1.8	1.48	0.48	1.17	0.35	0.52	1.27
1.6	1.43	0.43	1.22	0.30	0.63	-
1.4	1.15	0.50	0.81	0.37	0.41	1.24
1.2	-	-	0.78	0.32	0.37	1.22
1.0	0.84	0.49	0.57	0.31	0.32	1.15
0.8	-	-	0.54	0.30	0.28	1.00
0.6	0.50	0.49	0.38	0.30	0.16	-

Tableau N° (7)

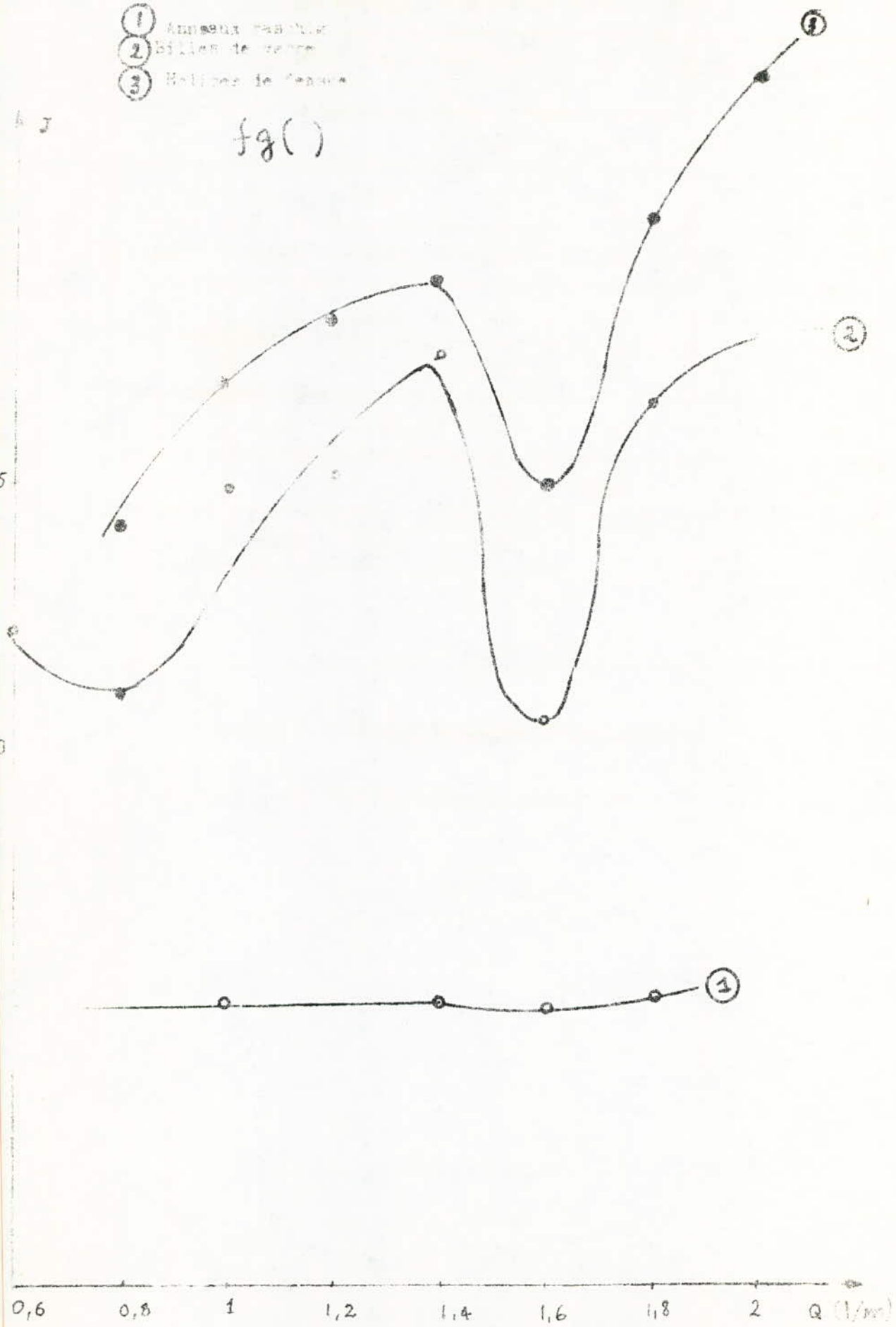
II.2.3 - Modèle de mélangeurs en cascades

Les résultats sont regroupés dans le tableau N° (8)

PROFONDEUR NUMERIQUE
 NOMBRE DE MELANGEURS EN CASACATEUR

- ① Anneaux rasés
- ② Billes de verre
- ③ Balles de caoutchouc

$f_g()$



Nombre de melangeurs en cascade (J)			
Garnissage Q(l/mn)	Anneaux Raschig	Billes de Verre	Helices de Fenske
2	-	90	114
1.8	28	83	101
1.6	26	57	75
1.4	27	88	95
1.2	-	77	92
1.0	27	75	85
0.8	-	56	71
0.6	26	69	-
Moyenne	27	72	90

Tableau N° - 8 -

II.2.4 Interprétations des Résultats

Les pics de court-circuits sont absents sur toutes nos courbes et ceci quelque soit le garnissage utilisé. Les temps de séjours moyens (\bar{t}_s) par conséquent sont identiques aux temps de passage (\bar{t}).

- Influence du débit

Pour un garnissage donné les performances du réacteur augmentent avec le débit. Ceci s'explique par le fait que l'élévation du débit provoque une turbulence au sein du garnissage rendant ainsi les profils de vitesses assez plats. Néanmoins aux débits 0,8 l/mn et 1,6 l/mn les performances du réacteur diminuent quelque soit le garnissage. Ceci est peut-être dû aux coefficients de dispersions axiales assez élevées pour ces deux cas.

- Influence du Garnissage

Pour un débit donné, les meilleures performances du réacteur sont obtenues pour les Hélices de Fenske (tableau N° (8)) du fait de leur surface de contact élevée par rapport aux deux autres types de garnissage.

Le nombre de cascades équivalente dans ce cas est environ de 90. De plus pour ce garnissage les coefficients de dispersion axiale sont assez faibles (en moyenne $\approx 0,5 \text{ cm}^{-2}\text{s}$).

Une faible dispersion axiale augmente les performances du réacteur.

-Conclusion

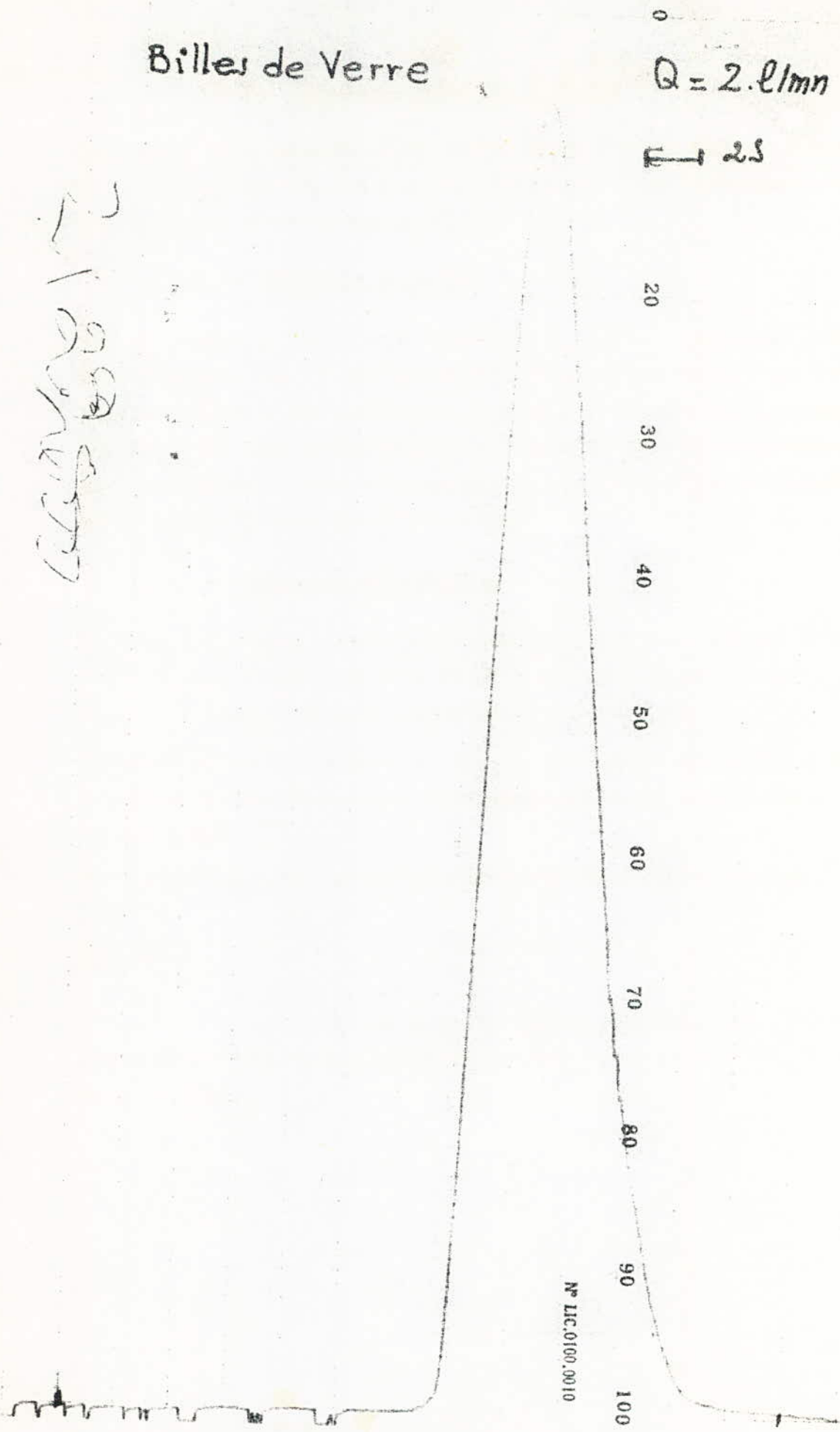
Les résultats ayant été obtenus pour le garnissage " Hélices de Fenske S 22 940015 "; ils justifient le choix de ce dernier dans la suite de notre travail.

Billes de Verre

$Q = 2. \text{Elmn}$

$F = 2.5$

Handwritten notes:
2/1
2/2
2/3
2/4
2/5
2/6
2/7
2/8
2/9
2/10
2/11
2/12
2/13
2/14
2/15
2/16
2/17
2/18
2/19
2/20
2/21
2/22
2/23
2/24
2/25
2/26
2/27
2/28
2/29
2/30



N° LIC.0100.0010

1800/ 100

AM 19 2502 5 5 1

Anneau Maschig

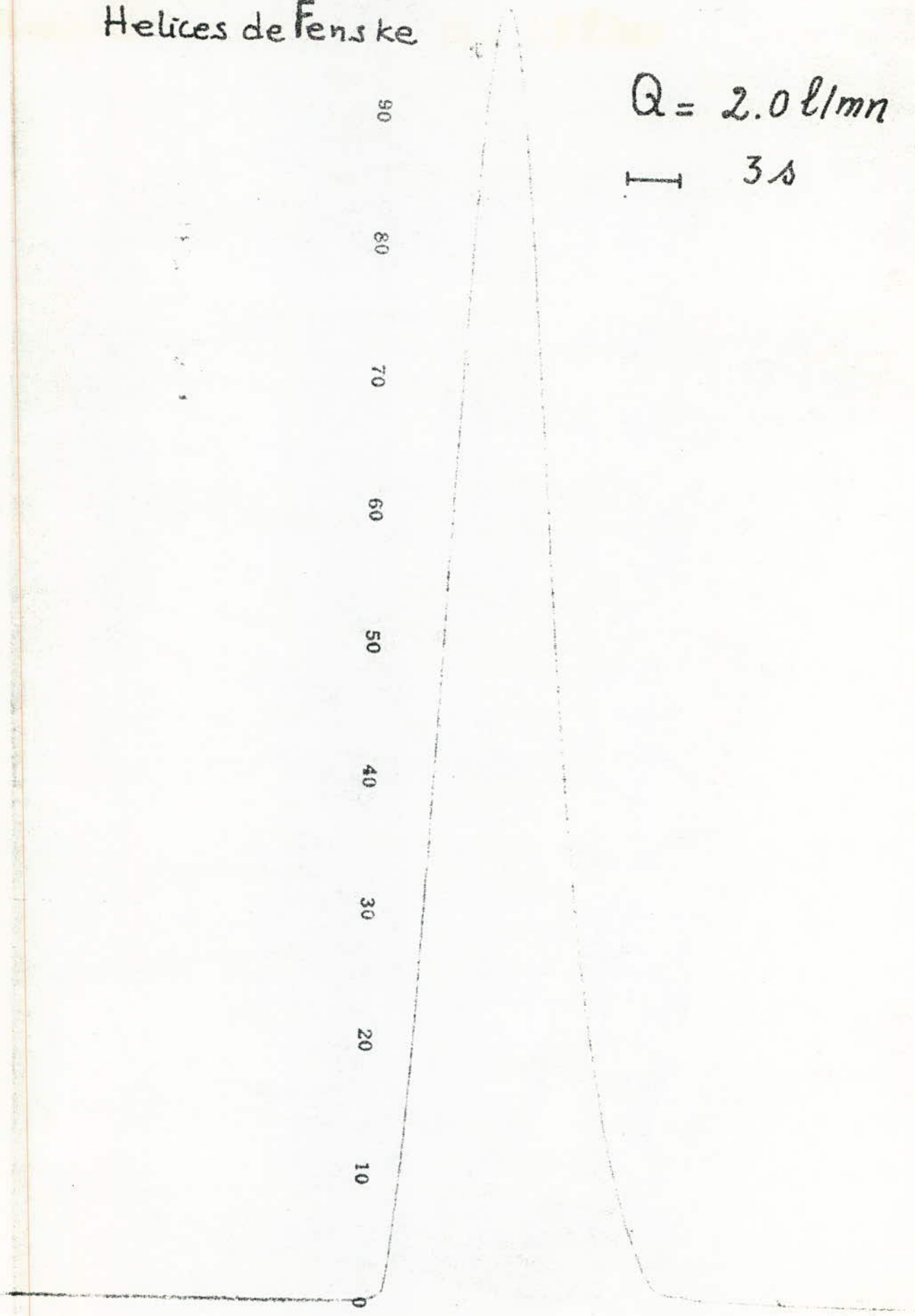
$$Q = 1.8 \text{ l/min}$$



Helices de Fenske

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

$Q = 2.0 \text{ l/mn}$
I 3s



- Vitesse d'agitation :

1125 tr/mn dans le cas du réacteur agité.

- Garnissage :

- "Hélices de Fenske" dans le cas du réacteur tubulaire.

. Mode Opérateur :

- Alimenter les bacs de stockage l'un en solution d'acétate d'éthyle (0,2) l'autre en soude (0,2 N) en débit équivalent.

- Le régime étant établi relever la conductivité de la soude à la sortie des courants du réacteur 1

- Pour un modèle de réacteur donné balayer toute la gamme de débit.

- A la fin de l'expérience relever la conductivité d'une solution de soude (0,1 N) : Λ_0

1° - Mesurer également la conductivité d'une solution d'acétate de sodium 0,1 N : Λ_{ac}

- Principe de Calcul de la conversion :

La conversion est mesurée par le rapport $Y = \frac{C}{C_0}$ (calculé par rapport à la soude) à la sortie du réacteur. Elle est reliée à la conductivité du réacteur par :

$$Y = 1 - \frac{\Lambda - \Lambda_{ac}}{\Lambda_0 - \Lambda_{ac}}$$

Résultats Expérimentaux

Les mesures de conductivité $1_0, 1$ respectivement de la solution de soude (0,1 M) et de la solution d'acétate de sodium (0,1 M) sont : 6 ms, 1,15 ms.

A partir des conductivités lues dans le courant de sortie de chaque modèle de réacteur (Réacteur Agité, Réacteur Tubulaire, Associations en série des réacteurs Agité et Tubulaire), nous avons calculé les taux conversion ainsi que leur écart par rapport aux valeurs théoriques micromélange).

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux n° 9, 10, 11, 12...

- Réacteur tubulaire

Debit	1.4	1.2	1.0	0.8
Da	0.25	0.3	0.36	0.45
(ms)	5.2	5.2	4.8	4.7
Ye %	82.85	82.85	75.23	71
Yt %	79.5	76.9	73.5	68.9
$\% = \frac{Y_e - Y_t}{Y_e}$	4.04	7.18	2.3	2.1

Tableau N° 9

- Réacteur Agité (N = 1125 tr/mn)

Debit	1.4	1.2	1.0	0.8
Da	0.92	1.07	1.29	1.61
(ms)	4.25	4.5	4.25	4.05
Ye %	0.64	69	64	59.8
micro %	0.62	60	57	53
macro %	68.2	66	62.7	58.3
$\% = \frac{Y_e - Y_{\text{micro}}}{Y_e}$	3.22	13.0	10.94	11.37

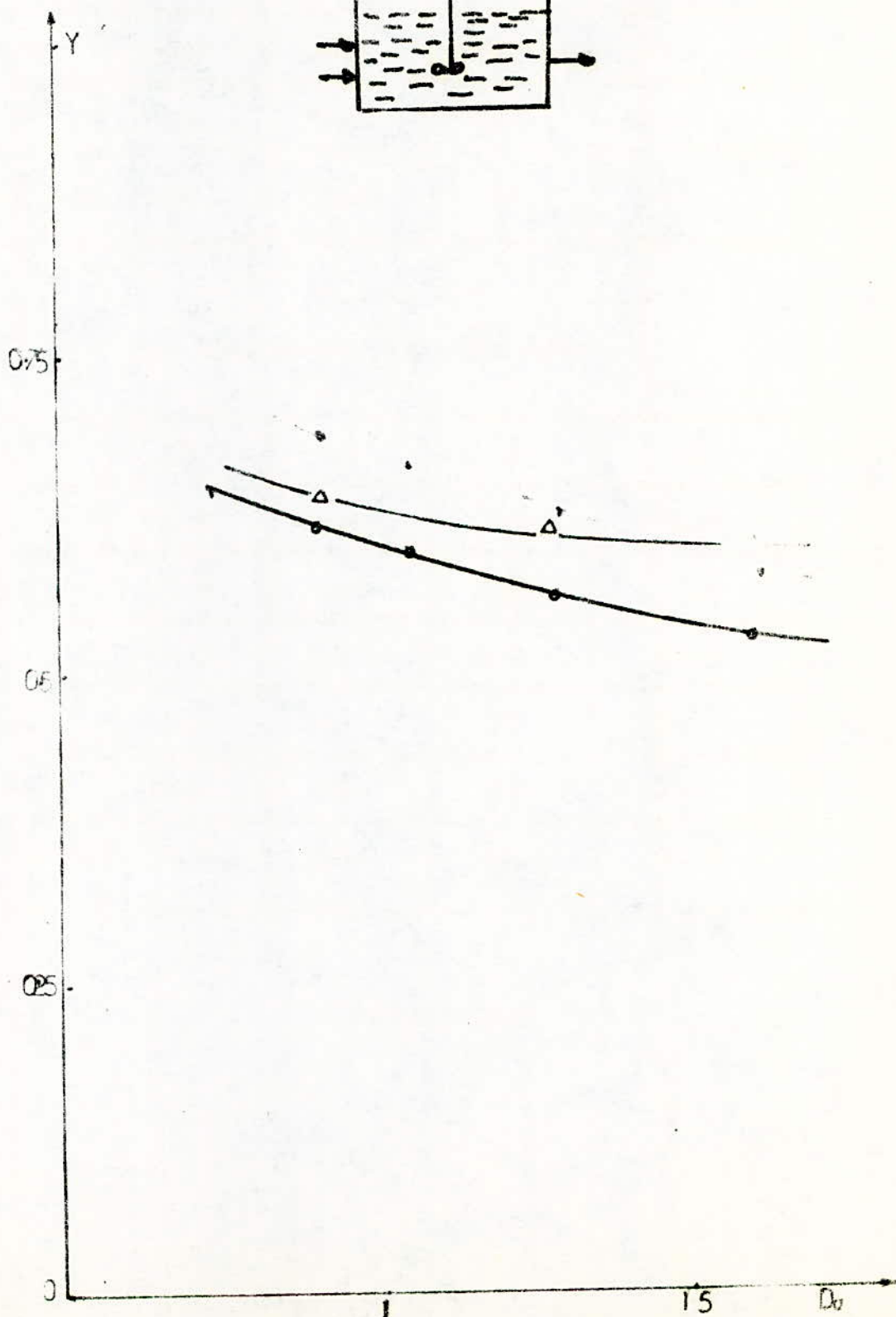
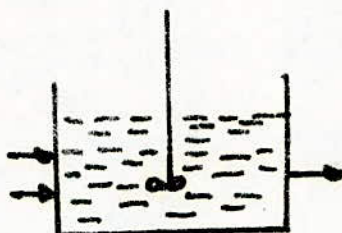
Tableau N° 10

REACTEUR AGITE

-Δ- N = 1125 tr/mn

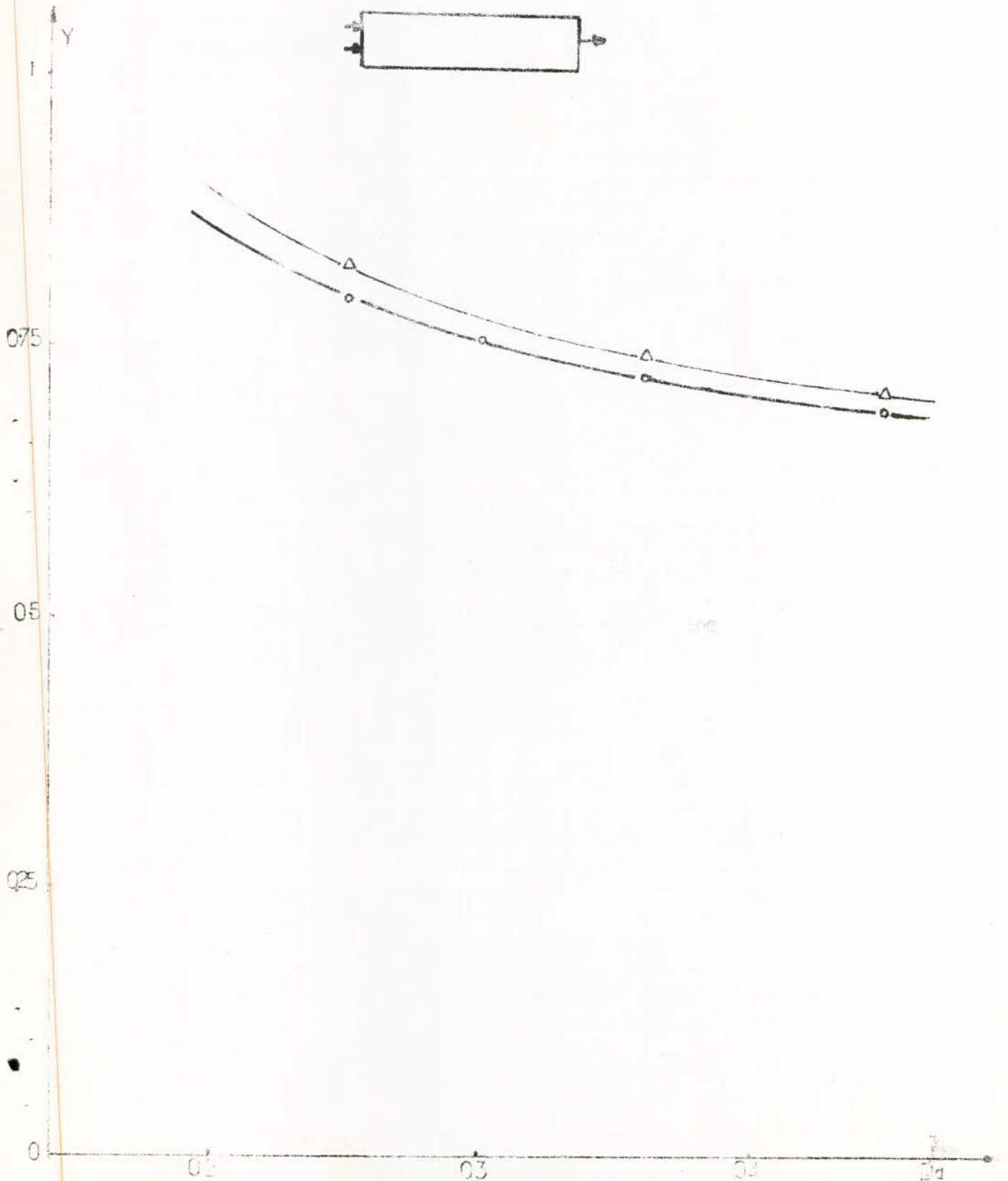
—○— Courbe Theorique du Micromelange

$f_g(L)$



fg()

—△— courbe expérimentale
—○— courbe théorique



- Réacteur agité et Réacteur tubulaire en serie

Debit (l/mn)	1.4	1.2	1.0	0.8
D_a	1.75	1.57	1.67	2.15
(ms)	3.5	3.5	3.4	3.5
Y_e %	48.45	50.51	46.39	48.45
Y_{micro}		6.14	42	38.5
Y_{macro} %	54.2	50.75	46.42	40.2
$= \frac{Y_e - Y_{micro}}{Y_e}$	2.61	8.65	9.03	24.46

Tableau II

- Réacteur Tubulaire et Réacteur agité en serie

Debit (l/mn)	1.4	1.2	1.0	0.8
D_a	1.18	1.37	1.65	2.06
(ms)	3.5	3.2	3	2
Y_e %	48.5	42.26	38.14	
Y_{micro} %	57.32	49.9	41.0	
Y_{macro} %	47.88	45.9	41.1	
$= \frac{Y_e - Y_{micro}}{Y_e}$	- 10.50	- 18.0	- 17.1	- 17.1

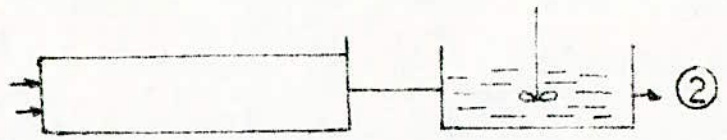
Tableau I2

fg()

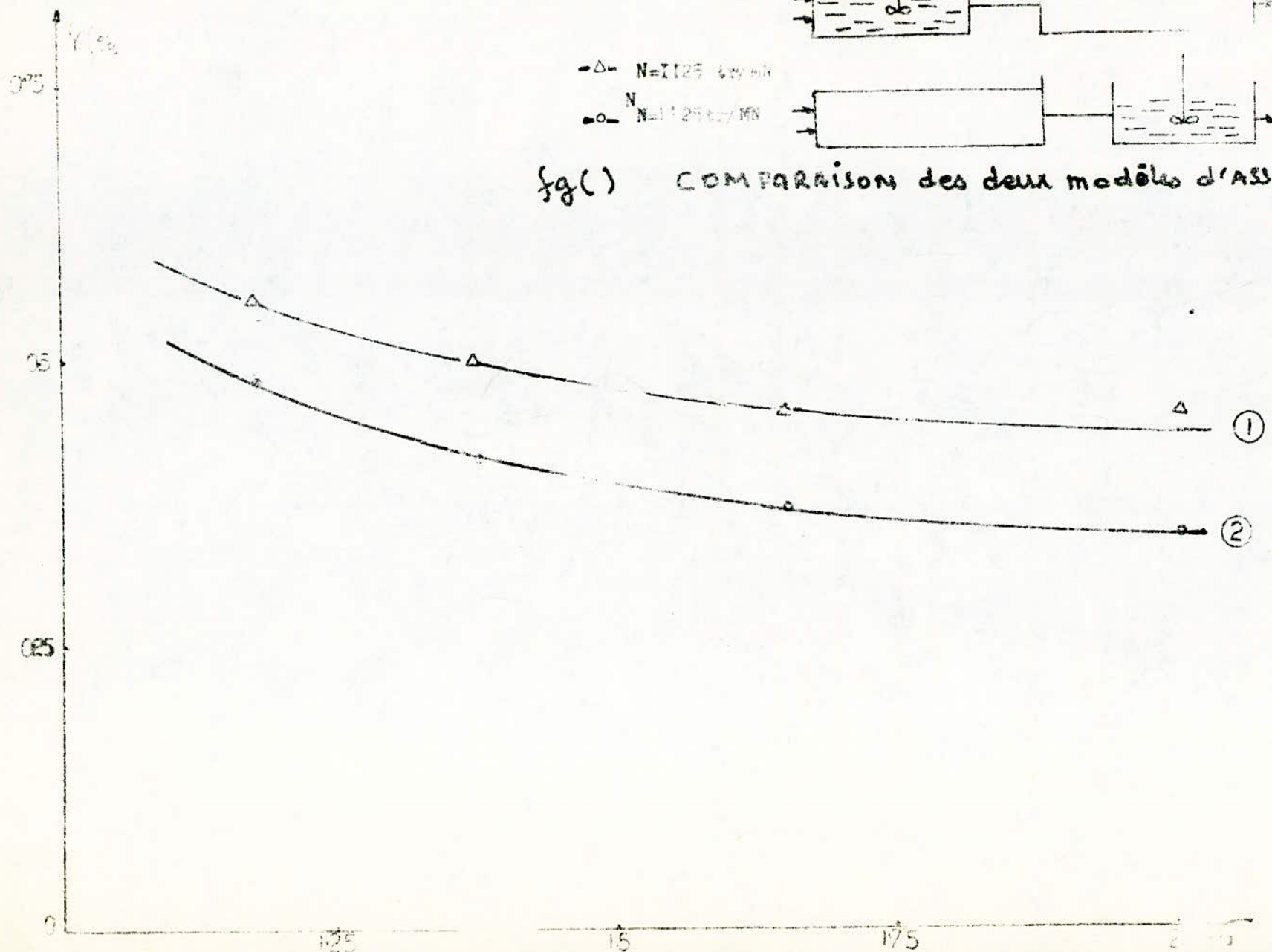


-Δ- N=1125 1/27 MN

-○- N=1125 1/27 MN



fg() COMPARAISON des deux modèles d'ASSOCIATION

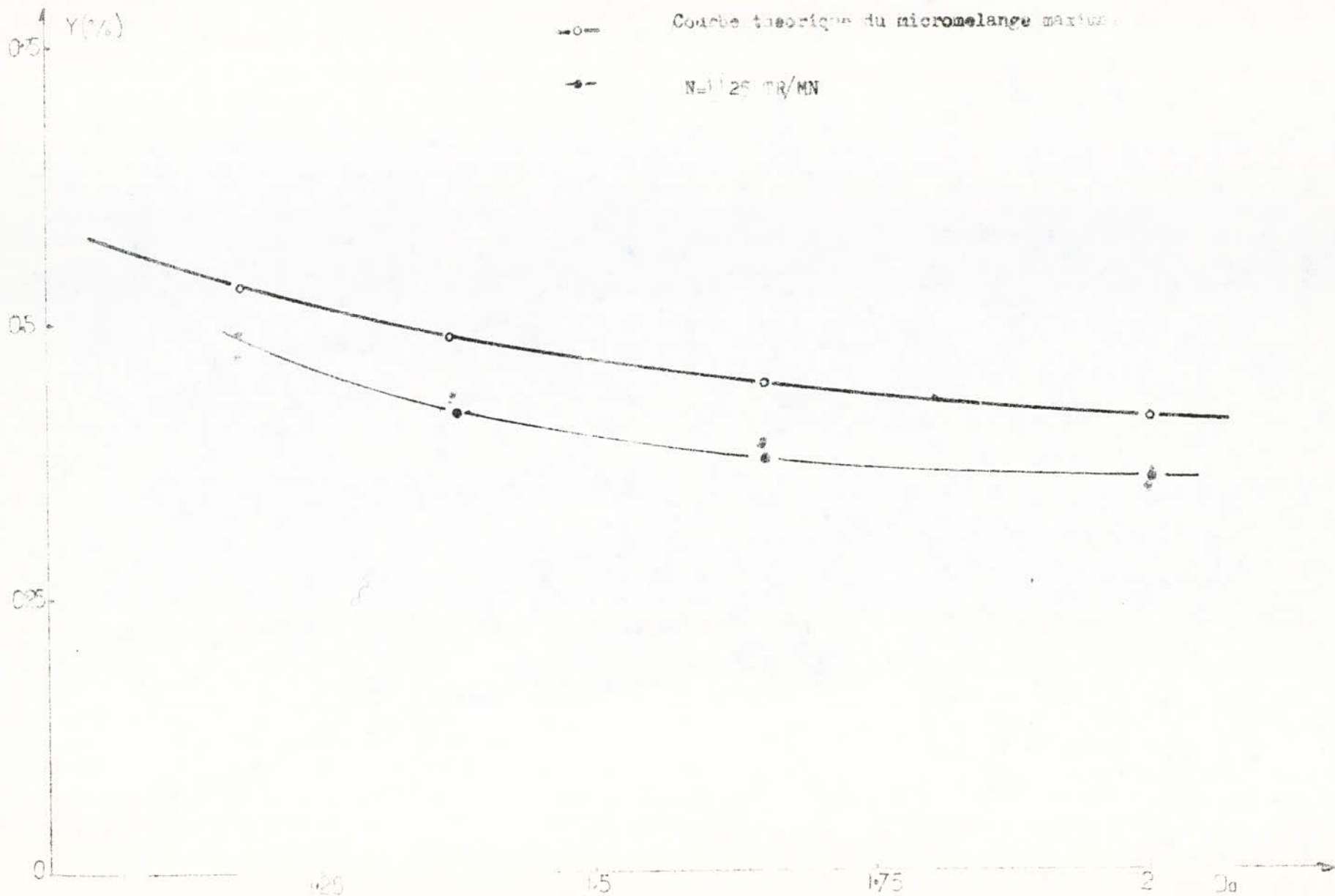


$f_g(\cdot)$



—○— Courbe théorique du micromélange maxime

—●— $N=125$ TR/MN



INTERPRETATIONS DES RESULTATS

-INFLUENCE DE LA DISPOSITION DES DEUX REACTEURS DAN
LA CASCADE SUR LE TAUX DE CONVERSION

-D'après nos résultats expérimentaux la meilleur
association correspond à l'association réacteur tubulaire-réacteur
agité (fig). Ceci par le fait de l'état du mélange réactionnel / /
une réaction d'ordre deux est favorisée en micromélange minimal

-INFLUENCE DU DEBIT

-CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Dans notre première partie expérimentale nous avons effectué les mesures de la D. T. S. dans les réacteurs agité et tubulaire par la méthode classique d'injection-impulsion de traceur à l'aide d'une seringue. Le traceur est une solution d'acide chloridrique (5 N). Les variations du traceur sont mesurées par conductimétrie au moyen d'une sonde et enregistrées.

Nous avons pu obtenir des courbes :

- type expérimental décroissant dans le réacteur agité.
- type ganssein dans le réacteur tubulaire.

L'exploitation de ces courbes nous a permis de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de ses appareils à savoir.

- 3,5 l de volume accessible au fluide dans le réacteur Agité pour une vitesse de 1125 tr/mn.
- 1.001 l de volume accessible au fluide et 90 mélangeurs équivalents théoriques dans le cas du réacteur tubulaire garni d'aélices de Fenke.

Au cours de ce travail nous avons également déterminé les pertes de charges, les résultats semblent être acceptables :

- 20 % au maximum d'écart par rapport aux valeurs théoriques.

De même nous avons calculé l'énergie de dissipation mécanique dans le réacteur Agité. Les résultats montrent que les intensités d'agitation sont trop fortes ($0,073 \leq \epsilon < 12,2 \text{ ch/m}^3$). Ils justifiaient peut-être l'obtention de faibles pourcentages et de court-circuits et de volumes morts.

- Dans la deuxième partie expérimentale nous avons mis en oeuvre une réaction du second ordre nos dispositifs expérimentaux dans leurs conditions optimales. La réaction est la saponification d'acétate d'éthyle.

Les mesures des conductivités dans le courant de sortie des réacteurs nous ont permis de calculer les taux de conversion de la réaction :

- 25 % au maximum dans le réacteur tubulaire
- 40 % au maximum dans le Réacteur Agité.

Afin d'augmenter d'avantage ce taux de conversion nous avons associé les 2 réacteurs en série. Les résultats obtenus semblent être satisfaisants.

- 55% dans le Réacteur Agité suivi du réacteur Agité.

- 64% dans le réacteur tubulaire suivi du réacteur agité

Ils montrent que le meilleur de ces modèles est l'association en série des réacteurs tubulaire_agité.

A N N E X E

A I. Perte de charge dans les réacteurs expérimentaux

Pour la détermination de la perte de charge nous disposons d'un tube en contenant du mercure. Fg. (A I) et Fg. (A 2).

Pour chaque débit nous avons relevé le dénivellement du mercure (H) afin de déduire la perte de charge.

Le résultats trouvés sont les suivants :

A I Réacteur Agité (fig. 43)

Q (l/mn)	2	1.8	1.6	1.4	1.2	1	0.8
P (bars) expérimentale	0.033	0.026	0.026	0.020	0.020	0.013	0.013
P (bars) théorique							

Pour la théorie l'équation utilisée est :

$$\frac{\Delta P}{L} = 32 \times \frac{16}{Re} \cdot f \cdot u_0^2 \quad (128 < Re < 281)$$

Q (l/mn)	2	1.8	1.6	1.4	1.2	1	0.8
P (bars)	0.033	0.026	0.026	0.020	0.020	0.013	0.013
P (bars)							

A I 2 Réacteur Tubulaire fig (A₃)

Q (l/mn)	2	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	
P (bars)	0.073	0.066	0.053	0.044	0.037	0.033	0.025	0.013
P (bars) théorique	0.064	0.056	0.049	0.042	0.035	0.028	0.022	0.013

L'équation théorique utilisée est celle d'Engun

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \mu V_0}{D_p^2} \frac{(1 - \xi)^2}{\xi^3} + \frac{1.75 \rho V_0^2}{D_p} \frac{(1 - \xi)}{\xi^3}$$

Nous remarquons que la perte de charge du réacteur agité est négligeable par rapport à celui du réacteur agité ce ci du simplement du premier qui est environ 3 fois supérieur au diamètre du second.

A II. Energie dissipée dans le réacteur Agité

L'energie de dissipation s'obtient par l'équation

$$\xi = \frac{N_p \cdot n^3 \cdot d^5}{V} \quad [W/m^3]$$

- où N_p = nombre de puissance (sans dimensions)
- n = nombre de tous par l'agitateur
- d = diamètre de l'agitateur (m)
- ρ = densité du liquide (kg/m^3)
- V = volume du réacteur (m^3)

Les résultats sont regroupés dans ce tableau ci-dessous.

N(tr/mn)	240	450	625	825	1125	1326
ξ (CH/m^3)	0.073	0.48	1.287	2.96	7.5	12.28

Le tableau des intensités tiré de (B) sont est donnée comme suit :

Intensité	(CH/m ³)
Moderée	0.1 - 0.3
Forte	0.3 - 0.5
tres forte	1 - 1,4

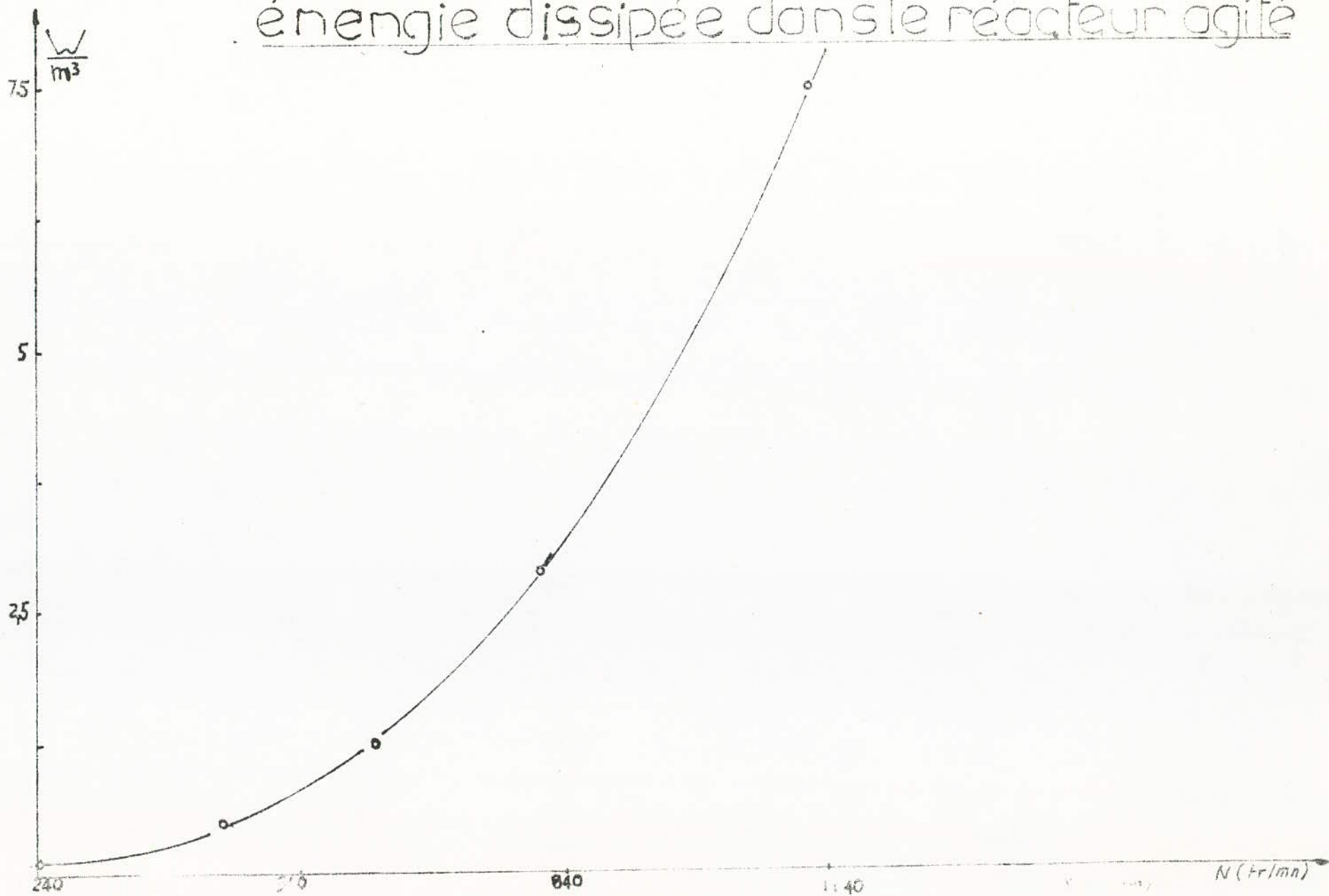
En comparaison à ce tableau les intensités obtenues sont trop fortes. Ceci s'explique du fait que le volume de notre réacteur est petit par rapport aux vitesses d'agitation choisies.

A. III. Détermination de la constante de vitesse de la réaction de saponification d'acétate. d'éthyle.

Nous avons étudié la cinétique de saponification à 18°C (fg la constante K trouvée est égale à 3,6 l mole⁻¹ mn⁻¹ port 0.06 l mole⁻¹. s⁻¹.

La valeur donnée par Givandon (8) est égale à 0.0677 l/mole⁻¹ s⁻¹.

$f_g(A_4)$
énergie dissipée dans le réacteur agité



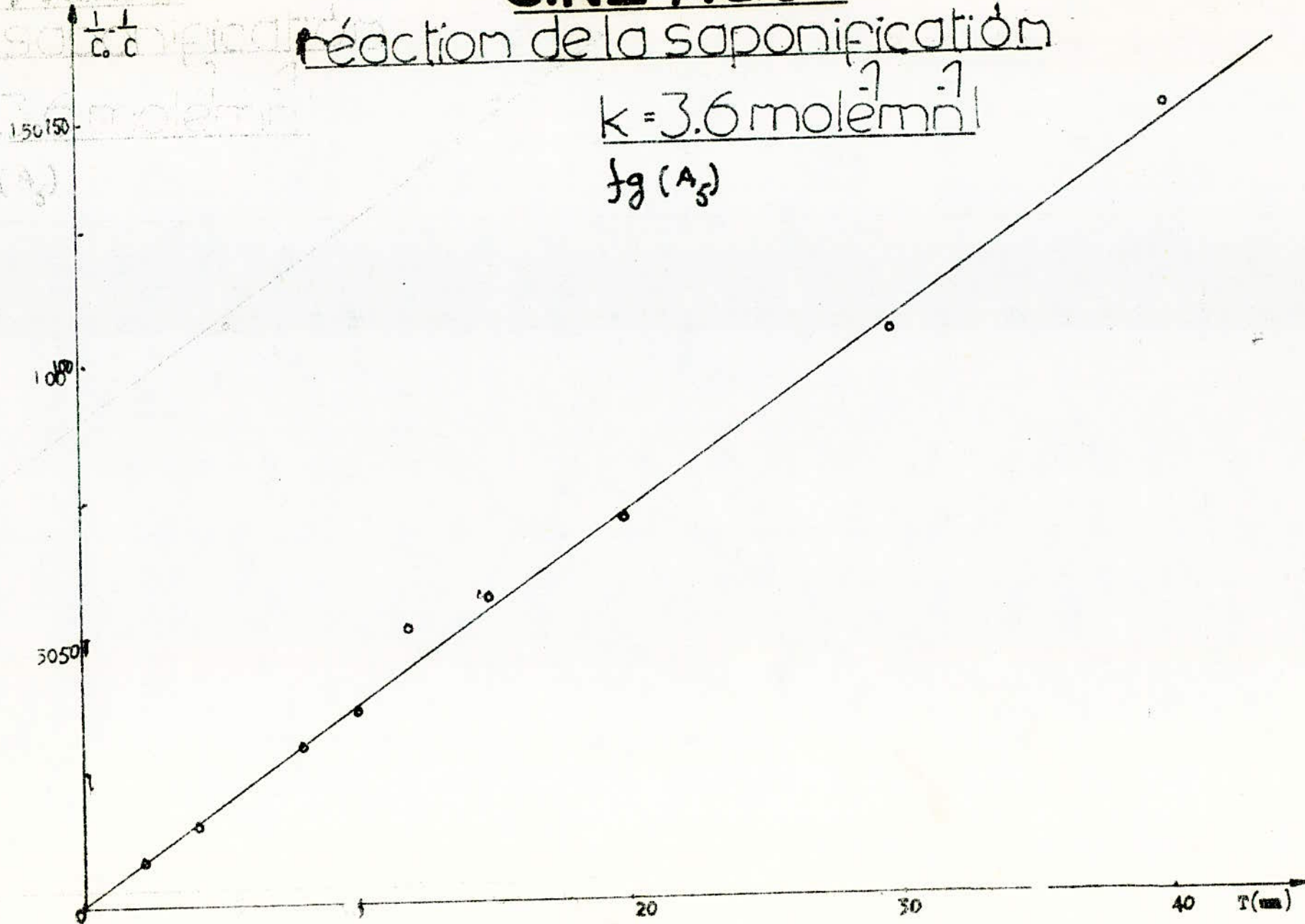
CINETIQUE :

CINETIQUE :

réaction de la saponification

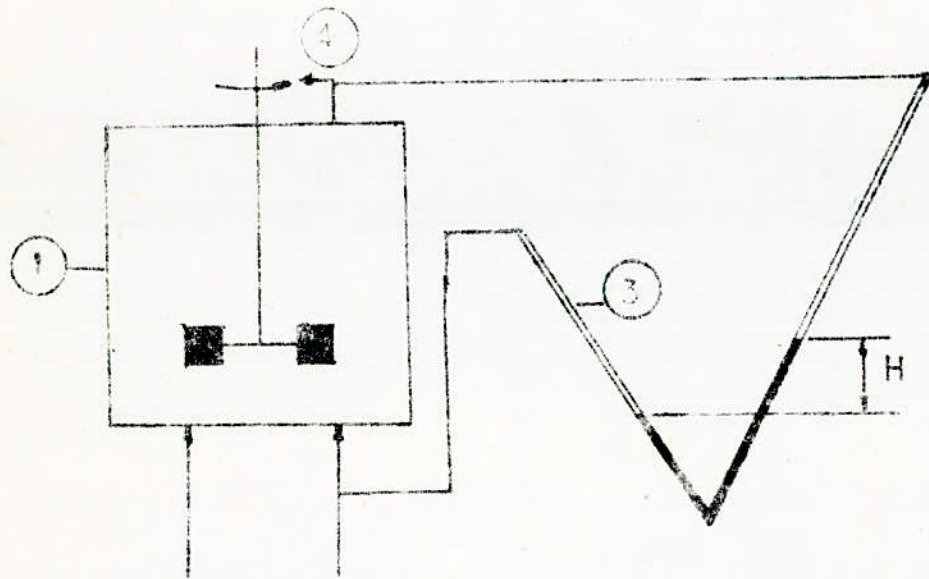
$$k = 3.6 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$\lg(A_s)$



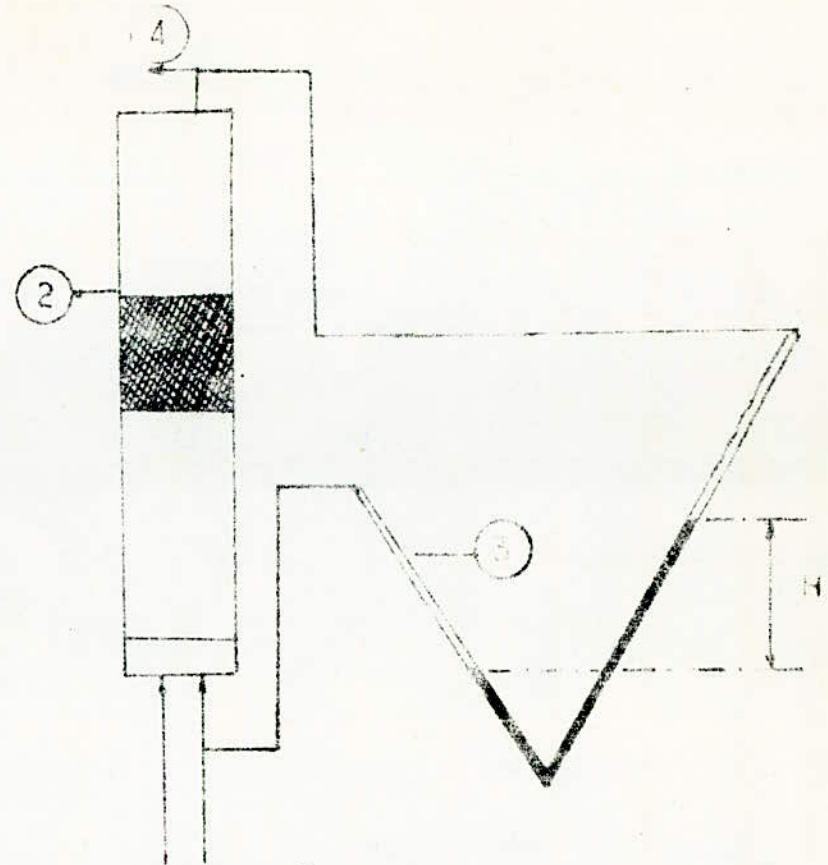
fg ()

PERTE DE CHARGE



fg(A)

- ① Réacteur agité
- ② Réacteur tubulaire



fg(A₂)

- ③ Tube rempli de mercure
- ④ Evacuation d'eau de ville

LEGENDE

$$Q = 2 \text{ l/min}$$

$$S = 382 \text{ unites}$$

$$\Delta t = 2 \Delta$$

$t(s)$	$Y(t)$	$E(t)10^3$ (s ⁻¹)	$E(t)t \Delta t$ (s)
12	0	0	0
14	10	26.17	7.73
16	85	222.51	7.12
18	70	183.12	6.59
20	23	60.21	2.40
22	3	7.85	0.34
24	0	0	0
			$\Sigma = 17.20$

$$\bar{t}_s = \tau = 17.20 \Delta$$

$$Q = 1.8 \text{ l/min}$$

$$S = 460 \text{ unites}$$

$$\Delta t = 2 \Delta$$

$t(s)$	$Y(t)$	$E(t)10^3$ (s ⁻¹)	
14	0	0	
16	65	141.30	4.52
18	94	204.34	7.35
20	55	119.56	4.78
22	16	34.78	1.53
24	0	0	0
			$\Sigma = 18.19$

$$\bar{t}_s = \tau = 18.1$$

$$Q = 2 \text{ l/mn}$$

$$S = 674.1 \text{ unidades}$$

$$\Delta t = 3 \Delta$$

t(Δ)	Y(t)	E(t)10 ³ (Δ ⁻¹)	E(t)tΔt (Δ)
21	0	0	0
24	7	10.38	0.74
27	71	105.32	8.53
30	91	135	12.15
33	41	60.82	6.05
36	12	17.80	1.92
39	1	1.48	0.17
42	0.5	0.74	0.09
45	0.5	0.74	0.10
48	0.3	0.45	0.06
51	0.2	0.29	0.04
54	0	0	0

$$\sum = 29.84$$

$$\bar{E}_s = \bar{C} = 29.84 \Delta$$

$$Q = 1.8 \text{ l/mn}$$

$$S = 684 \text{ unidades}$$

$$\Delta t = 3 \Delta$$

t(Δ)	Y(t)	E(t)10 ³ (Δ ⁻¹)	E(t)tΔt (Δ)
24	0	0	0
27	9	13.15	1.06
30	62	90.64	8.15
33	82	119.88	11.87
36	48	70.17	7.58
39	20	29.23	3.42
42	5	7.31	0.92
45	1	1.46	0.19
48	0.5	0.73	0.11
51	0.4	0.58	0.08
54	0.1	0.14	0.02
57	0	0	0

$$\sum = 33.42$$

$$\bar{E}_s = \bar{C} = 33.42 \Delta$$

$$Q = 1.2 \text{ l/mn}$$

$$S = 1267.5 \text{ unidades}$$

$$\Delta t = 3 \Delta$$

$t(\Delta)$	$Y(t)$	$E(t) 10^3$ (Δ^{-1})	$E(t) \cdot t \cdot \Delta t$ (Δ)
33	0	0	0
36	0.5	0.39	0.04
39	11	8.67	1.01
42	47	37.08	4.67
45	85	67.06	9.05
48	99	78.10	11.24
51	83	65.48	10.01
54	53	41.81	6.77
57	27	21.30	3.64
60	11	8.67	1.56
63	4	3.15	0.59
66	1	0.78	0.15
69	0.4	0.31	0.06
72	0.3	0.23	0.05
75	0.2	0.15	0.03
78	0.1	0.07	0.02
81	0	0	0
$\bar{t} = C = 48.94 \Delta$			$\Sigma = 48.94$

$$Q = 1.0 \text{ l/mn}$$

$$S = 1800 \text{ unidades}$$

$$\Delta t = 3 \Delta$$

$t(\Delta)$	$Y(t)$	$E(t) 10^3$ (Δ^{-1})	$E(t) \cdot t \cdot \Delta t$
48	0	0	0
51	0.5	0.27	0.042
54	2.5	1.38	0.22
57	16	8.89	1.52
60	38	21.11	3.79
63	61	33.88	6.40
66	80	44.44	8.79
69	92	51.11	10.6
72	91	50.05	10.81
75	77	42.77	9.62
78	56	31.11	7.3
81	37.5	20.83	5.06
84	24	13.30	3.35
87	14	7.77	2.02
90	7	3.88	1.05
93	3	1.66	0.46
96	1	0.55	0.16
$\bar{t} = C = 71, 24$			$\Sigma 71, 24$

$$Q = 1,4 \text{ l/mn}, \tau = 1540$$

$$N = 240 \text{ tr/mn}$$

$$S = 2009,4 \text{ unités}^2$$

$$\Delta t = 12 \Delta$$

t(s)	Y(t)	Z(t)10 ³ (s ³)	E(t)·tΔt (Δ)
0	17	8,46	0
12	15,8	7,86	1,131
24	14,4	6,56	2,06
36	13,2	6,07	2,85
48	12,2	5,42	3,49
60	10,9	4,87	3,90
72	9,8	4,38	4,20
84	8,8	3,88	4,41
96	7,8	3,43	4,46
108	6,9	2,98	4,44
120	6	2,58	4,29
132	5,2	2,18	4,08
144	4,4	1,79	3,76
156	3,6	1,44	3,35
168	2,9	1,09	2,90
180	2,2	0,79	2,35
192	1,6	0,49	1,82
204	1	0,24	1,2
216	0,5	0,15	0,62
$\bar{E}_s = 2,5 \times 55,70 = 139,25 \Delta$			$\Sigma = 55,70$

$$Q = 1,4 \text{ l/mn}, \tau = 1540$$

$$N = 1925 \text{ tr/mn}$$

$$S = 1281,6 \text{ unités}^2$$

$$\Delta t = 12 \Delta$$

t(s)	Y(t)	E(t)10 ³ (s ³)	E(t)·tΔt (Δ)
0	16	12,48	0
12	15	11,70	3,37
24	13,7	10,68	3,07
36	12,2	9,5	
48	10,9	8,50	4,89
60	9,5	7,41	5,33
72	8,4	6,55	5,66
84	7,3	5,69	5,73
96	6,2	4,83	5,56
108	5,2	4,05	5,24
120	4,3	3,35	4,82
132	3,4	2,65	4,19
144	2,5	1,95	3,37
156	1,8	1,40	2,62
168	1	0,78	1,52
180	0,4	0,31	0,66
192	0,3	0,23	0,53
204	0,2	0,15	0,36
$\bar{E}_s = 2,5 \times 61,10 = 152,75 \Delta$			$\Sigma = 61,10$

$$Q = 0,8 \text{ l/mn}, C = 259,4$$

$$N = 450 \text{ tr/mn}$$

$$S = 2131,2 \text{ unidades}$$

t(A)	Y(t)	E(t)10 ³ (0 ³)	E(t)tAt
0	16,5	7,74	0
24	14,7	6,89	3,97
48	13	6,09	7,01
72	10,3	4,83	8,36
96	9,7	4,55	10,50
120	8,4	3,94	11,36
144	7	3,28	11,33
168	5,7	2,67	10,76
192	4,6	2,15	9,90
216	3,5	1,64	8,50
240	1,8	0,84	4,86
264	0,8	0,37	2,34
288	0,5	0,23	1,60
312	0,4	0,18	1,35
336	0,3	0,14	1,13

$$\bar{E}_S = 261,67 \text{ s}$$

$$\Sigma = 104,76$$

$$Q = 0,8 \text{ l/mn}, C = 269,4$$

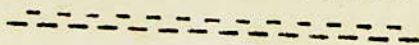
$$N = 1125 \text{ tr/mn}$$

$$S = 2265,6 \text{ unidades}$$

t(A)	Y(t)	E(t)10 ³ (0 ³)	E(t)tAt (A)
20	17	7,50	4,32
48	14,5	6,40	7,37
72	13	5,73	9,90
96	10,5	4,63	10,66
120	8,5	3,75	10,80
144	8	3,53	12,19
168	6,1	2,69	10,81
192	5	2,20	10,16
216	4	1,76	9,12
240	3,2	1,41	8,12
264	2,3	1,01	6,33
288	0,7	0,57	3,93
312	0,7	0,31	2,32
336	0,3	0,13	1,05
360	0	0	0

$$\bar{E}_S = 267,92 \text{ s}$$

$$\Sigma = 107,12$$



- 1) - A. ZOULALIAN et J. Villermaux
- Chimie et Industrie
Genie Chimique Vol. 103 N°8 Page 973 Mai 1970
- 2) - J. Villermaux
- Genie de la réaction chimique
- Theorie générale des reacteurs chimique ENSIC (NANCY) 1976.
- 3) - J. Villermaux
" Reacteurs chimiques "
techniques de l'ingenieur 1980
- 4) - J. Lede et J. Villermaux
Journal de chimie physique Tomme 4 Avril 1977
- Tome 74 N° 7.8 Juillet - Aout 1977.
- 5) - Houzelot (J.L) et J. Villermaux
Journal chimie - physique Tome 73 N°7-8 Page 807 1976.
- 6) - O. LEVENSOIELE
Chemical reaction engeneering 2nd eddition J. Willey New-York
1972.
- 7) - LAURENT. A et Charpentver J.C
Journal de Chimie physique Tome 74 N° 10 Octobre 1977.

- 8) - P. BENEDEK et A. LASZIO
Les bases scientifiques du Genie Chimique Dunod 1972
- 9) - V. Kafaray
- Methodes cybernetiques et technologies chimiques 1972
- 10) - P. Wuithier
Le pétrole " Raffinage et Genie Chimique Tome 11 1974
- 11) - K. WINNACKER L. KUCHLER
Genie Chimique edition eyrolles 1963
- 12) - I.P. Mukhlyonov
Calculation of chemical technologie cal Processes 1979
- 13) - J. Givaudan
Precis de Genie Chimique 1960.
- 14) - Chemical reaction engeneering Nice Sixth international symposium on
chemical reaction engeneering Nice France March 25 - 26 - 27 - 1971
- 15) - G. COGNET
" Calcul des réacteurs E.N.P. ALGER.
- 16) - M. Nordine
These de Fin d'etude Juin 1981
- 17) - M. Cherief et M. CHEBAB
Thèse de Fin d'Etude 1975.

