

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA -BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de Technologie Alimentaire
Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire (LRTA)

Mémoire de magister

En vue de l'obtention du titre de magister en Technologie Alimentaire
Option : Génie Alimentaire

Thème

Caractérisation du micromélange dans un réacteur à géométrie torique

Présenté par :

M^{elle} IMERZOUKENE Faiza

Devant le Jury:

Monsieur BENAMARA Salem.

Monsieur BENRACHDI Khaled.

Monsieur CHERGUI Abdalmalek

Monsieur NOURI L'hadi

Monsieur. YEDDOU Mohamed Redha.

Professeur (UMBB)

Professeur (UMBB)

Charge de cours (ENP)

Maître de conférence (UMBB)

Charge de cours (UMBB)

Président

Examinateur

Examinateur

Encadreur

Co-encadreur

Année Universitaire 2007-2008

ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة المزيج في مفاعل طوقي مغلق. لقد قمنا بدراسة المزيج على سلميين ماكروسكوبي و جزيئي أو ميكروسكوب.
إن دراسة المزيج الماكروسكوبي قد تمت بطريقة الناقلية التي تمكننا من تحديد المميزات الأساسية للمزيج الماكروسكوبي و التي تتمثل في زمن المزج (t_m) و زمن المرور (t_c).
أما دراسة المزيج الجزيئي فهي تركز على الطريقة الكيميائية و المتمثلة في تفاعل كيميائي من نوع متوازي.-
تنافسي و هو التفاعل الكيميائي ايوديت-ايودات حتى نستطيع استخراج خصائص المزيج الجزيئي و هي فعالية المزج (α) و زمن المزيج الجزيئي (t_m).

الكلمات الدالة

مفاعل طوقي - المزيج الجزيئي - المزيج - فعالية المزج. التميز.

Résumé :

L'objectif de ce travail est la caractérisation du mélange à une échelle macromoléculaire « macromélange » et moléculaire « micromélange » dans un réacteur torique fermé.

La caractérisation du macromélange a été réalisée à l'aide de la méthode conductimétrique qui permet d'accéder aux caractéristiques de macromélange : le temps de mélange (t_m) et le temps de circulation (t_c).

L'étude du micromélange a été établie à l'aide d'une méthode chimique test basée sur un système de réaction de type parallèle concurrente, il s'agit du système iodite-iodate dans le but de déterminer les paramètres caractéristiques du micromélange, à savoir l'efficacité du micromélange (α) et le temps de micromélange (t_m).

Most clefs:

Réacteur torique – Micromélange – Mélange - L'efficacité du micromélange – La ségrégation.

Abstract :

The objective of this work is the characterization of the mixing on a macromolecular scale "macromixing" and on a molecular scale "micromixing" in a closed torus reactor.

The characterization of the macromixing was realized by means of the conductimetric method which allows to reach the characteristics of macromixing: the time (t_m) and the traffic time (t_c).

The study of the micromixing was established by means of the chemical method test based on a system of parallel competing reactions, it is about the system iodite-iodate with the aim of determining the characteristic parameters of the micromixing, namely the efficiency of the micromixing (α) and the micromixing time (t_m).

Keywords:

Torus reactor – Micromixing – Mixing - Efficiency of the micromixing – Ségrégation.

Remerciement

Grâce à Dieu le Tout Puissant ce mémoire a été réalisé. Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Recherche de Technologie Alimentaire de L'UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES (UMBB).

Je tient tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus vif a Monsieur L'HADI NOURI, maître de conférence à l'UMBB, pour m'avoir dirigée dans mon travail et pour son soutien, son écoute et sa patience tout le long de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur MOHAMED.REDDHA YEDDOU, chargé de cours à l'UMBB, pour ses encouragements, ses conseils fructueux et pour m'avoir co-encadré durant ce travail.

Monsieur SALEM BENAMARA, professeur à l'UMBB, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de jury de cette thèse qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Messieurs BENRACHDI Khaled, professeur à l'UMBB et CHERGUI Abdalmalek , chargé de cours à l'ENP d'avoir accepté d'être parmi les membres du jury.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à tous les membres du Laboratoire de Recherche de Technologie alimentaire, en particulier M^{elle} R. ABDELLAOUI. K. HIDOUS, M^{me} N. BENMALEK, M^f A. DJOUAB et M^f Y. NOUI.

Merci à toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Abréviations

c_1, c_2, c_3 : coefficients
 d_1 : Diamètre extérieur du mobile d'agitation (mm).
 d_2 : Diamètre intérieur du mobile d'agitation (mm).
DO : densité optique.
 D_t : Diamètre intérieur de la section du réacteur torique (mm).
E(ts) : Fonction de distribution des temps de séjour.
 F_g : Facteur géométrique.
 L_t : Longueur moyenne du réacteur torique (mm).
N : Vitesse de rotation du mobile d'agitation (tr/s).
 N_p : Nombre de puissance.
 N_θ : Nombre de circulation.
Re : Nombre de Reynolds de l'écoulement.
Rem : Nombre de Reynolds de mélange.
 Re_λ : Nombre de Reynolds à l'échelle de Kolmogorov
 R_T : Rayon de courbure du réacteur torique (mm).
 t_c : Temps de circulation (s).
 t_m : Temps du mélange (s).
Temps du micromélange (s).
U : Vitesse instantanée (m/s).
 u'_x : Valeur quadratique moyenne de fluctuation de vitesse u_x (m/s).
 \bar{U}_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s).
 V_R : Volume du réacteur (litre).
Xs : Indice de ségrégation.
Zt : position d'injection par rapport au mobile d'agitation.

Lettres Grecques :

Φ : Angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation (degré).
 ρ : Masse volumique (Kg/m³).
 μ : Viscosité dynamique (Pa.s).
 ν : Viscosité cinématique (cm²/s).
 λ_K : Dimension caractéristique de petits tourbillons à l'échelle de Kolmogorov (m).
 λ_B : Dimension caractéristique de petits tourbillons à l'échelle de Batchelor (m).
 λ : longueur d'onde
 ε_0 : Coefficient d'extinction moléculaire (m²/mole).
 ε : Puissance spécifique dissipée localement (W/kg).
 $\bar{\varepsilon}$: Puissance moyenne fournie par le mobile d'agitation (W/kg).
 Φ : Coefficient de proportionnalité.
 α : Efficacité du micromélange

Liste des figures

Etude bibliographique

Figure I-1 : Evolution temporelle de la conductivité de la solution dans un réacteur torique fermé.....	7
Figure I-2 : Distribution du temps de séjour dans un réacteur.....	11
Figure II-1 : Schéma descriptif du macro et micromélange.....	13
Figure II-2 : Etats extrêmes du mélange.....	16
Figure II-3 : Echelle et intensité de ségrégation.....	17
Figure II-4 : Enregistrement de la vitesse instantanée U du liquide en un point donné en fonction du temps.....	18
Figure II-5 : Structure d'un écoulement turbulent.....	19
Figure II-6 : Les étapes du micromélange.....	22
Figure II-7 : Schéma du modèle d'agrégat érodé.....	24
Figure II-8 : Schéma du modèle IEM.....	25
Figure II-9 : Schéma du modèle d'incorporation.....	25
Figure II-10 : Schéma du modèle de diffusion.....	27

Etude expérimentale

Figure I-1 : Réacteur torique fermé.....	34
Figure I-2 : Hélice marine à trois pales.....	35
Figure I-3 : courbes caractéristiques de l'évolution de la concentration dans le réacteur en fonction du temps.....	37
Figure I-4 : Variation du temps de mélange en fonction du nombre de Reynolds de mélange et de la vitesse d'agitation.....	39
Figure I-5 : Variation du temps de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.....	40
Figure I-6 : Variation de la vitesse moyenne de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.....	41
Figure I-7 : Variation du temps de mélange en fonction du temps de circulation.....	42
Figure I-8 : Variation du produit $N.t_m$ en fonction du nombre de Reynolds de mélange.....	43

Figure II-1 : Réacteur torique fermé.....	44
Figure II-2 : Influence du temps d'injection sur l'indice de ségrégation.....	49
Figure II-3 : Influence du temps d'injection d'acide.....	54
Figure II-4 : Indice de ségrégation en fonction du nombre d'injection à la position P ₃	55
Figure II-5 : Influence de la vitesse d'agitation et de la position d'injection sur l'indice de ségrégation.....	56
Figure II-6 : Variation de l'efficacité du micromélange en fonction de la vitesse d'agitation et de la position d'injection.....	56
Figure II-7 : Variation du coefficient de proportionnalité Φ en fonction de la position par rapport au mobile d'agitation.....	59
Figure II-8 : Variation du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation et de la position d'injection.....	60
Figure II-9 : Variation de l'efficacité du micromélange en fonction du taux de dissipation de l'énergie spécifique locale.....	62

Liste des tableaux

Etude bibliographique

Tableau I-1 : Travaux antérieurs.....	5
Tableau I-2 : Les principales corrélations.....	6
Tableau I-3 : Méthodes de mesure du temps de mélange.....	9
Tableau I-4 : Les différentes valeurs de N_0	10
Tableau I-5 : Différentes corrélations proposées.....	10
Tableau II-1 : Valeurs de Φ pour les différents points d'injection utilisés dans un réacteur agité.....	20
Tableau II-2 : Quelques modèles de micromélange proposés.....	23
Tableau II-3 : Exemple de réactions simples sensibles aux effets du micromélange.....	28
Tableau II-4 : Exemple de réactions consécutives concurrentes.....	30
Tableau II-5 : Exemple de réactions compétitives parallèles.....	31

Etude expérimentale

Tableau I-1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique.....	35
Tableau I-2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation du type hélice marine...35	35
Tableau I-3 : Valeurs expérimentales des différentes caractéristiques déterminées dans le réacteur torique.....	38
Tableau II-1 : Coordonnées des positions d'injection par rapport au mobile d'agitation.....	44
Tableau II-2 : Les différentes lois cinétiques.....	46
Tableau II-3 : Les différentes valeurs du coefficient d'extinction de I_3^-	48
Tableau II-4 : Quantités des réactifs utilisés pour préparer 5 litres de solution.....	50
Tableau II-5 : Valeurs de Φ déterminés aux différents points d'injection.....	59

SOMMAIRE

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

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Réacteur torique

I- Introduction.....	3
II- Travaux antérieurs.....	3
III- Définition des paramètres hydrodynamiques.....	5
III- 1- Régime d'écoulement.....	5
III- 2- Temps de circulation (t_c).....	7
III- 3- Temps de mélange (t_m).....	8
III- 4- Nombre de circulation (N_o).....	9
III- 5- Distribution du temps de séjour (DTS).....	10

Chapitre II : Etude du micromélange.

I- Introduction.....	13
II- Travaux antérieurs.....	14
III- La ségrégation au sein d'un fluide.....	16
IV- Décroissance de la ségrégation.....	17
IV-1- La théorie de turbulence.....	18
IV-2- Les modèles du micromélange.....	21
IV-2-1- Modèle d'agrégat érodé.....	24
IV-2-2- Modèle d'interaction par échange avec la moyenne IEM.....	24
IV-2-3- Modèle d'incorporation.....	25
IV-2-4- Modèle de diffusion moléculaire.....	26
V- Caractérisation du micromélange par des méthodes chimiques.....	27
V-1- Réaction simple.....	28

V-2- Réactions consécutives concurrentes.....	29
V-3- Réactions compétitives parallèles.....	30
V-4- Nouvelle réaction.....	32

Etude expérimentale

Chapitre I : « Le macromélange »

I- Objectif de l'étude.....	34
II- Dispositif expérimental.....	34
III- Choix de la méthode de caractérisation.....	36
IV- Mode opératoire.....	36
V- Acquisition des données.....	36
VI- Résultats et discussion.....	36
VI-1- Temps de mélange.....	38
VI-2- Temps de circulation.....	39
VI-3- La vitesse moyenne de circulation.....	40
VI-4- Nombre de circulation.....	41
VI-5- Le produit $N.t_m$	42
VII- Conclusion.....	43

Chapitre II : « Le micromélange »

I Objectif de l'étude.....	44
II- Dispositif expérimental.....	44
III- Choix de la méthode.....	45
IV- Présentation du système iodite/iodate.....	45
IV-1- principe.....	45
IV-2- Cinétique de réaction de Dushman.....	46
IV- 3- Choix du pH.....	46
IV-4- Indice de ségrégation.....	47
IV- 5- Détermination de la concentration de l'iode $[I_2]$	47
IV- 6- Détermination de la concentration de tri iodure $[I_3^-]$	48

IV-7- Détermination de l'efficacité du micromélange.....	49
IV-8- Détermination du temps d'injection.....	49
IV- 9- Procédure expérimentale de mise en oeuvre du système iodite/iodate.....	50
V- Mode opératoire.....	52
VI- Résultats et discussion.....	53
VI-1- Influence du temps d'injection d'acide.....	53
VI-2- Validité de la méthode à injections successives.....	54
VI- 3- Influence de la vitesse d'agitation et de la position d'injection.....	55
VI- 4- Le temps de micromélange (t_m).....	57
VI- 5- Comparaison de l'efficacité du micromélange dans le réacteur torique à d'autres configurations.....	60
VII- Conclusion.....	62
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE.....	64
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	66

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le mélange est une opération qui a un effet étroitement lié à un grand nombre d'applications, telles que les réactions chimiques, le transfert thermique, l'extraction liquide-liquide, la cristallisation, etc... Dans chacune de ces applications le mélange intervient comme un moyen qui assure l'homogénéisation, le refoulement, le cisaillement et le mélange des différentes espèces présentes dans le réacteur.

La description du mélange fait appel à deux concepts : Le macromélange et le micromélange.

Le macromélange, concerne le mélange à l'échelle du réacteur, caractérisé par une macrostructure homogène dans tout le réacteur.

Le micromélange, concerne le mélange à l'échelle moléculaire, caractérisé par une texture fine du fluide et par la dynamique de renouvellement de l'environnement autour de chaque molécule. L'état de micromélange influe considérablement sur la qualité des produits, la sélectivité et le rendement de certaines réactions chimiques.

L'étude entreprise dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire de Recherche de Technologie Alimentaire de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de Boumerdes.

Le but de ce travail est la caractérisation du macro et micromélange dans un réacteur à géométrie torique fermé, qui peut présenter des potentialités d'application en milieu industriel. Cette étude s'articule en deux parties, la première sera consacrée à la caractérisation de l'écoulement et du macro-mélange, alors que la deuxième partie traitera le mélange à l'échelle moléculaire (micromélange).

La caractérisation de l'écoulement et le macro-mélange dans le réacteur a été réalisée à l'aide de la méthode conductimétrique qui permet de suivre l'évolution de la concentration d'un traceur en fonction de la vitesse d'agitation. Cette évolution permet d'accéder aux paramètres caractéristiques du mélange, le temps de mélange (t_m) et le temps de circulation (t_c).

Pour l'étude du micromélange, nous avons adopté la méthode chimique test basée sur un système de réaction de type parallèle concurrente, où la première est une réaction de neutralisation, la deuxième est une réaction d'oxydo-réduction (réaction de Dushman) entre les ions iodure et iodate.

Différents paramètres ont été étudiés à savoir :

- l'influence du temps d'injection ;
- l'efficacité de la méthode en utilisant la technique à plusieurs injections ;
- l'influence de vitesse d'agitation ;
- l'influence de position d'injection.

En fin une conclusion qui rassemble les différents résultats obtenus dans cette étude ainsi que les perspectives qui pourront être envisagées dans le futur.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

REACTEUR TORIQUE

I- Introduction :

Depuis plusieurs années, les chercheurs, dans le domaine de génies des procédés, ont montré que les réacteurs agités présentent des limites de performances dans certains procédés de polymérisation ou biologique (dépôt de polymères ou des microorganismes, l'existence de volume mort et une faible capacité de transfert d'oxygène, ect...). Tous ces inconvénients ont incité les chercheurs à envisager de nouveaux types de réacteur qui assurent une circulation homogène et nécessitent une faible puissance d'entraînement.

C'est dans ce contexte que les réacteurs toriques ont fait leur apparition car ils présentent une alternative prometteuse aux réacteurs à cuve agitée. En effet, le réacteur torique possède de nombreux avantages :

- sa conception est simple et les conditions d'écoulement sont presque identiques en tout points ; **(Boesinger et coll, 2003)**
- il induit de faible taux de cisaillement ainsi que de faible perte de charge ; **(Khalid coll, 1992)**
- absence de volume mort ;
- mélange radial efficace permettant une répartition uniforme et homogène, **(Belleville et coll, 1992)**
- puissance consommée relativement faible ;
- l'extrapolation de ces performances est a priori relativement aisée.

II- Travaux antérieurs :

En 1979, **Sato et coll** ont étudié l'hydrodynamique dans un réacteur à boucle ouvert de forme rectangulaire, ils ont constaté que la présence des chicanes ainsi que le type d'agitateur utilisé influent considérablement sur la distribution des vitesses. Ils ont évalué et comparé les pertes de charge au niveau des parties coudées et les parties droites du réacteur

Murakami et coll, 1982, ont étudié l'influence de certains paramètres géométriques tels que, le diamètre, l'angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation, la présence des chicanes et le mode de fonctionnement du réacteur sur la puissance dissipée. Ils ont constaté que la présence des chicanes n'a pas d'influence et que la puissance dissipée est légèrement supérieure dans les systèmes ouverts que celle dissipée dans les systèmes fermés.

L'étude effectuée par **Leaderach et Widmer, (1984)** a montrée que la production de la biomasse par fermentation dans un réacteur torique en fonctionnement discontinu était 40% plus élevée que celle obtenue dans un réacteur agité. Cette différence est due à l'absence de dépôt au niveau des parois du réacteur torique, ce qui permet à toute la biomasse présente de prendre ainsi une part active à l'échange de matière.

Kresbert et coll, (1988), ont montré l'intérêt du réacteur torique par rapport au réacteur parfaitement agité pour la production de *Xanthomonas campestris* sur la base du taux de transfert d'O₂ et sur la production de Xanthane. Ils ont constaté que la quantité de glucose transformée en Xanthane est plus importante dans le réacteur torique que dans le réacteur parfaitement agité.

La caractérisation de l'écoulement dans le réacteur torique a fait l'objet d'étude effectuée par **Tanaka et coll (1989)**, en se basant sur la détermination de la vitesse moyenne de circulation, la distribution de la vitesse et des pertes de charge. Ils ont établi des relations empiriques entre les conditions d'agitation et les caractéristiques d'écoulement du fluide dans ce type de réacteur.

Hosogai et Tanaka (1992), ont étudié l'influence du diamètre et de la vitesse d'agitation sur la distribution de la taille finale des particules en suspension dans un réacteur torique. Ils ont établi une expression corrélant le diamètre final des particules en fonction de la puissance dissipée.

Belleville et coll (1992), ont caractérisé l'écoulement dans réacteur torique de 2,1 litres. Ils ont proposé l'utilisation d'un facteur géométrique afin de corrélérer la variation de la vitesse de circulation du fluide en fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur. Ils ont étudié également, l'influence de la viscosité sur la vitesse de circulation.

Nouri. (1994) a caractérisé l'écoulement et le mélange dans trois réacteurs toriques de volume différent, il a proposé des corrélations empiriques permettant de prédire la vitesse moyenne de circulation en fonction des conditions d'agitation et des caractéristiques géométriques des réacteurs. Par ailleurs il a étudié la mise en œuvre de l'hydrolyse enzymatique des protéines de blé afin de comparer les performances du réacteur torique au réacteur agité.

Benkhelifa. (2000) a étudié l'hydrodynamique des réacteurs toriques en fonctionnement fermé et ouvert en utilisant la distribution des temps de séjour (DTS) par une méthode conductimétrique. Elle a constatée que le réacteur torique se comporte lors de chaque circulation comme un réacteur de type piston, caractérisé par une faible dispersion axiale aussi bien en fonctionnement fermé que ouvert et cela quelque soit le

régimes d'écoulement, ce qui le rend industriellement intéressant. Pour tester les potentialités du réacteur torique, elle a étudiée la mise en œuvre de la transformation des protéines de blé et de lait à par des enzymes immobilisées sur des billes.

Le **Tableau I-1** rassemble d'autres travaux portant sur la caractérisation des réacteurs toriques.

Tableau I-1 : Travaux antérieurs.

Référence	Type de réacteur	Mobile d'agitation	Etude effectuée
Hamani. (1999)	Réacteur torique fermé	Hélice marine Turbine à pale inclinée	Etude hydrodynamique
Kaoua. (2000)	Réacteur torique fermé	Hélice marine Turbine à pale inclinée	Caractérisation de l'écoulement et du mélange
Rihani. (2001)	Réacteur torique fermé	Hélice marine Turbine à pale inclinée	Saponification de l'acétate d'éthyle par la soude
Atmani (2002)	Réacteur torique ouvert Réacteur parfaitement agité	Hélice marine Turbine à pale inclinée Turbine à pale droite	Modélisation du réacteur torique et comparaison avec le réacteur agité
Khalid et coll (1995)	Réacteur torique à longueur droite (RTLD)	Hélice marine	Etude de la distribution de pression dans le réacteur torique

III- Définition des paramètres hydrodynamiques

III-1- Régime d'écoulement :

Le régime d'écoulement dans le réacteur torique peut être défini en fonction des caractéristiques géométriques et des propriétés du fluide, grâce au nombre de Reynolds d'écoulement Re et au nombre de Reynolds de mélange Rem donnés par les équations suivantes :

$$Re = \rho \cdot \bar{U}_c \cdot D_t / \mu$$

$$Rem = \rho N d_1^2 / \mu$$

Tel que :

d_1 : Diamètre extérieur du mobile d'agitation (mm).

D_t : Diamètre intérieur de la section du réacteur torique (mm).

N : Vitesse de rotation du mobile d'agitation (tr/s).

\bar{U}_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s).

ρ : Masse volumique (Kg/m³).

μ : Viscosité dynamique (Pa.s).

Plusieurs corrélations ont été proposées afin d'établir une relation entre nombre de Reynolds d'écoulement Re et nombre de Reynolds de mélange Rem . (**Tableau I-2**).

Tableau I-2 : Les principales corrélations

Auteur	Géométrie du réacteur	Mobile utilise	Principales corrélation
Murakami et coll. (1982)	Réacteur de forme rectangulaire. $V_R=22$ l.	Turbine à pale inclinée.	Pour $Re=10^4-10^5$ $N_p=f(\sin\Phi)^2$
Tanaka et coll. (1989)	Réacteur torique, $V_R=2,3$ l	Hélice marine, turbine à pale inclinée.	$\frac{Re}{Rem} = \left(\frac{c_1}{Rem^{c_1}} + c_3 \right)^{-1}$ $\frac{Re}{Rem} = c^{st}$ pour $Rem > 1,5 \cdot 10^5$
Hosogai et coll. (1992)	Réacteur torique $V_R=2,3$ l.	Turbine à pale inclinée.	$\frac{Re}{Rem} = \left(\frac{c_1}{Rem^{c_1}} + c_3 \right)^{-1}$ $\frac{Re}{Rem} = 1$ pour $2 \cdot 10^4 < Rem < 1,5 \cdot 10^5$
Nouri (1994)	Réacteur torique. $V_R=2,1$ l, $V_R=2,25$ l Réacteur de forme rectangulaire $V_R=9,1$ l	Hélice marine.	$Re=1,3 \cdot Fg \cdot Rem$ Pour $Rem > 4000-6000$. $Re=4 \cdot 10^{-3} \cdot Fg \cdot Rem^{1,67}$ pour $Rem < 4000-6000$ $Fg = \left[\frac{d_1^2 - d_2^2}{d_2^2} \right]^{0,025} \sin\Phi$

c_1, c_2, c_3 : coefficients qui dépendent du type de mobile d'agitation utilisé.

Le rapport Re/Rem tend vers une constante qui dépend des caractéristiques géométriques du mobile d'agitation. Il est égal à 1 pour $2 \cdot 10^4 < Rem < 1,5 \cdot 10^5$ où le mobile d'agitation est une turbine à pale inclinée. (**Hosogai et coll. (1992)** et **Tanaka et coll. (1989)**)

Selon les travaux de **Nouri. (1994)**, **Benkhelifa. (2000)**, **Herrell. (1968)**, l'écoulement au sein du réacteur torique est proche à un écoulement piston en se basant sur la détermination

des coefficients de dissipation axial, et cela dans un intervalle compris entre 0,001 et 0.1 m²/s correspond à un nombre de Reynolds de mélange compris entre 10⁴ et 10⁵.

III-2- Temps de circulation (t_c) :

C'est le temps nécessaire à un élément fluide pour parcourir une circulation complète dans le réacteur

Il est fonction de :

- La vitesse de rotation du mobile d'agitation ;
- Les caractéristiques du fluide ;
- La géométrie du réacteur et du mobile d'agitation.

Le temps de circulation est obtenu dans le réacteur torique à partir de la courbe donnant l'évolution temporelle de la conductivité de la solution, en réponse à une injection de type impulsion. Cette courbe a une forme périodique en raison du passage répété dans le réacteur d'un même élément fluide. Le temps moyen de circulation correspond alors à l'intervalle de temps séparant deux pics successifs. (**Figure I-1**)

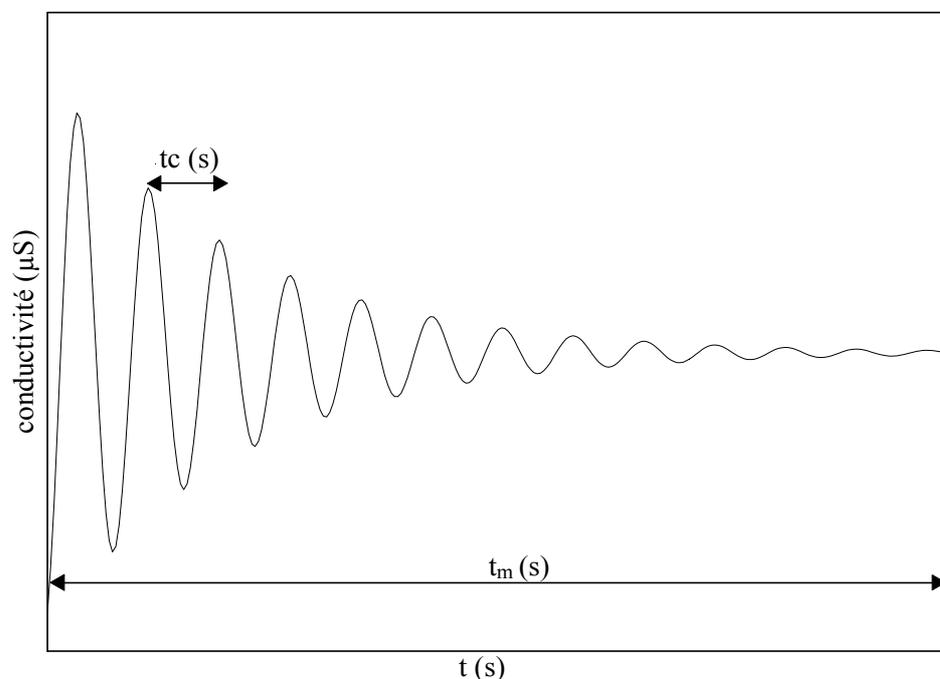


Figure I-1 : Evolution temporelle de la conductivité de la solution dans un réacteur torique fermé. (Roustan 2000)

D'après **Kaoua. (2000)**, t_c diminue avec l'augmentation de vitesse d'agitation, quelque soit le type d'agitateur et avec l'augmentation du diamètre et l'angle d'inclinaison des pales.

La valeur moyenne des temps de circulation $\overline{t_c}$ dans le réacteur permet d'accéder, pour une vitesse d'agitation donnée, à la vitesse moyenne de circulation U_C , d'après la relation :

$$\overline{U_C} = L_t / \overline{t_c}$$

Où L_t est la longueur moyenne du réacteur.

- Elle varie linéairement avec la vitesse d'agitation quelque soit le type et les caractéristiques géométriques du mobile d'agitation. (**Nouri. (1994)**., **Kaoua. (2000)**., **Hamani. (1999)**)

- Elle décroît lorsque la viscosité de la solution augmente et cela pour une vitesse d'agitation donnée. (**Nouri. 1994**)

- **Nouri. (1994)** a constaté que pour un nombre Re_m donné la vitesse moyenne de circulation est indépendante du diamètre du mobile d'agitation.

III-3- Temps de mélange (t_m) :

Il est définie comme étant le temps nécessaire pour obtenir un mélange d'un degré d'homogénéisation donné dans des conditions d'agitation bien déterminé, c'est-à-dire, c'est l'intervalle de temps entre le début de l'injection de traceur et le moment où une composition uniforme est obtenus dans la masse fluide (**Figure I-1**). (**Roustan 2000**)

En général, on considère pour la mesure du temps de mélange (t_m) dans les réacteurs un degré d'homogénéisation de 99%, telle que les variations des concentrations ne constituent que 1% de la valeur moyenne de la concentration.

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer le temps de mélange. Ces principales méthodes ainsi leurs avantages et inconvénients sont illustrés dans le **Tableau I-3**.

Tableau I-3 : Méthodes de mesure du temps de mélange.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Colorimétrique avec réaction chimique	<ul style="list-style-type: none"> - pas de capteur de mesure - la décoloration d'un fluide est facile à déterminer. 	<ul style="list-style-type: none"> - demandent une observation visuelle - ne s'appliquent pas pour fluides opaques - consommation de fluides.
Thermique	<ul style="list-style-type: none"> - pas de modification de la nature des fluides - ne consomme pas de produits 	<ul style="list-style-type: none"> - la cuve doit être isolée thermiquement. - appareillage important et coûteux
Des traceurs radioactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Valable quelque soit le système agité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de la radioactivité (implication pratique et financière)
Conductimétrique	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisent des capteurs très simples et de produits bon marché. - mise en œuvre rapide - -résultats corrects 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite de renouveler les fluides au bout d'un certain nombre d'essai

III-4- Nombre de circulation (N_0) :

Le nombre de circulation N_0 est définie comme étant le rapport entre le temps de mélange et le temps de circulation :

$$N_0 = t_m / t_c$$

Le N_0 est le nombre de circulation nécessaire pour atteindre un degré d'homogénéisation donnée. Il permet de caractériser le mélange dans les réacteurs.

D'après **Nouri**, le nombre de circulation N_0 est constant quelque soit le nombre de Reynolds de mélange et les dimensions des mobiles d'agitation. D'autre part, il a constaté que le N_0 est plus faible dans le réacteur parfaitement torique que dans un réacteur torique de forme carrée, comme le montre le **Tableau I-4**, en raison de l'influence des longueurs droites et la taille du réacteur.

Tableau I-4 : Les différentes valeurs de N_0 . (Nouri. 1994)

Types de réacteurs	Réacteur parfaitement torique (2,1 litres)	Réacteur parfaitement torique (5,25 litres)	Réacteur torique de forme carrée (9,1 litres)
Nombre de circulation N_0	14	15	40

Plusieurs corrélations ont été proposées pour définir la relation entre le temps de mélange et le temps de circulation. (Tableau I-5)

Tableau I-5 : Différentes corrélations proposées donnant le temps de mélange en fonction du temps de circulation

Auteurs	Corrélations	Type de réacteur
Villiermaux (1988)	$t_m = 4 t_c$	Réacteur à cuve agitée
Komori et coll (1988)	$t_m = 1,2 t_c$	Réacteur à cuve agitée
Atmani (2002)	$t_m = 24 t_c$	Réacteur torique ouvert

L'écart observé entre ces différentes corrélations est dû probablement aux caractéristiques géométriques des réacteurs utilisés et aux degrés d'homogénéisation choisis par les auteurs.

III-5- Distribution du temps de séjour (DTS) :

Les réacteurs réels ont un comportement qui s'écarte plus ou moins des modèles idéaux (écoulement de type piston et parfaitement agité). Il serait intéressant de pouvoir chiffrer cet écart par rapport à l'idéalité. C'est dans ce contexte que la notion de distribution des temps de séjour, proposée par **DanckWerts** en 1953 présente un intérêt tout particulier.

Lors d'un écoulement d'un fluide à travers un réacteur de volume V , les diverses molécules de fluide séjournent à l'intérieur du réacteur pendant des temps qui dépendent directement du type d'écoulement et de la géométrie du réacteur. Ces temps de séjour t_s peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen $\bar{t}_s = V/Q$. Il existe donc, une distribution des temps de séjour $E(t_s)$ qui dépend du type d'écoulement (**Trambouze., 2002**).

Elle est définie, telle que, $E(t_s)d t_s$ est la fraction de débit de sortie contenant des molécules d'âges compris entre t_s et t_s+dt_s . (**Figure I-2**)

$E(t_s)$ est donc la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie et par conséquent :

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

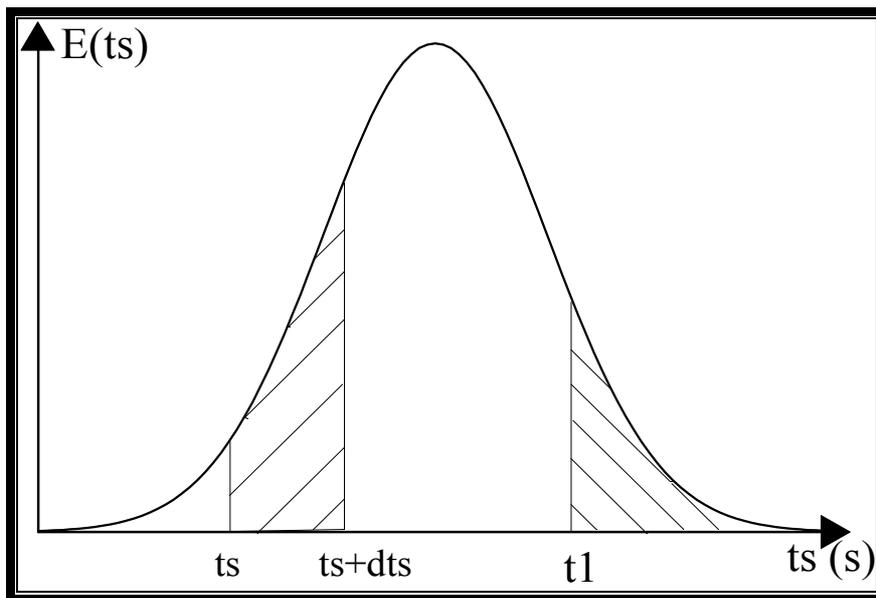


Figure I-2 : Distribution de temps de séjour dans un réacteur. (**Trambouze., 2002**)

NB : la notion de distribution des temps de séjour conservé pour les réacteurs toriques ouvert. Dans le cas d'un réacteur fermé le fluide restant confiné dans le réacteur. Pour cette raison on parlera de l'évolution temporelle de concentration.

- **Détermination expérimentale de la DTS :**

La méthode des traceurs est très souvent utilisée ; elle consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur déplacement au sein du réacteur. Pour cela, on utilise une substance radioactive, colorée ou chimique, ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par une propriété physique caractéristique telles que, la conductivité électrique, thermique...etc.

On applique un certain signal à l'entrée du réacteur, telle qu'une injection sous forme impulsion ou échelon, de façon à ne pas perturber l'écoulement, et on mesure à la sortie

l'évolution temporelle de la concentration de ce traceur. On en déduit ainsi des renseignements sur le comportement interne du fluide (**Villermux. 1993**).

- **Méthode conductimétrique** : C'est une méthode de traçage permettant la détermination expérimentale de la DTS. Elle a été choisie pour sa facilité d'utilisation car elle nécessite des capteurs simples et des produits accessibles commercialement.

Cette technique consiste à enregistrer l'évolution temporelle de la conductivité électrique d'une solution concentrée d'un électrolyte fort (acide, base) injectée en faible quantité. La conductivité électrique mesurée est proportionnelle à la concentration, cette mesure permet l'obtention de l'évolution temporelle de concentration de traceur, représentative de la distribution des temps de séjour au sein du réacteur.

Chapitre II

ETUDE DU MICROMELANGE

I- Introduction :

Le mélangeage est une opération universellement rependue dans les procédés industriels de transformation de la matière, telles que, les industries agroalimentaires, cosmétique, pharmaceutique, des polymères et des peintures, etc...

Dans les fermenteurs industriels l'agitation permet une homogénéisation optimale du milieu, nécessaire pour assurer l'ensemble des processus biologiques sans perturbation du métabolisme des bactéries

En fait, le rôle du mélange est de favoriser le contact entre des espèces réactives. Dans le cas d'une réaction chimique, la transformation des réactifs s'opère à l'échelle moléculaire et par conséquent, est fortement conditionnée par l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres. On entrevoit ici, l'idée de l'échelle du mélange (**Figure II-1**) :

- le macromélange, mélange à l'échelle du réacteur.
- le micromélange, mélange à l'échelle moléculaire.

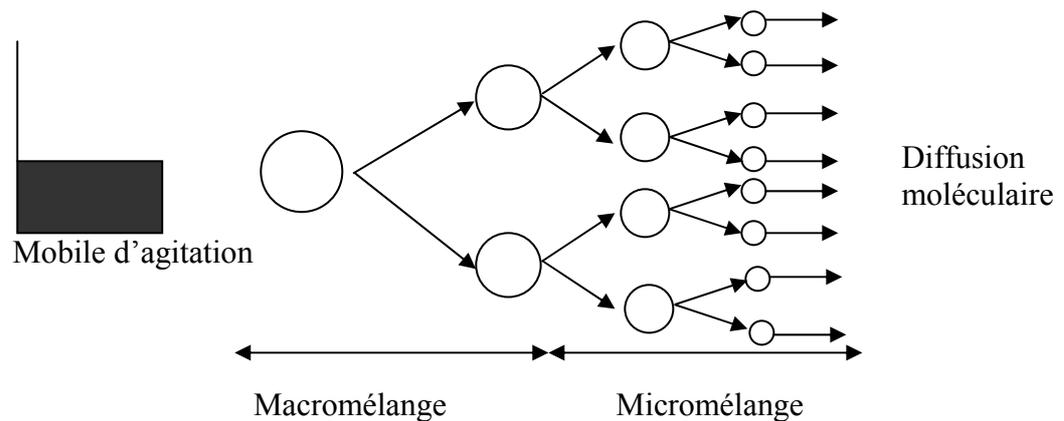


Figure II-1 : Schéma descriptif du macro et micromélange. (**Guichardon., 1996**)

La notion de micromélange a vu le jour dans les années 50 grâce aux travaux de **Danckwerts (1959)**, **Zwietering (1959)**. Depuis cette époque, de nombreuses études ont été effectuées reconnaissant l'importance du micromélange dans les processus de mise en œuvre de transformation.

Le micromélange ou le mélange à l'échelle moléculaire est l'ensemble des phénomènes qui caractérisent la texture fine du mélange. (**Villermoux, 1993**). Il intervient à la réduction progressive des dimensions des éléments de fluide, par déformation et fragmentation, jusqu'à atteindre l'homogénéisation au niveau moléculaire. (**Trambouze, 2002**)

Jusqu'à présent, l'importance et l'impact du phénomène du micromélange sur la sélectivité, le rendement et la qualité des produits de synthèse chimique ou biologique a attiré un très grand nombre de chercheurs à exploiter un tel domaine. L'ensemble des travaux qui ont été entrepris ont fait l'objet de caractérisation du micromélange dans des réacteurs semi fermés ou ouverts par des réactions testes ou par des modèles adéquats. A notre connaissance, le réacteur à géométrie torique n'a fait l'objet d'aucune étude de caractérisation du micromélange, relativement aux réacteurs classiques, ce qui donnera le caractère original de ce travail.

II- Travaux antérieurs :

Meyer et coll., (1990), ont étudié le micromélange à haute viscosité en utilisant des réactions de polymérisation. L'expérience consiste à transformer 80% de monomère en polymères dans des réacteurs tubulaires de différentes configurations. Ils ont établi des corrélations empiriques entre le degré de ségrégation, l'énergie dissipée et le temps de micromélange. Ils ont constaté que la viscosité et la conception du réacteur influe considérablement sur l'efficacité du micromélange.

Thoma et coll., (1991), ont étudié les interactions micro et macromélange dans des réacteurs à cuve agitée en semi-fermé en utilisant une réaction d'azocouplage consécutive et compétitive entre l'ion 1-naphtolate et l'ion 4-sulfophényle diazonium. En mélange parfait les valeurs de l'indice de ségrégation X_s pouvant être utile comme indice de mélange. L'influence de la position, le débit d'alimentation, la vitesse d'agitation, la concentration et la taille du réacteur sur la sélectivité ont été étudiés.

Fournier et coll., (1996), ont étudié l'état local du micromélange dans des réacteurs de 1 et 20 litres. Ils ont défini un indice de ségrégation (X_s) pour un système réactionnel de type compétitif qui permet de déterminer l'état du micromélange et donc de juger l'efficacité du contact entre les réactifs.

A fin de déterminer le temps du micromélange (t_m), **Guichardon et coll., (1995)**, ont utilisé une méthode chimique basée sur des réactions parallèles. Ils ont constaté que le temps du micromélange est une fonction intrinsèque des conditions hydrodynamiques et la distribution des produits obtenus ne dépend pas des concentrations initiales des réactifs.

D'autre part, **Guichardon et coll., (2000)** ont étudié les caractéristiques du micromélange (X_s et t_m) en se basant sur des réactions chimiques parallèles iodite/iodate en utilisant deux types de procédure ; la première consiste en une seule injection d'acide et la

deuxième consiste en plusieurs injections d'acide dans le même volume réactionnel. Ils ont trouvé que l'indice de ségrégation varie avec la vitesse d'agitation, la position d'injection et que le temps du micromélange dépend de la puissance dissipée localement.

Par ailleurs, dans une autre étude, **Guichardon et coll., (1997)** ont étudié l'influence de la viscosité sur le micromélange, en utilisant le système réactionnel iodite/iodate à base de glycérine. Ils ont constaté que :

- la glycérine n'a aucune influence sur la réaction iodite/iodate, sauf que le pH doit être maintenu égale à 11.
- L'efficacité du micromélange (α) diminue avec l'augmentation de la viscosité quelque soit la vitesse d'agitation.
- pour une viscosité donnée de la solution, l'efficacité du micromélange (α) diminue avec la diminution de la vitesse d'agitation.

Iris et coll., (2001) ont étudié, dans un réacteur agité semi fermé, l'effet du mélange sur la qualité du produit d'une réaction parallèle. Ils ont établi un modèle permettant de lier, d'une part, les conditions hydrodynamiques à la sélectivité de la réaction et d'autre part, l'extrapolation des données à grande échelle.

Aslund et coll., (1992) ont étudié dans un réacteur agité l'effet des conditions d'agitation et des caractéristiques géométriques du mobile d'agitation sur la réaction de précipitation de l'acide benzoïque. Ils ont constaté que la taille des particules cristallisées dépend fortement de l'intensité d'agitation.

Juar-Zei et coll., (2000) ont estimé qualitativement le degré de ségrégation dans un réacteur continu sur la base des réactions compétitives parallèles, iodite/iodate. Bien que le débit d'alimentation du réacteur reste très faible par rapport au taux de recirculation dans le réacteur, ils ont constaté que le micromélange est nettement affecté par le débit d'alimentation.

Pruvot et coll., (2004), ont réalisé des simulations numériques permettant de suivre la répartition du taux de dissipation de l'énergie spécifique locale en fonction de la vitesse d'agitation et de la position dans un réacteur torique à section rectangulaire de 01litre, équipé d'une hélice marine de 36 mm.

Donglin et coll., (2006), ont utilisé un nouveau système réactionnel test, permettant à des températures élevées (supérieur à 100°C) de caractériser le micromélange dans un réacteur agité semi-fermé menu d'une turbine à 6 pales. Les réactions tests sont :

- la précipitation d'oxyde de cuivre ;
- l'hydrolyse alcaline de γ -Butyrolactone.

Les résultats obtenus montrent que ce type de réaction est convenable pour la détermination du micromélange en phase liquide dans le système à haute température. Ainsi, le micromélange augmente de manière apparente en fonction de la diminution de la viscosité du liquide.

III- La ségrégation au sein d'un fluide :

Bien que, macroscopiquement homogène, un fluide peut présenter une structure microscopique variable, comprise entre deux états limites (**Figure II-2**) (**Trambouse, 2002**).

- Soit en ségrégation totale où les molécules restent groupées par paquets sous forme d'agrégats de forme quelconque, globules sphériques, filamenteuses, tourbillons..., et chaque agrégat est composé d'environ 10^{12} molécules. Un tel fluide est appelé *macrofluide*.

- Soit en mélange parfait où le fluide est intimement brassé et les molécules peuvent se mettre en contact les unes aux autres. Un tel fluide est appelé *microfluide*.

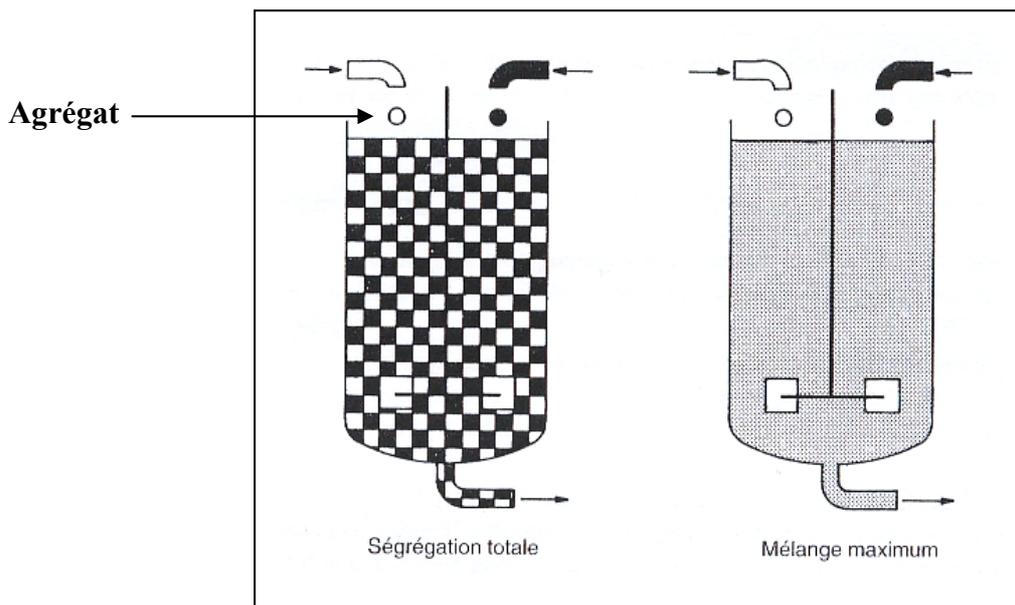


Figure II-2 : Les états extrêmes du mélange. (Villermoux, 1993)

Un fluide réel présente une ségrégation partielle. On le considère comme un mélange de macro et micro-fluide (**Villermoux, 1993**). L'état de ségrégation d'un tel fluide se caractérise par deux grandeurs: l'échelle et l'intensité de ségrégation (**Figure II-3**).

L'échelle de ségrégation : est une mesure de la taille des agglomérats qui constituent le fluide en cours du mélange.

L'intensité de ségrégation I_s : c'est une mesure de la différence de concentration entre deux agrégats voisins. En présence d'une forte ségrégation, il n'y a pas de mélange à l'échelle moléculaire, on a un macrofluide, qui se caractérise par une intensité de ségrégation $I_s = 1$. Inversement si le $I_s = 0$, on est en présence d'un microfluide. Ce sont les phénomènes de diffusion qui réduisent l'intensité de ségrégation (**Fournier, 1994**).

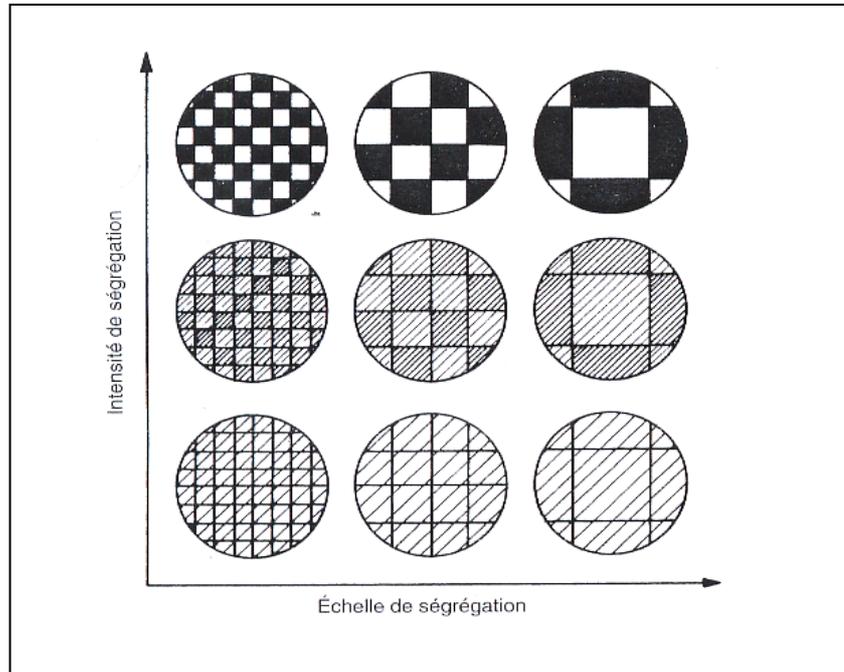


Figure II-3 : Echelle et intensité de ségrégation. (**Villermoux, 1993**)

IV- Décroissance de la ségrégation :

Le phénomène de la décroissance de la ségrégation dans un mélange turbulent peut être expliqué sous l'angle des approches complémentaires suivantes :

- une approche statique fondée sur le comportement moyen des agrégats dans un champ turbulent (la théorie de turbulence).
- Une approche phénoménologique fondée sur l'intuition des phénomènes physiques (les modèles de micromélange).

IV-1- La théorie de turbulence :

Un mobile d'agitation crée autour de sa zone d'action une turbulence plus ou moins intense et provoque une circulation du liquide qui ramène dans cette zone l'ensemble de la solution.

Dans une cuve agitée munie de chicanes où l'écoulement est turbulent ($Re > 10^4$), l'analyser en un point donné M de la cuve, montre que le vecteur vitesse instantanée subit des variations incessantes et désordonnées, mais sa valeur moyenne reste en général constante, si le régime d'écoulement est permanent. Figure II-4 représente un enregistrement de la vitesse en un point M en considérant une seule direction Ox.

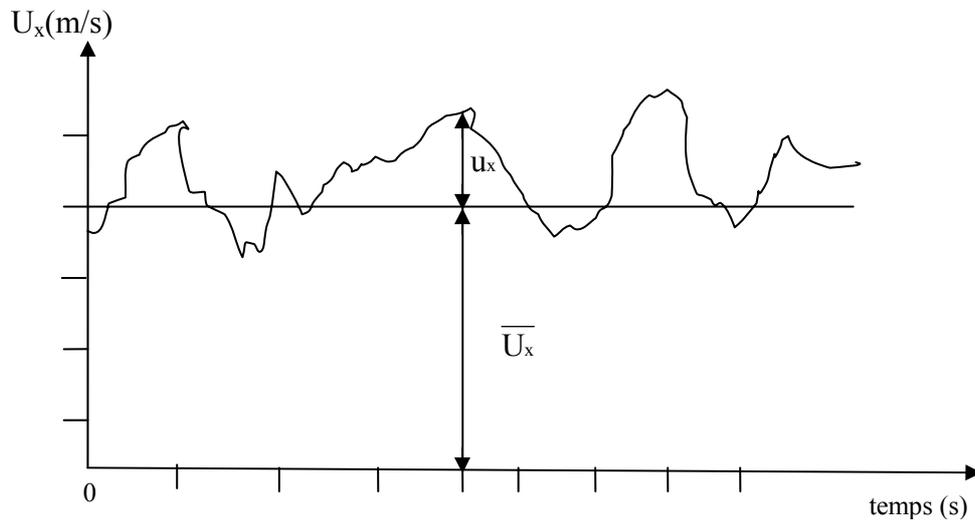


Figure II-4: Enregistrement de la vitesse instantanée U du liquide en un point donné en fonction du temps. (Roustan et coll., 1991)

A un instant donné, on a :

$$U_{(\text{vitesse instantanée})} = \bar{U}_x (\text{vitesse moyenne}) + u_x$$

D'après cette relation, on définit un mouvement moyen \bar{U}_x et un mouvement de turbulence u_x . Le mouvement moyen est constitué de gros tourbillons, de bouffées de fluide et de dimension caractéristique L (taille du mobile d'agitation), tandis que le mouvement de turbulence ou tourbillonnaire est constitué de petits tourbillons de dimension caractéristique λ

de l'échelle de Kolmogorov ($\lambda_K = [v^3 / \epsilon]^{1/4}$) au quelle on associe un nombre de Reynolds, tel que :

$$Re_\lambda = \lambda u'_x / \nu.$$

Avec :

u'_x : Valeur quadratique moyenne de fluctuation de vitesse u_x . ($u'_x = \sqrt{\overline{u_x^2}}$)

Kolmogorov considère que :

- la taille des petits tourbillons est indépendante de celle des bouffées primaires renouvelées par le mobile d'agitation,
- la turbulence est isotrope : $u'_x = u'_y = u'_z$,
- la taille des petits tourbillons ne dépend que de la puissance dissipée localement.

Les bouffées de fluide sont renouvelées en permanence par le mobile d'agitation et évoluent vers des structures fines dont l'énergie cinétique se dissipe. La puissance dissipée ϵ par unité de masse de solution dans les petits tourbillons est :

$$\epsilon = \nu u'_x{}^2 / \lambda_k$$

Elle est proportionnelle à la viscosité cinématique du fluide, au carré de la valeur quadratique moyenne de la fluctuation de vitesse, et inversement proportionnelle à la taille des petits tourbillons. **(Roustan et coll., 1991)**

D'autre part, cette même figure II-4 montre que le fluide semble se diviser en paquets de dimensions différentes, constitué de molécules solidaires qui ont, par conséquent, la même vitesse à un instant donné. (Figure II-5). Entre ces agrégats, se forment des petits tourbillons intenses qui provoquent leur érosion. Ces petits tourbillons dissipent localement l'énergie par frottement visqueux, qui influe sur la qualité du micromélange.



Figure II-5 : Structure d'un écoulement turbulent. (Guichardon., 1996)

En régime turbulent et dans une cuve agitée munie de chicanes, la puissance spécifique dissipée localement (ε) est proportionnelle à la puissance moyenne ($\bar{\varepsilon}$) fournie par unité de volume de la solution, selon la relation suivant (**Baldyga et Bourne., 1984**) :

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} \Phi$$

Avec :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p N^3 D^5}{V}$$

Tel que :

N_p : est le nombre de puissance, qui est fonction du régime d'écoulement, et du type de mobile d'agitation.

Φ : est un coefficient de proportionnalité, il est fonction de la nature du mobile d'agitation et du point considéré.

Les valeurs de Φ sont proposées dans la littérature sous forme de cartes descriptives des différentes zones du réacteur. Elles ont été établies, après estimation de la puissance locale, à partir de la mesure expérimentale des vitesses fluctuantes et de la théorie de turbulence.

Dans le tableau II-1, nous avons rassemblé les valeurs de Φ proposé par différents auteurs.

Tableau II-1 : Valeurs de Φ pour les différents points d'injection utilisés lors de la mesure du temps de micromélange dans un réacteur agité.

Point d'injection Auteur	<1>	<2>	<3>
Okamoto (1981)	0,4< Φ <0,6	4< Φ <5	-
Laufhütte (1987)	$\Phi=0,77$	$\Phi<1,5$	$\Phi>1,5$
Wu (1989)	-	3< Φ <4	$\Phi=5$
Geisler (1991)	$\Phi<0,2$	$\Phi=2$	0,5< Φ <1
Yu (1992)	$\Phi=0,53$	$\Phi=5$	$\Phi=0,89$

<1> : au dessus du mobile d'agitation

<2> : au niveau du mobile d'agitation

<3> : au dessous du mobile d'agitation

IV-2- Les modèles du micromélange :

Le mélange de deux réactifs A et B est le résultat d'une succession des phénomènes d'étirement, d'enroulement, de torsion, d'érosion, de fragmentation, de dilution et de diffusion. Cet enchaînement de mécanisme est schématisé par **Baldyga et Bourne, (1984)** selon la Figure II-6 :

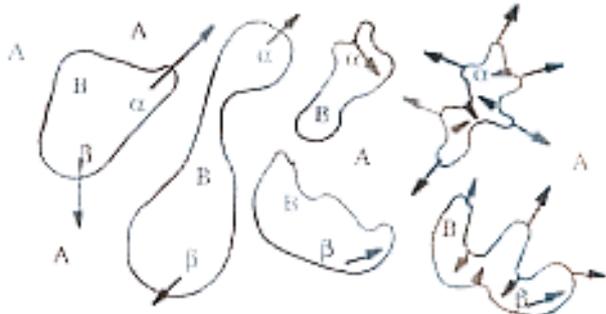
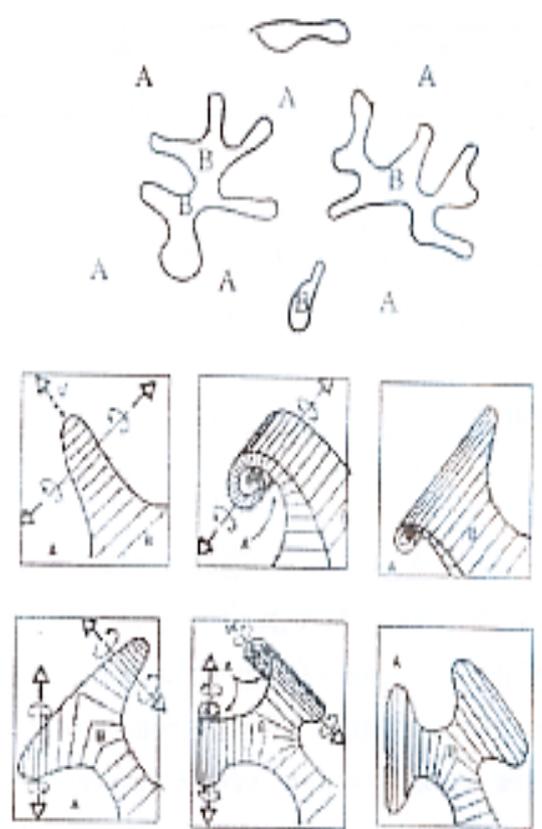
<p>Zone convective inertielle</p> <p>$\lambda_k < \lambda$</p> <p>Déformation, rotation et fragmentation des agrégats macroscopiques.</p> <p>Formation de petites structures participant au micromélange.</p>	
<p>Zone convective visqueuse</p> <p>Déformation laminaire des petites structures.</p> <p>Formation des structures « ramifiées »</p> <p>Influence de vorticité.</p> <p>$\lambda_k \approx \lambda$</p> <p>Enroulement d'un vortex et formation d'une structure marbrée.</p> <p>« Mécanisme d'incorporation »</p> <p>Diffusion moléculaire.</p> <p>$\lambda_B < \lambda < \lambda_k$</p> <p>Diffusion moléculaire et homogénéisation de la structure marbrée précédente</p>	

Figure II-6 : Les étapes du micromélange. (Baldyga et Bourne, 1984)

➤ **Zone convective inertielle** : cette zone est caractérisée par des tourbillons de taille $\lambda > \lambda_K$ (échelle de Kolmogorov) qui provoquent la déformation et la fragmentation des agrégats macroscopiques et la formation de petites structures participant au micromélange.

Le transfert d'un agrégat à un autre est réalisé par un gradient de vitesse « échange inertiel »

➤ **Zone convective visqueuse** : la taille des tourbillons est comprise entre l'échelle de Kolmogorov et de Batchelor ($\lambda_B < \lambda < \lambda_K$), ce qui entraîne une diminution du nombre de Reynolds ($Re_\lambda = \lambda u'_x / \nu$) et donc les forces visqueuses qui dominent (gradient de vitesse est nul) et provoque la déformation laminaire des petites structures et la formation des structures ramifiées.

➤ **Influence de vorticité** : voir modèle d'incorporation.

➤ **Zone de diffusion visqueuse** : ce n'est qu'à cette étape que les réactifs rentrent en contacte par diffusion puis se consomment par réaction et la structure marbrée formée précédemment s'homogénéise.

Chacune de ces étapes rend compte séparément d'un mécanisme de mélange et fait l'objet de modèles de micromélange propres. Tableau II-2

Tableau II-2 : Quelques modèles de micromélange proposés

Auteur	Nom du modèle	Mécanisme de mélange	Temps caractéristique
Plasari (1978)	Agrégat �rod�	Erosion	t_e
Baldyga (1988)	Incorporation	Transfert de matière par incorporation du milieu extérieur	t_I
Harada (1962) Villiermaux (1972)	Modèle d'interaction par échange avec la moyenne	Transfert de matière fictif	t_μ
Nauman (1975)	Diffusion moléculaire	Transfert de matière par diffusion moléculaire	t_D

IV-2-1 Modèle d'agrégat érodé :

Le modèle suppose que le fluide 2 fraîchement introduit dans le fluide 1 reste ségrégué et ses agrégats se rétrécissent progressivement en perdant de la matière par érosion au profit de l'environnement 1 (Figure II-7) selon la relation suivante :

$$V_2 = V_{2,0} f(\alpha)$$

Tel que :

V_2 : volume du fluide 2

$V_{2,0}$: volume initial du fluide 2

α : âge d'agrégat

$f(\alpha)$: loi d'érosion

On admet aussi que les réactions ont lieu dans l'environnement 1, où le mélange des espèces est supposé parfait. (Plasari, 1978).

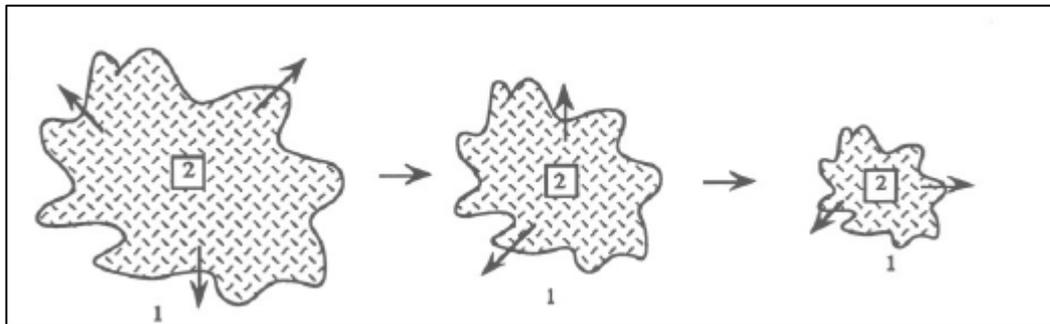


Figure II-7 : Schéma du modèle d'agrégat érodé. (Fournier, 1994).

IV-2-2- Modèle d'interaction par échange avec la moyenne IEM :

Le modèle d'interaction par échange avec la moyenne **IEM** a été proposé, en 1962, par **Harada** puis développé par **Villiermaux** et **Devillon, (1972)** et simultanément par **Costa** et **Trevissoi (1972)**.

Le modèle suppose que les agrégats conservent leur volume initial et perdent leur identité par égalisation progressive de leur concentration avec celle du milieu environnant par suite d'un processus d'échange. (Figure II-8)

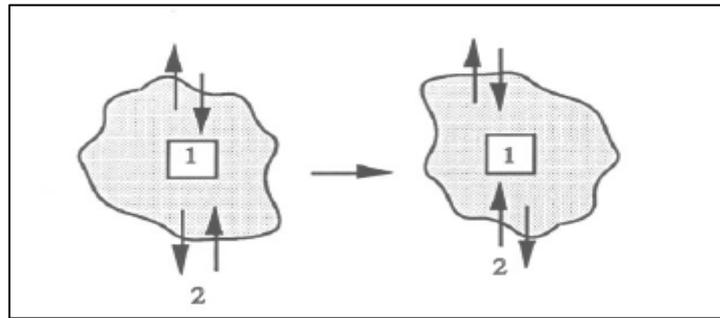


Figure II-8 : Schéma du modèle IEM. (Guichardon, 1996)

IV-2-3- Modèle d'incorporation :

Le modèle d'incorporation développé par l'équipe des professeurs **Baldyga et Bourne, (1984, 1988)** rend compte de l'enroulement de l'agrégat autour d'un vortex (Figures II-9-a). La structure marbrée qui se forme s'homogénéise instantanément sous l'effet de la diffusion, qui dans ce cas est supposée très rapide.

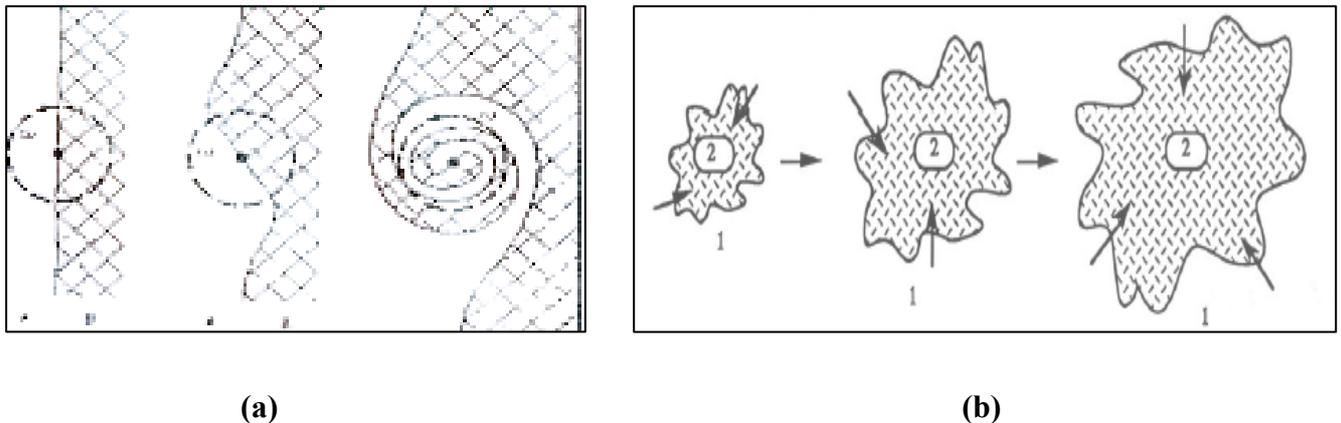


Figure II-9 : Schéma du modèle d'incorporation. (Fournier, 1994).

Pour la détermination du temps de micromélange, on considère que le volume réactionnel est constitué, à l'instant initial, de deux zones : une zone 1 de volume $V_{1,0}$, et une zone 2 de volume $V_{2,0}$. (Figure II-9-b). Au cours du mélange, la zone 1 est envahie progressivement la zone 2, dont le volume s'accroît en fonction du temps selon la fonction :

$$V_2 = V_{2,0} \cdot g(t)$$

Telle que, $g(t)$ dépend du mécanisme d'incorporation.

L'incorporation peut se faire suivant deux lois qui caractérisent la croissance du débit d'incorporation en fonction du temps :

- loi linéaire: $g(t) = 1 + \frac{t}{t_m}$
- loi proportionnelle : $g(t) = \exp\left(\frac{t}{t_m}\right)$

Couplant ce modèle avec la théorie de turbulence de Kolmogorov on obtient le temps de micromélange t_m

$$t_m = t_1 = \frac{1}{E} = 17,2 \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2}$$

Tel que :

$$E : \text{coefficient d'engoufflement. } E = 0,058 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$$

t_1 : temps d'incorporation

IV-2-4- Modèle de diffusion moléculaire :

Le modèle suppose que chaque agrégat échange, à son interface, de la matière avec le milieu environnant par diffusion moléculaire. Ce modèle de diffusion appartient au domaine convectif visqueux et au domaine de diffusion visqueuse avec des tailles d'agrégats qui varient entre l'échelle de Kolmogorov et l'échelle de Batchelor.

Le modèle suppose que sous l'action de la turbulence le fluide A injecté est fractionné en n microstructures identiques qui sont ensuite réparties dans tout le volume du milieu environnant. Chaque microgoutte échange alors, à son interface, de la matière avec le milieu environnant par diffusion moléculaire qui est simultanément consommée par les réactions.

L'ensemble microgoutte et milieu environnant forme une structure à deux zones caractérisées par leur épaisseur δ_A et δ_E qui dépend de la forme de gouttes et du rapport r entre le volume initial du réactif (A) et le volume du milieu environnant selon la relation suivante :

$$r = \frac{V_{A0}}{V_{E0}} = \frac{V_{\delta A}}{V_{\delta E}}$$

Généralement, la goutte à une forme complexe, qui peut être représentée d'une manière simplifiée, par un feuillet, une sphère ou un cylindre (Figure II-10).

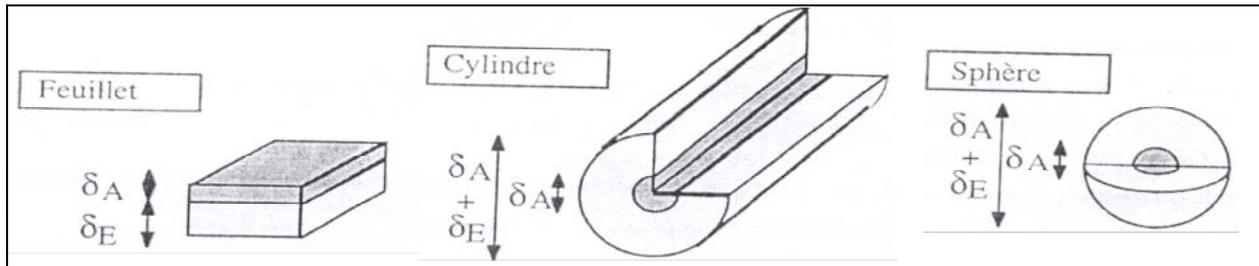


Figure II-10 : Schéma du modèle de diffusion. (Guichardon, 1996)

Le temps caractéristique de processus de diffusion t_D est donné selon la relation suivante : (Villermaux, 1986) :

$$t_D = \frac{\delta_A^2}{4(p+1)(p+3)D}$$

Tel que :

p est un facteur de forme il vaut 0 pour un feuillet et 1 pour une structure cylindrique ou sphérique.

D : Diffusivité

V- Caractérisation du micromélange par des méthodes chimiques :

Le micromélange a une influence sur la qualité des produits lors de plusieurs réactions industrielles (polymérisation, cristallisation, précipitation, ect...). De ce fait il est important d'améliorer le mélange à l'échelle moléculaire afin d'aboutir à un produit fini de bonne qualité.

Plusieurs techniques basées sur des méthodes physiques telles que : la conductémitrie (Prausnitz et coll, 1957 ; Torrest et coll, 1969 ; Brodberger, 1981), optiques (Rosensweig et coll, 1961 ; André, 1991 ; Vacus, 1991) et des méthodes chimiques (Plasari et coll, 1978, Fournier, 1994).

Les méthodes chimiques utilisent des réactions chimiques appelées « réactions tests » qui contrôlent le mélange à l'échelle moléculaire.

Les réactions tests sont choisies sur la base de certaines exigences :

- un schéma réactionnel simple ;
- une analyse facile des produits ;
- une cinétique de réaction de l'ordre de grandeur que du temps de micromélange ;

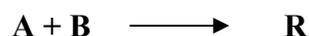
- température ambiante ;
- produits de réaction non toxiques ;
- réaction reproductible :
- coût raisonnable des produits chimiques.

Il existe trois types de réaction test :

- réactions simples ;
- réactions consécutives concurrentes ;
- réactions compétitives parallèles.

V-1- Réactions simples :

Ces réactions sont infiniment rapides, de cinétique connue. Le schéma réactionnel est :



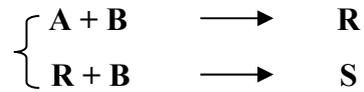
Le tableau N° 3 donne quelques exemples de ce type de réaction :

Tableau II-3 : Exemples de réactions simples sensibles aux effets du micromélange.

Référence	Réactif A	Réactif B
Worrell et coll, (1964) Keairns et coll, (1969)	Thiosulfate de sodium	Peroxyde d'hydrogène
Keeler et coll, (1965) Torrest et coll, (1970) Miyairi et coll, (1971)	Hydroxyde d'ammonium	Acide acétique
Mao et coll, (1971)	Acide chlorhydrique Acide maléique Acide nitrilotriacétique Dioxyde de carbone	Hydroxyde de sodium Hydroxyde de sodium Hydroxyde de sodium Hydroxyde de sodium
Méthot et coll, (1973)	Thiosulfate de sodium	Bromoacétate de sodium
Larosa et coll, (1964) Zoulalian et coll, (1970) Goto et coll, (1975) Lintz et coll, (1975) Makataka et coll, (1976)	Acétate d'éthyle	Hydroxyde de sodium
Aubry et coll, (1972) Klein et coll, (1980)	Nitrométhane	Hydroxyde de sodium

V-2- Réactions consécutives concurrentes :

Le mécanisme réactionnel s'écrit dans ce cas :



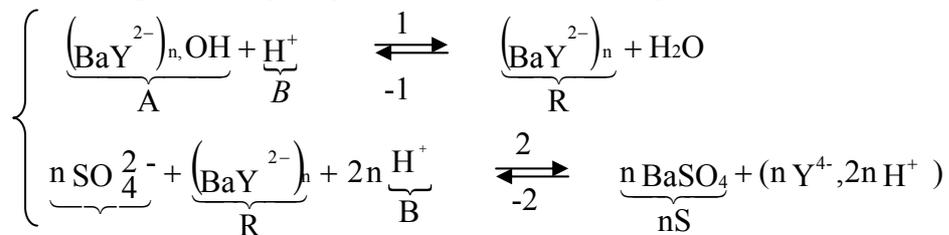
Généralement le réactif B est injecté dans le réacteur contenant au préalable le réactif A en excès stoechiométrique. L'indice de ségrégation X_s présente le rapport de la quantité de B transformée en S à la quantité de B consommée, qui se confond avec la quantité initiale de B puisque A est en excès.

$$X_s = \frac{2C_s}{2C_s + C_R}$$

En présence de micromélange parfait, B est instantanément répartie dans l'ensemble du réacteur et complètement consommé par A, et par conséquent il n'y a pas formation de S. Au contraire, si le mélange est totalement ségrégué, il existe localement une surconcentration de B qui après consommation de A, réagit avec R pour former S

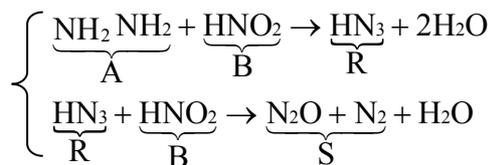
Donc la deuxième réaction joue un rôle de capteur permettant de mesurer la qualité de la mise en contact de A et B.

Exemple : 1- la précipitation de sulfate de Baryum (**Barthole, 1984**) :



$\text{YH}_4 = \text{EDTA}$

Exemple : 2- le système hydrazine- acide nitreux- acide azothydrique



Le tableau N° 4 rassemble les différentes réactions utilisées selon différents auteurs.

Tableau II-4 : Exemples de réactions consécutives concurrentes

Référence	Réactif A	Réactif B	R	Produit S
Paul et coll (1971) Bourne et coll (1983)	L-tyroïne	iode	3-iodo-L-tyrosine	3,5-di-iodo-L-tyrosine
Zoulalian et coll (1974)	p-Crésol	Iode	Dérivé monoiodé	Dérivé diiodé
Zoulalian (1973) Truong et coll (1976)	diacétate d'éthylène	Hydroxyde de sodium	Monoacétate d'éthylène glycol	Ethylène glycol
Bourne et coll (1977)	m-dihydroxybenzène	Brome	Dérivé monobromé	Dérivé dibromé
Nabholz et coll (1977)	Mésithylène préhnitène	Acide nitreux	Dérivé mononitro	Dérivé dinitro
Bourne et coll (1977)	Acide 1-Naphthol-6-sulfanilique	Ion phényldiazonium	Dérivé monoazoté	Dérivé diazoté
Bourne et coll (1977)	1,3,5-Trimethoxybenzène	Brome	Dérivé monobromé	Dérivé dibromé
Bourne et coll (1981)	Ion 1-naphtolate	Ion 4-sulfophényle diazonium	Dérivé monoazoté	Dérivé diazoté

V-3- Réactions compétitives parallèles :

Ce type de réactions est sensible à l'état local du micromélange. (**Baldyga et coll, 1990**). Elle répond au mécanisme réactionnel suivant :



On injecte le réactif B dans le milieu réactionnel contenant les réactifs A et C. Si le micromélange est parfait il y a formation de R, puisque la première réaction est beaucoup plus rapide que la deuxième. Inversement, si le micromélange est lent devant les réactions, le fluide est ségrégué. Les réactifs sont alors consommés dans le rapport des concentrations de A

et C présentes dans le milieu. On voit donc, que la quantité de S formée en fin de la réaction, est une mesure de la ségrégation. **(Guichardon, 1996)**

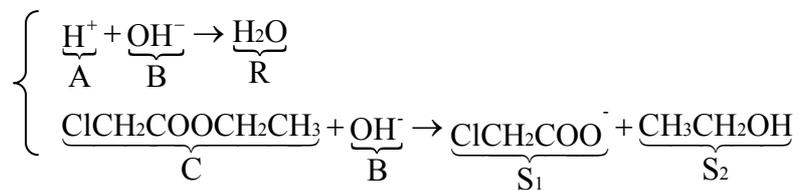
L'indice de ségrégation s'écrit sous la forme :

$$X_s = \frac{n_s}{n_{B0}} \left(1 + \frac{n_{A0}}{n_{C0}} \right)$$

Avec : n_i = nombre de moles de l'espèce i.

n_{i0} = nombre de moles initiaux de l'espèce i.

Exemple : l'hydrolyse alcaline du chloracétate d'éthyle **(Yu 1992)**.



Le Tableau II-5 rassemble d'autres exemples de réaction compétitive parallèle.

Tableau II-5: Exemples de réactions compétitives parallèles

Référence	Réactif A	Réactif B	Réactif C
Treleaven et coll (1973)	Acide 1-Naphtol-6-sulfonique	4-Sulfonyl diazote chloride	4-Toluene diazonium chloride
Miyawaki et coll (1975)	Ammonia	Dioxyde de carbone	Hydroxyde de sodium
Phelan et coll (1992)	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	Solvant organique

Les différents types de réactions tests utilisés présentent certains inconvénients :

- lors de la réaction de précipitation de sulfate de Baryum, **Bathrol et coll, (1984)** ont constaté que cette réaction n'est pas assez rapide pour déterminer l'efficacité de micromélange et elle ne peut être utilisée que pour un temps de micromélange supérieur à 10s.

- la réaction de l'hydrolyse alcaline du chloracétate d'éthyle et du chloracétate de méthyle présente une difficulté d'analyse de faite qu'elle nécessite une analyse rapide car le méthanol est volatile ainsi les produits de réaction sont toxiques.

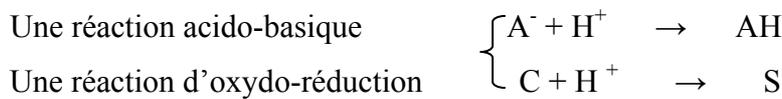
- lors de la réaction de couplage diazoïque (couplage azo entre l'ion 1-naphtolate et l'ion 4-sulfo phényl diazonium) les réactifs et les produits sont polluants ainsi le diezonium est assez instable, donc il nécessite l'emploi des solutions fraîchement préparées. D'après les

travaux de (Bourne et coll, 1985, 1990, 1989 ; Dunlop et coll, 1990) les réactions qui ont réellement lieu, ont un schéma réactionnel plus complexe que celui présenté dans la théorie.

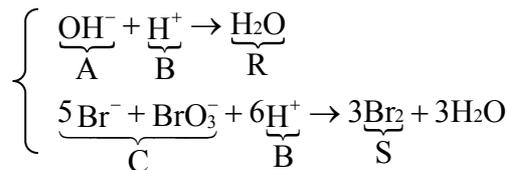
C'est pourquoi et face à ces problèmes Fournier (1994) a développée une nouvelle réaction test de type compétitive parallèle rapide et simple.

V-4- Nouvelle réaction test :

Cette nouvelle famille de réaction test est sensible à l'état de ségrégation du milieu. Son principe consiste à coupler deux réactions consommant des protons :

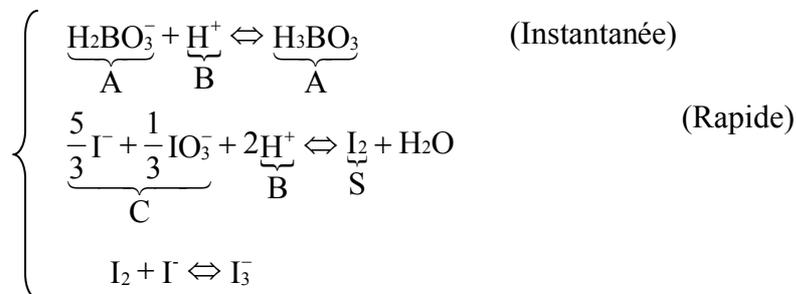


Dans un premier temps l'étude expérimentale réalisée par Fournier (1994) a été faite en utilisant le couplage entre la réaction d'autoprotolyse de l'eau et la réaction d'oxydation des ions Bromures par l'ion Bromate en milieu acide.



Dans le cas d'une ségrégation totale il y a formation de brome qui se fixe sur une substance colorée (La fluorescéine qui est très sensible au Brome) présente dans le milieu.

Fournier (1994) a constaté que cette méthode était peu sensible aux effets de micromélange. Pour cette raison elle a proposée un autre système de réaction : la protonation du borate et la réduction d'un ion iodate par les ions iodures en milieu acide (Système iodite/iodate), tels que :



Ce type de réaction présente plusieurs avantages :

- une réaction simple ;
- réactifs peu coûteux ;
- cinétique connue ;
- la mesure de I_3^- est facile par spectrophotomètre ;
- réaction suffisamment rapide qui permet la mesure de l'efficacité du micromélange.

Par ailleurs, cette réaction test présente quelques inconvénients :

- les produits de la réaction doivent être rapidement analysés afin d'éviter la perte en iode ;
- le milieu est entièrement oxydé.

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I

Le macromélange

I- Objectif de l'étude :

L'objectif de cette première partie d'étude est la caractérisation de l'écoulement et du macromélange dans un réacteur torique fermé de 2,1 litres muni d'un mobile d'agitation de type hélice marine à trois pales.

L'étude est basée sur la méthode de l'évolution temporelle de la concentration, afin de déterminer les différents paramètres relatifs à l'écoulement et d'établir une corrélation empirique permettant d'évaluer la vitesse moyenne de circulation en fonction des conditions d'agitation et des caractéristiques géométriques.

II- Dispositif expérimental :

Le réacteur torique utilisé pour cette étude est un réacteur à boucle de forme parfaitement torique (section circulaire) de 2,1 litres (Figure I-1), Il est constitué de quatre coudes en PVC à 90°, reliés par des brides et formant un espace réactionnel torique fermé.

Le mélange et la recirculation du fluide réactionnel sont assurés par un mobile d'agitation à débit axial de type hélice marine à trois pales (Figure I-2).

La rotation du mobile d'agitation est entraînée par un moteur de type Heidolph, à vitesse variable et affichage digital.

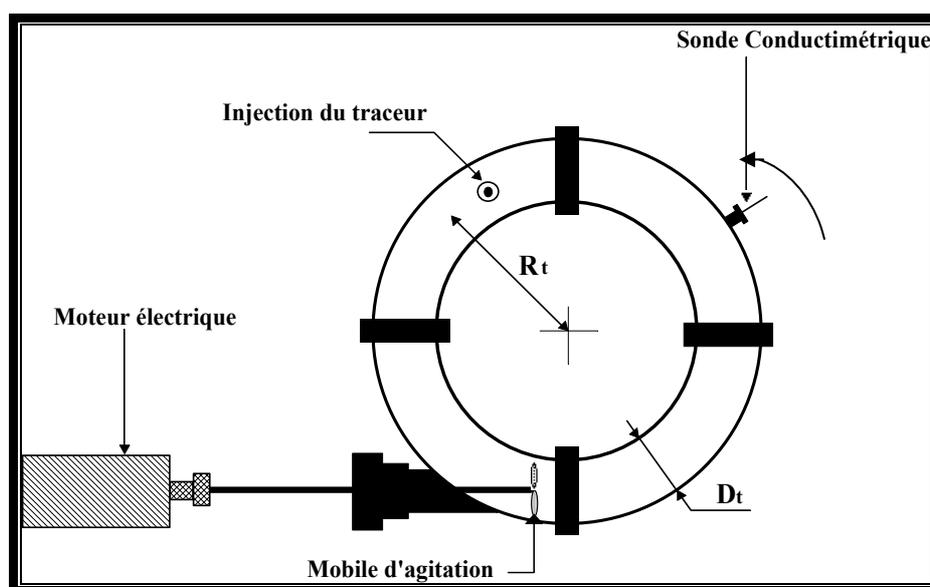


Figure I-1 : Réacteur torique fermé.

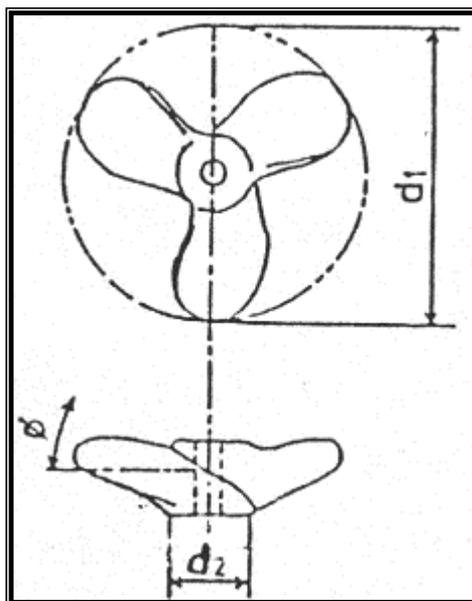


Figure I-2 : Hélice marine à trois pales

Les caractéristiques géométriques du réacteur et celles du mobile d'agitation sont présentées dans les tableaux I-1 et I-2.

Tableau I-1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique.

V_R (litre)	D_t (mm)	L_t (mm)	R_t (mm)
2,1	55	884	135

V_R : Volume du réacteur.

D_t : Diamètre de tube du réacteur torique.

L_t : Longueur moyenne de tube du réacteur torique.

R_t : Rayon de courbure des coudes.

Tableau I-2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation du type hélice marine.

Type de mobile	d_1 (mm)	d_2 (mm)	ϕ
Hélice marine à trois pales	42,5	12	45°

d_1 : diamètre extérieur du mobile d'agitation.

d_2 : diamètre de la tige du mobile d'agitation.

ϕ : angle d'inclinaison des pales.

III- Choix de la méthode de caractérisation :

La méthode conductimétrique a été choisie pour la détermination de l'évolution de la concentration car elle offre plusieurs avantages :

- une méthode simple
- utilise des capteurs simples ;
- utilise des produits bon marché.

Elle consiste à mesurer la conductivité électrique du fluide après y avoir introduit une petite quantité d'électrolyte fort (acide ou base) dans le réacteur par injection.

IV- Mode opératoire :

L'étude de la caractérisation du macromélange a été effectuée avec de l'eau comme un fluide de travail. On injecte sous forme d'impulsion à l'aide d'une seringue 1ml de traceur qui est une solution de la soude (NaOH) 10N. Le traceur injecté est détecté à l'intérieur du réacteur par une sonde conductimétrique

On a procédé pour cette étude à différentes vitesses d'agitation allant de 100 à 1050 trs/min

V- Acquisition des données :

Pour chaque vitesse d'agitation l'évolution de la concentration du traceur dans le réacteur est enregistrée par une centrale d'acquisition de données et visualisée en temps réel sur l'écran d'un microordinateur par un logiciel d'exploitation (ByteWedge). Le traitement consiste à convertir les données en un format permettant la représentation graphique des courbes de l'évolution de la concentration et leur traitement ultérieur.

VI- Résultats et discussion :

Les courbes de l'évolution de la concentration obtenues sont semblables à celle présentée dans la figure I-3 et l'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau I-3.

Durant la détermination expérimentale des courbes, on a remarqué que la détermination des temps de circulation t_c devient difficile. C'est-à-dire, à grandes vitesses d'agitation ($N > 1000$ trs/mn), on a constaté que le temps de circulation est de même ordre de

grandeur que le temps correspondant à l'injection du traceur et par conséquent, les courbes résultantes sont difficilement exploitables.

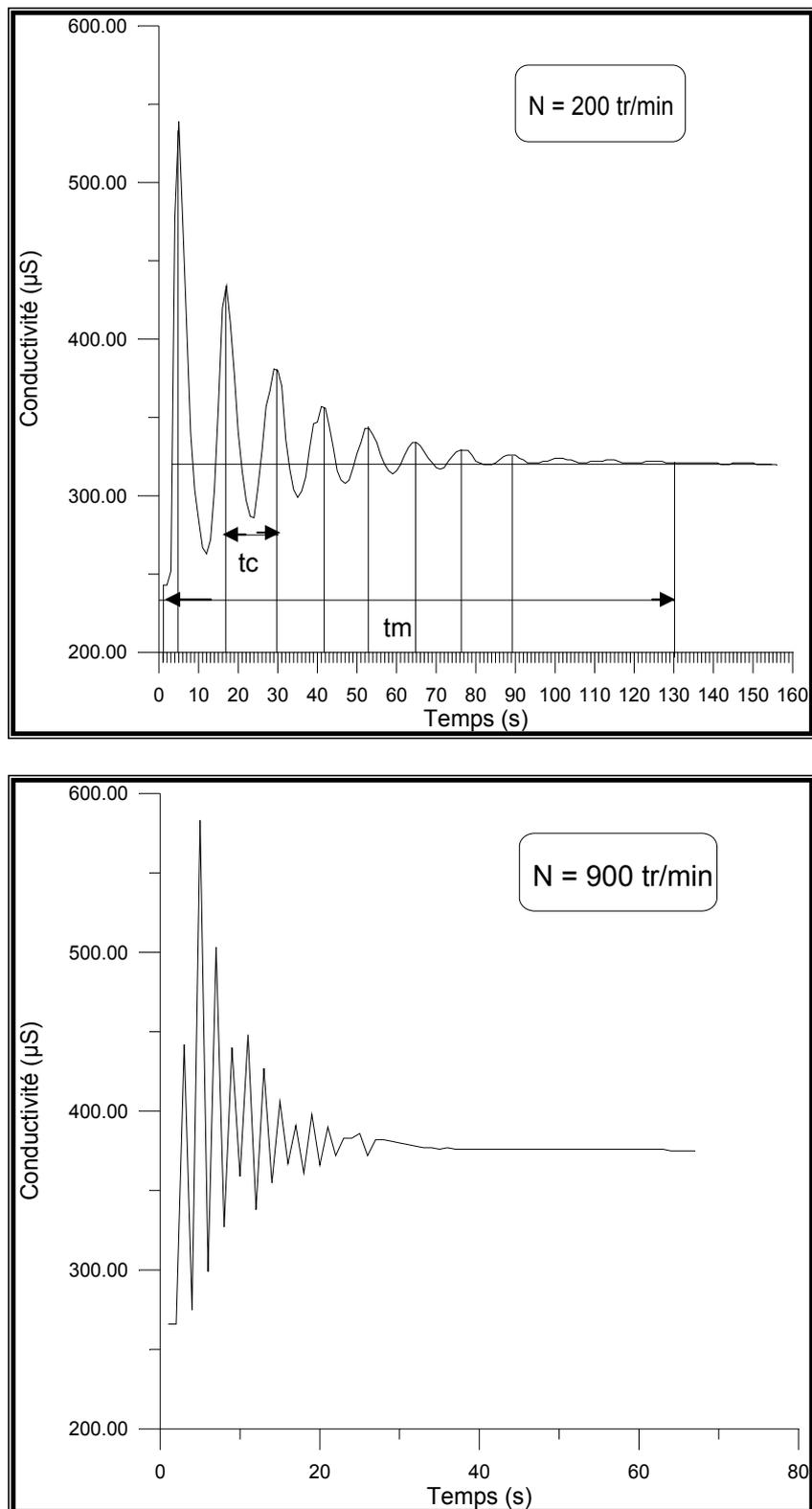


Figure I-3 : Courbes caractéristiques de l'évolution de la concentration dans le réacteur en fonction du temps.

Tableau I-3 : Valeurs expérimentales des différentes caractéristiques déterminées dans le réacteur torique.

N (tr/min)	N (tr/s)	Rem	t _m (s)	t _c (s)	t _m /t _c (-)	\overline{U}_c (m/s)	Nt _m (-)
100	1,666667	4681,66	255	29	8,793103	0,0304	425,0001
150	2,500000	702,50	164	17	9,647058	0,0520	410
200	3,333333	9363,33	129	13,5	9,555555	0,0654	430
250	4,166667	11704,17	87	9,1	9,560439	0,0971	362.5000
300	5	14045	75	7,6	9,868422	0,1163	375
350	5,833333	16385,83	65	6	10,833330	0,1473	379,1660
400	6,666667	18726,67	60	5	12	0,1768	400
450	7,500000	21067,50	54.5	4,7	11,595750	0,1880	408,7500
500	8,333333	23408,33	54	4	13.500000	0,2210	450
550	9,166667	25749,17	50	3,5	14,28571	0,2525714	458,3333
600	10	28090	46	3,2	14,37500	0,27625	460
650	10,83333	30430,82	45,4	3	15,133333	0,2946667	491,8332
700	11,66667	32771,68	43,8	2,7	16,222222	0,3274074	511,0001
750	12,500000	35112,50	41,8	2,5	16,720000	0,3536	522.5000
800	13,333333	37453,32	37	2,2	16,81818	0,4018182	493,3332
850	14,166670	39794,18	30,8	2,2	14	0,4018182	436,3334
900	15	42135,00	25	2	12,5	0,442	375
950	15,83333	44475,83	25,2	2	12,6	0,442	399
1000	16,66666	46816,66	25,4	2	12,7	0,442	423,3333
1050	17,500000	49157,50	25,1	2	12,55	0,442	439,2500

VI-1- Temps de mélange :

L'étude de la variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation et le nombre de Reynolds est représentée par la figure I-4. Nous avons constaté que le temps de mélange diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation ou le nombre de Reynolds du mélange Rem. Pour une vitesse d'agitation de 150 trs/min, le temps, de mélange est de l'ordre de 164s, alors que pour une vitesse d'agitation supérieure, de l'ordre de 900 tr /min temps de mélange atteint une valeur qui est relativement constante de l'ordre de 25s. Cette diminution

est attribuée à l'effet de turbulence engendrée par le mobile d'agitation et par conséquent une homogénéisation plus rapide du milieu.

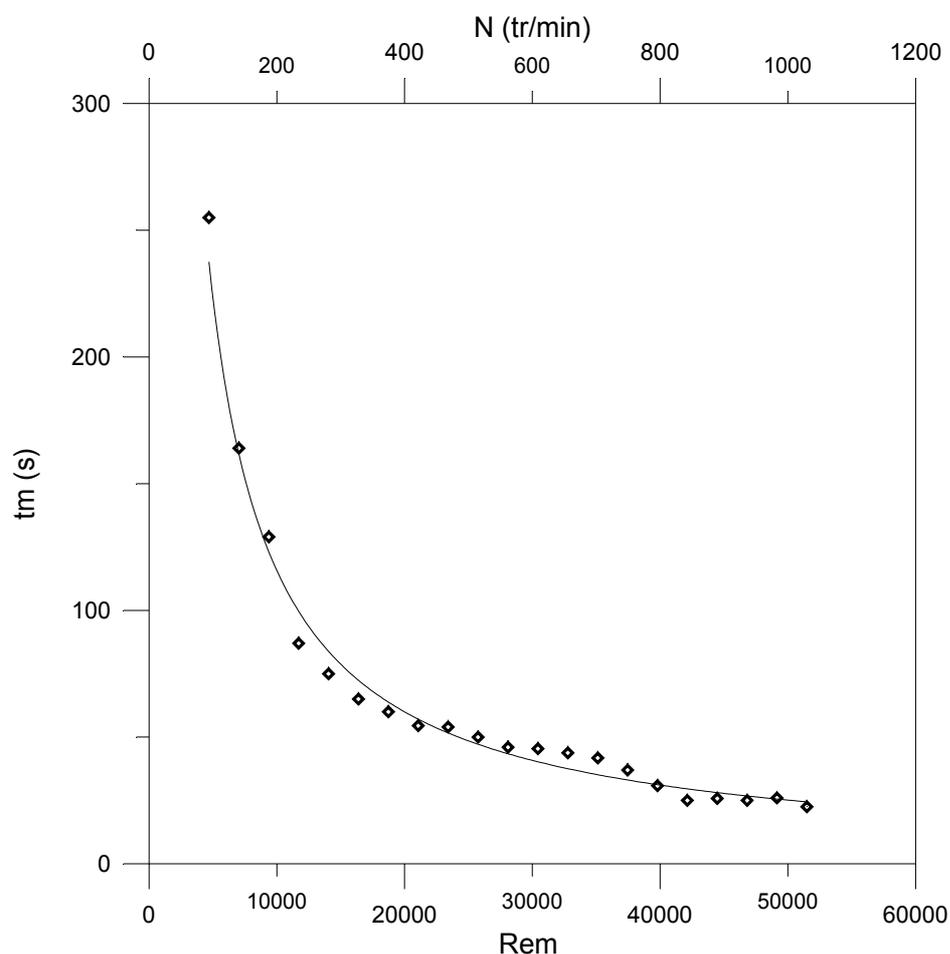


Figure I-4 : Variation du temps de mélange en fonction du nombre de Reynolds de mélange et de la vitesse d'agitation

VI-2- Temps de circulation :

D'après la figure I-5 donnant la variation du temps de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange (Rem), nous avons constaté que ce dernier décroît d'une façon similaire que le temps de mélange avec l'augmentation de Rem. Ces résultats sont similaires à celles trouvés par **Kaoua (2000)**, **Benkhalifa (2000)** et **Nasrallah (2005)**.

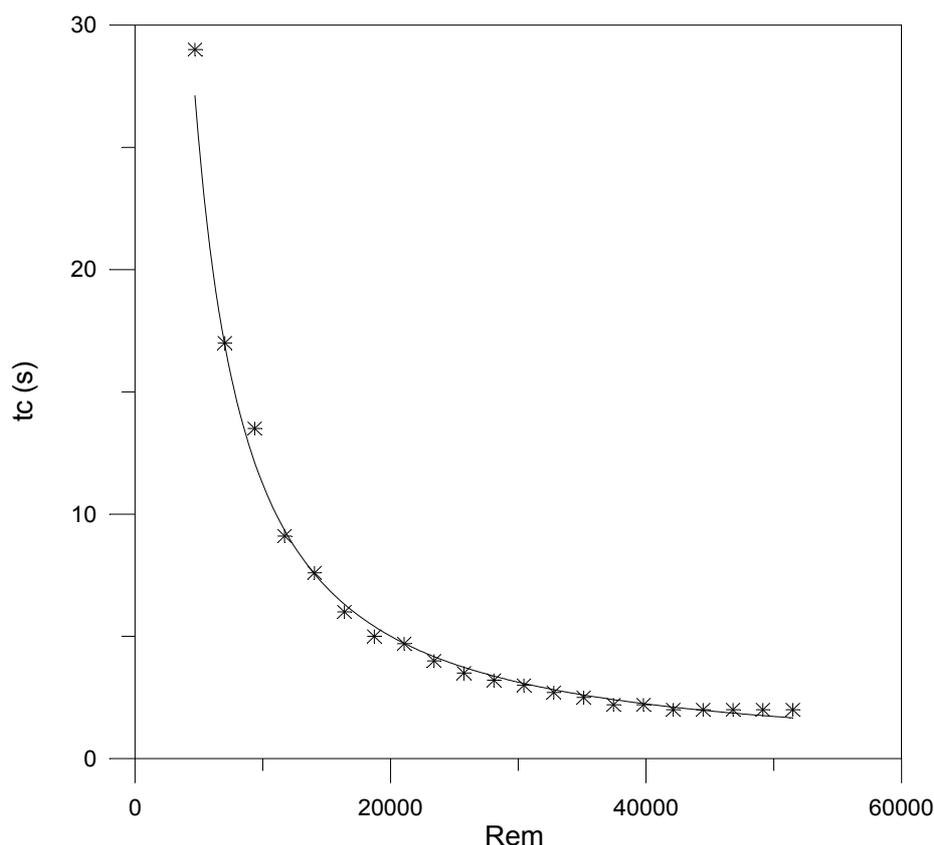


Figure I-5 : Variation du temps de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.

VI-3- La vitesse moyenne de circulation :

La vitesse moyenne de circulation est déterminée à partir du temps de circulation selon la relation :

$$\bar{U}_c = \frac{L_t}{t_c} \quad (1)$$

D'après la figure I-6 on constate que la vitesse moyenne de circulation varie linéairement en fonction du nombre de Reynolds de mélange selon la relation suivante :

$$\bar{U}_c = a \text{ Rem} \quad (2)$$

Tel que :

a : est un coefficient qui dépend des caractéristiques géométriques du réacteur qui peut s'écrire sous forme :

$$a = c \cdot \frac{d}{D} \cdot \text{tg } \phi \quad (3)$$

c : constante

A partir de la représentation graphique, (figure I-6) nous avons corrélé la vitesse moyenne de circulation au nombre de Reynolds de mélange par la relation suivante :

$$\bar{U}_c = 9,94 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Rem} \quad (4)$$

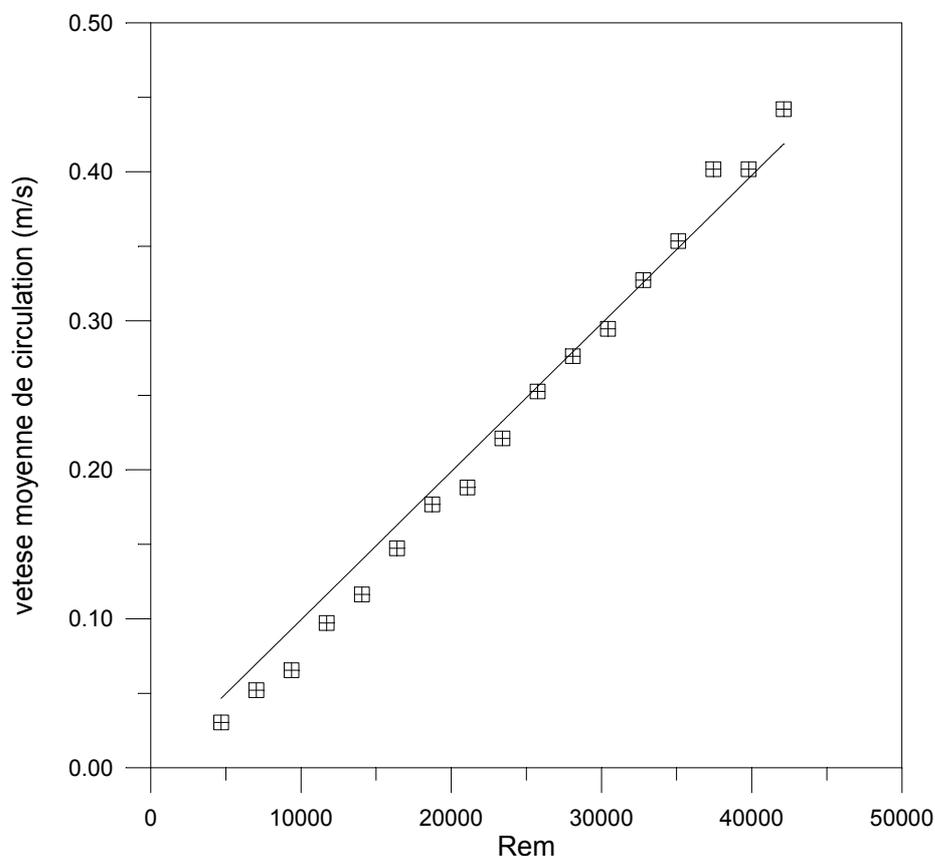


Figure I-6 : Variation de la vitesse moyenne de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.

VI-4- Nombre de circulation:

D'une autre manière, pour caractériser le macromélange dans le réacteur torique, afin de le comparer à ceux cités par les travaux antérieurs, nous avons présenté le temps de mélange en fonction du temps de circulation. La représentation graphique (figure I-7) montre que ces deux dernières caractéristiques, t_c , et t_m sont liées par la relation suivante :

$$t_m = 9,54 t_c \quad (5)$$

Tel que, $N_\theta = 9,54$ est un facteur de proportionnalité appelé nombre de circulation.

En comparant cette valeur à celles des travaux antérieurs, on constate que celle-ci est relativement faible à celles obtenu par **Nouri et coll (1994)** dans un réacteur de 2,1 litres, par **Atmani (2002)** dans un réacteur de 14,5 litres et **Khalid (1993)** dans un réacteur de 9,1 litres, dont les valeurs sont respectivement 15, 24 et 40.

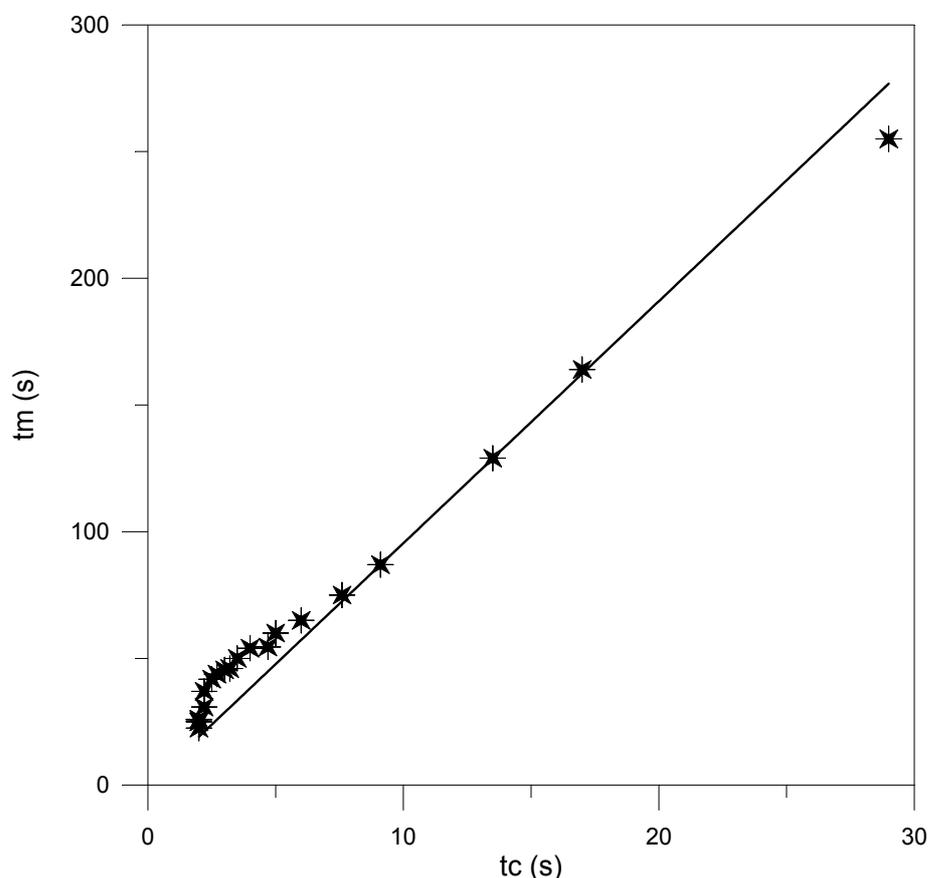


Figure I-7: Variation du temps de mélange en fonction du temps de circulation.

VI-5 Le produit $N.t_m$:

La caractérisation du mélange par le produit adimensionnel $N.t_m$ est basée sur la représentation graphique de ce produit en fonction du nombre de Reynolds de mélange. On constate d'après la figure I-8 que ce produit se repartie autour d'une valeur égal à 430. **Atmani(2002)** a constaté pour un $Re_m > 2000$, que ce produit tend vers une valeur égal à 1500. **Hammani (1999)** a montré aussi que ce produit est relativement constant et égal à 3071 pour un $Re_m > 10^4$ dans un réacteur torique à 14,5 litres de volume.

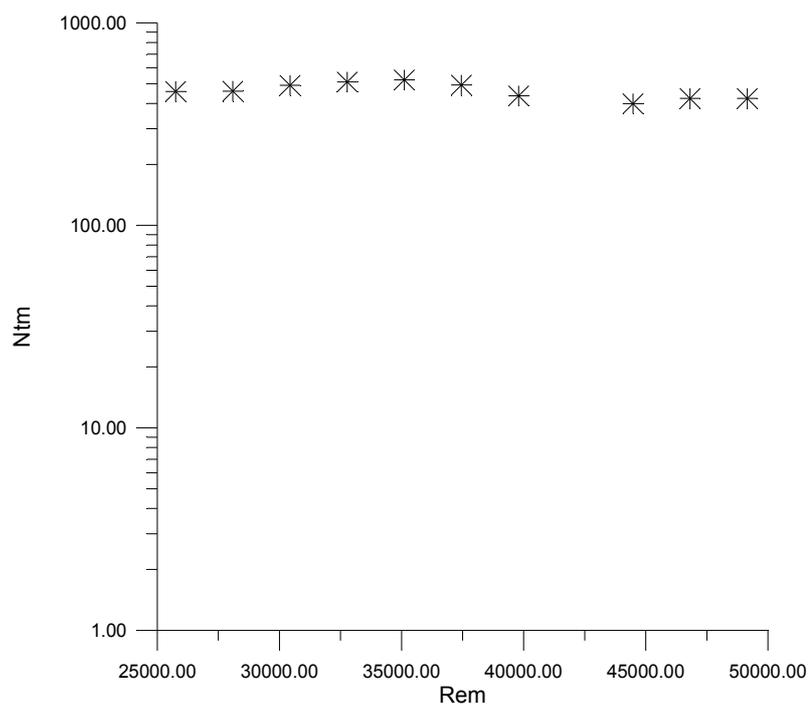


Figure I-8 : Variation du produit $N.t_m$ en fonction du nombre de Reynolds de mélange.

VII- Conclusion :

Dans cette étude, nous avons caractérisé l'écoulement et le mélange dans le réacteur torique fermé par la méthode conductimétrique. Nous avons constaté que le temps de mélange et le temps de circulation diminue avec la vitesse d'agitation et avec le nombre de Reynolds de mélange Rem.

Ainsi, nous avons proposé des corrélations empiriques donnant la variation de la vitesse moyenne de circulation en fonction de Rem ($\bar{U}_c = 9,937.10^{-6} \cdot \text{Rem}$) et la variation de du temps de mélange en fonction du temps de circulation ($t_m = 9,54 t_c$).

Tous ces paramètres nous ont permis de comprendre les phénomènes qui influent considérablement sur le mélange à l'échelle macroscopique. L'étude du mélange à l'échelle microscopique « le micromélange » a été réalisée dans la deuxième partie de notre étude.

Chapitre II

Le micromélange

I- Objectif de l'étude :

Le micromélange peut influencer la sélectivité et la qualité du produit fini dans la plus part des processus industriels.

L'objectif de cette deuxième partie d'étude est de caractériser le micromélange dans un réacteur torique de 2,1 litres, en utilisant une méthode chimique test, basée sur un système de réactions parallèles concurrentes « iodite/iodate » développée par **Fournier (1994)** et **Guichardon (1996)** et confirmée par **Assirelli (2005)**.

II- Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé dans cette partie d'étude est identique à celui utilisé dans la première partie d'étude. Le réacteur torique utilisé dans cette partie d'étude possède trois positions d'injection P_1 , P_2 , P_3 à différentes positions par rapport au mobile d'agitation, comme le montre la figure II-1. Les coordonnées des différentes positions sont rassemblées dans le tableau II-1

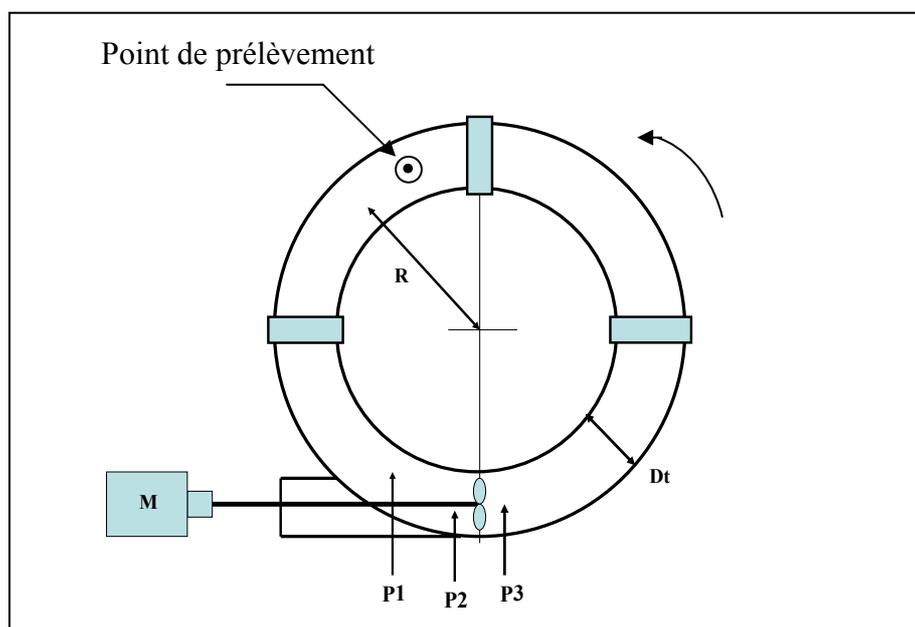


Figure II-1 : Réacteur torique fermé.

Tableau II-1 : Coordonnées des positions d'injection par rapport au mobile d'agitation

Position $P_1(x)$	$P_2(x)$	$P_3(x)$
-100 mm	-20mm	+20mm

x : position axiale.

III- Choix de la méthode :

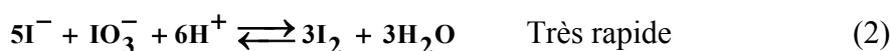
Dans cette partie d'étude, nous avons adopté la méthode chimique iodite-iodate. Elle a été choisie grâce à sa facilité d'utilisation du fait qu'elle nécessite un appareil de mesure très simple (spectrophotomètre), et des produits chimiques disponibles est peu coûteux. D'autre part, cette méthode offre une bonne précision de mesure et elle est adaptable à tous types de réacteurs en système fermé ou ouvert.

La qualité des résultats obtenus est intimement liée aux conditions chimiques d'utilisation (PH, concentration initiales des réactifs, la vitesse d'agitation, le temps et la position d'injection ...).

IV- Présentation du système iodite/iodate :

IV-1- Principe

Le principe est basé sur le système réactionnel suivant :



Le test consiste à ajouter en défaut stœchiométrique, une quantité d'acide sulfurique à un mélange contenant les ions iodite, iodate et borate.

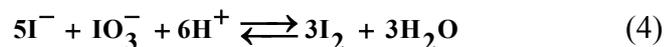
L'iode formé réagit avec les ions iodures pour former les ions triiodures selon la réaction (3). La concentration des ions I_3^- est mesurée par spectrophotomètre à $\lambda=353\text{nm}$

Dans les conditions de mélange parfait, l'acide injecté est instantanément disséminé et consommé par la réaction de neutralisation (1) qui est infiniment rapide que la réaction (2). La quantité d'iode formée est alors nulle.

Dans le cas inverse où le temps de micromélange est de même ordre de grandeur ou supérieur que le temps caractéristique de la réaction (2), les agrégats d'acide représentent localement une surconcentration qui réagit, après consommation totale des H_2BO_3^- environnant, avec les ions iodure et iodate pour former de l'iode. La sélectivité en iode est donc une mesure de l'état de ségrégation du fluide. (**Guichardon, 1996,. Guichardon et coll, 2000**).

IV-2- Cinétique de réaction de Dushman :

La réaction d'oxydation des ions iodures par les ions iodates en milieu acide, est appelée réaction de Dushman qui est décrite par l'équation stoechiométrique globale :



La cinétique de cette réaction a fait l'objet de nombreuses études. Le tableau II-2 regroupe les différentes lois cinétiques proposées par plusieurs auteurs. D'une façon générale la loi cinétique est écrite sous la forme :

$$r = k [\text{IO}_3^-]^m [\text{I}^-]^n [\text{H}^+]^p$$

Le tableau II-2 rassemble les différentes lois cinétiques proposées par différents auteurs

Tableau II-2 : Les différentes lois cinétiques

Loi cinétique (M/s.l)	Auteurs	Année
$1,3 \cdot 10^9 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2$	Abel	1926
$405 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-] [\text{H}^+]^2$	Abel	1928
$1,3 \cdot 10^9 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2 + 9 \cdot 10^8 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-] [\text{H}^+]^2 [\text{I}_3^-]$	Dushman	1904
$3 \cdot 10^8 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2$ pour I=1M	Barton	1968
$4,2 \cdot 10^8 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2 + 2,5 \cdot 10^6 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-] [\text{H}^+]^2$	Schilderout	1975
$3 \cdot 10^8 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2 + 8 \cdot 10^{10} [\text{IO}_3^-]^2 [\text{I}^-]^4 [\text{H}^+]^{1,5}$	Barton	1975
$4,27 \cdot 10^8 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2$ pour I=1M $2,62 \cdot 10^8 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2$ pour I=0,1M	Palmer	1988

IV-3- Choix du pH :

Le choix du PH est très important, il est fixé à l'aide du diagramme pH - potentiel du système eau/iode. Celui-ci permet de déterminer le pH de dismutation de l'iode (pH*) dont $\text{pH}^* = 7,14$, qui dépend uniquement de la concentration totale en élément iode. (**Pourbaix, 1963, Fournier, 1994**)

Le domaine de stabilité de l'iode est ainsi délimité. D'après des études (**Guichardon, 1996, Fournier, 1994**) :

- si le $\text{pH} < \text{pH}^*$, l'ion iodate oxyde l'ion iodure et l'iode se forme.
- si le $\text{pH} > \text{pH}^*$, l'iode se dismute et l'ion iodure et iodate sont stable en solution.

En état de ségrégation, les agrégats d'acide présentent à leur voisinage des zones où le PH est inférieur au pH^* . Au niveau de ces zones l'iode se forme thermodynamiquement, et au

fur et à mesure de la dispersion turbulente des agrégats et la consommation des H^+ , le pH de ces zones augmente jusqu'à une valeur moyenne de la solution (pH moyen), Si le pH moyen est toujours inférieur au pH^* l'iode se forme sans présence d'agrégats d'acide. En effet, les ions iodure et iodate réagissent avec les H^+ libérés par le tampon $H_2BO_3^-/H_3BO_3$ dont l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de H_3BO_3 .

En fait le pH moyen de notre solution doit être supérieur au pH^* mais pas trop supérieur afin d'éviter la dismutation de l'iode.

IV-4- Indice de ségrégation :

L'indice de ségrégation de cette réaction s'écrit sous la forme :

$$X_s = Y/Y_{st} \quad (1)$$

Si $X_s = 0$, le mélange est parfait.

Si $X_s = 1$, la ségrégation est totale.

Avec :

Y est le rapport du nombre de moles d'acide consommé par la réaction (2) au nombre de moles totale d'acide injecté, il représente la sélectivité du système réactionnel.

$$Y = \frac{2 \left(n_{I_2} + n_{I_3^-} \right)}{n_{H^+}} = \frac{2 V_{réacteur} \left([I_2] + [I_3^-] \right)}{V_{inj} [H^+]_0} \quad (2)$$

n_H représente la quantité d'acide consommée par la réaction.

Y_{st} : est la valeur de Y dans le cas d'une ségrégation totale quand la processus de mélange est infiniment lent.

$$Y_{st} = \frac{6[I_3^-]_0}{6[I_3^-]_0 + [H_2BO_3^-]_0} \quad (3)$$

IV-5 Détermination de la concentration de l'iode $[I_2]$:

Le bilan de matière sur les ions iodures est :

$$[I] = [I_0^-] - 5/3 \left([I_2] + [I_3^-] \right) - [I_3^-] \quad (4)$$

La constante d'équilibre de la réaction (3) est :

$$K_B = [I_3^-] / [I_2] [I] \quad (5)$$

Par combinaison des équations (4) et (5), on obtient une équation du deuxième ordre où la concentration en iode est la solution :

$$-5/3(I_2)^2 + [[I^-]_0 - 8/3[I_3^-]] [I_2] - [I_3^-]/K_B = 0 \quad (6)$$

La constante d'équilibre K_B est donnée en fonction de la température $T(^{\circ}K)$ par (Palmer, 1984):

$$\text{Log}_{10} K_B = 555/T + 7,355 - 2,575 \log_{10} T \quad (7)$$

IV-6 Détermination de la concentration de tri-iodure $[I_3^-]$:

La concentration de tri-iodure formée est déterminée par la loi de Beer Lambert à partir de la densité optique (DO), mesuré à 353nm :

$$[I_3^-] = \frac{DO}{\epsilon_0 l} \quad (8)$$

Tel que :

l : le trajet optique de la cellule de mesure égale 10 mm.

ϵ_0 : coefficient d'extinction de I_3^- à 353 nm. Le tableau II-3 rassemble les différentes valeurs de ϵ_0 déterminées par différents auteurs.

Tableau II-3 : Les différentes valeurs du coefficient d'extinction de I_3^-

Auteurs	Longueur d'onde λ (nm)	Coefficient d'extinction ϵ (m^2/mol)
Custer et Natelson (1949)	352	2590
Audrey et Connick(1951)	353	2640
Herbo Sigallia(1957)	350	2510
Palmer et coll(1984)	350	2575
Guichardon (1996) SSF	353	2395,9
Guichardon (1996) SDF	353	2606

SSF : Spectrophotomètre simple faisceau, **SDF** : Spectrophotomètre Double faisceau

IV-7- Détermination de l'efficacité du micromélange :

Elle est définie comme étant le rapport entre le volume parfaitement micromélangé (V_{PM}) et le volume totalement ségrégué (V_{ST}). (Guichardon., 1996)

$$\alpha = V_{PM}/V_{ST}$$
$$\alpha = \frac{1 - X_s}{X_s} \quad (9)$$

IV-8- Détermination du temps d'injection :

L'étude de l'influence du temps d'injection de l'acide sulfurique montre que l'indice de ségrégation varie en fonction du temps d'injection, selon l'évolution suivante (Figure II-2)

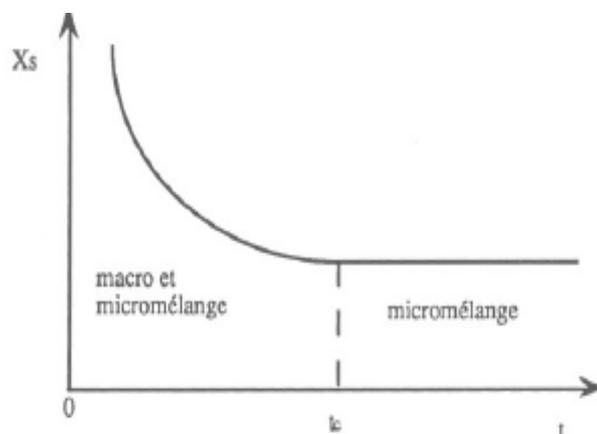


Figure II-2 : Influence du temps d'injection sur l'indice de ségrégation (Fournier, 1994)

Cette figure montre que :

- pour un temps d'injection inférieur à un temps appelé « temps d'injection critique (t_c) » l'indice de ségrégation X_s augmente. Cette croissance indique qu'il existe des forts gradients de concentration et une formation importante d'îlots et la solution est sous le contrôle du macromélange et du micromélange ;
- pour des temps d'injection supérieurs à t_c , X_s ne dépend plus du temps d'injection et le micromélange est le seul processus qui contrôle la distribution des produits. Pour l'étude de l'état local de micromélange il faut travailler dans cette zone.

Selon les travaux de plusieurs auteurs :

- le temps critique d'injection est réduit par l'augmentation des vitesses d'agitation par suite d'une amélioration des conditions de micromélange. (Baldyga, 1992, Thoma, 1991, Fournier, 1994) ;

- l'augmentation de la viscosité de la solution conduit à des temps critiques plus élevés. (Fournier, 1994) ;
- le temps critique d'injection augmente avec la taille du réacteur et du diamètre du mobile d'agitation. (Fournier 1994, Bourne 1991).

IV-9- Procédure expérimentale de mise en oeuvre du système iodite/iodate :

A/ Procédure à une seule injection

Elle consiste à injecter à débit constant un volume de 1ml d'acide sulfurique (4M) par litre de solution, contenant des ions iodure, iodate et borate en milieu alcalin, (pH=9,14) dont les concentrations sont les suivantes :

$$[I_2]_{\text{potentiel}} = 3 [IO_3^-]_0 = \frac{3}{5} [I^-]_0 = 7.10^{-3} \text{ M}$$

$$\left. \begin{array}{l} [H_3BO_3]_0 = 0,1818\text{M} \\ [NaOH]_0 = 0,0909\text{M} \end{array} \right\} \begin{array}{l} [H_2BO_3^-] = [H_3BO_3] = 0,0909\text{M} \\ \text{Mélange tampon, pH=9,14} \end{array}$$

La soude, base forte, réagit entièrement avec l'acide orthoborique pour former un mélange équimolaire $[H_2BO_3^-]/[H_3BO_3]$. Dans ces conditions, le pH du mélange est égal à 9,14

Les quantités des réactifs pour préparer 5 litres de la solution sont données dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Quantités des réactifs utilisés pour préparer 5 litres de solution.

Réactifs	Quantités (g)	Volume (10 ⁻³ litres)
KI	9,683	50
KIO ₃	2,49667	500
H ₃ BO ₃	56,2034	1500
NaOH	18,1818	500
H ₂ O		2450

Environ 2 mn après la fin d'injection d'acide dans le volume réactionnel, on prélève à un endroit quelconque du réacteur un échantillon de la solution finale et on mesure sa

concentration en tri-iodure $[I_3^-]$ par spectrophotométrie afin de déterminer l'indice de ségrégation qui caractérise l'état de micromélange.

B/ Procédure à injections successives :

Elle consiste à injecter successivement (une mesure par injection) à débit constant un volume de 2ml d'acide sulfurique (1M) à la même solution d'iodure, iodate, borate en milieu alcalin. Une première injection d'acide dans la solution permet de mesurer X_s . A cette solution de couleur jaune due à la présence d'iode en solution on injecte une deuxième dose d'acide pour déterminer à nouveau la valeur de X_s . Le nombre d'injection est limité entre 3 et 4 injections, due à la limite de mesure du spectrophotomètre.

Le dépouillement des résultats se fait par différence d'une injection à l'autre. Soit i l'indice de la $i^{\text{ème}}$ injection, correspondant à l'indice de ségrégation X_{si} donné par la formule suivante :

$$X_{si} = \frac{Y_i}{Y_{sti}} \quad (10)$$

Tel que :

$$Y_i = \frac{2 \left(n_{I_{2,(i)}} + n_{I_{3,(i)}} \right)}{n H_0^+} = \frac{2V_{\text{réacteur}, (i)} \left([I_2]_{(i)} + [I_3]_{(i)} + [I_2]_{(i-1)} + [I_3]_{(i-1)} \right)}{V_{\text{inj}} [H_0^+]} \quad (11)$$

$$Y_{sti} = \frac{6[IO_3^-]_{0,i}}{6[IO_3^-]_{0,i} + [H_2BO_3^-]_{0,i}} \quad (12)$$

Le volume total du réacteur change à cause des injections et des prélèvements successives, respectivement de l'acide et de la solution, pour la $i^{\text{ème}}$ injection. Le volume du réacteur est corrigé après chaque injection, tel que :

$$V_{\text{réacteur}, (i)} = V_{\text{réacteur}, (0)} + (i-1) V_{\text{inj}} - (i-1) V_{\text{(échantillon)}} \quad (13)$$

$(n_{I_{2,i}} + n_{I_{3,i}})$: représente la quantité des ions I_2 et I_3^- formés lors de la $i^{\text{ème}}$ injection et

calculé par la relation suivante :

$$(n_{I_{2,i}} + n_{I_{3,i}}) = V_{\text{réacteur}, i} \left([I_2]_i + [I_3]_i + [I_2]_{i-1} + [I_3]_{i-1} \right) \quad (14)$$

$[I_2]_i + [I_3]_i$ et $[I_2]_{i-1} + [I_3]_{i-1}$ sont respectivement, les concentrations des espèces dans le réacteur après et avant la $i^{\text{ème}}$ injection.

La concentration des ions tri-iodures (I_3^-) $_i$ est déterminée à partir de la densité optique DO_i de la $i^{\text{ème}}$ injection notée (DO_i) selon la relation suivante :

$$[I_3^-]_i = \frac{DO_i}{\varepsilon_0 l} \quad (15)$$

La concentration de l'iode I_2 correspondant à la $i^{\text{ème}}$ injection est déterminée à partir de l'équation du 2^{ème} ordre suivante :

$$-5/3[I_2]_i^2 + ([I^-]_{0,i} - 8/3[I_3^-]_i) [I_2]_i - [I_3^-]_i/K_B = 0 \quad (16)$$

Les concentrations initiales des réactifs avant chaque injection doivent être actualisées selon les relations suivantes :

$$[I^-]_{0,i} = \frac{\left[V_{\text{réacteur},i-1} [I^-]_{0,i-1} \right] - \frac{5}{3} \left[n_{I_2,i-1} + n_{I_3^-,i-1} \right] - n_{I_3^-,i-1}}{V_{\text{réacteur},i-1}} \quad (17)$$

$$[IO_3^-]_{0,i} = \frac{\left[V_{\text{réacteur},i-1} [IO_3^-]_{0,i-1} \right] - \left[n_{I_2,i-1} + n_{I_3^-,i-1} \right]}{V_{\text{réacteur}, (i-1)}} \quad (18)$$

$$[H_2BO_3^-]_{0,i} = \frac{\left[V_{\text{réacteur},i-1} [H_2BO_3^-]_{0,i-1} \right] - \frac{1}{3} \left[n_{H_0^+} - \left(n_{I_2,i-1} + n_{I_3^-,i-1} \right) \right]}{V_{\text{réacteur},(i-1)}} \quad (19)$$

V- Mode opératoire :

Le mode opératoire utilisé est inspiré du protocole opératoire proposé par **Guichardon et Falk (2000)**.

On a choisi la méthode à injections successives (injection/mesure) car elle est plus économique de point de vue réactifs et temps.

La méthode consiste à injecter un volume de 4,2ml d'acide sulfurique 1M dans un réacteur contenant 2,1 litres d'un mélange d'acide borique, d'iodure de potassium, d'iodate de potassium et de l'eau distillée. Après 10 mn d'agitation on prélève un volume 4ml (de couleur jaune) pour l'analyser au spectrophotomètre à $\lambda=353$ nm.

VI- Résultats et discussion :

Dans cette partie de travail on a étudié l'influence de certains paramètres sur l'indice de ségrégation et donc sur la qualité du micromélange. Ces paramètres sont :

- le temps d'injection d'acide ;
- validité de la méthode d'injection multiple ;
- la vitesse d'agitation ;
- la position d'injection ;

VI-1- Influence du temps d'injection d'acide :

L'expérience consiste à effectuer des injections d'un volume de 2,1ml d'acide sulfurique de concentration 4M, toute en variant les temps d'injection dans des conditions défavorables du micromélange (faible vitesse d'agitation 200 trs/min, et à la position d'injection la plus éloignée du mobile d'agitation, P_1). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II-3.

D'après cette figure, on remarque qu'à partir d'un certain temps, l'indice de ségrégation X_s reste pratiquement constant avec l'augmentation du temps d'injection. Le palier obtenu confirme que la série des temps d'injection choisie est supérieur au temps critique d'injection donc, on est sûr qu'on est présent dans la zone des débits correspond au micromélange. Ces résultats sont en bon accord à ceux obtenus par **Fournier (1994)**, **Guichardon (1996)** et **Assirelli (2004)** dans les réacteurs agités. Sur la base de ces données, nous avons fixé un débit d'injection d'acide à 1ml/mn.

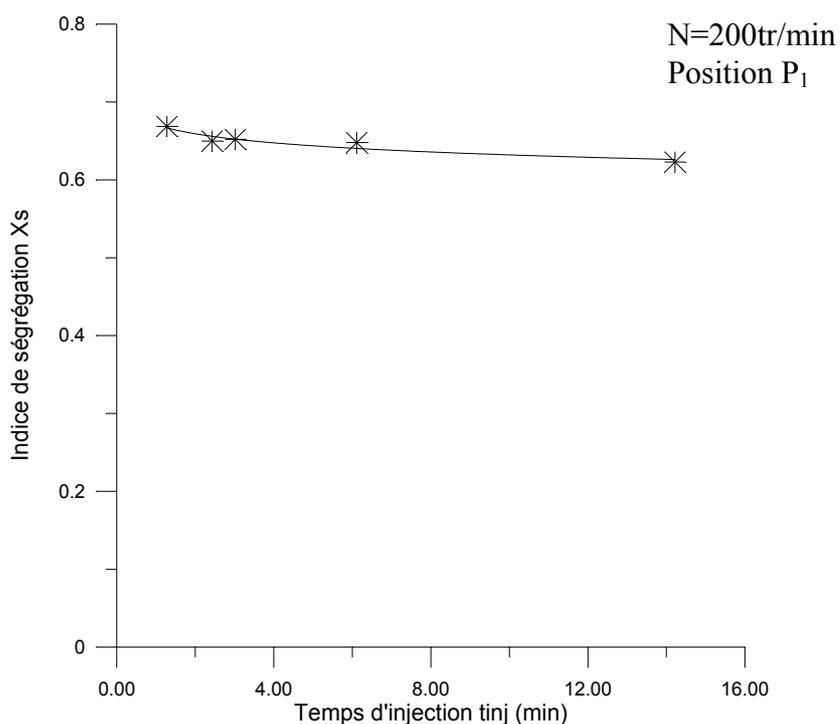


Figure II-3 : Influence du temps d'injection d'acide.

VI-2- Validité de la méthode à injections successives :

La procédure expérimentale de la méthode à injections successives a été testée dans le réacteur torique au niveau de la position P_3 , pour différentes vitesses d'agitation (400, 700, et 1100 trs/mn). Les résultats obtenus (Figure II-4) montrent que, pour quatre injections successives, l'indice de ségrégation X_s est quasiment constant pour la même vitesse d'agitation, ces résultats confirment l'efficacité de cette méthode qui a été développée par **Guichardon (1996)** et confirmée plus tard par **Assirelli (2004)**.

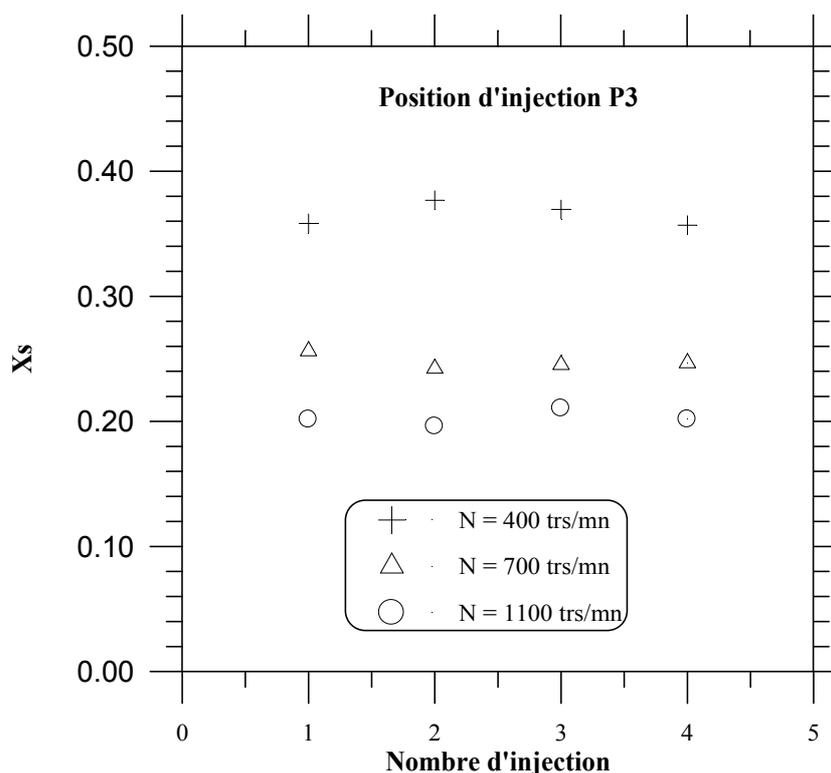


Figure II-4 : Indice de ségrégation en fonction du nombre d'injection à la position P₃.

VI-3- Influence de la vitesse d'agitation et de la position d'injection :

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation du mobile s'est effectuée dans un domaine d'agitation allant de 210 à 1400 trs/min, ce qui correspond à un domaine en régime d'écoulement turbulent. Pour cette étude, nous avons utilisé 3 positions d'injection d'acide. Pour chaque vitesse d'agitation et une position donnée, nous avons déterminé l'indice de ségrégation X_s et l'efficacité de micromélange α correspondant. L'ensemble des résultats est représenté sur la figure II-5 et II-6.

- Influence de la vitesse d'agitation : la figure II-5 montre que pour une position d'injection donnée P₃, une augmentation de la vitesse d'agitation (N) entraîne une diminution de la valeur de l'indice de ségrégation X_s qui est notable dans les zones de faible vitesse. Ceci peut être expliqué par le fait que, l'augmentation de la vitesse d'agitation induit un accroissement des forces de cisaillement des agrégats d'acide ce qui favorise leur contacte et avec les réactifs du milieu réactionnel et par conséquent le micromélange est meilleur.

D'autre part, on constate d'après la figure II-6 donnant l'efficacité du micromélange (α) en fonction de la vitesse d'agitation (N) que, l'effet de l'agitation est important sur la qualité

du micromélange. Pour une position d'injection P_3 , l'efficacité de micromélange atteint une valeur de l'ordre de 4,81 pour une vitesse de 1200 trs/min alors que pour une vitesse de 600 tr/min il est de l'ordre de 2,57.

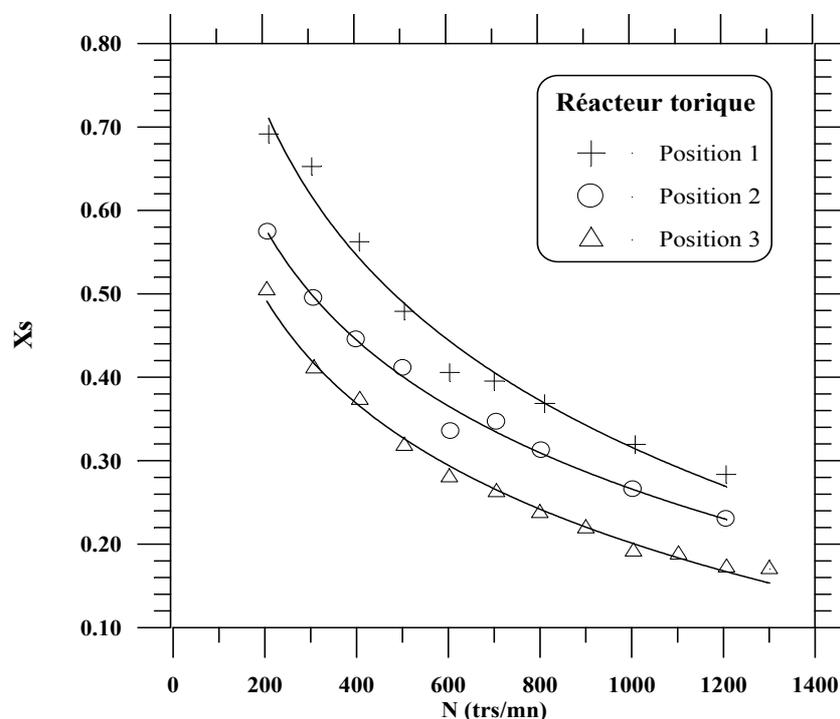


Figure II-5: Influence de la vitesse d'agitation et de la position d'injection sur l'indice de ségrégation

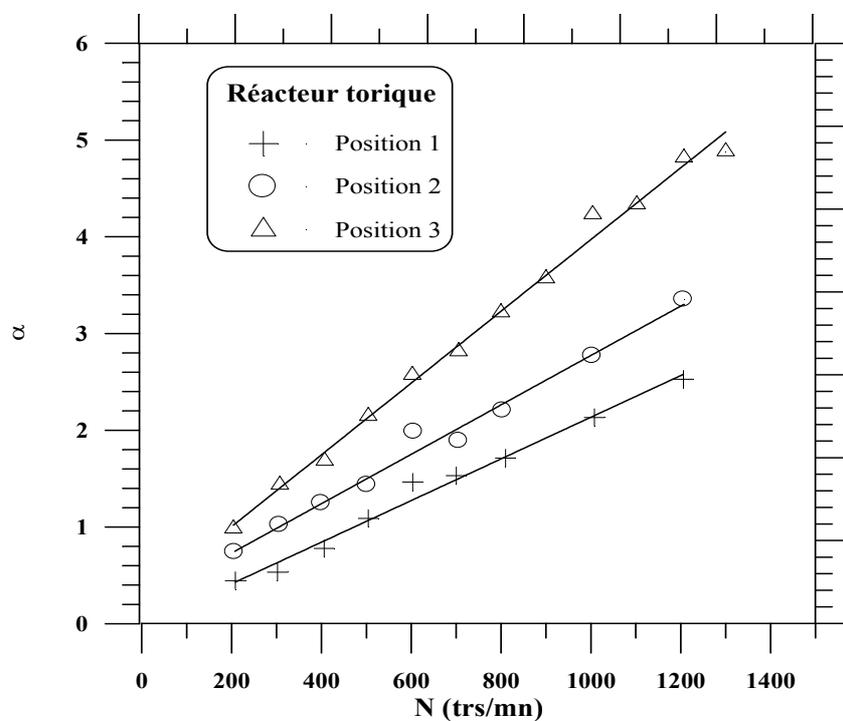


Figure II-6 : Variation de l'efficacité du micromélange en fonction de la vitesse d'agitation et de la position d'injection.

- **Influence de la position d'injection** : d'après la même figure II-5, on remarque que pour une vitesse d'agitation donnée, l'indice de ségrégation dépend de la position d'injection d'acide. Les indices de ségrégation sont plus faibles, dans les zones proches du mobile d'agitation (position P₃) et ils augmentent au fur et à mesure qu'on s'éloigne du mobile d'agitation.

Cette même constatation est observée, dans la figure II-6, où l'efficacité du micromélange pour une vitesse d'agitation donnée, dépend de la position d'injection d'acide c'est-à-dire, plus en s'approche du mobile d'agitation et plus l'efficacité de micromélange est élevée.

D'une autre manière, on peut expliquer cette évolution en fonction du taux d'énergie spécifique dissipée localement par le mobile d'agitation, ce qui induit de forte turbulence au fur et à mesure qu'on s'approche du mobile d'agitation. D'autre part, cette turbulence induit une réduction des tailles d'agrégats ce qui favorise un bon contact à l'échelle moléculaire et donc une bonne efficacité de micromélange.

VI-4-Le temps de micromélange (t_m) :

Le processus de micromélange se caractérise par une constante de temps appelée « temps de micromélange » qui est, selon la théorie de turbulence, proportionnelle

$\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2}$ selon la relation suivante (**Baldyga, 1984**) :

$$t_m = K \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \quad (20)$$

Avec :

K : une constante ;

ε : Taux d'énergie spécifique dissipée localement ;

ν : Viscosité cinématique.

En utilisant le modèle d'incorporation, l'équation (20) devient :

$$t_m = 17,2 \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \quad (21)$$

La puissance dissipée localement ε , en régime turbulent, est proportionnelle à la puissance d'agitation moyenne générée par le mobile d'agitation selon la relation suivante (**Baldyga, 1984**) :

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} \Phi \quad (22)$$

Avec :

$\bar{\varepsilon}$: Puissance moyenne qui est égale à :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_p N^3 D^5}{V} \quad (23)$$

En régime turbulent, le nombre de puissance N_p d'un mobile d'agitation de type hélice marine est égal à 0,37 (**Roustan et coll., 1991**).

Le coefficient de proportionnalité Φ est propre à chaque type de réacteur et il varie selon la distance par rapport au mobile d'agitation.

Afin de déterminer la valeur de Φ propre au réacteur torique **Pruvot et coll., (2004)**, ont réalisé des simulations numériques dans un réacteur torique à section carrée de 1,3 litres, équipé d'une hélice marine de 36 mm. Ces simulations ont permis de suivre la répartition du taux de dissipation de l'énergie spécifique local en fonction de la position par rapport au mobile d'agitation (Figure II-7). Ils ont constaté que la valeur diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne du mobile d'agitation, et elle est maximale au niveau du mobile d'agitation.

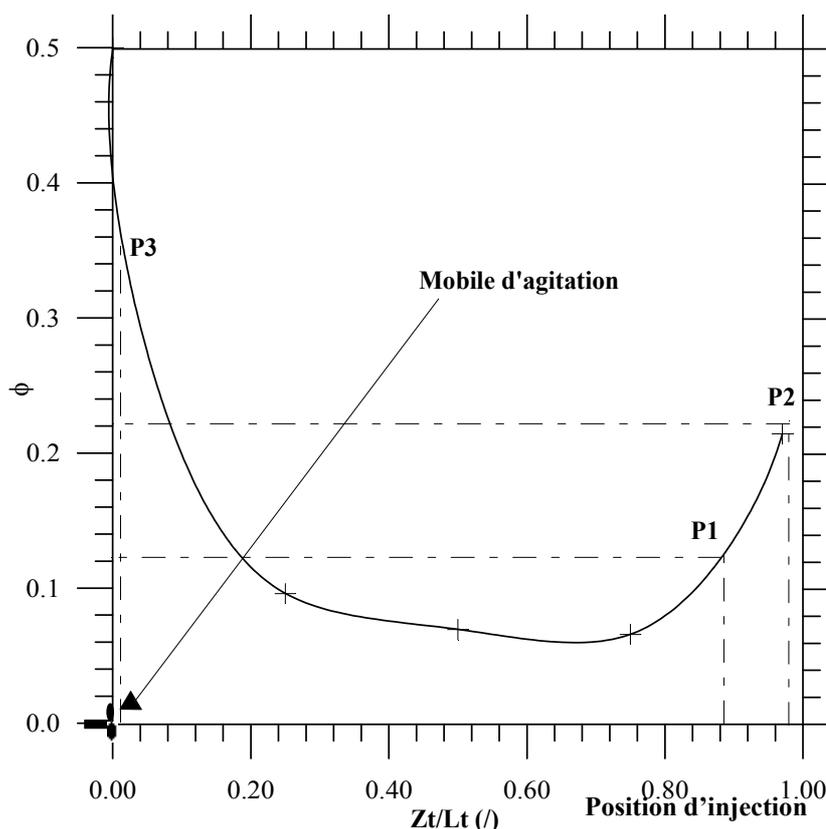


Figure II-7: Variation du coefficient de proportionnalité Φ en fonction de la position par rapport au mobile d'agitation. (Pruvot et coll, 2004)

Pour le cas de notre réacteur à géométrie torique, nous avons exploité ces résultats afin de déterminer les valeurs de Φ à différents points d'injection (Figure II-7). Le tableau II-5 rassemble les valeurs de Φ aux différents points d'injection utilisée pour cette étude.

Tableau II-5 : Valeurs de Φ déterminés aux différents points d'injection

Position	P ₁	P ₂	P ₃
Φ	0,12	0,2	0,35

D'après la figure II-8 donnant la variation du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation et la position d'injection, on constate que, le temps de micromélange dépend des conditions hydrodynamiques. Pour une position d'injection donnée (P₃), plus la vitesse d'agitation est élevée et plus le temps de micromélange t_m est faible jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,0184 s, correspondant à une vitesse d'agitation de 1200 trs/min, alors que pour une vitesse de rotation de 300 trs/min, t_m est de l'ordre de 0,16 s.

De même, le temps de micromélange t_m est fonction de la position d'injection. Pour une vitesse d'agitation donnée ($N=800$ trs/min), plus on s'approche du mobile d'agitation et plus le t_m est faible. Ceci peut être expliquée par le faite qu'au niveau du mobile d'agitation la forte agitation crée une turbulence intense qui réduit la taille des agrégats et par conséquent une réduction du temps du micromélange.

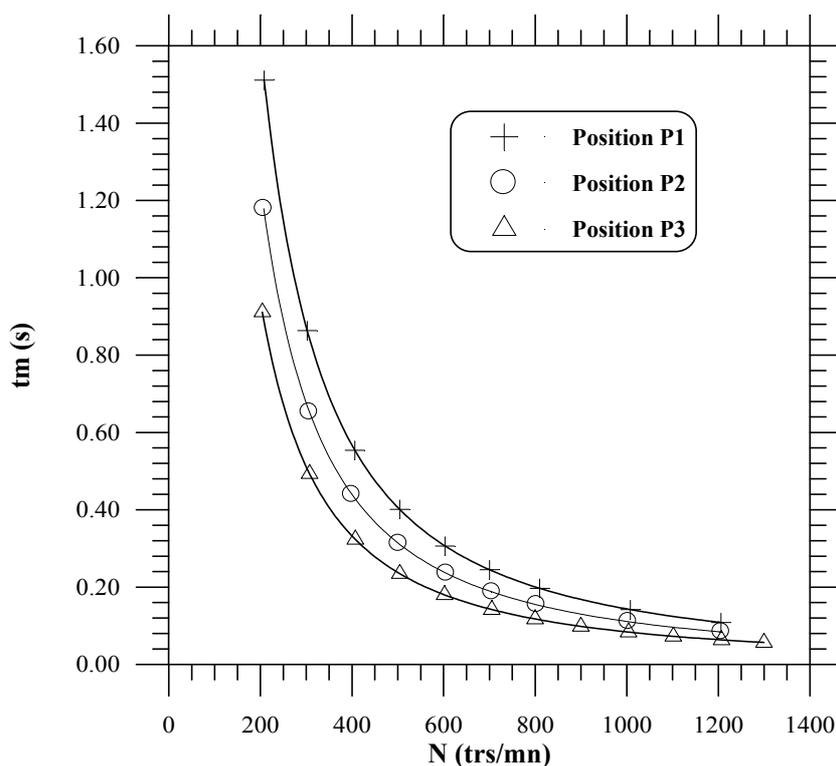


Figure II-8 : Variation du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation et de la position d'injection.

VI-5- Comparaison de l'efficacité du micromélange dans le réacteur torique à d'autres configurations :

En général, la comparaison des performances des systèmes d'agitation à configuration standard, tels que les réacteurs agités, se fait sur la base du rendement du procédé en fonction des conditions d'agitation. Dans le cas où la configuration est différente, la comparaison des performances se fait sur le choix d'un autre critère représentatif, telle que, la puissance consommée par le système d'agitation.

Dans cette partie d'étude, nous avons adopté un critère de comparaison permettant de comparer l'efficacité du micromélange (α) sur la base du taux de dissipation de l'énergie spécifique (ε) au niveau du point d'injection d'acide sulfurique.

D'après la représentation graphique donnée par la figure II-9, on constate que l'efficacité du micromélange est liée à la puissance dissipée localement par une loi puissance de la forme

$$\alpha = 5,1\varepsilon^{0,236} \quad (24)$$

Dans d'autres configurations géométriques, **Fournier et coll (1996)**, ont caractérisé l'efficacité du micromélange dans trois réacteurs agités de 1, 20 et 100 litres. Ils ont trouvé que l'efficacité du micromélange est liée au taux de dissipation de l'énergie spécifique (ε) par une relation de la forme $\alpha = 1,8\varepsilon^{0,15}$. Par ailleurs, en exploitant les résultats obtenus par **Rousseau et coll (1999)** dans une nouvelle configuration de réacteur agité équipé d'un mobile de type disque (Sliding-surface mixing device), et par **Chu et coll (2007)** dans un réacteur de type rotor-stator, nous avons obtenu respectivement deux corrélations de la forme $\alpha = 3,3\varepsilon^{0,2}$ et $\alpha = 0,0794\varepsilon^{0,498}$.

Les corrélations obtenues dans les différentes configurations sont représentées dans la figure II-9. On peut constater à partir de cette figure que, pour une valeur donnée de ε , l'efficacité du micromélange dans le réacteur torique est relativement supérieure à celles observées dans les différentes configurations suscitées.

Cette constatation confirme les résultats obtenus par **Laederach et coll (1984)** en comparant les performances des réacteurs toriques et agités sur la base de la puissance moyenne consommée.

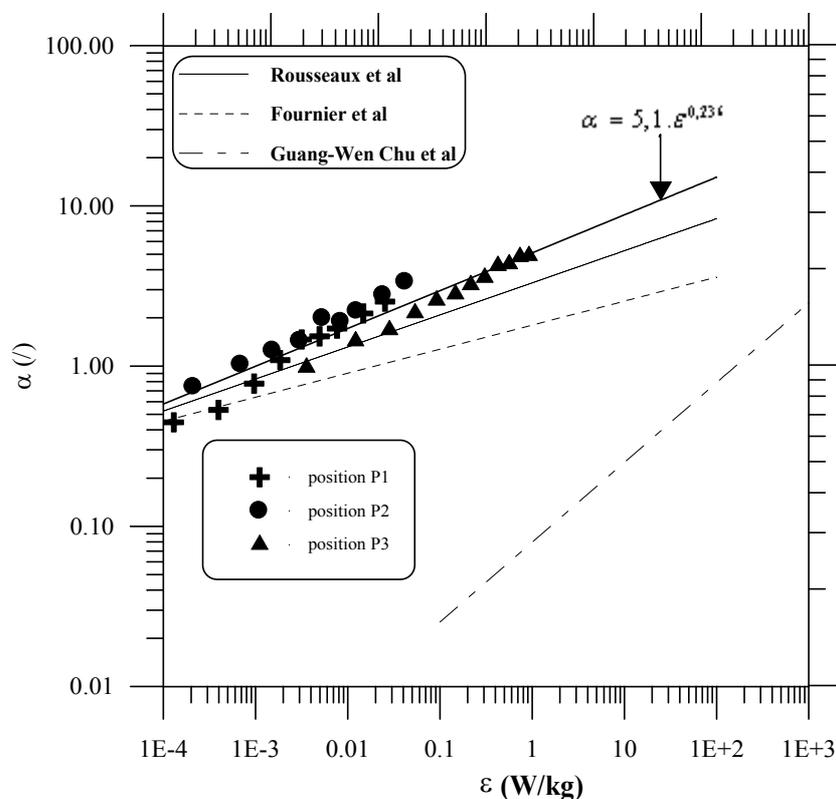


Figure II-9 : Variation de l’efficacité du micromélange en fonction du taux de dissipation de l’énergie spécifique local.

VII- Conclusion :

Dans cette 2^{ème} partie de l’étude expérimentale, nous avons étudié l’influence du temps d’injection, la position d’injection et la vitesse d’agitation sur le micromélange.

Lors de l’étude de l’influence du temps d’injection, nous avons constaté que l’indice de ségrégation (X_s) reste constant et par conséquent cet indice ne dépend pas du temps d’injection et donc la distribution des produits est contrôlée par le macromélange.

Aussi, nous avons montré que les différentes localisations des points d'injections ne conduit pas au même état de ségrégation. L'indice de ségrégation prend des valeurs faibles dans les zones proches de l'hélice marine puis augmente au fur et à mesure qu'on s'éloigne du mobile d'agitation. Notons aussi que l'indice de ségrégation diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

L'étude de l'influence de la position d'injection et la vitesse d'agitation sur le temps du micromélange nous a conduit à conclure que le temps de micromélange diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et au fur et à mesure qu'on s'approche du mobile d'agitation.

Nous avons jugé nécessaire d'établir une comparaison entre l'efficacité du micromélange dans le réacteur torique et celle obtenue dans d'autres réacteurs de différentes configurations, et ce, sur la base d'une équation empirique déterminée à partir de la représentation graphique de l'efficacité du micromélange en fonction de la puissance dissipée localement (ϵ). Pour une valeur donnée de (ϵ) les résultats montrent que l'efficacité de micromélange est nettement supérieure dans le réacteur torique que dans les autres types de configuration de réacteur.

**CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Conclusion générale

Notre travail avait pour objectif de caractériser le mélange, à savoir le macro et le micromélange dans un réacteur torique fermé de 2,1 litres de volume.

Pour l'étude de macromélange, nous avons adopté la méthode conductimétrique afin d'analyser l'évolution de la concentration du traceur au sein du réacteur.

Nous avons montré que les temps de mélange et de circulation sont influencés par la vitesse d'agitation où ils diminuent avec cette dernière.

Aussi, nous avons constaté que la vitesse moyenne de circulation à l'intérieur du réacteur augmente avec le nombre de Reynolds de mélange (Rem) et pour prédire cette évolution nous avons proposé une corrélation de la forme :

$$\bar{U}_c = 9,94.10^{-6} \mathbf{Rem}$$

Par ailleurs, nous avons caractérisé le mélange à partir du nombre de circulation (N_θ), déterminé à l'aide de la représentation graphique du temps de mélange en fonction du temps de circulation, tel que N_θ égal 9,54.

La caractérisation du micromélange est basée sur la méthode chimique test iodite-iodate permettant de déterminer les paramètres caractéristiques du micromélange, tels que, l'indice de ségrégation (X_s) et l'efficacité du micromélange (α). Ces deux paramètres permettant d'estimer la qualité du micromélange qui est parfait à des valeurs de α élevées et X_s faibles. Nous avons constaté que l'efficacité du micromélange est élevée au fur et à mesure qu'on s'approche du mobile d'agitation et en augmentant la vitesse d'agitation.

D'autre part, nous avons caractérisé l'effet des conditions d'agitation et la position d'injection sur le temps du micromélange t_m . Ce paramètre quantitatif reflétant l'état de micromélange, car, un bon état du micromélange correspond à un temps de micromélange réduit. Ce ci à été obtenu pour une vitesse d'agitation maximale et près du mobile d'agitation.

En fin nous avons établie une corrélation empirique, permettant de caractériser l'efficacité du micromélange en fonction du taux d'énergie dissipée localement, tel que :

$$\alpha = 5,1 \varepsilon^{0,236}$$

En comparant l'efficacité du micromélange à celles obtenues dans d'autres configurations, sur la base du taux d'énergie dissipée localement, nous avons constaté que l'efficacité du micromélange dans le réacteur torique est nettement meilleure.

En perspective, il serait intéressant d'étudier le micromélange dans des milieux visqueux et dans un réacteur torique continu afin de déterminer l'influence de la viscosité, du débit d'alimentation et la position de soutirage sur le micromélange. D'autre part, de mettre en œuvre des réactions sensibles à l'effet du micromélange dans le réacteur torique et comparé ses performances à d'autres configurations, tel que le réacteur agité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Abel E. and Hilferding K. : “Revision der kinetik der $\text{HJO}_3\text{-HJ}$ reaktion“. Z. Phys. Chem. A. 136, 186-194. (1928).

Abel E. and Stadler F. : “Revision der kinetik der $\text{HJO}_3\text{-HJ}$ reaktion“. Z. Phys. Chem. 122, 49-80. (1926).

André C. : “Développement d’une méthode de mesure de fluctuations de concentration par spectroscopie de fluorescence à hautes résolutions spatial et temporelle”. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. (1991)

Aslund B.L. and Rasmuson, A.C. : “Semi-batch Reaction Crystallization of Benzoic Acid”. A.I.Ch.E. J., 38, 3. (1992).

Assirelli M., Bujalski W. and Eaglesham A.W. : “Intensifying micromixing in a semi-batch reactor using a Rushton turbine”. Chem. Eng. Sci., 60, 9, 2333-2339. (April-May 2004).

Atmani F. : “Etude d’un réacteur torique ouvert comparaison avec un réacteur agité continu”. Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB). (2002).

Aubry C. : “représentation des états de micromélange résultant de la mise en contact de deux courant d’un fluide homogène”. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. (1972).

Audrey A, D. and Connick R.E. “The absorption spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , S_4O_6^- and S_2O_3^- heat of the reaction $\text{I}_3^- = \text{I}_2 + \text{I}^-$ ”. J. Am. Chem. Soc, 73, 1842. (1951).

Baldyga J. and Bourne J. R. : “The effect of micromixing on parallel reactions”. Chem. Eng. Sci, 45, 907-916. (1990).

Baldyga J. and Bourne J.R. “Interaction between mixing on various scales in stirred tank reactors”. Chem. Eng. Sc, 47, 1839-1848. (1992).

Baldyga J. and Bourne J.R. : “A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction part II: Micromixing in the light of turbulence theory. Part III: Computational and experimental results for the new micromixing model”. Chem. Eng. Comm, 28, 231-281. (1984).

Baldyga J. and Bourne J.R. : “Calculation of micromixing in homogeneous stirred tank reactors”. Chem. Eng. Res. Des, 66, 33-38. (1988).

Baldyga J. and Bourne J.R. : “Comparaison of the engulfment and the interaction by echange with the mean micromixing models”. Chem. Eng. Journal, 45, 21-31. (1990).

Barthole J.P., David R. and Villermaux J. : “Eine neue chemische methode zur untersuchung des mikrovermischungsgrades in rührbehältern”. Chem. Eng Technik, 56-1, 63. (1984).

Barton A.F.M. and Wright G.A. : “Kinetics of the iodate-iodide reaction. Catalysis by carboxylate and phosphate ions”. J. Chem. Soc. A, 2096-2103. (1968)

Barton A.F.M., Cheong H.N. and Smidt R.E. : “Kinetics of the bromate-iodide and iodate-iodide reaction by pH-stat technique”. J. Chem. Soc. Fra. Trans. I, 72, 568-7-574. (1975)

Belleville P. and Legrand J. : “Influence de la viscosité de la solution et de la géométrie sur les caractéristiques de l’agitation dans un réacteur torique”. Tec-Doc. 6,19, 20-25. (1992).

Belleville P., Nouri L. and Legrand J.: “Mixing characteristics in the torus reactor”. Chem. Eng. Tec. 15, 282-289. (1992).

Benkhelifa H. : “Etude du réacteur torique : modélisation et application à la transformation des protéines”. Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes. (2000).

Boesinger C., Le Guer Y. and Legentilhomme P. : “Etude expérimentale du mélange réactif au sein d’un réacteur torique ondulé”. Chem. Eng. Journal. 81, 1-11. (2003).

Boure J.R. and Thoma S. A. : “Some factors determining the critical feed time of a semi-batch reactor”, Trans I. Chem. Eng, 69(A), 321-323. (1991).

Bourne J.R. and Gablinger H. : “ Local pH gradient and the selectivity of fast reactions-II comparisons between model and experiments”. Chem. Eng. Sci, 44, 6, 1347-1352. (1989).

Bourne J.R. and Koziicki F.: “Mixing effect during the bromination of 1,3,5-trimethoxybenzene. Chem. Eng. Sci, 32, 1538-1539. (1977).

Bourne J.R. and Rohani S. : “Micromixing and the selectiv iodanation of 1-tyrosine” Eng. Res. Des. 61, 297-302. (1983).

Bourne J.R., Crivelli C. and Rys P. : “Chemical selectivities disguised by mass diffusion” Helv. Chem. Acta. 60, 8, 2944-2957. (1977).

Bourne J.R., Hilber C. and Tovstiga G.: “Kinetics of the azo coupling between 1-naphthol and diazotised sulphanic acid”. Chem. Eng. Commun. 37, 293-314. (1985)

Bourne J.R., Koziicki F. and Ray P.: “Mixing and fast chemical reaction-I”. Chem. Eng. Sci, 36, 10, 1643-1648. (1981).

Bourne J.R., Kut O.M., Lenzner J. and Maire H. : “Kinetics of the diazo coupling between 1-naphthol and diazotized sulfanic acid”. Ind. Eng. Chem. Res, 29, 1761-1765. (1990).

Bourne J.R., Ray P. and Suter K.: Mixing effects in the bromination of resorcin. Chem. Eng. Res. Des. 32, 711-716. (1977).

Brodberger J.F.: “Etude expérimentale des phénomènes de mélange en phase liquide : cas du mélangeage turbulent de fluide non réactifs”. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. (1981).

Chu GW., Huasong Y., Jian yang H., Chen J M., Chen H. and Fend J.: “Micromixing efficiency of a novel rotor-stator”. Chem. Eng. J. 128. (2007).

Costa P. and Trevissoi C. : “Reactions with non-linear kinetics in partially segregated fluids”. Chem. Eng. Sci, 27, 2041-2054. (1972).

Custer J.J. and Natelson S. : “Spectrophotometric determination of microquantities of iodine”. Anal. Chem, 21, 8, 1005. (1949).

Danckwerts P.V. : “The effect on incomplete mixing on homogeneous reactors”. Chem. Eng. Sci, 8, 93-99. (1959).

Donglin Z., Hans M.S. and Smith J.: “A new reaction pair for micromixing measurements in gas-liquid systems with large vapour generation”. University of Surrey, Guildford. (2006)

Dunlop E.H., Wenger K.S. and MacGilp L. : “Micromixing in biochemical reactors: characterization of 14L fermenter using the azo coupling of 1-naphthol and sulfanilic acid”. A.I.Ch.E. annual meeting, Chicago, November 11-16. (1990).

Dushman S. : “The rate of the reaction between iodic and hydriodic acids“. J. Phys. Chem, 8, 453-482. (1904).

Fournier M.C. : “Caractérisation de micromélange par une nouvelle réaction test”. Thèse de doctorat, INPL, (1994).

Fournier M.C., Falk L., Detrez C. and Villermaux J. : “Nouvelle technique de qualification du micromélange, Laboratoire des science du génie chimique”.(1996)

Geisler R., Krebs R. and Forschner P.: “Local turbulent shear stress in stirred vessel and its significance for different mixing tasks”. ICHIME Symposium Series., 136, 243.(1991).

Goto H., Coto S. and Matsubara M. “A generalized two-environment model for micromixing in a continuous flow reactor-II. Identification of the model”. Chem. Eng. Sci., 30, 71-77. (1975).

Guichardon P. and Falk L.: “Characterisation of micromixing efficiency by the iodite/iodate reaction system Part I: experimental procedure”. Chem. Eng. Sci, 55, 4233-4243. (2000).

Guichardon P. : “Caractérisation chimique de micromélange par la réaction iodure/iodate. Application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide”. Thèse de doctorat, INPL, (1996).

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

Guichardon P., Falk L. and Villermaux J. : “Méthode chimique de détermination des temps de micromélange”. Chem. Eng. Sci, 9, 42, 267-272. (1995).

Hamani S. : “Caractérisation de l'écoulement et du mélange dans un réacteur torique”. Mémoire de magister. Ecole Militaire Polytechnique. (1999).

Harada M. : “Micromixing in a Continuous Flow Reactor (Coalescence and Redispersion Models)”. The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ, 24, 431 (1962).

Herbo C., Sigallia J. : “Principe de l’iodométrie absorptiométrique”. Analytica Chimica Acta, 17, 199. (1957).

Herrell J.E and Perona J.J.: “Mixing of fluids in tank of large length-to-diameter ratio by recirculation”. I.E.C. Pro.Des & Dev. 7, 3, 464-468. (1968).

Hosagai K. and Tanaka M.: “Study of suspension polymerization of styrene with a circular loop reactor”. Polymer Eng. Sci. 32, 431-437. (1992).

Iris L., Verschuren M., Johan G., Wijers Jos, Keurentjes T.F.: “effect of mixing on product quality in semibatch stirred tank reactors”. AIChE journal, 47-8, 1731-1739. (2001).

Juar-zei F. and Duu-jong L. : “Quantitative estimation of Segregation Indices in CSTR- Effects of Feed Stream and Output Port”. Journal of Chemical Engineering of Japan, 33, 6, 923–926. (2000).

Kaoua G. : “Caractérisation et modélisation de l’écoulement dans un réacteur à boucle de forme torique”. Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB). (2000).

Keairns D.L. and Manning F.S.: “model simulation of adiabatic continuous flow stirred tank reactors. A.I.Ch.E. J, 15, 5, 660-665. (1969).

Keeler R.N., Petersen E.E. and Prausnitz J.M.: “Mixing and chemical reaction in turbulent flow reactors”. A.I.Ch.E. J, 11, 2, 221-227. (1965).

Khalid A., Nouri H. and Legrand J. : “Etude de la distribution de pression dans un réacteur torique”. 2^{ème} congrès de mécanique à Casablanca (Maroc). Vol 1, 205-210. (1995).

Klein J.P., David R. and Villermaux J.: “Interpretation of experimental liquid phase micromixing phenomena in a continuous stirred reactor with short residence times”. Ind. Eng. Chem. Fundam, 19, 373-379, (1980).

Komori S. and Murakami Y.: “Turbulent mixing in baffled stirred tanks with vertical-blade impellers”. A.I.Ch.E. Journal. 34, 6, 932-937. (1988)

Kresber U., Meyer H-R. and Fichter A. : “A comparison between the performance of continuously stirred tank bioreactor and torus bioreactor with respect to highly viscous culture broths”. Chem. Tech. Biotech. 43, 107-116, (1988).

Laederach H. and Widmer F. : “Le bioréacteur torique”. Information chimiques. 249, 157-160. (1984).

Larosa P. and Manning F.S.: “Intensity of segregation as a measure of incomplete mixing”. Can. J. Chem. Eng. Sci., 42, 65-68. (1964).

Laufhütte H.D. and Mersmann A.B.: “Dissipation of power in stirred vessels”. In 5th Europ. Conf. on Mixing, Wurzburg, 331-340. (1987).

Lintz H G., Riekert L. and Weber W.: “Untersuchung des mischvorgangs in einem kontinuierlich betriebenen rührkessel mit hilfe einer chemischen reaktion”. Chem. Ing. Techn. 47, 3, 103. (1975).

Makataka S. and Kobayashi J.: “Micromixing model and experimental study in a continuous stirred-tank reactor”. Int. Chem. Eng, 16, 1, 148-154. (1976).

Mao K.W. and Toor H.L.: “Second order chemical reactions with turbulent mixing”. Ind. Eng. Chem. Fundam. 10, 2, 192-197. (1971).

Méthot J.C. and Roy P.H.: “Expermental evaluation of a model-based degree of segregation in a CSTR”. Chem. Eng. Sci. 28, 1961-1966. (1973).

Meyer T. and Renken A.: “characterization of segregation in a tubular polymerization reactor by new chemical method”. Chem. Eng. Sci., 45, 8, 2793-2800. (1990).

Miyairi Y., Kamiwano M. and Yamamoto K.: “turbulent mixing in a tubular flow reactor”. Int(1971)

Miyawaki O., Tsujikawa H. and Uraguchi Y.: Chemical reactions under incomplete mixing”. J. Chem. Eng. Japan, 8, 1, 63-68. (1975).

Murakami Y., Hiros T., Ono S., Eitoku H. and Nishijima T.: “Power consumption and pumping characteristics in a loop reactor”. Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev, Japan. 21. 273-276. (1982).

Nabholz F. and Rys P.: “Chemical selectivities disguised by mass diffusion”. Helv. Chim. Acta. 60. 8, 2937-2943. (1977).

Nasrallah N., Sabba A., Maachi R. and Legrand J. : “Caractérisation d’un réacteur torique et d’un réacteur agité, comparaison entre les deux réacteur”. Laboratoire de génie des procédés, Université de Nantes. (2005).

Nauman E. B.: “The droplet diffusion model for micromixing”. Chem. Eng. Sci., 30, 1135-1140. (1975).

Nouri L. : “Etude des performances du réacteur torique. Application à l’hydrolyse enzymatique des protéines végétales”. Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes. (1994).

Okamoto Y., Nishikawa N., and Hashimoto K.: “Energy dissipation rate distribution in mixing vessel and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer”. Int. Chem. Eng. Res. Des., 86, 19. (1981).

Palmer A.D. and Lyons L.J. : “Kinetics of iodine hydrolysis in buffered solutions”. At. Energy. Can. Ltd., AECL, 9923, 7-18. (1988)

Palmer D.A., Ramette R.M and Mesmer R.E. : “Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution”. J. Solution. Chem, 13, 2, 673. (1984).

Paul E.L. and Treybal R.E.: "Mixing and product distribution for a liquid-phase, second-order, competitive-consecutive reaction". A.I.Ch.E. J. 17, 3, 718-724. (1971).

Phalan K.G. and Tedman G.: "Nitrogen tracer evidence for a cyclic azide species". J. Chem. Soc. Commun. 6, 299-300. (1992).

Plasari E., David R. and Villermaux J.: "Micromixing phenomena in continuous stirred reactors using a Michaelis-Menten reaction in the liquid phase". ACS Symposium Series. Chem. Eng. Sci., 35, 1377-1391. (1978).

Pourbaix M.: "Atlas d'équilibres électrochimique". Gauthier-Villars, Paris. (1963).

Prausnitz J.M and Wilhelm R.H.: « Turbulent concentration fluctuations in packed bed ». Ind. Eng. Chem, 30, 978-984. (1957).

Pruvot J., Legrand J., Legentilhomme P. and Rosant J.M.: "Numerical investigation of bend and torus flows – Part II: low simulation in torus reactor". Chem. Eng. Sci, 59, 3359-3370. (2004).

Rihani R. and Bensmaili A.: "Etude cinétique de la réaction de saponification dans un réacteur torique". ACPE3., 231-221. (2001).

Rosensweig R.E., Hottel H.C. and William G.C.: " Smoke-scattered light measurement of turbulent concentration fluctuations". Chem. Eng. Sci, 15, 111-129. (1961).

Rousseau J M., Falk L., Muhr H. and Plasari E.: "Micromixing efficiency of a novel sliding-surface mixing device". AIChE Journal. 45, 10, 2203-2213. (1999).

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

Sato Y., Murakami Y., Hirose T., Hashiguchi Y., Ono S. and Ichikama M.: "Flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor". J. chem. Eng. 12, Japan. 448453. (1979).

Schilderout S.M. and Fortuno F.A.: "A spectrophotometric study of the rate of the aqueous iodate-iodide reaction". J. Phys. Chem, 79, 1, 31. (1975).

Tanaka M., Sendai T. and Hosagai K.: "Flowing characteristics in a circular loop reactor". Chem. Eng. Res. Dev, Japan. 67, 423-427. (1989)

Thoma S.A., Ranade V.V. and Bourne J.R.: "Interaction between micro-and macro-mixing during reaction in agitated tanks". Chem. Eng., 69, 1135-1141. (1991).

Torrest R.S. and Ranz W.E.: " Concentration fluctuations and chemical conversion associated with mixing in some turbulent flows". Chem. Eng. Sci, 16, 6, 930-942. (1970).

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

Trambouze P. and Enzen J.P. : “les réacteurs chimique de la conception à la mise en œuvre”, Ed : Technip, Paris, (2002).

Treleaven C.R. and Tobgy A.H. : “Residence times, micromixing and conversion in an unpremixed feed reactor –II Chemical reaction measurement”. Chem. Eng. Sci, 28, 413-425. (1973)

Truong K.T. and Methot J.C.: “Segregation effects on consecutive competing reaction reaction in a CSTR”.Can.J.Chem.Eng, 54, 572-577. (1976)

Vacus P. : “ Mise en point d’une nouvelle méthode optique pour la mesure de concentrations locales en phase liquide. Application au mélange dans une cuve agitée”. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. (1991).

Villiermaux J. and Devillon J.C. : “Représentation de la coalescence et de la redispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d’interaction phénoménologique”. 2ndInt. Symp. Chem. React. Eng. Amsterdam. (1972).

Villiermaux J. : “Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs”. Ed : Tec-Doc, Lavoisier, Paris, (1993).

Villiermaux J. : “Micromixing phenomena in stirred reactors”. Encyclopedia of fluid Mechanics, pp707-771. Gulf Publishing Company. (1986)

Villiermaux J.: “The role of energy dissipation in contacting and mixing devices”. Chem. Eng. Tech. 11, 276-287. (1988).

Worrell G.R. and Eagleton L.C. : “An experimental study of mixing and segregation in stirred tank reactor”. Can. J. Chem. Eng. 42, 254-258. (1964).

Wu H. and Patterson G K.: “Laser Doppler Measurements of turbulence flow parameters in stirred mixer”. Chem. Eng. Sci., 44, 10, 2270. (1989).

Yu S.: “Micromixing and parallel reaction”. These au Swiss Federal Institute of Technology, Zürich. (1992).

Zoulalian A. and Villiermaux J. : “An experimental investigation on micromixing in a continuous stirred tank reactor”. Chem. Eng. J. 1, 76-78. (1970).

Zoulalian A. and Villiermaux J. : “Influence of chemical parameters on micromixing in a continuous stirred tank reactor”. Adv. Chem. 133, 348-361. (1974).

Zoulalian A.: “Etude par voie chimique du micromélange dans un réacteur agité continu en phase liquide”. Ph. D. thesis, Université de Nancy I, Nancy. (1973).

Zwietering T.N. : “The degree of mixing incontinuous flow systems”, chem. Eng. Sci., 11, 1-15. (1959).