

DETERMINATION DE LA CHALEUR DE RÉACTION :APPLICATION À L'HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Abdelhani Boukrouche, Lakhdar Tifouti¹ & Mostpha Zerdaoui¹

Centre Universitaire 8 Mai 1945, BP 401 – 24000 Guelma

¹ Université Badji Mokhtar, BP 12 El-Hadjar Annaba

boukrouche.hani@lemel.fr

(Received 21 December 2000 Accepted 11 April 2001)

RÉSUMÉ

La chaleur de réaction est, en général, déterminée à l'aide de mesures calorimétriques. Dans ce travail, la puissance dégagée par l'hydrolyse de l'anhydride acétique est évaluée à partir de la modélisation dynamique du bilan thermique. La chaleur de réaction est ensuite calculée par intégration par rapport au temps de la puissance calorifique, qui est déterminée en général par calcul numérique. La méthode utilisée, dans ce travail, est la modélisation dynamique de l'installation, qui consiste en une reconstitution du flux de la chaleur produite. Et ce signal capté constitue la chaleur de réaction. Cette méthode, appelée reconstruction, repose sur la théorie du contrôle optimal.

Mots-clés : calorimètre, chaleur de réaction, contrôle optimal

ABSTRACT

The exploitation of the data obtained with a reaction calorimeter is based on the calculation of the heat production rate using a thermal model of the process. In this paper, a technique is proposed for the estimation of time-varying parameters such as the heat reaction rate in a chemical process. This technique is based on optimal control theory. The performance of the proposed technique is illustrated through the estimation of the heat reaction rate in a reaction calorimeter.

INTRODUCTION

Le but de cette étude est de mettre au point une méthode fiable de détermination de la chaleur de réaction par l'utilisation d'un simple calorimètre de laboratoire. La quantité de chaleur échangée est évaluée à partir des mesures de la température en faisant un bilan thermique. En réalisant l'hydrolyse de l'anhydride acétique, on mesure la variation de la température dans le réacteur en fonction du temps à l'aide de sonde plongée dans le milieu réactionnel. Cette variation de la température avec le temps, nous permet de remonter à la chaleur de réaction en fonction du temps qui, par intégration permet d'évaluer la chaleur totale échangée. Expérimentalement, on mesure la température T_r dans le réacteur, les températures du liquide caloporteur T_j et T_{ji} respectivement d'entrée et de sortie. La méthode utilisée est modélisée en utilisant les lois physiques de la cinétique de la *cinétique chimique* et de la *thermodynamique* (Frémaux, 1989; Hill, 1977).

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

La réaction chimique est réalisée dans un réacteur de laboratoire en verre, qui a une double enveloppe. Dans la double enveloppe circule un fluide caloporteur (huile 47V20).

Le dispositif expérimental, schématisé sur la Figure 1.1, comprend trois parties :

- le réacteur
- une unité de refroidissement et de chauffage
- une unité de régulation et pilotage

Le volume utile du réacteur est d'un litre, celui de la double-enveloppe est de 0.5 litre. Dans le réacteur est plongé un capteur de température, qui mesure la température T_r . une résistance électrique d'étalonnage, placée dans un tube en verre afin d'éviter le contact avec le milieu réactionnel, y est également immergée. L'agitation est assurée par un agitateur en verre de type bateau.

L'unité de régulation comprend deux échangeurs, l'un étant alimenté par de l'eau dont la température varie de 16 à 20 °C, et l'autre par de l'huile silicone provenant d'un réservoir de fluide chaud en boucle fermée sur des résistances de chauffage. Le système de commande de la température du fluide caloporteur repose sur un système d'aiguillage du fluide vers deux échangeurs, réalisé par un ensemble de deux vannes électro-pneumatiques fonctionnant de façon complémentaire.

Pour garantir un débit relativement élevé du fluide caloporteur (huile 47V20) dans la double-enveloppe du réacteur, on utilise une pompe centrifuge relativement puissante. Le débit est régulé par une vanne électro-pneumatique située en amont, et ouverte par manque d'air pour des questions de sécurité. Nous admettons qu'à un débit de l'ordre de 700 l/h, le régime hydrodynamique est assimilé à un réacteur

parfaitement agité, c'est à dire que la température du fluide caloporteur T_j est homogène dans la double – enveloppe et égale à celle de la sortie. Les températures T_r, T_j, T_{ji} sont mesurées à l'aide de sondes reliées à l'ordinateur via un Convertisseur Analogique Digital de 15 bits, qui permet d'obtenir une résolution de la température de l'ordre de 0.0076°C .

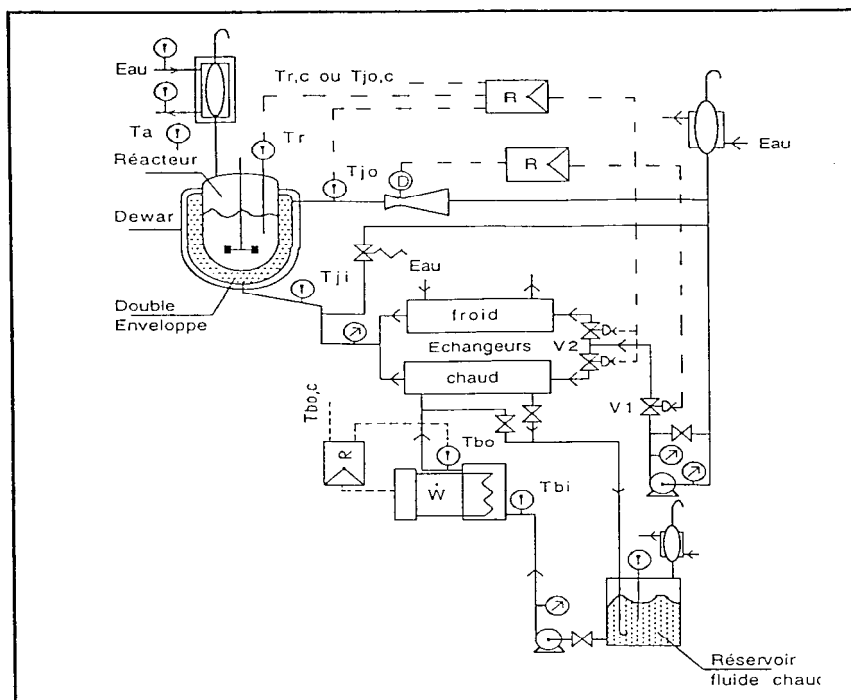


Figure 1.1. Schéma de principe du réacteur.

Cette étude a été menée en adoptant les hypothèses suivantes

- Réacteur double enveloppe parfaitement agité.
- Phase homogène et volume réactionnel constant.
- Le liquide caloporteur dans la double enveloppe est homogène et parfaitement agité.
- Les échanges thermiques sont régis par un coefficient global d'échange.
- Le réacteur et la double enveloppe sont des systèmes fermés.

MODÉLISATION

En fonctionnement batch (Fiaty, 1991), le bilan thermique du réacteur et de la double-enveloppe s'écrit (en négligeant les pertes thermiques):

$$\begin{cases} C_r \frac{dT_r}{dt} = UA(T_j - T_r) + q_r \\ \frac{dT_j}{dt} = \frac{D_j}{V_j}(T_{ji} - T_j) + \frac{UA}{\rho_j V_j C_j}(T_j - T_r) \end{cases} \quad (1)$$

avec C_r : capacité calorifique du milieu réactionnel et de ses inserts.
 T_r : Température du milieu réactionnel
 T_j : Température à la sortie de la double-enveloppe
 T_{ji} : température à l'entrée de la double-enveloppe
 U : Coefficient global d'échange thermique
 A : surface d'échange thermique avec la double-enveloppe
 ρ_j : masse volumique du fluide caloporteur
 V_j : volume de fluide caloporteur dans la double-enveloppe
 C_j : capacité calorifique massique du fluide caloporteur
 D_j : Débit de fluide caloporteur dans la double-enveloppe
 q_r : chaleur dégagée par la réaction

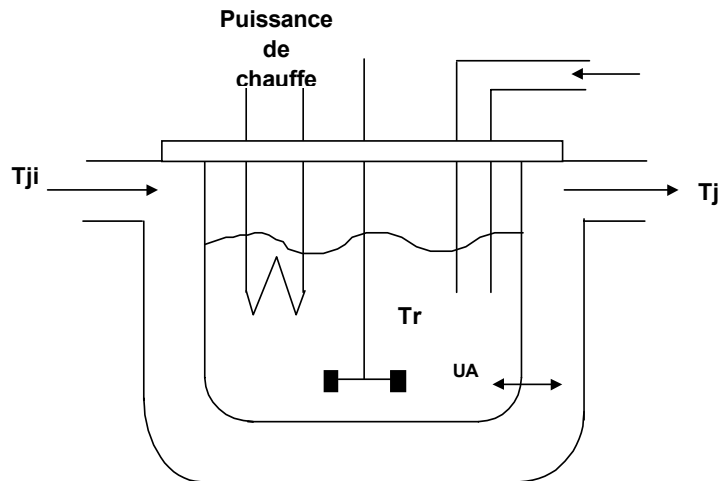


Figure 1.2. Le réacteur.

L'exploitation des mesures thermiques permet ensuite d'évaluer la vitesse et le taux de conversion d'une réaction chimique, à partir de l'estimation de q_r en fonction du temps.

PRINCIPE DE LA RECONSTRUCTION DU SIGNAL

En général, on rencontre très souvent des difficultés lorsque l'on effectue une mesure, dans le but de remonter (estimer) à une grandeur physique que l'on veut évaluer avec précision. Le problème d'estimation peut être considéré comme un problème de reconstruction. En effet, comme le montre la Figure 3.1, l'information obtenue est une version déformée de l'information originelle. Le processus de déformation étant la chaîne de mesure.

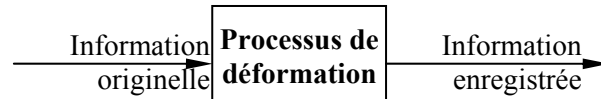


Figure 3.1. Processus de dégradation.

Le but de la reconstruction est de restaurer l'entrée inconnue du processus de déformation. Afin que ceci soit possible, il nous faut un modèle qui peut être exprimé par une fonction de transfert dans le domaine de Laplace :

$$Y_m(s) = H(s) \cdot U(s) + V(s)$$

où $H(s)$ représente la fonction de transfert du processus de déformation, $U(s)$ l'entrée inconnue (l'information originelle), $V(s)$ le bruit de mesure et $Y_m(s)$ la sortie mesurée (l'information enregistrée). L'inversion directe de la relation précédente permettant d'obtenir U est alors :

$$U(s) = (Y_m(s) - V(s)) / H(s)$$

Or, comme le processus de déformation est un filtre passe-bas, son inverse est un filtre passe-haut. De plus, le bruit de mesure étant un processus haute fréquence, l'inversion directe amplifiera le bruit de mesure. Par conséquent, le résultat obtenu sera très bruité voire même complètement bruité.

Le signal que nous désirons reconstituer est q_r , la chaleur dégagée par la réaction. Ce signal d'entrée inconnu q_r , a pour conséquence un signal de sortie y à travers un système linéaire décrit par sa fonction de transfert. Avant tout, nous supposons que le système est parfaitement connu et que l'entrée $q_r(t)$ est inconnue. L'idée de la méthode est la suivante, un signal q_r^* est considéré comme une bonne approximation de q_r .

Alors, la procédure de reconstruction peut maintenant être considérée comme la synthèse du signal q_r^* qui minimise une fonctionnelle de l'erreur $e(t)$ entre la 'mesure' y et la sortie du modèle y^* suivant le schéma suivant :

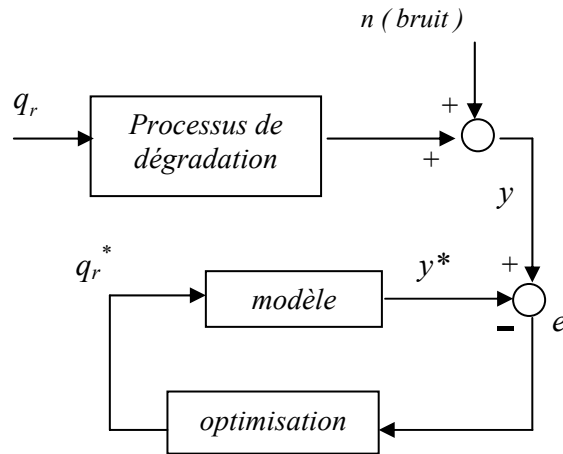


Figure 4. déconvolution par commande optimale

Ainsi le problème de reconstruction est transposé en un problème de poursuite (Bryson & Ho, 1975 ; Kirk, 1970) qui est bien connu en automatique, et résolu dans le cadre de la théorie de la commande optimale. Mais surtout, au lieu de *dériver* des mesures expérimentales, on cherche à reconstruire une entrée qui, après une intégration du modèle, permet de minimiser de façon optimale un critère donné.

Le système d'équation (1) se traduit par :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= Ax + B_1 \cdot q_r + B_2 T_{ji} \\ y &= C \cdot x \end{aligned} \quad (2)$$

où

$$x = \begin{bmatrix} T_r \\ T_j \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} -\frac{UA}{C_r} & \frac{UA}{C_r} \\ \frac{UA}{\rho_j V_j C_j} & -\left(\frac{D_j}{V_j} + \frac{UA}{\rho_j V_j C_j}\right) \end{bmatrix}, \quad B_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{C_r} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad B_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{D_j}{V_j} \end{bmatrix}$$

et

$$C = [1 \quad 0]$$

La détermination de la puissance émise ou absorbée au sein de la masse réactionnelle se ramène alors à l'estimation de l'entrée d'un système linéaire, c'est à dire à un problème de traitement du signal enregistré (reconstruction). Notre approche permet donc de s'affranchir de l'identification des paramètres du calorimètre (de Vallières & Bonvin, 1989; 1990) en considérant le calorimètre complet avec sa régulation comme un système ayant en entrée la chaleur de réaction et comme sortie la température du réacteur ou celle de la double-enveloppe (Figure 5).

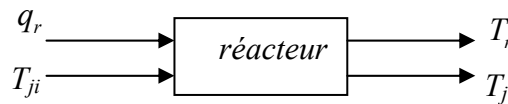


Figure 5. La procédure de convolution.

Dans le système d'équation (2) :
 x est le vecteur des variables d'état.

Dans notre approche, les termes UA et C_r sont évalués par étalonnage.

Pour estimer la qualité de l'approximation, on définit un critère de performance J fonction de l'erreur $e(t)$ mais aussi de l'entrée reconstruite et on recherche alors le signal $q_r(t)$ qui minimise J .

$$J = 1/2 \int_0^T (e^2 + \alpha \cdot q_r^{*2}) dt$$

α est un coefficient de pondération, il va falloir minimiser ce critère strictement positif, intégré sur l'ensemble de l'enregistrement de mesures considéré $[0, T]$. Soit $e(t)$ l'erreur d'estimation commise sur $y(t)$:

$$e(t) = y(t) - y^*(t)$$

où $y(t)$ est le signal mesuré et $y^*(t)$ l'approximation (c'est à dire la sortie du modèle pour une entrée q_r^*).

Une solution générale est donnée par (Bryson, 1975).

APPLICATION

On applique la méthode décrite pour estimer la chaleur de réaction $q_r(t)$ dégagée par une réaction chimique (l'hydrolyse de l'anhydride acétique) par calorimétrie à partir de mesures des températures T_r et T_j . Cette valeur de $q_r(t)$ est comparée à celle obtenue par le calcul thermodynamique à partir des données de la littérature.

Détermination de UA et C_r

Nous rappelons avant tout que le C_r calculé ici correspond à la somme des capacités calorifiques des constituants de la masse réactionnelle C_{pr} (multipliées par leur masse respective m) et celle de la paroi et des inserts du réacteur Γ_i :

$$C_r = mC_{pr} + \Gamma_i$$

La détermination de ces deux paramètres (UA et C_r) du bilan thermique, nécessite un étalonnage avant et après la réaction chimique.

Au cours de cette manipulation préliminaire, le réacteur est rempli d'une quantité d'eau distillée de masse égale à 1004,7g. La température à l'intérieur du réacteur T_r est notée, ensuite on fait dissiper une quantité de chaleur (UI) dans le réacteur à l'aide d'une résistance électrique. La variation de la température est enregistrée en fonction du temps, jusqu'à stabilisation de T_r .

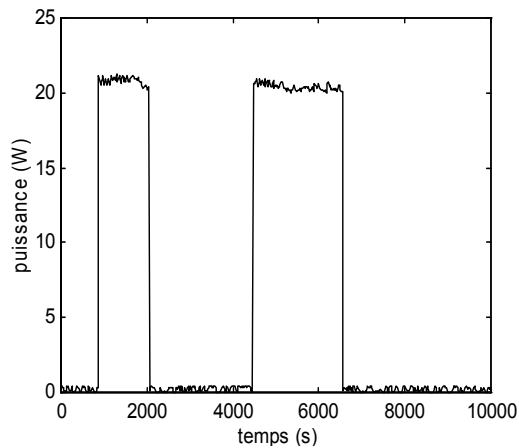


Figure 6.1. Puissance électrique.

Le bilan thermique est exprimé par l'équation suivante :

$$C_r \frac{dT_r}{dt} + UA[T_r - T_j] = UI$$

En effet, la dérivée dT_r/dt est nulle en régime stable, d'où :

$$UA = \frac{\sum (UI)k}{\sum [T_r(k) - T_j(k)]}$$

avec k variant du début à la fin de l'échantillonnage.

La rampe de température permet d'évaluer ensuite C_r , sans réaction chimique et connaissant UA :

$$C_r \frac{(T_{r2} - T_{r1})}{\Delta t} = UI$$

et

$$C_r = \frac{\sum [(UI)k] \Delta t}{\sum [T_{r2}(k) - T_{r1}(k)]}$$

Le calcul de UA et C_r a donné les valeurs moyennes suivantes indiquées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

UA (W/K)	5.8
C_r (J/K)	5150

le $C_r = C_p(\text{eau}) + C_r(\text{inserts} + \text{paroi}) = 4204.7 + 950 \cong 5150$ J/K

De la même manière, l'étalonnage après avoir effectué la réaction chimique (hydrolyse de l'anhydride acétique) a permis de réévaluer les paramètres UA et C_r . Les résultats, donnés dans le Tableau 2, montrent que ces paramètres ne sont pas affectés par la réaction.

TABLEAU 2

$UA(W/K)$	6
$C_r (J/K)$	5000

Détermination de la puissance de chauffe $UI(t)$

Avant d'évaluer la chaleur dégagée par la réaction chimique, nous avons tester la technique en reconstituant le signal de la chaleur dégagée par une résistance électrique préalablement connue (Figure 6.1), à l'aide des mesures de la température. La Figure 6.2 donne les profils des températures T_r et T_j après avoir fait dissiper une puissance électrique dans le milieu. En utilisant les valeurs de UA et C_r , déterminées par étalonnage, il a été d'établir le profil de la puissance de chauffe $UI(t)$ en fonction du temps par cette technique de reconstruction. La Figure 6.3 montre la parfaite concordance du signal de la puissance de chauffe reconstitué par cette technique avec celui de la résistance électrique.

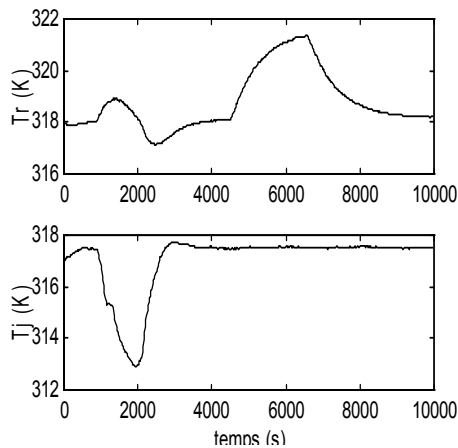


Figure 6.2. Profils des températures T_r et T_j Sans réaction chimique.

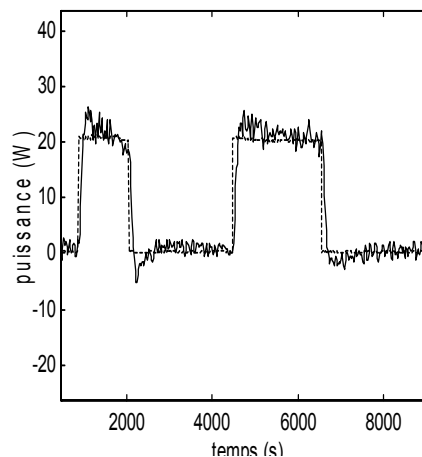


Figure 6.3. Estimation de la puissance de chauffe $UI(t)$ avec la méthode proposée (coefficient de pondération $\alpha = 10^{-5}$).

Ainsi, la méthode de reconstruction permet de retrouver l'allure du créneau électrique par la seule connaissance de T_r , et de T_j (Figure 6.3). la courbe de la chaleur estimée suit le profil du créneau électrique. Il est possible d'améliorer par la suite l'allure de la courbe estimée en utilisant un filtrage.

Evaluation de la chaleur dégagée par l'hydrolyse de l'anhydride acétique

L'hydrolyse de l'anhydride acétique se déroule en milieu aqueux acidifié. La réaction chimique s'écrit :

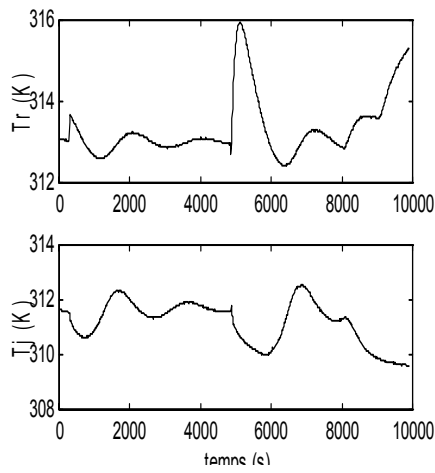
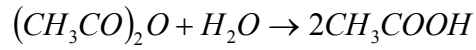


Figure 7.1. Profils des températures T_r et T_j avec réaction.

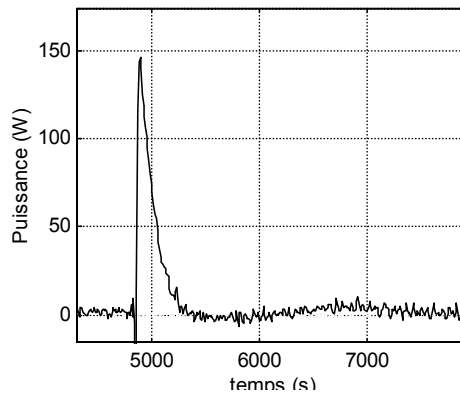


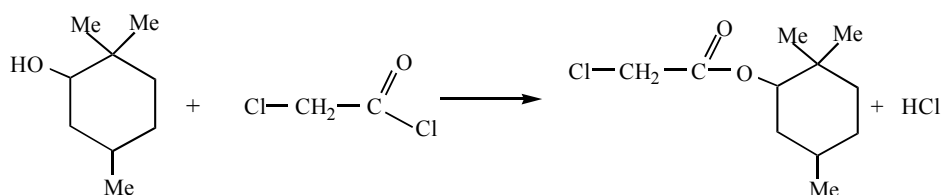
Figure 7.2. Estimation de la chaleur de réaction $q_r(t)$ avec la méthode proposée (coefficient de pondération $\alpha = 10^{-6}$).

Le résultat est présenté sur la Figure 7.2. Dans ce cas, le signal reste relativement bruité, ce qui était prévisible compte tenu de la sensibilité de l'acquisition de la température initiale.

Le calcul par la méthode de reconstruction a permis d'obtenir une énergie égale à 257 kJ, soit une enthalpie égale à $\Delta H_r = 55.52 \text{ kJ.mole}^{-1}$. Cette enthalpie est en parfait accord avec l'enthalpie de réaction déterminée théoriquement à partir des données thermodynamiques [6], qui est de $\Delta H_r = 57.59 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

Evaluation de la chaleur dégagée par l'obtention de chloroacétate de menthol

Le but de la réaction est l'obtention de chloroacétate de menthol. Cette réaction implique une estérification du menthol par le chlorure de chloroacétyle, en milieu fortement basique (pyridine) et dans le solvant MTBE (Methyl tertio butyl éthyl).



N.B. : Cette réaction est très fortement exothermique.

On estime la chaleur dégagée par cette réaction Q_r avec les valeurs de $UA = 4.4 \text{ W/K}$ et $C_r = 1800 \text{ J/K}$ déterminées par étalonnage.

On constate que la puissance calorifique dégagée par la réaction est quasiment constante (autour de 9.5 Watts).

La réaction a été effectuée dans le réacteur expérimental pilote.

Nous appliquons maintenant cette méthode de reconstruction pour déterminer la chaleur dégagée par cette réaction.

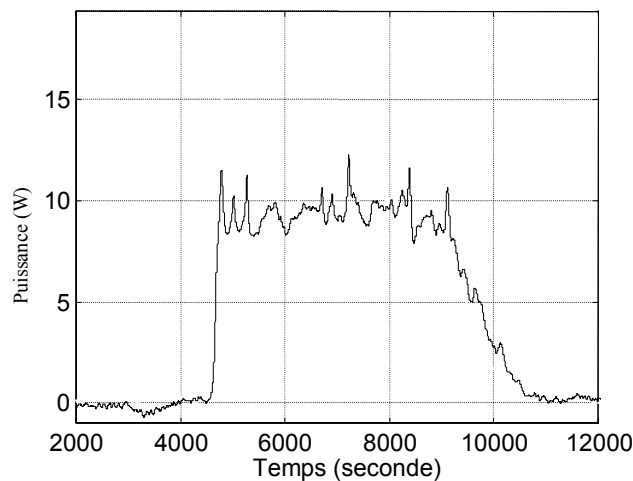


Figure 8. Résultat de la l'estimation de $q_r(t)$.

CONCLUSION

Une technique de reconstruction du signal basée sur la théorie du contrôle a été utilisée dans le but d'estimer la quantité de chaleur dégagée par une réaction chimique, à partir de mesures de températures dans un prototype de laboratoire. La bonne concordance entre la valeur mesurée et la valeur théorique de l'enthalpie de réaction montre la fiabilité de cette technique de reconstruction. En effet, cette méthode, qui nécessite un seul paramètre de contrôle α , est facilement manipulable. Cette étude a démontré l'apport d'une méthode de déconvolution pour reconstruire le thermogramme d'une réaction rapide.

BIBLIOGRAPHIE

- Bryson, A. E., Ho, Y. C. 1975. Applied Optimal Control, Hemisphere Publishing Corp., New York.
- Fiaty, K. 1991. *Conception, réalisation et automatisation d'un réacteur pilote de laboratoire pour identification de cinétiques et thermicités*. Ph.D. Thesis, Université Claude Bernard Lyon I.
- Frémaux, B. 1989. *Elements de cinétique et de catalyse. Technique et documentation*. Lavoisier.
- Hill, G. C. 1977. *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. John Wiley and Sons, New York.
- Kirk, D. E. 1970. *Optimal control theory*. Prentice Hall.

De Vallières, P., & Bonvin, D. 1989; 1990. Application of estimation techniques to batch reactors I & II. *Computers Chem. Eng.*, 13: 1-20 & III *Computers Chem. Eng.*, 14: 799-808.