

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique



Université Abderrahmane MIRA- Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Master II Génie Chimique

Master II Génie des procédés de l'environnement

Mater I Pharmaceutique

Ingénieur en Ingénierie des Procédés chimiques

Polycopié de Cours

Réacteurs Polyphasiques



Préambule

Les réacteurs polyphasiques jouent un rôle essentiel dans de nombreux procédés industriels, où plusieurs phases fluides et solides interagissent simultanément. La complexité de ces systèmes réside dans le couplage entre les phénomènes réactionnels, les transferts de matière et de chaleur, ainsi que l'hydrodynamique des phases.

Ce support pédagogique est consacré à l'étude des principaux réacteurs polyphasiques, en abordant les réactions fluide – fluide, les réactions fluide – solide catalytiques et les réactions fluide – solide non catalytiques. Il présente les bases théoriques nécessaires à la modélisation et au dimensionnement de ces réacteurs, en mettant l'accent sur le lien entre les modèles et les applications pratiques.

Afin de faciliter l'apprentissage et l'appropriation des concepts, chaque chapitre comprend des exercices d'application, complétés par des exercices de synthèse en fin de chapitre. Ce support pédagogique est destiné aux étudiants en génie des procédés et dans des disciplines apparentées (Master I en Génie Pharmaceutique, Master II en Génie Chimique et Génie des Procédés de l'Environnement...), ainsi qu'aux ingénieurs souhaitant approfondir leurs connaissances dans le domaine des réacteurs polyphasiques.

.

Table des matières

Chapitre I Réactions et réacteurs fluide - fluide

I.1. Réactions fluide –fluide.....	1
I.1.1. Définition.....	1
I.1.2. Ecriture des vitesses de transfert de matière.....	1
I.1.3. Transfert gaz liquide sans réaction chimique.....	3
I.1.3.1. Théorie du double film.....	3
I.1.3.2. Modèle du double film.....	4
I.1.4. Transfert gaz- liquide avec réaction chimique.....	6
I.1.4.1. Hypothèses.....	6
I.1.4.2. Principe.....	7
I.1.4.3. Equation de la vitesse globale.....	7
I.1.4.4. Bilan de matière en phase liquide.....	9
I.1.5. Nombres adimensionnels.....	14
I.1.5.1. Facteurs d'accélération.....	14
I.1.5.2. Rapport entre volumes.....	15
I.1.5.3. Rapport entre vitesses.....	16
I.1.5.4. Nombre de Damköhler.....	17
I.1.6. Régimes de fonctionnement	17
I.1.6.1. Cas limites	17
I.1.6.2. Cas intermédiaires.....	17
I.2. Réacteurs gaz – liquides.....	23
I.2.1. Cuve agité	23
I.2.2. Colonne à garnissage.....	23
I.2.3. Colonne à bulles.....	23
I.2.4. Colonne à plateaux.....	23
I.2.5. Ejecteur Venturi.....	24
I.2.6. Conséquences sur le choix des contacteurs.....	26
Exercices.....	27

Chapitre II Réactions et réacteurs fluide - solide catalytiques

II.1. Réactions fluide –solide catalytiques	29
---	----

II.1.1. Catalyseur.....	29
II.1.1.1 Définition.....	29
II.1.1.2. Types de catalyses.....	29
II.1.1.3. Différentes formes de catalyseurs solides.....	29
II.1.2. Etapes d'une réaction catalysée par un solide.....	31
II.1.3. Vitesses des processus hétérogènes.....	32
II.1.4. Transfert de matière et de chaleur.....	35
II.1.4.1. Transfert externe.....	35
II.1.4.2. Transfert interne	40
II.1.5. Facteur d'efficacité.....	43
II.1.5.2. Facteur d'efficacité externe.....	43
II.1.5.3. Facteur d'efficacité interne.....	45
II.1.6. Limitation par la diffusion interne seule.....	45
II.1.6.1. Cas d'une plaque plane	45
II.1.6.1.1. Cas isotherme.....	45
II.1.6.1.2. Cas d'une réaction exothermique	49
II.1.6.2. Cas d'une particule cylindrique.....	52
II.1.6.3. Autres formes du catalyseur	55
II.1.7. Equations adimensionnelles.....	56
II.1.8. Diffusion interne et externe.....	59
II.1.9. Régimes de transfert.....	61
II.1.10. Gradients de température	62
II.2. Réacteurs catalytiques.....	63
II.2.1. Réacteur à lit fixe.....	66
II.2.2. Réacteur à lit suspendu.....	66
II.2.3. Réacteur à lit transporté	67
Exercices	68

Chapitre III Réactions et réacteurs fluide - solide non catalytiques

III.1. Réactions fluide –solide non catalytiques	70
III.1.1. Définition.....	70
III.1.2. Exemples de réactions à solide non catalytiques	70
III.1.3. Classification des réactions fluide - solide non catalytiques	70
III.1.3.1. Taille des particules constante.....	71

III.1.3.2. Taille des particules variable.....	71
III.1.4. Modèles de réaction.....	71
III.1.4.1. Modèle à conversion progressive.....	72
III.1.4.2. Modèle à cœur rétrécissant.....	72
III.1.5. Modèle à cœur rétrécissant: particules sphériques de taille constante.....	73
III.1.5.1. Relation entre la conversion et la taille du cœur non réactif.....	76
III.1.5.2. Régime chimique	76
III.1.5.3. Régime de transfert externe	79
III.1.5.4. Régime de diffusion interne	81
III.1.5.5. Contrôle mixte: régime mixte.....	85
III.1.6. Modèle à grain rétrécissant	88
III.1.6.1. Régime chimique	89
III.1.6.2. Régime de transfert externe.....	89
III.1.7. Détermination expérimentale de l'étape limitante.....	92
III.1.8. Modèle à conversion uniforme.....	94
III.2. Réacteurs non catalytiques.....	95
III.2.1. Types de réacteurs non catalytiques.....	95
III.2.2. Domaines d'utilisation de réacteurs non catalytiques	97
III.2.3. Modèles de réacteurs à solide consommable.....	98
III.2.3.1. Réacteurs à transformation discontinue des particules.....	99
III.2.3.2. Réacteurs à transformation continue des particules.....	102
Exercices.....	108

Réactions et réacteurs fluide - fluide

I. 1. Réactions fluide -fluide

I.1.1. Définition

Les réactions fluide–fluide mettent en œuvre deux phases fluides, généralement une phase liquide et une phase gazeuse, ou encore deux phases liquides non miscibles. Elles occupent une place importante dans l’industrie chimique, car de nombreux procédés reposent sur des interactions entre ces différentes phases. Dans ce type de réaction, le mélange, la diffusion ainsi que le transfert de matière entre les fluides influencent fortement la cinétique réactionnelle et les performances globales du procédé.

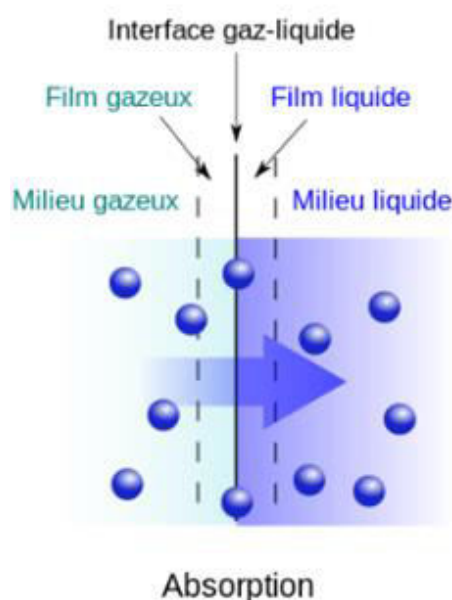
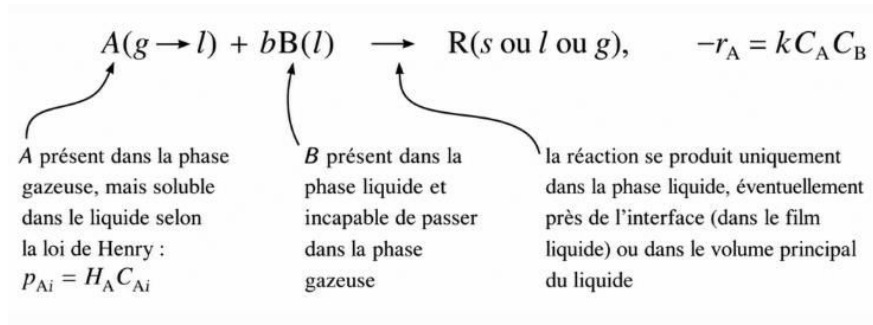


Figure I.1 : Représentation schématique d'un transfert gaz liquide : Absorption

1.1.2. Ecriture des vitesses de transfert de matière

Supposons qu'un gaz A soit soluble dans le liquide, tandis que le liquide B ne pénètre pas dans celui-ci. Ainsi, A doit d'abord se dissoudre et passer dans la phase liquide avant de pouvoir réagir, et la réaction ne se produit que dans cette phase liquide. L'expression de la vitesse globale de la réaction devra donc tenir compte de la résistance au transfert de masse (pour amener les réactifs dans la phase liquide) ainsi que de la résistance liée à la réaction chimique elle-même. Nous considérons la réaction d'ordre 2 suivante :



Considérons un contacteur (réacteur) de volume V_r contenant du gaz et du liquide, on définit les grandeurs suivantes :

- les fractions volumiques

$$\begin{cases} f_\ell = \frac{V_\ell}{V_r} \\ f_g = \frac{V_g}{V_r} \\ \varepsilon = f_\ell + f_g \end{cases} \quad (I.1)$$

- les aires spécifiques

$$\begin{cases} a_\ell = \frac{S}{V_\ell} \\ a = \frac{S}{V_r} \end{cases} \quad (I.2)$$

Avec :

V_r : volume du réacteur (m^3)

V_ℓ : volume de la phase liquide (m^3)

V_g : volume phase gazeuse (m^3)

f_ℓ : fraction du liquide (rétention liquide)

f_g : fraction du gaz

ε : fraction du vide dans le système gaz – liquide

S : surface interfaciale gaz – liquide (m^2)

a : surface interfaciale par unité de volume du réacteur ($m^2 \cdot m^{-3}$)

a_ℓ : surface interfaciale par unité de volume du liquide ($m^2 \cdot m^{-3}$)

Dans les milieux hétérogènes (polyphasiques) ; les vitesses de transfert peuvent être écrites de différentes manières :

$$\left\{ \begin{array}{l} -r_{Ar} = -\frac{1}{V_r} \frac{dn_A}{dt} \quad \text{par rapport au volume du réacteur} \\ -r_{Al} = -\frac{1}{V_\ell} \frac{dn_A}{dt} \quad \text{par rapport au volume de la phase liquide} \\ -r_{AS} = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} \quad \text{par rapport à la surface d'échange entre les deux phases} \end{array} \right. \quad (I.3)$$

Ces vitesses sont liées par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{Ar} V_r = r_{Al} V_\ell = r_{AS} S \\ r_{Ar} = r_{Al} f_\ell = a r_{AS} \end{array} \right. \quad (I.4)$$

I.1.3. Transfert gaz - liquide sans réaction chimique

Dans ce cas le transfert de masse est principalement gouverné par les différences de concentrations du soluté entre les deux phases et est décrit par des modèles tels que la théorie du double film.

I.1.3.1. Théorie du double film

Le transfert de matière gaz-liquide et liquide-liquide est souvent représenté par la théorie du double film (Lewis et Whitman, 1924). Cette théorie suppose que le transfert de masse se produit à travers deux couches minces (films) stationnaires à l'interface gaz-liquide, une dans la phase gazeuse et l'autre dans la phase liquide (figure I.2). Le transfert de masse à travers ces films est contrôlé par la diffusion moléculaire.

Cette théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe entre les deux phases en contact une interface sans épaisseur physique
- À l'interface les concentrations de l'espèce A dans les deux phases sont en équilibre thermodynamique : loi d'Henry.
- La concentration de A au cœur du liquide et du gaz est considérée uniforme du fait de la turbulence.
- De part et d'autre de l'interface se développent deux films (d'épaisseur respectivement δ_L , côté liquide et δ_G côté gaz), dans lesquels un gradient de concentration de A apparaît.
- Le transport de A dans ces deux films a lieu exclusivement par diffusion moléculaire : loi de Fick.
- Chaque film est alors caractérisé par un coefficient de transfert k_ℓ et k_g dont la valeur dépend des propriétés hydrodynamiques.

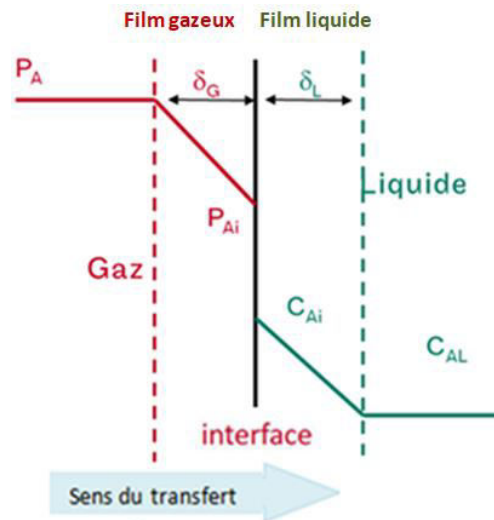


Figure I.2 : Représentation schématique du modèle à double film en régime permanent

I.1.3.2. Modèle du double film

Le modèle à double film suppose que chaque bulle de gaz possède une interface gaz-liquide (figure 1.3). Du côté gaz, une couche limite crée une résistance au transport, et du côté liquide, une autre couche limite impose également une résistance au transfert de matière.

Ainsi, pour qu'une réaction puisse avoir lieu, il faut passer par les étapes suivantes :

1. Transfert de matière coté gaz ; c.-à-d. que le gaz A traverse le film jusqu'à où il atteint une pression P_{Ai} .

En l'absence de réaction chimique, la vitesse de transfert ou la densité du flux du gaz A peut s'écrire :

$$-r_{AS} = N_A = k_g (P_A - P_{Ai}) \quad (I.5)$$

$$-r_{Ar} = aN_A = k_g a (P_A - P_{Ai}) \quad (I.6)$$

N_A : densité de flux transféré entre le gaz et le liquide ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

P_A : pression en phase gazeuse (Pa)

P_{Ai} : pression à l'interface (Pa)

k_g : coefficient partiel de transfert dans le film gazeux ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

2. Equilibre gaz-liquide à l'interface entre P_{Ai} et C_{Ai} , cet équilibre s'exprime par la loi d'Henry :

$$P_{Ai} = H_e C_{Ai} \quad (I.7)$$

H_e : constante d'Henry ($\text{Pa. m}^3 \text{ du liquide. mol}^{-1}$)

Ainsi, on obtient :

$$aN_A = k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) \quad (I.8)$$

Remarque : plus la valeur de la constante d'Henry est grande, plus la solubilité de A dans le liquide est faible : existence d'une résistance au transfert de matière dans le film liquide.

3. Transfert de matière du côté liquide : en régime permanent, la concentration du soluté atteint une concentration C_{AL} dans le liquide (figure 1.3). On écrit :

$$-r_{AS} = N_A = k_\ell (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (I.9)$$

$$-r_{Ar} = aN_A = k_\ell a (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (I.10)$$

C_{AL} : concentration du soluté en phase liquide (mol.m^{-3})

k_ℓ : coefficient partiel de transfert de matière de A dans le film liquide (m.s^{-1})

Dans ce cas la conservation du flux de transfert à l'interface nous permet d'écrire :

$$aN_A = k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) = k_\ell a (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (I.11)$$

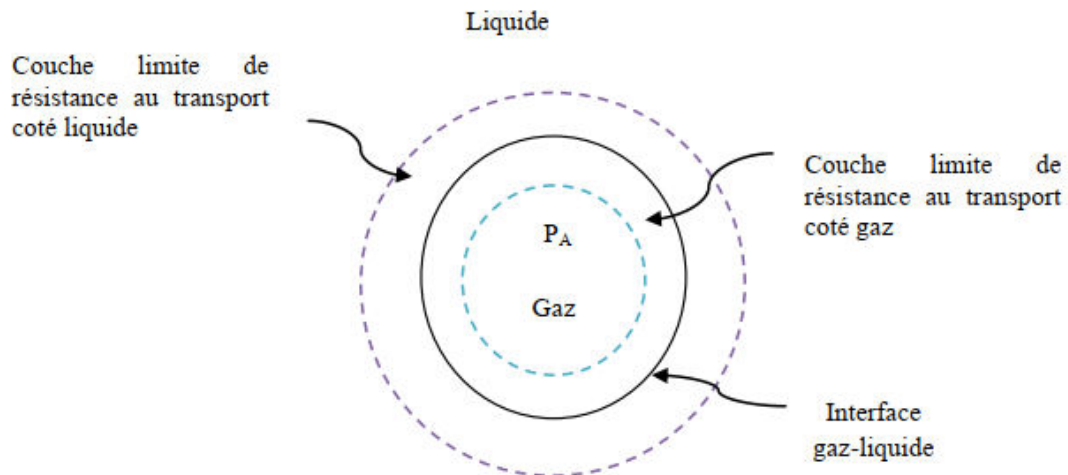


Figure I.3: Représentation schématique d'une bulle de gaz dans la phase liquide :
Modèle à double film en absence de réaction chimique

Comme les pressions et les concentrations sont difficiles à mesurer à l'interface (C_{Ai} et P_{Ai}), donc on les élimine de l'équation du flux et avec quelques arrangements on obtient :

$$N_A = \frac{(P_A - H_e C_{AL})}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H_e}{k_\ell a}} \quad (I.12)$$

On peut exprimer aisément les coefficients de transfert globaux, K_L et K_G , en fonction des coefficients partiels de transfert de film, k_ℓ et k_g . Ces relations sont appelées « **relations d'additivité des résistances** » : on désigne en effet comme « résistances » au transfert les inverses des coefficients de transfert :

$\frac{1}{k_g a}$: représente la résistance au transfert dans le film gazeux

$\frac{H_e}{k_\ell a}$: représente la résistance au transfert dans le film liquide

$$\begin{cases} \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H_e}{k_\ell} \\ \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_\ell} + \frac{1}{H_e k_g} \end{cases} \quad (I.13)$$

Exemple d'application I.1

Démontrer l'équation (I.12)

Solution

$$\begin{cases} N_A = k_g a (P_A - P_{Ai}) \\ N_A = k_\ell a (C_{Ai} - C_{AL}) \\ P_{Ai} = H_e C_{Ai} \end{cases} \Rightarrow N_A = k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) = k_\ell a (C_{Ai} - C_{AL})$$

$$k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) = k_\ell a (C_{Ai} - C_{AL}) \Rightarrow C_{Ai} = \frac{k_g a P_A + k_\ell a C_{AL}}{k_\ell a + k_g a H_e}$$

$$N_A = k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) = k_g a \left(P_A - H_e \frac{k_g a P_A + k_\ell a C_{AL}}{k_\ell a + k_g a H_e} \right)$$

$$k_g a \left(P_A - H_e \frac{k_g a P_A + k_\ell a C_{AL}}{k_\ell a + k_g a H_e} \right) = k_g a k_\ell \left(\frac{P_A k_\ell a + P_A k_g a H_e - H_e k_g a P_A - H_e k_\ell a C_{AL}}{k_\ell a + k_g a H_e} \right)$$

$$N_A = k_g a \left(\frac{P_A k_\ell a - H_e k_\ell a C_{AL}}{k_\ell a + k_g a H_e} \right)$$

On divise par $k_g a$ et $k_\ell a$, on obtient :

$$N_A = \frac{(P_A - H_e C_{AL})}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H_e}{k_\ell a}}$$

I.1.4. Transfert gaz- liquide avec réaction chimique

Dans ce cas, on s'intéressera essentiellement aux réacteurs gaz-liquide où une réaction chimique est réalisée dans la phase liquide (ou dans le film côté liquide) entre un réactif (A) provenant de la phase gazeuse par transfert de matière et un autre réactif (B) se trouvant dans la phase liquide.

I.1.4.1. Hypothèses

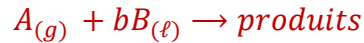
Ce type de transfert repose sur certaines hypothèses à savoir :

- La réaction se déroule uniquement en phase liquide.

- Le régime est établi (régime permanent).
- Diffusion d'un seul constituant gazeux A.
- Le liquide B n'est pas volatil.
- La réaction : $A_{(g)} + bB_{(l)} \rightarrow \text{produits}$, a pour vitesse $r = kC_A C_B^n$

I.1.4.2.Principe

Une absorption avec réaction chimique va accélérer le transfert du soluté de la phase gazeuse vers la phase liquide. La réaction envisagée est la suivante :



Cette réaction a un double effet :

- L'augmentation de la capacité d'absorption du liquide puisque le réactif B fait disparaître le soluté A absorbé et la force motrice du transfert est donc accrue.
- L'augmentation de la vitesse de transfert à travers l'interface dans le liquide, ce qui se traduit par une élévation du coefficient de transfert de matière.

Comme toute opération de transfert de matière, l'absorption avec réaction chimique peut être décomposée en plusieurs étapes (figure I.4) :

- Transfert de A de la phase gazeuse vers l'interface gaz-liquide.
- Transfert de A de l'interface vers la phase liquide.
- Transfert du réactif B au sein de la phase liquide vers l'interface.
- Réaction entre A et B.

I.1.4.3. Equation de la vitesse globale

Dans le cas général où toutes les résistances (côté gaz, côté liquide et au sein de la phase liquide) sont considérées, l'expression de la vitesse est exprimée par rapport au volume du réacteur comme suit :

$$-r_{Ar} = aN_A = \frac{P_A}{\underbrace{\frac{1}{ak_g}}_{\substack{\text{résistance} \\ \text{dans le film} \\ \text{gazeux}}} + \underbrace{\frac{H_e}{ak_\ell E}}_{\substack{\text{résistance} \\ \text{dans le film} \\ \text{liquide}}} + \underbrace{\frac{H_e}{kC_{BL}f_\ell}}_{\substack{\text{résistance} \\ \text{dans le volume} \\ \text{liquide}}}} \quad (I.14)$$

E est un nombre adimensionnel appelé facteur d'accélération (son expression est donnée par l'équation (I.54))

Exemple d'application I.2

Démontrer l'équation (I.14)

Solution

Les vitesses de transfert dans les films gazeux et liquide ainsi que celle de la réaction sont données par les équations suivantes :

$$aN_{A(gaz)} = k_g a (P_A - P_{Ai})$$

$$aN_{A(liquide)} = ak_\ell E (C_{Ai} - C_{AL})$$

$$-r_A = kC_{AL}C_{BL}f_\ell$$

Une fois le régime établi, la vitesse de transfert dans le film liquide et celle dans le film gazeux ainsi que la vitesse de la réaction sont égales, nous avons ainsi :

$$-r_A = k_g a (P_A - P_{Ai}) = Ek_\ell a (C_{Ai} - C_{AL}) = kC_{AL}C_{BL}f_\ell$$

Avec $P_{Ai} = H_e C_{Ai}$

$$\begin{cases} k_g a (P_A - P_{Ai}) = Ek_\ell a (C_{Ai} - C_{AL}) \\ P_{Ai} = H_e C_{Ai} \end{cases} \Rightarrow k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) = Ek_\ell a (C_{Ai} - C_{AL})$$

$$C_{Ai} = \frac{k_g P_A + Ek_\ell C_{AL}}{Ek_\ell + k_g H_e}$$

Ainsi, en remplaçant C_{Ai} par son expression, on aura :

$$k_g a (P_A - H_e C_{Ai}) = k_g a \left(P_A - H_e \left(\frac{k_g P_A + Ek_\ell C_{AL}}{Ek_\ell + k_g H_e} \right) \right)$$

On obtiendra que :

$$k_g a \left(P_A - H_e \left(\frac{k_g P_A + Ek_\ell C_{AL}}{Ek_\ell + k_g H_e} \right) \right) = kC_{AL}C_{BL}f_\ell$$

En développant l'expression ci-dessus on aboutira à :

$$kC_{AL}C_{BL}f_\ell = \frac{k_g a P_A k_g a H_e + k_g a P_A k_\ell a E - k_g a H_e k_g a P_A - k_g a H_e k_\ell a E C_{AL}}{k_g a H_e + k_\ell a E}$$

$$kC_{AL}C_{BL}f_\ell = \frac{k_g a k_\ell a P_A E - k_g a k_\ell a H_e E C_{AL}}{k_g a H_e + k_\ell a E}$$

Delà, on tire l'expression de C_{AL} , tel que :

$$C_{AL} \left(\frac{kC_{BL}f_\ell k_g a H_e + kC_{BL}f_\ell k_\ell a E + k_g a k_\ell a H_e E}{k_g a H_e + k_\ell a E} \right) = \frac{k_g a k_\ell a P_A E}{k_g a H_e + k_\ell a E}$$

$$C_{AL} = \frac{k_g a k_\ell a P_A E}{kC_{BL}f_\ell k_g a H_e + kC_{BL}f_\ell k_\ell a E + k_g a k_\ell a H_e E}$$

$$C_{AL} = \frac{P_A}{\frac{kC_{BL}f_\ell k_g a H_e}{k_g a k_\ell a E} + \frac{kC_{BL}f_\ell k_\ell a E}{k_g a k_\ell a E} + \frac{k_g a k_\ell a H_e E}{k_g a k_\ell a E}}$$

$$C_{AL} = \frac{P_A}{\frac{kC_{BL}f_\ell H_e}{k_\ell a E} + \frac{kC_{BL}f_\ell}{k_g a} + H_e}$$

En remplaçant C_{AL} par son expression : $kC_{AL}C_{BL}f_\ell$

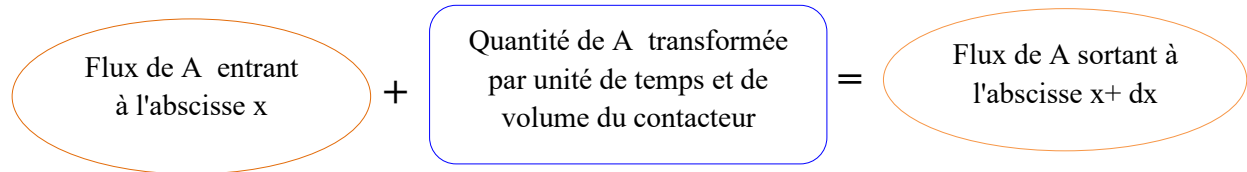
$$kC_{AL}C_{BL}f_\ell = kC_{BL}f_\ell \left(\frac{P_A}{\frac{kC_{BL}f_\ell H_e}{k_\ell a E} + \frac{kC_{BL}f_\ell}{k_g a} + H_e} \right)$$

Ainsi on obtient :

$$-r_A = \frac{P_A}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H_e}{k_\ell a E} + \frac{H_e}{kC_{Be}' f_\ell}}$$

I.1.4.4. Bilan de matière en phase liquide

En tenant compte des hypothèses précédentes et pour chacun des composants actifs du mélange liquide. Le bilan de matière pour le composé (A) pour une tranche fine d'épaisseur dx s'écrit :



Pour une réaction : $A_{(g)} + bB_{(l)} \rightarrow \text{produits}$

$$SN_A|_x + r_A = SD_A N_A|_{x+dx} \quad (I.15)$$

La densité du flux molaire de A entrant dans une tranche d'épaisseur dx du film liquide est donnée par la loi de Fick :

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (I.16)$$

D_A est le coefficient de diffusion moléculaire de A en phase liquide

$$\frac{dN_A}{dx} = r_A \quad (I.17)$$

$$\frac{dN_A}{dx} = \frac{d}{dx} \left(-D_A \frac{dC_A}{dx} \right) = -D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} \quad (I.18)$$

Autrement dit :

$$-D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = r_A \quad (1.19)$$

La densité du flux molaire consommé par la réaction est :

$$r_A = -kC_A C_B^n \quad (I.20)$$

Ainsi le bilan de matière pour le réactif A s'écrira :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k C_A C_B^n \quad (I.21)$$

Le bilan de matière sur l'espèce B présente uniquement en phase liquide s'écrit :

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = b k C_A C_B^n \quad (I.22)$$

Avec

$$r_B = -b k C_A C_B^n \quad (I.23)$$

D_B est le coefficient de diffusion de B en phase liquide.

Pour la résolution des équations (I.20) et (I.21) qui sont du deuxième ordre nous avons besoins de deux conditions aux limites pour chacune.

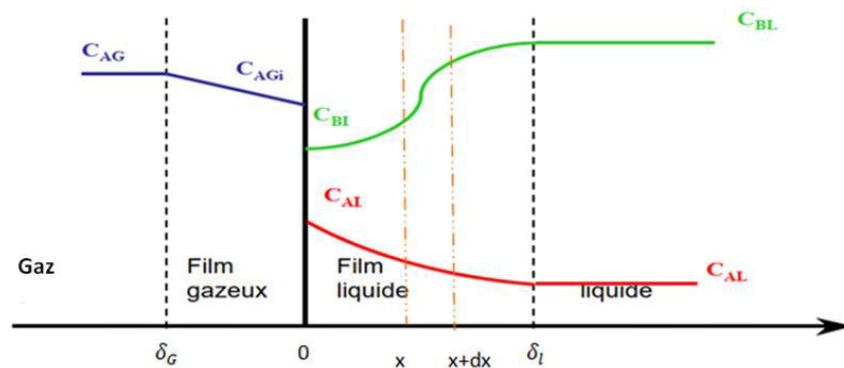


Figure I.4 : Profil de concentrations pour le transfert de matière avec réaction chimique.

A l'interface gaz-liquide

pour $x = 0$ on a :

$$\begin{cases} C_A = C_{Ai} \text{ (à l'équilibre)} \\ \frac{dC_B}{dx} = 0 \text{ (car B ne s'évapore pas donc ne passe pas dans le gaz)} \end{cases}$$

A l'interface film liquide- sein de la phase liquide

pour $x = \delta_\ell$ on a :

$$\begin{cases} C_B = C_{BL} \\ C_A = C_{AL} \\ -D_A \frac{dC_A}{dx} = k C_{AL} C_{BL}^n (f_\ell - a\delta_\ell) : \text{continuité du flux transféré du film liquide au sein de la phase liquide} \end{cases}$$

Ecriture des équations sous forme adimensionnelle

On pose :

$$z = \frac{x}{\delta_\ell} ; \quad C_A^* = \frac{C_A}{C_{Ai}} ; \quad C_B^* = \frac{C_B}{C_{BL}}$$

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k C_A C_B^n = 0 \quad (I.24)$$

$$D_A \frac{C_{Ai}^2 d^2 C_A^*}{\delta_\ell^2 dz^2} - k C_{Ai} C_A^* C_{BL}^n C_B^{*n} = 0 \quad (I.25)$$

Si on divise l'équation (I.25) par le terme $D_A \frac{C_{Ai}^2}{\delta_\ell^2}$, on obtient :

$$\frac{D_A \frac{C_{Ai}^2 d^2 C_A^*}{\delta_\ell^2 dz^2}}{D_A \frac{C_{Ai}^2}{\delta_\ell^2}} - \frac{k C_{Ai} C_A^* C_{BL}^n C_B^{*n}}{D_A \frac{C_{Ai}^2}{\delta_\ell^2}} = 0 \quad (I.26)$$

On aboutira à :

$$\frac{d^2 C_A^*}{dx^2} - \frac{k C_{Ai} C_{BL}^n}{D_A \frac{C_{Ai}^2}{\delta_\ell^2}} C_A^* C_B^{*n} = 0 \quad (I.27)$$

Nombre de Hatta

Le nombre de Hatta (noté H_a) est un nombre sans dimension qui permet de caractériser l'importance relative entre le transfert de masse et la réaction chimique.

Le nombre de Hatta est défini par :

$$H_a^2 = \frac{\text{vitesse maximale de réaction de A dans le film liquide}}{\text{vitesse maximale de diffusion de A dans le film liquide}}$$

$$H_a^2 = \frac{\delta_\ell^2 k C_{BL}^n}{D_A} = \frac{k C_{BL}^n D_A}{k_\ell^2} \quad (I.28)$$

Avec :

$$\delta_\ell = \frac{D_A}{k_\ell} \quad (I.29)$$

Ainsi on a :

$$H_a = \frac{\sqrt{k C_{BL}^n D_A}}{k_\ell} \quad (I.30)$$

Remarque : pour une réaction d'ordre (n+1) globale : $r = k C_A C_{BL}^n$

Si B est en excès, la concentration de B reste pratiquement constante dans le film liquide ($C_B \approx C_{BL}$) on peut la traiter comme une réaction de *pseudo-premier ordre vis-à-vis de A* avec une constante de vitesse apparente : $k' = k C_{BL}^n$

$$\text{Ainsi : } H_a = \frac{\sqrt{k C_{BL}^n D_A}}{k_\ell} = \frac{\sqrt{k' D_A}}{k_\ell}$$

On introduisant le nombre de Hatta, l'équation adimensionnelle (I.27) s'écrira :

$$\frac{d^2 C_A^*}{dz^2} - H_a^2 C_A^* C_B^{*n} = 0 \quad (I.31)$$

Pour le réactif B, l'équation adimensionnelle sera :

$$\frac{d^2 C_B^*}{dz^2} - b \frac{D_B}{D_A} H_a^2 C_A^* C_B^{*n} = 0 \quad (I.32)$$

- **Cas particulier : Transfert de matière avec réaction chimique du 1^{er} ordre ou pseudo**

1^{er} ordre : $r = kC_A$

Toujours avec les mêmes hypothèses que précédemment, on considère une réaction du

premier ordre : $\underbrace{A}_{(gaz\ dissous)} + \underbrace{bB}_{(liquide)} \rightarrow \underbrace{P}_{(produits)}$

Bilan de matière dans la phase liquide (film liquide)

Pour une réaction du premier ordre ou pseudo premier ordre : $r = kC_A C_{BL}$, en supposant que : k , C_{BL} et D_A sont constants en phase liquide; l'équation adimensionnelle s'écrira :

$$\frac{d^2 C_A^*}{dz^2} - H_a^2 C_A^* = 0 \quad (I.33)$$

La solution globale de ce type d'équation est de la forme :

$$C_A^* = I_1 e^{H_a z} + I_2 e^{-H_a z} \quad (I.34)$$

En supposant que : k , C_{BL} et D_A sont constants en phase liquide, on a :

Conditions aux limites : $\begin{cases} \text{à l'interface } z = 0; C_A^* = 1 \\ \text{au sein du liquide } z = 1; C_A^* = \frac{C_{AL}}{C_{Ai}} \end{cases}$

Soit la fraction du liquide : $\frac{C_{AL}}{C_{Ai}} = f \quad (I.35)$

Ces conditions aux limites nous permettent de calculer I_1 et I_2 .

$$\begin{cases} z = 0 \Rightarrow I_1 + I_2 = 1 \Rightarrow I_1 = 1 - I_2 \\ z = 1 \Rightarrow I_1 e^{H_a} + I_2 e^{-H_a} = f \end{cases} \quad (I.36)$$

$$\begin{cases} I_1 = 1 - I_2 \\ I_1 e^{H_a} + I_2 e^{-H_a} = f \end{cases} \Rightarrow (1 - I_2) e^{H_a} + I_2 e^{-H_a} = f \quad (I.37)$$

Ainsi on aura :

$$I_2 = \frac{e^{H_a} - f}{e^{H_a} - e^{-H_a}} \quad (I.38)$$

$$I_1 = 1 - \left(\frac{e^{H_a} - f}{e^{H_a} - e^{-H_a}} \right) \quad (I.39)$$

Et l'expression C_A^* sera :

$$C_A^* = \left[1 - \left(\frac{e^{H_a} - f}{e^{H_a} - e^{-H_a}} \right) \right] e^{H_a z} + \left(\frac{e^{H_a} - f}{e^{H_a} - e^{-H_a}} \right) e^{-H_a z} \quad (I.40)$$

$$C_A^* = \frac{e^{-H_a(1-z)} + e^{H_a(1-z)} + f(e^{H_az} - e^{-H_az})}{e^{H_a} - e^{-H_a}} \quad (I.41)$$

$$C_A^* = \frac{\sinh(H_a(1-z)) + f \sinh(H_az)}{\sinh(H_a)} \quad (I.42)$$

Les fonctions hyperboliques sont définies de manière suivante :

$$\text{Sinus hyperbolique : } \sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\text{Cosinus hyperbolique : } \cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\text{Tangente hyperbolique : } \tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

$$\text{Cotangente hyperbolique : } \coth(x) = \frac{1}{\tanh(x)} = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \text{ pour } x \neq 0$$

$$\frac{dC_A^*}{dz} = \frac{d}{dz} \left[\frac{\sinh(H_a(1-z)) + f \sinh(H_az)}{\sinh(H_a)} \right] \quad (I.43)$$

$$\frac{dC_A^*}{dz} = \frac{H_a [f \cosh(H_az) - \cosh(H_a(1-z))]}{\sinh(H_a)} \quad (I.44)$$

$$\left. \frac{dC_A^*}{dz} \right|_{z=0} = \frac{H_a (f - \cosh(H_a))}{\sinh(H_a)} = \frac{H_a}{\tanh(H_a)} \left(\frac{f}{\cosh(H_a)} - 1 \right) \quad (I.45)$$

$$\left. \frac{dC_A^*}{dz} \right|_{z=1} = \frac{H_a (f \cosh(H_a) - 1)}{\sinh(H_a)} = \frac{H_a}{\tanh(H_a)} \left(f - \frac{1}{\cosh(H_a)} \right) \quad (I.46)$$

• Calcul des flux

Flux avec réaction chimique :

$$\begin{cases} N_A|_x = -D_A \frac{dC_A}{dx} \\ z = \frac{x}{\delta_\ell}; C_A^* = \frac{C_A}{C_{Ai}} \Rightarrow N_A|_z = -D_A \frac{C_{Ai}}{\delta_\ell} \frac{dC_A^*}{dz} = -k_\ell C_{Ai} \frac{dC_A^*}{dz} \\ \delta_\ell = \frac{D_A}{k_\ell} \end{cases} \quad (I.47)$$

En remplaçant $\frac{dC_A^*}{dz}$ par son expression, on aura :

$$N_A|_z = -k_\ell C_{Ai} \frac{H_a [f \cosh(H_az) - \cosh(H_a(1-z))]}{\sinh(H_a)} \quad (I.48)$$

$$N_A|_{z=0} = -k_\ell C_{Ai} \frac{H_a [f - \cosh(H_a)]}{\sinh(H_a)} = k_\ell C_{Ai} H_a \frac{[\cosh(H_a) - f]}{\sinh(H_a)} \quad (I.49)$$

Flux sans réaction chimique:

Dans ce cas :

$$\frac{d^2 C_A^*}{dz^2} = 0 \Rightarrow \frac{dC_A^*}{dz} = C_1 \Rightarrow C_A^* = C_1 z + C_2 \quad (I.50)$$

En appliquant les conditions aux limites :

$$\begin{cases} z = 0 \Rightarrow C_A^* = 1 \\ z = 1 \Rightarrow C_A^* = f \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = f - 1 \\ C_2 = 1 \end{cases} \quad (I.51)$$

On obtient :

$$C_A^* = 1 + (f - 1)z \Rightarrow \frac{dC_A^*}{dz} = f - 1 \quad (I.52)$$

$$N_A'|_{z=0} = k_\ell C_{Ai}(1 - f) \quad (I.53)$$

I.1.5. Nombres adimensionnels

I.1.5.1. Facteurs d'accélération

- *Facteur d'accélération*

Le facteur d'accélération **E** quantifie l'influence de la réaction chimique sur le transfert de matière. Il correspond au rapport entre le flux de matière en phase liquide en présence d'une réaction chimique et le flux obtenu lors d'une absorption physique pure, c'est-à-dire :

$$E = \frac{\text{flux de matière transféré à } z = 0 \text{ avec réaction chimique}}{\text{flux de matière transféré à } z = 0 \text{ sans réaction chimique}}$$

$$E = \frac{N_A|_{x=0}}{N_A'|_{x=0}} = \frac{k_\ell C_{Ai} H_a \frac{[\cosh(H_a) - f]}{\sinh(H_a)}}{k_\ell C_{Ai}(1 - f)} = \frac{H_a}{(1 - f)} \frac{[\cosh(H_a) - f]}{\sinh(H_a)} \quad (I.53)$$

Ou bien

$$E = \frac{H_a}{\tanh(H_a)} \left(1 - \frac{f}{\cosh(H_a)}\right) \frac{1}{1 - f} \quad (I.54)$$

$$\text{si : } f = 0 \Rightarrow E = \frac{H_a}{\tanh(H_a)}$$

L'équation (I.53) s'applique aux réactions de premier ordre apparent. Pour des réactions d'ordre différent, Van Krevelen et Hoftijzer ont proposé la relation générale suivante :

$$E = \frac{H_a \left(\frac{E_\ell - E}{E_\ell - 1}\right)^{\frac{1}{2}}}{\tanh \left[H_a \left(\frac{E_\ell - E}{E_\ell - 1}\right)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (I.55)$$

Remarque : En présence de réaction chimique **E > 1** et dans le cas d'absorption physique **E = 1** (pas d'effet de la réaction)

• **Facteur d'accélération limite**

Lorsque la réaction est très rapide (instantanée) et se déroule à l'interface gaz-liquide, le facteur d'accélération atteint une valeur asymptotique maximale, appelée facteur d'accélération limite E_ℓ , telle que :

$$E_\ell = \lim_{k \rightarrow \infty} E \quad (I.56)$$

Si : $k \rightarrow \infty \Rightarrow H_a \rightarrow \infty$

Dans ce cas :

$$E_\ell = 1 + \frac{D_B C_{BL}}{b D_A C_{Ai}} \quad (I.57)$$

Avec b le coefficient stœchiométrique du réactif B

Le facteur d'accélération peut également être déterminé sur le diagramme de Van Krevelen.

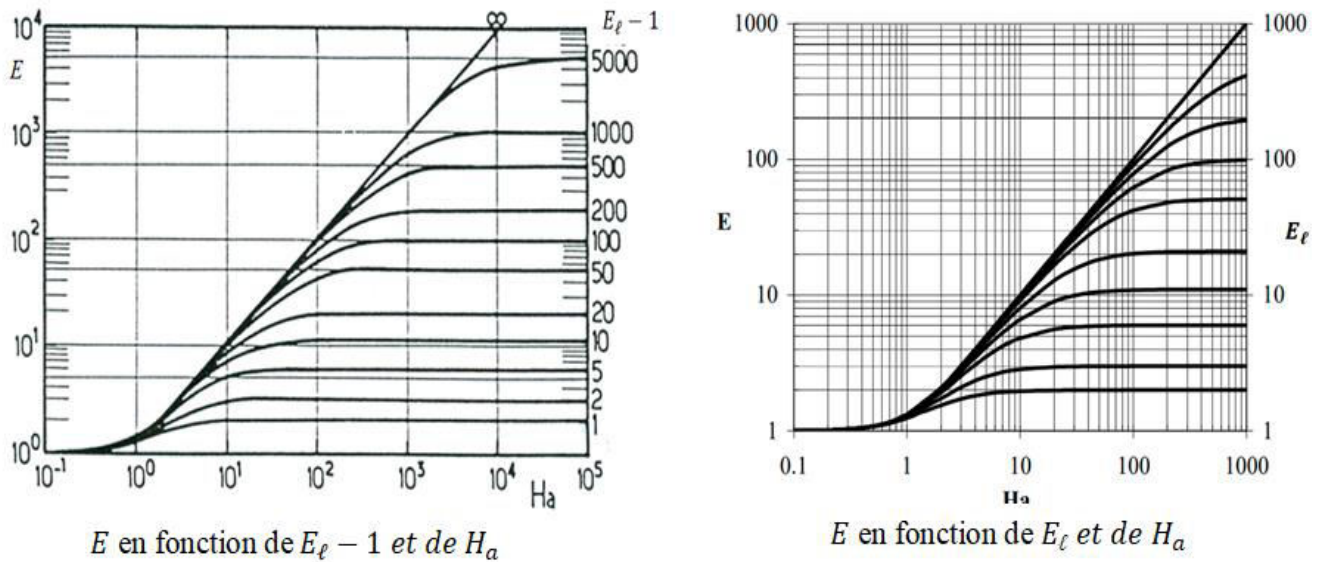


Figure I.5: Diagramme de Van Krevelen pour une réaction du pseudo 2^{ème} ordre

I.1.5.2 Rapport entre les volumes de la phase liquide et du film liquide

Le rapport entre le volume total de la phase liquide et le volume du film liquide de diffusion est donné par l'expression suivante :

$$\beta = \frac{f_\ell}{a \delta_\ell} = \frac{f_\ell k_\ell}{a D_A} \quad (I.58)$$

a est l'aire interfaciale spécifique ($m^2 \cdot m^{-3}$)

- Si $\beta \gg 1 \Rightarrow$ le film liquide représente une très faible partie du liquide total.
- Si β diminue $\Rightarrow$ le volume du film devient important devant le liquide total.

- En pratique, β est généralement très grand, car le film diffusif est très mince.

I.1.5.3. Rapport R

Le rapport R, compare la vitesse de réaction chimique dans la phase liquide, à la vitesse de transfert de matière à travers l'interface.

$$R = \frac{\text{vitesse de la réaction chimique}}{\text{vitesse de transfert de matière (absorption physique)}}$$

$$R = \frac{kC_{BL}^n f_\ell}{ak_\ell} \quad (I.59)$$

- Si $R \ll 1$: le transfert de matière est plus rapide que la réaction (régime contrôlé par la cinétique chimique)
- Si $R \gg 1$: la réaction est très rapide (le réactif est immédiatement consommé)

I.1.5.3. Facteur d'efficacité

Ce facteur mesure l'effet de la résistance au transfert de matière sur la vitesse de la réaction :

$$\eta = \frac{\text{vitesse de la réaction dans le film liquide en présence de la résistance au transfert de matière}}{\text{vitesse de la réaction dans le film liquide en absence de la résistance au transfert de matière}}$$

Autrement dit : $\eta = \frac{r_{app}}{r_{max}} \quad (I.60)$

Pour une réaction du premier ou pseudo premier ordre avec B en excès :

$$(r = k'C_{Ai} = kC_{BL}C_{Ai} \Rightarrow k' = kC_{BL})$$

$$r_{max} = k'C_{Ai}\delta_\ell S \quad (1.61)$$

$$r_{app} = SN_A|_{z=0} = Sk_\ell C_{Ai} H_a \frac{[\cosh(H_a) - f]}{\sinh(H_a)} \quad (1.62)$$

On alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = \frac{Sk_\ell C_{Ai} H_a \frac{[\cosh(H_a) - f]}{\sinh(H_a)}}{k'C_{Ai}\delta_\ell S} \\ \delta_\ell = \frac{D_A}{k_\ell} \\ H_a = \frac{\sqrt{k'D_A}}{k_\ell} \end{array} \right. \Rightarrow \eta = \frac{1}{H_a} \left(\frac{[\cosh(H_a) - f]}{\sinh(H_a)} \right) \quad (1.63)$$

Si

$$f = 0 \Rightarrow \eta = \frac{1}{H_a \tanh(H_a)} \quad (I.64)$$

I.1.5.4. Nombre de Damköhler

Le nombre de Damköhler noté D_a est un nombre spécifique du réacteur ; il compare le temps

caractéristique de transfert $\frac{1}{\tau k_\ell}$ au temps de passage τ ($\tau = \frac{V_r}{Q}$)

V_r et Q représentent respectivement le volume du réacteur et le débit du liquide qui le traverse.

$$D_a = a\tau k_\ell \quad (I.65)$$

$D_a \ll 1$: réaction lente

$D_a \gg 1$: réaction rapide

I.1.6. Régimes de fonctionnement (régimes réactionnels)

Les régimes de fonctionnement sont déterminés en fonction des valeurs des nombres adimensionnels cités auparavant.

I.1.6.1. Cas limites

Deux cas limites peuvent se présenter :

- **Régime chimique** : quand $H_a \rightarrow 0, \eta \rightarrow 1, E \rightarrow 1, f_\ell \rightarrow 1$ et $D_a \ll 1$; dans ce cas la réaction est très lente et se déroule dans la phase liquide loin du film liquide.
- **Régime diffusionnel** : quand $H_a \rightarrow \infty, \eta \rightarrow 0, E \rightarrow E_\ell, f_\ell \rightarrow 0$ et $D_a \gg 1$; dans ce cas la réaction est instantanée et se déroule dans le film liquide tout près de l'interface.

I.1.6.2. Cas intermédiaires entre le régime chimique et le régime diffusionnel

- $H_a < 0.3$ et $R + \frac{1}{D_a} \ll 1$: la réaction est très lente, elle se produit exclusivement au cœur du liquide. Pas de gradient de concentration ($C_A = C_{Ai}$ et $C_B = C_{BL}$), transfert facile à travers le film..

Dans ce cas : $E < 1$; $E = \beta H_a^2 = \frac{f_\ell k C_{BL}^n}{a k_\ell}$

La vitesse de la réaction s'écrit : $r = f_\ell k C_{Ai} C_{BL}^n$

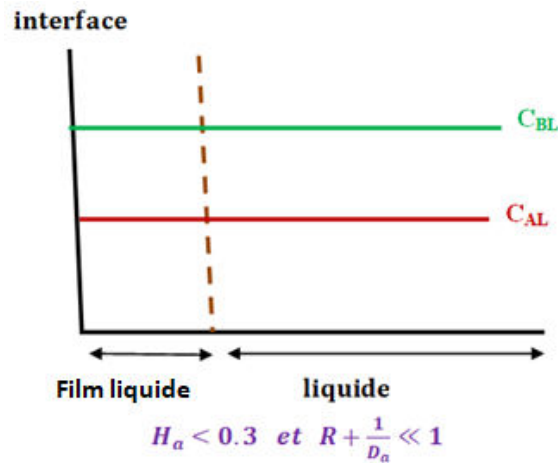


Figure I.6 : Profil de concentrations dans le cas où : $H_a < 0.3$ et $R + \frac{1}{D_a} \ll 1$

- $H_a < 0.3$ et $R + \frac{1}{D_a} \gg 1$: la réaction peut être assez rapide dans le liquide. La résistance du film commence à intervenir, mais la consommation de A dans le film est négligeable et la réaction se fait essentiellement dans la masse du liquide.

Ainsi : $E = 1$ et $r = ak_\ell C_{Ai}$

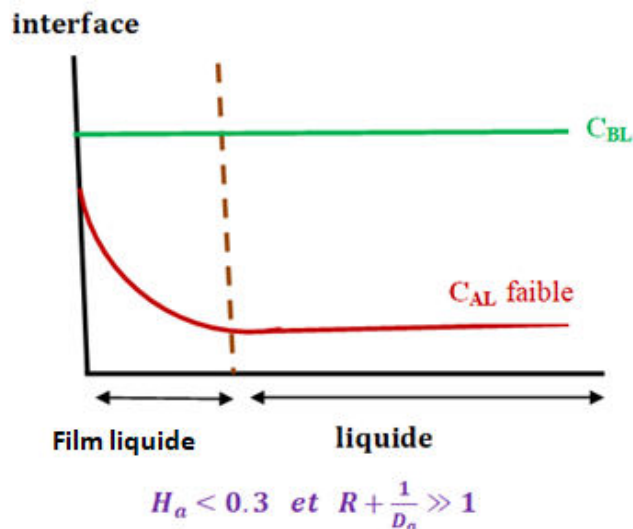


Figure I.7 : Profil de concentrations dans le cas où $H_a < 0.3$ et $R + \frac{1}{D_a} \gg 1$

- $0.3 < H_a < 3$: Réaction modérément rapide. Une fraction non négligeable de A est consommée dans le film c.à.d. la réaction en partie dans le film et en partie dans le liquide. $E > 1 \Rightarrow$ la réaction accélère le transfert

On a : $E = \frac{H_a}{\tanh(H_a)}$; la vitesse de la réaction : $r = aEk_\ell C_{Ai}$

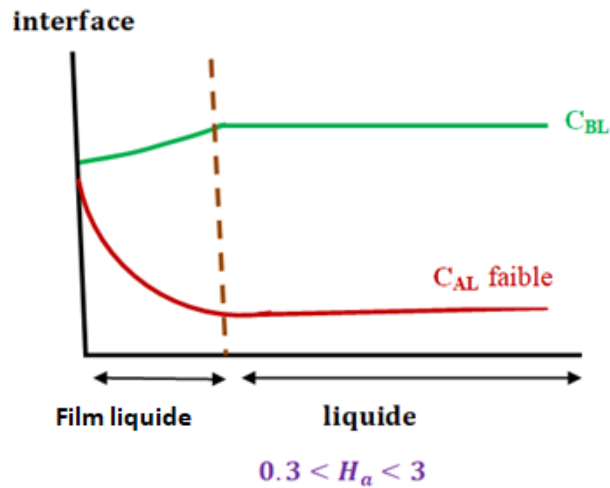


Figure I.8: Profil de concentrations dans le cas où $0.3 < H_a < 3$

- $3 < H_a < E_\ell$ c'est une réaction rapide dans le film liquide.
 Dans le cas où $H_a < \frac{E_\ell}{2}$ la réaction est du pseudo premier ordre.
 Pour les deux cas ; nous avons : $E \approx H_a$ et $r = aEk_\ell C_{Ai}$

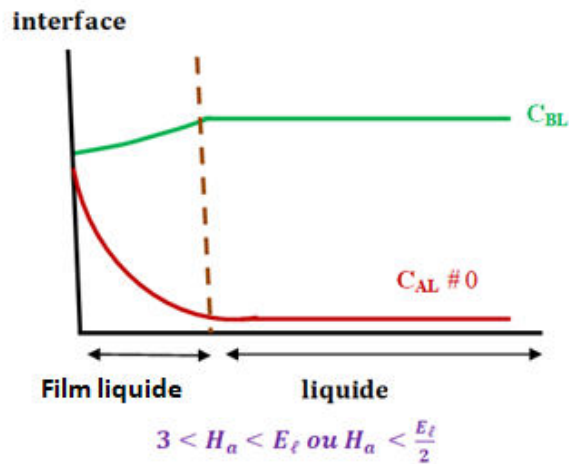


Figure I.9 : Profil de concentrations dans le cas où $3 < H_a < E_\ell$ ou $H_a < \frac{E_\ell}{2}$

- $\frac{E_\ell}{5} < H_a < 5E_\ell$ ou aussi $E_\ell < H_a < 5E_\ell$: réaction du pseudo 2^{ème} ordre,
 c'est une réaction très rapide dans le film liquide: $r = aEk_\ell C_{Ai}$
 Le facteur d'accélération E est déterminé à partir de l'abaque de Krevelen.

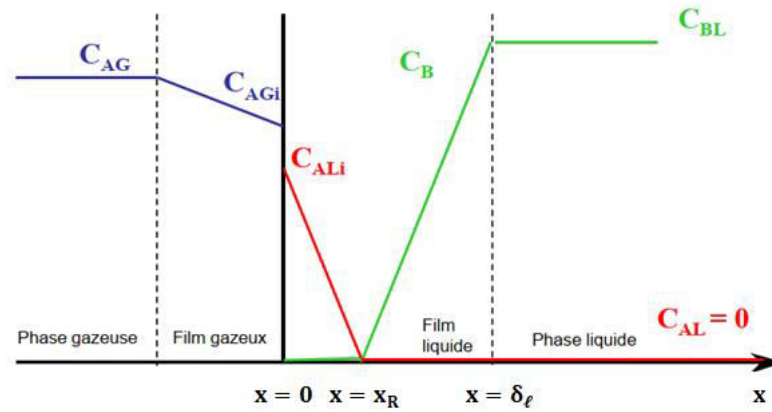


Figure I.10 : Profil de concentrations dans le cas où $\frac{E_l}{5} < H_a < 5E_l$

- $H_a > 5E_l$: réaction instantanée qui a lieu sur un plan dans le film, c'est un cas très proche du régime diffusionnel ou le facteur d'accélération tend vers le facteur d'accélération limite. Ainsi : $E = E_l$ et $r = ak_l C_{Ai} E_l$

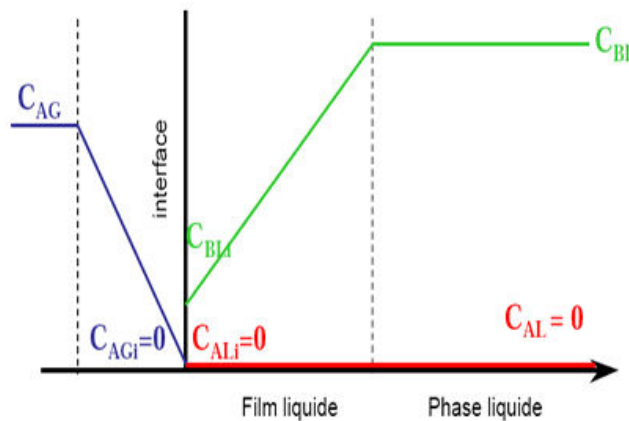


Figure I.11 : Profil de concentrations dans le cas où $H_a > 5E_l$

- $H_a > 10E_l$: réaction instantanée qui a lieu à l'interface, c'est le cas le plus proche du régime diffusionnel ou le facteur d'accélération tend vers le facteur d'accélération limite. Ainsi : $E = E_l$ et $r = ak_l C_{Ai} E_l$

Note

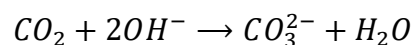
H_a petit ($H_a < 0.3$) $\Rightarrow$ Régime de réaction lente devant le transfert

$0.3 < H_a < 3 \Rightarrow$ Régime intermédiaire

H_a grand ($H_a \gg 3$) $\Rightarrow$ Régime de réaction rapide devant le transfert

Exemple d'application I.3

On adsorbe du CO_2 dans une solution alcaline selon la réaction suivante :



1. Calculer le critère de Hatta et le facteur d'accélération limite.
2. En quel régime se fait l'absorption ?

Données :

Vitesse de la réaction : $r = k \text{CO}_2 \cdot \text{OH}^-$

A 20°C, la constante de vitesse : $k = 5 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$D_{\text{CO}_2} = 1.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{OH}^-} = 2.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

k_ℓ varie de 2×10^{-4} à $5 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

La concentration de saturation du CO_2 est de $0.03 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ dans une solution alcaline de $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

Solution

1. Calcul du critère de Hatta

$$H_a = \frac{\sqrt{k C_{BL} D_A}}{k_\ell}$$

$$\begin{cases} k_\ell = 2 \times 10^{-4} \Rightarrow H_a = 20.6 \\ k_\ell = 5 \times 10^{-4} \Rightarrow H_a = 8.25 \end{cases}$$

Pour les deux valeurs de k_ℓ données, nous avons : $H_a > 3 \Rightarrow$ la réaction est rapide.

Le facteur d'accélération limite

$$E_\ell = 1 + \frac{D_B C_{BL}}{b D_A C_{Ai}} = 1 + \frac{2.8 \times 10^{-9} \times 2}{2 \times 1.7 \times 10^{-9} \times 0.03} = 56$$

2. $3 < H_a < E_\ell \Rightarrow$ réaction du pseudo premier ordre qui se déroule dans le film

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif sur les caractéristiques du régime en fonction de H_a

	Ha	Caractéristiques du régime
1	$Ha < 0,3$	Réaction très lente qui a lieu exclusivement au sein du liquide. Le profil de A dans le film est linéaire.
2	$Ha < 0,3$ et $R + 1/Da > 10$	Réaction lente qui a lieu au sein du liquide mais qui peut être assez rapide pour maintenir la concentration de A dissous proche de zéro au sein du liquide si $R + 1/Da$ est $\gg 1$
3	$0,3 < Ha < 3$	Réaction modérément rapide qui a lieu en partie dans le film et en partie au sein du liquide, $E > 1$.
4	$Ha > 3$	Réaction rapide qui a lieu exclusivement dans le film liquide. Si E_{AL} est $> 2 Ha$, la réaction est du pseudo-premier ordre et donc $E = Ha$
5	Ha très grand et $Ha > 10 E_{AL}$	Réaction instantanée qui a lieu sur un plan de réaction situé dans le film. Le facteur E est égal au facteur d'accélération instantané (ou limite), soit $E = E_{AL}$
6	Ha très grand	Réaction instantanée de surface qui a lieu sur le plan de l'interface. La résistance au transfert se trouvant alors au sein du film gazeux

Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des régimes réactionnels et les contacteurs adéquat pour chaque cas.

régime	flux par unité de volume de réacteur	facteur d'accélération	profils de concentration	réacteur approprié
$Ha < 0,3$ et $R + \frac{1}{Da} < 1$	réaction très lente et uniquement dans le liquide (transfert dans le film facile)	$E_A < 1$ $\left(E_A = \frac{k \cdot C_{BL}^{n-2} \cdot z_L}{k_L \cdot a} \right)$		colonne à bulle
$Ha < 0,3$ et $R + \frac{1}{Da} \gg 1$	réaction qui peut être assez rapide dans le liquide (si $R + \frac{1}{Da} \gg 1$) mais lente dans le film	$E_A \approx 1$		colonne à bulle OU cuve agitée
$0,3 < Ha < 3$	réaction modérément rapide (qui a lieu à la fois dans le film et dans le liquide)	$E_A \approx \frac{Ha}{th Ha}$		cuve agitée (injection gaz en bas)
$3 < Ha < E_{Ai}$ si $Ha < E_{Ai}/2$	réaction rapide et essentiellement dans le film pseudo-premier ordre	$E_A > 1$ $E_A \approx Ha$		colonne à garnissage ou à plateaux
$E_{Ai} < Ha < 5 \cdot E_{Ai}$	réaction rapide dans le film	Van Krevelen		colonne OU mélangeur statique OU éjecteur/Venturi
$Ha > 5 \cdot E_{Ai}$ si $Ha > 10 \cdot E_{Ai}$	réaction instantanée qui a lieu sur un plan dans le film (front de réaction)	$E_A \approx E_{Ai}$		colonne OU éjecteur/Venturi

I.2. Réacteurs gaz - liquides

Les réacteurs (dits aussi contacteurs) gaz-liquide sont utilisés pour favoriser les transferts de matière et parfois de chaleur entre une phase gazeuse et une phase liquide. Leur fonctionnement repose sur la création d'une grande surface d'échange entre les deux phases afin d'améliorer l'efficacité des transferts. Pour cela, plusieurs types de contacteurs ont été développés, parmi lesquels :

1.2.1. Cuve agitée

Dans ce réacteur, le gaz est introduit sous un agitateur ayant pour rôle de disperser la phase gazeuse dans le liquide. Plus la dispersion est fine, plus l'aire interfaciale est grande et le transfert de matière favorisé. L'aire interfaciale peut aller, selon la puissance d'agitation, de 200 à 2000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ pour 1 à 5 kW m^{-3} . La rétention gazeuse est habituellement comprise entre 5 et 20%.

1.2.2. Colonne à garnissage

Dans ce réacteur, un film liquide est généré par l'écoulement gravitaire du liquide le long d'éléments solides introduits dans la colonne, appelés garnissage. Cela permet de créer une interface importante entre le liquide et le gaz, qui circule généralement à contrecourant. Cette interface dépend notamment du type de garnissage utilisé : en vrac (empilement de petits mobiles) ou garnissage structuré. La rétention liquide est faible (habituellement comprise entre 5 et 15%), car le liquide ruisselle sur le garnissage. L'aire interfaciale représente généralement 50 à 80% de la surface volumique du garnissage.

1.2.3. Colonne à bulles

Une colonne à bulles est un réacteur gaz - liquide utilisé pour réaliser le transfert de matière entre les deux phases ou comme réacteur chimique. La phase gazeuse est insufflée dans la partie inférieure de la colonne et remonte à travers le liquide sous forme de bulles. À la surface de ces bulles a lieu la rencontre de la phase gazeuse et de la phase liquide, qui échangent des substances ou réagissent pour former de nouvelles substances. Le taux de rétention du liquide dans ces colonnes est supérieur à 70% et l'aire interfaciale est de 100 à 500 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$.

1.2.4. Colonne à plateaux

Ce contacteur est formé d'une succession de plateaux dont la base est perforée afin de laisser passer la phase gazeuse. Le liquide est introduit en tête de colonne et le gaz en fond de colonne (écoulement à contre-courant). Le taux de rétention du liquide est de l'ordre de 70 à 80% et l'aire interfaciale est de 100 à 500 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$.

I.2.5. Ejecteur Venturi

Un éjecteur Venturi, ou éjecteur gaz /liquide, est un dispositif hydrodynamique utilisé pour mélanger et mettre en contact un gaz et un liquide grâce à l'effet Venturi. Le liquide est propulsé à grande vitesse à travers une constriction (col Venturi), ce qui entraîne une accélération du flux et crée une zone de basse pression. Cette dépression aspire le gaz, qui est entraîné dans le jet liquide. En sortie, dans la section de diffusion, la vitesse du mélange diminue tandis que la pression augmente de nouveau, ce qui favorise la dispersion du gaz en fines bulles à l'intérieur du liquide.

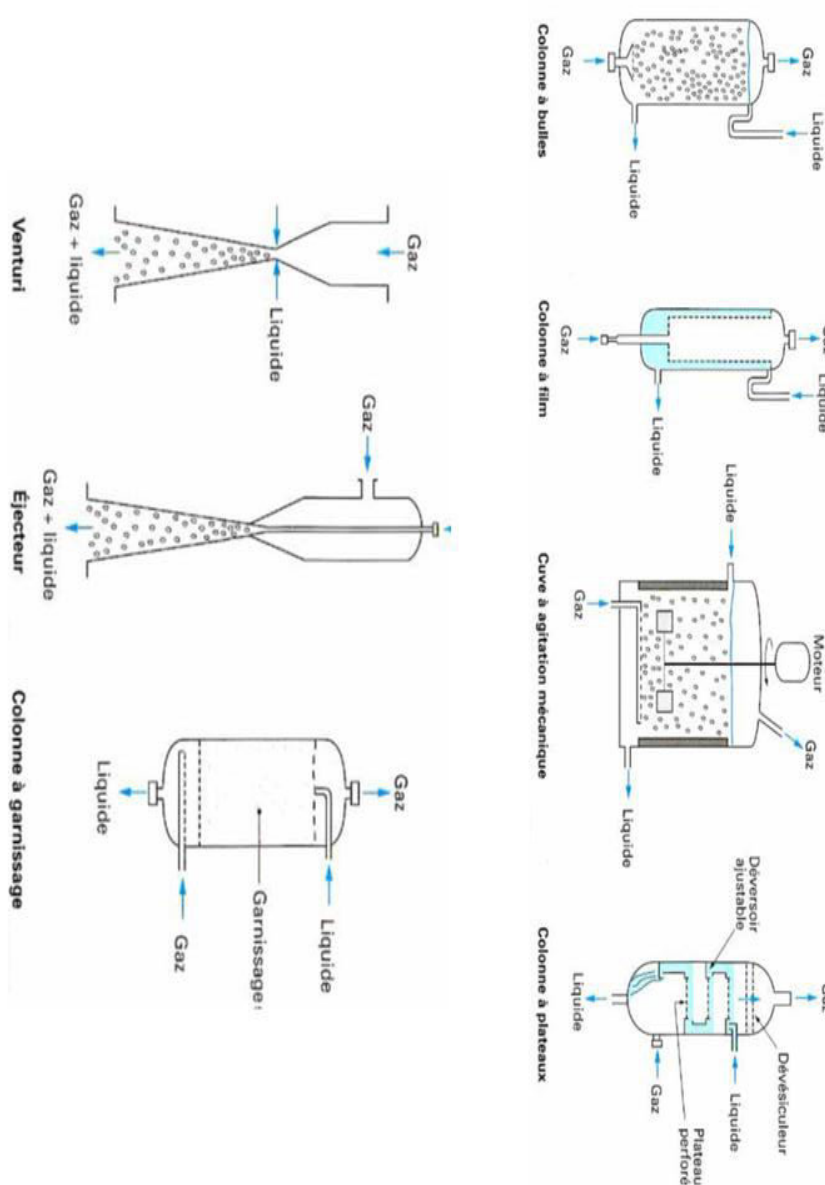


Figure I.12 : Types de contacteurs gaz - liquide

Tableau I.3: Caractéristiques et exemples d' application des contacteurs gaz-liquide.

Caractéristiques (1)							Domaines d'utilisation (2)		Exemples d'application		
	Phase continue	Fraction de phase dispersée β (%)	Aire spécifique (ou interfaciale) a (10^{-2} m^{-1})	Coefficient de transfert du côté liquide k_L ($10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Coefficient de transfert du côté gaz k_G ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Coefficient de transfert volumique du côté liquide $k_L a$ (10^{-2} s^{-1})	Temps de passage τ (s)	Vitesse de réaction en phase liquide	Débit de gaz à traiter	Perte de charge dans la phase gazeuse	
Colonne à bulles	Liq.	60-98	0,5-6	1-4	0,5-2	0,5-12		f	f à m	g à tg	Oxydations, chlorations
Cuve agitée	Liq.	20-95	1-20	0,3-4		0,3-80	900-7 200	f	f à m	g à tg	Oxydations, fermentations
Colonnes											
– à plateaux perforés	Liq.	10-95	1,5-5	5-13	0,5-6	7,5-60	5-10	m à g	m à tg	g à tg	Fabrication de HNO_3
– à plateaux à calottes	Liq.	10-95	1,5-6	3-10	0,5-2	5,5-60	5-10				
Colonnes à garnissage											
– à contre-courant	Gaz	2-25	0,1-3,5	0,4-2	0,02-2	0,04-7		g à tg	m à tg	f	Absorption, lavage de gaz
– à cocourant	Gaz	2-95	0,1-17	0,4-6	0,1-3	0,04-100		tg	1-4	f	Lavage de gaz chargés en poussières
Venturi	Gaz	2-10	1,6-25	5-10	2-10			tg	3-4	f	Lavage de gaz chargés en poussières
Colonne à pulvérisation	Gaz	2-10	0,1-1	0,7-1,5	0,5-2			tg	1-2	f	Réactions très exothermiques
Colonne à film	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gaz} \\ \text{Liq.} \end{array} \right\}$		1-10	2-5	0,5-8						

(1) Rapportées à l'unité de volume de réacteur

(2) Abréviations utilisées

f : faible ; m : moyen ; g : grand ; tg : très grand.

(1) Rapportées à l'unité de volume de réacteur
 (2) Abréviations utilisées
 f : faible ; m : moyen ; g : grand ; tg : très grand.

I.2.6. Conséquences sur le choix des réacteurs

Lorsque H_a est grand, nous devons choisir un dispositif de contact qui développe ou crée de grandes zones interfaciales. D'un autre côté, si Ha est très petit, tout ce dont nous avons besoin est un grand volume de liquide. L'agitation pour créer de grandes surfaces interfaciales ne présente aucun avantage ici

- **Pour $H_a < 0,3$** : réaction entièrement au sein de la phase liquide donc il faut privilégier rétention liquide. Le coefficient de transfert de film doit être le plus grand possible car la résistance de transfert est localisée côté film liquide pour les composés peu solubles dans l'eau. Dans ce cas il faut utiliser **les colonnes à bulles ou les cuves agitées**.
- **Pour $0,3 < H_a < 3$** : réaction à la fois dans le film et au sein de la phase liquide. Dans ces conditions il faut privilégier la rétention liquide et l'aire interfaciale, il est donc nécessaire d'utiliser **une cuve agitée avec un grand débit gazeux**
- **Pour $H_a > 3$** : toute la réaction a lieu dans le film liquide. Il est important de créer beaucoup de surface d'échange disperser le liquide (film ou gouttelettes) ainsi que de la turbulence au niveau de la phase liquide pour obtenir une valeur importante du coefficient de transfert de film k_{Al} . Donc il est préférable d'utiliser **les colonnes à garnissage ou à plateaux**.
- **Pour des réactions instantanées ($H_a \gg 5$)** : qui ont lieu au niveau de l'interface gaz – liquide. Dans ces conditions nous avons besoin de créer de la surface d'échange et de la turbulence au sein de la phase gazeuse pour obtenir un coefficient de transfert de film k_{Ag} le plus important possible, puisque la résistance de transfert est localisée dans le film gazeux. Il est donc préférable d'utiliser **l'éjecteur Venturi, les colonnes à garnissage ou à plateaux**.

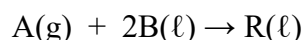
Tableau I.4 : Choix des contacteurs en fonction du nombre de Hatta

	Ha	Caractéristique à privilégier	Type de réacteur
1	$Ha < 0,3$	Rétention liquide	Colonne à bulles
2	$Ha < 0,3$ et $R+1/Da > 10$	Rétention liquide et $k_L a$	Colonne à bulles ou cuve agitée mécaniquement
3	$0,3 < Ha < 3$	Rétention liquide et aire d'échange	Cuve agitée mécaniquement
4	$Ha > 3$	Aire d'échange	Colonne à garnissage
5	Ha très grand et $Ha > 10 \cdot E_{AL}$	Turbulence en phase liquide et aire d'échange	Mélangeur statique, éjecteur
6	Ha très grand	Turbulence en phase gazeuse et aire d'échange	Colonne à garnissage, venturi, colonne à gouttes

Exercices

Exercice I.1

Un réactif gazeux A contenu dans l'air, barbotte dans une cuve contenant un réactif liquide B. La réaction suivante a lieu en phase liquide :



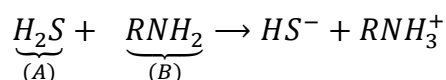
Données:

$f_\ell = 0.98$, kg ; $a = 0.01 \text{ mol/h.m}^3 \cdot \text{Pa}$; $k_\ell a = 20 \text{ h}^{-1}$; $H_e = 10^5 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$; $k = 10^6 \text{ m}^6/\text{mol}^2 \cdot \text{h}$ (faible solubilité de A) ; diffusivités en phase liquide: $D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$; $a = 20 \text{ m}^2/\text{m}^3$; $P_A = 5000 \text{ Pa}$, $C_{BL} = 100 \text{ mol/m}^3$.

1. Localiser la résistance à la réaction (quel % se trouve dans le film gazeux, dans le film liquide ou au sein de la phase liquide) et localiser la zone réactionnelle.
2. Calculer la vitesse de la réaction ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{h}$).

Exercice I.2

Du sulfure d'hydrogène est absorbé par une solution de methanolamine (MEA) dans une colonne à garnissage. En haut de la colonne, le gaz se trouve sous 20atm et contient 0.1% de H_2S alors que l'absorbant (l'eau) contenait 250 mol/L de MEA. La diffusivité de MEA en solution est 0.64 fois que celle de H_2S . La réaction entre MEA et H_2S est irréversible et instantanée :



Les données suivantes correspondent aux conditions opératoires et à la colonne utilisée :

$$k_\ell a = 0.03 \text{ s}^{-1} ; k_g a = 60 \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} ; H_e = 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1. Trouver la vitesse d'absorption de H_2S dans la solution de MEA
2. Pour trouver si l'utilisation de MEA est bénéfique, comparer les vitesses d'absorption chimique (solution de MEA) et physique (dans l'eau pure)

Exercice I.3

Déterminer le flux d'absorption de CO_2 par m^2 de plateau dans une solution 1M de (MEA) dans une colonne à plateaux.

La réaction s'écrit : $CO_2 + 2C_2H_4OHNH_2 \rightarrow C_2H_4OHNH_3^+ + C_2H_4OHNHCOO^-$

Données : $P_{CO_2} = 1.013 \times 10^5 Pa$; Température $T = 20^\circ C$; $D_{CO_2} = 1.83 \times$

$10^{-9} m^2.s^{-1}$; $D_{MEA} = 0.94 \times 10^{-9} m^2.s^{-1}$;

Solubilité de CO_2 : $C_{CO_2} = 38.4 mol.L^{-1}$

La réaction est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs.

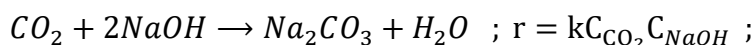
La constante de vitesse $k = 4013 m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$

la surface interfaciale par unité de surface du plateau : $a' = 30 m^2.m^{-2}$

Le coefficient partiel de transfert $k_\ell = 5 \times 10^{-4} m.s^{-1}$

Exercice I.4

L'absorption du CO_2 dans les solutions alcalines se fait selon la réaction suivante :



On absorbe le CO_2 sous 1 atmosphère (concentration à saturation $0.03 kmol/m^3$) dans une solution alcaline de concentration $2.00 kmol.m^{-3}$. A $20^\circ C$, $k = 5 \times 10^3 m^3 kmol^{-1}.s^{-1}$, $D_{CO_2} = 1.7 \times 10^{-9} m^2.s^{-1}$, $D_{NaOH} = 2.8 \times 10^{-9} m^2.s^{-1}$. $k_\ell = 5 \times 10^{-5} m.s^{-1}$:

Réacteurs	Colonne à gouttes	Colonne à garnissage	Colonne à plateaux	Colonne à bulles
a (m^2/m^3)	60	220	150	20
f_ℓ	0.05	0.08	0.15	0.98

1. Calculer le module de Hatta et le facteur d'accélération limite.
2. De combien est accéléré le transfert de matière en présence de la soude par rapport à l'absorption de CO_2 dans l'eau ?
3. Sous quel régime se fait l'absorption ?
4. Quel contacteur G/L choisir ? Justifier.
5. Calculer le flux transféré par m^2 d'interface G/L.

Réactions et réacteurs fluide – solide catalytiques

II.1. Réactions fluide –solide catalytiques.

II.1.1. Catalyseur

II.1.1.1. Définition

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans être consommée ou modifiée de manière permanente au cours de cette réaction tel que :

- L'énergie d'activation de chaque étape est inférieure à celle de la réaction homogène (sans catalyseur).
- De petites quantités de catalyseurs peuvent produire de grandes quantités de produits.
- Le catalyseur améliore radicalement la sélectivité du produit désiré.
- La conversion à l'équilibre ne change pas en présence du catalyseur.

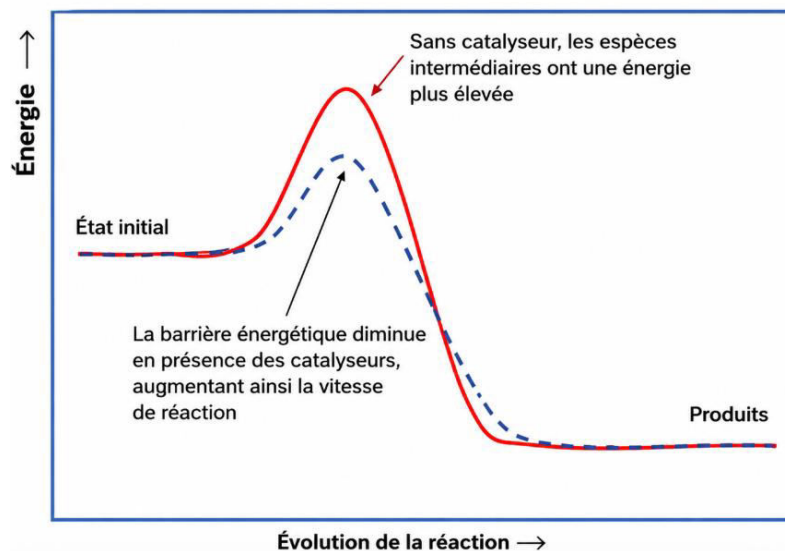


Figure II.1 : Représentation de l'action du catalyseur

II.1.1.2. Types de catalyses

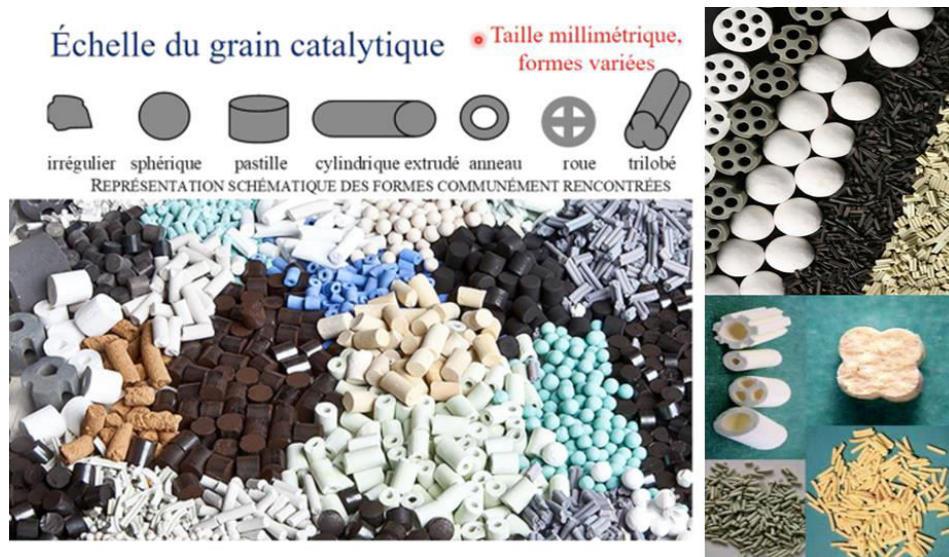
- *Catalyse homogène* : Le catalyseur est dans la même phase (solide, liquide, ou gaz) que les réactifs. *Exemple* : Les acides dans une réaction en solution.
- *Catalyse hétérogène* : Le catalyseur est dans une phase différente des réactifs. *Exemple* : Un métal solide catalysant une réaction entre des gaz.
- *Biocatalyse (enzymes)* : Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui accélèrent les réactions biochimiques dans les organismes vivants.

II.1.1.3. Différentes formes de catalyseurs solides

Les catalyseurs solides sont classés selon leur structure physique et leur nature chimique :

Tableau II.1 : Comparaison des différentes formes de catalyseurs solides.

Formes	Exemples	Avantages	Inconvénients	Utilisations industrielles
Poudre fine	ZnO, CuO, Fe ₂ O ₃	Grande surface spécifique, bon contact avec les réactifs	Difficile à récupérer ou séparer	Réactions en phase liquide ou gaz, labos de recherche
Supporté (sur Al ₂ O ₃ , SiO ₂ ...)	Pt/Al ₂ O ₃ , Ni/SiO ₂ , Pd/C	Haute stabilité thermique, meilleure dispersion	Coût du support, désactivation possible	Reformage catalytique, hydrogénation, oxydation
Monolithique (nid d'abeille)	Pt-Pd-Rh sur céramique	Faible perte de charge, bonne circulation des gaz	Moins de surface accessible par unité de volume	Convertisseur automobile, oxydation des NO _x et CO
Granulés / pastilles	Ni sur billes d'alumine	Manipulation facile, bon pour réacteurs à lit fixe	Moindre accessibilité de surface interne	Cracking catalytique, reformage à sec, hydrocraquage
Mousse métallique/céramique	Mousses de Ni, Fe, Al ₂ O ₃	Haute conductivité thermique, faible perte de charge	Fragilité mécanique possible	Reformage du méthane, combustion catalytique
Zéolithes (microporeuses)	ZSM-5, Faujasite (Y), Beta	Très sélectives, forte acidité de surface	Sensibles au colmatage, pores étroits	Isomérisation, craquage catalytique, alkylation, épuration
MOFs (Metal-Organic Frameworks)	MIL-101, UiO-66, HKUST-1	Grande surface, modulables, pores bien définis	Moins stables thermiquement, encore en développement	Photocatalyse, CO ₂ capture, oxydation douce, chimie verte

**Figure II.2** : Quelques structures de catalyseurs industriels

II.1.2. Etapes d'une réaction catalysée par un solide

Considérons une réaction catalytique de type $A \rightarrow \text{produits}$. Le réactif A ainsi que les produits de la réaction sont à l'état fluide. C_{Ae} et C_{As} désignent respectivement la concentration du réactif A à l'extérieur du grain et à la surface du grain. De manière similaire, T_e et T_s représentent respectivement les températures régnant à l'extérieur du grain et à sa surface.

Les étapes successives suivies par les molécules de réactifs pour accéder à un site catalytique actif au cœur d'un pore de grain, et pour réagir sont :

1. Transport externe : du sein du fluide vers la surface des particules catalytiques.
2. Transport interne : de la surface vers l'intérieur des pores.
3. Adsorption sur le site catalytique.
4. Réaction pour donner le produit adsorbé.
5. Désorption du produit.
6. Transport interne vers la surface du catalyseur.
7. Transport externe à partir de la surface des particules vers le sein du fluide.

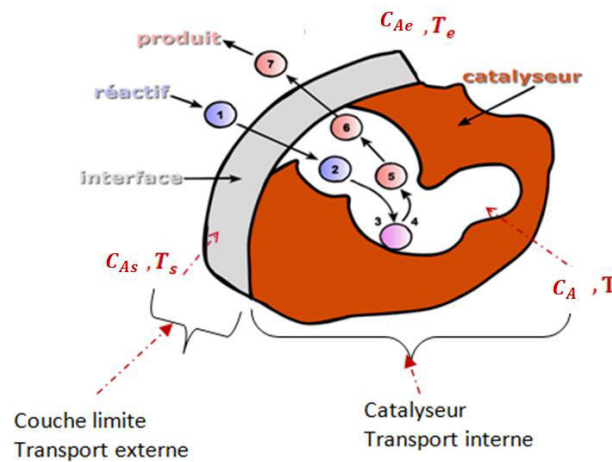


Figure II.3. Etapes d'une réaction catalysée par un solide

Selon la réaction étudiée et selon la configuration du catalyseur utilisé, certaines de ces étapes sont rapides, d'autres plus lentes. La vitesse globale de la réaction sera la combinaison des vitesses de toutes ces étapes. En particulier si l'une des étapes est très lente, sa vitesse s'imposera à l'ensemble du processus ; on la qualifiera alors d'étape limitante.

Pour une particule poreuse qui baigne une solution fluide contenant le réactif A, la vitesse de réaction de A peut dépendre de :

1. La cinétique de la réaction de surface : adsorption ; réaction de surface ou désorption.
2. La résistance à la diffusion dans les pores.
3. La résistance au transfert de chaleur à l'intérieur de la particule ou ΔT particulaire.
4. La résistance au transfert de chaleur dans le film fluide.
5. La résistance au transfert de masse dans le film fluide.

II.1.3. Vitesses des processus hétérogènes

Lorsqu'il y a au moins deux phases, on doit tenir compte du transfert de matière d'une phase à l'autre dans le calcul de la vitesse. Ainsi, l'expression de la vitesse inclut généralement des termes de transfert de masse, en plus des termes de cinétique chimique.

- *Expression des vitesses de transfert*

Pour obtenir l'expression de la vitesse globale, il faut tout d'abord exprimer les vitesses de chacune des étapes sur une base commune (par unité de surface de la particule, par unité de volume du réacteur, etc.).

$$\left\{ \begin{array}{l} -r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{mol de A transformées}}{\text{volume de fluide} \times \text{temps}} \\ r'_A = -\frac{1}{m} \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{mol de A transformées}}{\text{masse de catalyseur} \times \text{temps}} \\ -r''_A = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{\text{mol de A transformées}}{\text{surface du catalyseur} \times \text{temps}} \end{array} \right. \quad (II.1)$$

On peut alors combiner de la sorte :

$$\left\{ \begin{array}{l} -r_A \times V = -r'_A \times m = -r''_A \times S \\ r_A = r'_A \times \frac{m}{V} = r''_A \times \frac{S}{V} \end{array} \right. \quad (II.2)$$

Si les différentes étapes sont en série : $r_{\text{globale}} = r_1 = r_2 = \dots$.

Si elles sont en parallèle : $r_{\text{globale}} = r_1 + r_2 + \dots$.

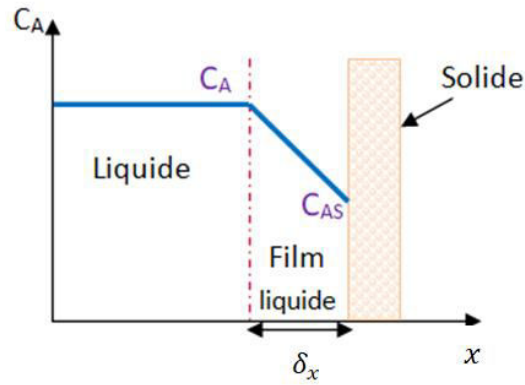


Figure II.4. Schématisation d'une réaction catalysée par un solide

Soit la réaction catalytique suivante : $A_{(L)} + B_{(S)} \rightarrow \text{produits}_{(L)}$

La vitesse de transfert de matière de A travers le film par diffusion est :

$$-r_{A1}'' = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{D_{Ax}}{\delta_x} (C_{Ae} - C_{As}) = k_D (C_{Ae} - C_{As}) \quad (II.3)$$

C_{Ae} : concentration de A au sein du fluide.

C_{As} : concentration de A sur la surface du catalyseur.

k_D : coefficient de transfert de matière ($m.s^{-1}$)

δ_x : épaisseur du film fluide suivant l'axe z

D_{Ax} : coefficient de diffusion de A selon l'axe x

L'équation de la vitesse d'une réaction de surface s'écrit :

- Si la réaction est du premier ordre : $-r_A'' = k_s C_{As}$

$$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_s}} C_{Ae} = k_{global} C_{Ae} \quad (\text{mol.m}^{-2}.s^{-1}) \quad (II.4)$$

Avec

$$\frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_s}} = k_{global} \quad (II.5)$$

k_s : constante de vitesse de la réaction de surface

Ce résultat montre que $\frac{1}{k_D}$ et $\frac{1}{k_s}$ sont des résistances additives. Cette addition de résistances n'est possible que si les processus sont linéaires : c.à.d. quand la vitesse est une fonction linéaire de la force motrice (la concentration).

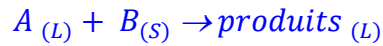
- Si la réaction est du deuxième ordre : $-r_A'' = k_s C_{As}^2$

$$-r_A'' = \frac{k_D}{2k_S} \left(2k_S C_{Ae} + k_D - \sqrt{k_D^2 + 4k_S k_D C_{Ae}} \right) \quad (II.6)$$

$$-r_A'' (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

Exemple d'application II.1

Soit un réactif A qui diffuse à travers un film liquide stagnant pour venir réagir sur la surface du solide constitué de B selon la réaction :



Quelle sera l'expression de la vitesse globale de ce processus si :

1. la réaction est de premier ordre de surface.
2. la réaction est de second ordre de surface

Solution

- La réaction est du 1^{er} ordre de surface (vitesse par unité de surface)

$$-r_{A2}'' = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = k_S C_{AS}$$

A l'équilibre, la vitesse de transfert vers la surface est égale à la vitesse de réaction :

$$r_{A1}'' = r_{A2}'' \Rightarrow k_D (C_{Ae} - C_{AS}) = k_S C_{AS}$$

On déduit alors la concentration à la surface (qui est inconnue) :

$$C_{AS} = \frac{k_D}{k_D + k_S} C_{Ae}$$

En remplaçant C_{AS} par son expression dans l'équation de la vitesse :

L'équation finale de la vitesse sera :

$$-r_{A1}'' = -r_{A2}'' = -r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_S}} C_{Ae} = k_{global} C_{Ae} \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

- La réaction est du 2^{er} ordre de surface (vitesse par unité de surface)

$$-r_{A2}'' = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = k_S C_{AS}^2$$

$$-r_{A1}'' = -r_{A2}'' \Rightarrow k_D (C_{Ae} - C_{AS}) = k_S C_{AS}^2$$

$$k_S C_{AS}^2 + k_D C_{AS} - k_D C_{Ae} = 0$$

$$\Delta = k_D^2 + 4k_D C_{Ae} k_S$$

$$C_{AS} = \frac{-k_D + \sqrt{k_D^2 + 4k_D C_{Ae} k_S}}{2k_S}$$

$$\begin{aligned}
 -r''_{A1} = -r''_{A2} = -r''_A &= k_S C_{AS}^2 = k_S \left(\frac{-k_D + \sqrt{k_D^2 + 4k_D C_{Ae} k_S}}{2k_S} \right)^2 \\
 &= \frac{k_D}{2k_S} \left(2k_S C_{Ae} + k_D - \sqrt{k_D^2 + 4k_S k_D C_{Ae}} \right) \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})
 \end{aligned}$$

Remarque :

La vitesse d'une réaction catalytique s'exprime en nombre de mole par unité de temps et par unité de surface catalytique, la constante sera notée k_S

Parfois pour des raisons pratiques, on utilise la vitesse de réaction en nombre de mole par unité de temps et par unité de masse catalytique, et la constante sera noté k_m avec :

$$k_m = k_S \cdot Sp \quad (\text{II. 7})$$

Sp : aire de surface par unité de masse catalytique (surface spécifique)

Plus Sp est grande, plus k_m est élevée et plus la vitesse d'une réaction catalytique est importante, donc on cherche à développer au maximum la surface active d'une masse de catalyseur, par la fabrication des masses catalytiques poreuses ou très divisées.

II.1.4. Transfert de matière et de chaleur**II.1.4.1. Transfert externe (entre le film fluide et la surface du grain)**

Considérons un grain de catalyseur dans un lit fixe parcouru par un courant convectif de fluide. Les densités de flux de matière N_D et de chaleur N_T entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain, peuvent se mettre sous la forme :

$$N_D = k_D (C_{Ae} - C_{As}) \quad (\text{II. 8})$$

$$N_T = h (T_e - T_s) \quad (\text{II. 9})$$

T_e est la température à l'extérieur du solide catalytique (au sein du liquide) (K).

T_s est la température à la surface du solide catalytique (K).

h : coefficient de transfert thermique ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$).

En réalité, le sens du déplacement de la chaleur change en fonction de la thermicité de la réaction:

Les coefficients de transfert k_D et h dépendent de :

- L'hydrodynamique.
- La forme des solides.
- Propriétés physico-chimiques du fluide.

- **Cas d'un lit fixe**

Pour le transfert de matière, la relation de Ranz et Levenspiel permettent de calculer k_D et h :

$$\begin{cases} Sh = \frac{k_D d_p}{D_A} = 2,0 + 1,8 Sc^{1/3} Re^{1/2} ; (Re > 80) \\ Sc = \frac{\mu}{\rho D_A} \end{cases} \quad (II.10)$$

Pour le transfert de chaleur :

$$\begin{cases} Nu = \frac{h d_p}{\lambda} = 2,0 + 1,8 Pr^{1/3} Re^{1/2} \\ Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \end{cases} \quad (II.11)$$

$$\text{le nombre de Reynolds : } Re = \frac{u d_p \rho}{\mu} \quad (II.12)$$

Sh , Sc , Re , Pr et Nu sont respectivement les nombres de *Sherwood*, *Schmidt*, *Reynolds*, *Prandtl* et *Nusselt* ; u est la vitesse linéaire du fluide (m.s^{-1}), d_p le diamètre du grain (m), ρ , μ , respectivement les masse volumique (kg.m^{-3}), viscosité dynamique (Pa.s ou $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), D_A diffusivité moléculaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) le coefficient de conduction thermique dans le film (conductivité thermique). C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la capacité thermique massique du fluide.

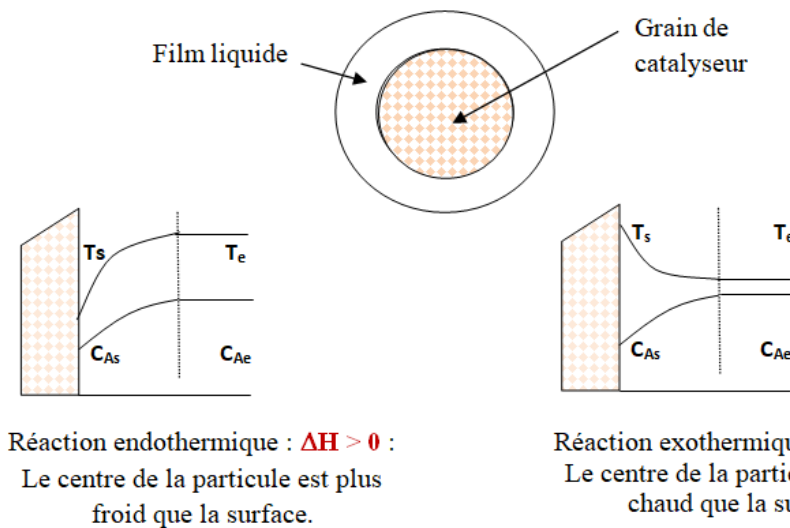


Figure II.5. Localisation des températures et concentrations de la phase fluide et celles de la surface du catalyseur

Remarque

La plupart des résultats de transfert dans les lits fixes sont corrélés en termes de facteurs J de *Satterfield – Chilton – Colburn* dit simplement *Colburn*. Ainsi, on définit deux formes de corrélations représentatives des transferts de matière et de chaleur telles que :

$$\begin{cases} J_D = \frac{k_D Sc^{\frac{2}{3}}}{u} \\ J_H = \frac{h Pr^{\frac{2}{3}}}{\rho u C_p} \end{cases} \quad (II.13)$$

Pour : $15 < Re < 1500$; nous avons : $J_H = 1,2 J_D$

Dans un gaz pur : $3 < Re < 2000$; nous avons: $J_D = \frac{0,357}{\varepsilon Re^{0,67}}$

Dans un liquide

$$\begin{cases} 0,006 < Re < 55 \Rightarrow J_D = \frac{1,09}{\varepsilon Re^{0,67}} \\ 55 < Re < 1500 \Rightarrow J_D = \frac{0,250}{\varepsilon Re^{0,31}} \end{cases} \quad (II.14)$$

ε est la porosité externe du grain de catalyseur.

• Cas d'un lit fluidisé

Dans le cas d'un milieu suspendu (lit fluidisé : suspension agitée), le nombre de *Sherwood* peut être estimé selon la corrélation :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_A} = 2 + \frac{1}{3} (Ar + Sc)^{\frac{1}{3}} \quad (II.15)$$

Avec *Ar* le nombre d'Archimède tel que :

$$Ar = \frac{g d_p^3 \rho (\rho_s - \rho)}{\mu^2} \quad (II.16)$$

Tel que :

$$\begin{cases} g : \text{accélération de la pesanteur (m. s}^{-2}\text{)} \\ \rho : \text{masse volumique du fluide (kg. m}^{-3}\text{)} \\ \rho_s : \text{masse volumique du solide (kg. m}^{-3}\text{)} \\ \mu : \text{viscosité dynamique du fluide (Pa. s)} \end{cases}$$

• Cas de particules sphériques isolées

Pour un écoulement autour de particules sphériques isolées, notamment dans les suspensions et certains lits fluidisés dilués, le nombre de *Sherwood* est corrélé aux nombres de Schmidt (*Sc*) et Reynolds (*Re*) par la corrélation de Ranz and Marshall :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_A} = 2,0 + 0,6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (II.17)$$

Lorsque les coefficients de transfert de matière k_D et de chaleur h sont connus, il devient possible d'évaluer l'importance des gradients de concentration et de température à travers le film externe à partir de la mesure de la vitesse apparente (ou observée) globale $\bar{r}$ de la

réaction. Dans le cas de la consommation d'un réactif A de concentration C_A , le bilan de matière, en l'absence d'accumulation dans le film, s'écrit :

$$k_D(C_{Ae} - C_{As})A_p = \bar{r} V_p \quad (II.18)$$

$\bar{r}$: vitesse globale apparente ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

Où A_p et V_p désignent respectivement la surface externe et le volume de la particule, dont la taille est caractérisée par la dimension :

$$L = \frac{V_p}{A_p} \quad (II.19)$$

Pour les particules sphériques :

$$L = \frac{dp}{6} = \frac{R}{3} \quad (II.20)$$

On en déduit :

$$\frac{C_{Ae} - C_{As}}{C_{Ae}} = \frac{\Delta C_A}{C_{Ae}} = \frac{\bar{r} L}{k_D C_{Ae}} = f_e \quad (II.21)$$

Par définition, f_e est la fraction de résistance externe :

$$\begin{cases} f_e = 0 \Rightarrow C_{Ae} = C_{As}: \text{la diffusion dans le film n'est pas limitante} \\ f_e = 1 \Rightarrow C_{As} = 0: \text{régime de diffusion externe sévère} \end{cases}$$

Les effets du *transfert de chaleur* sont complètement analogues à ceux du transfert de masse. L'état d'équilibre exige que le flux de chaleur soit équivalent à la chaleur générée (ou consommée) par la réaction. Le bilan thermique de la particule s'écrit :

$$h(T_e - T_s)A_p = \bar{r} V_p(\Delta H) \quad (II.22)$$

Cela veut dire que toute la chaleur dégagée dans le grain traverse le film pour s'évacuer vers l'extérieur. D'où l'écart de température :

$$\Delta T = T_e - T_s = \frac{\bar{r} L(\Delta H)}{h} \quad (II.23)$$

Si $\Delta T \ll T_e$ cela veut dire que l'effet des limitations du transfert de chaleur externe sur le débit observé peut être ignoré .

Pour déterminer $\Delta T_{\max}$, on a :

$$\begin{cases} \bar{r} = \frac{k_D \Delta C_A}{L} \\ \bar{r} = \frac{h \Delta T}{L(\Delta H)} \end{cases} \Rightarrow \Delta T = \frac{k_D(\Delta H)}{h} \Delta C_A \quad (II.24)$$

$$\begin{cases} \Delta C_A = C_{Ae} - C_{As} \\ \Delta T = T_e - T_s \end{cases}$$

L'écart maximal de température dans le film est directement lié à l'écart des concentrations

$\Delta T_{max} \Rightarrow \Delta C_A \text{ max dans ce cas } C_{As} = 0$

$$\Delta T_{max} = \frac{k_D \Delta H}{h} C_{Ae} \quad (II.25)$$

ΔT_{max} est le gradient maximal de température externe

Exemple d'application II.2

Un lit de catalyseur de volume $0,8 \text{ m}^3$ et de porosité externe $0,4$, est traversé par un fluide à la vitesse en fût vide de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. Les particules sont sphériques, de 5 mm de diamètre. Le liquide a une masse volumique de 1000 kg.m^{-3} et une viscosité de 6.10^{-3} Pa.s . Il contient un constituant réactif de concentration 100 moles.m^{-3} et de diffusivité $9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, qui subit à la surface des grains une réaction de décomposition très rapide.

Calculer le débit maximal de transformation du réactif à la traversée du lit en présence de limitation par le transfert externe.

Solution

Volume occupé par tous les grains dans le lit:

$$V_{grains} = V(1 - \varepsilon)$$

Volume d'un seul grain :

$$V_{grain} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\pi}{6} d_p^3$$

Nombre de grains

$$N = \frac{V_{grains}}{V_{grain}} = \frac{V(1 - \varepsilon)}{\frac{\pi}{6} d_p^3} = \frac{6V(1 - \varepsilon)}{\pi d_p^3}$$

Surface d'un seul grain

$$S_{grain} = 4\pi r^2 = \pi d_p^2$$

Surface totale extérieure des grains

$$S_{totale} = S_{grain} \times N = \frac{6V(1 - \varepsilon)}{d_p}$$

$$S_{totale} = \frac{6V(1 - \varepsilon)}{d_p} = \frac{6 \times 0,8 \times (1 - 0,4)}{5 \times 10^{-3}} = 576 \text{ m}^2$$

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_A} = 2,0 + 1,8 Sc^{1/3} Re^{1/2}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_A} = \frac{6 \times 10^{-3}}{10^3 \times 9 \times 10^{-10}} \approx 6667$$

$$Re = \frac{u d_p \rho}{\mu} = \frac{0,5 \times 5 \times 10^{-3} \times 10^3}{6 \times 10^{-3}} \approx 417$$

Ainsi on aura :

$$Sh = 2,0 + 1,8Sc^{1/3}Re^{1/2} = 694$$

D'autre part nous avons

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_A} \Rightarrow k_D = \frac{D_A Sh}{d_p} = \frac{9 \times 10^{-10} \times 694}{5 \times 10^{-3}} = 1.25 \times 10^{-4} m.s^{-1}$$

Le débit maximal de transformation dans le lit est

$$F = C k_D S_{totale} = 100 \times 1.25 \times 10^{-4} \times 576 = 7.2 mol.s^{-1}$$

II.1.4.2. Transfert interne (diffusion dans les pores)

De nombreux catalyseurs solides contiennent des vides appelés pores à travers lesquels le fluide peut écouler librement. Ces pores permettent d'augmenter la surface spécifique disponible pour l'adsorption et la réaction, atteignant parfois $10^3 m^2 g^{-1}$. Étant donné que la quasi-totalité des sites catalytiques actifs dans les solides hautement poreux sont situés dans le réseau de pores, la diffusion des molécules dans des espaces confinés joue un rôle essentiel dans la vitesse de réaction observée.

Par unité de section droite de pore, le flux transporté par diffusion dans le fluide est par analogie à la loi de Fick donné par :

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dx'} \quad (II.26)$$

D_e est la diffusivité effective

$$D_e = \frac{\varepsilon D_A}{\tau_p} \quad (II.27)$$

Dans ce cas D_A représente la diffusivité moléculaire.

$$\tau_p \text{ est la tortuosité; tel que : } \tau_p = \frac{\text{Longueur du chemin réel}}{\text{longueur du chemin direct}} = \frac{x'}{x} = \frac{L_e}{L}$$

$$\varepsilon \text{ est la porosité; } \varepsilon = \frac{\text{volume du vide}}{\text{volume total}}$$

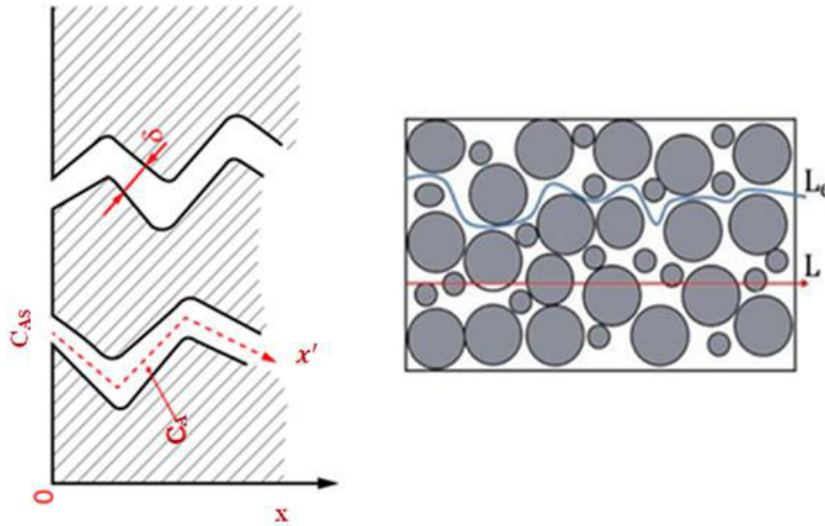


Figure II.6: Représentation schématique de la tortuosité dans un solide poreux

Libre parcours moyen : le libre parcours moyen λ est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives avec d'autres molécules. Si le libre parcours moyen est grand, cela signifie que les molécules voyagent longtemps avant de se heurter à d'autres molécules (comme dans les gaz très dilués ou sous vide). Si λ est petit, les collisions sont fréquentes (comme à haute pression).

$$\lambda = \frac{RT}{P N \sigma^2 \pi \sqrt{2}} \quad (II.28)$$

T : température (K).

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

P : pression totale (Pa).

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \text{ mol}^{-1}$).

σ : diamètre moyen des molécules (m).

Suivant le diamètre des pores dp et le libre parcours moyen des molécules λ , on distingue trois modes de diffusion :

- **Diffusion moléculaire (pores larges)**

$$(dp \gg \lambda \text{ ou bien } \frac{\lambda}{dp} < 0,1) \Rightarrow \text{collisions molécule/molécule}$$

La probabilité de chocs entre les molécules est très grande par rapport à la probabilité de chocs entre les molécules et la paroi du pore. La diffusion des réactifs fluides est régie par la loi de Fick :

$$N_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} \quad (II.29)$$

- **Diffusion de Knudsen (pores très fins)**

$$\left(dp < \lambda \text{ ou bien } \frac{\lambda}{dp} > 1 \right) \Rightarrow \text{collisions molécule / paroi}$$

La probabilité de chocs entre les molécules est inférieure à celle entre les molécules et la paroi du pore. Le flux de diffusion s'écrit :

$$N_A = -D_K \frac{dC_A}{dx} \quad (II.30)$$

$$D_K = 1,534 dp \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (II.31)$$

M_A : masse moléculaire du réactif A

dp : diamètre des pores (m)

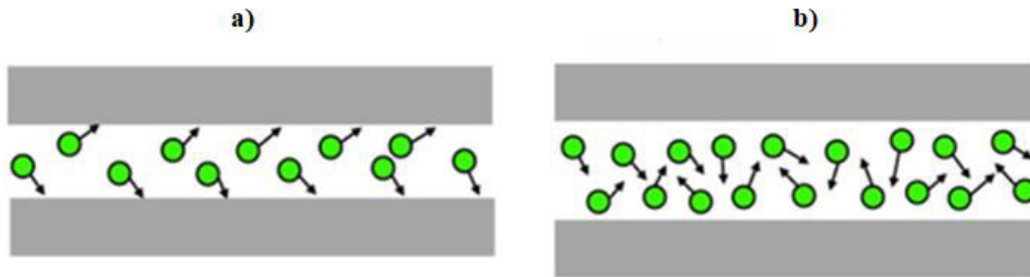


Figure II.7 : Diffusion dans les pores : a) diffusion de Knudsen ; b) diffusion moléculaire

- **Diffusion configurationnelle ($dp \approx \lambda$)**

Le diamètre des pores est de même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules. On rencontre un tel mode de transport dans le cas de la diffusion de grosses molécules en biologie, notamment.

Dans ce cas intermédiaire ($dp \approx \lambda$), il existe des expressions plus ou moins sophistiquées combinant D_A et D_K . L'une des plus simples est la formule de Bosanquet :

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_A} \quad (II.32)$$

D_K : diffusivité de Knudsen

D_e : diffusivité effective dans les pores

D_A : diffusivité moléculaire

II.1.5.. Facteur d'efficacité

Le facteur d'efficacité η (compris entre 0 et 1) est un nombre adimensionnel qui exprime l'importance relative des limitations de diffusion par rapport à la réaction. Pour un réactif A, il se définit comme le rapport entre :

- la vitesse de réaction réelle observée dans la particule poreuse $\bar{r}$ en tenant compte des résistances à la diffusion interne,
- et la vitesse maximale r_{max} , qui correspondrait au cas idéal sans limitation de diffusion interne, c'est-à-dire si toute la particule était soumise à la même concentration que celle de sa surface.

$$\eta = \frac{\text{vitesse moyenne dans les pores}}{\text{vitesse sans limitation par la resistance interne de diffusion}}$$

$$\eta = \frac{\bar{r}}{r_{max}} \quad (II.33)$$

Dans le cas particulier des réactions isothermes du premier ordre : $\eta = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}}$

On distingue :

- Le facteur d'efficacité interne : $\eta_s = \frac{\text{vitesse apparente de la réaction}}{\text{vitesse de la réaction } (T_s, C_{As})} = \frac{\bar{r}}{r_s}$
- Le facteur d'efficacité externe: $\eta_e = \frac{\text{vitesse apparente de la réaction}}{\text{vitesse de la réaction } (T_e, C_{Ae})} = \frac{\bar{r}}{r_e}$

La vitesse apparente de la réaction est la vitesse observée ou la vitesse chimique en présence de la résistance à la diffusion interne :

$$\bar{r} = \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} r(C_A, T) dV = \frac{1}{L} \int_0^L r(C_A, T) dz = \int_0^1 r(C_A, T) dx \quad (II.34)$$

$$\text{Avec: } r_s = kC_{As}^n \text{ et } r_e = kC_{Ae}^n$$

II.1.5.1. Facteur d'efficacité externe

Soit une particule catalytique dans laquelle se produit une réaction du premier ordre de type: $A \rightarrow \text{produits}$. On note C_{Ae} la concentration de A dans le fluide et C_{As} la concentration de A à la surface de la particule. En l'absence de limitation par la diffusion interne, la vitesse de réaction s'exprime par : $r = kC_{As}$. Comme C_{Ae} est différente de C_{As} et que seule C_{Ae} est accessible expérimentalement, il est nécessaire de tenir compte du transfert de matière externe.

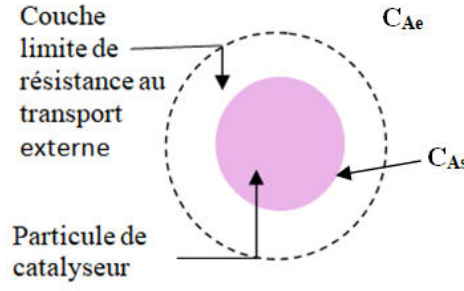


Figure II.8: Représentation schématique d'un grain de catalyseur dans un volume de fluide

Le bilan de matière à la surface du grain :

$$k_D(C_{Ae} - C_{As})A_p = \bar{r} V_p = k C_{As} V_p \quad (II.35)$$

$$C_{As} = \frac{k_D}{k_D + kL} C_{Ae} \quad (II.36)$$

Avec : $L = \frac{V_p}{A_p}$ (II.37)

L : étant la longueur caractéristique ($m^3 \cdot m^{-2}$)

Le facteur d'efficacité externe η_e est défini par :

$$\eta_e = \frac{\bar{r}}{r_e} \quad (II.38)$$

Dans le cas d'une réaction du 1^{er} ordre :

$$\bar{r} = \frac{k C_{As} V_p}{V_p} = k C_{As} \quad (II.39)$$

$\bar{r}$: est la vitesse apparente

r_e : est la vitesse exprimée dans les conditions de surface :

$$r_e = k C_{Ae} \quad (II.40)$$

Soit :

$$\eta_e = \frac{k C_{As}}{k C_{Ae}} = \frac{k_D}{k_D + kL} = \frac{\frac{k_D}{L}}{\frac{k_D}{L} + k} \quad (II.41)$$

$$\bar{r} = \eta_e r_e = \eta_e k C_{Ae} = \frac{k_D k}{k_D + kL} C_{Ae} \quad (II.42)$$

En régime fortement diffusionnel limité par le transport externe, on fait intervenir la constante de vitesse apparente k_{app} tel que :

$$k_{app} = \frac{k_D}{L} \quad (II.43)$$

Remarque

La longueur caractéristique L varie selon la forme des particules du catalyseur ; ainsi :

- Quelque soit la forme de la particule (cas général) :

$$L = \left[\frac{\text{volume de la particule}}{\text{Surface extérieure disponible pour la pénétration des réactifs.}} \right]$$

- Dans le cas d'une plaque plane symétrique : $L = \frac{\text{épaisseur de la plaque}}{2}$
- Pour un cylindre : $L = \frac{R}{2}$, avec R rayon du cylindre
- Pour une sphère : $L = \frac{R}{3}$, avec R rayon de la sphère

II.1.5.2. Facteur d'efficacité interne

Toujours dans le cas d'une réaction du premier ordre de type : $A \rightarrow \text{produits}$

$$\bar{r} = \eta_s r_s = \eta_s k C_{As} \quad (II.44)$$

Avec η_s le facteur d'efficacité interne

Le bilan de matière nous donne :

$$k_D (C_{Ae} - C_{As}) A_p = \bar{r} V_p = \eta_s k C_{As} V_p \quad (II.45)$$

$$C_{As} = \frac{k_D}{k_D + \eta_s k L} C_{Ae} \quad (II.46)$$

$$\bar{r} = \eta_s r_s = \eta_e r_e \Rightarrow \eta_s = \frac{r_e}{r_s} \eta_e \quad (II.47)$$

Ou bien :

$$\eta_e = \frac{r_s}{r_e} \eta_s = \frac{\eta_s k C_{As}}{k C_{Ae}} = \frac{\eta_s k_D}{k_D + \eta_s k L} \quad (II.48)$$

On peut aussi écrire :

$$\bar{r} = \eta_e k C_{Ae} = \frac{k \eta_s k_D}{k_D + \eta_s k L} C_{Ae} \quad (II.49)$$

II.1.6. Limitation par la diffusion interne seule**II.1.6.1. Cas d'une plaque plane****II.1.6.1.1. Cas isotherme**

On s'intéresse à une particule poreuse de catalyseur permettant la décomposition d'une espèce A de concentration C_A selon la réaction du *premier ordre* limitée par la diffusion interne seule: $A \rightarrow \text{produits}$.

La particule a la forme d'un feuillet plan, d'épaisseur $2L$ et de surface S . On définit un axe des x selon cette épaisseur, donc orthogonal à la surface de la plaquette.

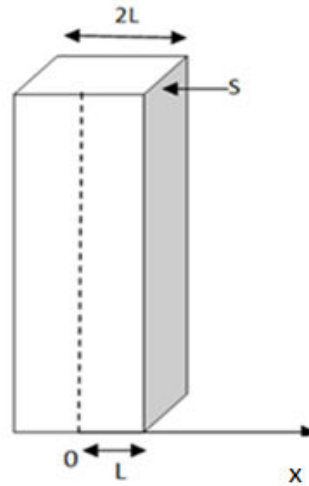


Figure II.11: Gradients internes de composition.

Bilan de matière pour le réactif A sur une tranche de catalyseur dz en régime permanent :

Entrée + production → sortie + accumulation

$$F_A + r_A dV = F_A + dF_A \Rightarrow r_A dV = dF_A \quad (II.50)$$

F_A : flux de matière qui entre par diffusion dans dz

$$F_A = N_A S \Rightarrow dF_A = S dN_A \quad (II.51)$$

N_A : densité du flux

$$dV = S dx \quad (II.52)$$

On a alors :

$$dF_A = r_A dV = r_A S dx \Rightarrow \frac{dF_A}{dx} = r_A S \quad (II.53)$$

Ainsi :

$$\frac{S dN_A}{dx} = r_A S \Rightarrow \frac{dN_A}{dx} = r_A \quad \text{avec} \quad N_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (II.54)$$

D'où :

$$\frac{dN_A}{dx} = -D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = r_A \quad (II.55)$$

l'équation du bilan s'écrit alors :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = -r_A = r = k C_A \quad (II.56)$$

Les conditions aux limites

Au centre de la plaque (condition de symétrie): $x = 0$; $C_A = C_{AC} = \text{constante} \Rightarrow \frac{dC_A}{dx} = 0$

A la surface de la plaque (condition de surface): $x = L$; $C_A = C_{As}$

Equation bilan sous forme adimensionnelle

$$\text{On pose : } \begin{cases} z = \frac{x}{L} \Rightarrow x = zL \\ C = \frac{C_A}{C_{As}} \Rightarrow C_A = C_{As}C \end{cases} \quad (II.57)$$

Dans ce cas, on aura :

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{d(C_{As}C)}{d(Lz)} = \frac{C_{As}}{L} \frac{dC}{dz} \quad (II.58)$$

$$\frac{d^2C_A}{dx^2} = \frac{C_{As}}{L^2} \frac{d^2C}{dz^2} \Rightarrow D_A \frac{C_{As}}{L^2} \frac{d^2C}{dz^2} = kC_{As}C \quad (II.59)$$

$$\frac{d^2C}{dz^2} = \frac{kL^2}{D_A} C = \varphi_s^2 C \quad (II.60)$$

Avec : φ_s le module de Thiele tel que :

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{kL^2}{D_A}} = L \sqrt{\frac{k}{D_A}} \quad (II.61)$$

Note

Le module de Thiele (noté φ) est un nombre sans dimension qui permet d'évaluer l'importance des limitations diffuses internes dans les particules catalytiques poreuses. Il relie la vitesse de réaction chimique à la vitesse de diffusion à l'intérieur du catalyseur.

$$\varphi_s^2 = \frac{\text{vitesse maximale de la réaction } (T_s, C_{As})}{\text{vitesse maximale de diffusion interne}}$$

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{r_s L^2}{D_A C_{As}}} \quad \text{avec} \quad r_s = k C_{As}^n$$

En général et quelque soit la forme de la particule nous avons :

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{k C_{As}^{n-1} L^2}{D_A}}$$

Pour une réaction du premier ordre $n=1$ nous avons : $r_s = k C_{As}$; dans ce cas, on aura :

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{k L^2}{D_A}} = L \sqrt{\frac{k}{D_A}}$$

On peut aussi définir le module de Thiele dans les conditions externes ainsi nous aurons :

$$\varphi_e = \sqrt{\frac{r_e L^2}{D_A C_{Ae}}} \quad \text{avec} \quad r_e = k C_{Ae}^n$$

L'équation bilan se réduit alors à :

$$\frac{d^2 C}{dz^2} = \varphi_s^2 C \quad (II.62)$$

La résolution de l'équation (II.62), nous donne :

$$C_A(z) = \frac{C_{As}}{\cosh(\varphi_s)} \cosh(\varphi_s z) \quad (II.63)$$

$$\eta_s = \frac{1}{\varphi_s} \tanh(\varphi_s) \quad (II.64)$$

Exemple d'application II.3

Soit la réaction catalytique $A \rightarrow$ produits de 1^{er} ordre.

1. Écrire l'équation de bilan matière dans le cas d'une particule plane de catalyseur de grande largeur d'épaisseur $2L$.
2. Résoudre analytiquement l'équation de bilan matière pour le cas où la résistance externe est négligeable (limité par la diffusion interne seule).

Solution

L'équation bilan de matière est donnée par l'équation bilan sous forme réduite (II.62).

$$\frac{d^2 C}{dz^2} = \varphi_s^2 C$$

La solution de cette équation est de la forme : $C = C_1 \sinh(\varphi_s z) + C_2 \cosh(\varphi_s z)$

Pour déterminer les constantes C_1 et C_2 , il faut revenir aux conditions aux limites

La première condition aux limites : *pour $x = 0 \Rightarrow \frac{x}{L} = z = 0$; $\frac{dC}{dz} = 0$*

$$\frac{dC}{dz} = \frac{d}{dz} [C_1 \sinh(\varphi_s z) + C_2 \cosh(\varphi_s z)]$$

Ainsi, on obtiendra :

$$\frac{dC}{dz} = C_1 \varphi_s \cosh(\varphi_s z) + C_2 \varphi_s \sinh(\varphi_s z)$$

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=0} = C_1 \varphi_s \cosh(\varphi_s z) + C_2 \varphi_s \sinh(\varphi_s z) = 0$$

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=0} = 0 \Rightarrow C_1 \varphi_s = 0 \Rightarrow C_1 = 0$$

La solution de l'équation bilan se réduit alors à :

$$C = C_2 \cosh(\varphi_s z)$$

La deuxième condition aux limites nous permettra de déterminer la constante C_2 .

2^{ème} condition aux limites : *pour $x = L \Rightarrow \frac{x}{L} = z = 1$; $C_A = C_{As} \Rightarrow C = 1$*

On aboutit à :

$$1 = C_2 \cosh(\varphi_s) \Rightarrow C_2 = \frac{1}{\cosh(\varphi_s)}$$

Ainsi la solution de l'équation bilan s'écrit :

$$C = \frac{1}{\cosh(\varphi_s)} \cosh(\varphi_s z) \quad \text{Avec : } \frac{x}{L} = z \text{ et } C = \frac{C_A}{C_{As}}$$

On obtient :

$$C_A = \frac{C_{As}}{\cosh(\varphi_s)} \cosh\left(\varphi_s \frac{x}{L}\right)$$

Expression du facteur d'efficacité

$$\eta_s = \frac{\bar{r}}{r_s} \quad \text{Avec : } \bar{r} = \frac{1}{V} \int_0^L r dV = \frac{1}{SL} \int_0^L r S dz = \frac{1}{L} \int_0^L r dz, \quad C_A = C_{As} \frac{\cosh\left(\varphi_s \frac{x}{L}\right)}{\cosh(\varphi_s)}$$

$$r = kC_A = kC C_{As}$$

$$\bar{r} = \frac{1}{L} \int_0^L kC C_{As} dx = \frac{kC_{As}}{L} \int_0^L \frac{\cosh\left(\varphi_s \frac{x}{L}\right)}{\cosh(\varphi_s)} dx = \frac{kC_{As}}{L \cosh(\varphi_s)} \int_0^L \cosh\left(\varphi_s \frac{x}{L}\right) dx$$

$$\int_0^L \cosh\left(\varphi_s \frac{x}{L}\right) dx = \frac{L}{\varphi_s} \sinh(\varphi_s) \quad \text{Finalement, on obtient :}$$

$$\bar{r} = \frac{L}{\varphi_s} \sinh(\varphi_s) \frac{kC_{As}}{L \cosh(\varphi_s)} = \frac{kC_{As}}{\varphi_s} \tanh(\varphi_s)$$

Comme :

$$r_s = kC_{As}$$

$$\eta_s = \frac{\bar{r}}{r_s} = \frac{\frac{kC_{As}}{\varphi_s} \tanh(\varphi_s)}{kC_{As}} = \frac{1}{\varphi_s} \tanh(\varphi_s), \quad \varphi_s = L \sqrt{\frac{k}{D_A}}$$

II.1.6.1.2. Cas d'une réaction exothermique

Soit la réaction $A \rightarrow \text{produits}$, on suppose qu'elle est exothermique et sans changement de volume, donc le centre de la particule est plus chaud que l'extérieur.

La densité du flux thermique à une côte x de la particule se définit par analogie à la loi de

Fourier et le bilan de matière sur un élément de volume :

$$N_T = -\lambda_e \frac{dT}{dx} \quad (II. 65)$$

$$\frac{dN_T}{dx} = -\lambda_e \frac{d^2T}{dx^2} \quad (II. 66)$$

$$-\frac{dN_T}{dx} + r_A \Delta H = 0 \Rightarrow \lambda_e \frac{d^2T}{dx^2} + r_A \Delta H = 0 \quad (II. 67)$$

$$r_A = -kC_A \quad (II. 68)$$

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dx^2} + r_A \Delta H = 0 \Rightarrow \lambda_e \frac{d^2 T}{dx^2} = k C_A \Delta H \quad (II.69)$$

En tenant compte de la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (II.70)$$

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dx^2} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT_e}\right)} C_A \Delta H \quad (II.71)$$

Les conditions aux limites

Au centre de la plaque (condition de symétrie): $x = 0; T = T_c = \text{constante} \Rightarrow \frac{dT}{dx} = 0$

*A la surface de la plaque: (condition de surface): $x = L; T = T_s$
 $x = L, N_T = k(T_e - T_s)$*

Equation bilan sous forme adimensionnelle

$$\begin{aligned} \text{On pose: } z = \frac{x}{L} &\Rightarrow x = zL \\ \theta = \frac{T}{T_s} &\Rightarrow T = \theta T_s \end{aligned}$$

L'équation bilan thermique s'écrira en fonction de z et θ :

$$\lambda_e \frac{T_s}{L^2} \frac{d^2 \theta}{dz^2} + r_A \Delta H = 0 \quad (II.72)$$

Les conditions aux limites deviendront :

- En $\theta = 1$ (condition de surface) Pour la continuité du flux thermique en surface on aura :

$$-\lambda_e \frac{T_s}{L} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} = h T_s (\theta_e - 1) \Rightarrow \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} = \frac{hL}{\lambda_e} (1 - \theta_e) \quad (II.73)$$

- Pour les conditions de symétrie on a aussi : $\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=1} = 0$

Exemple d'application II.4

Soit la réaction catalytique du 1^{er} ordre. : $A \rightarrow \text{produits}$

Pour une particule plane de catalyseur de grande largeur d'épaisseur $2L$.

1. Écrire l'équation de bilan thermique sans dimensions (orienter l'axe de l'intérieur du grain vers l'extérieur).
2. Résoudre analytiquement l'équation du bilan thermique pour le cas où la résistance externe est négligeable (en supposant une composition uniforme et la constante de vitesse $k = \text{cte}$).

Solution

Dans le cas d'une réaction du premier ordre : $-r_A = k C_A$

L'équation de bilan thermique sous forme réduite est donnée par l'équation (II.72).

Cette équation deviendra :

$$\lambda_e \frac{T_s}{L^2} \frac{d^2 \theta}{dz^2} - k C_A \Delta H = 0 \Rightarrow \frac{d^2 \theta}{dz^2} = \frac{k C_A \Delta H L^2}{\lambda_e T_s}$$

De la forme :

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = S \text{ avec : } S = \frac{k C_A \Delta H L^2}{\lambda_e T_s}$$

En intégrant deux fois cette équation, on obtiendra :

$$\theta(z) = \frac{S}{2} z^2 + C_1 z + C_2$$

- La condition: $\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_{z=1} = 0$ donne : $S + C_1 = 0 \Rightarrow C_1 = -S$

$$\theta(z) = \frac{S}{2} z^2 - S z + C_2$$

- La condition : $\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_{z=0} = \frac{hL}{\lambda_e} (1 - \theta_e) \Rightarrow -S = \frac{hL}{\lambda_e} (1 - \theta_e)$

Autrement dit : $\theta_e = \theta(z = 0) = \theta(0)$

$$(1 - \theta_e) = \frac{-S \lambda_e}{hL} \Rightarrow \theta_e = \theta(0) = 1 + \frac{S \lambda_e}{hL}$$

Enfin on aura :

$$C_2 = \theta_e = \theta(0) = 1 + \frac{S \lambda_e}{hL}$$

Ainsi :

$$\theta(z) = \frac{S}{2} z^2 - S z + 1 + \frac{S \lambda_e}{hL} = 1 + S \left(\frac{z^2}{2} - z + \frac{\lambda_e}{hL} \right)$$

En remplaçant S par son expression, la solution de cette équation sera :

$$\theta(z) = 1 + \left(\frac{k C_A \Delta H L^2}{\lambda_e T_s} \right) \left(\frac{z^2}{2} - z + \frac{\lambda_e}{hL} \right)$$

Puisque :

$$z = \frac{x}{L}$$

$$\theta = \frac{T}{T_s}$$

On aura alors :

$$T(x) = T_s \left[1 + \left(\frac{k C_A \Delta H L}{\lambda_e T_s} \right) \left(\frac{x^2}{2L} - x + \frac{\lambda_e}{h} \right) \right]$$

II.1.6.2. Cas d'une particule cylindrique (dont les pores ont la forme cylindrique)

Considérons le pore cylindrique idéalisé dans une dalle de catalyseur solide, comme illustré sur la figure II.12. Pour une réaction du premier ordre isotherme, isobare qui se produit sur les parois des pores,

À l'état stationnaire, un bilan matière pour le réactif A dans cette section élémentaire donne

$$\pi R_{pore}^2 N_A|_x - \pi R_{pore}^2 N_A|_{x+\Delta x} - k C_{As} (2\pi R_{pore}) \Delta x = 0 \quad (II. 74)$$

k est la constante de vitesse du premier ordre exprimée par unité de surface du catalyseur (volume /surface. temps), et $2 \pi R_{pore} (\Delta x)$ est la surface latérale de l'élément de la paroi des pores.

En réarrangeant l'équation précédente et en prenant la limite lorsque Δx se rapproche de zéro, on obtient l'équation différentielle suivante pour le bilan molaire

$$-\frac{dN_A}{dx} = \frac{2k_s}{R_{pore}} C_A \quad (II. 75)$$

D'après la première loi de Fick :

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (II. 76)$$

Ainsi on obtiendra :

$$\frac{d}{dx} \left(D_A \frac{dC_A}{dx} \right) = \frac{2k_s}{R_{pore}} C_A \quad (II. 77)$$

En supposant que D_A est constant, on obtient :

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{D_A \pi R_{pore}} C_A = 0 \quad (II. 78)$$

La constante de vitesse de surface peut être réécrite sur la base du volume en utilisant le rapport surface sur volume d'un pore cylindrique:

$$\frac{\text{surface}}{\text{volume}} = \frac{2\pi R_{pore} L}{\pi R_{pore}^2 L} = \frac{2}{R_{pore}} \quad (II. 79)$$

Et

$$k = \frac{2k_s}{R_{pore}} \quad (II. 80)$$

L'équation précédente se réduit à

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D_A} C_A = 0 \quad (II. 81)$$

Sous forme adimensionnelle, en posant :
$$\begin{cases} z = \frac{x}{L} \Rightarrow x = zL \\ C = \frac{C_A}{C_{As}} \Rightarrow C_A = C_{As}C \end{cases}$$

On obtiendra :

$$\frac{d^2C}{dz^2} - \varphi_s^2 C = 0 \quad (II.82)$$

Avec : $\varphi_s^2 = L^2 \frac{k}{D_A}$

Des conditions aux limites à chaque extrémité du pore sont nécessaires pour résoudre l'équation (II.82). À $z = 0$ (l'entrée des pores), la concentration réduite $C = 1$. À l'autre extrémité du pore, le gradient de concentration est égal à zéro. C'est-à-dire qu'il n'y a pas de flux au bout du pore. Ces conditions peuvent être écrites comme:

$$\begin{aligned} C &= 1 \quad \text{pour } z = 0 \\ \frac{dC}{dz} &= 0 \quad \text{pour } z = 1 \end{aligned}$$

L'équation (II.82) a donc pour solution :

$$C(z) = \frac{\cosh[\varphi_s(1 - z)]}{\cosh(\varphi_s)} \quad (II.83)$$

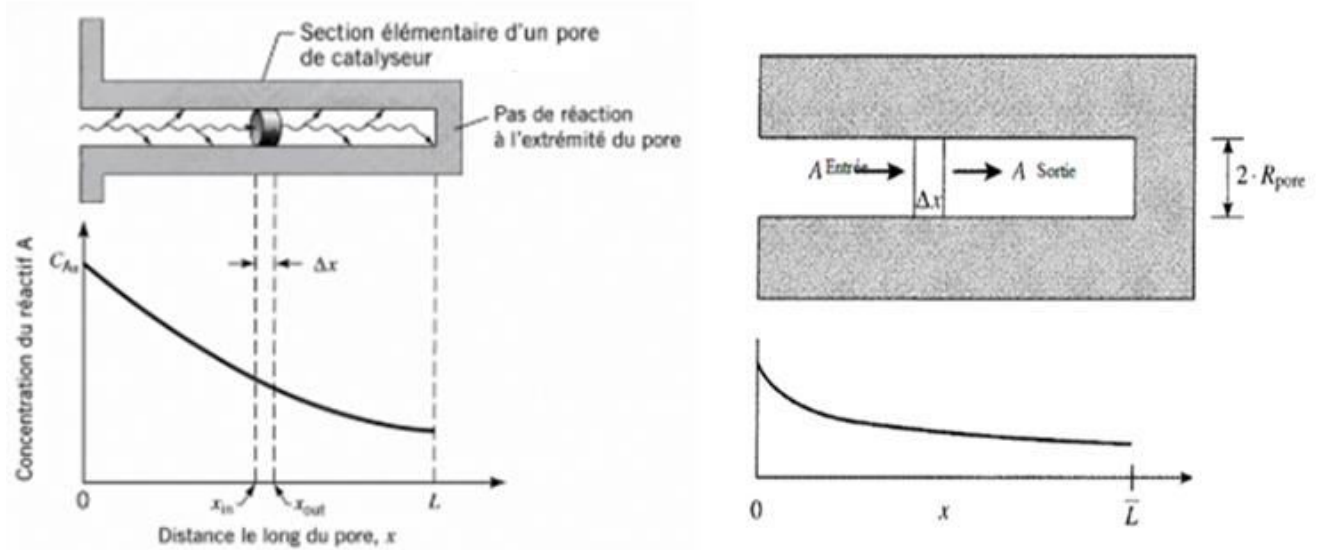
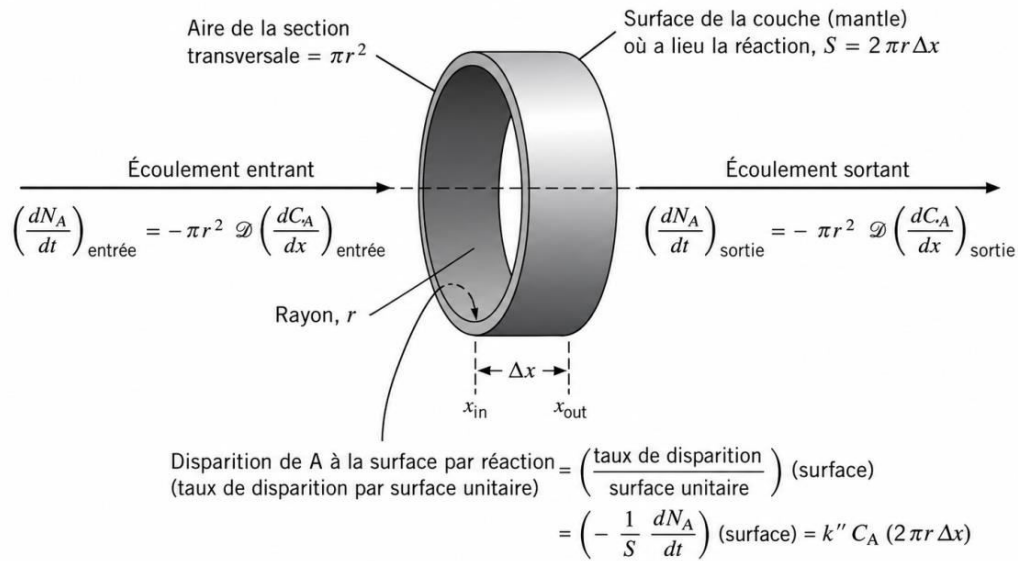


Figure II.12 : Représentation d'un pore de catalyseur cylindrique



où : N_A = flux molaire de A (mol/s) ; C_A = concentration de A (mol/m³) ; $\mathcal{D}$ = coefficient de diffusion effective de A dans le pore (m²/s) ; k'' = constante cinétique surfacique (mol/m²·s) ; x = distance le long du pore.

Figure II.13 : Bilan de matière sur une tranche élémentaire d'un pore de catalyseur

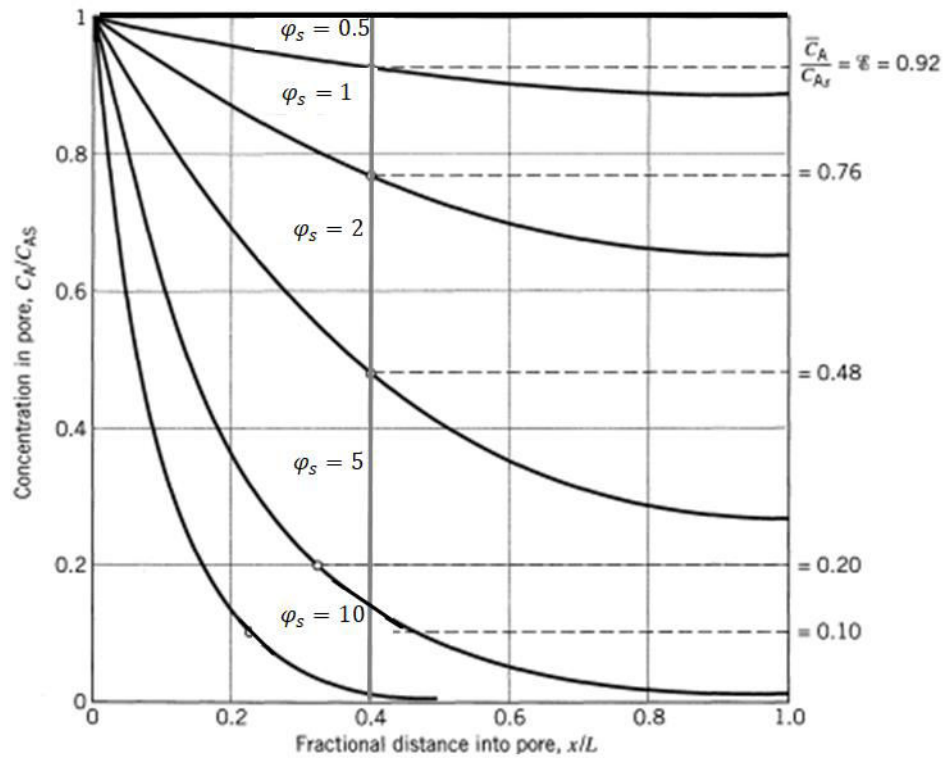


Figure II.14 : Distribution de la concentration en réactifs dans un pore de catalyseur en fonction du module de Thiele

Remarque : dans le cas de la diffusion interne seule, dans un grain avec une réaction

d'ordre n : $r = kC_A^n$; $\varphi_s = \left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{r_s L^2}{D_A C_{As}}$ et $\eta_s = \frac{1}{\varphi_s} \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2}$

II.1.6.3. Autres formes de catalyseur

Si on considère toujours la réaction du premier ordre isotherme : $A \rightarrow \text{produits}$.

L'expression du facteur d'efficacité interne η_s varie selon la forme géométrique du catalyseur.

Tableau II.3 : Influence de la géométrie des particules de catalyseur sur le facteur d'efficacité pour une réaction, isotherme, isobare de premier ordre

 Plaque plane	$\eta_s = \frac{1}{\varphi_s} \tanh(\varphi_s)$	$\varphi_s = L \sqrt{k/D_A}$
 Cylindre	$\eta_s = \frac{1}{\varphi_s} \frac{I_1(2\varphi_s)}{I_0(2\varphi_s)}$	
 Sphère	$\eta_s = \frac{3\varphi_s \coth(3\varphi_s) - 1}{3\varphi_s^2}$	
I_0 et I_1 : fonctions de Bessel modifiées d'ordre 0 et 1		

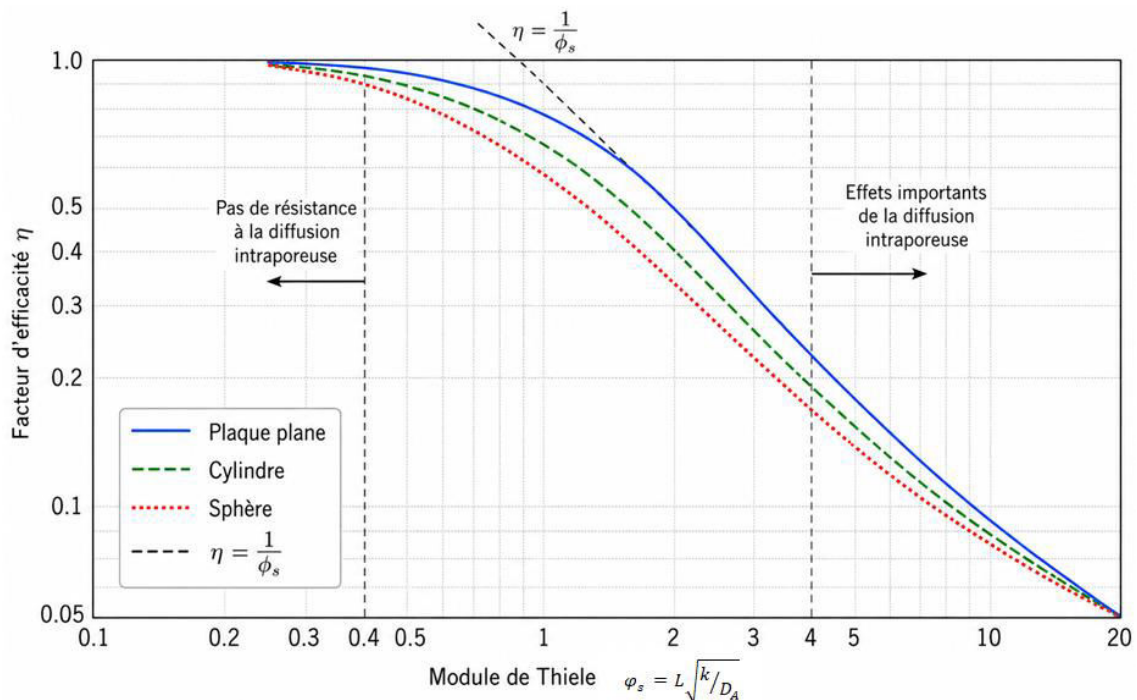


Figure II.15 : Facteur d'efficacité en fonction de φ_s pour des particules poreuses de différentes formes

II.1.7. Equations adimensionnelles

À partir des équations issues du modèle de diffusion – réaction – transfert thermique dans une particule catalytique poreuse, appliqué à une réaction fluide – solide catalytique avec effets thermiques internes, on établit les relations gouvernantes en considérant :

- le bilan de matière dans le grain catalytique ;
- le bilan d'énergie dans le grain ;
- la cinétique d'Arrhenius ;
- l'adimensionnement des équations.

En tenant également compte des conditions aux limites à la surface de la particule ainsi que de la continuité des flux internes et externes de matière et de chaleur, on obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 C}{dz^2} = \varphi_s^2 \exp \left(-\gamma_s \frac{1-\theta}{\theta} \right) C^n \\ \frac{d^2 \theta}{dz^2} = \beta_s \exp \left(-\gamma_s \frac{1-\theta}{\theta} \right) C^n \\ \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} = B_{iM}(1 - C_{Ae}) \\ \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=0} = B_{iT}(1 - \theta_e) \\ \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=1} = 0 \\ \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{z=1} = 0 \end{array} \right. \quad (II.84)$$

Le nombre de Biot B_i

$$B_i = \frac{\text{vitesse de transfert externe (dans le film)}}{\text{vitesse de transfert interne (dans le grain)}}$$

On distingue :

- Le Biot massique ou Biot matière :

$$B_{iM} = \frac{k_D L}{D_A} \quad (II.85)$$

- Le Biot thermique :

$$B_{iT} = \frac{hL}{\lambda_e} \quad (II.86)$$

–

- Critère d'activation γ

$$\gamma_s = \frac{E_a}{RT_s} \quad (II.87)$$

$$\gamma_e = \frac{E_a}{RT_e} \quad (II.88)$$

E_a étant l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits

- Le critère de thermicité de Prater β_s

$$\beta_s = \frac{\text{chaleur produite par la réaction}}{\text{chaleur évacuée du grain à l'extérieur}}$$

$$\beta_s = \frac{D_A C_{As} (-\Delta H)}{\lambda_e T_s} \quad (II.89)$$

- Si $\beta_s > 0 \Rightarrow$ réaction exothermique
- Si $\beta_s < 0 \Rightarrow$ réaction endothermique
- Si $\beta_s \rightarrow \infty \Rightarrow$ évacuation difficile de chaleur produite
- Si $\beta_s \rightarrow 0 \Rightarrow$ les effets thermiques sont négligés

Les valeurs des différents critères permettent de déterminer le régime réactionnel du grain catalytique, ainsi que la forme des profils de concentration et de température à l'intérieur du grain.

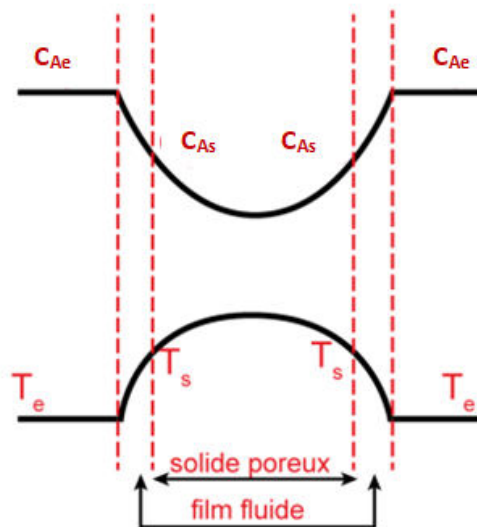


Figure II.15 : Gradients externes et internes de composition et de température

Nécessité d'introduire des modules modifiés

Le principal inconvénient du module de Thiele défini précédemment réside dans sa dépendance à des grandeurs difficilement mesurables expérimentalement, en particulier en

régime chimique. En effet, la vitesse de réaction à la surface du catalyseur s'écrit $r_s = r(C_{As}, T_s)$.

Où C_{As} et T_s représentent respectivement la concentration et la température à la surface du grain catalytique.

Dans ces conditions, le module de Thiele prend la forme : $\phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_A C_{As}}$. Afin de contourner cette difficulté, Weisz a introduit un critère modifié reposant uniquement sur des grandeurs accessibles expérimentalement. Ce critère est défini par

$$\phi'_s = \eta_s \phi_s^2 = \frac{\bar{r} L^2}{D_A C_{As}} \quad (II.90)$$

ϕ'_s est appelé critère de Weisz

De manière analogue, pour les conditions externes, on définit également un critère modifié :

$$\phi'_e = \eta_e \phi_e^2 = \frac{\bar{r} L^2}{D_A C_{Ae}} \quad (II.91)$$

Enfin, dans le cas d'une réaction d'ordre n , le critère de Weisz s'exprime sous la forme :

$$\phi_s'^2 = \frac{n+1}{2} \frac{\bar{r} L^2}{D_A C_{As}} \quad (II.92)$$

Exemple d'application II.5

Un réactif gazeux se décompose à raison de 8 moles .s⁻¹ dans un lit catalytique de 0,5 m³ (porosité externe 0,4) à 600 K sous une pression de 1 bar. Le lit est constitué de grains sphériques de diamètre $d_p=15$ mm. La diffusivité effective dans les grains est

$$D_A = 2.10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

1. Calculer le critère de Thiele modifié.
2. Y a-t-il une limitation par la diffusion interne ?

Solution

Le volume du solide dans le lit est :

$$V_{solide} = (1 - \varepsilon) V_{lit} = 0.5(1 - 0.4) = 0.3 \text{ m}^3$$

La vitesse par unité de volume :

$$\bar{r} = \frac{\text{Flux}}{V_{solide}} = \frac{8}{0.3} = 26.67 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le module de Thiele modifié : module de Weisz

$$\phi'_s = \frac{\bar{r} L^2}{D_A C_{As}}$$

Dans le cas d'une sphère :

$$L = \frac{R}{3} = \frac{dp}{6} = \frac{15 \times 10^{-3}}{6}$$

La concentration :

$$C_{As} = \frac{P}{RT} = \frac{10^5}{8.314 \times 600} = 20.046 \text{ mol.m}^{-3}$$

Dans ce cas :

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r}L^2}{D_A C_{As}} = \frac{26.67 \times \left(\frac{15 \times 10^{-3}}{6}\right)^2}{2 \times 10^{-6} \times 20.046} = 4.16$$

$\varphi'_s > 1 \Rightarrow$ le réacteur fonctionne en régime de diffusion interne

II.1.8. Diffusion interne et externe : cas d'une réaction du premier ordre isotherme

Pour une réaction du 1^{er} ordre: $A \rightarrow$ Produits.

Le facteur d'efficacité est de la forme :

$$\eta_{e,lim} = \frac{1}{\varphi_e} \left(\frac{1}{1 + \frac{\varphi_e}{B_{iM}}} \right) \quad (II.93)$$

Et la vitesse apparente en régime diffusionnel (interne et externe) :

$$\bar{r}_{lim} = \frac{C_{Ae}}{L} \left(\frac{1}{\sqrt{kD_A}} + \frac{1}{k_D} \right)^{-1} \quad (II.94)$$

Exemple d'application II.6

Dans le cas de diffusion interne et externe avec réaction chimique isotherme du premier ordre , déterminer l'expression du facteur d'efficacité et de la vitesse apparente.

Solution

Pour une réaction du premier ordre : $A \rightarrow$ Produits ; avec $r = kC_A$

De manière générale, le bilan de matière sur la surface du grain s'écrit :

$$k_D A_p (C_{Ae} - C_{As}) = \eta_s r_s V_p = \eta_e r_e V_p = \bar{r} V_p$$

Avec $L = \frac{V_p}{A_p}$ et $B_{iM} = \frac{k_D L}{D_A}$; on aura :

$$B_{iM} (C_{Ae} - C_{As}) = \eta_s r_s \frac{L^2}{D_A} = \eta_e r_e \frac{L^2}{D_A} = \bar{r} \frac{L^2}{D_A}$$

En introduisant : $\varphi'_e = \frac{\bar{r}L^2}{D_A C_{Ae}}$; $\varphi'_s = \frac{\bar{r}L^2}{D_A C_{As}}$; $\varphi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_A C_{As}}$ et $\varphi_e^2 = \frac{r_e L^2}{D_A C_{Ae}}$

On obtiendra :

$$B_{iM} (C_{Ae} - C_{As}) = \eta_s \varphi_s^2 C_{As} = \eta_e \varphi_e^2 C_{Ae} = \varphi'_e C_{Ae} = \varphi'_s C_{As}$$

On en déduit que :

$$\eta_e \varphi_e^2 = \varphi_e' = \frac{\eta_s \varphi_s^2}{1 + \frac{\eta_s \varphi_s^2}{B_{iM}}} = \frac{\varphi_s'}{1 + \frac{\varphi_s'}{B_{iM}}}$$

Dans notre cas (réaction isotherme du 1^{er} ordre), nous avons :

$$\eta_e = \frac{\eta_s}{1 + \frac{\eta_s \varphi_s^2}{B_{iM}}} = \frac{\eta_s}{1 + \frac{\eta_s k_L}{k_D}}$$

Lorsque la diffusion interne domine à l'intérieur du grain (quelque soit la forme du grain) et en tenant compte de :

$$\varphi_s = \varphi_s' = \eta_s \varphi_s^2 \text{ et } \eta_s = \frac{1}{\varphi_s}$$

Ainsi, le facteur d'efficacité en régime diffusionnel interne et externe sera défini comme suit :

$$\eta_{e,lim} = \frac{1}{\varphi_e} \left(\frac{1}{1 + \frac{\varphi_e}{B_{iM}}} \right)$$

En introduisant le module de Thiele modifié nous obtiendrons :

$$\eta_{e,lim} = \frac{1}{\varphi_e'} \left(1 - \frac{\varphi_e'}{B_{iM}} \right)^2$$

A partir de cette dernière relation, la vitesse apparente en régime diffusionnel (interne et externe) :

$$\bar{r}_{lim} = \frac{C_{Ae}}{L} \left(\frac{1}{\sqrt{kD_A}} + \frac{1}{k_D} \right)^{-1} = k_{app} C_{Ae}$$

On retrouve qu'en régime dominé par le transfert externe : $k_{app} = \frac{k_D}{L}$

Tandis qu'en régime diffusionnel interne : $k_{app} = \sqrt{\frac{kD_A}{L}}$

De là on en déduit que (toujours en régime diffusionnel) que :

$$\frac{C_{As}}{C_{Ae}} = \frac{B_{iM}}{\varphi_s + B_{iM}} = \frac{k_D}{k_D + \sqrt{kD_A}}$$

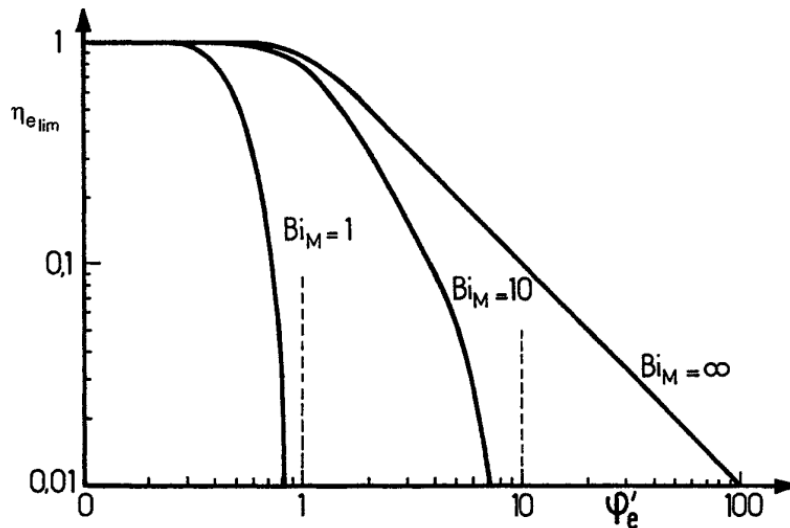


Figure II.16: Facteur d'efficacité en présence de résistance externe et interne

II.1.9. Régimes de transfert

Deux régimes limites apparaissent, suivant la valeur de φ_s :

- **Régime chimique** : $\varphi_s^2 \ll 1$, alors $C=I$ (soit $C_A = C_{As}$) partout et $\eta_s = 1$. Le profil de concentration est plat et toute la particule est facilement accessible au réactif (absence de gradient de concentrations dans le grain).
- **Régime diffusionnel** : $\varphi_s^2 \gg 1$; C décroît très rapidement pour de faibles valeurs de x . L'apport de réactif dans le grain est limité par la diffusion : on est en *régime diffusionnel* (régime de diffusion interne). Dans ces conditions :

$$C = e^{(-\varphi_s x)} \quad \text{et} \quad \eta_s = \frac{1}{\varphi_s} \quad (II.95)$$

Les limites des régimes de diffusion

- Quand le réactif A pénètre à l'intérieur de la particule et mouille toutes ses surfaces internes, on dit que la particule est dans le régime libre de toute diffusion (*free diffusion*). Dans ce cas nous avons : $\varphi_s < 0.4$; $\varphi'_s < 0.15$ et $\eta_s = 1$
- Quand le centre de la particule n'est pas atteint par le réactif, donc demeure inutilisable ; dans ce cas, on dit que la particule est en régime diffusionnel poussé

$$\varphi_s > 4 \quad ; \quad \varphi'_s > 4 \quad \text{et} \quad \eta_s = \frac{1}{\varphi_s}$$

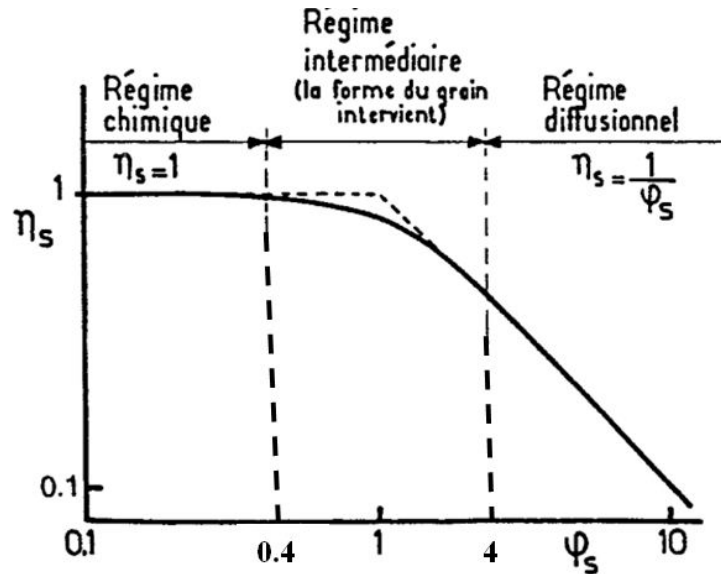


Figure II. 17: Facteur d'efficacité interne dans un grain de catalyseur isotherme

Remarque

Dans l'expression du facteur d'efficacité η_s , l'influence de la forme géométrique du catalyseur ne se manifeste que dans le régime intermédiaire, c'est-à-dire entre le régime purement chimique et le régime purement diffusionnel.

Tableau II.2 : Valeurs typiques du facteur d'efficacité calculées pour une géométrie sphérique et une cinétique du 1^{er} ordre, selon différentes valeurs du module de Thiele.

Module de Thiele ϕ_s	Facteur d'efficacité η_s
0,2	0,99
0,5	0,94
1,0	0,80
2,0	0,54
3,0	0,36
4,0	0,25
5,0	0,18
10	0,10

II.1.10. Gradient de température

En phase gazeuse, le gradient de température se situe essentiellement dans le film gazeux autour du grain de catalyseur, généralement nous avons : $(T_s - T_e) \gg (T - T_s)_{max}$. Au contraire, dans les systèmes liquide-solide, le gradient de température est plutôt localisé dans le grain.

- *Gradient de température externe*

En limitation de diffusion externe sévère $C_{As} = 0$ à la surface du grain, l'écart de température maximal dans le film est égal à :

$$(T_e - T_s)_{max} = \frac{k_D C_{Ae} (\Delta H)}{h} \Rightarrow \left(\frac{T_e - T_s}{T_e} \right)_{max} = \frac{k_D C_{Ae} (\Delta H)}{T_e h} \quad (II.96)$$

Cet écart dépend notamment des conductances du transfert de matière k_D et thermique h ainsi que de la concentration C_{Ae} loin du grain du catalyseur

- *Gradient de température interne*

En présence d'une limitation diffusionnelle sévère, $C = 0$ au centre du grain, de sorte que le gradient de température interne maximale est :

$$(T_s - T)_{max} = \frac{D_A C_{As} (\Delta H)}{\lambda_e} = \beta_s T_s \Rightarrow \left(\frac{T_s - T}{T_s} \right)_{max} = \beta_s \quad (II.97)$$

Ceci donne une signification physique au critère de thermicité de Prater β_s , c'est-à-dire β_s indique si la particule catalytique risque de présenter un gradient de température interne important.

Ainsi si :

$$\beta_s \ll 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{les effets thermiques internes sont négligeables} \\ \text{la température est uniforme à l'intérieur de la particule} \\ \text{l'hypothèse d'isothermie interne est valide} \end{array} \right.$$

$$\beta_s \sim 1 \text{ ou } \beta_s > 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{Des gradients de température internes significatifs apparaissent} \\ \text{Pour une réaction exothermique : } T_s > T_e \\ \text{Cela peut conduire à une accélération locale de la réaction} \end{array} \right.$$

- *En présence des deux transferts simultanés*

La comparaison des valeurs des deux écarts de température, en présence des deux transferts simultanés nous donne :

$$\frac{T_e - T_s}{(T_s - T)_{max}} = \frac{k_D \lambda_e}{D_A h} \left(\frac{C_{Ae} - C_{As}}{C_{As}} \right) = \frac{B_{iM}}{B_{iT}} \left(\frac{f_e}{1 - f_e} \right) \quad (II.98)$$

II.2. Réacteurs catalytiques

Le type de réacteur catalytique le plus répandu est celui où le fluide percole un lit fixe constitué par un empilement de particules de catalyseur. Toutefois, la nécessité d'assurer un meilleur transfert fluide-solide, la possibilité d'utiliser une granulométrie très fine, ont conduit à la mise au point de réacteurs à catalyseur en suspension : lits fluidisés et lits transportés.

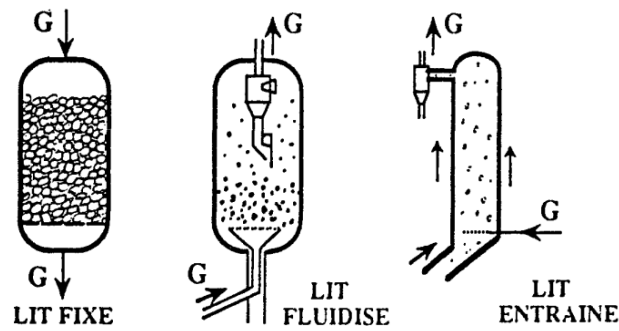


Figure II.18: Réacteurs à catalyseur solides biphasiques

Le logigramme suivant propose une démarche systématique afin de sélectionner le réacteur à catalyseur solide adapté à l'application considérée.

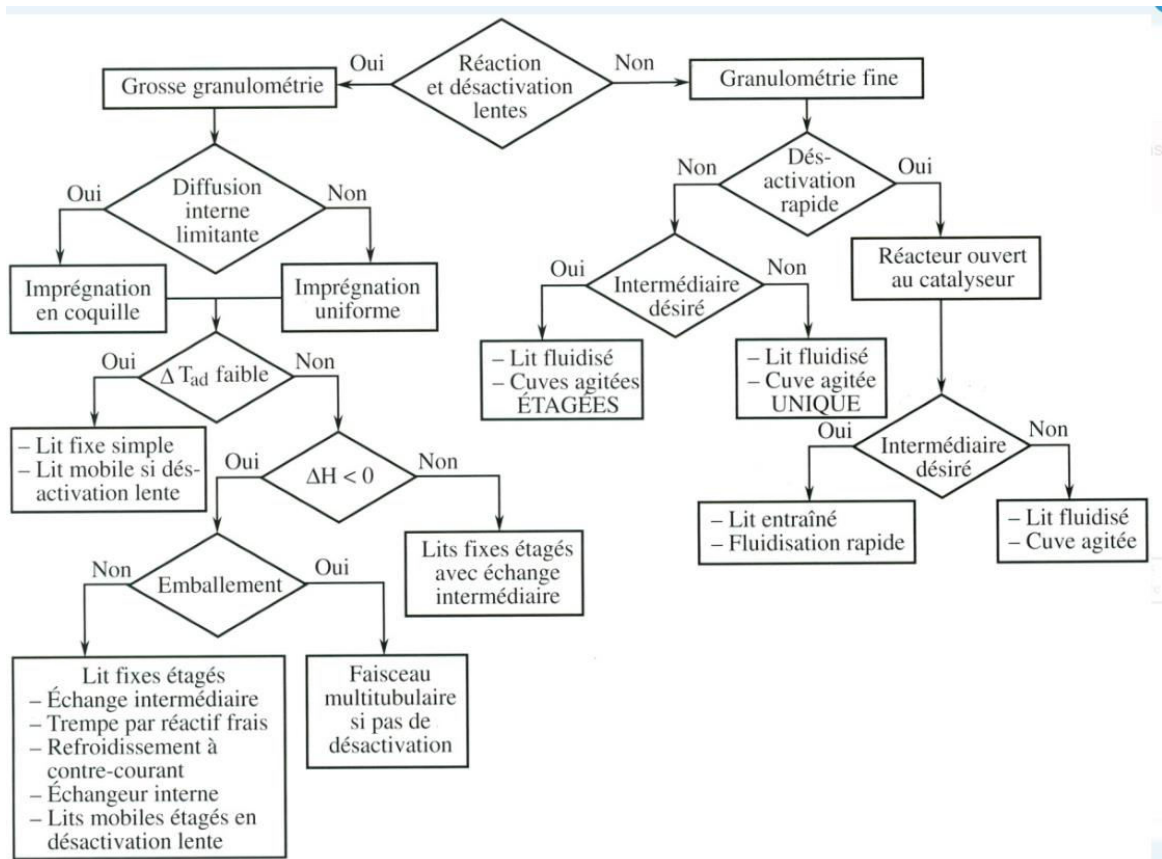
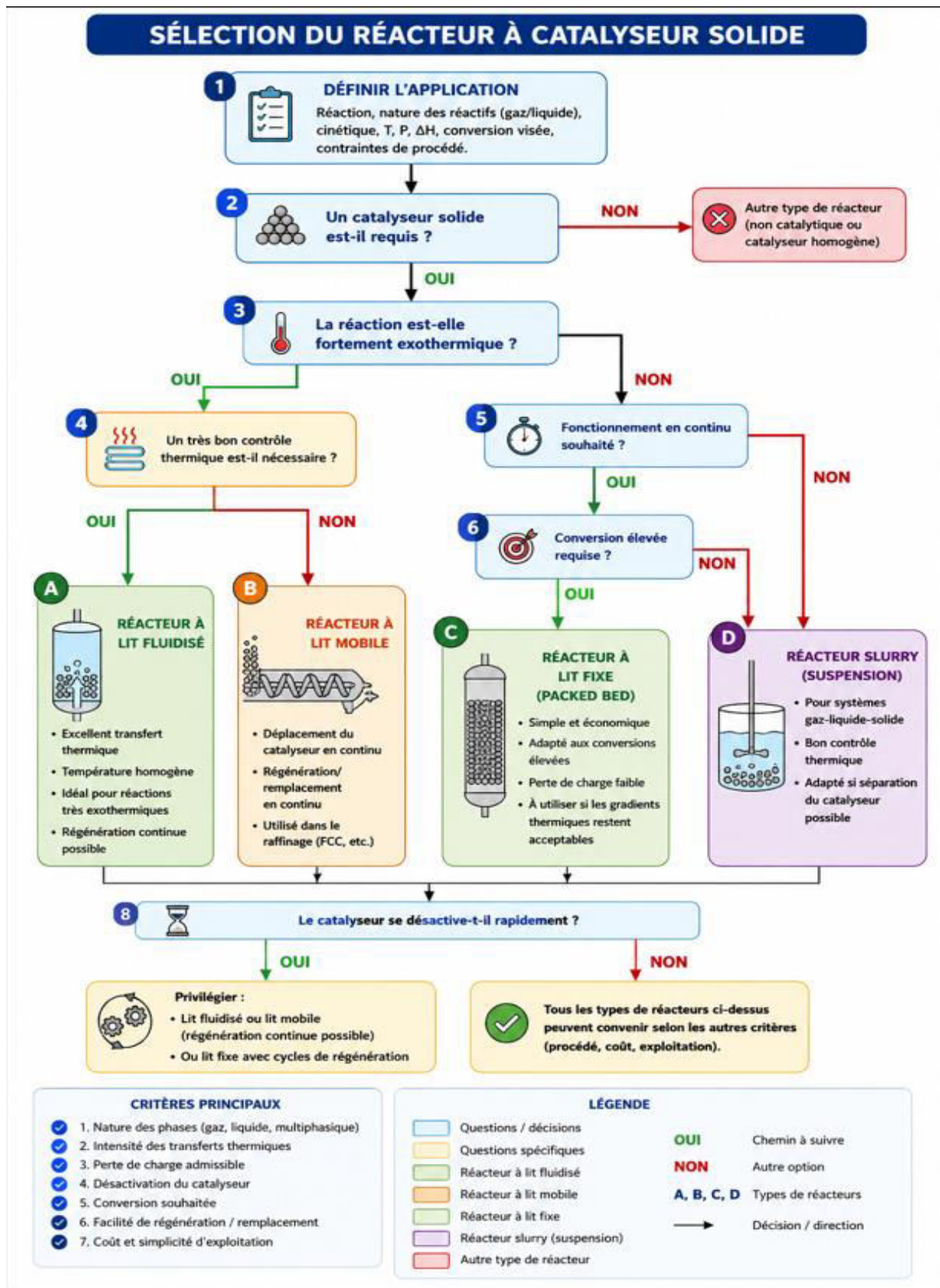


Figure II.19: Choix du type de réacteur à catalyseur solide



Lorsque la vitesse de réaction est faible, c'est très probablement elle qui contrôlera la vitesse globale, il est donc utile de tenter de favoriser les transferts : les grosses particules sont préférables car elles génèrent moins de perte de charge et le lit fixe est le réacteur le plus simple.

Lorsque le catalyseur se désactive rapidement, il faut pouvoir le régénérer souvent : un lit mobile sera préférable, mais il faut pouvoir séparer le catalyseur et le fluide.

Lorsqu'il n'y a pas de problème de sélectivité, un réacteur agité sera préféré. On choisira un réacteur proche du piston si le produit recherché est un intermédiaire réactionnel.

Lorsque le transfert interne est lent, on a intérêt à utiliser des catalyseurs avec imprégnation en coquille (et non dans la masse).

Lorsqu'il y a un risque d'emballement, il faut prévoir un refroidissement partout (faisceau multitubulaire) ; sinon, pour une "simple" réaction exothermique, des échangeurs intermédiaires peuvent suffire.

La fluidisation permet un meilleur contrôle de la température que le lit fixe, mais c'est plutôt un réacteur de type agité, donc en cas de problème de sélectivité ou d'emballement, il n'est pas bien adapté.

II.2.1. Réacteur à lit fixe

Un réacteur à lit fixe est constitué d'un lit de catalyseur solide immobile, à travers lequel circule un flux de réactifs (gaz ou liquide).

- Le catalyseur est souvent sous forme de granulés, pastilles ou billes.
- Le fluide traverse ce lit selon un écoulement généralement piston (plug flow).
- Les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

II.2.2. Réacteur à lit suspendu

Pour réduire les résistances externes, il fallait assurer un niveau de turbulence élevé autour des grains. D'autre part, pour réduire les résistances internes, il faut utiliser des particules aussi fines que possible. Ces deux conditions sont difficiles à remplir en lit fixe à moins d'accepter des pertes de charge considérables. D'où l'idée d'utiliser un lit fluidisé qui permet de mettre en œuvre des catalyseurs de fine granulométrie (moins de 100 μm).

Un réacteur à lit suspendu (ou réacteur à lit fluidisé homogène) est un type de réacteur dans lequel les particules solides (souvent du catalyseur) sont en suspension dans un fluide (gaz ou liquide) en mouvement, grâce à une vitesse d'écoulement suffisante pour contrebalancer le poids des particules.

Principe de fonctionnement

- Le fluide (gaz ou liquide) entre par la base du réacteur.
- Si la vitesse du fluide est suffisamment élevée, la force de traînée exercée sur les particules équilibre leur poids apparent.
- Les particules ne reposent plus sur le fond du réacteur : elles sont entraînées et restent en suspension dans le fluide.
- On obtient ainsi un mélange bien agité, où le contact entre phases est très intense.

II.2.3. Réacteur à lit transporté

Un réacteur à lit transporté (ou circulating fluidized bed reactor, est un type de réacteur catalytique ou thermique dans lequel les particules solides (souvent un catalyseur) sont mises en mouvement permanent par un gaz ou un fluide qui les entraîne à haute vitesse à travers la zone de réaction.

Principe de fonctionnement

- Le gaz de procédé entre par la base du réacteur à une vitesse suffisamment élevée pour entraîner les particules solides (différence essentielle avec le lit fluidisé classique où les particules restent en suspension).
- Les particules et le gaz montent ensemble dans la section ascendante du réacteur.
- En sortie, un séparateur cyclonique (ou plusieurs) récupère les solides, qui sont ensuite :
 - soit renvoyés dans le réacteur (boucle de circulation),
 - soit régénérés dans un autre compartiment (comme dans le craquage catalytique),
 - soit évacués si leur activité est épuisée.

Ainsi, le solide est transporté en continu et recyclé, d'où le nom *lit transporté*.

Tableau II.3 : Comparaison des caractéristiques hydrodynamiques des lits fluidisés et transportés

Paramètre	Lit fluidisé	Lit transporté
Vitesse du gaz	Modérée (juste suffisante pour la fluidisation)	Élevée (entraîne les particules)
Régime	Dense, bulles de gaz	écoulement co-courant
Circulation du solide	Faible	Élevée et contrôlée
Mélange gaz-solide	Excellent	Excellent, mais avec gradient axial
Temps de séjour solide	Long	Court mais ajustable
Diffusion axiale	Forte	Plus faible (meilleur comportement piston)

Exercices

Exercice II.1

Soit la réaction catalytique $A \rightarrow$ produits de 1^{er} ordre mise en œuvre dans une particule plane de demi-épaisseur L en régime isotherme.

1. Déterminer l'expression de la concentration de A en fonction de z et du module de Thiele.
2. Donner l'expression du facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele.
3. A quelle valeur du module de Thiele correspond une efficacité 95% de ce catalyseur ?

N.B. : La solution de l'équation différentielle : $\frac{d^2y}{dx^2} = a y$

Avec : $y = C_1 \sinh(ax) + C_2 \cosh(ax)$

C_1 et C_2 sont déterminées à l'aide des conditions aux limites

Exercice II. 2

Refaire l'exercice 1 si la réaction est d'ordre zéro.

N.B. : La solution de l'équation différentielle : $\frac{d^2y}{dx^2} = a$ est : $y = a \frac{x^2}{2} + C_1 x + C_2$

Exercice II.3

On considère la réaction catalytique $A \rightarrow$ produits de 1^{er} ordre, réalisée dans des particules sphériques de tailles différentes.

d_p (cm)	0.25	0.075	0.025	0.0075
r_{obs} (mol/h.cm ³)	0.22	0.70	1.60	2.40

Déterminer la constante de vitesse et la diffusivité effective vraies si la concentration du réactif A sur la surface des particules est égale à 2.10^{-4} (mol/cm³).

Exercice II.4

Deux catalyseurs, notés A et B, chacun sous forme de plaque plane de demi-épaisseur L , sont testés pour la réaction d'hydrogénation du benzène : $A \rightarrow$ produits ($\Delta H = -50$ kcal/mol).

En utilisant les données expérimentales ci-dessous et sachant que la réaction est conduite à pression atmosphérique et à la température moyenne ambiante T_0 .

Pour chacune des expériences du tableau ci-dessous, répondre aux questions suivantes :

1. Y a-t-il un gradient de concentration interne?
2. Y a-t-il un gradient de concentration externe?
3. Y a-t-il un gradient de température interne ?
4. Y a-t-il un gradient de température externe ?
5. Quel catalyseur choisir ?

Types de catalyseur	A	B
$L(cm)$	0.296	0.31
$D_A (cm^2.s^{-1})$	0.52	0.035
$\lambda_e (cal.cm^{-1}.s^{-1}.^{\circ}C^{-1})$	3.6×10^{-4}	3.5×10^{-4}
$\rho_{catalyseur} (g.cm^{-3})$	1.88	1.57
$Sh = k_D L / D_e$	215	401
$Nu = hL / \lambda_e$	10.8	1.35
$r_{app} \left(\frac{mol}{g_{catalyseur}.s} \right)$	2.258×10^{-6}	22.4×10^{-6}
$T_0 (K)$	325	407
$y_{A0} (\% \text{ molaire})$	13.48	19.5

Réactions et réacteurs fluide – solide non catalytiques

III.1. Réactions fluide – solide non catalytiques

III.1.1. Définition

Les réactions fluides – solide non catalytiques (fluide – solide consommable) sont des réactions hétérogènes au cours desquelles un réactif fluide (gaz ou liquide) réagit chimiquement avec un solide réactif, sans intervention d'un catalyseur. Contrairement aux réactions catalytiques, le solide est ici consommé au fur et à mesure de la réaction.

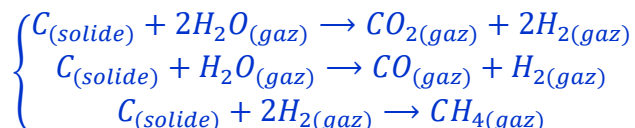
III.1.2. Exemples de réactions non catalytiques

De nombreuses opérations industrielles reposent sur des réactions impliquant des catalyseurs solides. On peut citer :

- Calcination de carbonates et déshydratation d'oxydes



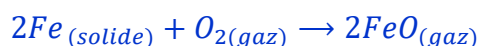
- Gazéification du charbon



- Oxydation du soufre

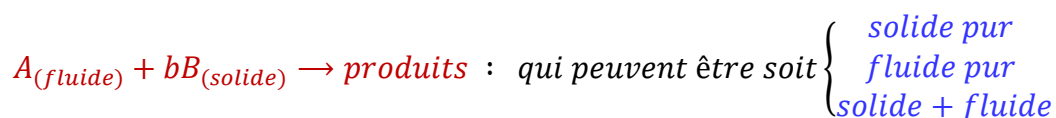


- Oxydation de métaux



III.1.3. Classification des réactions fluide -solide non catalytiques

Dans ce cas, nous intéresserons aux réactions de type :



Ces réactions peuvent être classées suivant :

- La nature des produits : solide, fluide ou solide + fluide.
- La stœchiométrie et l'équilibre.
- La densité des produits par rapport à celle du réactif B.
- L'existence de limitation diffusionnelle.
- Selon que la taille du réactif solide varie ou reste constante.

III.1.3.1. Taille des particules constante

La taille de ces particules solides est constante à cause des faits suivants:

- Les produits de la réaction sont tous solides.
- La densité des produits solide est égale à celle du réactif solide (réactif B).
- Le solide de départ contient des impuretés inertes.

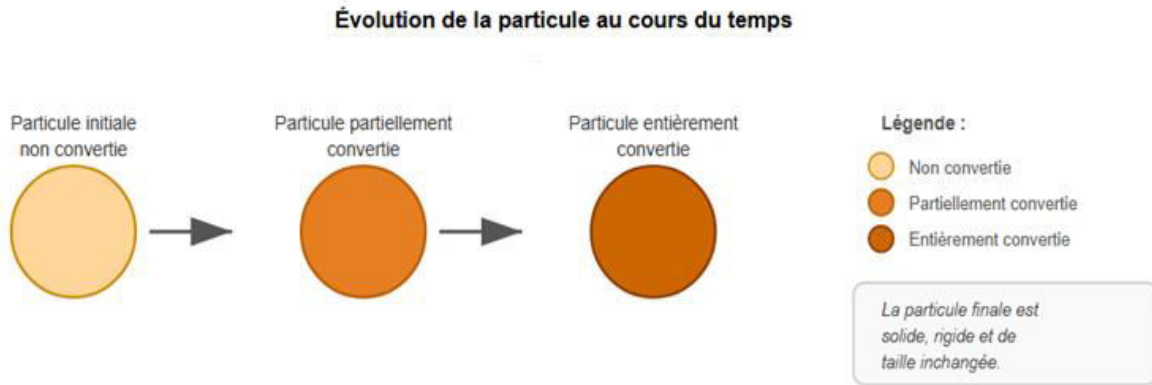


Figure III.1 : Modèle de taille du solide invariable

III.1.3.2. Taille des particules variable

Le changement de la taille des particules est dû :

- A la différence de densité entre le solide de départ et les produits de la réaction
- A la nature fluide des produits de la réaction.
- La particule contient B pur sans impuretés.

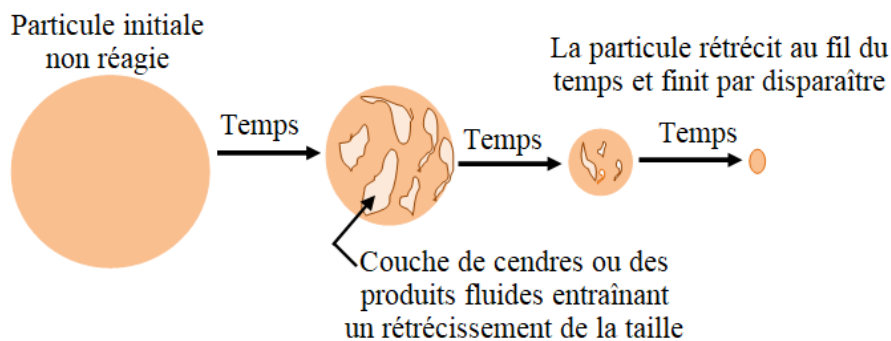


Figure III.2 : Modèle de taille du solide variable.

III.1.4. Modèles de réaction

Dans le cas de réactions non catalytiques impliquant des particules solides en contact avec un fluide, on peut représenter le système à l'aide de deux modèles idéalisés : le modèle de la « conversion progressive » et celui du « cœur rétrécissant ».

III.1.4.1. Modèle de conversion progressive

Le modèle de conversion progressive décrit un système dans lequel le fluide réactif pénètre peu à peu à l'intérieur de la particule solide. La réaction a lieu en chaque point du solide, avec une vitesse qui varie selon la distance par rapport à l'interface fluide – solide. Ainsi, la transformation du solide s'effectue de façon continue et graduelle sur l'ensemble du volume de la particule.

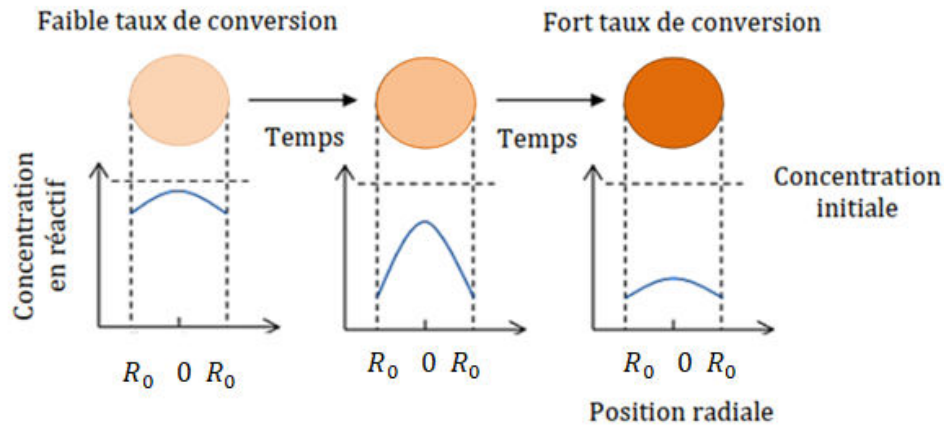


Figure III.3 : Evolution des profils de concentrations et de la géométrie du réactif solide au cours du temps pour le modèle de conversion progressive

III.1.4.2. Modèle à cœur rétrécissant

Ce modèle est adapté aux particules faiblement poreuses et repose sur l'hypothèse que la réaction entre le fluide A et le solide B se produit exclusivement à la surface de la particule. La transformation commence à l'interface solide – fluide, puis le front réactionnel progresse progressivement vers le cœur de la particule au fur et à mesure que le solide B est consommé. Cette évolution conduit à la formation d'un produit solide inerte, généralement appelé « couche de cendres ». Selon que cette couche se détache ou non, la taille globale de la particule peut diminuer avec le temps ou rester constante. Dans tous les cas, un noyau de réactif non converti subsiste au centre : le « cœur » dont le volume décroît progressivement au cours de la réaction.

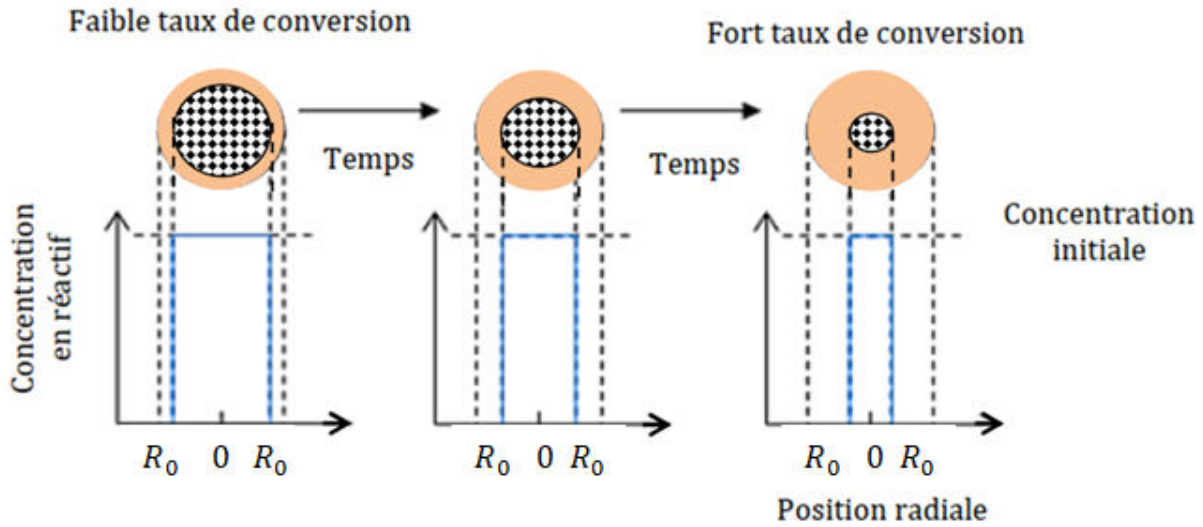


Figure III.4 : Evolution des profils de concentrations et de la géométrie du réactif solide au cours du temps pour le modèle à cœur rétrécissant.

III.1.5. Etude du modèle à cœur rétrécissant pour les particules sphériques de taille constante

Le modèle à cœur rétrécissant (constant size particles), initialement développé par Yagi et Kunii (1955 ; 1961), décrit cinq étapes successives intervenant au cours de la réaction:

1. Diffusion du réactif A à travers le film externe entourant la particule, où l'écoulement de la solution est laminaire.
2. Pénétration et diffusion du réactif A à travers la couche de cendres jusqu'à la surface du cœur de particule contenant le réactif B ;
3. Réaction entre les réactifs A et B à la surface du cœur de la particule ;
4. Diffusion des produits fluides à travers la couche de cendres jusqu'à la surface externe de la particule ;
5. Diffusion des produits fluides à travers le film externe vers la solution environnante.

Chaque étape possède sa propre vitesse, et la cinétique globale de la réaction est contrôlée par l'étape la plus lente.

Certaines étapes peuvent ne pas se produire selon la nature des produits formés : les étapes 2 et 4 disparaissent si aucun produit n'est solide, tandis que les étapes 4 et 5 sont absentes si aucun produit de réaction n'est fluide.

Remarque

Dans ce qui suit, on suppose :

- La réaction se déroule à l'interface cendre/cœur.
- La température est uniforme au sein de la particule.
- La taille des particules du réactif B reste inchangée (rayon R_0 constant).
- La composition du solide réactif $C_B = \frac{\rho_B}{M_B}$ demeure constante.
- Que la concentration C_{Ae} dans la phase fluide loin de la particule est constante et uniforme.

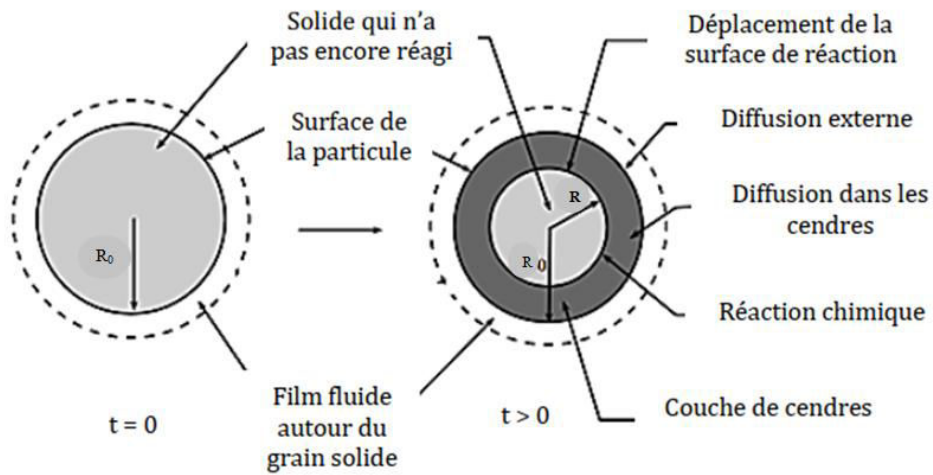


Figure III.5 : Schéma du modèle à cœur rétrécissant à taille invariable.

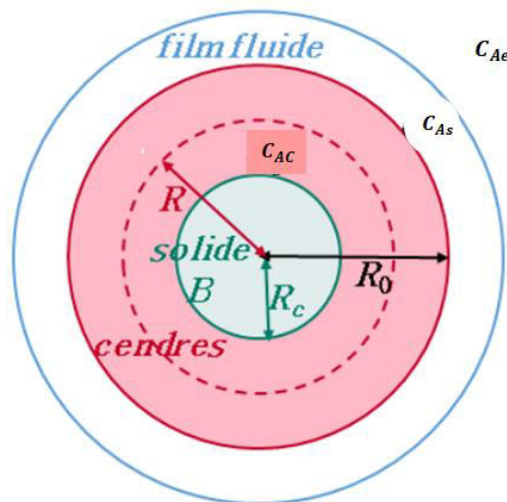


Figure III.6 : Schéma et notations pour le modèle à cœur rétrécissant

Dans la suite, nous considérons la réaction générale suivante :



Cette forme permet de représenter l'ensemble des cas précédemment évoqués. La réaction est d'ordre n par rapport au réactif fluide A. Les produits formés peuvent être aussi bien solides que fluides.

R_0 est le rayon (supposé constant) de la particule.

R_c est le rayon du cœur solide B qui n'a pas encore réagit (c'est donc la position du front de réaction) : il diminue au cours du temps.

R est le rayon définissant une position quelconque dans les cendres poreuses adhérentes (il est compris entre R_c et R_0).

C_{Ae} est la concentration en réactif A dans la phase fluide loin de la particule.

C_{As} est la concentration en réactif A à la surface externe de la particule.

C_A est la concentration en réactif A dans la couche du cendre

C_{Ac} est la concentration en réactif A à la surface du cœur solide B non converti.

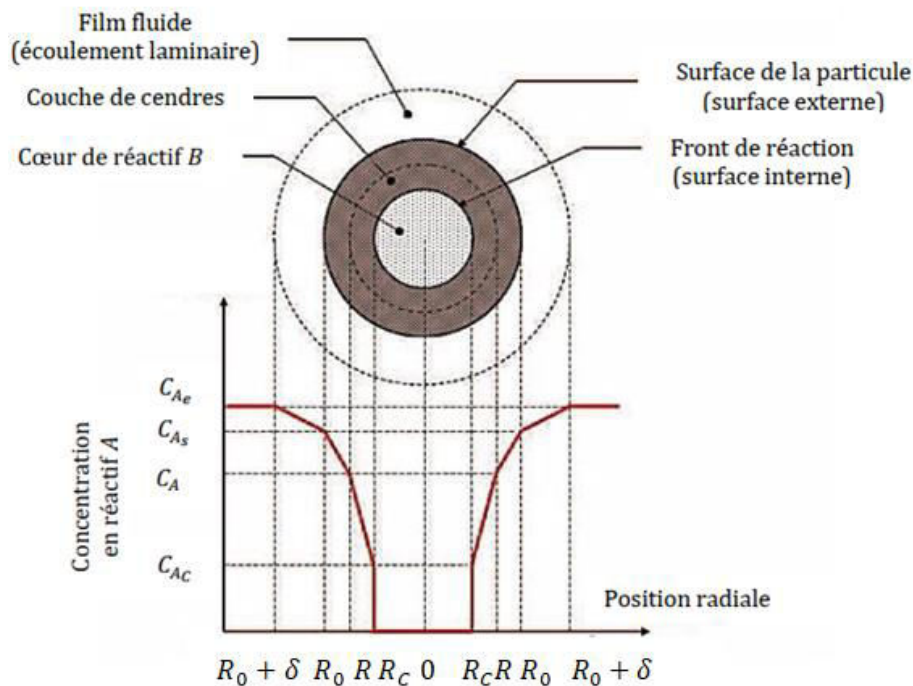


Figure III.6 : Représentation du profil de concentration du réactif A dans le cas d'une réaction avec particule à cœur rétrécissant sans changement de taille

III.1.5.1. Relation entre la conversion et la taille du cœur non réactif

Si n_B désigne le nombre de moles du réactif solide au temps t , et n_{B0} le nombre initial de ce même réactif avant conversion, alors le taux de conversion X_B du solide s'exprime par :

$$X_B = \frac{n_{B0} - n_B}{n_{B0}} \Rightarrow n_B = n_{B0}(1 - X_B) \quad (III.1)$$

On définit :

- La densité molaire de B

$$\rho'_B = \frac{n_B}{V_B} \quad (III.2)$$

- La densité massique de B :

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B} \quad (III.3)$$

On suppose la densité molaire de B invariable au cours de la réaction:

$$\frac{n_B}{V_B} = \frac{n_{B0}}{V_{B0}} \Rightarrow n_B = \frac{V_B n_{B0}}{V_{B0}} \quad (III.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_B = n_{B0}(1 - X_B) \\ n_B = \frac{V_B n_{B0}}{V_{B0}} \\ V_{B0} = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \\ V_B = \frac{4}{3}\pi R^3 \end{array} \right. \Rightarrow X_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad (III.5)$$

On en déduit que :

$$\frac{n_B}{n_{B0}} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad (III.6)$$

III.1.5.2. Régime chimique : contrôle cinétique assuré par la réaction de surface

Dans ce cas, la réaction chimique entre le réactif fluide A et le solide B est très lente comparée aux vitesses de transfert de A depuis le fluide extérieur, puis à travers la couche de cendres jusqu'à la surface du cœur non encore réagi de la particule. Le système peut alors être considéré comme pseudo-homogène.

Si le régime est contrôlé par la réaction, alors on a $C_{Ae} = C_{AS} = C_{AC}$, car les phénomènes de transfert externe et de diffusion interne sont très rapides. Par conséquent, aucun gradient de concentration n'apparaît ni dans le film autour du solide ni dans la couche de cendres.

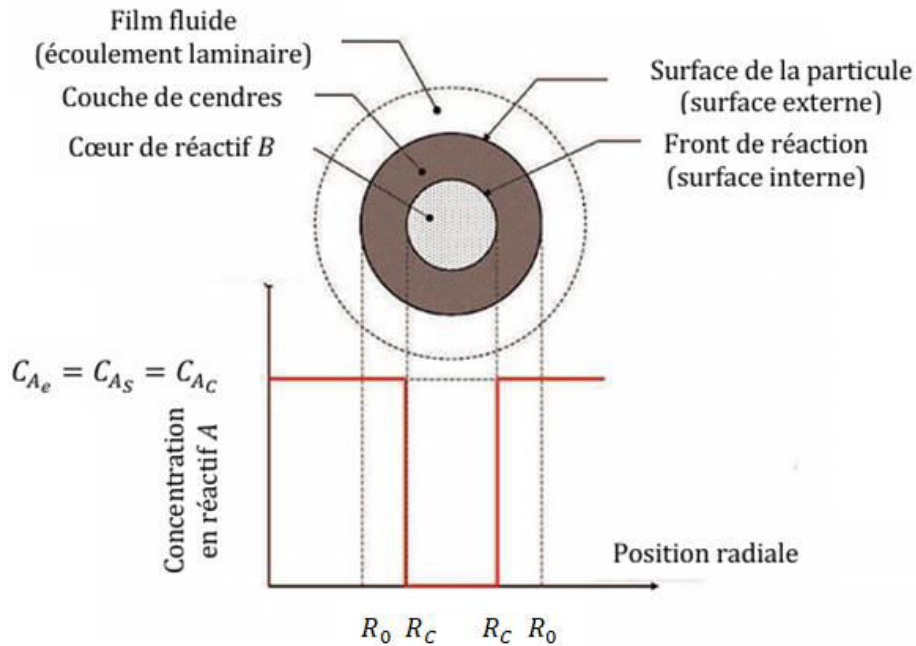


Figure III.7 : Représentation schématique d'une particule réactive au régime chimique

Pour une réaction du premier ordre de type :



La vitesse de la réaction s'écrit :

$$-r_A = k_s C_A \quad (III.7)$$

r_A : (mol.m⁻²de surface du coeur .seconde)

k_s : constante de vitesse de surface (m.s⁻¹)

A la surface du grain, la conservation de matière impose :

$$\begin{cases} \frac{dn_A}{dt} \Big|_{R_C} = r_A S_C \\ S_C = 4\pi R_C^2 \\ r_A = -k_s C_A \\ C_A = C_{Ae} = C_{Ac} = C_{As} \end{cases} \Rightarrow \frac{dn_A}{dt} \Big|_{R_C} = -k_s C_{Ae} 4\pi R_C^2 \quad (III.8)$$

S_C : est la surface du cœur non réactif

D'après la stœchiométrie de la réaction, la diminution du nombre de moles de B est proportionnelle à celle de A tel que :

$$\frac{dn_B}{dt} = b \frac{dn_A}{dt} \quad (III.9)$$

Dans ce cas :

$$\frac{dn_B}{dt} = -bk_s C_{Ae} 4\pi R_C^2 \quad (III.10)$$

D'après l'équation (III.2), on écrira :

$$n_B = \frac{4}{3}\pi R_C^3 \rho'_B \quad (III.11)$$

On obtiendra alors

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi R_C^3 \rho'_B\right)}{dt} = 4\pi \rho'_B R_C^2 \frac{dR_C}{dt} \quad (III.12)$$

Des équations (III.10) et (III.12), on en déduit que :

$$-bk_s C_{Ae} 4\pi R_C^2 = 4\pi \rho'_B R_C^2 \frac{dR_C}{dt} \Rightarrow \frac{dR_C}{dt} = \frac{-bk_s C_{Ae}}{\rho'_B} \quad (III.13)$$

Avec la condition initiale : à $t = 0$, $R_C = R_0$; l'intégration de l'équation (III.13) donnera :

$$\int_{R_0}^{R_C} dR_C = \int_0^t \frac{-bk_s C_{Ae}}{\rho'_B} dt = \frac{-bk_s C_{Ae}}{\rho'_B} \int_0^t dt \quad (III.14)$$

On a alors :

$$(R_C - R_0) = \frac{-bk_s C_{Ae}}{\rho'_B} t \quad (III.15)$$

Le temps nécessaire pour faire avancer le front réactionnel jusqu'au rayon R_C est donné par :

$$t = \frac{\rho'_B}{bk_s C_{Ae}} (R_0 - R_C) \quad (III.16)$$

Si t_{0ch} est le temps de conversion totale correspondant à $R_C = 0$, on aura :

$$t_{0ch} = \frac{\rho'_B}{bk_s C_{Ae}} R_0 \quad (III.17)$$

Comme on peut aussi exprimer t en fonction de t_{0ch} :

$$t = \frac{\rho'_B}{bk_s C_{Ae}} (R_0 - R_C) = \frac{\rho'_B R_0}{bk_s C_{Ae}} \left(1 - \frac{R_C}{R_0}\right) \quad (III.18)$$

Ainsi, on aura

$$t = t_{0ch} \left(1 - \frac{R_C}{R_0}\right) \quad (III.19)$$

En fonction du taux de conversion X_B :

$$\left\{ \begin{array}{l} t = t_{0ch} \left(1 - \frac{R_C}{R_0}\right) \\ X_B = 1 - \left(\frac{R_C}{R_0}\right)^3 \Rightarrow \left(\frac{R_C}{R_0}\right) = (1 - X_B)^{1/3} \end{array} \right. \Rightarrow t = t_{0ch} [1 - (1 - X_B)^{1/3}] \quad (III.20)$$

La vitesse de la réaction de surface dans le cas du régime chimique est donnée par :

$$r_{ch} = \frac{4\pi R_C^2 k_s C_A}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \frac{3k_s C_A}{R_0} (1 - X_B)^{2/3} \quad (III.21)$$

Comme il n'y a pas de résistance dans le film liquide (couche limite), ni dans les cendres, on a :

$$C_A \approx C_{Ae}$$

III.1.5.3. Régime de transfert externe : contrôle cinétique assuré par la diffusion du réactif A dans le film fluide

Si le régime est contrôlé par le transport externe, les concentrations C_{AS} et C_{AC} deviennent pratiquement égales et tendent vers zéro ($C_{AS} \approx C_{AC} \approx 0$). En effet, lorsque la limitation provient du transfert externe, toute molécule de A atteignant la surface du grain traverse sans difficulté la couche de cendre et réagit immédiatement à la surface du cœur.

Dans ce cas, on considère que la résistance externe au transfert de masse domine largement celle du transfert interne. Si la réaction est suffisamment rapide, on peut alors poser $C_{AC} = 0$.

Le bilan de matière s'écrit :

$$\left(\begin{array}{c} \text{flux de matière qui} \\ \text{arrive de l'extérieur} \\ \text{(film)} \end{array} \right) \bigg|_{R_0} = \left(\begin{array}{c} \text{vitesse de} \\ \text{disparition} \\ \text{de A} \end{array} \right) \bigg|_{R_0}$$

A la surface de la particule :

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_D (C_{Ae} - C_{AS}) S_s \quad (III.22)$$

S_s étant la surface externe de la particule tel que :

$$S_s = 4\pi R_0^2 \quad (III.23)$$

On écrira alors :

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_D (C_{Ae} - C_{AS}) 4\pi R_0^2 \quad (III.24)$$

Nous avons aussi la variation du nombre de moles de B dans le cœur non réactif qui est directement lié au flux de A qui arrive du sein du fluide :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_B}{dt} = b \frac{dn_A}{dt} \\ -\frac{dn_A}{dt} = k_D (C_{Ae} - C_{AS}) 4\pi R_0^2 \\ n_B = \frac{4}{3} \pi R_C^3 \rho'_B \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_B}{dt} = -b k_D (C_{Ae} - C_{AS}) 4\pi R_0^2 \\ \text{et aussi} \\ \frac{dn_B}{dt} = \rho'_B 4\pi R_C^2 \frac{dR_C}{dt} \end{array} \right. \quad (III.25)$$

Sachant qu'à $t = 0$, le rayon du cœur non réactif se confond avec le rayon de la particule :

$$-\frac{1}{R_0^2} \int_{R_0}^{R_C} R_C^2 \frac{dR_C}{dt} = \frac{b k_D (C_{Ae} - C_{AS})}{\rho'_B} \int_0^t dt \quad (III.26)$$

$$-\frac{1}{R_0^2} \left(\frac{1}{3} R_C^3 \bigg|_{R_0}^{R_C} \right) = \frac{b k_D (C_{Ae} - C_{AS})}{\rho'_B} t \quad (III.27)$$

Ainsi :

$$-\frac{1}{R_0^2}(R_C^3 - R_0^3) = \frac{bk_D(C_{Ae} - C_{AS})}{\rho'_B} t \quad (III.28)$$

Finalement :

$$t = \frac{\rho'_B R_0}{3bk_D(C_{Ae} - C_{AS})} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0}\right)^3\right) \quad (III.29)$$

Lorsque la conversion est totale ($X_B = 1$), le rayon du cœur de la particule sera nul ($R_C = 0$) :

$$t = t_{0\text{ ext}} = t_{0\text{ film}} = \frac{\rho'_B R_0}{3bk_D(C_{Ae} - C_{AS})} \quad (III.30)$$

$t_{0\text{ ext}}$ est le temps de conversion complète (également appelé temps caractéristique du transfert externe).

La combinaison des équations (III.29) et (III.30) nous donne :

$$t = t_{0\text{ ext}} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0}\right)^3\right) = t_{0\text{ ext}} X_B \quad (III.31)$$

t est le temps nécessaire pour obtenir une conversion X_B donnée.

Dans le cas du régime externe, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$r_{\text{ext}} = \frac{4\pi R_0^2 k_D C_A}{\frac{4\pi}{3} R_0^3} = \frac{3}{R_0} k_D C_A \quad (III.32)$$

Remarque

Comme la résistance au transfert de matière est supposée se situer seulement dans le film, la concentration de A à la surface est donc nulle. L'expression du temps de la réaction sera alors :

$$t = \frac{\rho'_B R_0}{3bk_D C_{Ae}} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0}\right)^3\right)$$

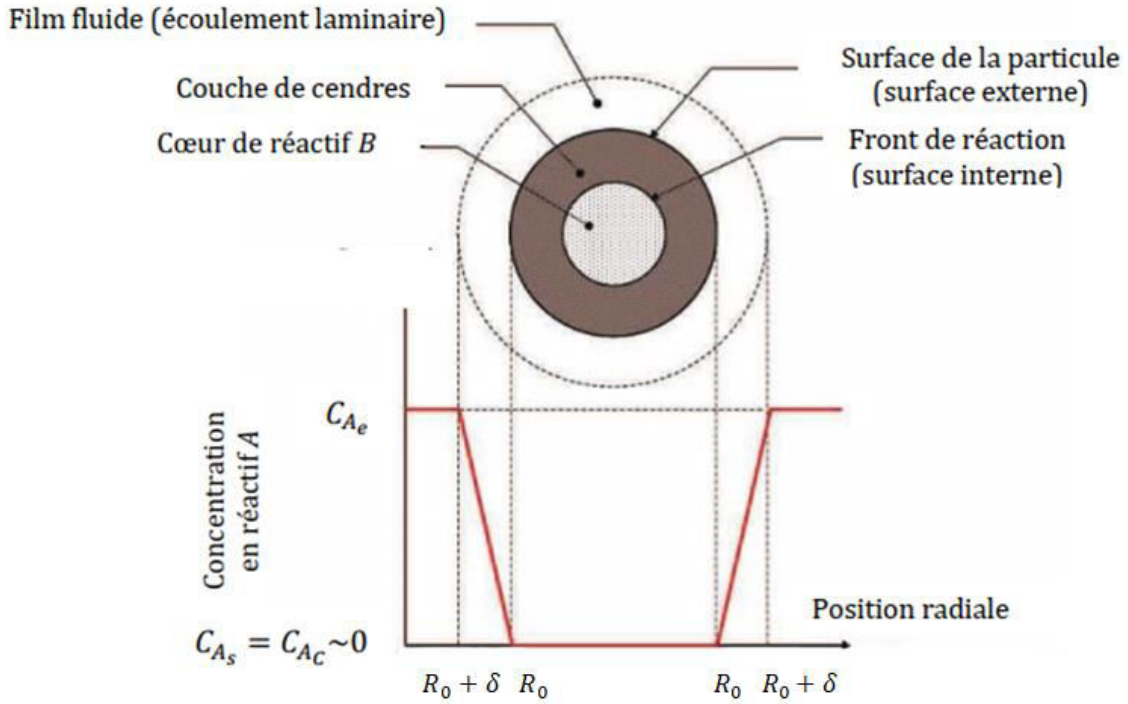


Figure III.8 : Représentation schématique d'une particule réactive au régime de transfert externe.

III.1.5.4. Régime de diffusion interne : contrôle cinétique assuré par la diffusion du réactif A dans la couche de cendres

Si le régime est contrôlé par la diffusion dans les cendres, $C_{AS} \cong C_{Ae}$ puisque le transport externe est facile et $C_{AC} \approx 0$ puisque la réaction est rapide.

En régime permanent, la vitesse de la réaction de A à tout instant est donnée par la vitesse de diffusion à la surface de réaction.

Le flux de A transféré s'obtient en multipliant la densité de flux du transfert interne à une position R quelconque dans les cendres par la surface à cette position R :

$$F_A = -\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_C^2 D_e \frac{dC_A}{dR_C} \quad (III.33)$$

D_e étant le coefficient de diffusion effective ($m.s^{-2}$).

En régime permanent F_A étant constant dans la couche de cendres :

$$\frac{F_A}{4\pi D_e} \int_{R_0}^{R_C} \frac{dR_C}{R_C^2} = \int_{C_{AS}=C_{Ae}}^{C_{AC}=0} dC_A \quad (III.34)$$

$$\frac{F_A}{4\pi D_e} \left(-\frac{1}{R_C} \right)_{R_0}^{R_C} = -C_{Ae} \Rightarrow \frac{F_A}{4\pi D_e} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_C} \right) = -C_{Ae} \quad (III.35)$$

L'expression de F_A sera :

$$F_A = 4\pi D_e C_{Ae} \left(\frac{R_0 R_C}{R_0 - R_C} \right) = 4\pi D_e C_{As} \left(\frac{R_0 R_C}{R_0 - R_C} \right) \quad (III.36)$$

Comme : $F_A = -\frac{dn_A}{dt}$; on aura :

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi D_e C_{As} \left(\frac{R_0 R_C}{R_0 - R_C} \right) \quad (III.37)$$

En tenant compte de la stœchiométrie de la réaction, nous avons :

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b} 4\pi R_C^2 \rho'_B \frac{dR_C}{dt} \quad (III.38)$$

En remplaçant $\frac{dn_A}{dt}$ par son expression, on obtiendra :

$$\frac{-4\pi R_C^2 \rho'_B}{b} \frac{dR_C}{dt} = 4\pi D_e C_{As} \left(\frac{R_0 R_C}{R_0 - R_C^2} \right) \quad (III.39)$$

$$-\int_{R_0}^{R_C} \frac{R_C (R_0 - R_C)}{R_0} dR = \int_0^t \frac{b D_e C_{As}}{\rho'_B} dt \quad (III.40)$$

$$-\int_{R_0}^{R_C} \frac{R_C (R_0 - R_C)}{R_0} dR_C = - \left[\int_{R_0}^{R_C} R_C dR_C - \int_{R_0}^{R_C} \frac{R_C^2}{R_0} dR_C \right] \quad (III.41)$$

$$\left[\int_{R_0}^{R_C} R_C^2 dR_C - \int_{R_0}^{R_C} \frac{R_C^2}{R_0} dR_C^2 \right] = \left[\frac{1}{2} (R_C^2 - R_0^2) - \frac{1}{3R_0} (R_C^3 - R_0^3) \right] \quad (III.42)$$

Ainsi, on obtiendra :

$$b \frac{D_e C_{As}}{\rho'_B} t = - \left[\frac{1}{2} (R_C^2 - R_0^2) - \frac{1}{3R_0} (R_C^3 - R_0^3) \right] \quad (III.43)$$

En divisant par R_0^2 , on obtiendra :

$$\frac{b D_e C_{As}}{\rho'_B} t = R_0^2 \left[\frac{1}{2} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) - \frac{1}{3} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^3 \right) \right] \quad (III.44)$$

Ainsi, on aboutira à :

$$t = \frac{\rho'_B R_0^2}{b D_e C_{As}} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) - \frac{1}{3} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^3 \right) \right] \quad (III.45)$$

Après arrangement, on aura :

$$t = \frac{\rho'_B R_0^2}{6 b D_e C_{As}} \left[3 \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) - 2 \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^3 \right) \right] \quad (III.46)$$

Comme on peut aussi exprimer t en fonction du taux de conversion :

On a :

$$X_B = 1 - \left(\frac{R_C}{R_0}\right)^3 \Rightarrow \frac{R_C}{R_0} = (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (III.47)$$

On aura alors :

$$t = \frac{\rho'_B R_0^2}{6bD_e C_{As}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] \quad (III.48)$$

Lorsque la conversion est complète $X_B = 1$ autrement dit le rayon de la particule est nul $R_C = 0$. Le temps de consommation totale s'écrit :

$$t_{0int} = t_{0cendres} = \frac{\rho'_B R_0^2}{6bD_e C_{As}} \quad (III.49)$$

Par conséquent :

$$t = t_{0int} \left[3 \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) - 2 \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^3 \right) \right] \quad (III.50)$$

En fonction du taux de conversion :

$$t = t_{0int} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] \quad (III.51)$$

La vitesse de la réaction dans le régime des cendres est :

$$r_{int} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4\pi}{3} R_0^3} D_e C_A \frac{R_0}{R(R_0 - R)} = \frac{3D_e C_A}{R_0^2} \frac{(1 - X_B)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}} \quad (III.52)$$

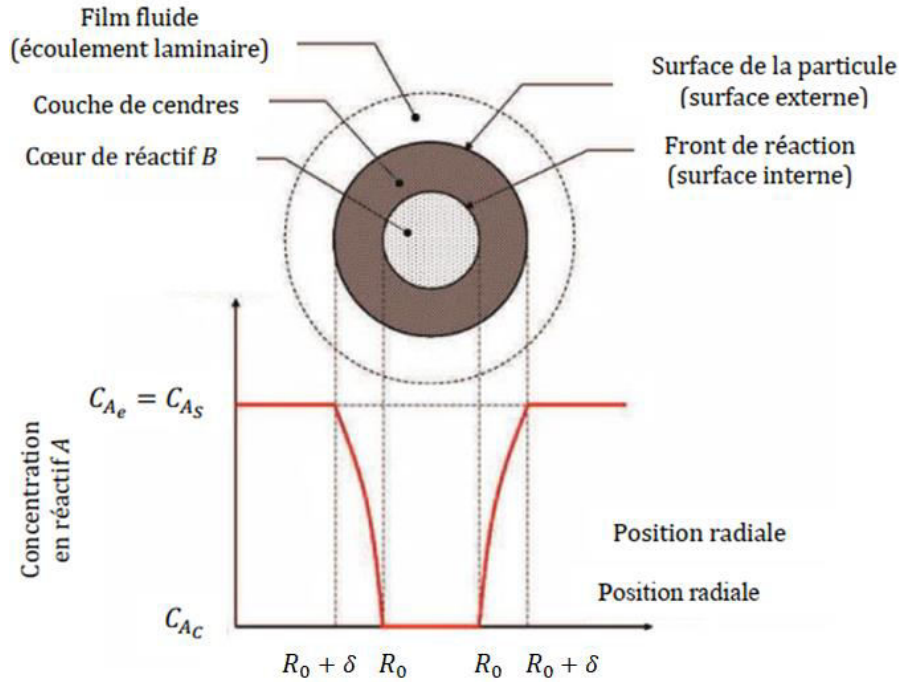


Figure III.9 : Représentation schématique d'une particule réactive au régime interne

Tableau III.1. Équations des modèles à cœur rétrécissant pour diverses conditions.

	Forme de grain	Transfert externe	Diffusion dans les cendres	Réaction chimique
Modèle à cœur rétrécissant	Plaquette $X_B = 1 - \left(\frac{1}{z}\right)$ z : demi-épaisseur	$\frac{t}{t_{0ext}} = X_B$ $t_{0ext} = \frac{\rho'_B z}{v k_D (C_{Ae} - C_{As})}$	$\frac{t}{t_{0int}} = X_B^2$ $t_{0int} = \frac{\rho'_B z^2}{2 v D_e (C_{As} - C_{Ac})}$	$\frac{t}{t_{0ch}} = X_B$ $t_{0ch} = \frac{\rho'_B z}{v \cdot k_s \cdot C_{Ac}^n}$
	Cylindre $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^2$	$\frac{t}{t_{0ext}} = X_B$ $t_{0ext} = \frac{\rho'_B r_0}{2 v k_D (C_{Ae} - C_{As})}$	$\frac{t}{t_{0int}} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $t_{0int} = \frac{\rho'_B r_0^2}{4 v D_e (C_{As} - C_{Ac})}$	$\frac{t}{t_{0ch}} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $t_{0ch} = \frac{\rho'_B r_0}{v \cdot k_s \cdot C_{Ac}^n}$

Remarque

On néglige la résistance interne devant la résistance externe quand $k_D \ll \left(\frac{D_e}{d_p}\right)$, d_p étant le diamètre de la particule solide et k_D le coefficient de transfert de matière.

Exemple d'application III.1.

Des particules d'UO₃ sphériques et uniformes en taille sont réduites en UO₂ dans un environnement uniforme :

t (h)	0.108	0.347	0.453	0.567	0.733
Conversion X_B	0.45	0.68	0.80	0.95	0.98

Si la réaction suit le modèle du cœur rétrécissant, trouver le mécanisme contrôlant la vitesse.

Solution

Expression du taux de conversion pour chacun des trois régimes :

Contrôle par le film gazeux (diffusion externe) : $t_{ext} = A_{ext} X_B \Rightarrow \frac{t_{ext}}{A_{ext}} = X_B$

Régime de diffusion interne : $t_{int} = A_{int} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$

$$\frac{t_{int}}{A_{int}} = \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$$

Régime chimique : $t_{ch} = A_{ch} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \Rightarrow \frac{t_{ch}}{A_{ch}} = \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$

Avec A_{ext} , A_{ext} et A_{ch} des constantes

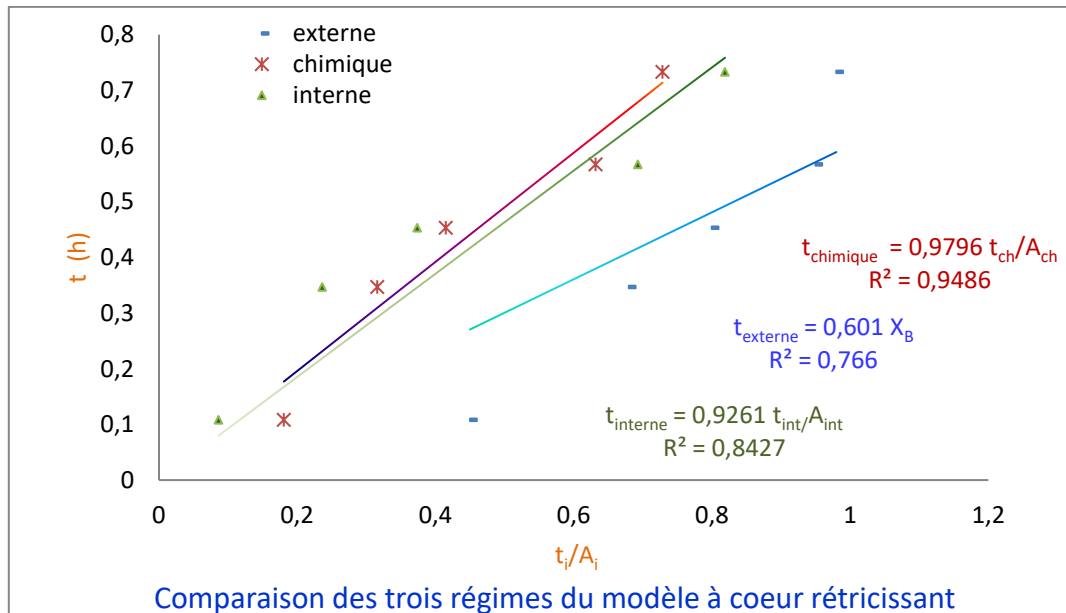
t (h)	0.108	0.347	0.453	0.567	0.733
X_B	0.45	0.68	0.80	0.95	0.98
$\left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$	0.086	0.236	0.374	0.693	0.819
$\left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$	0.181	0.316	0.415	0.631	0.728

Les courbes $t = f\left(\frac{t_i}{A_i}\right)$ pour chaque régime sont regroupées dans le graphique ci-dessous

Les équations des courbes de tendances nous donnent directement les valeurs des constantes A_i tel que

A_{int} (h)	A_{ext} (h)	A_{ch} (h)
0.9261	0.601	0.9796

En examinant le coefficient de corrélation pour chaque courbe, on en déduit que la réaction chimique est l'étape limitante ($R^2 = 0.9486$).



III.1.5.5. Régime mixte : contrôle mixte

C'est le cas général (contrôle mixte) lorsque aucune limitation n'est prépondérante, c'est-à-dire les trois limitations coexistent, donc il faut tenir compte de toutes les étapes du processus

réactionnel. Ainsi le temps de consommation du solide sera égal à la somme des temps de chaque étape.

$$t_{total} = t_{ch} + t_{int} + t_{ext} \quad (III.53)$$

Et le temps de la conversion totale est aussi égal au temps à la somme des temps de chaque étape.

$$t_{0\ total} = t_{0\ ch} + t_{0\ int} + t_{0\ ext} \quad (III.54)$$

En régime permanent, pour une réaction du premier ordre à la surface ; le flux de A transféré est identique pour toutes les étapes

$$F_A = -\frac{dn_A}{dt} = \begin{cases} 4\pi R_C^2 k_s C_{AC} \\ 4\pi D_e \frac{(C_{As} - C_{AC})}{\frac{1}{R_C} - \frac{1}{R_0}} \\ 4\pi R_0^2 k_D (C_{Ae} - C_{As}) \end{cases} \quad (III.55)$$

En divisant par $4\pi R_0^2$, on obtient

$$\frac{(C_{Ae} - C_{As})}{\frac{1}{k_D}} = \frac{C_{AC}}{\frac{R_0^2}{R_C^2 k_s}} = \frac{(C_{As} - C_{AC})}{\frac{R_0(R_0 - R_C)}{R_C D_e}} \quad (III.56)$$

L'association de résistances en série nous donnera :

$$N_A|_{R_C} = \frac{C_{Ae}}{\frac{1}{k_D} + \frac{R_0^2}{R_C^2 k_s} + \frac{R_0(R_0 - R_C)}{R_C D_e}} \quad (III.57)$$

Nous avons toujours :

$$F_A = 4\pi R_0^2 N_A|_{R_C} = \frac{4\pi \rho'_B R_C^2}{b} \frac{dR_C}{dt} \quad (III.58)$$

On alors :

$$\frac{4\pi \rho'_B R_C^2}{b} \frac{dR_C}{dt} = 4\pi R_0^2 \frac{C_{Ae}}{\frac{1}{k_D} + \frac{R_0^2}{R_C^2 k_s} + \frac{R_0(R_0 - R_C)}{R_C D_e}} \quad (III.59)$$

$$dt = -\frac{\rho'_B}{R_0^2 b C_{Ae}} \left[\frac{C_{Ae}}{\frac{1}{k_D} + \frac{R_0^2}{R_C^2 k_s} + \frac{R_0(R_0 - R_C)}{R_C D_e}} \right] R_C^2 dR_C \quad (III.60)$$

$$\int_0^t dt = -\frac{\rho'_B}{b R_0^2 C_{Ae}} \int_{R_0}^{R_C} \left[\frac{1}{k_D} + \frac{R_0(R_0 - R_C)}{R_C D_e} + \frac{R_0^2}{R_C^2 k_s} \right] R_C^2 dR_C \quad (III.61)$$

$$\int_0^t dt = -\frac{\rho'_B}{b R_0^2 C_{Ae}} \left[\frac{1}{k_D} \int_{R_0}^{R_C} R_C^2 dR_C + \frac{R_0^2}{D_A} \int_{R_0}^{R_C} R_C dR_C - \frac{R_0}{D_A} \int_{R_0}^{R_C} R_C^2 dR_C + \frac{R_0^2}{k_s} \int_{R_0}^{R_C} \frac{1}{R_C} dR_C \right] \quad (III.62)$$

Après intégration, on obtiendra l'expression du temps total :

$$t_{tot} = \frac{R_0 \rho'_B}{b C_{Ae}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{k_D} - \frac{R_0}{D_e} \right) \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^3 \right) + \frac{R_0}{2 D_e} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) + \frac{1}{k_s} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right) \right) \right] \quad (III.63)$$

En fonction du taux de conversion X_B , t_{total} s'écrit :

$$t_{tot} = \frac{R_0 \rho'_B}{b C_{Ae}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{k_D} - \frac{R_0}{D_e} \right) X_B + \frac{R_0}{2 D_e} \left(1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \right) + \frac{1}{k_s} \left(1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right) \right] \quad (III.64)$$

Et le temps t_0 de conversion complète ($X_B = 1$ ou bien $R_C = 0$) pour ce cas mixte (général) est :

$$t_{0\ tot} = \frac{R_0 \rho'_B}{b C_{Ae}} \left[\frac{1}{3 k_D} + \frac{R_0}{6 D_e} + \frac{1}{k_s} \right] \quad (III.65)$$

La relation reliant t_{tot} et $t_{0\ tot}$ est :

$$t_{tot} = t_{0\ tot} \left[\left(1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right) + \frac{k_s}{3 k_D} X_B + \frac{k_s R_0}{6 D_e} \left[\left(1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \right) + 2(1 - X_B) \right] \right] \quad (III.66)$$

Dans ce cas général, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$r_{série} = \frac{3 C_A}{R_0} \left[\frac{1}{k_D} + \frac{R_0}{D_e} \left(\frac{1}{(1 - X_B)^{\frac{1}{3}}} - 1 \right) + \frac{1}{k_s (1 - X_B)^{\frac{2}{3}}} \right]^{-1} \quad (III.67)$$

Une autre approche consiste à combiner directement les résistances individuelles pour obtenir, à n'importe quel stade de conversion, une solution permettant d'obtenir une solution adaptée.

Tel que :

$$-\frac{dR_C}{dt} = \frac{b C_{Ae}}{\rho'_B} \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{(R_0 - R_C)}{D_e} + \frac{1}{k_s}} \quad (III.68)$$

Or

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = \frac{b C_{Ae}}{\underbrace{\frac{1}{k_D}}_{\text{film}} + \underbrace{\frac{(R_0 - R_C)}{D_e}}_{\text{cendres}} + \underbrace{\frac{1}{k_s}}_{\text{réaction}}} \quad (III.69)$$

On observe que l'importance relative des trois résistances individuelles n'est pas constante : elle varie au cours de la réaction, notamment à mesure que la conversion progresse ou que le rayon R_C du cœur diminue.

Si l'on considère le processus dans sa globalité depuis l'état initial jusqu'à la conversion totale d'une particule dont la taille reste constante on peut alors déterminer, en moyenne, la contribution relative de chacune des trois résistances, qui s'exprime comme suit :

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{C_A}{\frac{1}{k_D} + \frac{R_0}{6D_e} + \frac{1}{3k_s}} \quad (III.70)$$

Pour des particules sans cendres qui se contractent au cours de la réaction, seules deux résistances doivent être prises en compte : le film gazeux et la réaction de surface. Étant donné que ces deux résistances dépendent toutes deux de la surface extérieure changeante des particules, on peut les combiner pour donner, à tout instant :

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{C_A}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_s}} \quad (III.71)$$

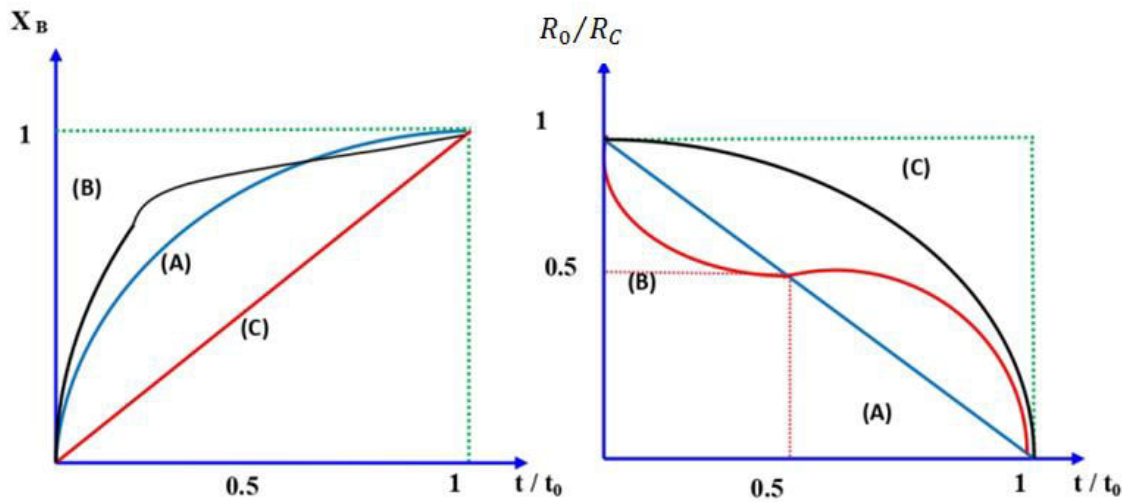


Figure III.10 : Représentation de l'intervention des trois résistances en série : régime mixte (A : régime chimique ; B : régime dans les couches de cendres ; C : régime externe).

Remarque

- Lorsque le transport externe est limitant : $3k_D \ll k_s$ et $k_D \ll 2\frac{D_e}{R_0}$
- Lorsque la diffusion dans les cendres contrôle le processus : $2\frac{D_e}{R_0} \ll k_D$ et $6\frac{D_e}{R_0} \ll k_s$
- Lorsque la réaction chimique est le phénomène limitant : $k_s \ll 6\frac{D_e}{R_0}$ et $k_s \ll 3k_D$

III.1.6. Étude du modèle à cœur rétrécissant appliqué à des particules sphériques de taille variable (modèle à grains rétrécissant avec cendres non adhérentes).

Ce modèle décrit le comportement de grains non poreux pour lesquels les cendres formées au cours de la réaction sont moins denses et plus poreuses que le solide initial. De ce fait, elles

ont tendance à se détacher progressivement de la surface de la particule. Les étapes de la réaction sont:

1. Diffusion du réactif A depuis le fluide vers la surface du solide à travers le film externe ;
2. Réaction chimique entre le réactif A et le solide à la surface de la particule ;
3. Diffusion des produits de réaction depuis la surface du solide vers le sein du fluide

Au cours de la conversion, le rayon de la particule R diminue progressivement. Aucune diffusion interne n'intervient, puisqu'il ne subsiste pas de couche poreuse de cendres autour du cœur non réagi de la particule.

III.1.6.1. Régime chimique

Quand la réaction chimique est lente et que le transfert de matière du réactif A à travers le film entourant la particule est rapide, les équations obtenues sont identiques à celles du modèle à taille invariable.

III.1.6.2. Régime de transfert externe

Le flux dans le film change au cours de la réaction, et le coefficient partiel de transfert de matière k_D est aussi fonction du diamètre et de la forme de la particule, du débit et des propriétés du fluide. La relation de Ranz et Marshall (1952) permet de calculer ce coefficient : Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir le coefficient de transfert k_D , tel que La relation de Ranz et Marshall (1952) :

$$\left\{ \begin{array}{l} Sh = \frac{k_D d_p}{D_A} = 2 + 0.6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \\ Re = \frac{u d_p \rho}{\mu} \\ Sc = \frac{\mu \rho}{D_A} \end{array} \right. \quad (III.72)$$

Sh , Re et Sc sont respectivement les nombres de Sherwood, Reynolds et Schmidt, u la vitesse en fût vide, d_p diamètre équivalent du grain, ρ , μ et D_A respectivement la masse volumique, la viscosité dynamique et le coefficient de diffusion moléculaire.

Dans le cas du régime externe, on distingue deux cas.

- **Régime de stocks**

Ce régime apparaît dans le cas de fines particules (d_p très faible) et de faibles débits

(Re faible). dans ce cas nous avons : $k_D \simeq \frac{2D_A}{d_p} = \frac{D_A}{R_c}$

A la surface de la particule de rayon r , initialement de rayon R_0 , la conservation de matière permet d'écrire :

$$\begin{cases} \frac{dn_A}{dt} = -4\pi R^2 k_D (C_{Ae} - C_{As}) \\ \frac{dn_B}{dt} = b \frac{dn_A}{dt} = 4\pi R^2 \rho'_B \frac{dR}{dt} \end{cases} \quad (III.73)$$

$$-4\pi R^2 k_D (C_{Ae} - C_{As}) = 4\pi R^2 \rho'_B \frac{dR}{dt} \quad (III.74)$$

$$\Rightarrow -bk_D (C_{Ae} - C_{As}) = \rho'_B \frac{dR}{dt} \quad (III.75)$$

Comme $k_D = \frac{D_A}{R_C}$, on aura :

$$-\frac{D_A}{R} b (C_{Ae} - C_{As}) = \rho'_B \frac{dR}{dt} \Rightarrow R dR = -\frac{D_A}{\rho'_B} b (C_{Ae} - C_{As}) dt \quad (III.76)$$

$$\int_{R_C}^{R_0} R dR = \int_0^t -\frac{D_A}{\rho'_B} b (C_{Ae} - C_{As}) dt \quad (III.77)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} (R_0^2 - R_C^2) = -\frac{D_A}{\rho'_B} b (C_{Ae} - C_{As}) t \quad (III.78)$$

$$t = \frac{\rho'_B}{2bD_A(C_{Ae} - C_{As})} (R_0^2 - R_C^2) \quad (III.79)$$

Après réarrangement, on obtient :

$$t_{stockes} = \frac{\rho'_B R_0^2}{2bD_A(C_{Ae} - C_{As})} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) \quad (III.80)$$

Le temps de réaction complète (quand $R_C = 0$ autrement dit $X_B = 1$) :

$$t_{0\ stockes} = \frac{\rho'_B R_0^2}{2bD_A(C_{Ae} - C_{As})} \quad (III.81)$$

Les deux temps sont reliés par :

$$t_{stockes} = t_{0\ stockes} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^2 \right) \quad (III.82)$$

En fonction du taux de conversion X_B :

$$t_{stockes} = \frac{\rho'_B R_0^2}{2bD_A(C_{Ae} - C_{As})} \left(1 - (1 - X_B)^{2/3} \right) \quad (III.83)$$

$$t_{stockes} = t_{0\ stockes} \left(1 - (1 - X_B)^{2/3} \right) \quad (III.84)$$

Si la réaction est très rapide la concentration à la surface ($C_{As} \approx 0$) :

$$C_{As} = 0 \Rightarrow \begin{cases} t_{stockes} = \frac{\rho'_B R_0^2}{2bD_A C_{Ae}} \left(1 - \left(\frac{R_C}{R_0}\right)^2\right) \\ t_{0 stockes} = \frac{\rho'_B R_0^2}{2bD_A C_{Ae}} \end{cases} \quad (III.85)$$

• **Régime turbulent**

Dans ce cas, on a : $k_D \simeq Cste \cdot d_p^{-\frac{1}{2}} \simeq Cste \cdot 2^{-\frac{1}{2}} \cdot R_C^{-\frac{1}{2}} \simeq \alpha R_C^{-\frac{1}{2}}$

Ainsi, on aura :

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{\alpha b (C_{Ae} - C_{As}) R_C^{-\frac{1}{2}}}{\rho'_B} \quad (III.86)$$

$$\int_0^t dt = - \frac{\rho'_B}{\alpha b (C_{Ae} - C_{As})} \int_{R_0}^{R_C} \sqrt{R} dR \quad (III.87)$$

$$t_{turb} = - \frac{2\rho'_B}{3\alpha b (C_{Ae} - C_{As})} \left(R_C^{\frac{3}{2}} - R_0^{\frac{3}{2}} \right) = \frac{2\rho'_B R_0^{\frac{3}{2}}}{3\alpha b (C_{Ae} - C_{As})} \left[1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (III.88)$$

$$t_{0 turb} = \frac{2\rho'_B R_0^{\frac{3}{2}}}{3\alpha b (C_{Ae} - C_{As})} \quad (III.89)$$

Or : $\frac{2\rho'_B}{3\alpha b} = Cste$, donc on peut écrire :

$$t_{0 turb} = Cste \frac{R_0^{\frac{3}{2}}}{(C_{Ae} - C_{As})} \quad (III.90)$$

$$t_{turb} = t_{0 turb} \left[1 - \left(\frac{R_C}{R_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (III.91)$$

forme du grain	transfert externe	diffusion dans les cendres	réaction chimique
plaquette $X_B = 1 - \frac{1}{z}$	$\frac{t}{\tau_{ext}} = X_B$ avec $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot L}{\nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{dif}} = X_B^2$ avec $\tau_{dif} = \frac{\rho_B \cdot L^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{chim}} = X_B$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot L}{\nu \cdot M_B \cdot k^s \cdot C_e}$
cylindre $X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^2$	$\frac{t}{\tau_{ext}} = X_B$ avec $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{dif}} = X_B + (1 - X_B) \cdot \ln(1 - X_B)$ avec $\tau_{dif} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{4 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k^s \cdot C_e}$
sphère $X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3$	$\frac{t}{\tau_{ext}} = X_B$ avec $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{dif}} = 1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)$ avec $\tau_{dif} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k^s \cdot C_e}$
sphère en régime de Stokes (laminaire)	$\frac{t}{\tau_{ext}} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ avec $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}$	-	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k^s \cdot C_e}$
sphère en régime turbulent	$\frac{t}{\tau_{ext}} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ avec $\tau_{ext} \propto \frac{2 \cdot \rho_B \cdot R_0^{3/2}}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot C_e}$	-	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k^s \cdot C_e}$

Tableau III.1 : Équations des modèles à cœur (3 premières lignes) et à grain (2 dernières lignes) rétrécissant pour diverses conditions

III.1.7. Détermination expérimentale de l'étape limitante

La détermination expérimentale de la cinétique et de l'étape qui contrôle la vitesse de la réaction fluide - solide est fonction de la manière dont la conversion progressive des

particules est influencée par la taille de la particule et les conditions opératoires (temps, température etc. ...)

On peut réaliser des expériences à différentes températures : la réaction chimique est plus sensible à la température que les étapes physiques.

On peut comparer des courbes $\frac{R_C}{R_0}$ ou bien $(1 - X_B)$ en fonction de $\frac{t}{t_0}$

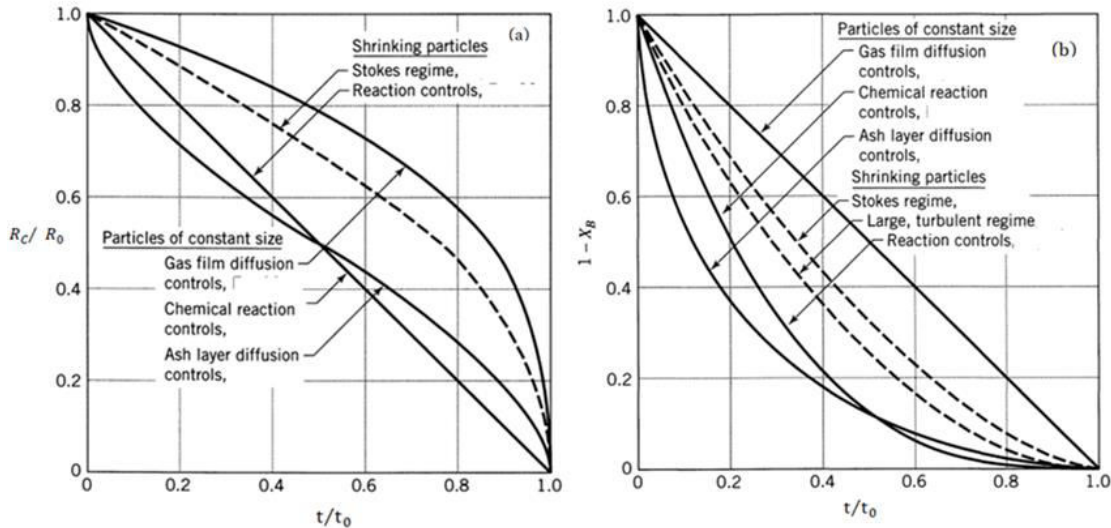


Figure III. 11 : Évolution de la réaction d'une particule sphérique isolée avec le fluide environnant, mesurée en fonction du temps nécessaire :

(a) à la réaction complète ; (b) à la conversion complète.

La mesure du temps t_0 pour une conversion complète, permet de conclure que :

t_0 est proportionnel à R_0 ($t_0 \propto R_0$) en régime chimique

$t_0 \propto R_0^{1.5 \text{ à } 2}$ en régime de transport externe

$t_0 \propto R_0^2$ en régime de diffusion interne

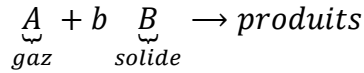
Ainsi, des expériences cinétiques réalisées avec des particules de différentes tailles permettent de distinguer les réactions dans lesquelles les étapes chimiques et physiques sont prépondérantes.

Exemple d'application III.2.

Des particules sphériques de taille identiques sont traitées par un gaz de composition uniforme. L'analyse des grains montre que la réaction se fait selon le modèle à cœur rétrécissant. La conversion est complète après 1 h. Elle est de 50% au bout de 400 s.

Quel est le mécanisme, supposé unique, qui contrôle la consommation des grains ?

Solution



$$\begin{cases} t_0 = 1h = 3600s \\ t = 400s \\ X_B = 50\% \end{cases} \quad \text{Ainsi nous avons : } \frac{t}{t_0} = \frac{400}{3600} = \frac{1}{9} = 0.11$$

Pour trouver le mécanisme qui contrôle le processus, il faut tester les trois régimes :

$$\text{Régime externe : } \frac{t_{ext}}{t_0} = X_B$$

$$\begin{cases} \frac{t}{t_0} = 0.11 \\ X_B = 0.5 \end{cases} \left(\frac{t}{t_0} \neq X_B \text{ la diffusion dans le film externe n'est pas l'étape limitante} \right)$$

$$\text{Régime chimique : } \frac{t_{chim}}{t_0} = \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] = \left[1 - (1 - 0.5)^{\frac{1}{3}} \right] = 0.206$$

$$\left(\frac{t}{t_0} \neq \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \text{ la réaction chimique n'est pas l'étape limitante} \right)$$

$$\text{Régime interne : } \frac{t_{int}}{t_0} = \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] = 0.11$$

$$\frac{t}{t_0} = \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] \text{ la diffusion interne est l'étape limitante}$$

La consommation des grains est contrôlée par la réaction de surface.

III.1.8. Modèle à conversion uniforme

Le modèle à conversion uniforme est le plus simple des modèles de réaction solide-fluide.

Il suppose que toute la particule réagit de manière homogène : la conversion se produit simultanément dans l'ensemble du solide, sans apparition de noyau non réagi.

En négligeant la résistance au transfert de matière externe, et en supposant que :

- La composition du solide reste uniforme à l'intérieur de la particule.
- La densité du solide reste constante.
- La taille de la particule diminue progressivement au cours de la réaction.

Le bilan de matière, pour une réaction d'ordre 1, s'écrit

$$-4\pi R^2 \frac{\rho_B}{b} \frac{dR}{dt} = \frac{4\pi R^3}{3} k C_{Ae} \quad (III.92)$$

Où k est la constante de vitesse rapportée au volume.

Dans ce cas, contrairement aux modèles précédents où la réaction s'achève après un temps fini, le rayon de la particule décroît exponentiellement avec le temps selon :

$$R = R_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (III.93)$$

Avec :

$$\tau = \frac{3\rho'_B}{bkC_{Ae}} \quad (III.94)$$

Ainsi, la particule devient de plus en plus petite au cours du temps, sans disparition brutale.

En revanche, si l'on suppose que le rayon de la particule reste constant tandis que la concentration du solide réactif B diminue progressivement (c'est-à-dire que ρ'_B décroît avec le temps), alors la conversion évolue linéairement avec le temps. Dans ce cas, la consommation totale du solide est atteinte après un temps fini donné par :

$$t_0 = \frac{3\rho'_{B0}}{bkC_{Ae}} \quad (III.95)$$

III.2. Réacteurs non catalytiques

Les réacteurs non catalytiques (à solide consommable) sont des systèmes dans lesquels un réactif solide participe directement à la réaction chimique et se trouve progressivement consommé au cours du procédé. Contrairement aux réacteurs à catalyse hétérogène où le solide joue uniquement un rôle catalytique sans être transformé, ici le solide constitue un réactif à part entière, dont la disparition influence la cinétique, la durée de vie du réacteur et les conditions opératoires.

III.2.1. Types de réacteurs non catalytiques

La figure III.12, présente les différents types de réacteurs non catalytiques essentiellement des réacteurs gaz/solide, mais certains peuvent aussi être utilisés avec une phase liquide)

Figure III.12 : Différents types de réacteurs à solide consommable

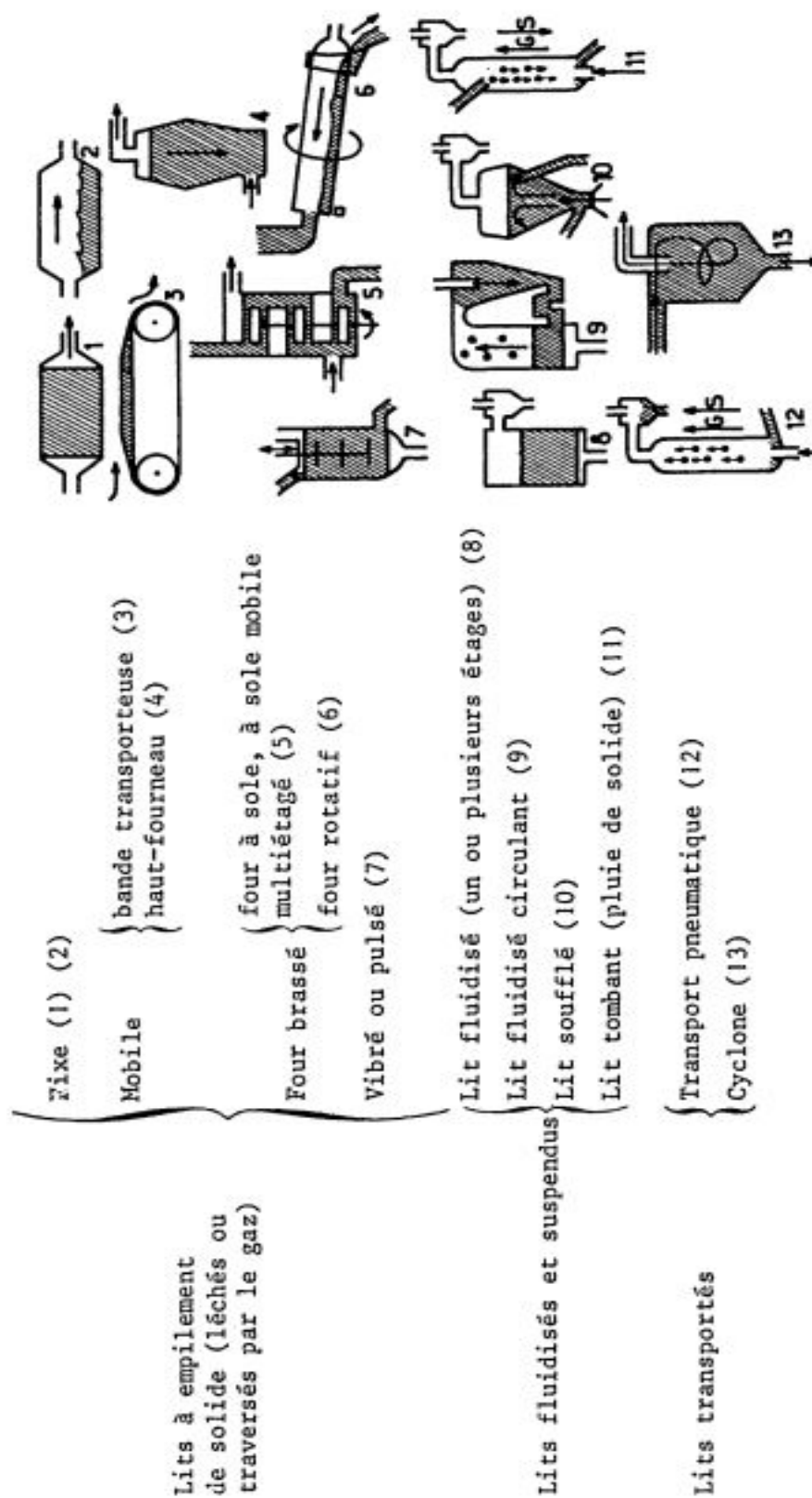


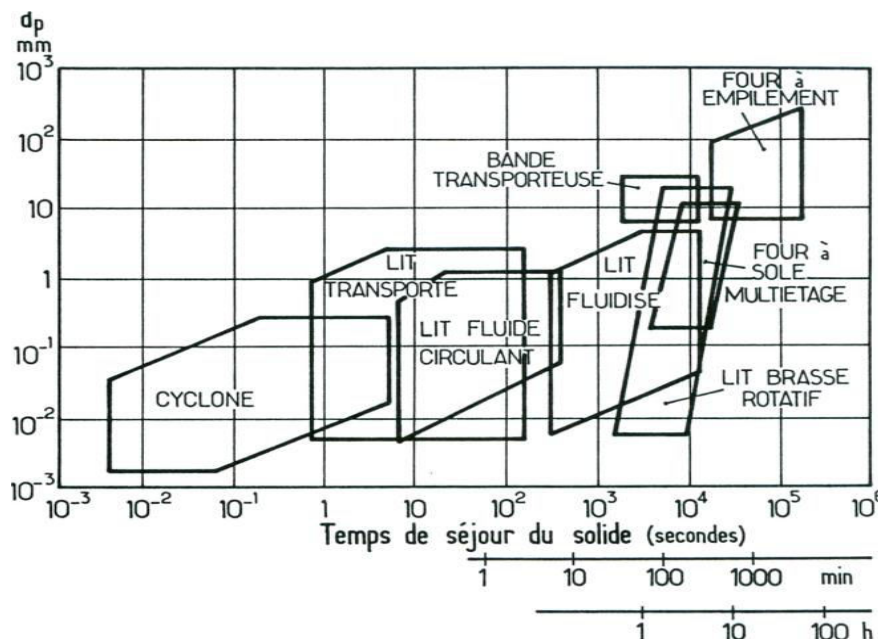
Tableau III.4 : Critères du choix d'un réacteur à solide consommable

Critère	Lit fixe	Lit mobile	Lit fluidisé	Lit entraîné	Lit agité mécaniquement
Mouvement du solide	Immobile	Descente lente (gravité)	En suspension fluidisée	Entraîné dans le flux gazeux	Mélangé par agitation
Taille de particules	Moyenne à grande	Moyenne à grande	Fine à moyenne	Très fine (pulvérisée)	Moyenne à hétérogène
Transfert de matière gaz – solide	Modéré	Bon (contre-courant)	Excellent	Excellent	Bon
Cinétique adaptée	Lente à modérée	Modérée	Rapide à très rapide	Très rapide	Modérée
Gestion du solide consommé	Pas de renouvellement continu (batch)	Continu	Continu (souvent avec recirculation)	Extraction + cyclones	Continu ou batch

III.2.2. Domaine d'utilisation de réacteurs non catalytiques

Pour que toutes les particules soient converties de la même façon, il faut qu'elles aient à peu près toutes la même taille et à peu près toutes le même temps de séjour. Il faut donc plutôt des réacteurs piston, si on travaille en continu.

Le lit fluidisé ne peut être utilisé comme réacteur continu, que si on accepte un temps de séjour moyen largement supérieur au temps de réaction ; ou bien en recourant à un fonctionnement en lits étagés.

**Figure III.13** : Domaine d'utilisation des différents types de réacteurs non catalytiques

III.2.3. Modèles de réacteurs non catalytiques

Considérons une charge solide composée de particules de tailles différentes. Sa distribution granulométrique peut être décrite soit sous forme continue, soit sous forme discrète. Dans notre cas, nous retenons la représentation discrète, car l'analyse granulométrique par tamisage « la méthode utilisée pour mesurer les distributions » fournit naturellement des données discrètes.

Soit F la quantité de solide traitée par unité de temps. La densité du solide pouvant varier au cours de la réaction, F est généralement définie comme le débit volumique de solide. Lorsque la variation de densité du solide est négligeable, F peut également représenter le débit massique de solide. De plus, soit $F(R_i)$ la quantité de matériau de taille proche de R_i introduite dans le réacteur. Si R_m est la taille maximale des particules présentes dans la charge, nous avons, pour des particules de taille constante :

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i) \quad (III.96)$$

$F : (cm^3.s^{-1} \text{ ou } g.s^{-1})$

La figure III.14, illustre les caractéristiques générales d'une distribution granulométrique discrète.

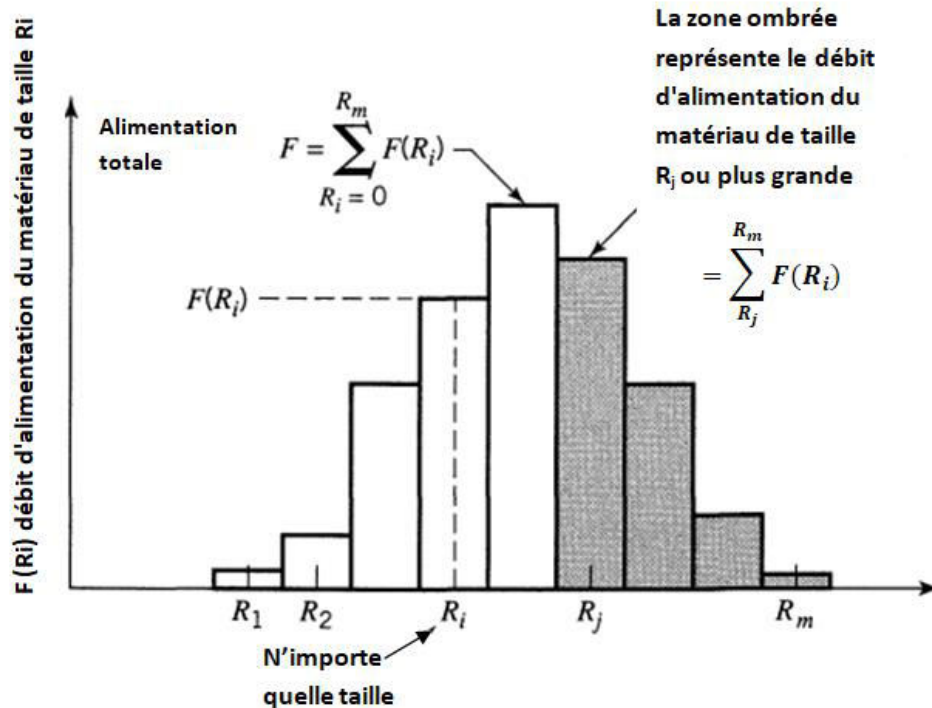


Figure III.14 : Représentation du débit d'alimentation d'un mélange de particules.

En régime piston, tous les solides séjournent dans le réacteur pendant la même durée t_p . Le taux de conversion moyen $\bar{X}_B$ des solides quittant le réacteur s'obtient ensuite en sommant correctement les contributions de toutes les tailles de particules à la conversion globale. Ainsi :

$$\left(\begin{array}{c} \text{valeur moyenne} \\ \text{de la fraction de} \\ B \text{ non convertie} \end{array} \right) = \sum_{\text{toutes} \\ \text{tailles}} \left(\begin{array}{c} \text{fraction du réactif} \\ B \text{ non convertie} \\ \text{en particules} \\ \text{de taille } R_i \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{fraction de} \\ \text{l'alimentation} \\ \text{ayant une taille } R_i \end{array} \right)$$

En termes d'équation on écrira :

$$1 - \bar{X}_B = \sum_i [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F} \quad (III. 97)$$

Dans tout ce qui suivra, on s'intéressera qu'aux réacteurs isothermes.

III.2.3.1. Réacteurs à transformation discontinue des particules

Les réacteurs à transformation discontinue des particules sont des réacteurs à charge non circulante ; autrement dit, le solide y est fixe et ne se déplace pas durant l'opération.

a. La concentration du fluide autour des particules est supposée uniforme et constante

Les particules de taille R_i ont un taux de conversion $X_B(R_i, t)$ à chaque instant t . Le taux de conversion moyen est donné par :

$$\bar{X}_B(t) = \sum_i f_i X_B(R_i, t) \quad (III. 98)$$

$\bar{X}_B(t)$: taux de conversion moyen du solide à l'instant t

$X_B(R_i, t)$: taux de conversion des particules de rayon R_i à l'instant t

f_i : fraction des particules de taille R_i avec $\sum_i f_i = 1$

Si toutes les particules ont la même taille, alors elles présentent le même comportement réactionnel et l'on obtient simplement :

$$\bar{X}_B(t) = X_B(R_i, t) \quad (III. 99)$$

b. Lit de solide traversé par un fluide en écoulement piston

On considère le cas d'un solide mono-dispersé (une seule taille R_0).

On considère un lit fixe de solide (contenant le réactif solide B traversé par un fluide en écoulement piston (contenant le réactif fluide A). La position à l'intérieur du lit fixe sera repérée par le volume total V_R depuis l'entrée du réacteur (volume du fût vide). La fraction de volume occupée par le solide est $(1 - \varepsilon)$, où ε est la porosité interparticulaire. Le flux molaire de A entrant dans le réacteur sera noté F_{A0} et le flux molaire de A à une position quelconque

dans le réacteur sera noté F_A . La vitesse de réaction rapportée au volume sera notée r_V . Cette vitesse est une fonction de C_A , X_B et R_0 .

Pour une réaction : $A + bB \rightarrow \text{Produits}$, le bilan de matière dans le réacteur piston s'écrit :

$$\text{Bilan sur le réactif solide (B): } n_{B0} \frac{\partial X_B}{\partial t} = \frac{b}{\rho'_B} r_V \quad (\text{III. 100})$$

$$\text{Bilan sur le réactif fluide (A): } \frac{\partial F_A}{\partial V_R} + \varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon) r_V = 0 \quad (\text{III. 101})$$

$$\text{Avec les conditions aux limites } \begin{cases} V_R = 0 \Rightarrow F_A = F_{A0} \\ t = 0 \Rightarrow X_B = 0 \end{cases}$$

- *Si la réaction est lente*

Si la réaction est lente (ou si F_{A0} est très grand), X_B et $F_A \approx F_{A0}$ sont uniformes et ne dépendent pas de la position V_R , mais seulement de t ; selon les mêmes expressions que le grain unique traité précédemment (cas du régime chimique)

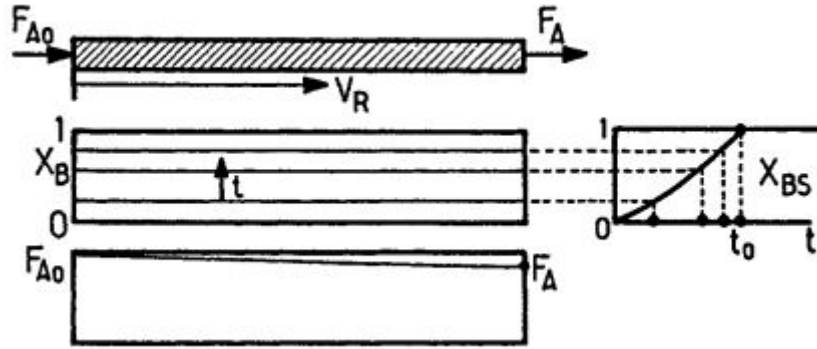


Figure III.15 : Conversion du solide dans un lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston - *cas d'une réaction lente*

- *Si la réaction est rapide*

Si la réaction est rapide, est consommé totalement à mesure qu'il rencontre du solide "frais" : on observe un front de réaction qui avance à vitesse constante dans le lit.

En négligeant le terme accumulation $\frac{\partial C_A}{\partial t}$, on retrouve :

$$\frac{\partial F_A}{\partial V_R} + \frac{\rho'_B(1 - \varepsilon)}{b} \frac{Q}{\Delta V_R} = 0 \quad (\text{III. 102})$$

Avec Q le débit de déplacement du front de réaction et ΔV_R l'épaisseur de la zone réactionnelle. Sur cette épaisseur ΔV_R , F_A passe de F_{A0} à 0 et X_B passe de 0 à 1. Ceci se fait dans le temps $\Delta t = \frac{\Delta V_R}{Q}$:

On a donc :

$$\frac{F_{A0}}{\Delta V_R} + \frac{\rho'_B(1-\varepsilon)}{b} \frac{Q}{\Delta V_R} = 0 \quad (III.103)$$

Le débit de déplacement du front de réaction vaut donc :

$$Q = \frac{bF_{A0}}{\rho'_B(1-\varepsilon)} \quad (III.104)$$

Le front de réaction ressort du réacteur au bout du temps :

$$t = \frac{V_R}{Q} = \frac{V_R \rho'_B(1-\varepsilon)}{bF_{A0}} \quad (III.105)$$

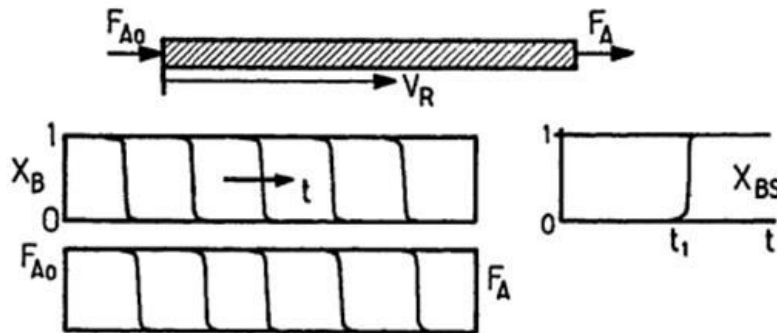


Figure III.16 : Conversion du solide dans un lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston - cas d'une réaction rapide.

- *Si la réaction est modérée*

Si la vitesse de réaction n'est ni particulièrement rapide ni très lente, il faut intégrer numériquement le système d'équations aux dérivées partielles écrit précédemment.

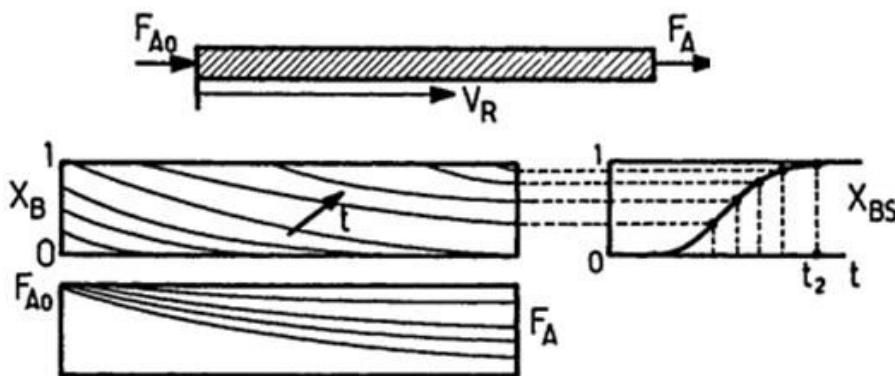


Figure III.17 : Conversion du solide dans un lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston - cas d'une réaction modérée

c. Lit de solide traversé par un fluide en mélange parfait

C'est typiquement le cas d'un lit fluidisé avec solide non circulant ; on se limitera toujours au cas du solide mono dispersé de taille R_0 .

Le taux de conversion du solide X_B et l'évolution au cours du temps de la concentration en réactif fluide C_A sont obtenus par résolution simultanée :

$$\text{Bilan sur le réactif solide (B): } n_{B0} \frac{dX_B}{dt} = \frac{b}{\rho_B} r_V \quad (III.106)$$

$$\text{Bilan sur le réactif fluide (A): } F_{A0} - (1 - \varepsilon)r_V V_R = F_A \varepsilon V_R \frac{dC_A}{dt} \quad (III.107)$$

Cas particulier

Si A est très réactif et B est en excès on a alors $F_A \rightarrow 0$. Et si encore on néglige le terme $\frac{dC_A}{dt}$:

En combinant les deux bilans précédents ; on obtient

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{bF_{A0}}{\rho_B'(1 - \varepsilon)} \quad (III.108)$$

si F_{A0} est constant, X_B augmente linéairement en fonction du temps jusqu'au temps :

$t = \frac{V_R \rho_B'(1 - \varepsilon)}{bF_{A0}}$ de conversion totale, qui n'est autre que le temps stœchiométrique au bout

duquel on a apporté au solide tout le réactif nécessaire pour le convertir.

Ce calcul s'applique par exemple au traitement en lit fluidisé semi-continu (assimilé à un mélangeur parfait) d'une charge solide qui demeure dans le réacteur, par un débit constant de réactif gazeux.

III.2.3.2. Réacteurs à transformation continue des particules

Les réacteurs à transformation continue des particules sont des réacteurs à charge circulante : le solide se déplace en continu pendant l'opération. Pour les réacteurs à charge solide circulante en régime permanent, immergés dans une phase fluide de composition constante, dans le cas d'un solide monodispersé, C_A est constante, l'évolution d'un grain donné s'exprime en fonction du temps suivant l'expression de X_B (t , R_Q) déterminées dans les paragraphes précédents.

a. Pour un écoulement piston du solide

- Si les particules ont toutes la même taille, leur taux de conversion est celui d'une particule unique au bout d'un temps égal au temps de séjour.

- Si les particules ont des tailles variées, il faut pondérer le taux de conversion de chaque taille de particule en fonction de sa fraction pour obtenir le taux de conversion moyen $\bar{X}_B$.

Exemple d'application III.3

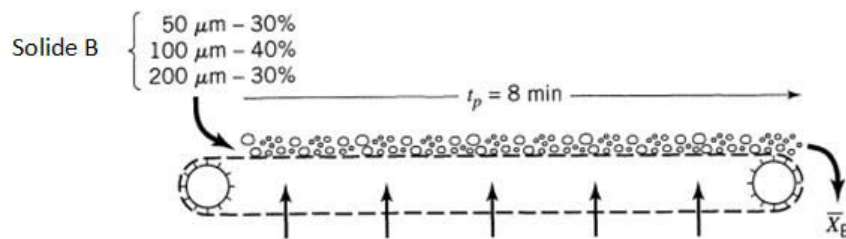
Une charge solide composée de particules de trois tailles différentes est alimentée en continu sous forme de couche mince sur une grille mobile, en contre-courant d'un flux de gaz réactif.

La composition de la charge est :

- 30% de particules de rayon $R_1 = 50 \mu\text{m}$
- 40% de particules de rayon $R_2 = 100 \mu\text{m}$
- 30% de particules de rayon $R_3 = 200 \mu\text{m}$

Dans les conditions opératoires considérées, le temps nécessaire à la conversion complète est respectivement de 5, 10 et 20 minutes pour les particules de rayons R_1, R_2 et R_3 . Pour un temps de séjour des solides de 8 minutes dans le gaz réactif, déterminer la conversion globale des solides sur la grille, en supposant que le processus est contrôlé par la réaction chimique.

Solution



D'après l'énoncé du problème, on peut considérer que les solides s'écoulent en piston avec $t = 8 \text{ min}$ et que le gaz est de composition uniforme. Par conséquent, pour un flux fluidisé, l'équation III.93 est applicable.

$$1 - \bar{X}_B = \left[1 - X_{B(R_1)}\right] \frac{F_{(R_1)}}{F} + \left[1 - X_{B(R_2)}\right] \frac{F_{(R_2)}}{F} + \left[1 - X_{B(R_3)}\right] \frac{F_{(R_3)}}{F}$$

Avec :

$$\begin{cases} \frac{F_{(R_1)}}{F} = 0.3 \\ \frac{F_{(R_2)}}{F} = 0.4 \\ \frac{F_{(R_3)}}{F} = 0.3 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} t_{0(R_1)} = 5 \text{ min} \\ t_{0(R_2)} = 10 \text{ min} \\ t_{0(R_3)} = 20 \text{ min} \end{cases}$$

Dans le cas où la réaction chimique est l'étape limitante, on a :

$$t = t_0 \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}\right] \Rightarrow \frac{t}{t_0} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$$

On aura alors : $1 - X_B = \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3$

Ainsi pour chaque granulométrie, on aura :

$$\left[1 - X_{B(R_i)}\right] = \left(1 - \frac{t}{t_{0(R_i)}}\right)^3$$

Les particules de rayon $R_1 = 50 \mu\text{m}$ ($t_{0(R_1)} = 5 \text{ min} < t = 8 \text{ min}$) sont entièrement convertie donc ne contribuent pas dans le calcul de la fraction non convertie ($1 - \bar{X}_B$), on obtiendra alors :

$$1 - \bar{X}_B = \left(1 - \frac{t}{t_{0(R_2)}}\right)^3 \frac{F_{(R_2)}}{F} + \left(1 - \frac{t}{t_{0(R_3)}}\right)^3 \frac{F_{(R_3)}}{F}$$

$$1 - \bar{X}_B = \left(1 - \frac{8}{10}\right)^3 0.4 + \left(1 - \frac{8}{20}\right)^3 0.3 = 0.068$$

Ainsi : $\bar{X}_B = 0.932$ soit 93.2%

b. Pour un écoulement parfaitement agité de solide mono-dispersé

Dans ce cas, la conversion du réactif dans une particule dépend de sa durée de séjour dans le lit, et sa résistance de contrôle appropriée est donnée par les équations des régimes étudiés (régime chimique, diffusion interne et diffusion externe). Cependant, la durée de séjour n'est pas identique pour toutes les particules dans le réacteur ; il est donc nécessaire de calculer une conversion moyenne $\bar{X}_B$ du matériau. Ainsi, pour les solides quittant le réacteur :

$$\left(\begin{array}{c} \text{valeur moyenne} \\ \text{de la fraction de} \\ B \text{ non convertie} \end{array}\right) = \sum_{\text{toute}} \left(\begin{array}{c} \text{fraction du réactif} \\ B \text{ non convertie} \\ \text{restant dans le} \\ \text{réacteur pendant} \\ \text{une durée comprise} \\ \text{entre } t \text{ et } t + dt \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} \text{fraction du flux} \\ \text{de sortie} \\ \text{qui est restée dans} \\ \text{le réacteur pendant} \\ \text{une durée comprise} \\ \text{entre } t \text{ et } t + dt \end{array}\right)$$

En termes d'équations, en tenant compte de la DTS du solide, on écrira

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\infty (1 - X_B) E(t) dt \quad 0 \leq X_B \leq 1 \quad (III.109)$$

Ainsi :

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{t_0} (1 - X_B) E(t) dt \quad (III.110)$$

Tel que $E(t)$ représente la fonction de distribution des temps de séjour

Or, pour un réacteur agité ouvert (RAO) la fonction $E(t)$ est définie par :

$$E(t) = \frac{e^{-(t/\bar{t}_s)}}{\bar{t}_s} \quad (III.111)$$

Ou, $\bar{t}_s$ est le temps de séjour moyen

Ainsi, pour un écoulement en lit fluidisé (assimilé à un réacteur agité ouvert) de solides de taille unique qui est complètement converti en un temps t_0 , on obtient :

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{t_0} (1 - X_B) \left(\text{pour une} \begin{matrix} \text{particule} \\ \text{isolée} \end{matrix} \right) \frac{e^{-(t/\bar{t}_s)}}{\bar{t}_s} dt \quad (III.112)$$

Ou, t_0 est le temps de conversion complète d'une particule isolée.

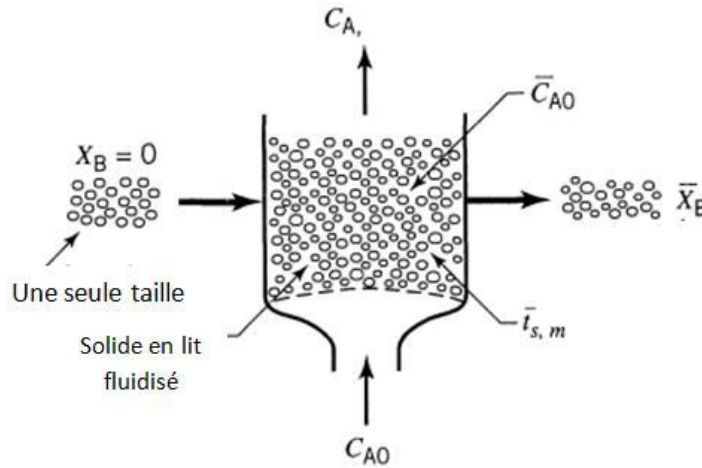


Figure III.18 : Conversion d'une particule isolée dans un lit fluidisé

– *S'il y a limitation par le transport externe* : $(1 - X_B) = 1 - \left(\frac{t}{t_0}\right)$

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{t_0} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right) \frac{e^{-(t/\bar{t}_s)}}{\bar{t}_s} dt \quad (III.113)$$

On trouve :

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{t}_s}{t_0} \left[1 - e^{(-t_0/\bar{t}_s)} \right] \quad (III.114)$$

Pour les conversions élevées, on a :

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{2} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right) - \frac{1}{3!} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^3 - \dots \quad (III.115)$$

– *S'il y a limitation par la réaction chimique (régime chimique)* : $(1 - X_B) = \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3$

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{t_0} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3 \frac{e^{-(t/\bar{t}_s)}}{\bar{t}_s} dt \quad (III.116)$$

Après intégration, on trouve :

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}_s}{t_0} - 6 \left(\frac{\bar{t}_s}{t_0} \right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}_s}{t_0} \right)^3 \left(1 - e^{(-t_0/\bar{t}_s)} \right) \quad (III.117)$$

Pour les conversions élevées, on a :

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right)^2 + \frac{1}{4120} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right)^3 - \dots \quad (III.118)$$

– S'il y a limitation par le transport interne (diffusion interne), aux conversions élevées

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right) - \frac{19}{420} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right)^3 - 0.00149 \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s} \right)^4 \dots \quad (III.119)$$

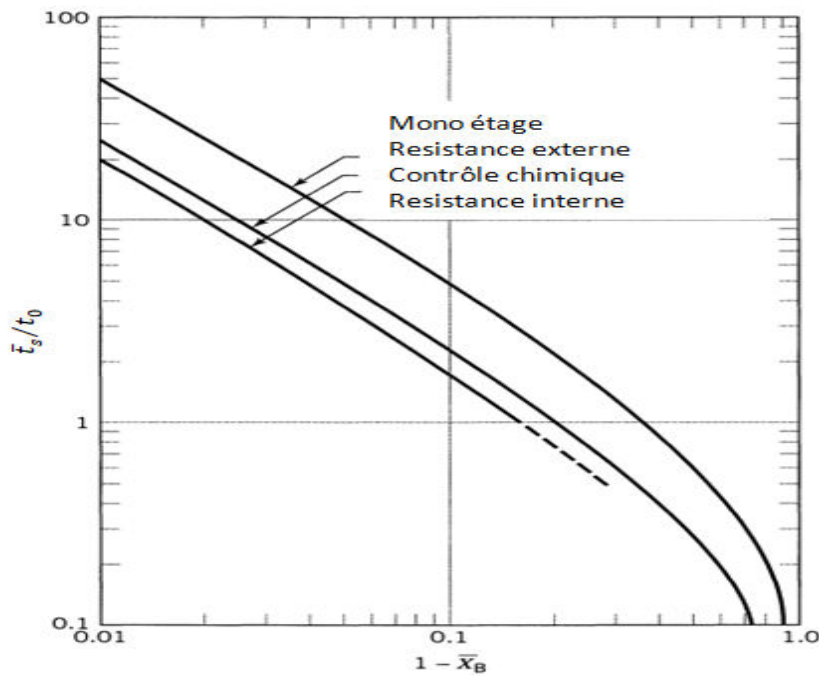


Figure III.19 : Conversion moyenne en fonction du temps de séjour moyen dans un lit dans fluidisé pour une particule isolée

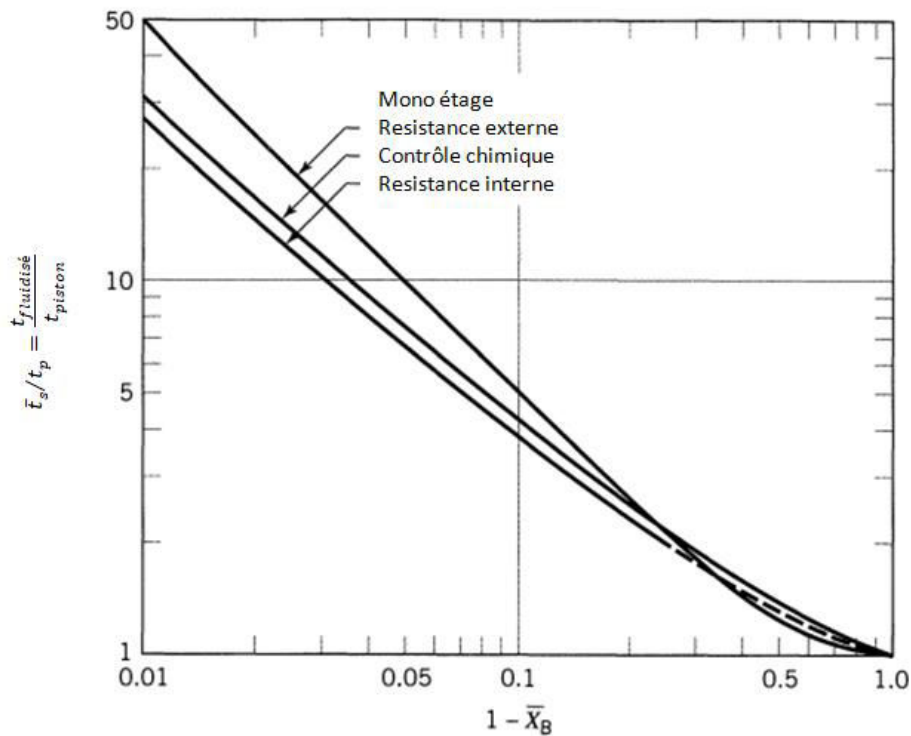


Figure III.20 : Comparaison du temps nécessaire pour obtenir une même conversion en écoulement mixte et en écoulement piston.

Les figures III.19 et III.20 présentent les résultats relatifs aux solides dans un lit fluidisé sous forme graphique. La figure III.20 montre que, pour des taux de conversion élevés, le réacteur à lit fluidisé requiert un temps de séjour des solides significativement plus important que le réacteur à écoulement piston.

Exemple d'application III.4

On souhaite réaliser l'oxydation d'un minerai de pyrrhotite dans un réacteur à lit fluidisé.

Selon la réaction : $\underbrace{A}_{\text{gaz}} + \underbrace{bB}_{\text{solide}} \rightarrow \text{produits}$

L'alimentation du réacteur est constituée de particules toutes identiques, pour lesquelles le temps nécessaire à la conversion complète est $t_0 = 20 \text{ min}$

Le temps de séjour moyen des particules dans le réacteur est $\bar{t}_s = 60 \text{ min}$. Pendant la réaction, les particules restent solides et leur taille ne varie pas. En supposant un mélange parfait des solides dans le réacteur, déterminer la fraction du minerai sulfuré initial qui reste non convertie à la sortie du réacteur on suppose que la diffusion externe n'est pas l'étape limitante.

Solution

Dans ce cas, il nous reste à comparer entre la diffusion interne et le régime chimique.

D'après l'équation III.106, on a :

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{t_0} (1 - X_B) \frac{e^{-(t/\bar{t}_s)}}{\bar{t}_s} dt$$

- Si la réaction chimique est l'étape limitante : $(1 - X_B) = \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3$

On alors :

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{t_0} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3 \frac{e^{-(t/\bar{t}_s)}}{\bar{t}_s} dt \frac{\bar{t}_s}{t_0} = \frac{60}{20} = 3$$

$$1 - \bar{X}_B = 1 - 3 \frac{\bar{t}_s}{t_0} + 6 \left(\frac{\bar{t}_s}{t_0}\right)^2 - 6 \left(\frac{\bar{t}_s}{t_0}\right)^3 \left(1 - e^{(-t_0/\bar{t}_s)}\right)$$

$$1 - \bar{X}_B = 1 - 3 \times 3 + 6 \times 3^2 - 6 \times 3^3 \left(1 - e^{(-1/3)}\right) = 0.0781$$

Comparons ce résultat avec celui que l'on obtiendra dans le cas de conversion élevée :

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right) - \frac{1}{20} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^2 + \frac{1}{4120} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^3$$

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{3}\right) - \frac{1}{20} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{1}{4120} \left(\frac{1}{3}\right)^3 = 0.0779$$

Les deux résultats (0.0781 et 0.0779) sont très proches

- Dans le cas où c'est la diffusion interne qui est l'étape limitante :

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right) - \frac{19}{420} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^3 - 0.00149 \left(\frac{t_0}{\bar{t}_s}\right)^4$$

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \left(\frac{1}{3}\right) - \frac{19}{420} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{1}{3}\right)^3 - 0.00149 \left(\frac{1}{3}\right)^4 = 0.062$$

Ainsi, la fraction de sulfure restante est comprise entre 6,2 % et 7,8 %, ou en moyenne de 7%

$$1 - \bar{X}_B \cong 7\%$$

Exercices

Exercice III.1

Des particules solides B de même taille sont traitées par un gaz contenant un réactif A. Le solide réagit pour donner un produit final solide de même taille en accord avec le modèle du cœur rétrécissant. Au bout d'une heure de contact, on obtient une conversion de 7/8 du solide

alors que pour une durée de 2 h, tout le solide est converti en produit. Quel est le mécanisme qui contrôle le procédé global ?

Exercice III.2

Dans un environnement uniforme, des particules solides de rayon égal à 4mm sont converties en 5 minutes à 87.5%.

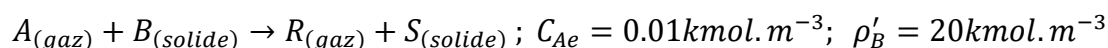
Les solides ne changent pas de taille durant la réaction et la vitesse est contrôlée par la diffusion dans les cendres.

Quelle est la conversion moyenne qu'on obtiendrait dans un réacteur à lit fluidisé opérant dans les mêmes conditions mais utilisant des solides constitué de 50% de particules de rayon $R_1=1\text{mm}$ et 50% de particules de rayon $R_2 = 2\text{mm}$?

Le temps de séjour moyen de ces solides dans le réacteur est de 30minutes

Exercice III.3

Des particules solides sphériques sont transformées en un produit ferme et non friable selon le modèle à cœur rétrécissant, comme suit :

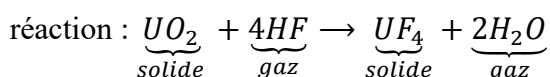


À partir des données du tableau ci-dessous déterminer le mécanisme limitant la vitesse de transformation du solide.

$dp(\text{mm})$	X_B	$t(\text{min})$
1	1	4
1.5	1	6

Exercice III.4

L'attaque de l'oxyde d'uranium UO_2 par l'acide fluorhydrique gazeux HF se fait selon la



Le tableau ci-dessous donne la variation du taux de conversion des particules d' UO_2 de diamètre 10 mm en fonction du temps

T(min)	4.0	12.0	26.5	35.0	42.0
X_B	0.21	0.54	0.875	0.96	0.99

On néglige la diffusion interne.

1. Quelle est le mécanisme qui contrôle la consommation des particules solides ?
2. On désire transformer une charge contenant 50% de particules de rayon 4mm et 50% de particules de rayon 2mm et obtenir 99% de conversion dans un réacteur à lit fluidisé. Déterminer le temps de séjour moyen de la charge solide dans le réacteur.

Exercice III.5

On considère un lit fluidisé contenant des particules de taille uniforme, où une réaction solide-gaz suit le modèle du noyau rétrécissant avec réaction limitante à la surface.

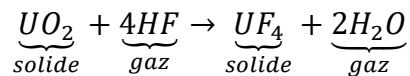
Dans le réacteur initial, les particules sont converties à 60 % en moyenne lorsqu'elles traversent le lit.

On envisage un second réacteur qui est deux fois plus long que le premier mais contenant la même quantité de solides et le même environnement gazeux.

Quelle serait la conversion moyenne des particules dans ce second réacteur ?

Exercice III.6

L'attaque de l'oxyde d'uranium UO_2 par l'acide fluorhydrique gazeux HF se fait selon la réaction suivante :



On attaque des particules sphériques d' UO_2 de 10 mm de diamètre dans un milieu de composition et de température uniformes. On obtient les valeurs suivantes du taux de conversion X_B de l'oxyde en fonction du temps d'attaque.

t (min)	4	12	25	35	42
X_B	0.32	0.64	0.875	0.96	0.99

L'examen de particules ayant partiellement réagi suggère que la réaction se fait suivant le modèle à cœur rétrécissant. On répète l'expérience avec des lots de particules de différents diamètres et on trouve pour le temps de consommation total t_0 d' UO_2 dans les mêmes conditions expérimentales.

Diamètre d_p (mm)	14	20
t_0 (min)	84	150

1. Quels sont le ou les mécanismes qui règlent la consommation des particules ? Trouver une équation décrivant cette consommation.
2. Quel serait le temps de consommation totale de particules de diamètre $d_p = 6mm$?

Bibliographie

Jacques Villermaux « Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs » Tec & Doc - Lavoisier, **1993**.

Juan A. Conesa « Chemical Reactor Design: Mathematical Modeling and Applications » Wiley-VCH. **2020**.

Martin Schmal « Chemical Reaction Engineering : Essentials, Exercises and Examples » CRC Press/Balkema. **2014**.

Octave Levenspiel « Chemical reaction engineering » John Wiley & Sons. **1999**.

Veronica Belandria, Anne-Marie Billet, Marie Debaq, Olivier Lecoq, Eric Schaer « Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs polyphasiques » Hal science **2019**.

Vishwas Govind Pangarkar « Design of Multiphase Reactors » John Wiley & Sons. **2015**.

Zeynep Ilsen Önsan ; Ahmet Kerim Avcı « Multiphase Catalytic Reactors Theory, Design, Manufacturing, and Applications » John Wiley & Sons. **2016**.