HAL open science

# Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs polyphasiques

Veronica Belandria, Anne-Marie Billet, Marie Debacq, Olivier Lecoq, Eric Schaer

## To cite this version:

Veronica Belandria, Anne-Marie Billet, Marie Debacq, Olivier Lecoq, Eric Schaer. Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs polyphasiques. Master. France. 2018. cel-02284558

**HAL Id: cel-02284558**

**https://hal.science/cel-02284558v1**

Submitted on 12 Sep 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

# Les réacteurs polyphasiques

*collection "Génie de la réaction chimique"*

*Paternité - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage des Conditions Initiales à l'Identique : http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/fr/*
*Nombre d'ECTS : 4*

janvier 2019
version 1.1

# Table des matières

**Objectifs** 4

**Avant-propos** 5

**Introduction générale** 7

I - **Quelques rappels avant de commencer** 8

1. RAPPELS sur les milieux poreux et granulaires ... 8

*1.1. Notions de porosités* ... 9
*1.2. Notion de tortuosité* ... 10

2. RAPPELS sur la catalyse ... 10

*2.1. Réaction chimique et catalyse* ... 10
*2.2. Catalyse hétérogène* ... 11

3. RAPPELS sur les phénomènes de transfert ... 13

*3.1. Transport externe autour d'un grain* ... 13
*3.2. Exercice : Conductance de transfert externe* ... 15
*3.3. Transfert interne dans un grain poreux* ... 15
*3.4. Théorie du double-film pour une interface gaz/liquide* ... 16

4. RAPPELS sur les réacteurs idéaux ... 19

*4.1. Réacteur parfaitement agité vs réacteur piston* ... 19
*4.2. Exercice : Avez-vous bien compris les réacteurs idéaux ?* ... 19

5. RAPPELS sur les bilans ... 19

*5.1. RAPPELS sur les bilans* ... 20
*5.2. Exercice : Fabrication de l'oxyde d'éthylène* ... 20

II - **Réactions et réacteurs à solide consommable** 22

1. Réactions à solide consommable ... 23

*1.1. Modèle à cœur rétrécissant* ... 24
*1.2. Autres modèles de réactions à solide consommable* ... 32
*1.3. Exercice : Oxydation du sulfure de zinc* ... 33
*1.4. Exercice : Oxydation du sulfure de zinc (version alternative)* ... 34
*1.5. Exercice : Identification du régime réactionnel* ... 34
*1.6. Exercice : Contribution de la diffusion dans les cendres* ... 35
*1.7. Exercice : Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde* ... 35

2. Réacteurs à solide consommable ... 36

*2.1. Différents types de réacteurs à solide consommable et critères de choix* ... 36
*2.2. Modèles de réacteurs à solide consommable* ... 37

III - **Réactions et réacteurs à catalyseur solide** 47

1. Réactions à catalyseur solide ... 48

*1.1. JEU SÉRIEUX : à la dérive* ... 49
*1.2. Transport externe autour d'un grain de catalyseur* ... 50
*1.3. Diffusion de la matière dans un grain de catalyseur* ... 51

*1.4. Exercice : QUIZ réactions à catalyseur solide* ... 60
*1.5. Exercice : Limitation par le transport externe* ... 63
*1.6. Exercice : Analyse d'une réaction catalytique* ... 64
*1.7. Désactivation des catalyseurs* ... 65
*1.8. JEU SÉRIEUX : analyse du jeu* ... 65

2. Réacteurs à catalyseur solide ... 67

*2.1. Technologies de réacteurs à catalyseur solide* ... 67
*2.2. Dimensionnement d'un réacteur à lit fixe fluide-solide* ... 76

IV - **Réactions et réacteurs gaz/liquide** 84

1. Réactions gaz/liquide ... 84

*1.1. Transfert gaz/liquide sans réaction chimique* ... 85
*1.2. Exercice : TP VIRTUEL : transfert de gaz dans une cuve agitée* ... 85
*1.3. Transfert gaz/liquide avec réaction chimique* ... 88
*1.4. Régimes de réactions gaz/liquide et choix du contacteur* ... 91

2. Réacteurs gaz/liquide ... 93

*2.1. Quelques éléments sur les différents types de réacteurs gaz/liquide* ... 95
*2.2. Synthèse* ... 97

3. Exercice : Réaction gaz-liquide en mode continu ... 98

4. Exercice : Réaction gaz-liquide en mode discontinu ... 98

**Conclusion** 99

**Glossaire** 100

**Nomenclature** 101

**Bibliographie** 105

# Objectifs

Ce module de formation est consacré à trois types de réacteurs polyphasiques :

- réacteurs fluide/solide (réacteurs à solide consommable) ;
- réacteurs fluides/solide catalytique (à catalyseur solide) ;
- réacteurs fluide/fluide (gaz/liquide).

Il vise à :

- faire comprendre les processus couplés de transport et de réactions, observés dans les réactions hétérogènes ;
- expliquer les concepts permettant de décrire et modéliser ces phénomènes, à partir de grandeurs mesurables ;
- choisir et dimensionner des réacteurs pour la mise en œuvre de réactions hétérogènes.

# Avant-propos

Ce module d'autoformation a été réalisé en 2017-2018 dans le cadre du projet Unit numéro 2016-7, avec le soutien financier de la *fondation Unit*.

Cnam

- Lilian BEZARD, Nicole CORSYN, Marie DEBACQ, François DELASTRE, Clément HAUSTANT & Astrid ROSSO
- remerciements : Jérôme DUPIRE, Christophe LE NOUAIL, Stéphanie MADER & Guillaume VATAN
- prestataires : Loïc ALEJANDRO (*Odigi*) ; Gaël BOURHIS, Simon CHAUVIN et Romain ENSELME (*Le Chant du cygne*) ; Gabriela GARCIA COVA (traductrice espagnol)

Ensiacet

- Anne-Marie BILLET
- remerciements : Henri DELMAS, Franck DUNGLAS, Carine JULCOUR et Hugues VERGNES

Ensic

- Éric SCHAER

IMT Mines Albi-Carmaux

- Fabien BAILLON & Olivier LECOQ

MinesParisTech

- Laure DE LA SALLE, Alain GAUNAND, Willy MORSCHEIDT & Nicolas VION

Universidad Autónoma de San Luis Potosí (Mexique)

- Mario MOSCOSA SANTILLÁN

Université d'Orléans

- Veronica BELANDRIA

Université Pierre et Marie Curie

- Isabelle MABILLE & Stéphanie OGNIER
- remerciements : Veronica AVALOS ROBERTTI

# Projet Unit « Génie des Réactions Hétérogènes » - GRCpoly


le cnam

Lilian BEZARD, Nicole CORSYN, Marie DEBACQ, François DELASTRE, Clément HAUSTANT & Astrid ROSSO

ENSIC

Éric SCHAER

IMT Mines Albi-Carmaux
École Mines-Télécom

Fabien BAILLON & Olivier LECOQ

MINES ParisTech | PSL

Laure DELASALLE, Alain GAUNAND, Willy MORSCHEIDT & Nicolas VION

Mario MOSCOSA SANTILLÁN

INP ENSIACET

Anne-Marie BILLET

iUT'O IUT ORLÉANS CHIMIE

Veronica BELANDRIA

UPMC SORBONNE UNIVERSITÉS

Isabelle MABILLE & Stéphanie OGNIER


Les suggestions que vous pourrez faire pour améliorer ce module seront bienvenues !

*marie.debacq@cnam.fr*

# Introduction générale

Pour introduire le cas des réacteurs polyphasiques, reprenons l'histoire relatée par Joseph LIETO* :

« Prenons l'exemple d'une personne (M. Martin) habitant dans la banlieue lyonnaise et qui doit aller faire une course à la Préfecture de Lyon. Un observateur indépendant constatera les faits suivants. Il voit partir M. Martin à 13 heures et le voit revenir à 16 heures avec les documents préfectoraux recherchés à la main. Il déduit donc qu'il faut 3 heures pour obtenir les documents. En réalité M. Martin a passé 2 heures en voiture (transport + recherche de place de parking), 1/2 heure en marchant et enfin 1/4 d'heure d'attente pour 1/4 d'heure d'interaction avec l'administration préfectorale. La cinétique réelle (chimique) d'obtention des documents prend place durant 1/4 d'heure. Pendant le reste du temps M. Martin se «transfère» dans l'espace (cinétique physique) jusqu'au «site actif» -le guichet -.

On voit donc qu'il ne faut pas confondre le temps nécessaire pour que deux réactifs se rencontrent avec le temps nécessaire pour que la réaction chimique prenne place (cassure et reformation de liaisons chimiques) une fois la rencontre effectuée. Ces deux temps caractéristiques sont à comparer dans le cadre de la compétition diffusion/réaction. »

On peut aussi prendre des exemples dans le domaine du génie des procédés.

VIDÉO : https://youtu.be/_h7AHmVoBGA

# Quelques rappels avant de commencer

I

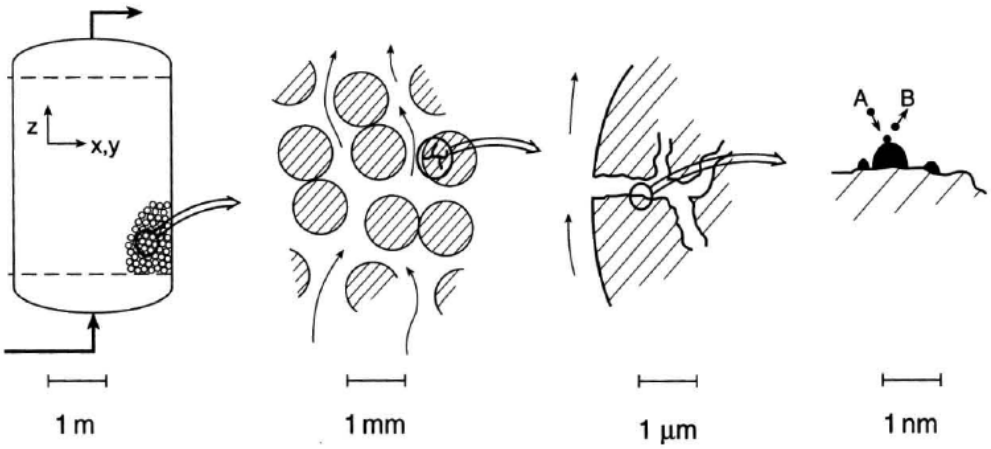
**Objectifs**

L'objet de cette partie est d'apporter quelques rappels sur les notions qui seront utiles pour l'étude des réacteurs polyphasiques.

Ce sera également l'occasion de préciser les notations qui seront utilisées par la suite.

Lorsque l'on travaille sur les réactions et réacteurs polyphasiques, on est amené à s'intéresser à plusieurs échelles de taille, du réacteur au site actif, en passant par les grains et leurs pores.

VIDÉO : https://youtu.be/KTlvF10MN_0




*Échelles de travail en génie des procédés en milieu hétérogène en présence d'un solide*

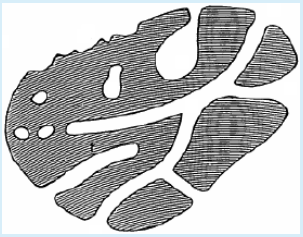
## 1. RAPPELS sur les milieux poreux et granulaires

VIDÉO : https://youtu.be/ZmQlHzRRCsI

## 1.1. Notions de porosités

### Définition : Porosité

La porosité est définie comme : $\varepsilon = \dfrac{volume\ "vide"}{volume\ total}$



*grain poreux*

On peut observer sur les grains différents types de pores : canaux, réseaux, "poches", pores non débouchant et rugosité de surface.

### Attention : Porosité inter- et intragranulaire

On distingue :

- la porosité interne des grains (c'est celle qui a été illustrée précédemment), on l'appelle porosité intragranulaire et on la note $\epsilon_p$ ;
- la porosité entre les grains, appelée porosité intergranulaire et notée $\varepsilon$ ; elle est de l'ordre de 0,4 pour un empilement de sphères de même taille.

### § Expérience : Mesures de la porosité

La porosité interne $\varepsilon_p$ se mesure à l'aide d'un porosimètre (à mercure par exemple).

### ? Exemple

Le tableau suivant donne les propriétés de quelques solides poreux.

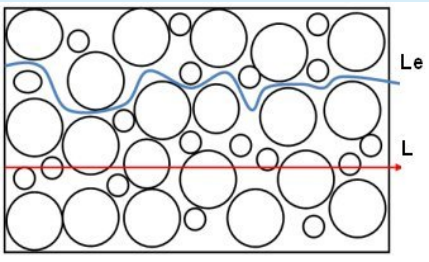
| Material | Porosity $\phi$ | Permeability $K$ (cm$^2$) | Surface per unit volume (cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Agar-agar | | $2 \times 10^{-10}$–$4.4 \times 10^{-9}$ | |
| Black slate powder | 0.57–0.66 | $4.9 \times 10^{-10}$–$1.2 \times 10^{-9}$ | $7 \times 10^3$–$8.9 \times 10^3$ |
| Brick | 0.12–0.34 | $4.8 \times 10^{-11}$–$2.2 \times 10^{-9}$ | |
| Catalyst (Fischer–Tropsch, granules only) | 0.45 | | $5.6 \times 10^5$ |
| Cigarette | | $1.1 \times 10^{-5}$ | |
| Cigarette filters | 0.17–0.49 | | |
| Coal | 0.02–0.12 | | |
| Concrete (ordinary mixes) | $\sim 0.10$ | | |
| Concrete (bituminous) | | $1 \times 10^{-9}$–$2.3 \times 10^{-7}$ | |
| Copper powder (hot-compacted) | 0.09–0.34 | $3.3 \times 10^{-6}$–$1.5 \times 10^{-5}$ | |
| Corkboard | | $2.4 \times 10^{-7}$–$5.1 \times 10^{-7}$ | |
| Fiberglass | 0.88–0.93 | | 560–770 |
| Granular crushed rock | 0.45 | | |
| Hair, on mammals | 0.95–0.99 | | |
| Hair felt | | $8.3 \times 10^{-6}$–$1.2 \times 10^{-5}$ | |
| Leather | 0.56–0.59 | $9.5 \times 10^{-10}$–$1.2 \times 10^{-9}$ | $1.2 \times 10^4$–$1.6 \times 10^4$ |
| Limestone (dolomite) | 0.04–0.10 | $2 \times 10^{-11}$–$4.5 \times 10^{-10}$ | |
| Sand | 0.37–0.50 | $2 \times 10^{-7}$–$1.8 \times 10^{-6}$ | 150–220 |
| Sandstone ("oil sand") | 0.08–0.38 | $5 \times 10^{-12}$–$3 \times 10^{-8}$ | |
| Silica grains | 0.65 | | |
| Silica powder | 0.37–0.49 | $1.3 \times 10^{-10}$–$5.1 \times 10^{-10}$ | $6.8 \times 10^3$–$8.9 \times 10^3$ |
| Soil | 0.43–0.54 | $2.9 \times 10^{-9}$–$1.4 \times 10^{-7}$ | |
| Spherical packings (well shaken) | 0.36–0.43 | | |
| Wire crimps | 0.68–0.76 | $3.8 \times 10^{-5}$–$1 \times 10^{-4}$ | 29–40 |

*Propriétés de quelques solides poreux*

### 1.2. Notion de tortuosité

**Définition : Tortuosité**

La tortuosité est définie par : $\tau_p = \dfrac{\text{longueur chemin réel}}{\text{longueur chemin direct}}$, soit $\tau_p = \dfrac{Le}{L}$ sur l'illustration suivante.




*tortuosité*

**Remarque : Valeur de la tortuosité**

La tortuosité $\tau_p$ est généralement comprise entre 2 et 6, mais peut aller jusqu'à 65. Elle demeure difficile à estimer (il n'existe pas de "tortuosimètre").

| Nature du catalyseur | $\varepsilon_i$ | $\tau_p$ |
|---|---|---|
| 1 % de palladium sur sphères commerciales d'alumine | 0,5 | 7,5 |
| Poudre de fer de 1 à 8 µm compactée en pastilles | 0,22 à 0,32 | 2,6 à 2,9 |
| Catalyseur Harshaw de synthèse du méthanol | 0,49 | 6,9 |
| Catalyseur Haldor-Topsoe de synthèse du méthanol | 0,43 | 3,3 |
| Catalyseur BASF de synthèse du méthanol | 0,50 | 7,5 |
| Catalyseur Girdler G 52 (33 % de nickel sur support en oxyde réfractaire) | 0,44 | 4,5 |
| Catalyseur Girdler G 58 (palladium sur alumine) | 0,39 | 2,8 |

*Valeurs de porosité et de tortuosité de quelques catalyseurs commerciaux*

## 2. RAPPELS sur la catalyse

VIDÉO : https://youtu.be/3SZh7TzSTBQ

### 2.1. Réaction chimique et catalyse

**Définition : Énergie d'activation**

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. En effet, pour démarrer un processus, on doit souvent faire face à une "barrière énergétique" (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage). Cette quantité est exprimée en kJ $mol^{-1}$ (par mole de réactif).

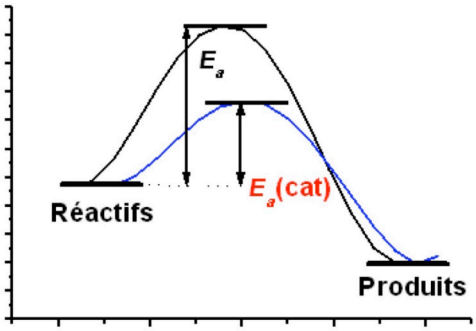
Une explication simplifiée de cette barrière d'énergie peut être donnée par le mécanisme suivant :

Pour que deux molécules puissent réagir, il faut que leurs nuages électroniques puissent entrer en contact. Pour cela, il leur faut vaincre leur répulsion électrique. Ceci nécessite qu'elles se heurtent avec un élan suffisant et avec l'orientation adéquate. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation (représentant grossièrement l'énergie à fournir pour passer la "barrière d'énergie" à franchir dans la première partie du chemin de la réaction).

Il faut en quelque sorte d'abord fournir un "effort" pour casser les liaisons, avant d'en créer d'autres.

### Le catalyseur diminue l'énergie d'activation

Cette énergie d'activation peut être diminuée, en utilisant un catalyseur, comme illustré ci-après.




### Définition : Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction sans modifier son enthalpie libre de réaction (l'équilibre). Il vaut mieux adopter cette définition que de dire que le catalyseur accélère la réaction sans être lui-même consommé ou modifié. Il peut en effet s'empoisonner ou vieillir.

### Pour aller plus loin

*https://youtu.be/yO_RQP3Nod0*

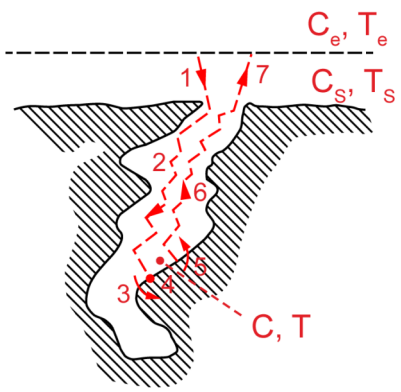
*https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_for_the_Biosciences_(Chang)/09%3A_Chemical_Kinetics/9.05%3A_The_Effect_of_Temperature_on_Reaction_Rates*

## 2.2. Catalyse hétérogène

### Grain de catalyseur

Le courant de fluide réactif parcourt le réacteur en passant entre les grains catalytiques. On représente ci-contre 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.

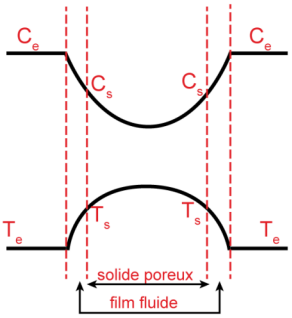
Ici on note $C_e$ et $C_s$ la concentration d'un réactif-clé à l'extérieur du grain et en surface du grain (respectivement). De façon similaire, Te et Ts sont les températures régnant à l'extérieur et en surface du grain (respectivement).




*Sept étapes lors d'une réaction catalysée par un solide*

De même, d'un point de vue thermique, la réaction a lieu dans les pores du grain, où la température va augmenter (si la réaction est exothermique), puis ce flux thermique va se propager par conduction dans le catalyseur, puis par transfert externe à travers la couche-limite fluide autour du grain.

D'où les profils habituels de concentration et température suivants (pour le cas d'une réaction exothermique).




*Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux*

## Notion fondamentale : Surface active du catalyseur

Dans le cas de la catalyse hétérogène, la `surface active` du catalyseur doit être la plus grande possible pour favoriser la réaction.

## Exemple : Utilisation industrielle de catalyseurs solides

La synthèse de l'ammoniac $NH_3$ est un exemple d'utilisation de la catalyse hétérogène dans un procédé industriel (procédé Haber-Bosch, des noms de ses inventeurs en 1910).

L'équation de la réaction est la suivante : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

On utilise un catalyseur solide à base de fer métallique $Fe$, qui permet d'abaisser la température de travail (450°C). La synthèse est réalisée sous 250 bar.

On peut également citer comme exemple les pot catalytiques des automobiles, dont le catalyseur (à base de palladium $Pd$, platine $Pt$ et rhodium $Rh$) permet la réduction ou l'oxydation des gaz nocifs ( $CO$ et $NO_x$ notamment) issus de la combustion incomplète dans le moteur en composés inoffensifs ($H_2O$, $CO_2$, $N_2$).

# 3. RAPPELS sur les phénomènes de transfert

**Objectifs**

Rappelons quelques éléments utiles sur les phénomènes de transfert.

On commencera par le cas d'un grain poreux baigné dans un fluide. Puis nous rappellerons la théorie du double-film au niveau d'une interface gaz/liquide.

Comme toujours en génie des procédés, les phénomènes de transfert jouent un rôle important dans les réacteurs, *a fortiori* lorsqu'ils sont polyphasiques. Car comme cela a été montré en introduction de ce module, la vitesse d'un phénomène réactionnel, ne dépend pas seulement de la cinétique chimique, mais aussi des éventuelles limitations de transfert externe, interne ou aux interfaces.

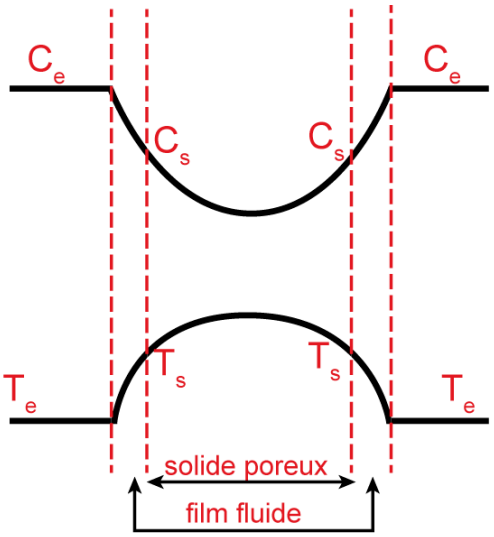
VIDÉO : https://youtu.be/vY3MSUNq0-c

## 3.1. Transport externe autour d'un grain

Considérons une particule poreuse au sein d'un fluide. Cette particule est entourée d'un film fluide au sein duquel se produit le transport externe et dans lequel il y a donc un profil de concentration et un profil de température : $C_e$ est la concentration loin de la particule et $C_s$ la concentration en surface de la particule ; $T_e$ est la température loin de la particule et $T_s$ la température en surface de la particule.



Marie DEBACQ




*Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux*

Il existe également un profil de concentration et un profil de température au sein de la particule, lié à la diffusion et à la conduction internes dans le grain poreux.

## Rappel : Densités des flux

La densité de flux de matière s'écrit $N = k_D \cdot (C_e - C_s)$, où $k_D$ est la conductance de transfert de matière.

La densité de flux de chaleur s'écrit $\varphi = h \cdot (T_e - T_s)$, où $h$ est la conductance (ou coefficient) de transfert thermique.

Le transport externe se fait essentiellement par convection*, d'où la forme des relations rappelées ci-dessus.

## Méthode : Corrélation pour un lit fixe de particules

Dans le cas d'un lit fixe de particules, les corrélations de RANZ-LEVENSPIEL permettent d'estimer les conductances de transfert externe :

- pour le transport de matière, le nombre de SHERWOOD :
$$Sh = \frac{k_D \cdot d_p}{D} = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$
- pour le transport de chaleur, le nombre de NUSSELT :
$$Nu = \frac{h \cdot d_p}{\lambda} = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$$

où on retrouve le nombre de REYNOLDS $Re = \dfrac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$, le nombre de SCHMIDT $Sc = \dfrac{\mu}{\rho \cdot D}$ et le nombre de PRANDLT $Pr = \dfrac{\mu \cdot c_p}{\lambda}$,

avec $u$ la vitesse en fût vide, $d_p$ le diamètre équivalent des particules, $\rho$, $\mu$, $D$, $\lambda$ et $c_p$ respectivement la masse volumique, la viscosité, la diffusivité moléculaire, la conductivité thermique et la capacité calorifique massique du fluide.

### Méthode : Corrélation en milieu suspendu

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

$$Sh = 2 + \frac{1}{3} \cdot (Ar \cdot Sc)^{1/3}$$

avec le nombre d'ARCHIMÈDE défini par $Ar = \dfrac{g \cdot d_p^3 \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_s)}{\mu^2}$.

### Remarque : Corrélation pour un grain seul

On trouve des corrélations de la forme $Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$ et $Nu = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$ qui correspondent au cas d'un grain isolé.

Il existe évidemment de nombreuses autres corrélations pour estimer les coefficients de transfert, notamment pour des grains non sphériques ou bien si le fluide est soit un gaz soit un liquide.

### Notion fondamentale : Ordres de grandeur

Pour les gaz, le nombre de SCHMIDT et le nombre de PRANDLT sont de l'ordre de 1.

Dans un liquide, le nombre de SCHMIDT est de l'ordre de 1000.

## 3.2. Exercice : Conductance de transfert externe

Le coefficient de transport externe $k_D$ :

- ☐ est constant.
- ☐ dépend des conditions hydrodynamiques.
- ☐ ne dépend que de la température.

## 3.3. Transfert interne dans un grain poreux

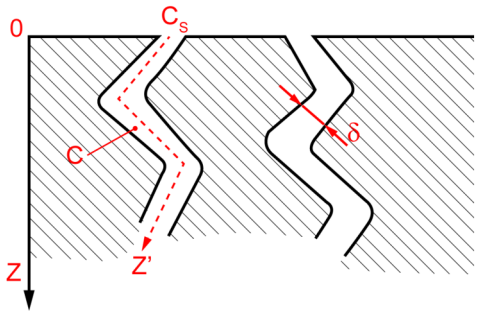
### Rappel

Le vecteur densité de flux de matière s'écrit : $\vec{N} = -D_e \cdot \overrightarrow{grad}\, C$, où $D_e$ = $\dfrac{\varepsilon_p \cdot \mathcal{D}}{\tau_p}$ est la diffusivité effective, qui tient compte de la porosité interne des grains $\varepsilon_p$ et de la tortuosité des pores $\tau_p$ (notions rappelées *ici* *(cf. p.8)* ).

Le vecteur densité de flux de chaleur s'écrit : $\vec{\varphi} = -\lambda_e \cdot \overrightarrow{grad}\, T$, où $\lambda_e$ est la conductivité thermique effective.

La relation concernant le transfert de matière est illustrée sur la figure ci-contre.

$C_s$ est la concentration en surface de la particule et $C$ la concentration dans les pores. Cette dernière varie en fonction de la distance par rapport à la surface du grain : $C(z)$, selon la loi écrite précédemment.




*Modèle des pores tortueux*

Le transfert interne se fait par diffusion*, d'où la forme des relations rappelées ci-après.

### Méthode : Diffusivité dans un gaz

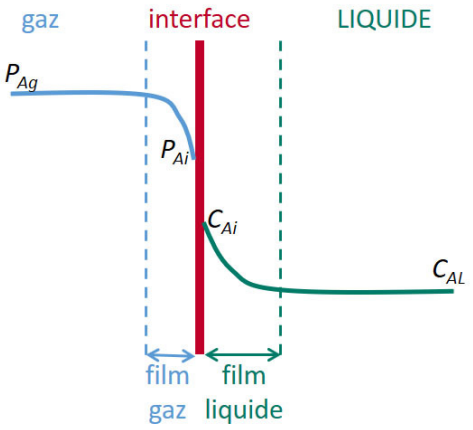
Pour un gaz, la diffusivité $\mathcal{D}$ dans les pores est telle que : $\frac{1}{\mathcal{D}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D}$, où $D$ est la diffusivité moléculaire et où la diffusivité de KNUDSEN est donnée approximativement pour un gaz par $D_K = \frac{1}{3} \cdot \delta_p \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \mathbb{R} \cdot T}{\pi \cdot M}} \approx 1,534 \cdot \delta_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$, $\delta_p$ étant le diamètre moyen des pores (cette relation est valable si ces pores ont une taille supérieure à environ 5 $10^{-9}$ m), $\mathbb{R}$ la constante des gaz parfaits, $T$ la température de travail et $M$ la masse molaire.

### Méthode : Diffusivité dans un liquide

Pour un liquide, la diffusivité $\mathcal{D}$ dans les pores est égale à la diffusivité moléculaire $D_j$ de l'espèce $j$. Mais cette dernière dépend des flux des différentes espèces et des diffusivités moléculaires des binaires constitués par $j$ avec chacune des autres espèces présentes ; elle est donc difficile à estimer.

## 3.4. Théorie du double-film pour une interface gaz/liquide

Selon la théorie du double film de WHITMAN (1924), il existe de part et d'autre de l'interface une couche limite laminaire où le transfert de matière est régi par la diffusion*. On peut représenter ce transfert de matière à l'interface entre les deux phases fluides, ainsi que les profils de pression partielle et de concentration, selon le schéma ci-dessous.




*double-film de WHITMAN*

Le flux molaire d'espèce $A$ transféré par unité de volume de contacteur est donné par l'expression :

$$\Phi_A = k_G \cdot a \cdot \frac{P_{Ag} - P_{Ai}}{\mathbb{R} \cdot T} = k_L \cdot a \cdot (C_{Ai} - C_{AL})$$

où :

- $a$ est l'aire interfaciale par unité de volume de contacteur [m$^2$ m$^{-3}$],
- $k_L$ et $k_G$ sont les conductances de transfert pour chaque phase [m s$^{-1}$] et selon la théorie de WHITMAN, le transfert dans les films étant régi par la diffusion, $k_L = \dfrac{D_{A\,liq}}{\text{épaisseur du film liquide}}$ et $k_G = \dfrac{D_{A\,gaz}}{\text{épaisseur du film gazeux}}$, où $D_{A\,liq}$ est le coefficient de diffusion de $A$ dans la phase liquide et $D_{A\,gaz}$ le coefficient de diffusion de $A$ dans la phase gazeuse.

## Remarque

$C_{Ai}$ et $P_{Ai}$, concentration à l'interface côté liquide et pression partielle à l'interface côté gaz, sont -en toute première approximation- reliées par la loi de HENRY : $P_{Ai} = He \cdot C_{Ai}$, où $He$ est la constante de HENRY.

## Notion fondamentale

Comme il est en pratique impossible de mesurer les concentrations et pressions partielles à l'interface, on utilise plutôt l'expression :

$$\Phi_A = K_G \cdot a \cdot \frac{P_{Ag} - P_A{}^*}{\mathbb{R} \cdot T} = K_L \cdot a \cdot (C_A{}^* - C_{AL})$$

où :

- $C_A{}^*$ est la concentration fictive en équilibre avec $P_{Ag}$,
- $P_A{}^*$ est la pression fictive en équilibre avec $C_{AL}$,
- $K_L$ et $K_G$ sont les coefficients de transfert globaux pour chaque phase [m s$^{-1}$].

Les coefficients de transfert globaux s'obtiennent à partir des conductances de transfert selon :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{\mathbb{R} \cdot T}{He \cdot k_G} \quad \& \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{He}{\mathbb{R} \cdot T \cdot k_L}$$

Compte tenu de ces expressions,

- lorsque la constante de HENRY $He$ est élevée (ce qui correspond à une faible solubilité du gaz), la résistance au transfert est principalement localisée dans le film liquide ;
- lorsque la constante de HENRY $He$ est faible (ce qui correspond à une forte solubilité du gaz) la résistance au transfert est principalement localisée dans le film gazeux.

## Méthode : Détermination des paramètres

De nombreuses corrélations sont disponibles dans la littérature pour le calcul des conductances de transfert de matière entre phases.

Il faut par ailleurs déterminer l'aire interfaciale.

Par exemple dans le cas du transfert gaz/liquide, ceci implique l'utilisation de modèles sur la génération, la coalescence et la rupture des gouttes (moyennant la connaissance des propriétés de tension de surface et des phénomènes capillaires), ainsi que sur leur mouvement (modèle de la bulle de Taylor par exemple).

Dans la pratique, il peut s'avérer plus aisé et plus fiable de déterminer directement le produit $k_L \cdot a$ expérimentalement. Ceci peut être effectué par des méthodes physiques (par exemple avec analyse d'images) ou chimiques (méthode des sulfites par exemple).

## Pour aller plus loin : Autres théories du transfert de matière entre phases

D'autres théories existent pour représenter le transfert de matière entre phases. On peut notamment citer la théorie de la pénétration dûe à HIGBIE (1935) et la théorie du renouvellement de l'interface de DANCKWERTS (1951).

On a donc rappelé la forme des expressions des débits de matière et de chaleur en transport externe autour d'un grain, ou plus généralement près d'une interface :

- $F$ = $k_D \cdot surface \cdot \Delta C$ pour le transfert de matière, où $k_D$ est la conductance de transfert de matière ;
- $\phi$ = $h \cdot surface \cdot \Delta T$ pour le transfert thermique, où $h$ est la conductance (ou coefficient) de transfert thermique.

Tandis que pour la diffusion interne unidirectionnelle dans la direction $z$ à l'intérieur d'une phase ou d'un milieu poreux, les densités de flux s'écrivent :

- $N$ = $-D_e \cdot \dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z}$ pour le transfert de matière, où $D_e$ = $\dfrac{\epsilon_p \cdot \mathcal{D}}{\tau_p}$ est la diffusivité effective ;
- $\varphi$ = $-\lambda_e \cdot \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$ pour le transfert thermique, où $\lambda_e$ est la conductivité thermique effective.

Enfin pour le transfert au niveau d'une interface gaz/liquide, le flux volumique vaut :

- $\Phi_A$ = $K_G \cdot a \cdot \dfrac{P_{Ag} - P_A{}^*}{\mathbb{R} \cdot T} = K_L \cdot a \cdot (C_A{}^* - C_{AL})$, où $K_L$ et $K_G$ sont les coefficients de transfert globaux pour chaque phase.

On a également vu que l'on dispose dans la littérature soit de valeurs des conductances de transfert et des diffusivités, soit de corrélations pour les estimer (plus ou moins facilement selon les configurations) ; il existe également des méthodes expérimentales -pas toujours très simples à mettre en œuvre- pour y accéder.

# 4. RAPPELS sur les réacteurs idéaux

## 4.1. Réacteur parfaitement agité vs réacteur piston

**Réacteur piston vs réacteur parfaitement agité**

## 4.2. Exercice : Avez-vous bien compris les réacteurs idéaux ?

### Exercice : Fabriquer un réacteur piston

On peut fabriquer un réacteur piston avec un tube, en y plaçant :

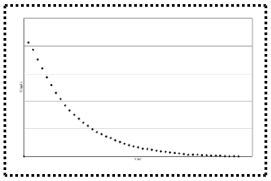
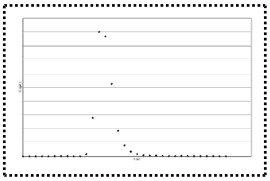
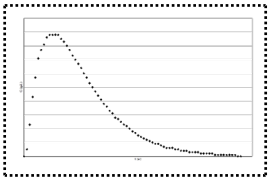
- ☐ rien
- ☐ du garnissage ou des grains de catalyseur
- ☐ un piston

### Exercice : Étude hydrodynamique de trois réacteurs réels

On a réalisé l'étude hydrodynamique de 3 installations : une colonne garnie, un réacteur agité et une cascade de deux réacteurs agités (ces deux réacteurs ayant un volume utile identique). L'étude a été effectuée par une injection impulsion d'un traceur.

Les graphiques représentent les réponses obtenues en sortie de chaque équipement (concentration du traceur mesurée en sortie en fonction du temps).

Indiquez à quel équipement correspond chaque réponse.

| cascade de deux réacteurs agités | colonne garnie | réacteur agité |
|---|---|---|
| | | |

# 5. RAPPELS sur les bilans

**Objectifs**

Rappelons la manière d'écrire les bilans de matière.

## 5.1. RAPPELS sur les bilans

Pour revoir les bilans de matière, regardez cette *série de vidéos*, et en particulier celle consacrée aux *bilans*.

### Rappel

En résumé, écrire un bilan de matière consiste à écrire la conservation de la masse.

Cependant, dès que l'on est confronté à un réacteur, siège d'une ou plusieurs réactions, c'est en flux molaires qu'il faudra raisonner. Le bilan général s'écrit alors :

$$F_j^e + \left(\sum_i \nu_{ij} \cdot r_i\right) \cdot V = F_j^s + \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}$$

où les exposants $e$ et $s$ désignent l'entrée et la sortie du système,

$F_j$ et $n_j$ sont respectivement le flux molaire et le nombre de moles de l'espèce $j$,

$\nu_{ij}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce $j$ dans la réaction numéro $i$,

$r_i$ est la vitesse de la réaction numéro $i$,

$V$ est le volume du système.

*ATTENTION, il n'est possible d'écrire ce bilan que sur un système uniforme !*

Selon le type de réacteur, ce bilan devra donc s'écrire sur le réacteur complet (pour les réacteurs parfaitement agités) ou seulement sur une portion du réacteur (suffisamment petite pour pouvoir être considérée comme uniforme).

### Pour aller plus loin

Pour voir la manière d'écrire les bilans dans de nombreuses situations plus ou moins complexes, rendez-vous sur le site *BALICE*.

## 5.2. Exercice : Fabrication de l'oxyde d'éthylène

### Bilans matière sur une installation de production d'oxyde d'éthylène

La fabrication de l'*oxyde d'éthylène* est réalisée par oxydation directe de l'éthylène par l'air, selon les équations suivantes :

$$\begin{array}{rcll} 7\,C_2H_4 + 6\,O_2 & \rightarrow & 6\,C_2H_4O + 2\,CO_2 + 2\,H_2O & (1) \\ C_2H_4O + 2,5\,O_2 & \rightarrow & 2\,CO_2 + 2\,H_2O & (2) \end{array}$$

Le schéma de l'installation montre que tout l'oxyde d'éthylène produit dans le réacteur est éliminé par un lavage à l'eau dans l'absorbeur (AB), lavage au cours duquel une partie de l'eau formée est entraînée (point F). Cet absorbeur élimine également, par solubilité dans l'eau, une mole de $CO_2$ pour 20 moles d'oxyde d'éthylène. Par conséquent, au point F, le rapport ($CO_2$/oxyde d'éthylène) = (1/20). Les autres constituants ne sont pas absorbés.

L'unité fonctionne en régime stationnaire avec les débits d'appoint donnés dans la figure.

La purge élimine 61 kmol $h^{-1}$ d'éthylène.

Le rendement en oxyde d'éthylène, calculé par rapport à l'éthylène est de 82,54%.

La teneur en eau dans la purge (P) correspond à la tension de vapeur d'eau à 45°C de 0,094 atm (soit 71,88 mm de mercure). La pression totale absolue est de 13,95 atm et le mélange est supposé idéal.

Le taux de recyclage ($m_{recyclage}/m_{appoint}$) est de 6,75.

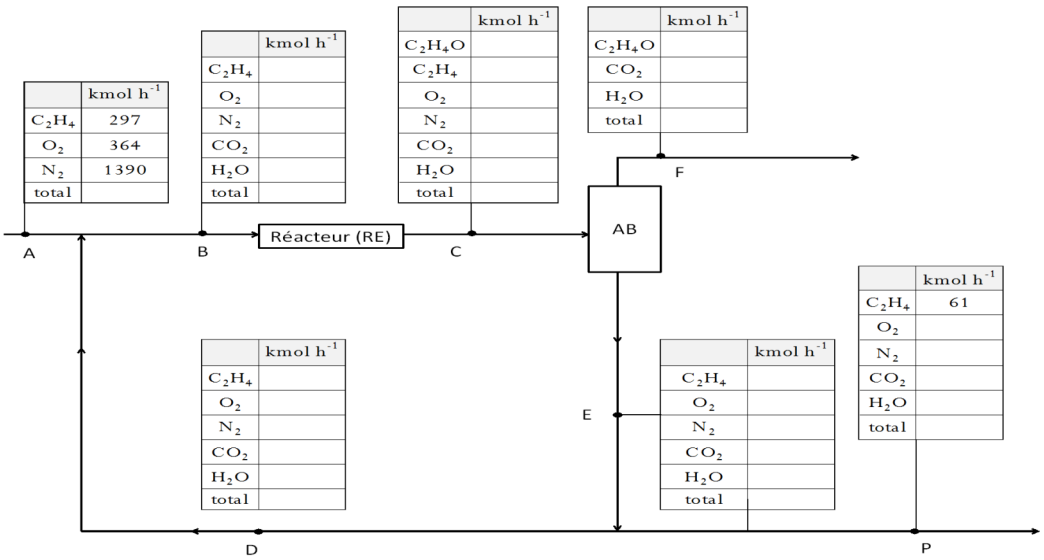



*schéma du procédé de production d'oxyde d'éthylène*

**Question**

Calculer les débits molaires en tout point du schéma.

* *

*

Nous avons donc revu :

- les caractéristiques fondamentales des milieux granulaires ou poreux,
- les bases de catalyse hétérogène,
- les bases de phénomènes de transfert (transferts de matière et de chaleur),
- et les bases de Génie de la Réaction Chimique (bilans de matière et d'énergie & réacteurs idéaux),

indispensables pour aborder sereinement le génie de la réaction chimique hétérogène.

# Réactions et réacteurs à solide consommable

II

**Objectifs**

Les objectifs de cette partie sont :

- se familiariser avec les couplages transferts-réaction,
- apprendre à identifier le(s) phénomène(s) limitant(s) et/ou le régime réactionnel,
- choisir et prédimensionner le réacteur fluide / solide consommable industriel.

Dans les réacteurs à solide consommable, un réactif solide est consommé en présence d'un réactif disponible en phase fluide (liquide ou gazeuse). Le ou les produit(s) de réaction peuvent être fluides et/ou solides.

VIDÉO : https://youtu.be/8Z0Xx15JB-U

On peut citer quelques exemples de ce type de réactions :

- pyrolyse de matériaux carbonés et décomposition thermique de composés organiques ou inorganiques :

$$NH_4NO_{3\,solide} \rightarrow N_2O_{gaz} + 2\ H_2O_{gaz}$$

- calcination de carbonates et déshydratation d'oxydes :

$$CaCO_{3\,solide} \rightarrow CaO_{solide} + CO_{2\,gaz}$$

ou bien $Mg(OH)_{2\,solide} \rightarrow MgO_{solide} + H_2O_{gaz}$

- gazéification du charbon : $\begin{cases} C_{solide} + H_2O_{gaz} \rightarrow CO_{gaz} + H_{2\,gaz} \\ C_{solide} + 2\ H_2O_{gaz} \rightarrow CO_{2\,gaz} + 2\ H_{2\,gaz} \\ C_{solide} + 2\ H_{2\,gaz} \rightarrow CH_{4\,gaz} \end{cases}$
- combustion du charbon : $\begin{cases} C_{solide} + O_{2\,gaz} \rightarrow CO_{2\,gaz} \\ C_{solide} + CO_{2\,gaz} \rightarrow 2\ CO_{gaz} \end{cases}$
- oxydation du souffre : $S_{solide} + O_{2\,gaz} \rightarrow SO_{2\,gaz}$
- oxydation de métaux : $2\ Fe_{solide} + O_{2\,gaz} \rightarrow 2\ FeO_{gaz}$
- calcination / réduction d'oxydes métaliques : $Fe_2O_{3\,solide} + 3\ H_{2\,gaz} \rightarrow 2\ Fe_{solide} + 3\ H_2O_{gaz}$
- fabrication du combustible nucléaire :



Marie DEBACQ

$$UO_2F_2 + H_2O \rightarrow \frac{1}{3}U_3O_8 + 2\ HF + \frac{1}{6}O_2 \text{ puis } \frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{2}{3}\ H_2 \rightarrow UO_2 + \frac{2}{3}\ H_2O$$

*
* *

On s'intéressera à la réaction type suivante, qui permet de représenter la diversité des exemples précédents :

$$A_{fluide} + \nu B_{solide} \rightarrow \text{produits}$$

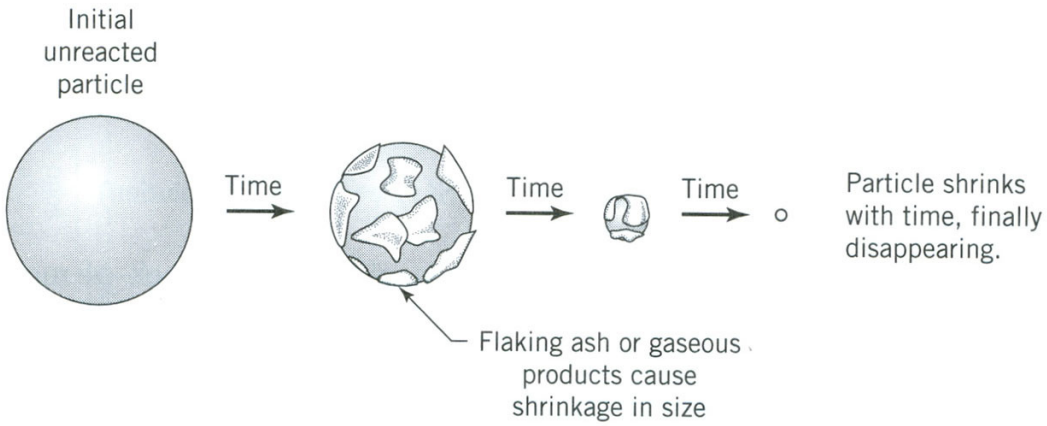
Cette réaction est d'ordre $n$ par rapport au fluide réactif $A$. Les produits de réaction peuvent être solides et/ou gazeux.

# 1. Réactions à solide consommable

VIDÉO : https://youtu.be/zYOk6Xknxgk

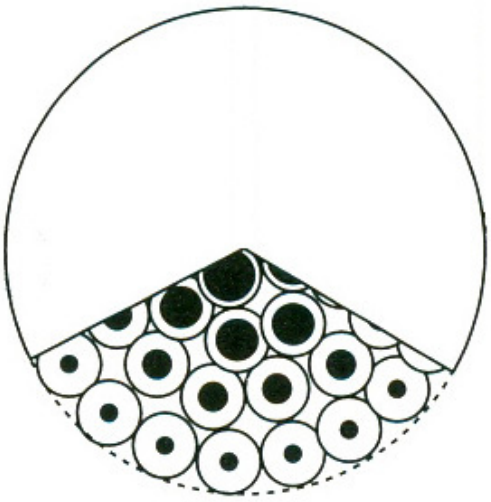
Il existe plusieurs modèles de transformation des grains :

- pour les grains non poreux :
  - `modèle à cœur rétrécissant` (le produit de réaction solide forme des cendres adhérentes poreuses autour du cœur de grain qui n'a pas encore réagit)
  - `modèle du grain rétrécissant` (il n'y a pas de produit de réaction solide, donc pas de cendres adhérentes)



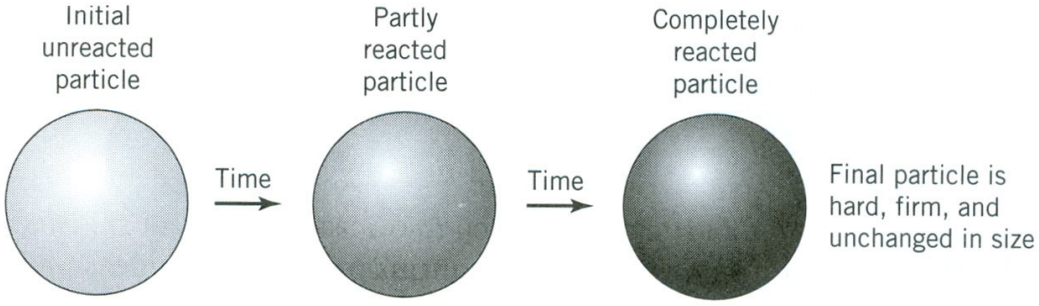

*Modèle à cœur rétrécissant*

- pour les grains poreux : `modèle de la particule constituée de grains non poreux`



*Modèle à deux échelles de taille*

- pour les grains très poreux : `modèle à conversion uniforme`




*Modèle à conversion uniforme*

Pour toute la suite, on considèrera :

- que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme $k'' \cdot C_e{}^n$ ; cette vitesse est rapportée à la surface du front de réaction (la constante de vitesse est notée $k''$ pour le rappeler) ;
- que les particules sont sphériques ;
- que la concentration $C_e$ en $A$ dans la phase fluide loin de la particule est constante et uniforme.

## 1.1. Modèle à cœur rétrécissant

Ce modèle de réaction met en jeu les étapes suivantes du processus réactionnel :

1. approche du fluide réactif de la surface extérieure du grain solide ;
2. diffusion du fluide réactif à l'intérieur de la couche poreuse de cendres ;
3. réaction chimique du réactif fluide avec le solide (il s'agit souvent d'une réaction de surface impliquant un mécanisme d'adsorption/désorption ;
4. diffusion du produit fluide (lorsqu'il existe) à travers les cendres poreuses vers la surface externe du grain ;
5. dispersion du produit fluide (lorsqu'il existe) dans la phase fluide.

Les deux dernières étapes n'ont d'importance que dans le cas où la réaction est équilibrée. *Nous n'envisagerons ici que des réactions irréversibles.*

VIDÉO : https://youtu.be/uzzYLjA3_yQ

## Attention

On suppose que :

- la réaction a lieu à l'interface cendre/cœur (trait vert sur la figure ci-dessous) ;
- la température est uniforme ;
- la taille des particules reste inchangée (rayon $R_0$ constant) ;
- la composition $C_B = \frac{\rho_B}{M_B}$ du solide réactif reste constante (cœur vert pâle sur la figure ci-dessous).

Les principales notations utilisées sont résumées sur le schéma ci-dessous.

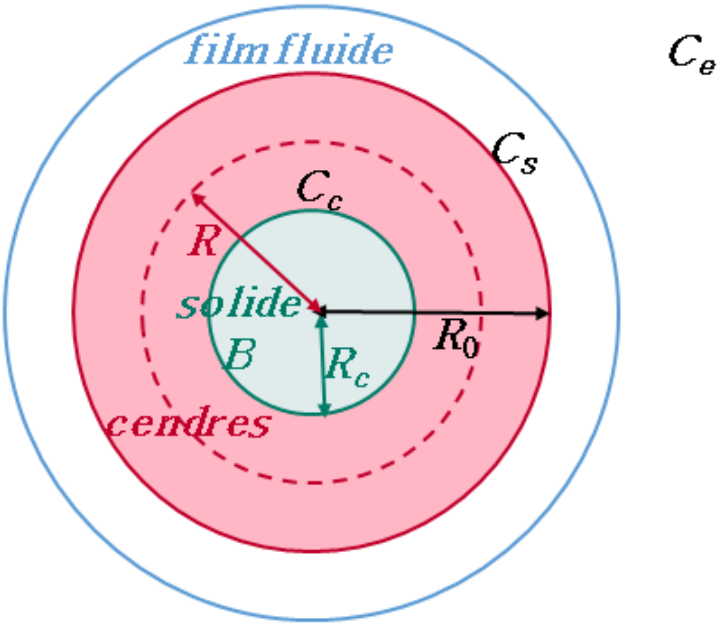



*Schéma et notations pour le modèle à cœur rétrécissant*

$R_0$ 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 $R_0$).

$C_e$ est la concentration en réactif $A$ dans la phase fluide loin de la particule.

$C_s$ est la concentration en réactif $A$ à la surface externe de la particule (au niveau du trait continu rouge sur la figure ci-dessus).

$C_c$ est la concentration en réactif $A$ à l'interface entre le cœur solide $B$ non converti et les cendres (au niveau du trait vert sur la figure ci-dessus).

## Définition : Taux de conversion

On définit le taux de conversion par rapport au solide réactif B : $n_B = n_{B0} \cdot (1 - X_B)$.

On peut également l'écrire : $1 - X_B = \dfrac{\frac{4}{3}\pi {R_c}^3 \cdot \frac{\rho_B}{M_B}}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot \frac{\rho_B}{M_B}} = \left(\dfrac{R_c}{R_0}\right)^3$ puisque la composition $\dfrac{\rho_B}{M_B}$ du solide réactif est supposée constante.

Par conséquent $\dfrac{R_c}{R_0} = (1 - X_B)^{1/3}$.

Dans la couche de cendres, l'équation de bilan matière relative au composé $A$ s'écrit :

$$\epsilon_p \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial C}{\partial R}\right) \text{pour } R_c < R < R_0$$

Avec les conditions limites suivantes :

- à la surface de la particule, en $R = R_0 : D_e \cdot \left(\dfrac{\partial C}{\partial R}\right)_{R=R_0} = k_D \cdot (C_e - C_s)$
- à la surface du cœur (interface entre les cendres et le réactif solide $B$ qui n'a pas encore réagi) en $R = R_c : D_e \cdot \left(\dfrac{\partial C}{\partial R}\right)_{R=R_c} = k" \cdot C_c^n$

### 1.1.1. Régime contrôlé par le transport externe

**Raisonnement**

Si le régime est contrôlé par le transport externe*, $C_s$ et $C_c$ sont à peu près égales et tendent vers zéro (la limitation étant au niveau du transport externe, dès que $A$ a pu parvenir à la surface du grain, il traverse sans difficulté la couche de cendre et réagit en surface du cœur).

Le flux de $A$ transféré s'obtient en multipliant la densité de flux du transport externe par la surface externe du grain : $F_A = 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot (C_e - C_s) \simeq 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot C_e$ puisque $C_s \simeq 0$.

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, on a également $F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{\mathrm{d}n_B}{\mathrm{d}t} = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{\mathrm{d}V_B}{\mathrm{d}t}$ puisque la composition $\frac{\rho_B}{M_B}$ du solide réactif reste constante.

Finalement $F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot 4\pi {R_c}^2 \cdot \frac{\mathrm{d}R_c}{\mathrm{d}t} \simeq 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot C_e$, que l'on peut intégrer -avec $F_A$ constant en régime permanent- selon : $\nu \cdot \frac{R_0^2 \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}{\rho_B} \cdot \int_0^t \mathrm{d}t = -\int_{R_0}^{R_c} R^2 \cdot \mathrm{d}R$, soit $\nu \cdot \frac{R_0^2 \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}{\rho_B} \cdot t = \frac{1}{3} \cdot \left(R_0^3 - {R_c}^3\right)$, soit

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3\right] = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e} \cdot X_B, \text{ puisque } X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3.$$

**Notion fondamentale : Temps de conversion en régime contrôlé par le transpo externe**

En régime contrôlé par le transport externe,

$\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}$ est le temps de conversion complète (également appelé `temps caractéristique du transfert externe`)

et $t = \tau_{ext} \cdot X_B$ est le temps nécessaire pour obtenir une conversion $X_B$ donnée.

### 1.1.2. Régime contrôlé par la diffusion dans les cendres

**Raisonnement**

Si le régime est contrôlé par la diffusion dans les cendres*, $C_s \simeq C_e$ puisque le transport externe est facile et $C_c \to 0$ puisque la réaction est rapide.

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 $r$ : $F_A = 4\pi R^2 \cdot D_e \cdot \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}R}$. $F_A$ étant constant en régime permanent, on peut intégrer : $\frac{F_A}{D_e} \cdot \int_{R_0}^{R_c} \frac{\mathrm{d}R}{4\pi R^2} = \int_{C_e}^{0} \mathrm{d}C$, soit $\frac{F_A}{4\pi D_e} \cdot \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_c}\right) = -C_e$ et donc $F_A = 4\pi D_e \cdot C_e \cdot \frac{R_c \cdot R_0}{R_0 - R_c}$.

Par ailleurs, toujours compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, on a $F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{\mathrm{d}n_B}{\mathrm{d}t} = \frac{-4\pi \cdot R^2}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}$ où on peut remplacer $F_A$ puis intégrer en $-\int_{R_0}^{R_c} \frac{R_c}{R_0} \cdot (R_0 - R) \cdot \mathrm{d}R = \frac{\nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}{\rho_B} \cdot \int_0^t \mathrm{d}t$.

Or $-\int_{R_0}^{R_c} \frac{R_c}{R_0} \cdot (R_0 - R) \cdot \mathrm{d}R = \int_{R_0}^{R_c} R \cdot \mathrm{d}R - \frac{1}{R_0} \cdot \int_{R_0}^{R_c} R^2 \cdot \mathrm{d}R = \frac{R_0^2 - {R_c}^2}{2} - \frac{1}{R_0} \cdot \frac{R_0^3 - {R_c}^3}{3}$, soit $t = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{\nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^2\right] - \frac{1}{3} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3\right]\right)$.

Et comme $\frac{R_c}{R_0} = (1 - X_B)^{1/3}$, on a $\frac{1}{2} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^2\right] - \frac{1}{3} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3\right] = \frac{1}{6} \cdot \left[1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)\right]$.

Finalement $t = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e} \cdot \left[1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)\right]$.

**Notion fondamentale : Temps de conversion en régime contrôlé par la diffusion dans les cendres**

En régime contrôlé par la diffusion dans les cendres,

$\tau_{diff}$ = $\frac{\rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}$ est le temps de conversion complète (également appelé `temps caractéristique de la diffusion interne`)

et $t = \tau_{diff} \cdot \left[1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)\right]$ est le temps nécessaire pour obtenir une conversion $X_B$ donnée .

### 1.1.3. Régime chimique

**Raisonnement**

Si le régime est contrôlé par la réaction*, $C_e \simeq C_s \simeq C_c$ puisqu'à la fois le transport externe et la diffusion interne sont très faciles.

Le flux de $A$ transféré s'obtient en multipliant la densité de flux correspondant à la réaction par la surface du cœur : $F_A = 4\pi {R_c}^2 \cdot k" \cdot C_e^n = \dfrac{-4\pi \cdot {R_c}^2}{\nu} \cdot \dfrac{\rho_B}{M_B} \cdot \dfrac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}$, soit $k" \cdot C_e^n = -\dfrac{\rho_B}{\nu \cdot M_B} \cdot \dfrac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}$, que l'on intègre : $t = \displaystyle\int_0^t \mathrm{d}t = -\dfrac{\rho_B}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e^n} \cdot \int_{R_0}^{R_c} \mathrm{d}R = \dfrac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e^n} \cdot \left(1 - \dfrac{R_c}{R_0}\right)$.

**Notion fondamentale : Temps de conversion en régime chimique**

En régime chimique,

$\tau_{chim} = \dfrac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e^n}$ est le temps de conversion complète (également appelé temps caractéristique de la réaction chimique)

et $t = \tau_{chim} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$ est le temps nécessaire pour obtenir une conversion $X_B$ donnée.

### 1.1.4. Cas général

Lorsqu'aucune limitation n'est prépondérante, il faut tenir compte de toutes les étapes du processus réactionnel.

**Raisonnement**

En régime permanent, le flux de $A$ transféré est identique pour toutes les étapes :

$$F_A = \begin{cases} 4\pi {R_c}^2 \cdot k" \cdot C_c^n \\ 4\pi \cdot D_e \cdot \dfrac{C_s - C_c}{\dfrac{1}{R_c} - \dfrac{1}{R_0}} \\ 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot (C_e - C_s) \end{cases}$$

En divisant tout par $4\pi R_0^2$, on obtient la densité de flux à la surface du grain (position $R_0$) :

$$N_A|_{R_0} = \frac{C_e - C_s}{\dfrac{1}{k_D}} = \frac{C_s - C_c}{\dfrac{R_0 \cdot (R_0 - R_c)}{D_e \cdot R_c}} = \frac{C_c^n}{\dfrac{R_0^2}{k" \cdot {R_c}^2}}.$$

Si la réaction est d'ordre $n = 1$, alors $N_A|_{R_0} = \dfrac{C_e}{\dfrac{1}{k_D} + \dfrac{R_0 \cdot (R_0 - R_c)}{D_e \cdot R_c} + \dfrac{R_0^2}{k" \cdot {R_c}^2}}$ (association de résistances en série).

On a toujours $F_A = 4\pi R_0^2 \cdot N_A|_{R_0} = -\dfrac{1}{\nu} \cdot 4\pi {R_c}^2 \cdot \dfrac{\rho_B}{M_B} \cdot \dfrac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}$, dont l'intégration fournit :

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot C_e} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{k_D} - \frac{R_0}{D_e}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_c}\right)^3\right] + \frac{R_0}{2 \cdot D_e} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_c}\right)^2\right] + \frac{1}{k"} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_c}\right)\right]\right]$$

## Notion fondamentale : Loi des temps caractéristiques additifs

Le temps de conversion complète dans le cas général est $\tau_{\circledast} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot C_e} \cdot \left[\frac{1}{3 \cdot k_D} + \frac{R_0}{6 \cdot D_e} + \frac{1}{k''}\right]$.

On remarque que $\tau = \tau_{ext} + \tau_{diff} + \tau_{chim}$. C'est la loi des temps caractéristiques additifs : rigoureusement vraie pour les cinétiques d'ordre 1 et approximativement juste lorsque $n \neq 1$.

## Méthode : Temps de conversion dans le cas général

Le temps nécessaire pour obtenir une conversion $X_B$ donnée est donc :

$$t = \tau \cdot \left[\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] + \frac{k''}{3 \cdot k_D} \cdot X_B + \frac{k'' \cdot R_0}{6 \cdot D_e} \cdot \left[1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)\right]\right]$$

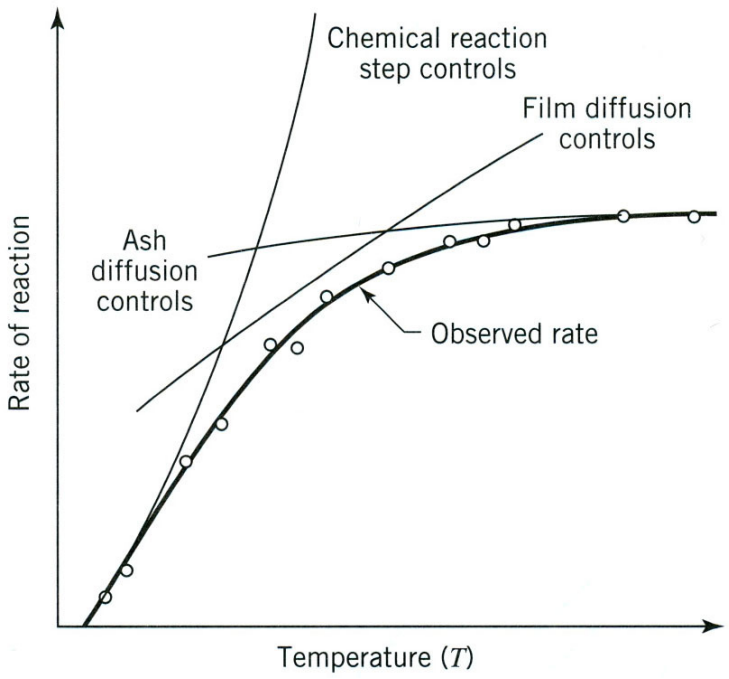
## Remarque

On retrouve évidemment les cas particuliers vus précédemment :

- lorsque le transport externe est limitant : $3 \cdot k_D \ll k''$ et $k_D \ll 2 \cdot \frac{D_e}{R_0}$ ;
- lorsque la diffusion dans le cendres contrôle le processus : $2 \cdot \frac{D_e}{R_0} \ll k_D$ et $6 \cdot \frac{D_e}{R_0} \ll k''$;
- lorsque la réaction chimique est le phénomène limitant : $k'' \ll 6 \cdot \frac{D_e}{R_0}$ et $k'' \ll 3 \cdot k_D$.

## Simulation

La vitesse de réaction observée est toujours inférieure aux vitesses obtenues avec une seule étape limitante.




*Régimes du modèle à cœur rétrécissant*

**Attention**

Si la température change (et dans une moindre mesure la taille des grains), l'étape limitante peut évoluer.

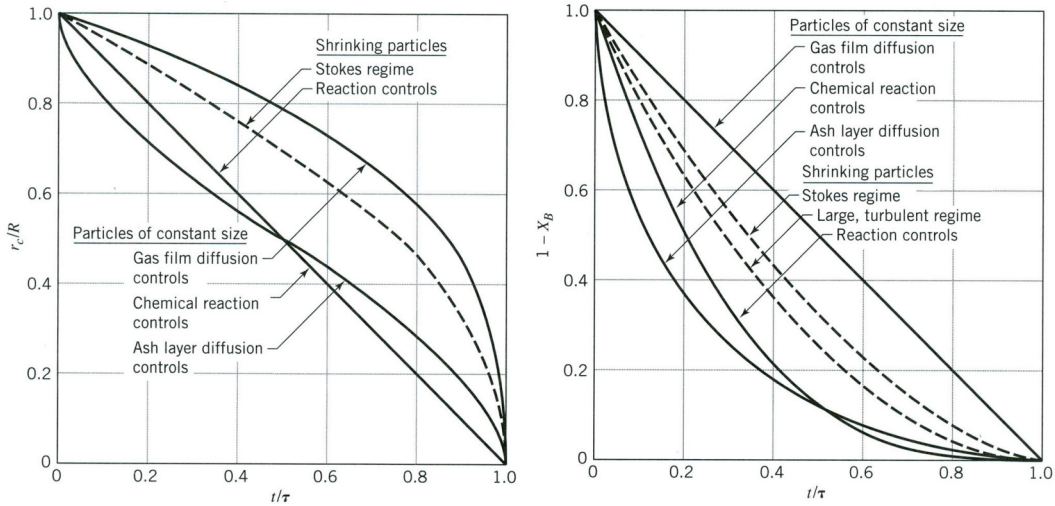
### 1.1.5. Identification expérimentale de l'étape limitante

**§ Expérience**

On peut réaliser des expériences à différentes températures : la réaction chimique est plus sensible à la température que les étapes physiques.

**§ Expérience**

On peut comparer des courbes $\frac{R_c}{R_0}$ vs $t$ ou bien $(1 - X_B)$ vs $t$ :




Progress of reaction of a single spherical particle with surrounding fluid measured in terms of time for complete reaction.

Progress of reaction of a single spherical particle with surrounding fluid measured in terms of time for complete conversion.

*Représentations graphiques du modèle à cœur rétrécissant*

Mais ces courbes étant très proches et leur discrimination est difficile compte tenu de l'erreur expérimentale.

**§ Expérience**

On peut mesurer $\tau$ pour différentes tailles de particules :

- $\tau \propto R_0$ en régime chimique ;
- $\tau \propto R_0^{1,5 \text{ à } 2}$ en régime de transport externe (l'exposant augmente avec le $Re$) ;
- $\tau \propto R_0^2$ en régime de diffusion interne.

## 1.2. Autres modèles de réactions à solide consommable

### 1.2.1. Modèles pour les grains non-poreux

#### Modèle du grain rétrécissant

La taille de la particule $R$ diminue au fur et à mesure de la conversion. Il n'y a pas de diffusion interne puisqu'il ne persiste pas de solide poreux (cendres) autour du cœur de la particule n'ayant pas encore réagi.

En `régime chimique`, on retrouve les mêmes équations que pour le modèle à cœur rétrécissant :

- le temps de conversion complète vaut : $\tau_{chim} = \dfrac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^{\,n}}$ ;
- et le temps nécessaire pour obtenir une conversion $X_B$ donnée est : $t = \tau_{chim} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$.

En `régime contrôlé par le transport externe`, la différence avec le modèle à cœur rétrécissant provient du fait que la taille du grain diminue au fur et à mesure de la conversion.

### Notion fondamentale : Modèles à cœur ou grain rétrécissants

Le tableau ci-dessous synthétise les expressions des temps caractéristiques et des temps de conversion correspondants à chaque régime pour différentes formes de particules et pour les modèles à cœur rétrécissant (*constant size particles*) et à grain rétrécissant (*shrinking sphere*) :

| | forme du grain | transfert externe | diffusion dans les cendres | réaction chimique |
|---|---|---|---|---|
| modèle à cœur rétrécissant | 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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot L}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e}$ |
| | 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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e}$ |
| | 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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e}$ |
| modèle à grain rétrécissant (cendres non adhérentes) | sphère en régime de Stokes (laminaire) | $\frac{t}{\tau_{ext}} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ avec $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D \cdot C_e}$ | - | $\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e}$ |
| | 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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e}$ |

*équations des modèles à cœur et à grain rétrécissants pour diverses conditions*

Pour obtenir le temps de conversion lorsque aucun régime n'est limitant, il suffit d'additionner les temps correspondants aux différents régimes.

VIDÉO : https://youtu.be/qAIJiYpoLJA

### 1.2.2. Modèles pour les grains poreux

#### Modèle à conversion uniforme

Ce modèle est le plus simple puisque l'ensemble de la particule est converti en bloc.

- Si on néglige la résistance au transfert externe, que l'on suppose que la composition de la particule reste constante et que sa taille diminue au fur et à mesure de la conversion, le bilan devient :

$-4\pi R^2 \cdot \frac{\rho_B}{\nu \cdot M_B} \cdot \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot k''' \cdot C_e^n$, où $k'''$ est la constante de vitesse rapportée au volume.

Contrairement aux cas précédents où la réaction était achevée en un temps fini, le rayon de la particule diminue ici exponentiellement en fonction du temps : $R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right)$ avec $\tau_R = \frac{3 \cdot \rho_B}{\nu \cdot M_B \cdot k''' \cdot C_e^n}$.

- Si au contraire on suppose que le rayon de la particule reste constante mais que le solide s'appauvrit progressivement en espèce $B$ (c'est-à-dire que $\rho_B$ décroît), on retrouve une conversion linéaire en fonction du temps avec une consommation totale en un temps fini : $t_0 = \frac{\rho_{B0}}{\nu \cdot M_B \cdot k''' \cdot C_e^n}$.

### Pour aller plus loin : Modèle de la particule constituée de grains non poreux

Pour plus de détails sur ce modèle, également dit `modèle à deux échelles de taille`, consulter l'ouvrage coordonné par Daniel SCHWEICH*.

## 1.3. Exercice : Oxydation du sulfure de zinc

Des particules sphériques de sulfure de zinc de 1 mm de diamètre sont oxydées par de l'air ambiant, à 900°C sous 1 atmosphère, pour donner de l'oxyde de zinc selon la stœchiométrie :

$2\ ZnS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ ZnO + 2\ SO_2$

La réaction de surface est d'ordre 1, et sa constante de vitesse vaut 2 $10^{-2}$ m $s^{-1}$.

La diffusivité de l'oxygène dans la couche d'oxyde de zinc est de 5 $10^{-6}$ $m^2$ $s^{-1}$.

La masse volumique du sulfure de zinc est de 4130 kg $m^{-3}$ et sa masse molaire de 97,5 $10^{-3}$ kg $mol^{-1}$.

La conductance de transfert externe de matière est estimée à 2 $10^{-2}$ m $s^{-1}$.

**Question**

En supposant que la réaction se fait selon le modèle à cœur rétrécissant, calculer :

- le temps de consommation complète en régime chimique,
- le temps de consommation complète en régime limité par la diffusion interne,
- le temps de consommation complète en régime limité par le transport externe.

Quel est le régime limitant ?

Quel est le temps total de consommation des grains ?

*Indice*

Attention à la définition du coefficient stœchiométrique $\nu$ dans les équations établies en cours...

*Indice 2*

En faisant l'hypothèse d'un gaz parfait, la concentration en oxygène dans l'air ambiant peut être calculée selon : $C_e = 0,21 \cdot \frac{P}{R \cdot T}$ (où $P$ est la pression totale en Pa ; $T$ la température en K ; $R$ = 8,314 J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ ; $C_e$ est obtenue en mol m$^{-3}$).

*Indice 3*

Attention, dans les équations établies en cours, $R_0$ représente le rayon initial des particules (dans l'énoncé, on donne le diamètre).

## 1.4. Exercice : Oxydation du sulfure de zinc (version alternative)

Des particules sphériques de sulfure de zinc (1 mm de rayon) sont brûlées dans un courant d'oxygène à 8%, sous 1 atm et à 900°C.

La réaction est : $2\ ZnS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ ZnO + 2\ SO_2$

On suppose que la réaction suit le modèle du cœur rétrécissant et que la résistance au transfert dans le film est négligeable.

données :

- concentration du solide = 0,0425 mol cm$^{-3}$
- constante de vitesse de réaction = 2 cm s$^{-1}$
- diffusivité des gaz dans les cendres = 0,08 cm$^2$ s$^{-1}$

**Question**

Calculer le temps nécessaire pour obtenir la conversion complète de la particule, ainsi que la part de résistance relative à la diffusion dans les cendres.

*Indice*

Attention à la définition du coefficient stœchiométrique $\nu$ dans les équations établies en cours...

*Indice 2*

En faisant l'hypothèse d'un gaz parfait, la concentration en oxygène peut être calculée selon : $C_e = y_{O_2} \cdot \frac{P}{R \cdot T}$ (où $y_{O_2}$ est le titre molaire en O2 dans le gaz ; $P$ est la pression totale en Pa ; $T$ la température en K ; $R$ = 8,314 J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ ; $C_e$ est obtenue en mol m$^{-3}$).

## 1.5. Exercice : Identification du régime réactionnel

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.

**Question**

Quel est le mécanisme, supposé unique, qui contrôle la consommation des grains ?

*Indice*

Exprimer le rapport entre le temps et le temps de conversion complète en fonction du taux de conversion pour chacun des trois régimes.

*Indice 2*

Puis pour chaque régime, en supposant que le temps de conversion complète des d'1 h, calculer le temps de conversion pour un taux de conversion de 50%

*Indice 3*

Enfin identifier le régime en comparant les valeurs trouvées et les 400 s observées.

## 1.6. Exercice : Contribution de la diffusion dans les cendres

Lorsque l'on *double* la taille d'une particule, son temps de réaction complète *triple*.

On supposera que la résistance au transfert dans le film est négligeable.

**Question**

En déduire la contribution de la diffusion dans les cendres pour les particules de taille simple ($R_0$) et double ($2 \cdot R_0$).

*Indice*

Écrire l'expression du temps de conversion complète pour les 2 tailles de particules et en tenant compte de la diffusion dans les cendres et de la réaction.

*Indice 2*

Relier ces 2 équations à partir de l'information de l'énoncé : *« Lorsque l'on double la taille d'une particule, son temps de réaction complète triple. »*

Puis simplifier et résoudre l'équation ainsi obtenue, dont l'inconnue n'est autre que le rapport entre les résistances liées à la diffusion et à la réaction.

## 1.7. Exercice : Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde

Des particules d'$UO_3$ sphériques et uniformes en taille sont réduites en $UO_2$ dans un environnement uniforme :

| temps [h] | 0,180 | 0,347 | 0,453 | 0,567 | 0,733 |
|---|---|---|---|---|---|
| conversion [-] | 0,45 | 0,68 | 0,80 | 0,95 | 0,98 |

*Évolution de la conversion en fonction du temps*

**Question**

Si la réaction suit le modèle du cœur rétrécissant, trouver le mécanisme contrôlant la vitesse.

*Indice*

Exprimer le temps de conversion en fonction du taux de conversion et des différents paramètres du problème pour chacun des 3 régimes possibles.

*Indice 2*

Puis calculer le temps de conversion pour chacune des valeurs de taux de conversion du tableau de données expérimentales (en prenant le dernier point expérimental comme référence).

*Indice 3*

Enfin tracer sur un même graphique les points expérimentaux et ceux correspondants aux 3 régimes et identifier le régime les plus approchant.

* *

*

Grâce aux temps caractéristiques et aux expressions des temps de conversion, il est possible de représenter la conversion de grains isolés dans diverses situations.

Nous allons maintenant voir comment passer à l'échelle du réacteur à partir de ces expressions.

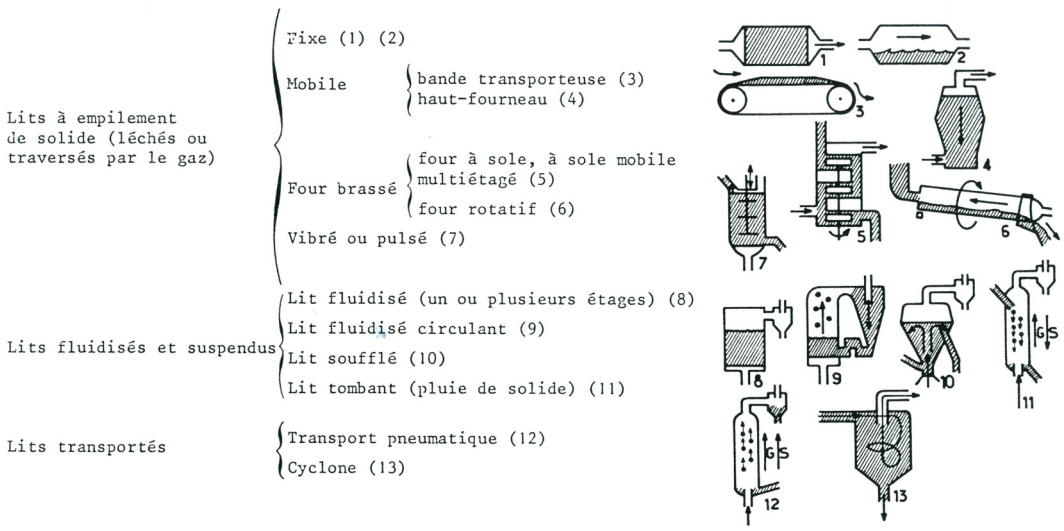
# 2. Réacteurs à solide consommable

Cette partie commence par la présentation des principales technologies de réacteurs à solide consommable. Puis on verra quelques modèles simples de ces réacteurs.

## 2.1. Différents types de réacteurs à solide consommable et critères de choix

VIDÉO : https://youtu.be/n6aIQ6y4sTw

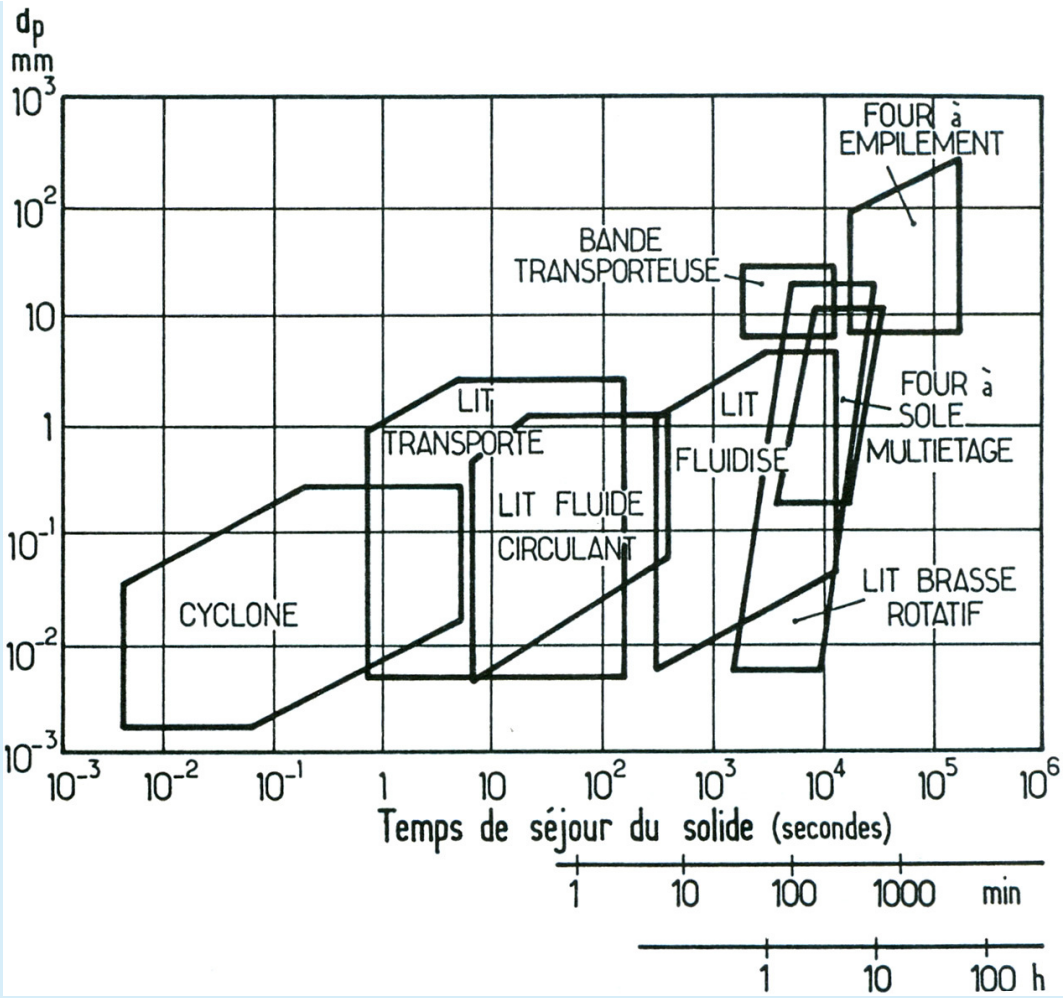
L'illustration suivante présente les différents types de réacteurs à solide consommable (essentiellement des réacteurs gaz/solide, mais certains peuvent aussi être utilisés avec une phase liquide).




*Différents types de réacteurs à solide consommable*

### Méthode

Le graphique suivant présente les domaines d'utilisation des différents types de réacteurs à solide consommable.




*Domaine d'utilisation des différents types de réacteurs à solide consommable*

### Conseil

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 très supérieur au temps de réaction ; ou bien si on travaille en lit étagé.

## 2.2. Modèles de réacteurs à solide consommable

On suppose que la répartition granulométrique de la taille des particules (de taille initiale $R_0$) peut être représentée par une distribution discrète (nombre fini de classes) centrée sur $R_0$. La fraction pondérale de particules ayant un rayon compris entre $R_0$ et $R_0 + \Delta R_0$ vaut $W(R_0)$.

On a donc $\sum_{R_{0\,min}}^{R_{0\,max}} W(R_0) = 1.$

On s'intéresse à des réacteurs *isothermes*.

VIDÉO : https://youtu.be/QGpPEqKV8TQ

### 2.2.1. Réacteurs à transformation discontinue des particules

Il s'agit des réacteurs à charge solide non circulante.

#### a) Concentration du fluide baignant les particules uniforme et constante

On revient au problème de l'évolution d'un grain unique traité précédemment.

Les particules de taille $R_0$ ont un taux de conversion $X_B(R_0, t)$ à chaque instant $t$.

À chaque instant $t$, le taux de conversion moyen est tel que : $1 - \overline{X_B}(t) = \sum_{R_{0\,min}}^{R_{0\,max}} [1 - X_B(R_0, t)] \cdot W(R_0)$.

Si toutes les particules ont la même taille, elles réagissent toutes de manière semblable.

#### b) Lit de solide traversé par un fluide en écoulement piston

**Attention**

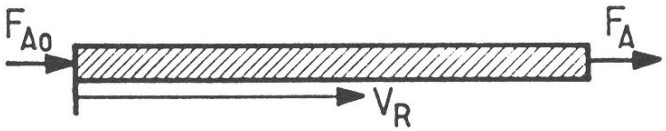
On se limitera au cas d'un solide mono-disperse (une seule taille $R_0$).

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 $\varepsilon$ 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 $C$, $X_B$ et $R_0$.



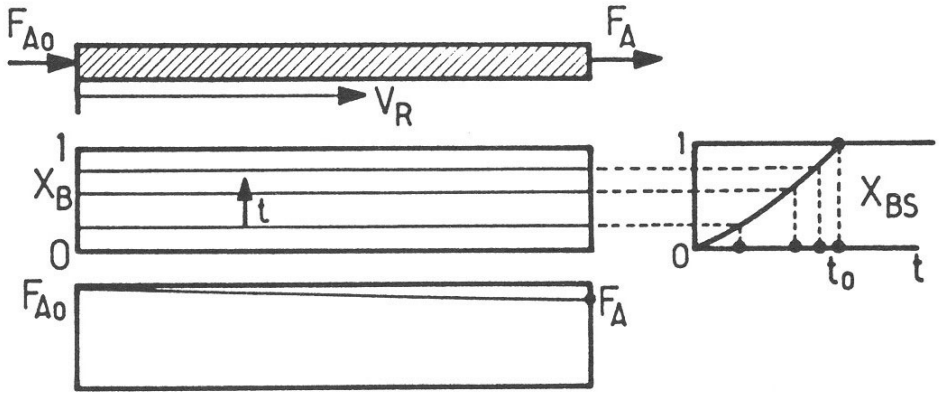

*Lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston*

Les équations aux dérivées partielles à résoudre représentent :

- le bilan sur le réactif solide : $\dfrac{\partial X_B}{\partial t} = \dfrac{\nu \cdot M_B}{\rho_B} \cdot r_V$
- le bilan sur le réactif fluide : $\dfrac{\partial F_A}{\partial V_R} + \varepsilon \cdot \dfrac{\partial C_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot r_V = 0$
- avec les conditions limites : $\begin{cases} en\ V_R = 0, F_A = F_{A0} \\ à\ t = 0, X_B = 0 \end{cases}$

## Exemple : Réaction lente

Si la réaction est lente (ou si $F_{A0}$ est très grand), $X_B$ et $F_A \simeq F_{A0}$ 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.




*Conversion du solide dans un lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston - cas d'une réaction lente*

## Exemple : Réaction rapide

Si la réaction est rapide, $A$ est consommé totalement à mesure qu'il rencontre du solide $B$ "frais" : on observe un front de réaction qui avance à vitesse constante dans le lit.

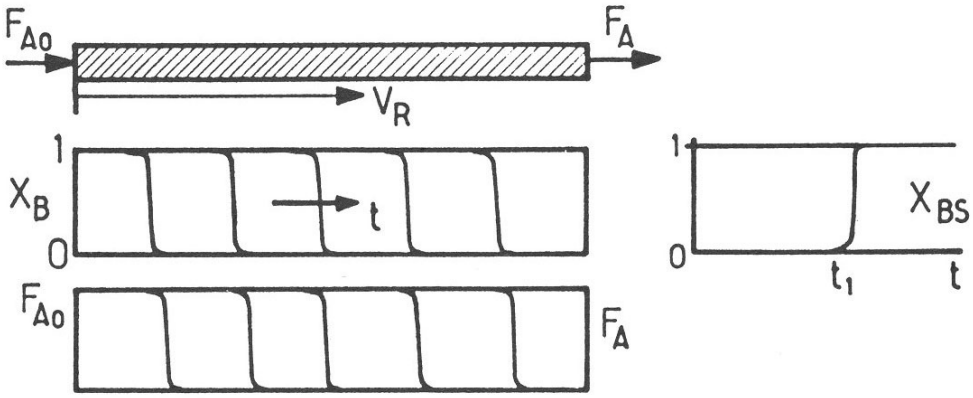
En négligeant le terme d'accumulation $\dfrac{\partial C}{\partial t}$, on trouve $\dfrac{\partial F_A}{\partial V_R} + \dfrac{\rho_B \cdot (1-\varepsilon)}{\nu \cdot M_B} \cdot \dfrac{q}{\Delta V_R} = 0$

avec $q$ le débit de déplacement du front de réaction et $\Delta V_R$ l'épaisseur de la zone réactionnelle. Sur cette épaisseur $\Delta V_R$, $F_A$ passe de $F_{A0}$ à 0 et $X_B$ passe de 0 à 1. Ceci se fait dans le temps $\Delta t = \dfrac{\Delta V_R}{q}$.

On a donc $\dfrac{F_{A0}}{\Delta V_R} + \dfrac{\rho_B \cdot (1-\varepsilon)}{\nu \cdot M_B} \cdot \dfrac{q}{\Delta V_R} = 0$

Le débit de déplacement du front de réaction vaut donc $q = \dfrac{\nu \cdot M_B \cdot F_{A0}}{\rho_B \cdot (1-\varepsilon)}$.

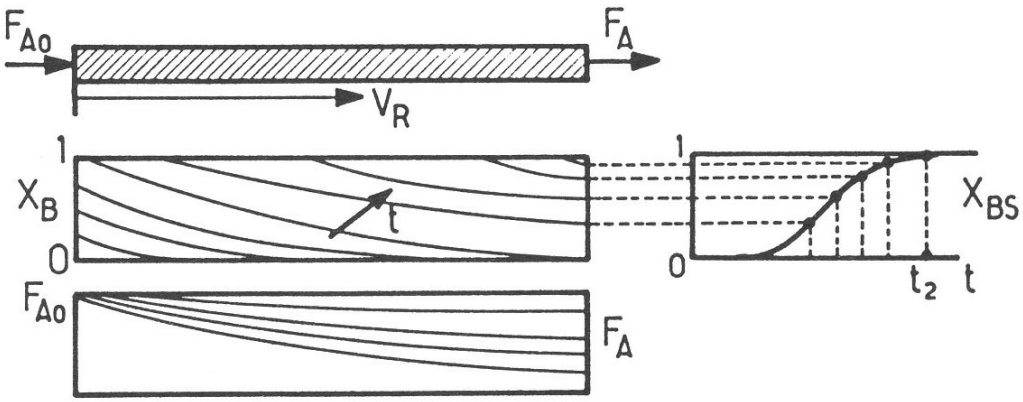
Le front de réaction ressort du réacteur au bout du temps $t_1 = \dfrac{V_R}{q} = \dfrac{V_R \cdot \rho_B \cdot (1-\varepsilon)}{\nu \cdot M_B \cdot F_{A0}}$.




*Conversion du solide dans un lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston - cas d'une réaction rapide*

### Réaction 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.




*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.

**Attention**

On se limitera au cas d'un solide mono-disperse (une seule taille $R_0$).

Le taux de conversion du solide $X_B$ et l'évolution au cours du temps de la concentration en réactif fluide $C$ sont obtenus par résolution simultanée :

- du bilan sur le réactif solide : $\dfrac{\mathrm{d}X_B}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\nu \cdot M_B}{\rho_B} \cdot r_V$
- et du bilan sur le réactif fluide : $F_{A0} - (1-\varepsilon) \cdot r_V \cdot V_R = F_A + \varepsilon \cdot V_R \cdot \dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}$

**Exemple**

Dans le cas particulier où $A$ est très réactif et $B$ est en excès, $F_A \to 0$.

Si on peut négliger le terme en $\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}$, on obtient en combinant les deux bilans précédents $\frac{\mathrm{d}X_B}{\mathrm{d}t} = \frac{\nu \cdot M_B \cdot F_{A0}}{\rho_B \cdot (1-\varepsilon)}$.

Si $F_{A0}$ est contant, $X_B$ augmente linéairement en fonction du temps jusqu'au temps $t_1 = \frac{V_R \cdot \rho_B \cdot (1-\varepsilon)}{\nu \cdot M_B \cdot F_{A0}}$ 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.

### 2.2.2. Réacteurs à transformation continue des particules

Il s'agit des réacteurs à charge solide circulante.

**Attention**

On se limitera ici au cas d'un environnement fluide homogène.

Dès qu'il y a un écoulement du solide, il existe une distribution de temps de séjour des grains.

- Pour des particules de même taille,

$$1 - \overline{X_B} = \int_0^{t_0} [1 - X_B(t)] \cdot E(t) \cdot \mathrm{d}t$$

où $E(t)$ est la fonction distribution des temps de séjour et $t_0$ le temps de conversion totale d'un particule unique.

- Pour des particules de tailles différentes,

$$1 - \overline{X_B} = \sum_{R_{0\,min}}^{R_{0\,max}} \left( \int_0^{t_0(R_0)} [1 - X_B(t)] \cdot E(t) \cdot \mathrm{d}t \right) \cdot W(R_0)$$

**a) Cas d'un écoulement piston du solide**

- Pour des particules de même taille, $\overline{X_B} = X_B(R_0, ts)$ où $ts$ est le temps de séjour moyen.

Si $ts > t_0$, $\overline{X_B} = 1$.

- Pour des particules de tailles différentes, $1 - \overline{X_B} = \sum_{R(t_0=ts}^{R_{max}} [1 - X_B(R_0)] \cdot W(R_0)$.

On commence la somme à $t_0 = ts$ car tous les grains plus petits sont totalement convertis.

### b) Cas d'un écoulement parfaitement agité du solide mono-dispersé

**Rappel**

La fonction distribution des temps de séjour est alors $E(t) = \frac{1}{ts} \cdot \exp\left(\frac{-t}{ts}\right)$.

#### Dans le cas d'une limitation par le transport externe

$X_B = \frac{t}{t_0}$ avec $t_0 = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e} = \tau_{ext}$

Donc $1 - \overline{X_B} = \int_0^{t_0} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right) \cdot \frac{\exp(-t/ts)}{ts} \cdot \mathrm{d}t$

Qui donne $\overline{X_B} = \frac{ts}{t_0} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{ts}\right)\right]$

ou bien, notamment pour les conversion élevées, $1 - \overline{X_B} = \frac{1}{2} \cdot \frac{t_0}{ts} - \frac{1}{3!} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^2 + \frac{1}{4!} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^3 - \ldots$ (qui n'est autre que le développement limité de l'exponentielle).

#### Dans le cas d'une limitation par le transfert interne

Pour ce cas de figure, on peut montrer que la conversion moyenne, pour les conversion élevées, est donnée par :

$1 - \overline{X_B} = \frac{1}{5} \cdot \frac{t_0}{ts} - \frac{19}{420} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^2 + \frac{41}{4620} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^3 - 0,00149 \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^4 \ldots$

#### En régime chimique

$1 - \overline{X_B} = \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3$ avec $t_0 = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e^n} = \tau_{chim}$

D'où $\overline{X_B} = 3 \cdot \frac{ts}{t_0} - 6 \cdot \left(\frac{ts}{t_0}\right)^2 + 6 \cdot \left(\frac{ts}{t_0}\right)^3 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{ts}\right)\right]$

ou encore, pour les conversion élevées, $1 - \overline{X_B} = \frac{1}{4} \cdot \frac{t_0}{ts} - \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^2 + \frac{1}{120} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^3 - \ldots$

## 2.2.3. Exercice : Réacteur piston avec distribution de taille de grains

Une poudre solide contient : 10% (en masse) de particules de 100 µm ; 40% de 200 µm ; 30% de 300 µm ; 20% de 400 µm. Une expérience de laboratoire montre que les particules de taille constante réagissent en régime chimique avec le réactif gazeux ; le temps de consommation totale étant de 25 s pour un lot de particules de 250 µm. On veut convertir la poudre dans un réacteur à écoulement piston du solide, fonctionnant dans les mêmes conditions que pour l'expérience de laboratoire et avec un temps de séjour de 15 s.

**Question**

Quel sera le taux de conversion moyen du solide ?

*Indice*

En régime chimique, il est possible de connaître le temps de conversion complète de chaque classe de particule à partir de la valeur mesurée au laboratoire.

*Indice 2*

À partir des temps de conversion complète, on peut calculer le taux de conversion de chaque taille de particule pour un temps de 15 s ; puis en faire la moyenne pondérée par la fraction de chaque taille.

### 2.2.4. Exercice : Réacteur à bande mobile

Des particules sphériques d'une espèce B réagissent avec un gaz A selon la stœchiométrie : A + B → produits.

L'examen de particules ayant partiellement réagi montre que la réaction se fait selon le modèle à cœur rétrécissant, et que la réaction n'est pas limitée par le transport externe. Le temps de consommation total de différentes fractions est indiqué dans le tableau :

| diamètre [µm] | 50 | 100 | 200 |
|---|---|---|---|
| temps de consommation totale [min] | 5 | 10 | 20 |
| fraction volumique [%] | 30 | 40 | 30 |

*Temps de consommation total et titres massiques de chaque fraction dans le mélange*

**Question**

Identifier le régime (diffusionnel ou chimique).

Un mélange contenant les différents titres (en %) indiqués dans le tableau ci-dessus est alimenté de façon continue dans un réacteur à bande mobile. Quel sera le taux de conversion moyen du solide à la sortie du réacteur pour un temps de séjour de 8 min ?

Quel devrait être le temps de séjour pour obtenir une conversion complète de toute la charge ?

*Indice*

Le réacteur à bande mobile pourra être considéré comme piston.

*Indice 2*

Calculer le taux de conversion de chaque classe de particule en régime chimique. En déduire la conversion moyenne en pondérant par la fraction volumique de chacune de ces classes.

### 2.2.5. Exercice : Conversion dans un réacteur de taille double

Un flux de particules de même taille sont converties à 80% (modèle du cœur rétrécissant, contrôle par la diffusion dans les cendres, composition du gaz constante) lors de son passage dans un réacteur.

**Question**

Si la taille du réacteur est doublée, mais avec le même environnement gazeux, le même débit d'alimentation et le même régime d'écoulement du solide, quelle sera la conversion obtenue ?

Traiter le cas d'un réacteur piston et le cas d'un réacteur parfaitement agité.

*Indice*

Pour le réacteur piston, expliciter le temps en fonction du taux de conversion et du temps de conversion complète : d'une part pour 80% de conversion et d'autre part pour un taux de conversion quelconque. Le rapport entre ces deux temps permet d'obtenir une équation implicite, à résoudre numériquement pour obtenir le taux de conversion dans le réacteur piston.

*Indice 2*

Pour le réacteur parfaitement agité, utiliser le développement limité adapté aux conditions de cet exercice afin de relier le taux de conversion moyen d'une part et le rapport entre le temps de conversion totale et le temps d'autre part. En résolvant cette équation pour le taux de conversion de 80%, obtenir le rapport temps de conversion totale sur temps qu'il suffira de diviser par 2 pour passer au cas du RPA de taille double, afin de calculer le taux de conversion recherché à l'aide du même développement limité.

### 2.2.6. Exercice : Temps de séjour et conversion dans un four tournant

Un four tournant est alimenté par un solide granulaire [20% (massique) de particules de 1 mm (ou plus petites), 30% de particules de 2 mm et 50% de particules de 4 mm]. Le solide réagit pour donner un produit solide non-friable (modèle du cœur rétrécissant, contrôle par la réaction). Le coefficient stœchiométrique du solide vaut $\nu$ = 1. Le temps de conversion complète d'une particule de 4 mm est de quatre heures.

**Question**

Donner le temps de séjour nécessaire pour convertir le solide complètement.

Calculer la conversion moyenne pour un temps de séjour de 15 min.

Que devient la conversion moyenne si le gaz traverse le réacteur en écoulement piston, à co-courant du solide ?

*Indice*

Sachant que le système est en régime chimique, il est possible de connaître le temps de conversion complète de chaque classe de particule à partir de la valeur mesurée au laboratoire.

*Indice 2*

À partir des temps de conversion complète, on peut calculer le taux de conversion de chaque taille de particule pour un temps de 15 min ; puis en faire la moyenne pondérée par la fraction de chaque taille.

*Indice 3*

Pour la dernière question, à une position telle que le taux de conversion du solide est $X_B$, le solide "voit" une concentration $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_B)$. On peut alors recalculer le temps de conversion complète à cette concentration et remonter au taux de conversion de chaque taille de particule, à moyenner avec la faction de chaque taille.

* *

*

Grâce au temps de conversion d'une particule unique que nous avons appris à calculer dans la partie précédente, il est possible -avec les quelques modèles présentés ici, mais aussi avec d'autres que vous pourrez trouver dans la littérature- de représenter la conversion d'une population de grains dans diverses types de réacteurs.

Dans les réacteurs à solide consommable, un réactif solide $B$ est consommé en présence d'un réactif $A$ disponible en phase fluide (liquide ou gazeuse). Le ou les produit(s) de réaction peuvent être fluides et /ou solides. La réaction s'écrit de manière générique :

$$A_{fluide} + \nu B_{solide} \rightarrow \text{produits}$$

Voici pour mémoire les équations des deux modèles de grains qui ont été détaillés dans ce module.

| 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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot L}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e}$ |
| **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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e}$ |
| **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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e}$ |
| **sphère en régime de Stokes (laminaire)** | $\frac{t}{\tau_{ext}} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ avec $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D \cdot C_e}$ | - | $\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ avec $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e}$ |
| **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 $\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k" \cdot C_e}$ |

*Équations des modèles à cœur (3 premières lignes) et à grain (2 dernières lignes) rétrécissants pour diverses conditions*

*
* *

*Pour les réacteurs à transformation discontinue des particules (charge solide non circulante) :*

Si la concentration du fluide baignant les particules est uniforme et constante, cela revient au cas d'un grain unique : à chaque instant, le taux de conversion moyen est la moyenne (pondérées par les fractions de particules de chaque taille) du taux de conversion de ces tailles. Si les particules ont toutes la même taille, elles réagissent toutes de la même manière.

Pour un lit de solide traversé par un fluide en écoulement piston et en se limitant au cas d'un solide mono-disperse :

- dans le cas d'une réaction lente, le taux de conversion est le même partout dans le réacteur et dépend uniquement du temps, selon les mêmes expressions que celles vues pour un grain unique ;
- dans le cas d'une réaction rapide, il apparaît un front de réaction (tous les grains situés en amont sont convertis ; tous ceux situés en aval ne le sont pas encore) ; ce front de réaction sort du réacteur au bout d'un temps $t_1 = \dfrac{V_R \cdot C_B \cdot (1 - \varepsilon)}{\nu \cdot F_{A0}}$ (où $V_R$ est le volume du réacteur ; $C_B$ la concentration du solide en réactif ; $\nu$ le coefficient stœchiométrique ; $\varepsilon$ la porosité de lit de particules ; $F_{A0}$ le flux molaire de réactif gazeux à l'entrée du réacteur ;

- dans le cas d'un réaction modérée, le taux de conversion du solide dépend à la fois du temps et de l'espace : pour l'obtenir, il faut résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles.

Pour un lit de solide traversé par un fluide en mélange parfait et en se limitant au cas d'un solide mono-disperse, il faut résoudre simultanément le bilan en réactif solide et le bilan en réactif fluide.

*
* *

*Pour les réacteurs à transformation continue des particules (charge solide circulante) et en se limitant au cas d'un environnement fluide homogène :*

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 $\overline{X_B}$.

Pour un écoulement parfaitement agité de solide mono-dispersé :

- s'il y a limitation par le transport externe, $\overline{X_B} = \frac{ts}{t_0} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{ts}\right)\right]$ ou bien, pour les conversions élevées, $1 - \overline{X_B} = \frac{1}{2} \cdot \frac{t_0}{ts} - \frac{1}{3!} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^2 + \frac{1}{4!} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^3 - \ldots$ om $t_s$ est le temps de séjour moyen et $t_0$ le temps de conversion complète d'une particule isolée ;
- s'il y a limitation par la diffusion interne, aux conversions élevées, $1 - \overline{X_B} = \frac{1}{5} \cdot \frac{t_0}{ts} - \frac{19}{420} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^2 + \frac{41}{4620} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^3 - 0,00149 \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^4 \ldots$ ;
- en régime chimique, $\overline{X_B} = 3 \cdot \frac{ts}{t_0} - 6 \cdot \left(\frac{ts}{t_0}\right)^2 + 6 \cdot \left(\frac{ts}{t_0}\right)^3 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{ts}\right)\right]$ ou encore, pour les conversions élevées, $1 - \overline{X_B} = \frac{1}{4} \cdot \frac{t_0}{ts} - \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^2 + \frac{1}{120} \cdot \left(\frac{t_0}{ts}\right)^3 - \ldots$

$ts$ étant le temps de séjour moyen et $t_0$ le temps de conversion complète.

* *
*

Nous nous sommes limités dans cette partie à quelques exemples "simples" pour illustrer les réacteurs à solide consommable. Ce sujet fait encore l'objet de nombreuses études en recherche et développement.

* *
*

Nous avons pu voir dans cette partie les différents modèles de réactions à solide consommable et quelques modèles simples de réacteurs à solide consommable. Nous avons également vu quelques éléments technologiques.

Pour aller plus loin sur les réactions et réacteurs à solide consommable, reportez-vous aux ouvrages de référence et éventuellement à des ouvrages spécialisés.

# Réactions et réacteurs à catalyseur solide

III

**Objectifs**

Les objectifs de cette partie sont :

- se familiariser avec les technologies et l'opération de réacteurs catalytiques industriels,
- comprendre les couplages transferts-réaction ayant lieu au sein d'un réacteur catalytique, comportant un fluide en mouvement relatif par rapport au catalyseur (qui est souvent immobile), et déterminer le phénomène limitant et/ou le régime réactionnel,
- obtenir une loi de vitesse de réaction tenant compte des résistances aux transferts,
- choisir et dimensionner le réacteur catalytique.

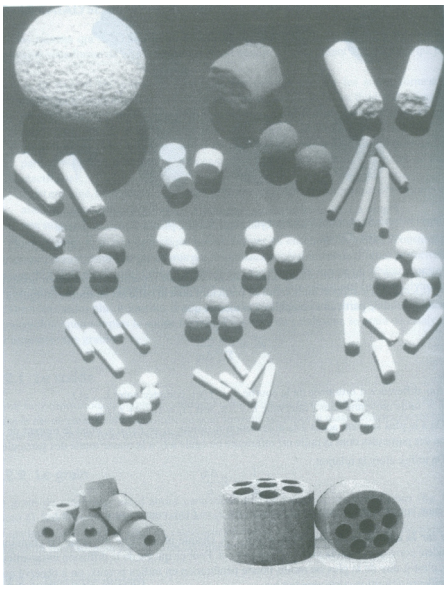
Dans la seconde moitié du 19$^{e}$ siècle, l'industrie chimique a connu une forte évolution et de grands succès grâce à l'introduction de matières premières d'origine fossile en tant que bases pour les réactions de synthèse. De nos jours la crise du pétrole engendre un intérêt majeur et une investigation intensive des ressources brutes, comme la biomasse. Cependant les fluides fossiles (huile et gaz) représentent encore plus de 90% des produits utilisés par l'industrie chimique et l'industrie pour la génération d'énergie. Les produits chimiques étaient traditionnellement synthétisés selon des voies de synthèse organiques non catalytiques. L'application de méthodes catalytiques s'est alors rapidement développée du fait de coûts de production plus bas et de rejets moindres, et également pour des critères de sélectivités. La catalyse hétérogène est préférée parce qu'un catalyseur solide peut être facilement séparé du fluide et récupéré. Les réacteurs à 3 phases sont alors largement utilisés pour fabriquer une large variété d'intermédiaires industriels et de produits finis. Les réactions triphasiques concernées (hydrogénations, oxydations, hydro-formylations ...) rencontrent de nombreuses applications : pétrochimie, industrie pharmaceutique, industrie alimentaire.

Ainsi par exemple, la conversion catalytique des terpènes et de leurs dérivés représente une voie attractive pour la synthèse de médicaments, de parfums, de cosmétiques et de vitamines.

De façon similaire, dans l'industrie agro-alimentaire, les graisses et huiles insaturées sont transformées en produits partiellement ou totalement saturés, car les huiles hydrogénées sont plus stables lors du stockage

Enfin, dans la vie de tous les jours, les convertisseurs catalytiques de voiture ou d'avion sont des réacteurs catalytiques structurés permettant l'abattement de molécules indésirables dans l'environnement des humains.

Il existe un grand nombre de type de catalyseurs : ils peuvent être massifs ou supportés ; pour les catalyseurs supportés (par exemple sur alumine ou $TiO_2$), on pourra -selon le type de régime réactionnel- utiliser des imprégnations "en coquille d'œuf" ou dans la masse. Comme illustré sur la photographie suivante, on peut également utiliser des formes et des tailles variées de grains de catalyseur, selon l'application concernée.



*Diverses formes de grains de catalyseur*

# 1. Réactions à catalyseur solide

**Objectifs**

Les objectifs de cette partie :

- comprendre comment les phénomènes de transport modifient les concentrations en réactifs ;
- calculer les concentrations en surface et au sein du catalyseur en fonction des paramètres du procédé et des caractéristiques du catalyseur ;
- en déduire des expressions de vitesse en fonction de paramètres externes mesurables ;
- appliquer ces notions aux réactions catalytiques hétérogènes (critères de THIELE ; facteurs d'efficacité).

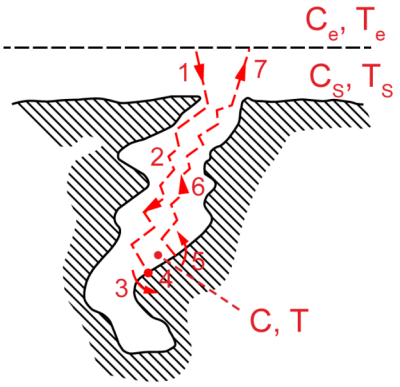
On s'intéresse à une réaction de type A $\longrightarrow$ produits catalysée par un solide. Le réactif A est fluide, ainsi que les produits de réaction.

VIDÉO : https://youtu.be/SuB9gIRNQYs

Comme illustré sur la figure suivante, on distingue habituellement 7 étapes pour réaliser une réaction catalytique :

1. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide vien(nen)t en surface du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe) ;

2. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide migre(nt) à l'intérieur d'un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
3. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide s'adsorbe(nt) sur un site actif de catalyseur ;
4. la réaction a lieu ;
5. les produits de réaction non solide désorbent ;
6. les produits de réaction migrent vers l'extérieur du catalyseur via un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
7. les produits de réaction s'éloignent du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe).




*Sept étapes lors 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`.

Généralement on rassemble les cinétiques d'adsorption/désorption et la loi de vitesse de la réaction au sein d'une même expression, qui a typiquement (dans les cas les plus simples) la forme suivante :

$$\bar{r} = \frac{k_1 \cdot C_A}{1 + k_2 \cdot C_A} \text{ et parfois } \bar{r} = \frac{k_1 \cdot C_A}{1 + k_2 \cdot C_A + k_3 \cdot C_P}$$

où $A$ est le réactif et $P$ le produit de la réaction ; $\bar{r}$ est la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume du catalyseur.

Cependant sur un intervalle de concentration limité, cette expression peut se ramener à $\bar{r} = k \cdot {C_A}^n$, où $k$ ne suit généralement plus une loi d'ARRHÉNIUS pour la dépendance en température.

Dans un certain nombre de démonstrations qui vont suivre, nous nous limiterons au premier ordre ( $n = 1$).

## 1.1. JEU SÉRIEUX : à la dérive

Pour vous initier de manière ludique aux réacteurs à catalyseur solide : *télécharger le jeu "À la dérive"*, extraire le contenu du fichier ZIP téléchargé, puis lancer l'exécutable.

### Conseil

Le carburant de la sonde spatiale du jeu est produit par un réacteur catalytique. Le taux de conversion de ce réacteur induit la vitesse de la sonde : tentez d'observer les cinq anomalies célestes de cet univers, en évitant de heurter les planètes ! mais profitez de leur force gravitationnelle pour vous orienter...

Vous avez trois paramètres à régler sur votre réacteur :

1. le diamètre du réacteur tubulaire,
2. la taille des grains de catalyseur,
3. le débit circulant à travers le réacteur.

## 1.2. Transport externe autour d'un grain de catalyseur

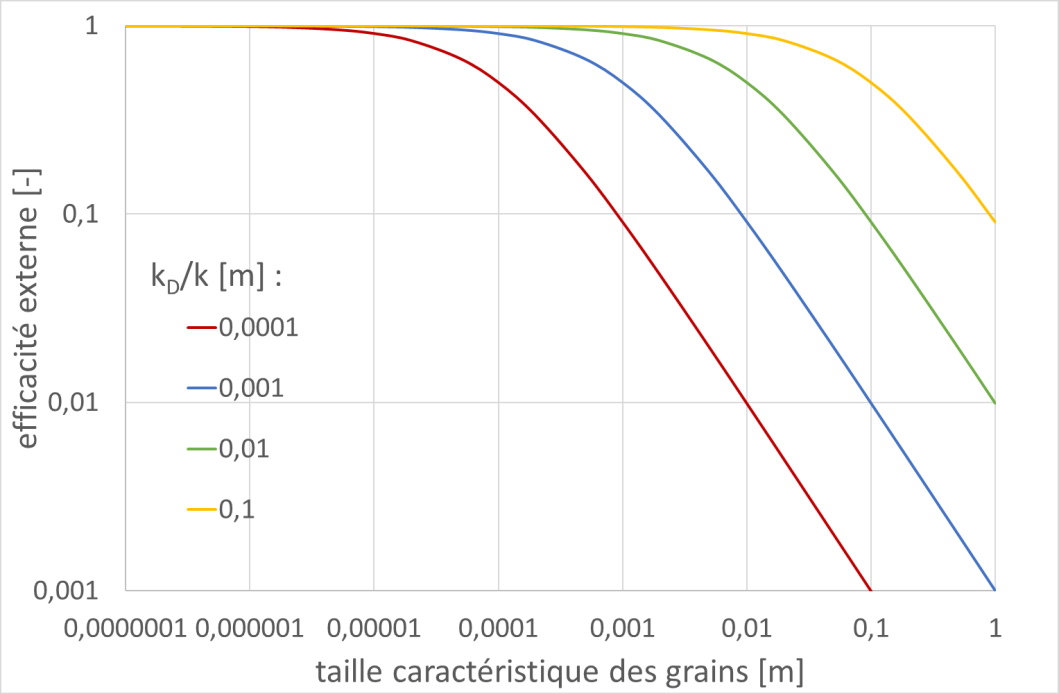
VIDÉO : https://youtu.be/AiXQgV4OfVY

### Méthode : Détermination du facteur d'efficacité externe

VIDÉO : https://youtu.be/ezS-vBJg64M

### Notion fondamentale : Facteur d'efficacité externe en l'absence de limitation pa le transfert interne

$$\eta_e = \frac{k_D}{k_D + k \cdot L}$$




*Efficacité externe en fonction de la taille caractéristique des grains (la valeur sur chaque courbe est le rapport kD/k)*

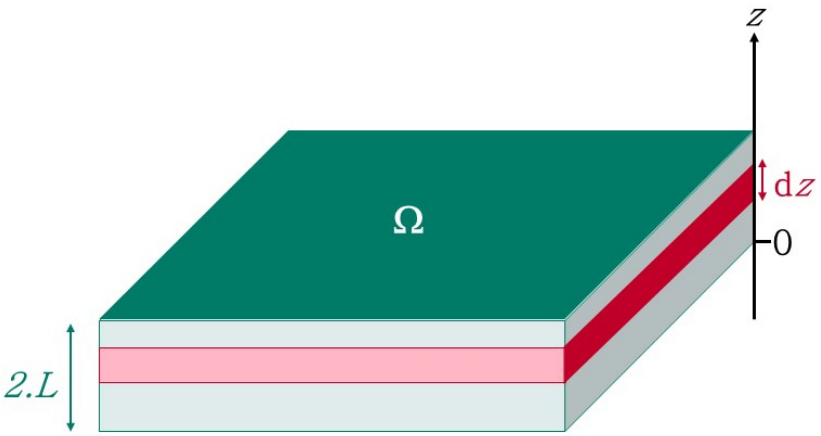
## 1.3. Diffusion de la matière dans un grain de catalyseur

**Objectifs**

L'objectif de cette partie est de faire apparaître la notion de régime réactionnel et les nombres adimensionnels qui permettent de déterminer dans quel régime on se trouve pour une application donnée.

VIDÉO : https://youtu.be/TVlc72R6lcE

On s'intéresse à une particule poreuse de catalyseur permettant la décomposition d'une espèce $A$ de concentration $C$. La particule a la forme d'un feuillet plan, d'épaisseur $2 \cdot L$ et de surface $\Omega$. On définit un axe des $z$ selon cette épaisseur, donc orthogonal à la surface plane de la plaquette.




*Plaquette de catalyseur.*

### 1.3.1. Modélisation de la diffusion dans une plaquette de catalyseur

**Raisonnement**

La loi de FICK fournit la densité de flux de $A$ qui diffuse à travers un plan parallèle à la surface de la particule : $J = -D_e \cdot \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z}$.

Le bilan sur une tranche de particule d'épaisseur $\mathrm{d}z$ s'écrira donc :

$$-\Omega \cdot D_e \cdot \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z} - r \cdot \Omega \cdot \mathrm{d}z = -\Omega \cdot D_e \cdot \left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z} + \frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}z^2} \cdot \mathrm{d}z\right)$$

Il vient alors $D_e \cdot \frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}z^2} = r$.

De la même manière, le bilan thermique fournit $\lambda_e \cdot \frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}z^2} = r \cdot \Delta rH$.

Les conditions limites à la surface du grain sont :

$-D_e \cdot \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z} = k \cdot (C_e - C_s)$ en $z = 0$ pour le transfert de matière ;

$-\lambda_e \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = h \cdot (T_e - T_s)$ en $z = 0$ pour le transfert thermique.

Ceci traduit la continuité des flux internes et externes.

On a bien sûr les mêmes égalité en $z = 2 \cdot L$.

Pour raison de symétrie, au centre de la plaquette de catalyseur (en $z = L$), $\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z} = 0$ et $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = 0$.

Supposons pour faire au plus simple, que la vitesse de réaction puisse s'écrire sous la forme d'un ordre $n$ avec une loi d'ARRHENIUS : $r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot C^n$.

**Raisonnement**

On définit les grandeurs réduites : $\mathbb{C} = \frac{C}{C_s}$ ; $\theta = \frac{T}{T_s}$ ; $x = \frac{z}{L}$.

On peut alors réécrire les équations précédentes :

- bilan de matière : $D_e \cdot \frac{C_s}{L^2} \cdot \frac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot \theta \cdot T_s}\right) \cdot {C_s}^n \cdot \mathbb{C}^n$ ;
- bilan thermique : $\lambda_e \cdot \frac{T_s}{L^2} \cdot \frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}x^2} = r \cdot \Delta rH$ ;
- conditions limites :
  - $-D_e \cdot \frac{C_s}{L} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = k \cdot C_s \cdot (\mathbb{C}_e - 1)$ pour la continuité du transfert de matière er surface du grain de catalyseur,
  - $-\lambda_e \cdot \frac{T_s}{L} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = h \cdot T_s \cdot (\theta_e - 1)$ pour la continuité du transfert thermique en surface du grain de catalyseur,

- $\left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1} = 0$ et $\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1} = 0$ pour les conditions de symétrie.

## Remarque

$r_s = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot {C_s}^n$ est la vitesse dans les conditions en surface du grain $(C_s, T_s)$.

On peut de la même façon définir $r_e = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_e}\right) \cdot {C_e}^n$ : vitesse dans les conditions loin du grain $(C_e, T_e)$.

## Raisonnement

Le bilan matière peut s'écrire : $\frac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot \theta \cdot T_s}\right) \cdot {C_s}^n \cdot \mathbb{C}^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right)$ pour faire apparaître $r_s$ et ainsi obtenir : $\frac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot r_s \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot \theta \cdot T_s} + \frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot \mathbb{C}^n$ que l'on réarrange en $\frac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot r_s \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s} \cdot \left(\frac{1}{\theta} - 1\right)\right] \cdot \mathbb{C}^n$

La condition de continuité sur le transfert de matière s'écrit : $\left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = \frac{k \cdot L}{D_e} \cdot (1 - \mathbb{C}_e)$.

## Définition : module de THIELE, critère d'activation et nombre de BIOT matière

On nomme critère (ou module) de THIELE ${\varphi_s}^2 = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot r_s$ et critère d'activation $\gamma = \frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}$.

$\frac{k \cdot L}{D_e}$ n'est autre que le nombre de BIOT matière $Bi_M$.

## Raisonnement

Le bilan matière devient donc : $\frac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = {\varphi_s}^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \cdot \mathbb{C}^n$

Le bilan thermique peut quant à lui s'écrire : $\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}x^2} = -\beta \cdot {\varphi_s}^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \cdot \mathbb{C}^n$

## Définition : critère de thermicité

Où le critère de thermicité de PRATER $\beta = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (\Delta rH)}{\lambda_e \cdot T_s}$ correspond au gradient maximum de température réduite $\left(\frac{T - T_s}{T_s}\right)_{maxi}$.

## Raisonnement

Les conditions limites quant à elles peuvent s'écrire :

-

$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = Bi_M \cdot (1 - \mathbb{C}_e)$ pour la continuité du transfert de matière en surface du grain de catalyseur,

- $\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = Bi_T \cdot (1 - \theta_e)$ pour la continuité du transfert thermique en surface du grain de catalyseur,
- $\left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1} = 0 = \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1}$ pour les conditions de symétrie.

## Définition : nombre de BIOT thermique

Avec le nombre de BIOT thermique $Bi_T = \frac{h \cdot L}{\lambda_e}$.

## Méthode

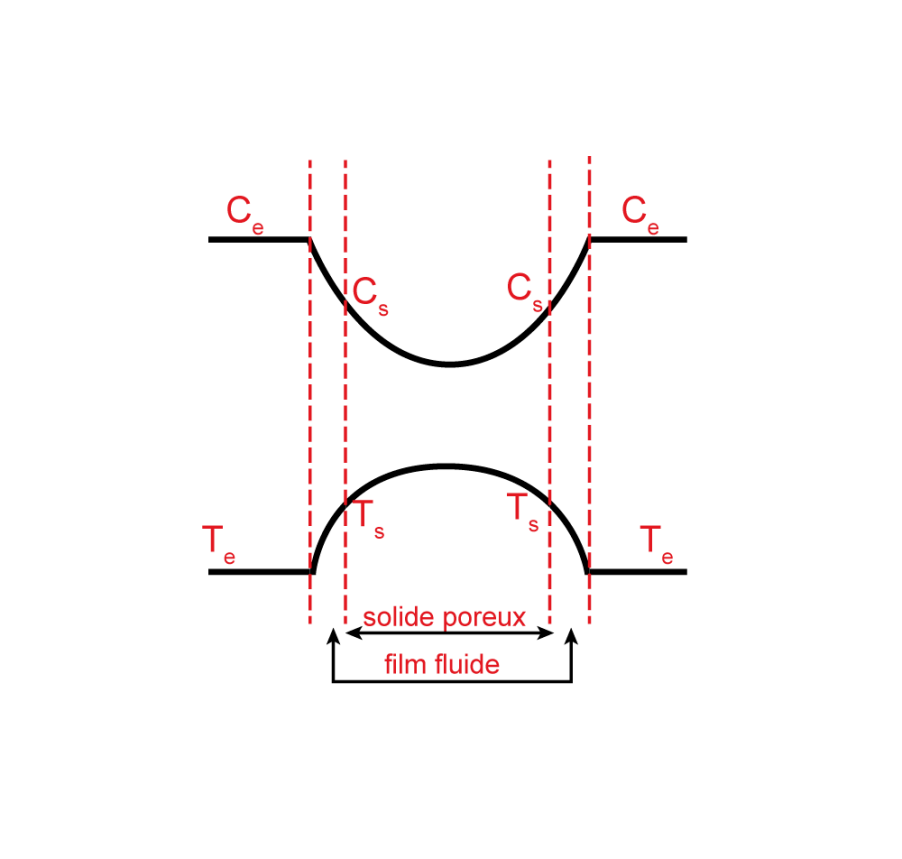
Le système d'équations obtenu (2 équations différentielles correspondant aux bilans + 4 conditions limites) ne peut être résolu que numériquement dans le cas général.

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = {\varphi_s}^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \cdot \mathbb{C}^n \\ \frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}x^2} = -\beta \cdot {\varphi_s}^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \cdot \mathbb{C}^n \\ \left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = Bi_M \cdot (1 - \mathbb{C}_e) \\ \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = Bi_T \cdot (1 - \theta_e) \\ \left(\frac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1} = 0 \\ \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1} = 0 \end{cases}$$

Dans certaines conditions particulières, le système peut être résolu algébriquement. Nous verrons un cas dans la suite.

## Notion fondamentale

Les valeurs des différents critères déterminent le régime réactionnel du grain de catalyseur ; ainsi que les formes des profils de concentration et de température au sein du grain illustrées sur la figure ci-dessous.




*Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux*

À noter que la pente des profils de concentration ou de température sont -dans le cas général- différentes dans le film fluide d'une part et dans le grain de catalyseur à proximité de la surface d'autre part.

## Notion fondamentale

Rappelons l'ensemble des critères adimensionnels définis :

$$\text{module de THIELE} \ : \varphi_s{}^2 = \frac{r_s \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$$

$$\text{critère de thermicité de PRATER} \ : \beta = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (_\Delta rH)}{\lambda_e \cdot T_s}$$

$$\text{critère d'activation} \ : \gamma = \frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}$$

$$\text{nombre de Biot matière} \ : Bi_M = \frac{k \cdot L}{D_e}$$

$$\text{nombre de Biot thermique} \ : Bi_T = \frac{h \cdot L}{\lambda_e}$$

La vitesse apparente moyenne est $\overline{r} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_{V_p} r(C,T) \cdot \mathrm{d}V_p$ (où $V_p$ est le volume de la particule de catalyseur) ; $\overline{r} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L r(C,T) \cdot \mathrm{d}z$ pour notre particule feuillet.

### Définition : facteurs d'efficacité

Les facteurs d'efficacité $\eta_s$ et $\eta_e$ sont tels que $\overline{r} = r_s \cdot \eta_s = r_e \cdot \eta_e$, où $r_s$ et $r_e$ sont les vitesses respectivement dans les conditions de surface et loin du grain.

## 1.3.2. Réaction isotherme du premier ordre sans limitation par le transfert externe

VIDÉO : https://youtu.be/E_TO1FTKj7s

### Raisonnement

En isotherme, $\beta = 0$ et $\theta = 1$.

En l'absence de limitation par le transfert externe, le nombre de BIOT matière est infini.

Si la réaction est d'ordre 1, $n = 1$.

Le système d'équations différentielles se limite alors à celle du bilan matière avec ses conditions limites :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}}{\mathrm{d}x^2} = \varphi_s \cdot \mathbb{C} \\ \mathbb{C} = 1 \text{en } x = 0 \\ \left(\dfrac{\mathrm{d}\mathbb{C}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=1} = 0 \end{cases}$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme : $\mathbb{C} = a_1 \cdot \exp(\varphi_s \cdot x) + a_2 \cdot \exp(-\varphi_s \cdot x)$, où $a_1$ et $a_2$ peuvent être obtenues grâce aux conditions limites.

### Remarque

Par définition, $\overline{r} = \dfrac{1}{L} \cdot \int_0^L r(C,T) \cdot \mathrm{d}z = \eta_s \cdot r_s$.

Or en isotherme $T = T_s$, donc $\overline{r} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot C \cdot \mathrm{d}z = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot C_s \cdot \int_0^1 \mathbb{C} \cdot \mathrm{d}x = r_s \cdot \int_0^1 \mathbb{C} \cdot \mathrm{d}x$. Par identification, il vient $\eta_s = \int_0^1 \mathbb{C} \cdot \mathrm{d}x$.

### Notion fondamentale

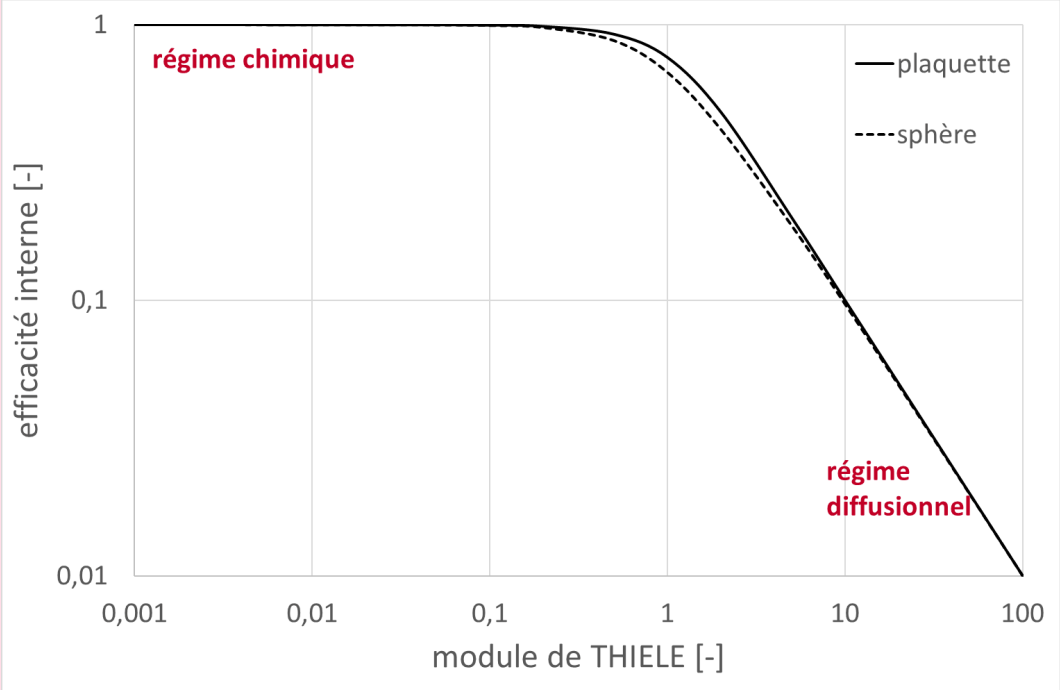
Compte tenu de la forme de la solution $\mathbb{C}$ de l'équation différentielle,

$$\eta_s = \frac{\operatorname{th} \varphi_s}{\varphi_s}$$

Lorsque ${\varphi_s}^2 << 1$, $\mathbb{C} = 1$ et $\eta_s = 1$, c'est le `régime chimique`* (la concentration en réactif fluide est la même dans les pores du catalyseur et loin des grains de catalyseur et la vitesse du processus est imposé par la cinétique chimique).

Lorsque ${\varphi_s}^2 >> 1$, $\mathbb{C} = \exp(-\varphi_s \cdot x)$ et $\eta_s = \dfrac{1}{\varphi_s}$, c'est le `régime diffusionnel`* (la réaction est rapide par rapport à la diffusion, qui impose sa vitesse au processus global).

La courbe facteur d'efficacité vs module de THIELE a l'allure suivante.




*facteur d'efficacité interne pour une plaquette ou un grain de catalyseur isotherme*

La forme de la courbe dans la zone de régime intermédiaire (où il n'y a prédominance ni de la cinétique chimique ni du transfert par diffusion) dépend de la forme des grains de catalyseurs. Ainsi pour des grains sphériques, la solution de l'équation différentielle du bilan matière fournit : $\eta_s = \dfrac{3 \cdot \varphi_s \cdot \coth(3 \cdot \varphi_s) - 1}{3 \cdot {\varphi_s}^2}$ et la courbe se trouve un peu en dessous de celle représentée ci-dessus. En revanche les asymptotes en régimes chimique et diffusionnel sont inchangées.

On considère généralement le régime intermédiaire (mixte) pour $0,3 < \varphi_s < 3$.

## Exemple

Pour des grains d'autres formes, la longueur caractéristique $L = \dfrac{V_p}{A_p}$ (où $V_p$ est le volume de la particule de catalyseur et $A_p$ sa surface) prend diverses expressions ($\dfrac{R}{2}$ pour un cylindre allongé ; $\dfrac{R}{3}$ pour une sphère), mais on a toujours :

- $\eta_s \to 1$ lorsque ${\varphi_s}^2 << 1$ : régime chimique,
- $\eta_s \to \dfrac{1}{\varphi_s}$ lorsque ${\varphi_s}^2 >> 1$ : régime diffusionnel.

L'inconvénient du module de THIELE défini précédemment est qu'il dépend de grandeurs difficilement accessibles ($C_s$ et $T_s$ : en surface du grain de catalyseur). On définit donc des critères modifiés (ou observables).

## Définition : critères de THIELE modifiés (ou observables)

On définit des critères de THIELE modifiés observables : $\varphi'_s = \dfrac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$ et $\varphi'_e = \dfrac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_e}$.

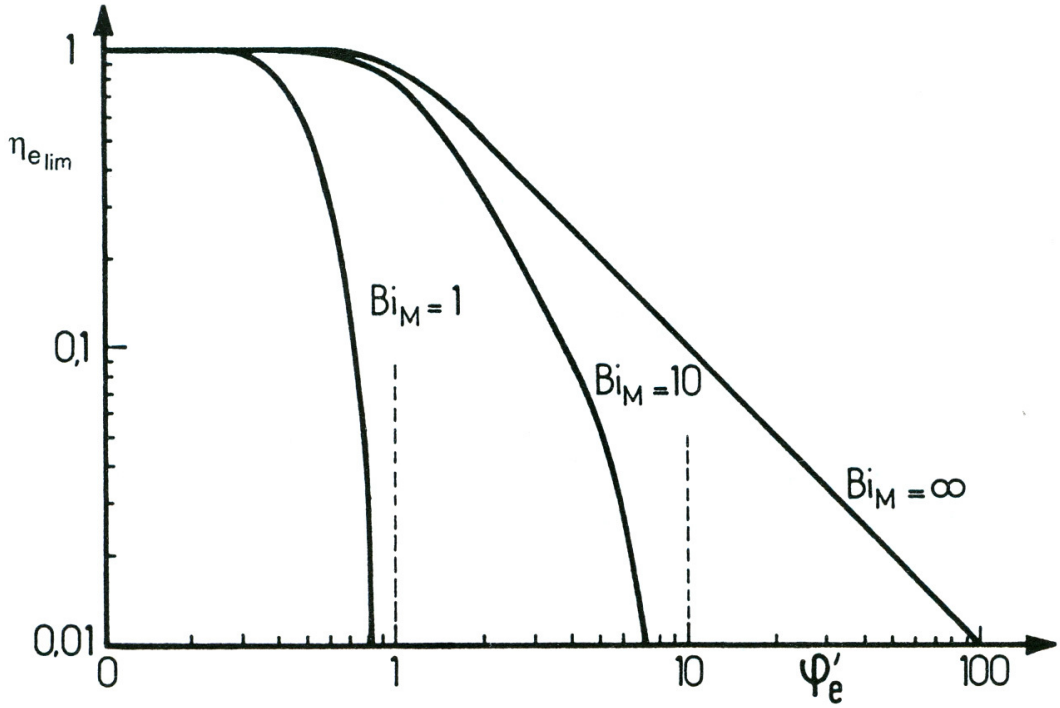
Le premier, défini par rapport aux conditions de surface, est appelé critère de WEISZ. Pour une cinétique de réaction d'ordre $n$ quelconque, il s'écrit : $\varphi'_s = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$

**Remarque**

Les frontières des régimes demeurent pour les mêmes valeurs (0,3 et 3).

### 1.3.3. Réaction isotherme du premier ordre avec limitation par le transfert externe

Les courbes facteur d'efficacité limite $\eta_{e\,lim}$ vs critère modifié de THIELE prennent les formes illustrées ci-dessous pour diverses valeurs du nombre de BIOT matière.




*facteur d'efficacité en présence de résistance externe*

On retrouve la courbe vue précédemment pour $Bi_M = \infty$.

Pour des nombres de BIOT matière de plus en plus faibles, le facteur d'efficacité chute de plus en plus rapidement avec le critère modifié de THIELE en régime diffusionnel ; alors que le régime chimique n'est pas affecté.

### 1.3.4. Gradients de température

Généralement, $T_s - T_e >> (T - T_s)_{max}$ en phase gazeuse : le gradient de température se situe essentiellement dans le film gazeux autour du grain de catalyseur.

Au contraire, dans les systèmes liquide/solide, le gradient de température est plutôt localisé *dans* le grain.

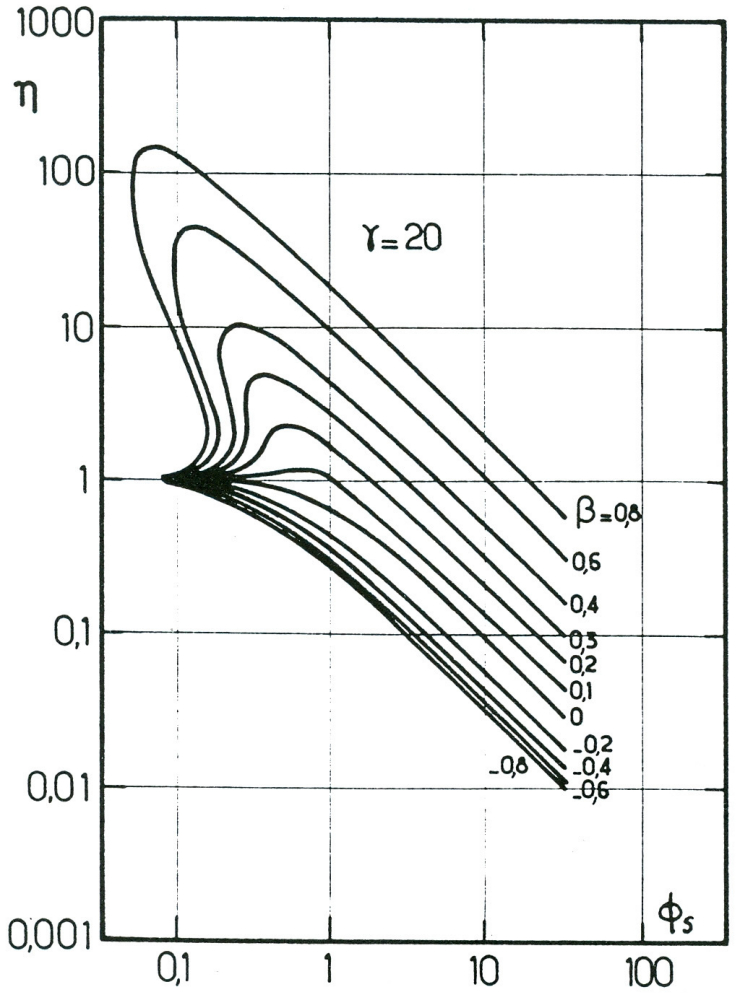
## Remarque

Le gradient de température externe maximal est $(T_s - T_e)_{max} = \dfrac{k \cdot C_e \cdot (-\Delta rH)}{h}$ ; il dépend notamment des conductances de transfert externe de matière $k$ et thermique $h$, ainsi que de la concentration $C_e$ loin du grain de catalyseur.

Le gradient de température interne maximal est $(T - T_s)_{max} = \beta \cdot T_s = \dfrac{D_e \cdot C_s \cdot (-\Delta rH)}{\lambda_e}$ ; il dépend notamment des diffusivités effectives de matière $D_e$ et thermique $\lambda_e$, ainsi que de la concentration $C_s$ en surface du grain de catalyseur.

## Notion fondamentale

La figure suivante fournit le facteur d'efficacité en fonction de $\phi_s = L \cdot \sqrt{\dfrac{k}{D_e}}$ (qui vaut $\sqrt{\varphi_s{}^2}$ pour une cinétique d'ordre 1) pour diverses valeurs du critère de thermicité $\beta$ et pour une valeur donnée du critère d'activation $\gamma$.




*facteur d'efficacité en système non isotherme pour une réaction du 1er ordre avec des grains sphériques*

Pour une valeur de $\phi_s$ donnée, on peut avoir jusqu'à trois points de fonctionnement possibles, dont deux sont stables (un froid et un chaud). C'est une situation rare industriellement ; qui peut arriver en cas de réaction fortement exothermique.

La surchauffe interne du grain compense la faible concentration et la vitesse de réaction reste conséquente : le facteur d'efficacité est alors très grand.

* *

*

On peut reprendre et résumer l'étude de la diffusion de la matière dans un grain de catalyseur à l'aide des trois graphiques facteur d'efficacité vs module de THIELE vus précédemment :

VIDÉO : https://youtu.be/bXnxUFDC4bQ

## 1.4. Exercice : QUIZ réactions à catalyseur solide

### Exercice : limitations d'une réaction catalytique hétérogène

Une réaction catalytique hétérogène peut être limitée par :

- ☐ le transport externe ;
- ☐ le transfert interne ;
- ☐ la réaction chimique en surface.

### Exercice : expression de la limitation par le transport externe

Dans le cas d'une limitation par le transport externe, le modèle du film s'exprime :

- ○ $N = k_D$
- ○ $N = k_D \cdot (C_e - C_s)$
- ○ $N = (C_e - C_s)$

### Exercice : ordre de grandeur de la fraction de résistance externe

La fraction de résistance externe :

- ○ est toujours inférieure à 0,05.
- ○ est inférieure à 0,05 en absence de résistance au transport externe.

### Exercice : expression de la fraction de résistance externe

La fraction de résistance externe :

- ○

s'exprime notamment en fonction de $k_D$ (conductance de transfert externe) et de la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume de catalyseur.

- ○ s'exprime uniquement en fonction de la température et de la concentration.

### Exercice : concentrations et température DANS une particule de catalyseur

Les concentrations et température dans une particule de catalyseur :

- ○ sont les mêmes que celles en surface.
- ○ peuvent être différentes de celles en surface.

## Exercice : critère de THIELE

Le critère de THIELE :

- ○ permet de quantifier les résistances au transport interne.
- ○ permet de quantifier les résistances au transport externe.

## Exercice : facteur d'efficacité interne

Le facteur d'efficacité :

- ☐ permet de relier la vitesse moyenne de réaction à la vitesse en surface ;
- ☐ est toujours inférieur à 1 ;
- ☐ peut être supérieur à 1.

## Exercice : constituants et réactions multiples

Dans le cas de constituants et réactions multiples :

- ○ J'écris toutes les équations de transport et je peux les résoudre de façon analytique.
- ○ Il faut écrire les équations de transport et les résoudre numériquement.

## Exercice : critère de PRATER

Le critère de PRATER :

- ○ quantifie le gradient de température dans une particule de catalyseur.
- ○ est un parc d'attraction.

## Exercice : facteur d'efficacité interne

Le facteur d'efficacité :

- ☐ relie la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume à la vitesse calculée dans les conditions de surface.
- ☐ est utilisé pour le dimensionnement de réacteurs et/ou l'analyse de réactions catalytiques.

## Exercice : expression du facteur d'efficacité interne

L'expression du facteur d'efficacité pour une réaction d'ordre 1 :

$$\eta_s = \frac{3 \cdot \varphi_s \cdot \coth(3 \cdot \varphi_s) - 1}{3 \cdot \varphi_s^2}$$

$$\eta_s = \frac{\mathrm{th}\, \varphi_s}{\varphi_s}$$

| dans une plaque plane | dans une particule sphérique |
|---|---|
| | |

## Exercice : coth

La cotangente hyperbolique :

- ☐ C'est cosinus hyperbolique divisé par sinus hyperbolique.
- ☐ Ce n'est pas dans ma calculette !
- ☐ Je devrai l'utiliser pour dimensionner un réacteur catalytique avec des grains sphériques.

## Exercice : régime diffusionnel

Le régime diffusionnel est observé lorsque le critère de THIELE est :

- ○ inférieur à 0,3.
- ○ supérieur à 3.

## Exercice : réaction d'ordre quelconque

Pour une réaction d'ordre $n$, et en présence d'une forte limitation au transport interne :

- ☐ La constante de vitesse apparente dépend de la taille des particules.
- ☐ L'énergie d'activation est globalement divisée par deux.

## Exercice : expressions des critères de THIELE et de WEISZ

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$$

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{r_s \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}}$$

| critère de THIELE | critère de WEISZ |
|---|---|
| | |

## Exercice : régime chimique

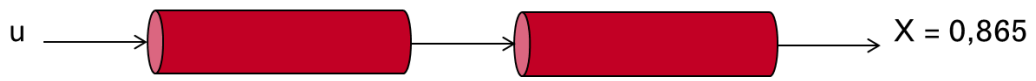
Le régime chimique est observé :

- lorsque le critère de WEISZ est inférieur à 0,1.
- lorsque le critère de WEISZ est supérieur à 3.

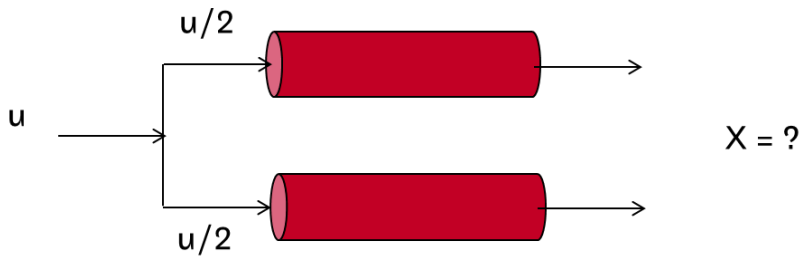
## 1.5. Exercice : Limitation par le transport externe

### série ou parallèle ?

Une réaction limitée uniquement par le transport externe est mise en œuvre dans le dispositif ci-dessous, constitué de deux réacteurs catalytiques à lit fixe de même volume placés en série. Les particules de catalyseur sont sphériques et le taux de conversion observé en sortie du dispositif est de 86,5 %.




Afin de limiter les pertes de charge, on envisage de placer les deux réacteurs en parallèle, traversés chacun par la moitié du flux total à convertir :




**Question**

Quelle est la conversion en sortie de réacteurs dans la seconde configuration ?

*Indice*

Commencer par établir l'expression du taux de conversion en sortie d'un réacteur catalytique à lit fixe (cela se fait à partir d'un bilan matière).

*Indice 2*

La valeur du taux de conversion en sortie de la configuration en série permet de retrouver la valeur d'un groupement de paramètres dont les valeurs individuelles ne sont pas connues. On peut ensuite recalculer le taux de conversion en sortie de la configuration en parallèle.

*Indice 3*

Dans la seconde configuration :

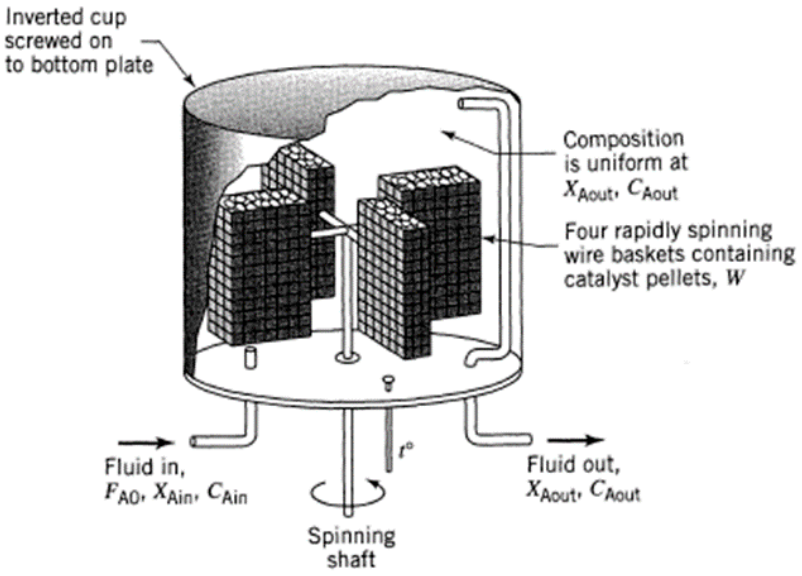
- la porosité et le diamètre ne changent pas ;
- la vitesse $u$ est divisée par 2 ;la longueur $z$ aussi !
- le coefficient de transfert externe $k_D$ varie (reprendre la corrélation classique pour trouver comment il varie par rapport à la vitesse $u$...).

## 1.6. Exercice : Analyse d'une réaction catalytique

### RPA ou réacteur piston ?

On étudie une réaction catalytique d'isomérisation de la forme A = R. La réaction est supposée d'ordre 1, elle est mise en œuvre en phase gazeuse, sous une température de 336°C et une pression de 1 bar.

Dans un réacteur de Carberry, supposé parfaitement agité, contenant 10 g de catalyseur constitué de particules sphériques de 1,5 $10^{-3}$ m de diamètre, et alimenté par un débit de 4 $10^{-6}$ $m^3$ $s^{-1}$ de A pur, on mesure un taux de conversion de 0,8.




Vous devez dimensionner un réacteur industriel fonctionnant dans les mêmes conditions de température et de pression, et permettant d'atteindre un taux de conversion de 80%. Votre choix se porte sur un réacteur à lit fluidisé (que l'on supposera parfaitement agité) avec des particules de 10 $^{-3}$ m ou un réacteur à lit fixe (que l'on supposera en écoulement piston) avec des particules de $10^{-2}$ m.

La diffusivité effective est estimée à $10^{-6}$ $m^2$ $s^{-1}$. On négligera la résistance au transport externe. La masse volumique des particules de catalyseur est de 2000 kg $m^{-3}$.

**Question**

Lequel de ces dispositifs permet de minimiser la quantité de catalyseur ?

*Indice*

Analyser des données issues du réacteur de Carberry afin de déterminer la vitesse moyenne $\overline{r}$.

*Indice 2*

Calculer le critère de WEISZ pour déterminer si le fonctionnement du réacteur de Carberry est limité par le transfert interne. Puis remonter à la valeur de la constante de vitesse *via* le critère de THIELE.

*Indice 3*

Dans le lit fluidisé et dans le lit fixe, calculer :

1. le critère de THIELE,

2. le facteur d'efficacité,
3. le volume de catalyseur à partir d'un bilan de matière.

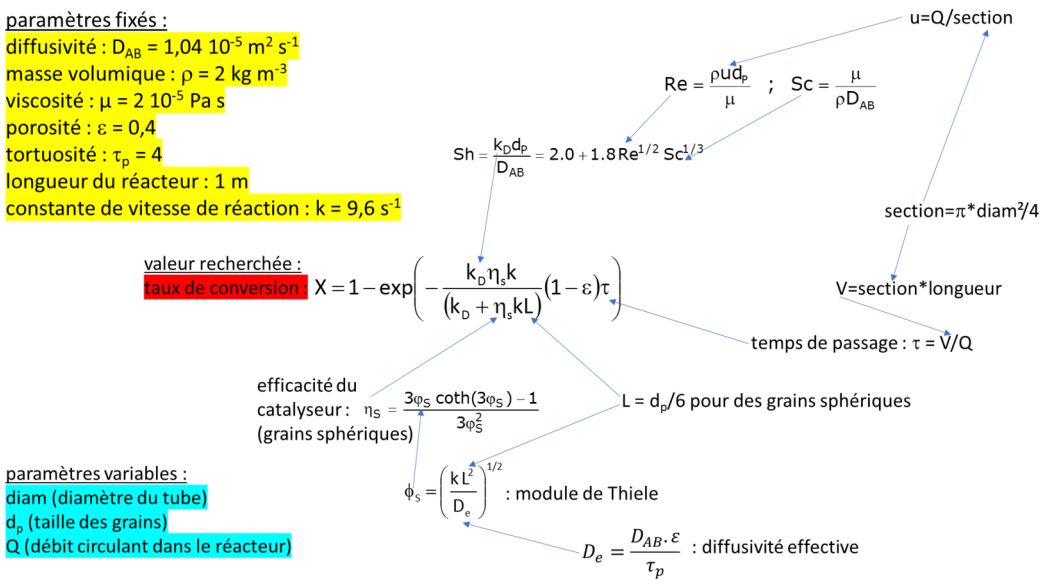
## 1.7. Désactivation des catalyseurs

Bien que la question de la désactivation des catalyseurs soit un facteur important, nous ne la détaillerons pas ici et ne l'évoquerons que brièvement dans la partie concernant le choix de la technologie et du mode de fonctionnement des réacteurs à catalyseur solide.

## 1.8. JEU SÉRIEUX : analyse du jeu

Aviez-vous pu observer les cinq anomalies célestes de l'univers du *jeu "À la dérive"* ?

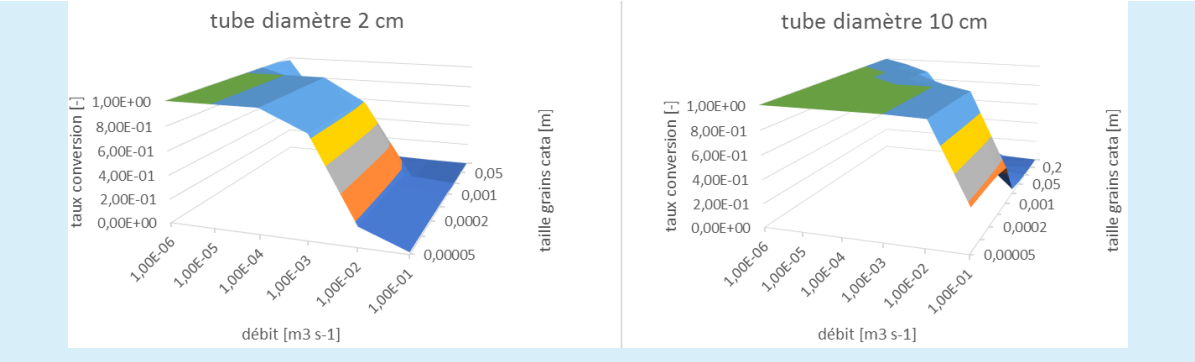
L'illustration suivante montre les différentes équations, et leurs imbrications, pour parvenir à l'expression du taux de conversion (qui contrôle la vitesse de la sonde spatiale dans le jeu).




### Méthode

En observant attentivement ces équations et les surfaces de réponse suivantes, on comprend qu'on a intérêt à travailler :

- avec des grains de petite taille, ce qui permet d'éviter la limitation par le transfert interne et d'obtenir des efficacités de catalyseur proches de 1 ;
- avec un tube de grand diamètre, ce qui permet d'augmenter le temps de passage dans le réacteur (même si cela diminue légèrement la conductance de transfert externe) ;
- avec un faible débit, car l'augmentation du débit (donc de la vitesse de circulation autour des grains) permet certes de favoriser le transfert externe (ici en augmentant le débit d'un facteur $10^5$, on augmente la conductance de transfert externe d'un facteur 8) ; mais la diminution du débit augmente bien plus rapidement le temps de passage (puisqu'ils sont inversement proportionnels) ; au final, dans ce cas de figure, on a intérêt à diminuer le débit.




* *

*

Grâce au calcul des nombres adimensionnels (notamment le module de THIELE), on peut donc déterminer le régime réactionnel, mais aussi calculer le facteur d'efficacité.

Ce sont des informations importantes pour le choix de la technologie du réacteur et par la suite son dimensionnement.

# 2. Réacteurs à catalyseur solide

## 2.1. Technologies de réacteurs à catalyseur solide

### Les réactions catalytiques dans l'industrie

Le tableau suivant donne pour exemple quelques réactions rencontrées dans l'industrie.

| | Réaction | Catalyseur et support | Réacteur |
|---|---|---|---|
| **Déshydrogénation** | butane<br>butènes<br>éthylbenzène | $Cr_2O_3$-$Al_2O_3$<br>$Fe_2O_3$-$Cr_2O_3$<br>$Fe_2O_3$-$Cr_2O_3$ | Lit fixe<br>Lit fixe<br>Lit fixe |
| **Hydrogénation** | $C_6H_6$<br>$N_2$ | Ni<br>Fe-$Al_2O_3$ | Lit fixe<br>Lit fixe |
| **Oxydation** | $SO_2$<br>$NH_3$<br>benzène, butène<br>ortho-xylène (BASF) | $V_2O_5$+$K_2SO_4$/$SiO_2$<br>Pt-Rh<br>$V_2O_5$<br>$V_2O_5$ sur $TiO_2$ | Lit fixe<br>Lit fixe<br>Lit fixe multitubulaire<br>Lit fixe multitubulaire |
| **Catalyse acide** | 1. cracking catalytique<br>2. hydrocracking<br>3. isomérisation<br>4. réformage<br>5. polymérisation | 1. Zéolithe $SiO_2$-$Al_2O_3$<br>2. Zéolithe $SiO_2$-$Al_2O_3$<br>3. Pd/zéolithe<br>4. Pd/zéolithe<br>5. Pt, Pd.Re, Pt.Ir/ $Al_2O_3$ ou $H_3PO_4$ /argile | 1. Lit fluidisé<br>2. Lit fluidisé<br>3. Lit fixe adiabatique<br>4. Lit fixe<br>5. Lit fixe ou lit mobile<br>Lit fixe |
| **Gaz de synthèse** | production du formol<br>méthanation | ZnO-$Cr_2O_3$<br>Ni | Lit fixe adiabatique ou multitubulaire<br>Lit fixe |
| **Autres** | $SO_2$+2 $H_2S$ (Claus)<br>$H_2O$+CO | $Al_2O_3$<br>$Fe_3O_4$ | Lit fixe<br>Lit fixe adiabatique |

*Réactions catalytiques industrielles*

### Méthode : Mise en œuvre des réactions catalytiques dans l'industrie

Le catalyseur peut être mis en œuvre sous forme de lit fixe ou bien en suspension (agitation, lit fluidisé ou transporté).

Ce second mode de mise en œuvre ne convient que pour des grains de catalyseurs relativement petits (50 µm à 1 mm). Pour le cas du lit transporté, les particules doivent faire moins de 0,5 mm, avoir une faible densité et on les utilise en faible concentration (environ dix fois moins que dans un lit fixe).

### Remarque : Fluide = gaz ou liquide ou les deux

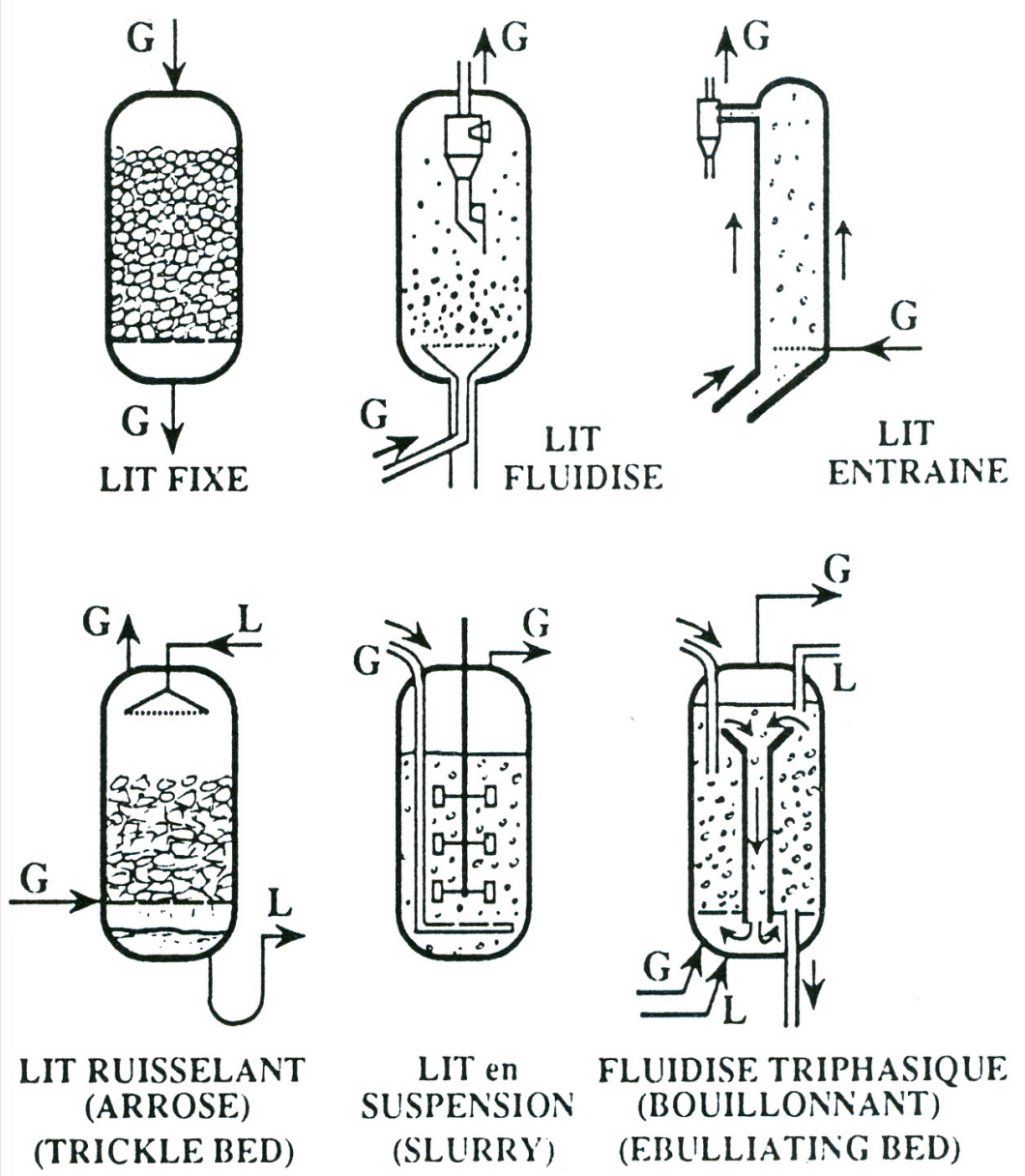
La phase fluide peut être un mélange gaz+liquide.

## 2.1.1. Différents types de réacteurs à catalyseur solide

VIDÉO : https://youtu.be/LPxF0BwIdvc

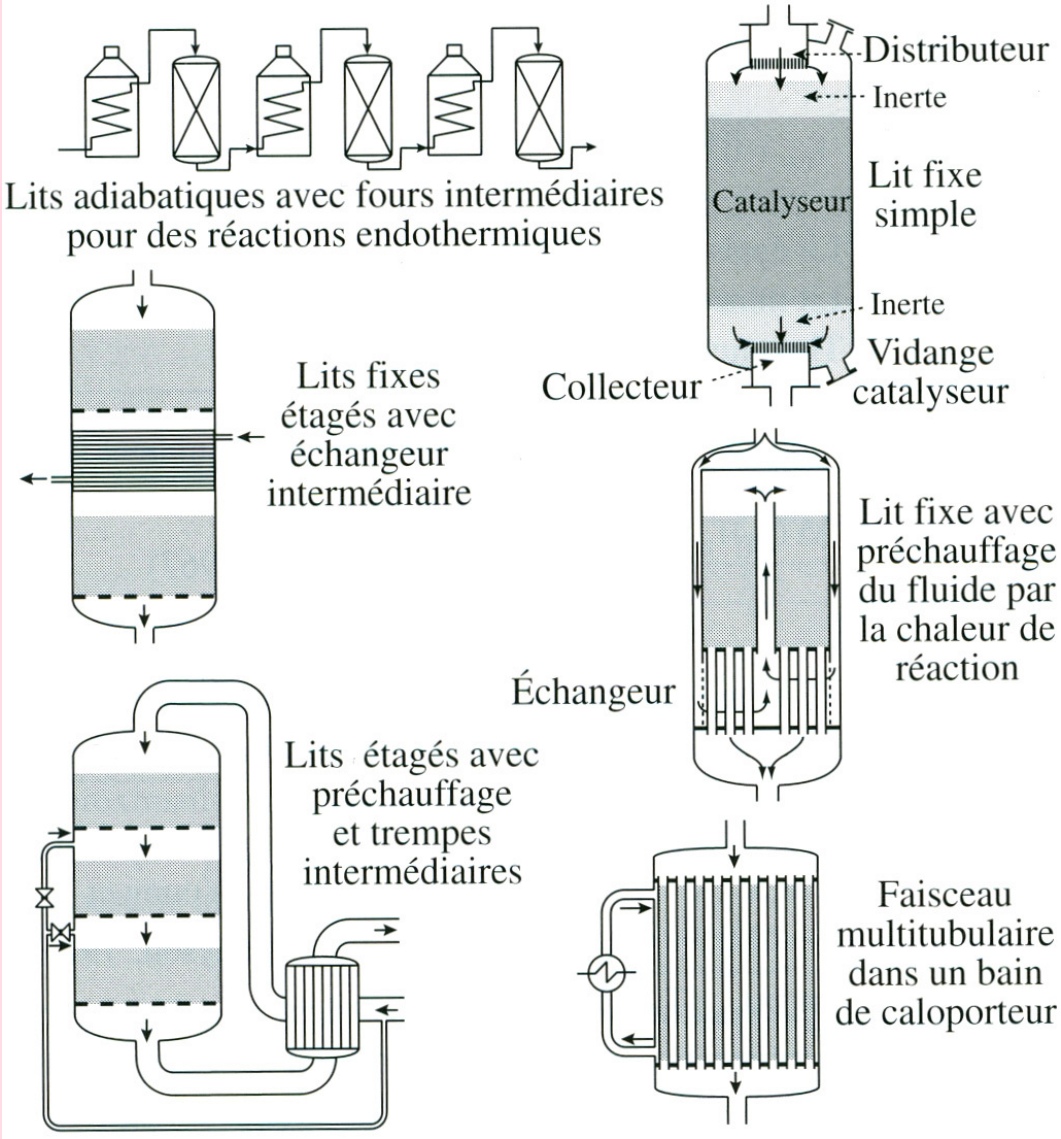
### Notion fondamentale : Différentes technologies de réacteurs à catalyseur solid

La figure ci-après monte les différents grands types de réacteurs à catalyseur solide.




*Différents types de réacteurs à catalyseur solide.*

La figure suivante montre différents arrangements de lit fixe avec échangeur(s) thermique(s).




*Réacteurs catalytiques à lit fixe.*

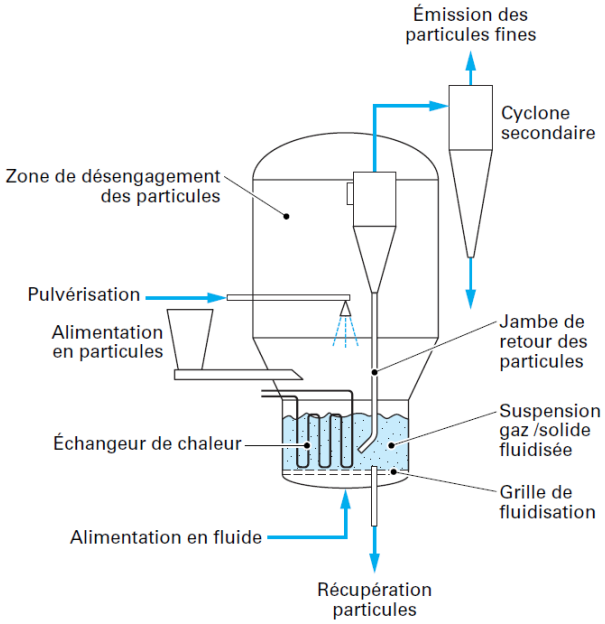
On distingue donc trois principales catégories de technologies pour les réacteurs permettant la mise en œuvre de la catalyse hétérogène :

1. lit fluidisé ou transporté,
2. lit fixe,
3. lit structuré.

Différents critères permettent de sélectionner le réacteur le mieux adapté en fonction de l'application visée : technologie rendant possible un échange thermique important, ou coût opératoire global (souvent lié à la perte de charge sur l'appareil, à la récupération des particules catalytique, ou encore au remplacement régulier du catalyseur, dû à sa désactivation).

### a) Les réacteurs à lit fluidisé ou transporté

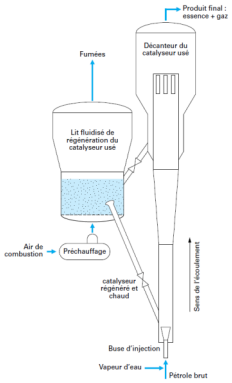
Ils renferment des grains de catalyseurs fins, de taille caractéristique de quelques centaines de microns. Ces grains sont mis en mouvement dans le réacteur en imposant en pied de réacteur un débit élevé (il s'agit en général d'un gaz).




*Lit fluidisé et ses périphériques les plus courants*

Au-delà d'une certaine vitesse, les particules de catalyseur sont entraînées hors du réacteur et un dispositif de recirculation doit être mis en place. Cette dernière configuration est en particulier utilisée en craquage catalytique (procédé FCC) où la désactivation du catalyseur par cokage est très rapide, imposant des temps de séjour du solide très courts (de quelques secondes) dans le réacteur principal (dit à lit « entraîné »). Le catalyseur est régénéré par combustion dans une unité à lit fluidisé avant d'être recyclé vers le réacteur de craquage. Dans ce procédé, le catalyseur assure en fait deux fonctions : en plus de sa participation à la réaction chimique, il joue de rôle de vecteur thermique. Ainsi, la chaleur emmagasinée par le catalyseur lors de la combustion (exothermique) du coke permet de vaporiser la charge et d'apporter l'énergie nécessaire à la réaction (endothermique).

*Réacteurs à lit circulant lorsque la désactivation du catalyseur est très rapide.*

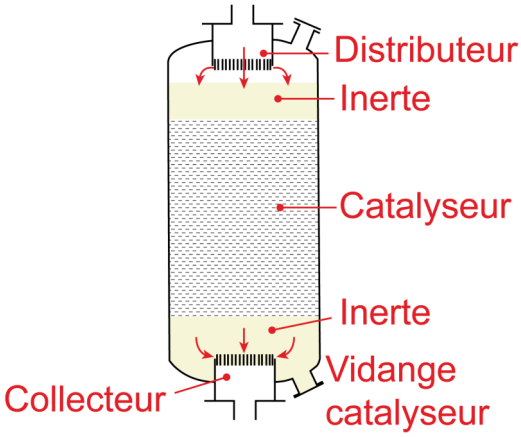


## b) Les réacteurs à lit fixe

Très fréquemment utilisés pour le traitement de dérivés du pétrole, ces réacteurs consistent en un empilement de grains catalytiques de taille millimétrique.

*Exemple de chargement de catalyseur extrudé de type trilobes (à gauche) et billes (à droite)*

La charge à traiter, qui peut être une phase gaz, une phase liquide, est introduite en haut de réacteur ou en pied de réacteur. Lorsque les divers réactifs doivent être apportés simultanément par une phase gaz et une phase liquide, le fonctionnement du réacteur peut se faire en co-courant ou en contre-courant: la configuration la plus fréquemment utilisée est celle à co-courant descendant des phases (on parle alors de « lit ruisselant »).




*Réacteur catalytique à lit fixe typique*

Ce type de réacteur a habituellement un diamètre de 1 à 3 m et une hauteur de 3 à 20 m.

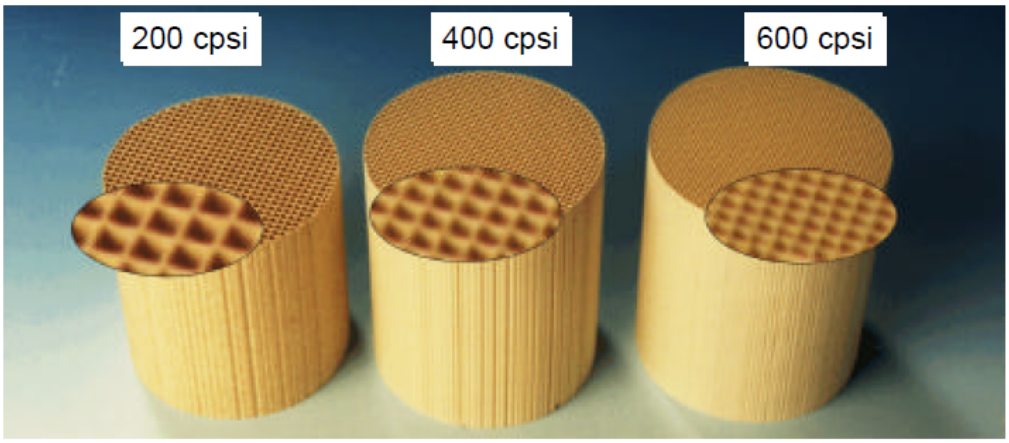
## c) Les réacteurs structurés

Ces réacteurs ont pour but de diminuer les échelles offertes aux phénomènes de transport et de transfert, en canalisant l'écoulement dans des conduites fines ou dans des milieux macro-poreux (nid d'abeilles, mousses solides, etc), imprégnés de substance catalytique ou recouverts de dépôt catalytiques de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

Les illustrations ci-dessous montrent des exemples de mousses métalliques servant de support catalytique (aire spécifique = 500 à 6000 $m^2/m^3$).

*Exemple de mousse métallique servant de support catalytique*

*Exemple de mousses métalliques servant de support catalytique*




| 1.80/0.27 mm | 1.27/0.16 mm | 1.04/0.11 mm |
|---|---|---|
| 1890 $m^2/m^3$ | 2740 $m^2/m^3$ | 3440 $m^2/m^3$ |
| $\varepsilon = 0.72$ | $\varepsilon = 0.76$ | $\varepsilon = 0.8$ |

*Supports monolithiques en céramique (Note : "cpsi" signifie "cells per square inch" et quantifie le nombre de canaux disponibles pour les fluides, par unité de section droite du bloc monolithique.)*

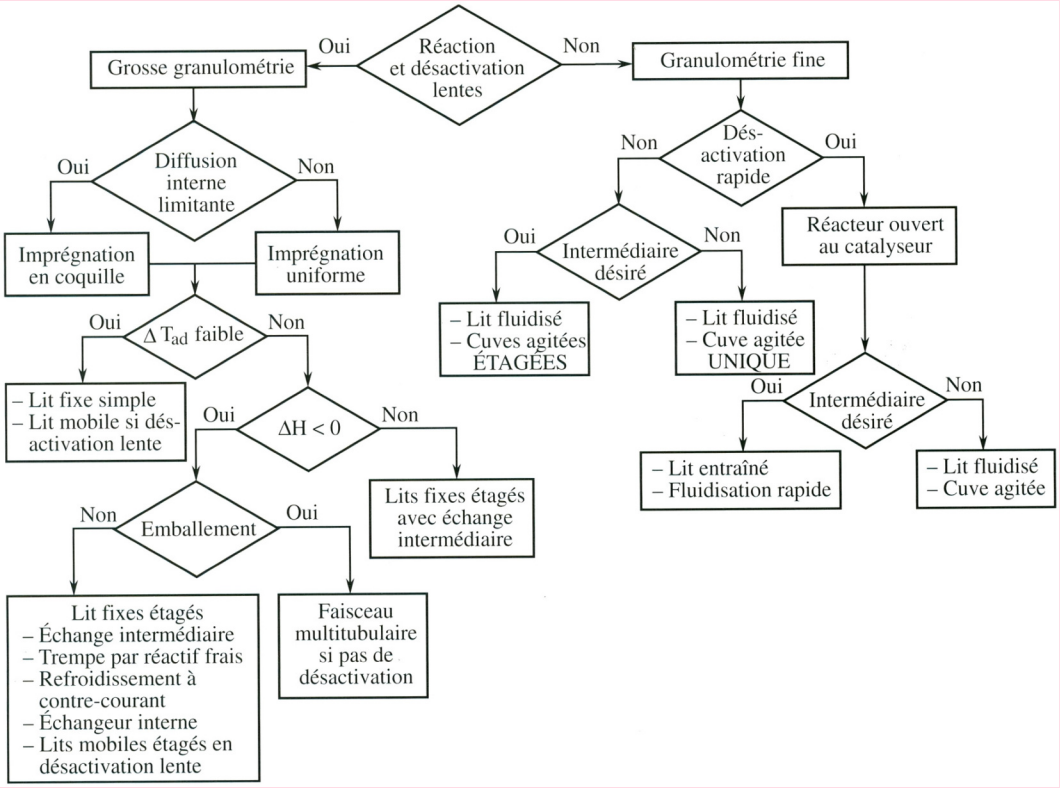
L'exemple le plus courant est sans doute le pot catalytique de nos voitures.

*Schéma du fonctionnement d'un pot catalytique*

## 2.1.2. Choix de la technologie de réacteur à solide catalytique

### Notion fondamentale

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




*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.

## 2.2. Dimensionnement d'un réacteur à lit fixe fluide-solide

### 2.2.1. Stratégie de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe : les étapes-clés

#### a) Détermination du réactif clé

Toute la démarche de dimensionnement va consister à comparer les vitesses de migration et de réaction au sein du réacteur pour un réactif clé. On raisonnera alors sur l'espèce ayant la mobilité diffusionnelle la plus faible. Pour tous les réactifs $j$ en présence, on comparera le produit de leur concentration (moyenne) dans le réacteur et de leur diffusivité moléculaire dans le mélange, soit $\frac{D_j \cdot C_j}{\nu_j}$ ($\nu_j$ étant le coefficient stœchiométrique de l'espèce $j$ (en valeur absolue) dans la réaction). Cela équivaut à comparer les modules de THIELE des réactifs.

On bâtira alors la démarche de dimensionnement pour l'espèce réactive admettant la valeur de $\frac{D_j \cdot C_j}{\nu_j}$ la plus faible. Il s'agira souvent du réactif en concentration faible devant celles des autres réactifs, et/ou de la molécule de plus grande taille.

#### b) Choix de l'objet catalytique

Pour réaliser une réaction chimique en catalyse hétérogène à l'échelle industrielle, le choix de l'objet catalytique qui sera placé en lit fixe dans le réacteur est crucial. En effet, cet objet catalytique, idéalement, doit minimiser la résistance au transfert diffusionnel interne, donc être suffisamment petit pour permettre un module de THIELE si possible inférieur à 0,3 (régime chimique) ou au moins inférieur à 1 (début du régime intermédiaire), mais également suffisamment gros pour éviter que les pertes de charges ne soient rédhibitoires.

Il est communément admis que des grains de catalyseur dont la dimension est inférieure à 1 mm ne sont pas acceptables (du point de vue des pertes de charge engendrées).

Lorsqu'une dimension inférieure à 1 mm est nécessaire pour avoir un catalyseur suffisamment efficace, on peut envisager des particules imprégnées de matériau catalytique actif sur leur périphérie uniquement, particules dites "en coquille d'œuf".

La démarche est alors la suivante :

- Pour le réactif clé (identifié à l'étape précédente), on calcule le coefficient de diffusion effective dans les grains, en tenant compte des caractéristiques (porosité, tortuosité des pores, diamètre des pores) de la matrice-support (alumine, oxyde de titane, céramique...).
- On identifie l'expression du module de THIELE adapté à l'ordre de la réaction ou à son type de loi cinétique. En vue de son évaluation numérique, on calculera les concentrations des réactifs intervenant dans l'expression de $\varphi_s$ à l'entrée du réacteur mais aussi à la sortie (balayant ainsi toute la gamme des concentrations). Dans le cas où la réaction diffère d'un ordre 1, on néglige dans un premier temps les gradients externes de concentration en prenant $C_s = C_e$. Ces derniers sont examinés par la suite.
- On calcule la dimension caractéristique $L$ des grains plaçant le réacteur en limite du régime chimique (à l'entrée comme à la sortie du réacteur), c'est-à-dire autorisant $\varphi_s = 0,3$ (cas idéal). On rappelle : $L = \frac{d_p}{6}$ pour une sphère imprégnée de matériau catalytique actif jusqu'au cœur, $L = e$ pour des grains en coquille d'œuf, $L = \frac{d_p}{4}$ pour un cylindre imprégné jusqu'au cœur.
- Si les particules doivent être en coquille d'œuf, il faut tenir compte des contraintes de leur fabrication : en général, les fabricants de catalyseur ne proposent que des épaisseurs de coquilles multiples de 100 µm (ou égales au minimum à 50 µm).

Ainsi, il n'est pas toujours possible d'assurer le régime chimique pour le réacteur. Il faut alors évaluer précisément $\varphi_s$ et $\eta_s$ avec la valeur de $L$ choisie, et ce pour les conditions d'entrée comme pour les conditions de sortie du réacteur. On observera au passage si ces grandeurs varient peu ou beaucoup le long du réacteur.

### c) Pré-dimensionnement du réacteur sous l'hypothèse d'isothermicité

Le type de particule catalytique étant choisi, on procède au pré-dimensionnement u réacteur, en se basant sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- réacteur en régime permanent ;
- écoulement idéal de type « piston » dans le réacteur ;
- réacteur isotherme, c'est-à-dire suffisamment bien refroidi (ou réchauffé, selon la thermicité de la réaction) pour que les gradients de température au sein du réacteur soient négligeables.

A noter que les autres types de politiques thermiques, plus réalistes, que l'on pourra ensuite considérer pour le réacteur sont :

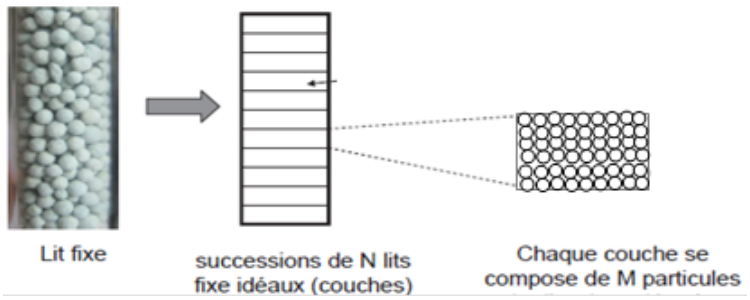
- réacteur adiabatique (c'est-à-dire parfaitement calorifugé) ;
- réacteur avec température de paroi constante (c'est-à-dire plongé dans une enceinte parcourue par un fluide caloporteur circulant à vitesse élevée).

**Attention**

Dans tout ce qui suit, on se place dans le cas de figure où toute la particule est active (ou la phase catalytique est déposée de façon homogène jusqu'au cœur).

On écrit le bilan de conservation de l'espèce réactive clé A sur une « tranche » fine du réacteur à lit fixe :

$$\mathrm{d}F_A = -\bar{r} \cdot \mathrm{d}V_{cata}$$




*Représentation de la discrétisation en "tranches" d'un réacteur à lit fixe*

ou : $\dfrac{\mathrm{d}(v_z \cdot C)}{\mathrm{d}z} + \eta_s \cdot (1-\varepsilon) \cdot r_s = 0$ (eq. BM)

$V_{cata} = (1-\varepsilon) \cdot V$ (donc $\bar{r} \cdot (1-\varepsilon) = \eta_s \cdot r_s \cdot (1-\varepsilon) = \eta_s \cdot \rho_B \cdot rm$)

avec $\varepsilon$ : degré de vide du lit (=0,4 pour des sphères)

$rm$ : vitesse de réaction massique intrinsèque (mol $s^{-1}$ $kg_{cata}^{-1}$)

$v_z$ : vitesse superficielle du gaz (m $s^{-1}$)

$\rho_B$ : masse volumique du lit (kg $m_{lit}^{-3}$)

On intègre ce bilan jusqu'à la concentration de sortie désirée pour le réactif A (c'est-à-dire jusqu'au taux de conversion voulu), et on identifie le volume de catalyseur nécessaire $V_{cata}$ correspondant.

Ainsi, pour une réaction d'ordre 1 et réalisée en phase liquide (ou en phase gaz mais n'induisant pas de variation du nombre total de moles, donc pas de variation du débit volumique global), $V_{cata}$ est calculé aisément par intégration analytique de l'équation (eq. BM) :

$$V_{cata} = -\frac{Q}{\eta_s \cdot k} \cdot ln(1 - X_{sortie})$$

**Attention**

En phase gaz, s'il y a variation du nombre de moles, de température ou de pression, il y a variation du débit volumique $Q$, et donc de $v_z$.

### d) Minimisation des résistances par transferts externes et calcul de la perte de charge

**Méthode**

Ayant obtenu un ordre de grandeur du volume du catalyseur contenu dans l'appareil, on peut en déduire le volume $V$ de l'appareil. On procède alors au dimensionnement plus fin du réacteur isotherme.

On choisit d'abord une vitesse superficielle de circulation du fluide dans le réacteur, $v_z$ , qui, pour le débit volumique $Q$ à satisfaire, conditionne la valeur de la section droite de l'appareil, donc son diamètre $D_t$.

Pour guider ce choix :

- pour un gaz, $v_z$ vérifie 0,1< $v_z$ <10 m s$^{-1}$
- pour un liquide, $v_z$ vérifie 0,001< $v_z$ <0,1 m s$^{-1}$

Ensuite on peut déterminer les dimensions du réacteur isotherme (supposé de forme cylindrique) en se basant sur la valeur du volume $V$ : $L_R$, $D_t$, en respectant le rapport d'aspect 1< $\frac{L_R}{D_t}$ <20, qui assure au réacteur une longueur grande devant son diamètre, rendant l'établissement d'un régime d'écoulement piston crédible.

On testera alors la valeur choisie pour la vitesse $v_z$ en vérifiant successivement plusieurs critères.

#### Vérification d'une résistance externe de masse et de chaleur minime

On écrit la continuité du flux de masse du réactif clé à la surface du grain de catalyseur (de surface $S$ ) : $k_D \cdot (C_e - C_s) \cdot S = \bar{r} \cdot V_P$, où $k_D$ est le coefficient de transfert de masse convectif à proximité du grain.

Estimation des écarts $(C_e - C_s)$ : $k_D \cdot (C_e - C_s) = \bar{r} \cdot L$ (calculé en entrée du réacteur)

De même, la conservation du flux de chaleur à la surface du grain permet d'écrire :

Estimation des écarts $(T_e - T_s)$ : $h \cdot (T_e - T_s) = \bar{r} \cdot L \cdot \Delta_R H$ (calculé en entrée du réacteur)

Note : on rappelle qu'on note $C_e$ et $C_s$ la concentration d'un réactif-clé à l'extérieur du grain et en surface du grain (respectivement). De façon similaire, $T_e$ et $T_s$ sont les températures régnant à l'extérieur et en surface du grain (respectivement).

On doit vérifier que $(C_e - C_s)$ est faible devant $C_e$. On doit aussi avoir $(T_e - T_s)$ faible (moins de quelques degrés).

Pour réduire ces gradients, on peut augmenter la vitesse du fluide (ou réduire la taille des particules) – voir les corrélations donnant $Sh$ ou $Nu$ – mais cela conduit à augmenter la perte de charge. Un compromis doit donc être trouvé sur la valeur de la vitesse de circulation du fluide, pour respecter $\Delta P_{max}$.

### Estimation de la perte de charge

On écrit le bilan de quantité de mouvement sur une 'tranche' infinitésimale d'épaisseur $\mathrm{d}z$ dans le réacteur :

$$-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = \frac{f \cdot \rho_G \cdot v_z^2}{d_p} \text{ avec } f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \left(1,8 + 180 \cdot \frac{1-\varepsilon}{Re}\right) \text{(loi d'Ergun)}$$

où $f$ est le facteur de friction

En général on tolère une perte de charge globale sur le réacteur de 30% de la valeur de la pression opératoire.

Si l'un ou plusieurs de ces 3 critères ne sont pas vérifiés, il faut remettre en question la valeur choisie pour $v_z$. On pourra aussi dans certains cas, pour réussir à satisfaire tous les critères, remettre en question la taille $d_p$ des particules (à laquelle $\Delta P$ est également sensible).

Si les gradients de concentration ou de température ne peuvent être malgré tout négligés, il faut en tenir compte en recalculant le module de THIELE, avec $C_s$ (et $T_s$) qui diffère(nt) donc de $C_e$ (et $T_e$), puis l'efficacité du catalyseur, qu'on pourra évaluer en tenant compte de la résistance par transfert externe avec :

$$\frac{1}{\eta_e} = \frac{1}{\eta_e} + \frac{\varphi_s^2}{Bi_m}$$

### e) Contrôle de la température interne et choix des tubes

On prend ici en compte la chaleur produite par la réaction (ou consommée, dans le cas d'une réaction endothermique), et, pour contrôler au mieux la température régnant dans le réacteur (et donc sa productivité et sa sélectivité), on envisage une configuration multi-tubulaire pour ce réacteur, qui devient donc un « réacteur-échangeur ».

On doit identifier le diamètre des tubes $d_t$ qui offrira une aire d'échange suffisante pour l'échange thermique à satisfaire, et $n_t$, le nombre de tubes nécessaires pour accueillir le débit voulu. La longueur des tubes est $L_R$ (longueur du réacteur) ; la valeur de $L_R$ qui était utilisée lors des calculs isotherme peut être un peu modifiée ici puisqu'on prend en compte maintenant les phénomènes thermiques, impliquant que la température du fluide dans le réacteur n'est plus strictement uniforme.

On écrit le bilan thermique sur le fluide qui s'écoule dans le réacteur (à l'intérieur des tubes), pour une "tranche" de largeur infinitésimale $\mathrm{d}z$ présente dans le réacteur :

On considère que le réacteur a une température de paroi $T_p$ constante (on prend en général $T_p = T_e$).

$\mathrm{d}\phi = F_{A0} \cdot \mathrm{d}X \cdot \Delta_R H(T) + F_0 \cdot \Gamma_p \cdot \mathrm{d}T$, avec $F_0 \cdot \Gamma_p = \sum F_j \cdot Cp_j = Q \cdot \rho_F \cdot cp_m$

Le flux de chaleur convectif en paroi vaut $\mathrm{d}\phi = h_w \cdot a \cdot (T_p - T) \cdot \mathrm{d}V$

ou encore : $\frac{4}{d_t} \cdot h_w \cdot (T_p - T) = (1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot \Delta H + v_z \cdot \rho_F \cdot cp_m \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$ (eq. BTh)

avec $a$ : surface spécifique du réacteur ($m^2\ m^{-3}$) ; $a = \frac{4}{d_t}$ pour un tube de diamètre $d_t$

$cp_m$ : capacité calorifique moyenne du fluide (J kg$^{-1}$ K$^{-1}$)

$h_w$ : coefficient de transfert thermique en paroi (W m$^{-2}$ K$^{-1}$)

avec $r(C,T)$, $v_z$, \rho_F et $cp_m$ variables le long de $z$

**Attention**

Si les particules catalytiques sont en coquille d'œuf, il faut pondérer la vitesse de réaction, non seulement par $(1-\varepsilon_{lit})$, mais aussi par la quantité de catalyseur contenue dans les particules, soit $\varepsilon_{coquille}$.

On détermine le diamètre des tubes $d_t$ par vérification du caractère isotherme approché : on considère la cote axiale $z$ du réacteur où la température maximale $T_{max}$ (ou minimale $T_{min}$, dans le cas d'une réaction endothermique) est atteinte. À cette cote le terme dérivé, dans le bilan thermique, est localement nul, et il reste :

$$d_t = \frac{4 \cdot h_w \cdot (T_{max} - T_p)}{(1-\varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot (-\Delta_R H)}$$

Dans cette expression :

- $r_s$ et $\eta_s$ sont calculés à $T_{max}$ ($T_{max}$ donnée ou à fixer), et $r_s$ doit éventuellement être pondérée par $\varepsilon_{coquille}$ (voir plus haut).
- la valeur limite de température, $T_{max}$, peut être liée à différents facteurs, comme la température de dégradation du catalyseur, la vaporisation des réactifs dans le cas d'une réaction en phase liquide, au risque d'emballement thermique pour une réaction exothermique (risque dû à la variation exponentielle de la vitesse de réaction avec la température, intimement liée à l'énergie d'activation de la réaction considérée), ou la température à partir de laquelle la vitesse d'une réaction secondaire n'est plus négligeable. Dans ce dernier cas, si on dispose des lois cinétiques des réactions secondaires, cette température limite peut être évaluée facilement.
- $T_p$ est souvent prise égale à $T_e$ en première approche,
- $h_w$ est calculé, par exemple, par la corrélation de Léva, valable pour un gaz semblable à l'air : $\frac{h_w \cdot d_t}{\lambda_G} = 2 \cdot Re^{0,8} \cdot exp\left(-6 \cdot \frac{d_p}{d_t}\right)$ pour 20 < $Re_p$ < 7600 et 0,05 < $\frac{d_p}{d_t}$ < 0,3.

Dans le cas d'un liquide, on peut utiliser la corrélation de Yagi et Wakao (1959) :

- $Nu_{w,L} = \frac{h_w \cdot d_t}{\lambda_L} = 0,6 \cdot Pr_L^{1/3} \cdot Re_L^{0,5}$ pour 1 < $Re_L$ < 40
- $Nu_{w,L} = \frac{h_w \cdot d_t}{\lambda_L} = 0,2 \cdot Pr_L^{1/3} \cdot Re_L^{0,8}$ pour 40 < $Re_L$ < 2000

Vu que $d_t$ est exprimé en fonction de $h_w$, qui est lui-même fonction de $d_t$, on procédera par tâtonnement, en testant des valeurs pertinentes de $d_t$ pour l'industrie (1 pouce ; 0,5 pouce ; etc.). L'utilisation d'un solveur ne donnera pas de solution réaliste.

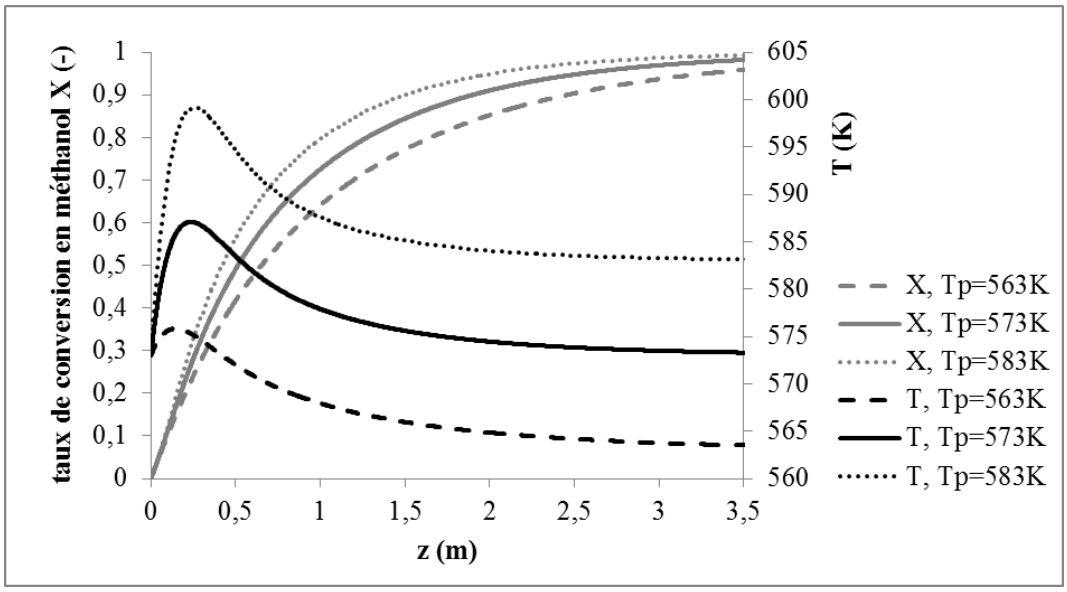
### f) Dimensionnement précis : couplage des bilans de masse, de chaleur, d'énergie

Dans cette étape ultime, on procède à l'intégration couplée des bilans différentiels de masse et de chaleur (équations BM et BTh, voir plus haut), afin de calculer pas à pas, le long des tubes du réacteur, l'évolution du taux de conversion de la réaction et l'évolution de la température.

On procédera à l'aide d'un outil numérique : tableur, ou script d'appel à des méthodes de résolution d'équations différentielles ordinaires couplées (méthode "ode45", par exemple).

On peut alors tracer $X$ et $T$ le long de la cote axiale du réacteur, et observer leur comportement. Ces tracés sont des outils cruciaux, permettant de poser un diagnostic, et de modifier des paramètres pour améliorer le fonctionnement du réacteur ; par exemple :

- Si le taux de conversion stagne en fin de réacteur, on peut décider de raccourcir l'appareil.
- Si la température augmente trop violemment dans le réacteur, on peut diminuer le diamètre des tubes, et/ou diminuer la température de paroi, et/ou diminuer la température d'alimentation, et/ou remettre en question les choix faits sur la vitesse de circulation du fluide ou même sur la configuration des particules de catalyseur.




*Exemple de l'étude de l'influence de la température de paroi sur le fonctionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe pour la production d'1 t/h de formaldéhyde par oxydation du méthanol (3% de méthanol dans l'air, Tentrée = 300°C).*

## 2.2.2. Exercice : Exemple de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe : réacteur de production de formaldéhyde

La réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur catalyseur Fe-Mo est du premier ordre :

$r_s = k_s \cdot C_m$ avec $k_s$ = 5 $10^{-4}$ cm $s^{-1}$ à 300°C

*Données :*

$\Delta H_R$ = - 38 500 cal $mol^{-1}$ (de formol formé)

Ea =19 000 cal $mol^{-1}$

Catalyseur :

$\rho_p$ = 1,1 g $cm^{-3}$ ; $\varepsilon_p$ = 0,66 ; $\tau_p$ =4 ; $d_p$ = 50 Å

$S_i$ =$10^5$ $cm^2$ $g^{-1}$ ; $\lambda_{ef}$ = 5 $10^{-4}$ cal $cm^{-1}$ $s^{-1}$ $K^{-1}$

Gaz :

$D_m$ = 5 $10^{-5}$ $m^2$ $s^{-1}$ ; $C_p$ = 0,25 cal $g^{-1}$ $K^{-1}$ ; $\rho_G$ = 0,62 kg $m^{-3}$

$\mu_G$ = 0,25 $10^{-4}$ Pa s ; $\lambda$ =1,1 $10^{-4}$ cal $cm^{-1}$ $s^{-1}$ $K^{-1}$

**Question**

Concevoir un réacteur à lit fixe d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur catalyseur Fe-Mo.

Conditions d'entrée : 300°C ; pression atmosphérique ; fraction molaire de méthanol 3% dans l'air.

Production visée : 1 t/h de formaldéhyde, avec un taux de conversion de 99%

On supposera tout d'abord le réacteur isotherme, puis on envisagera l'aspect thermique (réacteur à température de paroi constante).

Contrainte : température maximale 350°C.

*Étapes de dimensionnement d'un lit fixe réalisant une production $F_P$ avec une conversion $X_s$*

1. Choix de l'objet catalytique :
   Objectif : avoir un catalyseur efficace.
   Pour démarrer, on se place à la limite du régime chimique : $\varphi_s = 0,3$
   Calcul de $d_p$ pour particule active jusqu'au cœur. Si $d_p$<<1 mm, prendre un catalyseur coquille d'œuf (afin de minimiser les pertes de charge). Puis calcul de $\varphi_S$ et $\eta_s$ exacts.
2. Calcul du volume de catalyseur en réacteur piston isotherme, en négligeant les résistances aux transferts : $V_{cata}$
   Bilan matière : $-r_{app} \cdot \mathrm{d}V_{cata} = -F_{A0} \cdot \mathrm{d}X$
   Calcul de $V_{cata}$ par intégration analytique ou numérique du bilan différentiel.
3. Dimensionnement plus fin du réacteur isotherme par test des hypothèses : $L_R$, $D_t$
   Choix d'une vitesse : $v_z$, avec 0,1 <$v_z$< 10 m s$^{-1}$ (gaz) ou 0,001 <$v_z$< 0,1 m s$^{-1}$ (liquide)
   Calcul des dimensions du lit : $L_R$, $D_t$ avec 1 <$L_R/D_t$< 20
   Estimation des écarts $(C_e - C_s)$ (calculé en entrée du réacteur) : $k_s \cdot (C_e - C_s) = r_{app} \cdot L$
   Estimation des écarts $(T_e - T_s)$ (calculé en entrée du réacteur) : $h \cdot (T_e - T_s) = r_{app} \cdot L \cdot \Delta_R H$
   Estimation de la perte de charge : $\Delta P$
   Si les écarts sont importants, les réduire en augmentant la vitesse tout en respectant $\Delta P_{max}$.
4. Détermination du diamètre des tubes par vérification du caractère isotherme approché : $d_t$
   Calcul de $d_t$ par résolution du bilan thermique :
   $$\frac{4}{d_t} \cdot h_w \cdot (T_p - T) = (1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot \Delta_R H + v_z \cdot \rho_F \cdot cp_m \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$$
   Au maximum (ou minimum de température), le dernier terme est nul et il reste :
   $$d_t = \frac{4 \cdot h_w \cdot (T_{max} - T_p)}{(1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot (-\Delta_R H)}$$
   $r_s$ et $\eta_s$ sont calculés à $T_{max}$ ($T_{max}$ donné ou à fixer), et $r_s$ est éventuellement pondérée par $\varepsilon_{coquille}$. $T_p$ est souvent égale à , et $h_w$ est calculé par la corrélation de Léva par exemple.
   La longueur de tube est $L_R$ ; calculer $n_t$, le nombre de tube calculé pour traiter le débit voulu.
5. Vérification des profils de concentration et température :
   Il faut alors intégrer les bilans matière et thermique simultanément dans la géométrie et les conditions ($v_z$) trouvées précédemment. La prise en compte de l'évolution de $k(T)$ peut faire varier sensiblement le volume du réacteur obtenu.

* *

*

Nous avons pu voir dans cette partie les différents régimes de réactions à catalyseur solide et quelques éléments technologiques.

Pour aller plus loin sur les réactions et réacteurs à catalyseur solide, reportez-vous aux ouvrages de référence et éventuellement à des ouvrages spécialisés.

# Réactions et réacteurs gaz/liquide

IV

**Objectifs**

L'objectif de cette partie est de vous familiariser avec les réactions et réacteurs gaz/liquide, et plus particulièrement :

- comprendre comment les phénomènes couplés de transfert et de réaction modifient les concentrations en réactifs ;
- établir des expressions de vitesse en fonction de paramètres externes ;
- appliquer ces concepts à l'analyse et au calcul des réacteurs fluide-fluide.

Nous verrons notamment les notions d'étape limitante et de régime réactionnel ; nous verrons comment représenter le transfert avec réaction chimique ; nous verrons également dans quels types de réacteurs mettre en œuvre ces réactions et quelques critères de choix technologiques.

Lorsque deux réactifs sont présents dans des phases non miscibles, le transfert d'un des composés d'une phase à l'autre est un aspect primordial de la réaction.

On présentera tout d'abord le modèle relatif au transfert gaz/liquide avec réaction chimique, afin de mettre en évidence les facteurs régissant ce phénomène. On fera ensuite le lien entre ce modèle, les nombres adimensionnels qui en sont issus et les caractéristiques des contacteurs gaz/liquide, pour la mise en œuvre de ces réactions.

## 1. Réactions gaz/liquide

On s'intéressera à la réaction type suivante :

$$A_{gaz} + \nu\, B_{liquide} \rightarrow produits$$

d'ordre 1 par rapport au réactif $A$ initialement présent en phase gazeuse et d'ordre $n$ par rapport au réactif $B$ présent uniquement dans le liquide.

VIDÉO : https://youtu.be/_IYl9tAxn_s



Marie DEBACQ et Éric SCHAER

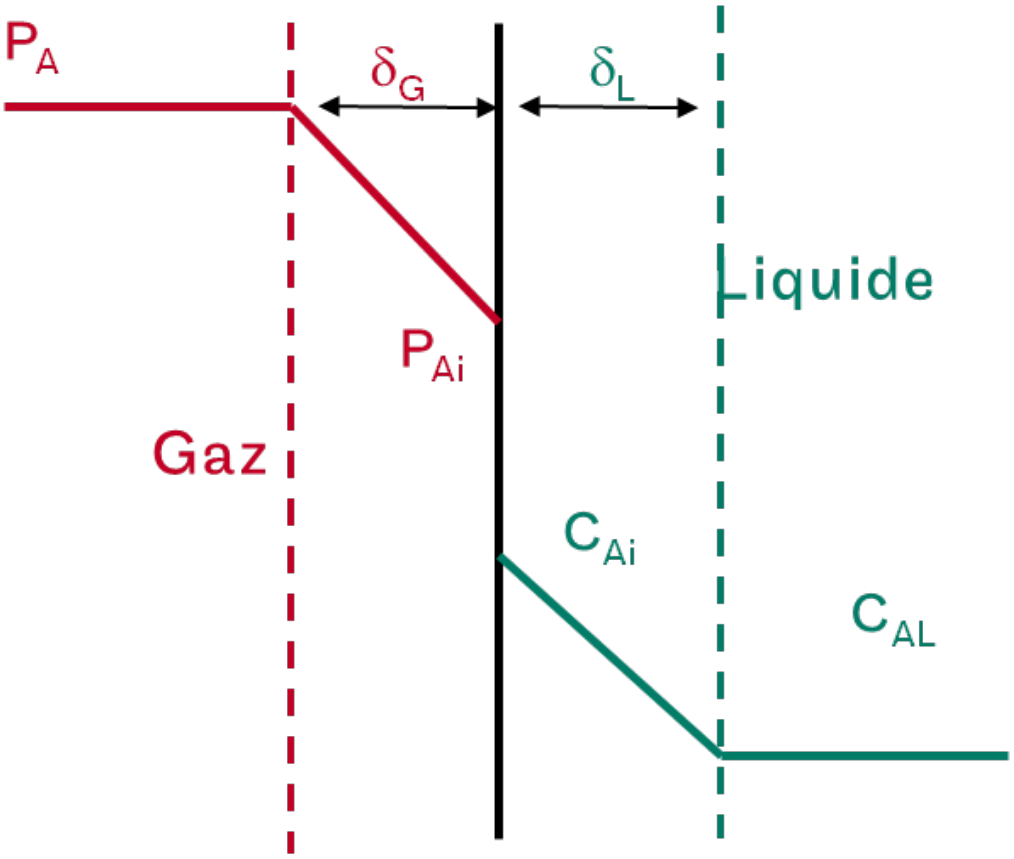
## 1.1. Transfert gaz/liquide sans réaction chimique

En l'absence de réaction chimique, le flux transféré entre le gaz et le liquide peut s'écrire à partir des pression et concentration mesurables : $\Phi_a = k_{GL} \cdot a \cdot (P_A - He \cdot C_{AL})$

avec $\dfrac{1}{k_{GL} \cdot a} = \dfrac{1}{k_G \cdot a} + \dfrac{He}{k_L \cdot a}$

et où $He$ est le constante de Henry, $a$ est l'aire interfaciale (en $m^2$ par $m^3$ de contacteur) et les $k_i$ sont les conductances de transfert dans chaque phase.

VIDÉO : https://youtu.be/EixvVMwchHI




*Modèle du double film en absence de réaction chimique*

## 1.2. Exercice : TP VIRTUEL : transfert de gaz dans une cuve agitée

On souhaite étudier le transfert d'oxygène dans une cuve agitée.

On dispose pour cela de trois installations de caractéristiques et taille différentes :

- au Cnam à Paris, une cuve de 4 L muni d'un unique mobile d'agitation ;
- à l'Aigep à Toulouse, une cuve de plus grande taille avec deux mobiles d'agitation ;
- à l'Ensic à Nancy, une cuve d'encore plus grande taille avec moteur mesurant le couple.

Pour une expérience totalement immersive, rendez-vous dans la reproduction virtuelle de ces trois halles de travaux pratiques pour recueillir les informations dont vous avez besoin...

- Si vous disposez d'un smartphone muni d'un gyroscope ou d'un casque de réalité virtuelle, scannez le QRcode ci-contre.
- Sinon vous pouvez profiter de ce TP virtuel sur ordinateur en plein écran en visitant *ce lien*.

*Selon votre débit internet, le chargement des scènes peut être un peu long... soyez patient !*

[cf. TP virtuel : détermination du kL.a sur des cuves agitées]

**Question 1**

Sur la cuve du Cnam à Paris, déterminer la valeur du $k_L \cdot a$ pour les différentes expériences proposées.

*Indice*

Pendant les expériences, si la cuve est suffisamment bien agitée, le transfert d'oxygène est régit par la loi : $\frac{\mathrm{d}C_L}{\mathrm{d}t} = k_L \cdot a \cdot \left(C_L^* - C_L\right)$.

*Indice 2*

Il suffit de tracer $ln\left(1 - \frac{\%_{air}}{100}\right)$ en fonction du temps. La pente de la droite obtenue n'est autre que $-k_L \cdot a$.

**Question 2**

Sur la cuve de l'Aigep à Toulouse, observer des variations de valeur de $k_L \cdot a$ avec les paramètres étudiés.

Les comparer avec les valeurs obtenues sur la cuve de Paris.

**Question 3**

Sur la cuve de l'Ensic à Nancy, exploiter les données de couple pour remonter à la puissance dissipée dans le liquide et vérifier que l'on obtient une loi du type Van't Riet : $k_L \cdot a = \text{constante} \cdot E_t^{\alpha} \cdot u_s^{\beta}$, où les puissances $\alpha$ et $\beta$ seront déterminée et comparées aux valeurs de la littérature.

- $E_t$ est la puissance dissipée par unité de masse de liquide
- $u_s$ est la vitesse superficielle, égale au rapport entre le débit de gaz injecté dans la cuve et sa section droite

Le liquide utilisé est de l'eau.

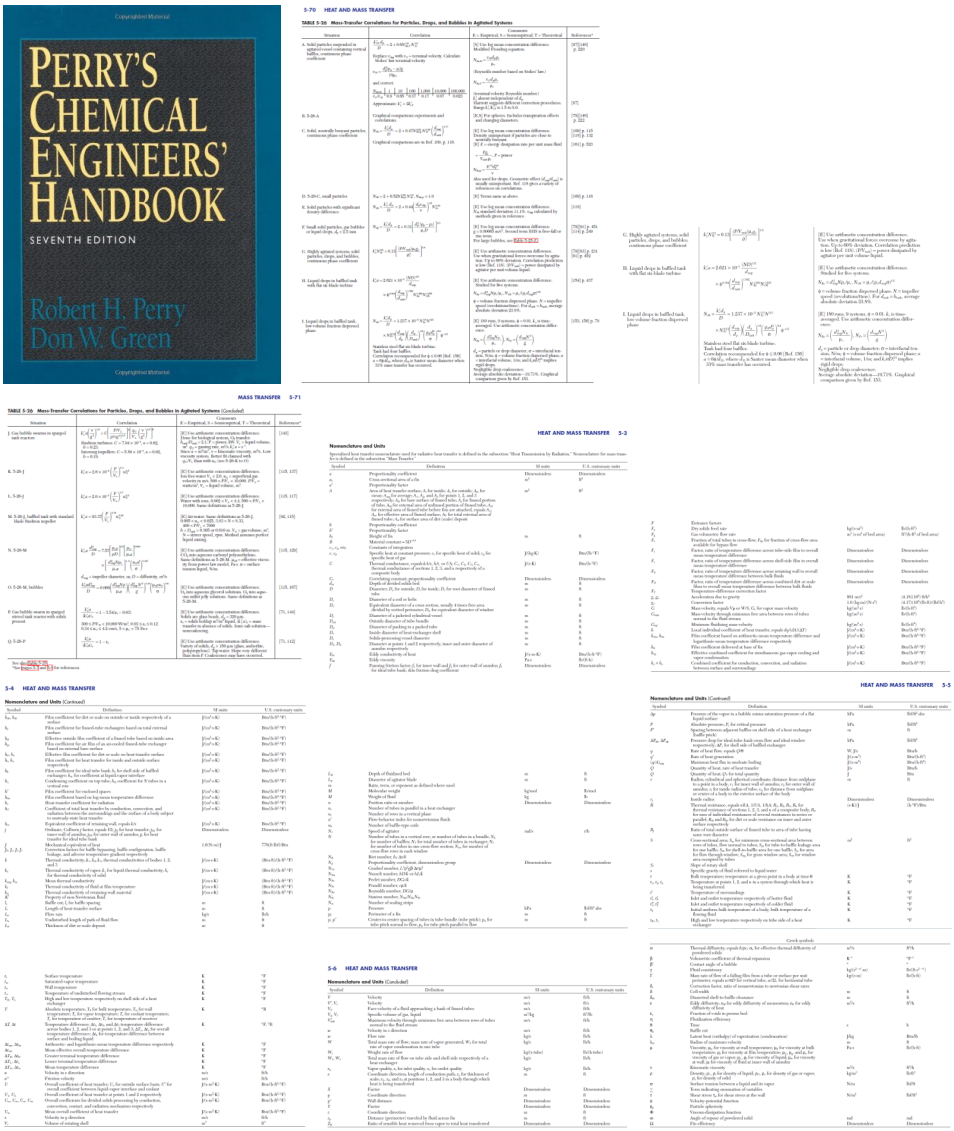
*Indice*

La puissance dissipée dans le liquide s'obtient en multipliant la vitesse d'agitation $N$ et le couple (ATTENTION aux unités !).

*Indice 2*

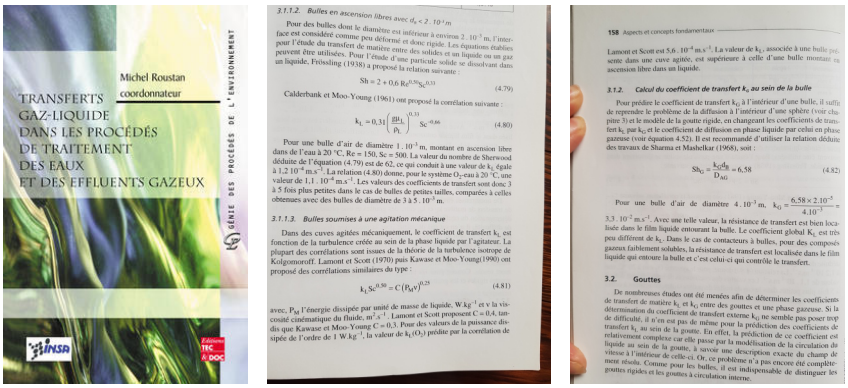
Si vous n'avez pas pu bien les voir dans la bibliothèque, consultez les corrélations du PERRY :

*PERRY's Chemical Engineers Handbook : corrélations pour le transfert de matière gaz /liquide en cuve agitée*




ROUSTAN* en fournit également :

*ROUSTAN : corrélations pour le transfert de matière gaz/liquide en cuve agitée*



## 1.3. Transfert gaz/liquide avec réaction chimique

Voyons comment on peut définir les principaux nombres adimensionnels caractéristiques du système :

- critère de Hatta $Ha$,
- facteur d'accélération $E_A$.

VIDÉO : https://youtu.be/-E6NrsTYs_s

### Raisonnement

$z$ étant positionné sur un axe perpendiculaire à l'interface gaz/liquide,

- le flux molaire de $A$ par unité de volume entrant dans une tranche d'épaisseur $\mathrm{d}z$ du film liquide est $-a \cdot D_A \cdot \dfrac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}$, où $a$ est l'aire interfaciale (rapport de la surface de l'interface sur le volume du réacteur) et $D_A$ le coefficient de diffusion de $A$ en phase liquide ;
- le flux molaire de $A$ par unité de volume sortant de cette tranche est $-a \cdot D_A \cdot \left(\dfrac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z} + \dfrac{\mathrm{d}^2C_A}{\mathrm{d}z^2} \cdot \mathrm{d}z\right)$ ;
- le flux molaire de $A$ par unité de volume consommé par la réaction est $-k \cdot C_A \cdot {C_B}^n \cdot a \cdot \mathrm{d}z$, où $k$ est la constante de vitesse de réaction.

Ainsi :

- le bilan de matière sur l'espèce $A$ initialement présente en phase gazeuse s'écrit $D_A \cdot \dfrac{\mathrm{d}^2C_A}{\mathrm{d}z^2} = k \cdot C_A \cdot {C_B}^n$ ;
- le bilan de matière sur l'espèce $B$ présente uniquement en phase liquide s'écrit $D_B \cdot \dfrac{\mathrm{d}^2C_B}{\mathrm{d}z^2} = \nu \cdot k \cdot C_A \cdot {C_B}^n$, où $D_B$ est le coefficient de diffusion de $B$ en phase liquide.

Les conditions limites de ces deux équations différentielles sont :

- en $z = 0$, $C_A = C_{Ai}$ (qui suit la loi de HENRY) et $\dfrac{\mathrm{d}C_B}{\mathrm{d}z} = 0$ (car l'espèce $B$ ne s'évapore pas) ;
- en $z = \delta$ ($\delta$ étant l'épaisseur du film liquide), $C_B = C_{BL}$ et $-a \cdot D_A \cdot \dfrac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z} = k \cdot C_{AL} \cdot {C_{BL}}^n \cdot (\epsilon_L - a \cdot \delta)$, où $\epsilon_L$ est la rétention liquide (rapport du volume liquide sur le volume du réacteur). Le membre de gauche de cette dernière condition limite correspond au flux molaire de $A$ par unité de volume qui sort du film par diffusion et le membre de droite au flux molaire par unité de volume consommé par réaction, pour lequel on retire le volume du film.

### Rappel

D'après le modèle de WHITMAN, $k_L = \dfrac{D_A}{\delta}$.

### Définition : nombre de HATTA

On définit le nombre (ou critère) de HATTA $Ha$, tel que $Ha^2 = \dfrac{\delta^2 \cdot k \cdot {C_{BL}}^n}{D_A} = \dfrac{k \cdot {C_{BL}}^n \cdot D_A}{{k_L}^2}$.

On définit également les grandeurs réduites : $x = \dfrac{z}{\delta}$ ; $\mathbb{C}_A = \dfrac{C_A}{C_{Ai}}$ ; $\mathbb{C}_B = \dfrac{C_B}{C_{BL}}$.

## Raisonnement

Les bilans précédents et leurs conditions limites deviennent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}_A}{\mathrm{d}x^2} = Ha^2 \cdot \mathbb{C}_A \cdot \mathbb{C}_B{}^n \\ \dfrac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}_B}{\mathrm{d}x^2} = \nu \cdot \dfrac{D_B}{D_A} \cdot \mathbb{C}_A \cdot \mathbb{C}_B{}^n \\ \text{en } x = 0,\ \dfrac{\mathrm{d}\mathbb{C}_B}{\mathrm{d}x} = 0 \text{ et } \mathbb{C}_A = 1 \\ \text{en } x = 1,\ \mathbb{C}_B = 1 \text{ et } -\dfrac{\mathrm{d}\mathbb{C}_A}{\mathrm{d}x} = f \cdot Ha^2 \cdot (\beta - 1) \end{cases}$$

où $\beta = \dfrac{\epsilon_L}{a \cdot \delta}$ et $f = \dfrac{C_{AL}}{C_{Ai}}$.

## Notion fondamentale

Ce système d'équations différentielles ne peut être résolu que numériquement dans le cas général. Dans certains cas particuliers, il peut exister une solution analytique.

## Exemple : diffusion de A dans le film limitante

Lorsque la diffusion de $A$ dans le film est limitante, $C_{AL} \approx 0$ (car la réaction est rapide comparativement à la diffusion).

Le flux volumique de transfert de $A$ est alors $\Phi_1 \approx k_L \cdot a \cdot C_{Ai}$.

## Exemple : réaction chimique lente

Lorsque la réaction chimique est lente, $C_B \approx C_{BL}$ (il y a peu de consommation de $B$ dans le film).

Le bilan en $A$ s'écrit : $D_A \cdot \dfrac{\mathrm{d}^2\mathbb{C}_A}{\mathrm{d}x^2} \approx k' \cdot \mathbb{C}_A$, où $k' = k \cdot \mathbb{C}_B{}^n$ est une constante.

Cette équation différentielle n'est plus couplée au bilan en $B$ et peut être résolue avec ses conditions limites. La solution est $\mathbb{C}_A(x) = \mathbb{C}_{Ai} \cdot \exp\left(-\sqrt{\dfrac{k'}{D_A}} \cdot x\right)$ et le flux volumique de transfert de $A$ est alors $\Phi_2 \approx \sqrt{k' \cdot D_A} \cdot a \cdot C_{Ai}$.

## Notion fondamentale

On retrouve que $\dfrac{\Phi_2}{\Phi_1} = \dfrac{\text{flux maximal de réaction}}{\text{flux maximal transférable dans le film}} = \dfrac{\sqrt{k \cdot C_B{}^n \cdot D_A}}{k_L} = Ha$.

Lorsque le nombre de HATTA est faible (classiquement $Ha < 0,3$), la réaction au sein du liquide est très lente. Afin de favoriser la réaction, il faut un grand volume liquide ; il n'est pas utile de promouvoir le transfert gaz/liquide et donc de générer une grande aire interfaciale. C'est le `régime chimique`*.

Au contraire, lorsque le nombre de HATTA est grand (classiquement $Ha > 3$), la réaction au sein du liquide est rapide et a lieu essentiellement dans le film liquide. Pour favoriser la réaction, il faut générer une grande aire interfaciale afin de promouvoir le transfert gaz/liquide ; il n'est pas utile d'avoir un grand volume liquide. C'est le `régime diffusionnel`*.

Dans le cas général, le flux volumique de transfert de $A$ est donné par $\Phi = k_L \cdot a \cdot C_{Ai} \cdot E_A$, où $E_A$ est le facteur d'accélération, qui représente le rapport entre le flux de $A$ et le flux de $A$ en l'absence de réaction.

Avec les résistances en série, on obtient $\Phi = \dfrac{P_A}{\dfrac{1}{k_g \cdot a} + \dfrac{He}{k_L \cdot a \cdot E_A} + \dfrac{He}{k \cdot \epsilon_L \cdot C_{BL}{}^n}}$.

La première fraction au dénominateur correspond à la résistance au transfert dans le film côté gaz ; la deuxième correspond à la résistance au transfert + réaction dans le film côté liquide ; la troisième correspond à la résistance liée à la réaction dans le liquide.

Le facteur d'accélération peut être obtenu par la relation implicite de VAN KREVELEN ci-dessous.

$$E_A = \frac{Ha \cdot \left(\dfrac{E_{Al} - E_A}{E_{Al} - 1}\right)^{1/2}}{\text{th}\left[Ha \cdot \left(\dfrac{E_{Al} - E_A}{E_{Al} - 1}\right)^{1/2}\right]}$$

où le facteur d'accélération limite vaut $E_{Al} = 1 + \dfrac{D_B \cdot C_{BL}}{\nu \cdot D_A \cdot C_{Ai}}$.

Le facteur d'accélération peut également être lu sur l'axe vertical de gauche du diagramme ci-dessous, où on portera en abscisse la valeur du nombre de HATTA et sur lequel on trouve diverses courbes correspondant à la valeur de $E_{Al} - 1$ portée sur l'axe vertical de droite.

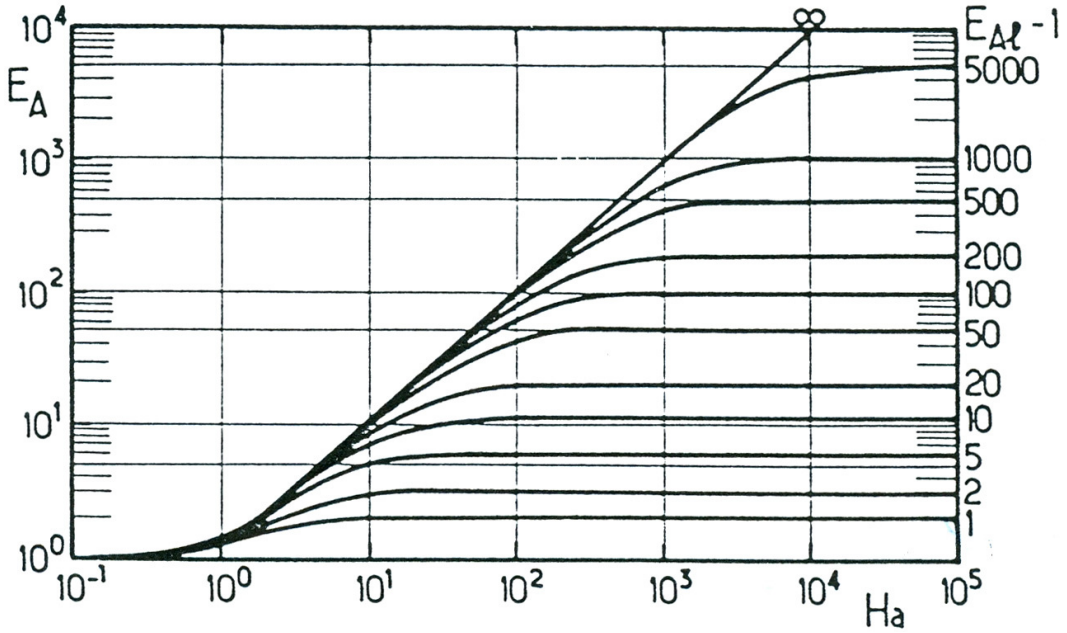



*Diagramme de VAN KREVELEN.*

### Définition : rapport R et nombre de DAMKÖHLER

On définit également :

- le rapport $R$ = $\dfrac{\text{flux maxi de } A \text{ consommable par réaction}}{\text{flux maxi de } A \text{ absorable physiquement}} = \dfrac{k \cdot {C_{BL}}^n \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$ ; si $R$ est petit la réaction est lente par rapport à ce qui peut être absorbé ; inversement, si $R$ est supérieur à 10, la concentration en gaz dissous dans le liquide peut être considéré comme nulle ;
- le nombre de DAMKÖHLER, qui est le rapport entre le temps caractéristique du transfert de matière ($\dfrac{1}{k_L \cdot a}$) et le temps de contact entre les phases dans le réacteur (qui n'est autre que le temps de passage $\dfrac{V_{réacteur}}{Q_v}$) ; ainsi $Da = k_L \cdot a \cdot \dfrac{V_{réacteur}}{Q_v}$, où $Q_v$ est le débit volumique total (gaz + liquide). Si $Da$ est petit (typiquement $<< 1$), le temps de passage est trop court par rapport au phénomène de transfert de matière.

### Pour aller plus loin : facteurs influençant le transfert de matière

Dans certains cas, plusieurs réactifs présents dans une même phase peuvent réagir avec le composé présent dans l'autre phase. Par exemple, certaines réactions en phase liquide conduisent à la formation de plusieurs sous-produits dont certains peuvent ensuite réagir avec le réactif présent en phase gazeuse. Cela a pour effet d'accélérer le phénomène de transfert de matière. Ainsi, le calcul du nombre de HATTA doit prendre en compte la contribution de l'ensemble des constituants $i$ du système. Ce calcul devient alors : $Ha = \dfrac{\sqrt{D_A \cdot \sum_i (k_i \cdot C_i)}}{k_L}$ où $k_i$ est la constante de vitesse de réaction entre le composé $i$ en phase liquide et le composé $A$ initialement présent en phase gazeuse.

Le type de régime réactionnel est directement lié aux cinétiques de réaction. Ces dernières peuvent être fonction des conditions expérimentales :

- la température,
- le pH,
- la concentration des réactifs.

La modification de ces conditions peut ainsi entraîner une modification au niveau du phénomène de transfert.

## 1.4. Régimes de réactions gaz/liquide et choix du contacteur

Le calcul des nombres adimensionnels définis précédemment permet de prévoir le comportement du système et ainsi de déterminer le réacteur le mieux adapté.

VIDÉO : https://youtu.be/b_oOYzdj2SI

### Notion fondamentale

Rappelons tout d'abord les nombres adimensionnels utiles :

$$\text{nombre de HATTA} \ : Ha = \frac{\sqrt{k \cdot C_{BL}{}^{n} \cdot D_A}}{k_L}$$

$$\text{rapport} \ : \mathcal{R} = \frac{k \cdot C_{BL}{}^{n} \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$$

$$\text{nombre de DAMKOLER} \ : Da = \frac{k_L \cdot a \cdot V_{réacteur}}{Q_v}$$

$$\text{facteur d'accélération} \ : E_A = \frac{k \cdot C_{BL}{}^{n} \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$$

Le tableau ci-dessous répertorie les différents régimes, en précisant pour chacun :

- l'expression du flux molaire par unité de volume de réacteur,
- la valeur ou l'expression du facteur d'accélération,
- la forme des profils de concentration
- et le contacteur approprié.

| | 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) | $\Phi = k \cdot \varepsilon_L \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}{}^{n}$ | $E_A < 1$ $\left(E_A = \frac{k \cdot C_{BL}{}^{n} \cdot \varepsilon_L}{k_L \cdot a}\right)$ | interface; $C_B$; $C_A = C_{Ai}$; film; liquide | colonne à bulle |
| Ha < 0,3 et $R + \frac{1}{Da} >> 1$ | réaction qui peut être assez rapide dans le liquide (si $R + \frac{1}{Da} >> 1$) mais lente dans le film | $\Phi = k_L \cdot a \cdot C_{Ai}$ | $E_A \approx 1$ | $C_B$; $C_{Ai}$; $C_A$ faible; $C_A$ | 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) | $\Phi = k_L \cdot a \cdot E_A \cdot C_{Ai}$ | $E_A \approx \frac{Ha}{th\ Ha}$ | $C_B$; $C_A$ faible; $C_A$ | 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 | $\Phi = k_L \cdot a \cdot Ha \cdot C_{Ai}$ $= a \cdot \sqrt{k \cdot D_A \cdot C_B{}^{n}} \cdot C_{Ai}$ | $E_A > 1$ $E_A \approx Ha$ | $C_B$; $C_{Ai}$; $C_A \# 0$; $C_A$ | colonne à garnissage ou à plateaux |
| $E_{AI}$ < Ha < 5.$E_{AI}$ | réaction rapide dans le film | $\Phi = k_L \cdot a \cdot E_A \cdot C_{Ai}$ | Van Krevelen | $C_B$; $C_{Ai}$; $C_A \# 0$; $C_A$ | colonne OU mélangeur statique OU éjecteur/Venturi |
| Ha > 5.$E_{AI}$ si Ha > 10.$E_{AI}$ | réaction instantanée qui a lieu sur un plan dans le film (front de réaction) réaction instantanée à l'interface | $\Phi = k_L \cdot a \cdot E_{AI} \cdot C_{Ai}$ $\approx k_L \cdot a \cdot \frac{D_B \cdot C_{BL}}{\nu \cdot D_A}$ | $E_A \approx E_{AI}$ | front de réaction; $C_B$; $C_{Ai}$; $C_A = 0$; $C_A$ | colonne OU éjecteur/Venturi |

*Régimes réactionnels gaz/liquide.*

* *

*

Ainsi le transfert de matière, étape clé des réactions gaz/liquide, peut être considérablement modifié par la réaction chimique elle-même. Ce phénomène est fonction de nombreux paramètres.

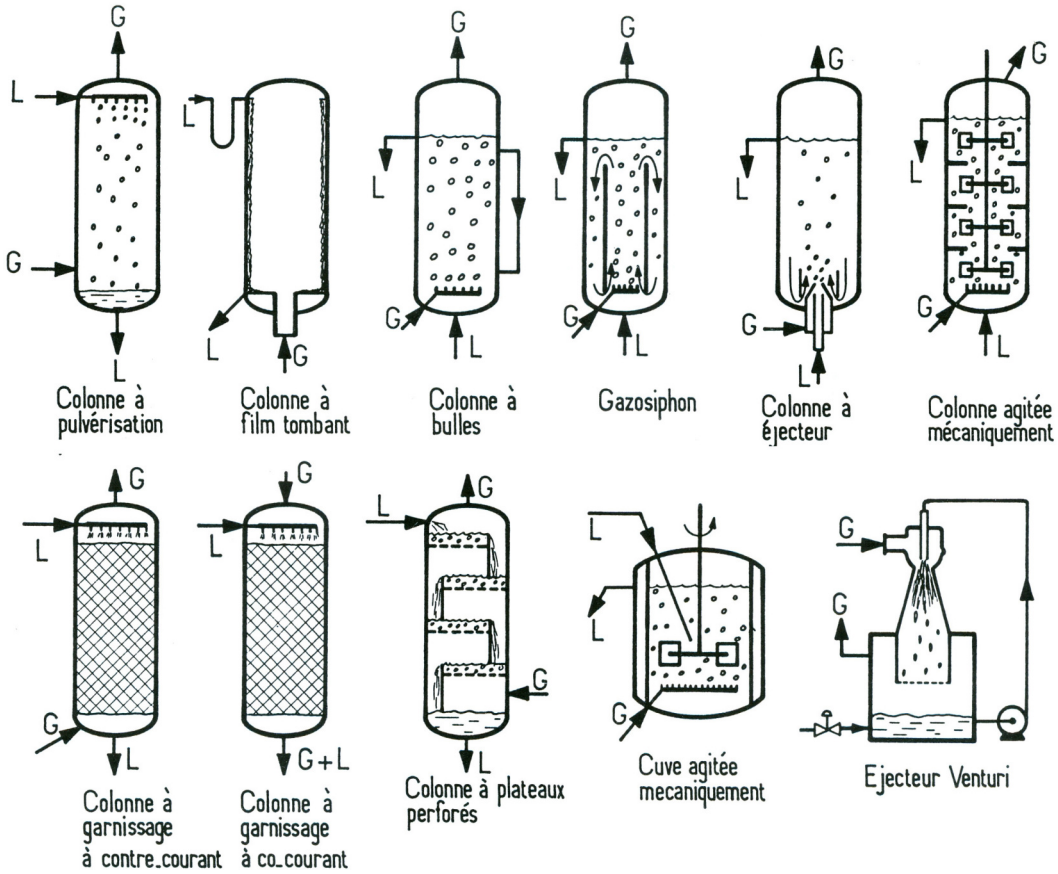
Le régime réactionnel, caractérisé par le nombre de HATTA, dépend de l'importance de ce phénomène d'accélération. La détermination de ce nombre adimensionnel permet ensuite de choisir un contacteur gaz/liquide adapté, c'est-à-dire une installation dont les caractéristiques de transfert (coefficient de transfert, aire interfaciale, taux de rétention liquide) sont adaptées au problème. Le principe de fonctionnement et les performances des principaux réacteurs gaz/liquide seront présentés dans la partie suivante.

## 2. Réacteurs gaz/liquide

Le choix et le dimensionnement d'un réacteur gaz/liquide se fait en fonction de nombreux paramètres : cinétiques réactionnelles, volumes des fluides, temps de réaction souhaité, propriétés physico-chimiques des fluides. Les caractéristiques de chaque contacteur permettent de choisir le mieux adapté. Celles-ci sont :

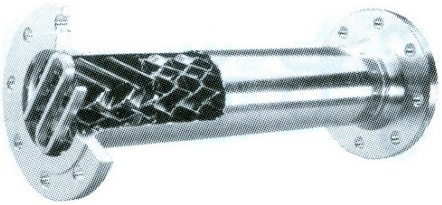
- la nature de la phase dispersée et de la phase continue. La phase continue désigne la phase dont la fraction est supérieure à 50% ; la phase dispersée est celle dont la fraction est inférieure à 50%.
- la rétention de phase dispersée $\epsilon$, définie comme le rapport du volume de cette phase et du volume total. Par exemple, si la phase gazeuse est la phase dispersée, $\epsilon_G = \dfrac{V_{gaz}}{V_{liq} + V_{gaz}}$.
- le diamètre des inclusions (taille des bulles ou des gouttes dans le mélange diphasique).
- l'aire spécifique d'échange (rapport de l'aire de l'interface et du volume du réacteur).
- les coefficients de transfert $k_L$ et $k_G$, représentant les conductances de transfert au niveau de l'interface. Ces coefficients dépendent de la taille des inclusions, mais aussi des conditions hydrodynamiques, et donc du contacteur utilisé.
- le coefficient volumique de transfert $K_L \cdot a$, plus facile à déterminer que le précédent.

Sur la figure ci-dessous sont schématisés les différents types de réacteurs gaz/liquide.




*Types de réacteurs gaz/liquide.*

Il ne faut pas oublier un contacteur très simple, mais parfois parfaitement adapté : le mélangeur statique.



*Mélangeur statique.*

La vidéo suivante fait le lien entre ces diverses technologies et le choix du contacteur pour les différents régimes réactionnels.

VIDÉO : https://youtu.be/RpksnCAG6qU

Le tableau ci-dessous propose des données quantitatives sur les principaux réacteurs gaz/liquide.

| | Rétention en liquide (1) $\varepsilon_L$ (%) | Rétention en gaz (1) $\varepsilon_G$ (%) | Transfert de film côté gaz $k_G$ (m/s) | Transfert de film côté liquide $k_L$ (m/s) | Aire interfaciale (1) $\mathcal{A}$ ($m^{-1}$) | (1) $k_L\mathcal{A}$ ($s^{-1}$) | Puissance volumique injectée (1) $\mathcal{P}/V$ ($kW/m^3$) | Volume (2) $V$ ($m^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Colonnes à bulles | > 60 | < 40 | $(1–5) \cdot 10^{-2}$ | $(1–5) \cdot 10^{-4}$ | 50–500 | 0,01–0,2 | 0,01–1 | 0,01–3 000 |
| Appareils à agitation mécanique | > 70 | < 30 | $(1–5) \cdot 10^{-2}$ | $(1–5) \cdot 10^{-4}$ | 100–4 000 | 0,005–0,8 | 0,5–10 | 0,002–300 |
| Colonnes à plateaux | 4–25 | 75–95 | $(1–5) \cdot 10^{-2}$ | $(1–5) \cdot 10^{-4}$ | 200–500 | 0,01–0,1 | 0,01–0,2 | 0,01–1 000 |
| | 5–30 (2) | 70–95 (2) | | | 40–100 (2) | 0,002–0,02 | 0,002–0,04 | |
| Colonnes à garnissage à contre-courant | 2–20 | > 80 | $(1–5) \cdot 10^{-2}$ | $(0,5–2) \cdot 10^{-4}$ | 50–300 | 0,002–0,1 | 0,01–0,2 | 0,01–1 000 |
| Colonnes à garnissage à cocourant | 2–95 | 5–98 | $(0,3–5) \cdot 10^{-2}$ | $(0,4–6) \cdot 10^{-4}$ | 10–2 000 | 0,01–1 | 0,05–10 | 0,01–400 |
| Film tombant | 1–15 | > 85 | $(0,3–5) \cdot 10^{-2}$ | $(0,4–6) \cdot 10^{-4}$ | 300–600 (1)<br>3 – 100 (2) | 0,01–1 | 0,05–10 (3) | 0,1–200 |
| Éjecteur venturi | 2–10 | > 90 | $(1–5) \cdot 10^{-2}$ | $(1–10) \cdot 10^{-4}$ | 50–5 000 | 0,1–0,8 | < 100 | 0,01–100 |
| Colonne à pulvérisation | 2–20 | > 80 | $(0,5–2) \cdot 10^{-2}$ | $(1–15) \cdot 10^{-4}$ | 10–500 | 0,001–0,02 | | 0,01–400 |
| Mélangeur statique | > 50 | < 50 | $(1–5) \cdot 10^{-2}$ | $(5–20) \cdot 10^{-4}$ | 200–1 000 | 0,1–2 | < 100 | < 10 |
| Tubes horizontaux | 0–100 | 0–100 | $(0,5–4) \cdot 10^{-2}$ | $(1–10) \cdot 10^{-4}$ | 50–700 | 0,005–0,7 | | |

(1) Rapporté à la somme des volumes actifs des deux phases (phase I + phase II).
(2) Rapporté au volume total de la colonne (phase I + phase II + volume occupé par les internes + volumes non actifs).
(3) Rapporté au $m^2$ de surface de film.

*Caractéristiques des réacteurs gaz/liquide.*

## Attention

D'autres critères très importants seront aussi déterminants quand au choix final du réacteur gaz /liquide :

- le coût d'installation,
- son coût de fonctionnement,
- l'usure,
- l'encrassement.

## 2.1. Quelques éléments sur les différents types de réacteurs gaz/liquide

### Colonne à bulles

Une colonne à bulles classique est un cylindre vertical de un à quelques mètres, rempli de liquide, à la base duquel un distributeur permet d'injecter le gaz sous forme de bulles. Elles ont un rapport hauteur sur diamètre généralement compris entre 3 et 10. Des installations de plus grandes dimensions et de forme différente peuvent être rencontrées, comme par exemple les cuves d'ozonation des usines de traitement de l'eau. La tête de la colonne est parfois élargie pour faciliter le désengagement du gaz. Les injections de gaz se font par des tubes perforés, par des plateaux perforés ou plus rarement par des éléments en métal fritté (du fait du risque d'encrassement). En général, la circulation des fluides se fait à contre-courant. Le liquide peut être introduit de façon continue ou discontinue.

Selon les débits de liquide et de gaz utilisés et la nature des fluides, plusieurs régimes peuvent être observés :

- le régime homogène : le gaz progresse sous forme de fines bulles d'un diamètre compris entre un et quelques millimètres ;
- le régime hétérogène : de plus grosses bulles se forment en sortie de distributeur ;
- le régime de bouchons : des bulles dont le diamètre correspond au diamètre interne de la colonne sont observées. Dans ce cas, les capacités de transfert sont fortement affectées.

La vitesse superficielle du gaz (rapport débit gazeux sur section de la colonne) est inférieure à 30 cm $s^{-1}$.

La viscosité du liquide et sa tension de surface ont un grand effet sur la taille des bulles. Il faut éviter le moussage (il faut réduire la vitesse du gaz s'il se produit).

Le taux de rétention du liquide est supérieur à 70% et l'aire interfaciale est de 100 à 500 $m^2$ $m^{-3}$.

La perte de charge est importante côté gaz (évidemment liée à la hauteur de liquide), en revanche la dépense énergétique de l'installation est globalement faible.

On peut mettre en place un gazosiphon pour mieux homogénéiser la phase liquide.

### Cuve agitée

Dans ce contacteur, 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. Ce réacteur peut être équipé de plusieurs étages d'agitation. Il peut fonctionner en continu ou en discontinu.

On utilise un mobile à fort taux de cisaillement (par exemple une turbine RUSHTON).

L'alimentation du gaz se fait le plus souvent par un tube perforé disposé en couronne sous la turbine.

La vitesse du gaz ne dépasse guère 10 cm $s^{-1}$.

L'aire interfaciale peut aller, selon la puissance d'agitation, de 200 à 2000 $m^2$ $m^{-3}$ pour 1 à 5 kW $m^{-3}$.

La rétention gazeuse est habituellement comprise entre 5 et 20%.

Ce type de réacteur est efficace lorsqu'une forte rétention liquide est nécessaire. Il présente cependant l'inconvénient d'avoir une partie mobile.

## 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 $m^2$ $m^{-3}$.

Les déversoirs permettent d'augmenter la hauteur de liquide, et donc la rétention du liquide, sur chaque plateau. Il est de plus possible d'y immerger un serpentin pour l'échange thermique.

Enfin ce type de réacteur autorise la présence de solide en suspension.

## Colonne à garnissage

Dans ce contacteur, 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 contre-courant. Cette interface dépend notamment du type de garnissage utilisé : en vrac (empilement de petits mobiles) ou garnissage structuré. La géométrie des garnissages est étudiée pour optimiser l'aire de contact entre les deux phases.

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.

Ce type de réacteur est bien adapté pour les faibles diamètres. L'écoulement y est proche du piston.

## Colonne à pulvérisation

Dans ce type de contacteur, le liquide est introduit en tête de colonne sous forme de fines gouttes par un pulvérisateur. Le gaz est lui injecté en bas de colonne pour réaliser un écoulement à contre-courant.

Les colonnes à pulvérisation de liquide sont utiles pour les réactions très rapides, mais leur coût de fonctionnement est élevé.

## Réacteur tubulaire co-courant

Ce type de réacteur est moins efficace que le contre-courant pour le transfert, mais il ne pose pas de problème d'engorgement.

L'aire interfaciale est particulièrement importante : de $10^3$ à $10^4$ $m^2$ $m^{-3}$.

## Éjecteur

L'éjecteur est un contacteur gaz/liquide encore peu utilisé au niveau industriel. Il présente pourtant des caractéristiques intéressantes, dont une surface spécifique très élevée. Ce contacteur est basé sur le passage d'un liquide dans un convergent qui permet de créer un phénomène d'aspiration (effet VENTURI). Le gaz aspiré, entre alors en contact avec le fluide moteur. Selon le débit de gaz utilisé, le contact entre les deux phases sera plus ou moins intense.

Les éjecteurs les plus couramment rencontrés sont de type éjecteur VENTURI : ils se composent d'un enchaînement convergent–divergent qui permet un mélange intime des deux phases, tout en limitant les pertes de charge. Il existe aussi les éjecteurs tubulaires (la partie divergente a été remplacée par un tube cylindrique) qui génèrent des pertes de charge plus importantes, mais permettent d'obtenir des caractéristiques encore plus intéressantes pour le transfert de matière.

L'éjecteur est un contacteur gaz/liquide compact et ne présentant pas de pièce en mouvement. Il génère de fortes turbulences, qui sont favorables au transfert, mais entraîne des pertes de charge relativement importantes.

Les éjecteurs sont utiles pour les réactions très rapides, mais leur coût de fonctionnement est élevé.

### Gazosiphon

Les gazosiphons sont utilisés lorsqu'un temps de séjour long est nécessaire, pour des débits gazeux élevés et lorsqu'il faut un transfert thermique efficace.

### Colonne à film tombant

Les réacteurs à film tombant sont utilisés pour des réactions rapides et fortement exothermiques ou lorsque le liquide est particulièrement visqueux.

### Mélangeur statique

Le mélangeur statique est constitué de garnitures relativement complexes provoquant des mouvements de rotation et des divisions de flux, générant ainsi une aire interfaciale importante. Le gaz est introduit en amont de l'écoulement à l'aide d'une buse. L'écoulement se fait à co-courant.

Le mélangeur statique est compact et ne présente pas de pièce en mouvement. Les configurations peuvent en général être modifiées. Il est possible de travailler dans une large gamme de débit, et l'investissement pour ce type de contacteur est modéré. Par contre, il induit des pertes de charge.

Les mélangeurs statiques sont intéressant pour les temps de séjour courts et permettent un bon transfert de chaleur.

La perte de charge générée est modérée à importante. La présence de solide en suspension y est tolérable.

Comme il n'y a pas de partie mobile, la fabrication dans un matériau très résistant à la corrosion est possible pour un coût raisonnable.

## 2.2. Synthèse

### Notion fondamentale : Choix du type de réacteur

Pour une réaction très lente (Ha < 0,02), il est inutile d'avoir beaucoup d'aire interfaciale : la rétention liquide $\epsilon_L$ doit être importante, on favorisera une colonne à bulles.

Pour une réaction lente à modérément rapide (0,02 < Ha < 3), il faut à la fois de l'aire interfaciale et de la rétention liquide : une cuve agitée mécaniquement, avec injection de gaz à la base, sous l'agitateur, est toute indiquée.

Pour une réaction rapide dans le film (Ha > 3), la rétention liquide ne sert à rien ; en revanche il faut une aire interfaciale élevée : colonnes à garnissage, colonnes à plateaux, laveur Venturi etcolonne à spray seront bien adaptées.

## 3. Exercice : Réaction gaz-liquide en mode continu

On souhaite réduire la concentration d'une impureté A dans l'air de 0,1% à 0,02% par réaction avec un réactif B en phase liquide dans une colonne à garnissage, selon la réaction : A + B = produits (liquides).

La réaction est d'ordre un en chacun des réactifs A et B et la constante de vitesse vaut 10 $m^3$ $mol^{-1}$ $s^{-1}$ Les diffusivités des deux réactifs A et B sont identiques et égales à 2 $10^{-9}$ $m^2$ $s^{-1}$.

La conductance de transfert liquide vaut 1 $10^{-4}$ m $s^{-1}$, l'aire interfaciale est estimée à 500 $m^2$ $m^{-3}$, et le coefficient de Henry pour la solubilité de l'espèce A en solution est de 5000 Pa $m^3$ $mol^{-1}$.

Le produit $k_G \cdot a$ est estimé à 2 $10^{-4}$ mol $m^{-3}$ $s^{-1}$ $Pa^{-1}$.

L'espèce A est diluée dans de l'air alimenté à pression atmosphérique ($P$ = 1 $10^5$ Pa et $P_{A1}$ = 100 Pa à l'entrée du réacteur ; $P_{A2}$ = 20 Pa en sortie du réacteur) et température ambiante ($T$ = 20° C). L'alimentation se fait à contre-courant, avec une concentration en B :$C_{B2}$ = 800 mol $m^{-3}$.

Le débit d'alimentation du liquide est $Q_L$ = 1 L $s^{-1}$ et celui du gaz $Q_G$ = 200 L s−1.

**Question**

Quelle taille doit avoir l'installation ? Calculer le temps de passage.

## 4. Exercice : Réaction gaz-liquide en mode discontinu

On souhaite réduire la concentration $C_B$ d'un réactif B en phase liquide dans un réacteur parfaitement agité en y faisant buller un gaz A, qui réagit selon la réaction : A + B = produits (liquides). La réaction est d'ordre un en chacun des réactifs A et B et la constante de vitesse vaut 200 $m^3$ $mol^{-1}$ $s^{-1}$.

Les diffusivités des deux réactifs A et B sont identiques et égales à 2 $10^{-9}$ $m^2$ $s^{-1}$.

La conductance de transfert liquide $k_L$ vaut 1 $10^{-4}$ m $s^{-1}$, l'aire interfaciale a est estimée à 500 $m^2$ m $^{-3}$, et le coefficient de Henry pour la solubilité de l'espèce A en solution $He$ est de 3500 Pa $m^3$ $mol^{-1}$ . On souhaite réduire la concentration de l'espèce B de $C_{B0}$ = 1000 mol $m^{-3}$ à $C_{B\infty}$ = 100 mol $m^{-3}$ .

**Question**

Calculer le temps nécessaire :

1. dans le cas d'un gaz pur en A, sous une pression de 1 bar,
2. dans le cas d'un gaz contenant 1% de A, toujours maintenu à une pression de 1 bar, le produit $k_G \cdot a$ est estimé à 5 $10^{-4}$ mol $m^{-3}$ $s^{-1}$ $Pa^{-1}$.

* *

*

Nous avons pu voir dans cette partie les différents régimes de réactions gaz/liquide et des éléments technologiques.

Pour aller plus loin sur les réactions et réacteurs gaz/liquide, reportez-vous aux ouvrages de référence et éventuellement à des ouvrages spécialisés.

VIDÉO : https://youtu.be/d_JlFLYyDdk

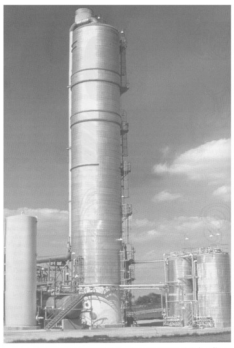
# Conclusion

Dans ce module vous avez pu découvrir les réacteurs polyphasiques et leur modélisation. Nous avons vu :

- les réacteurs à solide consommable,
- les réacteurs à catalyseur solide,
- les réacteurs gaz/liquide.

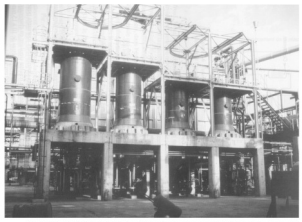
Vous devriez maintenant avoir bien saisi les notions d'étape limitante et de régime réactionnel. Vous avez pu voir l'importance des nombres adimensionnels lorsque l'on étudie ce type de réacteurs. Nous avons également vu des critères de choix technologiques, des modèles plus ou moins rudimentaires et quelques éléments de dimensionnement.

*Divers réacteurs polyphasiques*



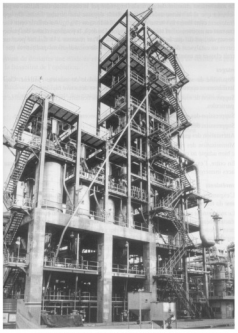
Colonne à garnissage utilisée pour l'épuration de gaz à la sortie de fours Claus (élimination de $H_2S$ et $SO_2$ par le procédé Clausprol) ; les dimensions de telles colonnes peuvent atteindre 10 m de diamètre et 40 m de haut.

*(Photothèque IFP : Clausprol 150).*



Réacteurs catalytiques à lit fixe utilisés pour le reformage des essences : on voit sur la photo quatre réacteurs en série, dont la taille augmente au fur et à mesure que la conversion progresse.

*(Photothèque IFP : Reformage catalytique).*

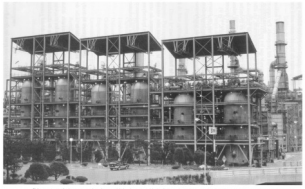


Réacteurs à lit mobile utilisés pour le reformage des essences : on voit sur la photo quatre réacteurs en série, dont la taille, comme sur la photo 5, page 448, augmente au fur et à mesure que la conversion progresse ; on distingue en premier plan la tuyauterie de remontée du catalyseur sortant du dernier réacteur (à gauche) vers la section régénération située en haut à droite.

*(Photothèque IFP).*

Réacteurs en lit fluidisé : cas du craquage catalytique dans la version RCR ; la partie droite de l'unité correspond aux deux étages de régénération surmontés par l'ensemble des cyclones externes.

*(Photothèque IFP).*



Réacteurs catalytiques avec écoulement biphasique (*trickle bed*) : cas du traitement des fractions lourdes de pétrole ; plusieurs étages de réactions sont mis en série avec des catalyseurs différents pour réaliser les diverses réactions de déméthylation, désulfuration et décarbonation. Compte tenu des débits à traiter, deux réacteurs sont placés en parallèle à chaque étape.

*(Photothèque IFP).*

VIDÉO : https://youtu.be/RvIiMR4J0ug

# Glossaire

**convection**

Mécanisme de transfert de la quantité de mouvement, la chaleur et la masse *par l'intermédiaire des mouvements d'ensemble de la matière* sous l'effet d'un gradient respectivement de vitesse, de température ou de concentration.

On distingue la *convection naturelle*, pour laquelle le mouvement d'ensemble résulte d'un gradient de masse volumique (lui-même résultant d'un gradient de température) et la *convection forcée*, pour laquelle le mouvement d'ensemble est imposé par un mécanisme extérieur (une pompe, un ventilateur, etc.).

**diffusion**

Mécanisme de transfert de la quantité de mouvement, la chaleur et la masse au sein d'une phase par transmission de proche en proche sous l'effet d'un gradient respectivement de vitesse, de température ou de concentration, *sans intervention d'un quelconque écoulement* (au contraire de la convection).

Dans le cas du transfert de chaleur par diffusion, on parle plus volontiers de conduction.

**régime chimique**

Régime de fonctionnement dans lequel la réaction est très lente par rapport aux autres phénomènes et où elle impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

**régime de transport externe**

Régime de fonctionnement dans lequel le transport externe est très lent par rapport aux autres phénomènes et où il impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

**régime diffusionnel**

Régime de fonctionnement dans lequel la diffusion est très lente par rapport aux autres phénomènes et où elle impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

# Nomenclature

$a$ • aire interfaciale • $m^2\ m^{-3}$

$\mathrm{Bi}_M$ • nombre de BIOT matière • Équation associée : $\mathrm{Bi}_M = \dfrac{k_D \cdot d_p}{D_e}$ • -

$\mathrm{Bi}_T$ • nombre de BIOT thermique • Équation associée : $\mathrm{Bi}_T = \dfrac{h \cdot d_p}{\lambda_e}$ • -

$C_B$ • composition du solide réactif • *Nombre de moles de $B$ par $m^3$ de solide.* • Équation associée : $C_B = \dfrac{\rho_B}{M_B}$ • $kg\ m^{-3}$

$c_p$ • capacité calorifique massique • $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$

$C$ • concentration • $mol\ m^{-3}$

$\mathrm{Da}$ • nombre de DAMKÖHLER • *Rapport entre le temps caractéristique du transfert de matière et le temps de passage.* • Équation associée : $\mathrm{Da} = k_L \cdot a \cdot \dfrac{V_{réacteur}}{Q_v}$ • -

$\mathcal{D}$ • diffusivité • Équation associée : $\dfrac{1}{\mathcal{D}} = \dfrac{1}{D_K} + \dfrac{1}{D}$ • $m^2\ s^{-1}$

$D_e$ • diffusivité effective • Équation associée : $D_e = \dfrac{\varepsilon_e \cdot D}{\tau_p}$ • $m^2\ s^{-1}$

$D_K$ • diffusivité de KNUDSEN • Équation associée : $D_K = \dfrac{1}{3} \cdot \delta_p \cdot \sqrt{\dfrac{8 \cdot \mathbb{R} \cdot T}{\pi \cdot M}}$ • $m^2\ s^{-1}$

$d_p$ • diamètre équivalent des particules • m

$D$ • diffusivité moléculaire • $m^2\ s^{-1}$

$F_j$ • débit de matière de l'espèce j • $mol\ s^{-1}$

$F$ • débit de matière • $mol\ s^{-1}$

Équation associée :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\mathrm{Ha}$ | nombre de HATTA | *Rapport entre le flux de conversion maximal dans le film et le flux de transfert maximal dans le film.* | $\mathrm{Ha} = \dfrac{\sqrt{k \cdot C_{BL}{}^{n} \cdot D_A}}{k_L}$ | - |
| $He$ | constante de HENRY | | | Pa m$^3$ mol$^{-1}$ |
| $h$ | conductance (ou coefficient) de transfert thermique | | Équation associée : $\varphi = h \cdot (T_e - T_s)$ ou $\phi_{th} = h \cdot surface \cdot \Delta T$ | W m$^{-2}$ K |
| $k$ ou $k_D$ | conductance de transfert de matière | *On pourra utiliser la notation $k_g$ pour une conductance de transfert de matière dans un film gazeux ou encore $k_L$ pour une conductance de transfert de matière dans un film liquide.* | Équation associée : $N = k_D \cdot (C_e - C_s)$ ou $F = k \cdot \mathrm{surface} \cdot \Delta C$ | m s$^{-}$ |
| $K$ | conductance globale de transfert de matière | | Équation associée : $\dfrac{1}{K_L} = \dfrac{1}{k_L} + \dfrac{\mathbb{R} \cdot T}{H \cdot k_G}$ & $\dfrac{1}{K_G} = \dfrac{1}{k_G} + \dfrac{H}{\mathcal{R} \cdot T \cdot k_L}$ | m s$^{-1}$ |
| $k$ | constante de vitesse de réaction | | [l'unité dépend de l'ordre global de la réaction] | |
| $M_j$ | masse molaire de l'espèce j | | | kg mol$^{-1}$ |
| $\mathrm{Nu}$ | nombre de NUSSELT | | Équation associée : $\mathrm{Nu} = \dfrac{h \cdot L}{\lambda}$ | - |
| $N$ | densité de flux de matière | *Débit molaire rapporté à l'unité de surface.* | Équation associée : $F = N \cdot \mathrm{surface}$ | mol m$^{-2}$ |
| $\mathrm{Pr}$ | nombre de PRANDLT | | Équation associée : $\mathrm{Pr} = \dfrac{\mu \cdot c_p}{\lambda}$ | - |
| $\mathbb{R}$ | constante des gaz parfaits | | | 8,3144621 J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| $\mathrm{Re}$ | nombre de REYNOLDS | *Nombre adimensionnel caractérisant le régime d'écoulement.* *C'est le rapport des contraintes inertielles et visqueuses ; c'est aussi le rapport des temps caractéristiques de transport de quantité de mouvement par diffusion et par convection.* *La longueur caractéristique $L$ du problème pourra par exemple être le diamètre de la conduite lorsque l'on étudie les pertes de charge dans cette conduite ou bien la taille des particules $d_p$ dans un réacteur catalytique.* | Équation associée : $\mathrm{Re} = \dfrac{\rho \cdot u \cdot L}{\mu}$ | - |
| $\mathcal{R}$ | rapport R | *rapport entre le flux maximum de $A$ consommable réaction et le flux maximum de $A$ absorbable physiquement* | Équation associée : $\mathcal{R} = \dfrac{k \cdot C_{BL}{}^{n} \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$ | - |

Équation associée :

$\bar{r}$ • vitesse apparente moyenne • $\bar{r} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_{V_p} r(C,T) \cdot \mathrm{d}V_p$ • mol m$^{-3}$ s$^{-1}$

$R_0$ • rayon initial du grain • m

$R_c$ • rayon du cœur solide qui n'a pas encore réagit • m

$r_e$ • vitesse dans les conditions loin du grain • $r_e = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathbb{R} \cdot T_e}\right) \cdot C_e{}^n$

$r_j$ • débit de matière de l'espèce j par unité de volume • mol m$^{-3}$ s$^{-1}$

$r_s$ • vitesse dans les conditions en surface du grain • $r_s = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathbb{R} \cdot T_s}\right) \cdot C_s{}^n$

Sc • nombre de SCHMIDT • Équation associée : $\mathrm{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$ • -

Sh • nombre de SHERWOOD • Équation associée : $\mathrm{Sh} = \frac{k \cdot L}{D}$ dans le cas général ou bien $Sh = \frac{k_D \cdot d_p}{D}$ pour des grains de catalyseur par exemple • -

$t_0$ • temps de conversion complète • s

$T$ • température • *Mesure de l'agitation des molécules.* • K

$u$ ou $v$ • vitesse • *Rapport de la longueur d'un déplacement sur sa durée.* • m s$^{-1}$

$X_B$ • taux de conversion par rapport au solide réactif B • Équation associée : $X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3$ • -

$\beta$ • critère de thermicité de PRATER • *Gradient maximum de température réduite dans un grain de catalyseur.* • Équation associée : $\beta = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (\Delta_r H)}{\lambda_e \cdot T_s}$ • -

$\gamma$ • critère d'activation • Équation associée : $\gamma = \frac{E_a}{\mathbb{R} \cdot T_s}$ • -

$\delta_L$ • épaisseur du film liquide • m

$\delta_p$ • diamètre moyen des pores • m

$\epsilon_L$ • rétention liquide • *rapport du volume liquide sur le volume du réacteur* • -

$\epsilon_p$ • porosité interne des grains (ou porosité intraparticulaire) • *Rapport du volume des pores sur le volume total du grain.* • -

$\varepsilon$ • porosité (ou porosité interparticulaire) • *Porosité d'un lit ou d'une suspension de particule : rapport du volume des interstices sur le volume total du lit ou de la suspension.* *Ne pas confondre avec la porosité interne des grains.* • -

Équation associée :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\varphi_s{}^2$ | critère (ou module) de THIELE | | $\varphi_s{}^2 = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r_s \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$ | - |
| $\phi$ | débit de chaleur | | | W |
| $\varphi$ | densité de flux de chaleur | | | W m$^{-2}$ |
| $\varphi'_s$ | critère de WEISZ | *critère de THIELE défini avec la vitesse apparante* | Équation associée : $\varphi'_s = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s} = \eta_s \cdot \varphi_s^2$ | - |
| $\eta_e$ | facteur d'efficacité dans les conditions loin du grain de catalyseur | | Équation associée : $\bar{r} = \eta_e \cdot r_e$ | - |
| $\eta_s$ | facteur d'efficacité dans les conditions en surface du grain de catalyseur | | Équation associée : $\bar{r} = \eta_s \cdot r_s$ | - |
| $\lambda$ | conductivité thermique | | | W m$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| $\mu$ | viscosité dynamique | *Pente de la courbe contrainte vs déformation. Résistance à l'écoulement d'un fluide.* | | Pa s |
| $\rho$ | masse volumique | *Rapport d'une masse de matière par le volume occupé par cette masse.* | | kg m$^{-3}$ |
| $\tau_{chim}$ | temps caractéristique de la réaction chimique | | | s |
| $\tau_{dif}$ | temps caractéristique du transfert interne (diffusion) | | | s |
| $\tau_{ext}$ | temps caractéristique du transport externe | | | s |
| $\tau_p$ | tortuosité des pores | | Équation associée : $\tau_p = \frac{\text{longueur chemin réel}}{\text{longueur chemin direct}}$ | - |

# Bibliographie

R. Byron BIRD, Warren E. STEWART et Edwin N. LIGHTFOOT, "*Transport Phenomena*", 2nd edition, Ed. Wiley, 2007

Jean-Pierre COUDERC, Christophe GOURDON, Alain LINÉ, "*Phénomènes de transfert en génie des procédés*", Ed. Tec&Doc Lavoisier, 2008

H. Scott FOGLER, *"Elements of Chemical Reaction Engineering"* 4th edition, Ed. Prentice Hall, 2006 (http://umich.edu/~elements/)

Gilbert F. FROMENT, Kenneth B. BISCHOFF, Juray De WILDE, *"Chemical reactor analysis and design" 3rd Edition*, Ed. Wiley, 2010

Octave LEVENSPIEL, *"Chemical reaction engineering" 3th edition*, Ed. Wiley, New-York, 1999

Joseph LIETO, "*Le génie chimique à l'usage des chimistes*", Ed. Lavoisier, Paris, 2004

Michel ROUSTAN, "*Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*", Ed. Tec & Doc - Lavoisier, 2003

Daniel SCHWEICH, "*Génie de la réaction chimique*", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 2001

Pierre TRAMBOUZE et Jean-Paul EUZEN, "*Les réacteurs chimiques*", Ed. Technip, Paris, 2002

Jacques VILLERMAUX, "*Génie de la réaction chimique*", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1993