

Matière :

Génie de la réaction chimique II: réacteurs poly-phasiques

Contenu de la matière :

Chapitre I : réacteurs à deux phases fluide-fluide

- Introduction : - Effet de la réaction chimique sur le transfert de matière (Théorie des deux films; Réaction de pseudo premier ordre- Nombre de Hatta (Ha); Régime de réaction rapide-Facteur d'accélération E; Régime de réaction instantanée-Diagramme E en fonction de Ha); Calculs des réacteurs biphasiques (réacteurs batch, réacteurs piston, réacteurs continus parfaitement agités).

Chapitre II: réacteurs fluide-solide catalytique

- Diffusion intra particulaire (Nombre de Thiële, Efficacité).
- Efficacité et transfert de matière externe (Effet du diamètre du grain de catalyseur; Transfert de matière externe).
- Influence de la diffusion interne sur la réaction (Critère de Weisz- Prater) ; Influence du transfert de matière externe sur la réaction (Critère de Mears).
- Réacteurs à lit fixe ; Réacteurs à lit fluidisé.

Chapitre III: réacteurs fluide-solide non catalytique

- Modèle de la sphère à cœur rétrécissant (shrinkingcore model).

Introduction:

L'acte réactionnel implique la mise en contact des réactifs, éventuellement du catalyseur et l'apport ou l'évacuation locale de la chaleur de réaction. Dans un milieu homogène, les transferts sont assurés par l'écoulement convectif et par diffusion.

Dans un milieu réactionnel polyphasique, la matière et la chaleur doivent en outre s'échanger d'une phase à l'autre et de nouvelles résistances de transfert apparaissent aux interfaces.

Ces transferts simultanés modifient-ils le cours des réactions chimiques ?

Celles-ci peuvent-elles être entièrement réglées par la cinétique physique ? (transfert de matière et transfert de chaleur).

Est-on encore en mesure de conserver pour calculer des réacteurs, dans des milieux pseudo-homogènes, où la vitesse des réactions chimiques s'exprime en fonction de la température moyenne du milieu, ou de celle d'une seule des phases en circulation dans le réacteur ?

Telles sont quelques-unes des questions que nous allons aborder dans ce chapitre, et nous intéresserons successivement à trois types de réactions très importantes en pratique :

1. Les réactions fluide- fluide non miscibles,
2. Les réactions fluide- solide catalytiques,
3. Les réactions fluide-solide consommable non catalytiques.

Nous examinons l'influence de la cinétique physique (transfert de matière et transfert de chaleur) sur le fonctionnement des réacteurs comportant plusieurs phases. Donc le couplage entre la réaction chimique et le phénomène de transfert.

Chapitre I : Réactions fluide- fluide
Cas particulier des réacteurs gaz- liquide

Réactions fluide-fluide :

Introduction :

Les réactions entre deux fluides non miscibles sont fréquentes dans la pratique industrielle. Le Tableau I.1 en donne des exemples. On peut y ajouter au chapitre des réactions gaz- liquide, les fermentations aérobies, les hydrotraitements de coupes pétrolières et les hydrogénations, le lavage des gaz pour la lutte contre la pollution et la récupération de produits valorisables.

En général, un ou plusieurs constituants présents dans l'une des phases doivent se transférer dans l'autre phase pour y réagir avec d'autres constituants. Le phénomène de base est donc un transfert de matière avec réaction chimique simultanée. A propos duquel se posent toujours les mêmes questions :

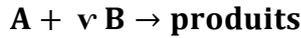
- Quel est le processus qui détermine la vitesse de la réaction ?
- Peut-on établir une loi de consommation de type pseudo-homogène ?
- L'analyse de la compétition entre transfert et réaction donne-t-elle des indications sur le type de réacteur à choisir et sur la conduite optimale de la réaction ?

Tableau I.1 : exemples de réactions fluide-fluide

Réactions gaz-liquide		
Gaz	Liquide	Produits
<u>CO₂</u>	K ₂ CO ₃ , amines aqueux, chaux, sulfure de Ba	CaCO ₃ , BaCO ₃
<u>O₂</u> (air) (air)	CuCl aqueux Aldéhydes, aqueux Cyclohexane Cumène toluène	CuCl ₂ , oxychlorure de Cu Acides, anhydrides Acide adipique Hydroperoxyde de cumène Acide benzoïque
<u>Cl₂</u>	Benzène, toluène, phénols C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ (solvant)	dérivés chlorées
<u>SO₃</u>	H ₂ SO ₄	oléum
<u>NO₂</u>	Eau	HNO ₃
<u>CS₂</u>	Amines aqueux	dithiocarbonates
<u>HCl, HBr</u>	Alcools	halogénures d'alkyle
<u>HBr</u>	Alpha-oléfines	bromure d'alkyle
<u>HCl</u>	Vinylacétylène	chloroprène
<u>Olefines</u>		
<u>isobutène</u>	H ₂ SO ₄ aqueux	tertiobutanol
<u>butadiene</u>	Complexes cuivreux	
<u>butène</u>	H ₂ SO ₄ aqueux	butanol secondaire
<u>acetylene</u>	CuCl aqueux	vinylacétylène
<u>ethylène</u>	Chlorure de soufre	dichlorodithylsulfure
Réactions liquide-liquide		
Liquide 1	Liquide 2	Produits
CS ₂	Amine aqueux	dithiocarbonates
Composés carbonylés	Sulfate d'hydroxylamine	oximes
Ester	Base	acide et alcool
mercaptans (+air)	Solution caustique	disulfures
graisses	Eau, bases	acide gras, glycérine
huiles	Acide peracétique, H ₂ O ₂	époxydes
acide acétique (dans l'eau)	Cyclohexylamide (dans l'isobutanol)	extraction
Acide butyrique (dans le benzène)		extraction
Sulfure de mercaptan (dans le pentane)	Soude aqueuse	
Sulfate d'uranyle (aq)	Solution caustique	extraction
	Kérosène + complexant	extraction de l'uranium

Les différents régimes de transfert avec réactions chimiques :

Considérons la réaction chimique de ν stœchiométrie



Dans un milieu diphasique. **A** est contenu dans une phase, **B** dans l'autre phase et nous supposons que la réaction a lieu dans la phase contenant **B**.

Nous utiliserons le vocabulaire développé pour les réactions gaz- liquide (**A** dans le gaz, **B** dans le liquide), mais les résultats sont valables pour les réactions liquide-liquide.

Nous supposons que la réaction est isotherme et on va étudier le problème de transfert de matière.

La réaction a lieu au sein d'un contacteur fluide-fluide (gaz-liquide), conçu pour assurer une aire interfaciale suffisante pour assurer le transfert de **A** dans la phase réactive.

Transfert sans réactions chimiques (absorption (G-L)) :

Soit N : la densité de transfert de matière par unité d'aire interfaciale

Dans la théorie des deux films de **LEWIS** et **WHITMAN**, on suppose que le transfert est réglé par la résistance dans un film gazeux et dans un film liquide placés en série de part et d'autre part de l'interface (**Figure I.1**).

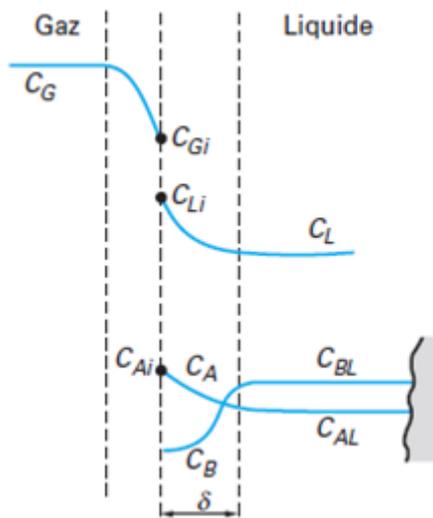


Figure I.1 : le modèle de deux films

L'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface $C_{Gi} = K \cdot C_{Li}$

Les conductances des deux films sont respectivement caractérisées par des coefficients de transfert K_G, K_L .

La densité de transfert de flux s'écrit :

$$N = K_{gl} (C_G - KC_L)$$

K_{gl} : La conductance de transfert globale.

$$\frac{1}{K_{gl}} = \frac{1}{K_G} + \frac{K}{K_L}$$

Le flux de transfert par unité de volume :

$$a.N = a.K_{gl} (C_G - KC_L)$$

Où a désigne l'aire interfaciale par unité de volume de dispersion de gaz-liquide. On voit d'après l'équation () que lorsque k est très élevé (faible solubilité, par exemple le O_2 /eau), la résistance est localisée dans le film liquide. Au contraire, lorsque k est faible (forte solubilité, exemple NH_3 /eau) la résistance peut être localisé dans le film gazeux.

Quelle est la signification de la conductance de transfert ?

Dans la théorie du double film (**LEWIS et WHITMAN**), on considère la couche limite comme une couche rigide d'épaisseur δ à travers laquelle les solutés diffusent en régime quasi-stationnaire. La conductance alors :

$$K_L = \frac{D}{\delta} \quad (D : \text{coefficient de diffusion}).$$

Dans la théorie de pénétration de **HIGHBIE**, où le régime est transitoire, on suppose que l'interface fraiche est exposée pendant un temps T_e au contact de l'autre phase.

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi T_e}}$$

La théorie du renouvellement de l'interface de **DANCKWERTS** (régime transitoire). Une distribution des temps de contact autour d'une valeur moyenne T_e .

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D}{T_e}}$$

Théorie des films (LEWIS et WHITMAN) :

Considérons deux phases gaz et liquide où le transfert de matière s'effectue de la phase gaz vers la phase liquide. Le transfert de matière d'une phase à une autre n'est possible que les deux phases en contact (ne sont pas en équilibre).

La théorie du double film, pour que le transfert se réalise, il est nécessaire que à l'intérieur de la première phase, la substance se dirige vers l'interface, et en suite diffuse vers la 2^{ème} phase.

Nous supposons donc qu'au voisinage de l'interface, dans un film d'épaisseur δ , l'écoulement est laminaire. De même, la concentration du constituant A est uniforme, jusqu'à une certaine distance δ de l'interface à partir de laquelle elle varie jusqu'à la concentration interfaciale C_{Ai} .

On note les remarques suivantes :

- Aucune résistance à l'interface
- La résistance opposée au transfert se trouve localisée dans la couche limite.
- Les concentrations à l'interface sont en équilibre
- La variation de concentration a lieu dans la couche limite
- Le mouvement dans la couche limite est laminaire.

Théorie de pénétration de HIGBIE :

HIGBIE a critiqué le modèle du film appliqué aux échanges entre des bulles de et un liquide.

HIGBIE a remarqué que beaucoup d'appareil industrielle, où il y a un contact gaz-liquide fonctionnant dans des conditions de répartition de contact des deux phases et le temps de ce contact est infiniment petit pour qu'un état stationnaire puisse s'établir.

Quand une bulle de gaz pénètre dans un liquide, elle se trouve en contact avec le liquide pendant un certain temps qui est égal au temps nécessaire à la bulle pour parcourir à une distance égale à son diamètre.

En conclusion HIGBIE a démontré que les éléments se trouvant dans une couche limite sont lavés par d'autres éléments et par conséquent, le transfert se fait par renouvellement systématique de la couche limite ou renouvellement du film.

Le gaz diffuse dans le liquide par un processus de diffusion non stationnaire. Supposons que le turbulent qui attire la couche limite possède la même durée d'existence, ainsi le temps de contact θ pour chaque élément est le même.

$$\text{HIGBIE a montré que : } N_A = 2(C_0 - C_i) \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}$$

$C_0 - C_i$: Différence de concentration entre le noyau et l'interface

$$K = \frac{N_A}{(C_0 - C_i)} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}$$

K : Coefficient global de transfert de matière.

Théorie de pénétration de DANCKWERTS :

DANCKWERTS a développé la théorie de pénétration de HIGBIE. Il a supposé qu'il y a un renouvellement de la couche limite, et renouvellement de l'interface. Il a proposé un modèle où l'échange entre un liquide turbulent et un gaz, dont laquelle la turbulence a pour but de renouveler l'interface, en y important des particules à l'intérieur du liquide, tend que les particules ayant séjournées un certain temps à l'interface sont emportées au sein du fluide. DANCKWERTS a supposé que les éléments restent pour contact à l'interface pendant des

temps différents, qui peut être de limiter de $0 \rightarrow \infty$. D'après DANCKWERTS, le gaz diffuse dans le liquide par un processus de diffusion non stationnaire.

$$N_A = (C_{Ai} - C_A)\sqrt{DS}$$

$$K = \sqrt{DS}$$

S : Le temps de renouvellement.

Transfert avec réaction chimique :

Supposons que le réactif **A**, après traverser le film gazeux, dissous dans le liquide, rencontre **B** et réagisse suivant ν stœchiométrie $\mathbf{A} + \nu \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{produits}$ avec une vitesse $\mathbf{r} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_A \cdot \mathbf{C}_B^n$
 C_A et C_B : les concentrations de **A** et **B** en phase liquide.

Suivant la rapidité de la réaction comparée à la conductivité du film liquide, différentes situations se présentent au voisinage de l'interface.

Notons C_{AL} et C_{BL} sont les concentrations dans la masse du liquide loin de l'interface.

Si la réaction est très lente : (Figure I.2)

$$C_{BL} \text{ et } C_{AL} = C_{Ai}$$

C_{AL} et C_{BL} sont uniformes jusqu'à interface.

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_{Ai} \cdot \mathbf{C}_{BL}^n$$

La réaction est quasi homogène au sein du liquide et le transfert n'est limitatif.

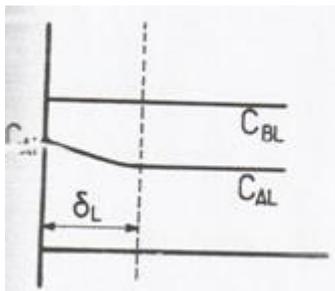


Figure I.2: profils de concentration au voisinage de l'interface. Modèle du film ($H_a < 0.02$)

Si la réaction est très rapide : (Figure I.3)

On observe un fort gradient de concentration dans le film aussi bien pour **A** que pour **B** (plan de réaction est parallèle à l'interface), les profils de concentrations dans le film sont représentés comme suit:

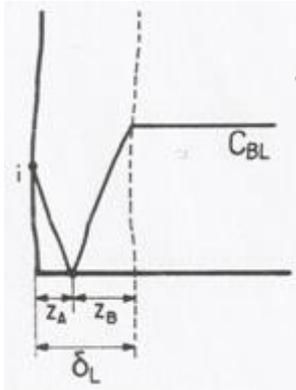


Figure I.3: profils de concentration au voisinage de l'interface. Modèle du film ($H_a \rightarrow \infty$)

Modèle du double film (mise en équation) :

Bilan de matière/ A:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k \cdot C_A \cdot C_B^n$$

Bilan de matière/ B:

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dz^2} = \nu \cdot k \cdot C_A \cdot C_B^n$$

Avec : $r_B = \nu r_A$

$$\begin{cases} D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k \cdot C_A \cdot C_B^n \\ D_B \frac{d^2 C_B}{dz^2} = \nu \cdot k \cdot C_A \cdot C_B^n \end{cases} \quad (I.1)$$

Les conditions aux limites:

à $z = 0 \Rightarrow C_A = C_{Ai}$ et $\frac{dC_B}{dz}$ (le réactif B dans le liquide seulement)

à $z = \gamma$, deux types de conditions aux limites peuvent être écrits :

- 1) $C_A = C_{AL}$ (Inconnue à priori) et $C_B = C_{BL}$ (connue)

$$2) -a D_A \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=\gamma} = k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL} (\varepsilon_L - \gamma) \quad (I.2)$$

L'équation(I.2) exprime que le flux de A qui traverse le plan $z = \gamma$ est consommé dans la masse du liquide.

Avec D_A et D_B : diffusivités de A et de B dans le film

C_{AL} et C_{BL} : Concentration au sein du liquide

ε_L : Rétention du liquide (volume de liquide / volume de réacteur)

δ : Épaisseur du film

a : aire interfaciale par unité de volume de réacteur

N'existe pas une solution analytique générale au système (I.1) et l'équation (I.2)

La réduction des variables où l'on pose $x = \frac{z}{\delta}$, $C_A = \frac{C_A}{C_{Ai}}$, $C_B = \frac{C_B}{C_{BL}}$ fait apparaître le critère de Hatta.

$$H_a^2 = \frac{\gamma^2 \cdot k \cdot C_{BL}^n}{D_A} = \frac{D_A \cdot k \cdot C_{BL}^n}{K_L^2}$$

On obtient

$$\begin{cases} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = H_a^2 \cdot C_A \cdot C_B^n \\ \frac{d^2 C_B}{dx^2} = \nu \cdot H_a^2 \cdot \frac{D_A}{D_B} C_A \cdot C_B^n \end{cases} \quad (I \dots)$$

$$X=0 \Rightarrow C_A = 1, \frac{dC_B}{dx} = 0$$

$$X=1, 1) C_A = \frac{C_A}{C_{AL}} = f, C_B = 1$$

$$\text{Ou bien 2) } -\frac{dC_A}{dx} = f \cdot H_a^2 (\beta - 1), C_B = 1$$

$$\text{Avec } \beta = \frac{\varepsilon_L}{a \delta} = \frac{\varepsilon_L k_L}{a D_A}$$

Signification physique de Hatta :

Le nombre adimensionnel défini par l'équation () s'appelle le critère de Hatta. Il joue un rôle aussi important dans la théorie du transfert avec réaction chimique.

Si la réaction a lieu essentiellement dans la masse du liquide, et que l'apport de A est réglé par la résistance du film, alors la densité de flux de transfert est donnée par ($C_{AL} \approx 0$)

$N_F = k_L C_{Ai}$: la densité de flux maximale transférable par le film

Au contraire, si le transfert dans le film est facile, mais que la réaction est limitée par la diffusion de A au sein du liquide, avec $C_B = C_{BL} = cst$

$$N_D = -D_A \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=0} = C_{Ai} \sqrt{K \cdot D_A C_{BL}^n} : \text{Flux maximal consommable par la réaction}$$

Nous voyons que :

$$Ha = \frac{N_D}{N_F} = \frac{\text{flux maximal de réaction / diffusion}}{\text{flux maximal transférable par le film}}$$

Lorsque Ha est petit, cela signifie que les possibilités de transfert du film sont grandes devant la consommation chimique et il n'y a pas de gradient de concentration à l'interface.

Lorsque Ha est grand, le débit de consommation peut être plus grand que ce que peut transférer le film et la réaction a lieu uniquement dans le film. Donc la valeur de critère de Hatta permet de caractériser le régime de fonctionnement de la réaction.

Régime de fonctionnement caractérisé par le Hatta :

Dans le cas de régime où la réaction est réglée par le transfert dans le film, la densité de flux

$$N = k_L C_{Ai} (C_{AL} \approx 0)$$

Dans le cas général :

$$N = k_L C_{Ai} E_A$$

Où E_A : est un facteur correctif appelé facteur d'accélération E_A , qui traduit en quelque sorte l'effet de pompage de la réaction chimique derrière le film.

La vitesse de la réaction par unité de volume de réacteur

$$r = a \cdot N = a \cdot k_L C_{Ai} E_A$$

Facteur d'accélération E_A

On dispose une expression de vitesse pseudo-homogène utilisable pour calculer le réacteur mais nécessite la connaissance de facteur d'accélération E_A

$$E_A = \frac{a \cdot N}{a \cdot k_L (C_{Ai} - C_{AL})} \Rightarrow E_A = \frac{-D_A \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=0}}{k_L (C_{Ai} - C_{AL})} = \frac{-\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0}}{1-f}$$

Malheureusement, il n'existe pas de solution analytique générale du système d'équation différentielle permettant de calculer E_A

On suppose $C_B \approx C_{BL} = cste$ dans le film, l'équation

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = H_a^2 \cdot C_A \cdot C_B^n, C_B = 1$$

L'équation devient :

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = H_a^2 \cdot C_A$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} x = 0, C_A = 1 \\ x = 1, C_A = f = \frac{C_{AL}}{C_{Ai}} \end{array} \right\}$ régime pseudo-premier ordre $C_A = f(x)$

On calcul facilement C_A en fonction de x , d'où l'on déduit E_A par :

$$E_A = \frac{H_a}{\text{th}H_a} = \frac{1 - \frac{f}{\text{ch}H_a}}{1 - f}$$

Sinon on a établie une expression approchée permet de calculer E_A , valable pour l'ordre de la réaction $n=1$

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

E_{Al} : Le facteur d'efficacité limité est défini par le rapport du flux de A à l'interface à ce qu'il serait sans réaction, d'où :

$$E_{Al} = \frac{C_{Ai}/z_A}{C_{Ai}/\delta} = \frac{z_A}{\delta} = 1 + \frac{D_B C_{BL}}{v D_A C_{Ai}}$$

C'est la valeur asymptotique de E_A lorsque H_a augmente indéfiniment.

Cas général : régimes de fonctionnement suivant la valeur du critère de Hatta

une étude complète, où l'on ne fait plus hypothèse $C_B = \text{constante}$, conduit à distinguer les régimes de fonctionnement suivant :

- I) $H_a < 0,02$: réaction très lente dans toute la masse du liquide. Pas gradient de concentration ($C_A = C_{Ai}, C_B = C_{BL}$, transfert facile à travers le film

$$r_R = \varepsilon_L \cdot k \cdot C_{Ai} \cdot C_{BL}^n$$

$$E_A = \beta \cdot H_a^2$$

- II) $0,02 < H_a < 0,3$. Réaction lente au sein du liquide. La résistance du film commence à intervenir, mais la consommation de A dans le film est négligeable et la réaction se fait essentiellement dans la masse du liquide. Néanmoins, $f=0$ et $E_A = 1$. alors,

$$r = k_L \cdot a \cdot C_{Ai}$$

III) $0,3 < H_a < 3$. Réaction modérément rapide. Une fraction non négligeable de A est consommée dans le film

$$r = k_L \cdot E_A \cdot a \cdot C_{Ai}$$

$E_A > 1$ est calculé par l'équation suivante

$$E_A = \frac{H_a \left[\frac{E_{Ai} - E_A}{E_{Ai} - 1} \right]^{1/2}}{\text{th} \left[H_a \left(\frac{E_{Ai} - E_A}{E_{Ai} - 1} \right)^{1/2} \right]}$$

IV) $H_a > 3$ et $C_{BL} \approx cste$. Réaction rapide dans le film. Si $3 < H_a < E_{Ai}$, on est en régime de pseudo premier ordre rapide et $E_A \approx H_a$ d'où

$$r_R = a \cdot C_{Ai} (k \cdot C_{BL}^n \cdot D_A)^{1/2}$$

La vitesse de la réaction ne dépend plus de k_L . On peut ainsi accélérer à la mesure de a si le groupement $C_{Ai} (k \cdot C_{BL}^n \cdot D_A)^{1/2}$ est connu, par exemple au moyen d'une détermination annexe dans un appareil de laboratoire d'aire interfaciale donnée: c'est la base de la méthode chimique de mesure des aires interfaciales.

V) Enfin, si $H_a > 5 \cdot E_{Ai}$, on est en régime de réaction instantanée et

$$r = k_L \cdot a \cdot C_{Ai} \left(1 + \frac{D_B C_{BL}}{v D_A C_{Ai}} \right)$$

Le choix de réacteurs gaz-liquide :

Nous pouvons en tirer des indications sur le type de réacteur le plus indiqué pour mettre en œuvre efficacement la réaction.

I) Pour une réaction très lente ($H_a < 0,02$), il est inutile d'avoir beaucoup d'aire interfaciale. Par contre, la rétention liquide ε_L doit être importante: la colonne à bulle remplit cette condition.

II et III) pour une réaction lente à modérément rapide ($0,3 < H_a < 3$), il faut à la fois de l'aire interfaciale et de la rétention liquide: on utilise une cuve agitée mécaniquement avec de l'injection de gaz à la base.

IV) pour une réaction rapide dans le film ($H_a > 3$), la rétention d liquide ne serait à rien. Par contre, il faut une aire interfaciale élevée. C'est e domaine d'emploi des colonnes à garnissage à ruissellement ou des colonnes à plateaux perforés.

Chapitre II: Réacteurs fluide-solide catalytiques

Les réactions fluide- solide catalytiques:

Dans les réactions de catalyse hétérogène, les réactifs présents dans le fluide vont réagir à la surface active d'un catalyseur solide poreux. Les produits de la réaction repartent de la surface vers le sein du fluide. Simultanément, la chaleur se transmet à l'intérieur et à l'extérieur du solide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série :

- diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide (transfert externe),
- diffusion au sein du solide poreux (transfert interne),
- Adsorption des réactifs à la surface,
- réaction chimique proprement dite, en phase adsorbée,
- désorption des réactifs
- La chaleur de réaction diffuse simultanément à l'extérieur et à l'intérieur du solide.

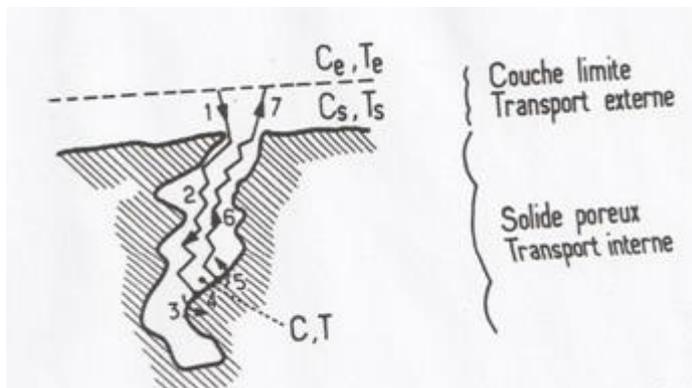


Figure II.1 : les étapes d'une réaction catalytique hétérogène

1,7 : transfert externe

2,6 : transfert interne

3,5 : adsorption, désorption

4 : réaction

T_e, C_e : Concentration et température au sein du fluide

C_s, T_s : Concentration et température à l'embouchure des pores, à la surface extérieure du solide

C, T : Concentration et température dans le pore, au point où a lieu la réaction.

Transfert externe:

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

$$N_D = K_D (C_e - C_s) \quad (\text{II. 1})$$

$$N_W = h (T_e - T_s) \quad (\text{II. 2})$$

L'indice **e** caractérise fluide extérieur baignant le grain et l'indice **s** caractérise les valeurs à la surface.

Les conductances de transfert de matière K_D et de chaleur h , par exemple, des formules de types **Ranz** et **Levenspiel** :

$$\frac{K_D d_p}{D} = Sh = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{nombre de Sherwood}) \quad (\text{II. 3})$$

$$\frac{h d_p}{\lambda} = Nu = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{nombre de Nusselt}) \quad (\text{II. 4})$$

Où $Re = \frac{\rho u d_p}{\mu}$, $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$ et $Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$ sont respectivement les nombres de Reynolds, Schmidt et Prandtl.

U la vitesse en fut vide, d_p le diamètre équivalent du grain.

ρ , μ , D , λ et C_p respectivement les masses volumiques, viscosité dynamique, diffusivité moléculaire, conductivité thermique, capacité thermique massique du fluide. D'après l'équation (II.1), le flux maximal capable de traverser la couche limite externe est $N_{D,max} = K_D C_e$ en présence d'une consommation élevée au sein de la particule.

Transfert interne:

Examinons maintenant le transfert interne. Le solide poreux est assimilé à un milieu pseudo-homogène dans lequel le transfert se fait par diffusion selon la loi de Fick, caractérisé par diffusivité effective D_e :

$$\vec{N}_D = -D_e \overrightarrow{\text{grad } C} \quad (\text{II. 5})$$

\vec{N}_D : est la densité de flux rapporté par unité de surface de solide poreux et C est la concentration qui règne localement dans le fluide des pores.

De même le transfert de chaleur interne se fait par conduction avec une conductivité effective λ_e telle que :

$$\vec{N}_W = -\lambda_e \overrightarrow{\text{grad T}} \quad (\text{II. 6})$$

La concentration C dans l'équation (II.5), c'est la concentration dans le fluide libre emplissant les pores qui intervient, et non pas la concentration moyenne dans le solide. Précisons ce point dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle (plaquette plane par exemple).

La figure II.2 représente l'un des modèles les plus simples, où le volume interne accessible au fluide est supposé constitué d'un faisceau de canaux sinueux débouchant à la surface.

ε_p : La porosité interne (volume des pores / volume total)

En raison du caractère aléatoire de la répartition des pores, il est facile d voir que toute surface unité normale à Oz au sein du solide contient en moyenne une surface de trous égal à ε_p et une surface de plein égale à $1 - \varepsilon_p$.

Supposons maintenant qu'il existe un gradient de concentration C d'un certain constituant au sein du fluide des pores. Par unité de section droite de pore, le flux transporté par diffusion dans le fluide est d'après la loi de Fick :

$$N' = -D \frac{dC}{dz'} \quad (\text{II. 7})$$

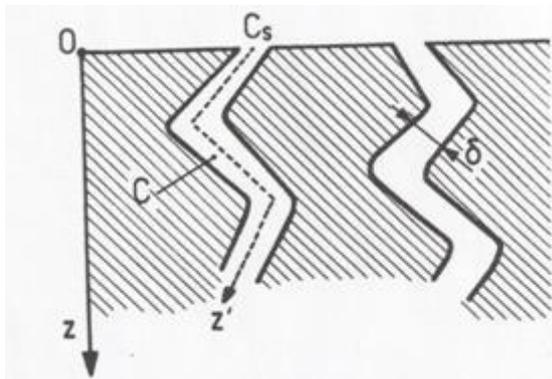


Figure II.2 : le modèle des pores tortueux

z' : L'axe des pores

z : Normale à la surface externe.

D : diffusivité axiale dans le fluide des pores.

Le trajet z' est plus long que selon Oz

On suppose comme moyenne $\zeta_p = \frac{z'}{z}$

ζ_p : La tortuosité des pores, compris entre 2 et 7.

$$N' = -\frac{D}{\zeta_p} \frac{dC}{dz} \quad (\text{II. 8})$$

N' : Flux par unité de la section des pores

On calcul le flux par unité du surface extérieure

S_p : Surface totale des pores

S_T : Surface de grain

$$N' \cdot S_p = N \cdot S_T \Rightarrow N = N' \cdot \frac{S_p}{S_T}$$

$$\Rightarrow N = N' \cdot \varepsilon_p \quad (\text{II. 9})$$

ε_p : La porosité interne (volume des pores / volume total)

En raison du caractère aléatoire de la répartition des pores, il est facile d voir que toute surface unité normale à Oz au sein du solide contient en moyenne une surface de trous égal à ε_p et une surface de plein égale à $1 - \varepsilon_p$

$$N = -\frac{D \cdot \varepsilon_p}{\zeta_p} \frac{dC}{dz} = -D_e \frac{dC}{dz} \quad (\text{II. 10})$$

On est donc bien en droit de décrire la diffusion par la loi de Fick, à condition de poser pour la diffusivité effective

$$D_e = \frac{\varepsilon_p \cdot D}{\zeta_p} \quad (\text{II. 11})$$

Insistons bien sur le fait que N est rapportée au solide pseudo homogène global et ne concerne que le transport dans le fluide. En considérant le transport total (phase adsorbée comprise) est la concentration moyenne dans le solide global, on obtient d'autres définitions et d'autres diffusivités. Dans la présente convection, la concentration ne subit aucune discontinuité à la traversée de la surface extérieure de grain, puisqu'elle est toujours rapportée au fluide.

Que vaut la diffusivité D ?

Si le fluide est liquide, D est simplement la diffusivité moléculaire D du constituant considéré.

Si le fluide est un gaz, deux cas se présentent suivant les valeurs relatives du libre parcours moyen ℓ des molécules et du diamètre moyen δ des pores.

Le libre parcours moyen dans un gaz pur est donné par la théorie cinétique des gaz :

$$\ell = \frac{RT}{\pi\sqrt{2} \cdot P \cdot N \cdot \delta^2} \quad (\text{II. 12})$$

Où N est le nombre d'Avogadro et δ le diamètre moyen des molécules.

P : la pression

ℓ est inversement proportionnelle à la pression. Si $\ell \ll \delta$, la diffusion dans les pores se fait normalement et D la diffusivité moléculaire ordinaire D .

Par contre, si $\ell > \delta$, les collisions dans les pores n'ont lieu qu'avec les parois et D est la diffusivité de **Knudsen**, donnée par :

$$D_K = \frac{1}{3} \cdot \delta \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{II. 13})$$

En unité SI

$$D_K = 1,534 \cdot \delta \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{II. 14})$$

M : masse moléculaire du constituant gazeux

T : la température du gaz

En régime intermédiaire, lorsque ℓ est de l'ordre de grandeur de δ , il existe des expressions combinant D et D_K . L'une des plus simples est la formule de **Bosanquet** :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D} + \frac{1}{D_K} \quad (\text{II. 15})$$

Diffusion de matière et de chaleur dans un grain de catalyseur :

Il s'agit de chercher une expression de la vitesse de la réaction dans le grain de catalyseur.

Traitons un titre exemple une réaction décomposition catalytique d'un constituant A de concentration C à l'intérieur d'un catalyseur poreux en présence de diffusion externe et interne.

Nous supposons la réaction exothermique, sans changement de volume, et le catalyseur uniforme de répartition dans tout le volume du grain poreux.

Nous présentons le problème dans le cas d'un grain en forme de feuillet plan d'épaisseur de $2L$. Les résultats sont qualitativement analogues pour d'autres formes (cylindre, sphère...).

Le réactif **A** se décompose à mesure qu'il pénètre par diffusion dans le grain poreux. Les équations de bilan de matière et de chaleur s'écrivent :

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} = r \Delta H$$

Le bilan de matière /A :

$$-D_e \frac{dC}{dz}(z) \cdot 1 + (-r \cdot 1 \cdot dz) = -D_e \frac{dC}{dz}(z + dz) \cdot 1 + 0$$

$$-rdz = -D_e \frac{d^2 C}{dz^2} dz$$

$$D_e \frac{d^2 C}{dz^2} = r \quad (\text{II. 16})$$

Le bilan de chaleur/A :

$$-\lambda_e \frac{dT}{dz}(z) \cdot 1 + (-r \cdot 1 \cdot dz \cdot (-\Delta H)) = -\lambda_e \frac{dT}{dz}(z + dz) \cdot 1$$

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} = r \Delta H \quad (\text{II. 17})$$

$$\begin{cases} D_e \frac{d^2 C}{dz^2} = r \\ \lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} = r \Delta H \end{cases} \quad \text{Système d'équation couplée}$$

Les conditions aux limites sont

$$\text{à la surface } (z=0), C = C_s, T = T_s$$

$$\text{à } z=L, \left(\frac{dC}{dz}\right)_{z=L} = \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z=L} = 0$$

$$(z=0) \quad C = C_s; -D_e \frac{dC}{dz} = K_D (C_e - C_s) \quad (\text{II. 18})$$

$$T = T_s; -\lambda_e \frac{dT}{dz} = h (T_e - T_s) \quad (\text{II. 19})$$

Les équations (II.18) et (II.19) traduisent la continuité des flux externe et interne.

Supposons la réaction d'ordre **n quelconque** :

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C^n$$

Avec **T** la température locale et **A** facteur préexponentiel

Pour résoudre le système d'équation (II.16) et (II.17) réduisons les variables en posons :

$$C = \frac{c}{C_s},$$

$$\Theta = \frac{T}{T_s},$$

$$X = \frac{z}{L},$$

$$D_e \frac{d^2(C \cdot C_s)}{d(Lx)^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_s^n C^n$$

$$\frac{D_e \cdot C_s}{L^2} \frac{d^2 c}{dx^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{R\Theta T_s}\right) C_s^n C^n$$

avec

$$r_s = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_s^n$$

L'équation (II.16) devient

$$\frac{D_e \cdot C_s}{r_s L^2} \frac{d^2 C}{dx^2} = \exp\left[\frac{E_a}{RT_s} \left(1 - \frac{1}{\Theta}\right)\right] C^n$$

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = \frac{r_s L^2}{D_e \cdot C_s} \exp\left[\frac{-E_a}{RT_s} \left(\frac{1-\Theta}{\Theta}\right)\right] C^n \quad (\text{II. 20. a})$$

L'équation (II.17) devient :

$$\frac{d^2 \Theta}{dx^2} = \frac{D_e \cdot C_s (-\Delta H)}{\lambda_e \cdot T_s} \frac{r_s L^2}{D_e \cdot C_s} \exp\left[\frac{-E_a}{RT_s} \left(\frac{1-\Theta}{\Theta}\right)\right] C^n \quad (\text{II. 21. b})$$

Les conditions aux limites :

à $x=0$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = 1, \quad \frac{dC}{dx} = \frac{k_D \cdot L}{D_e} (1 - C_e) \end{array} \right. \quad (\text{II. 22. c})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta = 1, \quad \frac{d\Theta}{dx} = \frac{h \cdot L}{\lambda_e} (1 - \Theta_e) \end{array} \right. \quad (\text{II. 23. d})$$

$$\text{à } x=1, \quad \frac{d\Theta}{dx} = \frac{dC}{dx} = 0 \quad (\text{II. 24. e})$$

La réduction fait apparaitre 5 groupements adimensionnels :

Les équations (II.20.a), (II. 21.b), (II. 22.c) et (II. 23.d) devient

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \Phi_s^2 \exp\left[-\gamma_s \frac{1-\Theta}{\Theta}\right] C^n \quad (\text{II. 20. a'})$$

$$\frac{d^2 \Theta}{dx^2} = -\beta_s \Phi_s^2 \exp\left[-\gamma_s \frac{1-\Theta}{\Theta}\right] C^n \quad (\text{II. 21. b'})$$

$$X = 0, \frac{dc}{dx} = Bi_M(1 - C_e), C = 1 \quad (\text{II. 22. c'})$$

$$X = 0, \frac{d\theta}{dx} = Bi_T(1 - \theta_e), \theta = 1 \quad (\text{II. 23. d'})$$

Tels que :

$$\text{Le module de Thiele } \Phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e C_s} \quad (\text{II. 25})$$

$$\text{Le critère de thermicité (Prater) } \beta_s = \frac{D_e C_s}{\lambda_e T_s} \quad (\text{II. 26})$$

$$\text{Le critère d'activation } \gamma_s = \frac{E}{RT_s} \quad (\text{II. 27})$$

$$\text{Le nombre de biot matériel } Bi_M = \frac{K_D L}{D_e} \quad (\text{II. 28})$$

$$\text{Le nombre de biot thermique } Bi_T = \frac{h L}{\lambda_e} \quad (\text{II. 29})$$

Les valeurs de ces critères déterminent le régime de fonctionnement du grain de catalyseur et l'allure des profils de concentration et de température (Figure II.3).

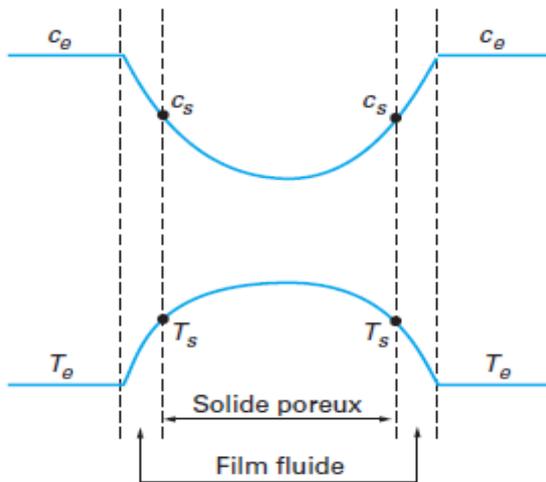


Figure II.3- Gradients externes et internes de concentration et de température

r : La loi cinétique de la réaction

$$r_s = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_s^n \quad (\text{II. 30})$$

r_s : La vitesse calculée dans les conditions de surface (C_s, T_s)

r_a : La vitesse moyenne apparente à la réaction rapportée à l'unité de volume du grain.

r_e : La vitesse calculée dans les conditions externe du fluide (C_e, T_e).

r_a : est mesurable expérimentalement et de même C_e, T_e sont mesurables dans le fluide.

Nous définissons les facteurs d'efficacité η_s et η_e par les relations :

$$r_a = r_s \eta_s = r_e \eta_e \quad (\text{II. 31})$$

où

$$r_a = \frac{1}{V_p} \int r(C, T) dV_p \quad (\text{II. 32})$$

Dans notre cas :

$$r_a = \frac{1}{L} \int_0^L r(C, T) dz \quad (\text{II. 33})$$

Réaction isotherme du 1^{er} ordre limitée par la diffusion interne seule:

L'étude du système (II.20.a') à (II.23.d) où $\beta_s = 0, \theta = 1, Bi_M = \infty$, et $n = 1$

On est ramené à résoudre :

$$\begin{cases} \frac{d^2 C}{dx^2} = \Phi_s^2 C \Rightarrow \frac{d^2 C}{dx^2} - \Phi_s^2 C = 0 \\ x = 0, C = 1 \\ x = 1, \frac{dC}{dx} = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

On cherche une solution du système (II. 34), on obtient le profil de concentration $C(x)$.

On détermine le facteur d'efficacité η_s

$$\eta_s = \frac{r_a}{r_s}$$

Dans notre cas $r_a = \frac{1}{L} \int_0^1 k \cdot C_s \cdot C \cdot L dx$

$$r_s = k \cdot C_s$$

D'où

$$\eta_s = \frac{k \cdot C_s \int_0^1 C dx}{k \cdot C_s}$$

$$\eta_s = \int_0^1 C(x) dx \quad (\text{II. 35})$$

La solution d'équation (II.35) de forme :

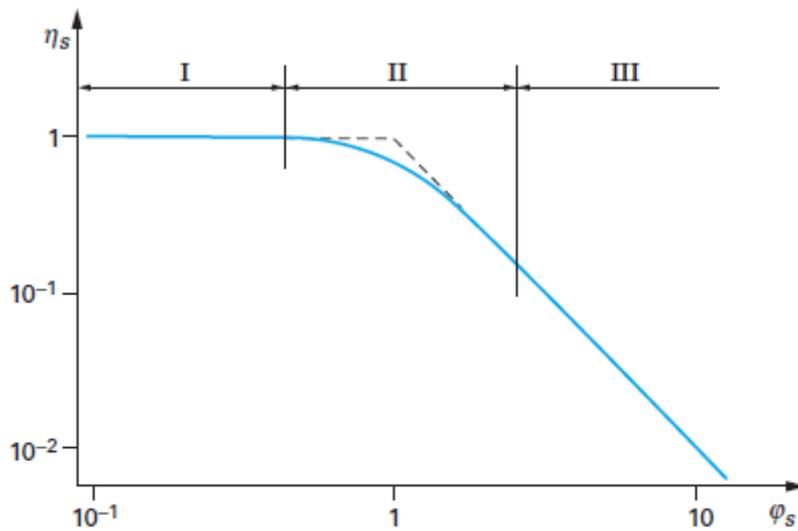
$$\mathcal{C}(x) = a_1 e^{x \cdot \Phi_s} + a_2 e^{-x \cdot \Phi_s}$$

On détermine a_1 et a_2 d'après les conditions aux limites, puis on calcule η_s

$$\eta_s = \int_0^1 (a_1 e^{x \cdot \Phi_s} + a_2 e^{-x \cdot \Phi_s}) dx$$

$$\eta_s = \frac{e^{\Phi_s} - e^{-\Phi_s}}{\Phi_s (e^{\Phi_s} + e^{-\Phi_s})} = \frac{\text{th } \Phi_s}{\Phi_s} \quad (\text{II. 36})$$

La forme générale de η_s en fonction de Φ_s est indiquée sur la figure (II.4)



I régime chimique : $\eta_s = 1$

II régime intermédiaire : la forme du grain intervient

III régime diffusionnel : $\eta_s = 1/\Phi_s$

Figure (II.4)- Facteur d'efficacité interne dans un grain de catalyseur isotherme.

Deux régimes limites apparaissent, suivant la valeur de Φ_s :

- $\Phi_s^2 \ll 1$, alors $\mathcal{C} = 1$ (soit $C = C_s$) partout et $\eta_s = 1$. On est en régime chimique, non perturbé par la diffusion. Le profil de concentration est plat et toute la particule est accessible au réactif.

- $\Phi_s^2 \gg 1$, \mathcal{C} tombe à zéro très rapidement pour de faibles valeurs de x . l'apport de réactif dans le grain est limité par la diffusion. On est en régime diffusionnel. Dans ces conditions :

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s} = \int_0^1 \mathcal{C}(x) dx$$

⇒

$$\mathcal{C}(x) = \exp(-\Phi_s X) \quad (\text{II. 37})$$

L'expression $\eta_s = \frac{\text{th } \Phi_s}{\Phi_s}$ est relative à un grain de catalyseur en forme de mince plaquette plane. Un calcul analogue est possible pour des grains ayant d'autres formes. Avec un grain en forme de cylindre allongé. On trouve :

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s} \cdot \frac{I_1(2\Phi_s)}{I_0(2\Phi_s)} \quad (\text{II. 38})$$

I_0 et I_1 sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées d'ordre de 0 et 1.

Avec un grain sphérique, on trouve :

$$\eta_s = \frac{3\Phi_s \coth(3\Phi_s) - 1}{3\Phi_s^2} \quad (\text{II. 39})$$

Dans toutes les expressions (II. 36), (II. 38) et (II. 39)

$$\Phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e C_s}$$

Où $L = \frac{V_P}{A_P}$ est le rapport du volume du grain à sa surface extérieure. Ainsi, pour un cylindre allongé de rayon R_C , $L = \frac{R_C}{2}$, et pour une sphère de rayon R_s , $L = \frac{R_s}{3}$.

Remarque :

La forme du grain intervient seulement dans la zone intermédiaire, au voisinage de $\Phi_s = 1$.

Ce résultat peut être généralisé à un grain de forme quelconque, à condition de définir sa dimension caractéristique par $L = \frac{V_P}{A_P}$.

Réaction isotherme d'ordre n limitée par la diffusion interne seule :

Le système résoudre est :

$$\begin{cases} \frac{d^2 C}{dx^2} = \Phi_s^2 C^n \\ x = 0, C = 1 \\ x = 1, \frac{dC}{dx} = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

Le facteur d'efficacité est :

$$\eta_s = \int_0^1 C^n dx \quad (\text{II. 41})$$

Il n'y a pas de solution analytique dans le cas général. Toutefois, on peut établir l'expression de η_s dans les deux régimes limites.

D'abord si $\Phi_s^2 \ll 1$, il est facile de voir que $C=1$ et $\eta_s = 1$ quelle que soit la valeur de l'ordre n , c'est le régime chimique.

$$\eta_s = \int_0^1 1^n dx = 1 \text{ (concentration constante dans tout le grain)}$$

D'après (II. 40) et (II. 41), en régime quelconque :

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s^2} \int_0^1 \frac{d^2 C}{dx^2} dx$$

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s^2} \int_0^1 \frac{d}{dx} \left(\frac{dC}{dx} \right) dx = - \frac{1}{\Phi_s^2} \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}$$

$$\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=1} = 0$$

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \Phi_s^2 C^n \Rightarrow \frac{d^2 C}{dx^2} \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dx = \Phi_s^2 C^n dC$$

$$\int_0^1 \frac{d^2 C}{dx^2} \cdot \frac{dC}{dx} \cdot dx = \int_1^{C_1} \Phi_s^2 C^n dC$$

L'intégral devient :

$$\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = \pm \sqrt{\frac{2 \Phi_s^2}{n+1} (1 - C_1^{n+1})}$$

$\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}$: est négative car la concentration est diminuée à $x=0$ à la surface du grain.

Facteur d'efficacité devient

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s} \sqrt{\frac{2}{n+1}} (1 - C_1^{n+1})^{1/2}$$

En régime diffusionnel, $C_1=0$, car une seule mince couche au voisinage de la surface est active.

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s} \sqrt{\frac{2}{n+1}}$$

A la fin on obtient toujours la même expression pour η_s

$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s}$, il se fait de modifier le critère d Thièle

$$\Phi_s^2 = \frac{n+1}{2} \frac{r_s L^2}{D_e C_s}$$

Remarquons que le facteur correctif $\sqrt{\frac{2}{n+1}} \rightarrow 1$

Résultats importants :

Quelque soit la forme de grain et l'ordre de la réaction ($A \rightarrow$ produits)

Lorsque $\Phi_s^2 \ll 1$, $\eta_s = 1 \Rightarrow$ le régime chimique

$\Phi_s^2 \gg 1$, $\eta_s = \frac{1}{\Phi_s}$, régime diffusionnel interne

A condition de poser $L = \frac{V_P}{A_P}$, $\Phi_s^2 = \frac{n+1}{2} \frac{r_s L^2}{D_e C_s}$.

Comme on utilise surtout ces critères en pratique pour savoir si le grain fonctionne en régime chimique ou en régime diffusionnel.

Expression de la vitesse apparente r_a en régime diffusionnel :

$$\eta_s = \frac{1}{\Phi_s} \sqrt{\frac{2}{n+1}} = \frac{r_a}{r_s} \Rightarrow r_a = \frac{r_s}{\sqrt{\frac{n+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{r_s \cdot L^2}{D_e C_s}}}$$

$$r_a = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k \cdot D_e}{L^2}} \cdot C_s^{\frac{n+1}{2}}$$

$$r_a = k_{app} \cdot C_s^{n_{app}}$$

$$k_{app} = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k \cdot D_e}{L^2}}$$

$$n_{app} = \frac{n+1}{2}$$

Analyse de l'expression de k apparent :

$$k_{app} = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k \cdot D_e}{L^2}}$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k_{app} = \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{2}{n+1}\right) + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{D_e \cdot A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{L^2}\right)$$

$$\ln k_{app} = \ln \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot A} - \frac{1}{RT} \left[\frac{RT}{2} \cdot \ln \frac{L^2}{D_e} + \frac{E_a}{2} \right]$$

$$A_{app} = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot A}$$

$$E_{aapp} = \left[\frac{RT}{2} \cdot \ln \frac{L^2}{D_e} + \frac{E_a}{2} \right]$$

$$\ln k_{app} = \ln A_{app} - \frac{1}{RT} E_{aapp}$$

$$E_{aapp} = \frac{E_a}{2} + \frac{E_D}{2}$$

$$E_D = RT \ln \frac{L^2}{D_e}$$

E_D : L'énergie de diffusion

L'ordre apparent est $n_{app} = \frac{n+1}{2}$

Remarque :

Les paramètres cinétiques apparents sont donc faussés par la limitation diffusionnelle. En particulier, lorsqu'on augmente la température, la vitesse intrinsèque de la réaction (k) augmente beaucoup plus vite que D_e , et il peut se faire que le grain fonctionne en régime

chimique à basse température et en régime diffusionnel en régime diffusionnel à haute température.

Limitation par la diffusion externe:

Pour une réaction d'ordre n quelconque, est en régime stationnaire (pas accumulation). La vitesse de la réaction (pas unité de masse de grain) peut s'écrire sous la forme :

$$r_s = k_D \cdot a_m (C_e - C_S)$$

$$r_s = k \cdot C_S^n$$

a_m : L'aire de la surface externe par unité de masse (surface spécifique).

- 1) Lorsque le "K" est plus grand que " $k_S \cdot a_m$ ", $C_S \approx 0$ et la vitesse s'exprime $r_s = k_D \cdot a_m C_e$. Régime de diffusion externe "diffusionnel externe".
- 2) Lorsque K est plus faible que " $k_S \cdot a_m$ ", $C_S = C_e$. parce que la réaction à la surface est faible d consommer tous ce que arrive à la surface. La vitesse s'exprime par $r_s = k \cdot C_e^n$ (régime chimique)

Remarque : considérons une réaction à la surface d'ordre n=2, la vitesse est $r_s = k \cdot C_S^2$

Lorsque le grain fonctionne en régime d transfert externe. La vitesse s'exprime par:

$$r_s = k_D \cdot a_m C_e.$$

Si on trace les résultats expérimentaux $r_a = f(C_e)$, on obtient une droite mais si on ne tient pas compte de la compétition de transfert externe; on utilise pour interpréter les résultats l'expression $r_s = k \cdot C_S^n$ et l'ordre de la réaction sera identifié à "1" se qui incorrect, c'est l'erreur qu'on peut connaitre si on ne teint pas compte de transfert externe.

- 3) Lorsque "k" et " $k_D \cdot a_m$ " sous du même ordre de grandeur et pour une réaction d'ordre "1" $\Rightarrow C_S = f(C_e)$ par :

$$k_D \cdot a_m (C_e - C_S) = k \cdot C_S^1$$

$$C_S = \frac{k_D \cdot a_m}{k + k_D \cdot a_m} C_e$$

L'expression d la vitesse s'exprime :

$$r_s = k \left(\frac{k_D \cdot a_m}{k + k_D \cdot a_m} \right) C_e$$

Qu'on peut écrire sous la forme :

$$r_s = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_D \cdot a_m}} C_e = k_{app} C_e$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_D \cdot a_m} \text{ (Réaction intermédiaire)}$$

Dans l'expression de k_{app} , on constate que la vitesse observable est en fonction à la fois de k et k_D .

Remarque :

Dans le cas d'une réaction d'ordre "n" quelconque, il n'est pas facile d'établir l'expression $C_S = f(C_e)$. il est préférable dans ce cas d'utiliser l'expression $r_s = k_D \cdot a_m (C_e - C_S)$ pour calculer la valeur de C_S .

Remarque : il faut noter que le grain fonctionne en régime chimique à basse température, mais il passe en régime externe à haute température. Avec k augmente avec l'augmentation de la température, et k_D est presque insensible à la température.

Tableau (II.1) Vitesse apparente r_a de la réaction en régime chimique et en régime de transfert

Régime	Expression de r_a	Variation de r_a En fonction de		Ordre apparent n_{app}	E_{aapp}
		Dimension du grain $L = \frac{V_P}{A_P}$	Vitesse d'écoulement de fluide u		
Chimique	$k \cdot C^n$	néant	néant	n	E_a
Diffusion interne	$\sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k \cdot D_e}{L^2} \cdot C_S^{\frac{n+1}{2}}}$	L	néant	$\frac{n+1}{2}$	$\frac{E_a}{2} + \frac{E_D}{2}$
Externe	$k_D \cdot a_m C_e$	$\left(\frac{1}{L}\right)^\beta$ $\beta = \alpha - 1$	u^α	1	/

Diffusion interne et externe : réaction isotherme du 1^{er} ordre :

Avant d'examiner ce cas particulier, introduisons d'autres critères de type Theile ou Theile modifié, qui vont se révéler utiles dans la suite de notre étude. D'une manière générale, le bilan de matière dans le grain s'écrit:

$$k_D \cdot A_P (C_e - C_s) = r_a V_P = r_s \eta_s V_P = r_e \eta_e V_P$$

$$k_D \cdot \frac{L}{D_e} (C_e - C_s) = r_a \frac{V_P L}{A_P D_e} = r_s \eta_s \frac{V_P L}{A_P D_e} = r_e \eta_e \frac{V_P L}{A_P D_e}$$

$$Bi_M (C_e - C_s) = r_a \frac{L^2}{D_e} = r_s \eta_s \frac{L^2}{D_e} = r_e \eta_e \frac{L^2}{D_e}$$

$$\Phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e C_s}, \Phi_e^2 = \frac{r_e L^2}{D_e C_e}, \Phi'_e = \frac{r_a L^2}{C_e D_e}, \Phi'_s = \frac{r_a L^2}{C_s D_e}$$

$$Bi_M (C_e - C_s) = \Phi'_e C_e = \Phi'_s C_s = \Phi_e^2 \eta_e C_e = \Phi_s^2 \eta_s C_s$$

$$\Phi'_e = \Phi'_s \frac{C_s}{C_e} = \Phi_e^2 \eta_e = \Phi_s^2 \eta_s \frac{C_s}{C_e}$$

On calcul $\frac{C_s}{C_e}$

$$Bi_M (C_e - C_s) = \Phi_s^2 \eta_s C_s$$

$$Bi_M \left(1 - \frac{C_s}{C_e}\right) = \Phi_s^2 \eta_s \frac{C_s}{C_e}$$

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_s^2 \eta_s}{Bi_M}}$$

Pour l'ordre de la réaction n=1

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e C_s} = \frac{k C_s L^2}{D_e C_s} = \frac{k L^2}{D_e} \\ \Phi_e^2 = \frac{r_e L^2}{D_e C_e} = \frac{k C_e L^2}{D_e C_e} = \frac{k L^2}{D_e} \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_s^2 = \Phi_e^2$$

$$\Phi'_e = \Phi_e^2 \eta_e = \frac{\Phi_s^2 \eta_s}{1 + \frac{\Phi_s^2 \eta_s}{Bi_M}}$$

$$\eta_e = \frac{\eta_s}{1 + \frac{\Phi_s^2 \eta_s}{Bi_M}}$$

Lorsque la diffusion interne limite la réaction $\eta_s = \frac{1}{\Phi_s}$ régime diffusionnel (diffusion interne).

$$\eta_{e,limite} = \frac{1}{\frac{\Phi_S}{\Phi_e} + \frac{\Phi_S}{Bi_M}}, \Phi_S = \Phi_e$$

$$\eta_{e,limite} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_e}{Bi_M}}, \Phi_e = \left(\frac{\Phi'_e}{\eta_e}\right)^{1/2}$$

Ou encore :

$$\eta_{e,limite} = \left(\frac{\eta_{e,limite}}{\Phi'_e}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\left(\frac{\Phi'_e}{\eta_{e,limite}}\right)^{1/2}}{Bi_M}}$$

Ce qui donne :

$$\eta_{e,limite} = \frac{1}{\Phi'_e} \left(1 - \frac{\Phi'_e}{Bi_M}\right)^2$$

$$Bi_M \rightarrow \infty, \eta_e = \frac{1}{\Phi'_e}$$

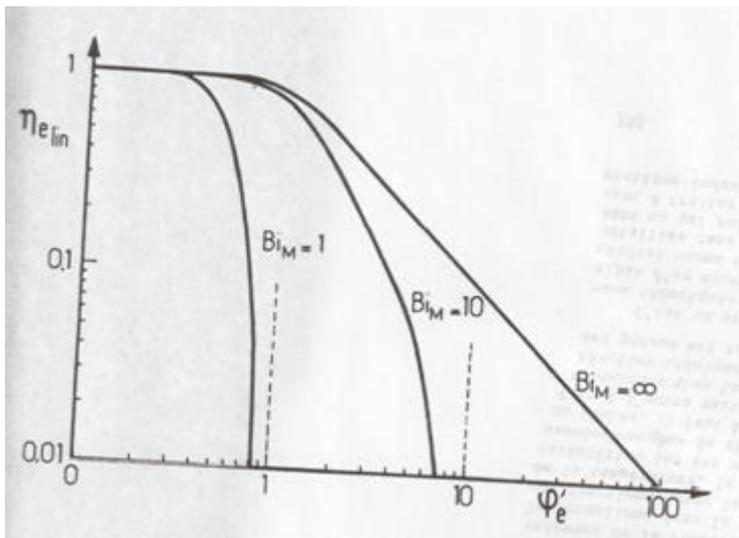


Figure (II.5)- Facteur d'efficacité en présence de résistance externe

Lorsque le transfert externe intervient, les courbes sont asymptotes à la valeur de $\Phi'_e = Bi_M$. les courbes de la figure (II.5) sont intéressantes pour estimer η_e à partir de Φ'_e (mesure de r_a) et de Bi_M , c'est-à-dire pour juger de l'importance des transferts externes et internes sans connaître à priori la valeur de la vitesse intrinsèque de la réaction.

Plus explicitement, on calcule à partir de $\eta_{e,limite} = \frac{1}{\Phi_e'} (1 - \frac{\Phi_e'}{Bi_M})^2$ la valeur de la vitesse en régime diffusionnel (interne et externe)

$$\eta_{e,limite} = \frac{1}{\Phi_e'} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Phi_e'}{Bi_M}}$$

$$\frac{r_a}{r_e} = \frac{1}{\Phi_e'} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Phi_e'}{Bi_M}}$$

$$\frac{r_a}{r_e} = \left(\frac{D_e C_e}{r_a L^2}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{D_e C_e}{r_a L^2}\right) \frac{D_e}{k_D L^2}}$$

$$r_a = \frac{1}{L} \frac{\sqrt{k \cdot D_e}}{1 + \frac{\sqrt{k \cdot D_e}}{k_D}} \cdot k \cdot C_e$$

$$r_a = \frac{1}{L} \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{\sqrt{k \cdot D_e}}} \cdot C_e = k_{app} \cdot C_e$$

Avec :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{L}{k_D} + \frac{L}{\sqrt{k \cdot D_e}}$$

On retrouve qu'en régime dominé par le transfert externe $\frac{1}{k_D} \gg \frac{1}{\sqrt{k \cdot D_e}}$, $k_{app} = \frac{k_D}{L}$ tandis qu'en régime diffusionnel interne $k_{app} = \frac{\sqrt{k \cdot D_e}}{L}$.

On peut tirer d'après l'équation $Bi_M(C_e - C_s) = \Phi_e' C_e = \Phi_s' C_s = \Phi_e'^2 \eta_e C_e = \Phi_s'^2 \eta_s C_s$ un autre résultat intéressant (toujours en régime diffusionnel).

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{Bi_M}{\Phi_s + Bi_M} = \frac{k_D}{k_D + \sqrt{k \cdot D_e}}$$

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{k \cdot D_e}}{k_D}}$$

On pose $H = \frac{\sqrt{k \cdot D_e}}{k_D}$

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{1}{1+H}$$

Définissons la fraction de résistance externe $f_e = 1 - \frac{C_s}{C_e} \Rightarrow f_e = \frac{H}{1+H}$

Lorsque H est très petit, la résistance diffusionnelle est essentiellement localisée à l'intérieur du grain.

$$H \ll 1 \Rightarrow f_e \approx H, 1 - \frac{C_s}{C_e} \approx H \Rightarrow 1 - H \approx \frac{C_s}{C_e}; \frac{C_s}{C_e} \approx 1$$

Au contraire, lorsque H est très grand, elle est localisée dans le film externe.

$H \gg 1 \Rightarrow f_e \approx 1, 1 - \frac{C_s}{C_e} \approx 1 \Rightarrow C_s \approx 0$. La résistance diffusionnelle est essentiellement localisée dans le film externe.

Gradient de températures internes et externes :

Régime diffusionnel interne (transfert externe libre) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 C}{dx^2} = \Phi_s^2 \exp\left[-\gamma_s \frac{1-\Theta}{\Theta}\right] C^n \\ \frac{d^2 \Theta}{dx^2} = -\beta_s \Phi_s^2 \exp\left[-\gamma_s \frac{1-\Theta}{\Theta}\right] C^n \end{array} \right\} \text{ système d'équation différentielle}$$

$x = 0$
 $x = 1$

D'après ce système on obtient : $\beta_s \frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 \Theta}{dx^2} = 0$

Régime diffusionnel interne, pour obtenir le gradient de température interne, on intègre le système d'équation différentielle (bilan de matière, bilan de chaleur) dans le grain, on tenant compte les conditions aux limites.

Cette équation s'intègre facilement pour donner : $\Theta - 1 = \beta_s(1 - C)$.

L'écart de température dans le grain entre la surface et centre du grain $\Theta - 1 = \beta_s(1 - C)$

$$\frac{T_C - T_S}{T_S} = \beta_s \left(\frac{C_s - C_c}{C_s} \right)$$

En présence d'une limitation diffusionnelle sévère, $C_c = 0$ au centre du grain, de sorte que l'écart de température maximal est :

$$\left(\frac{T_C - T_S}{T_S}\right)_{\max} = \beta_S = \frac{D_e C_S (-\Delta H)}{\lambda_e T_S}$$

Ceci donne une signification physique au critère de thermicité de Prater β_S .

Régime diffusionnel externe :

Le bilan thermique global du grain s'écrit :

$$h \cdot A_P (T_e - T_S) = r_a V_P \Delta H = K_D A_P (C_e - C_S) \Delta H$$

$$h \cdot A_P (T_e - T_S) = K_D A_P (C_e - C_S) \Delta H$$

$$T_S - T_e = \frac{K_D}{h} (C_e - C_S) (-\Delta H)$$

En limitation par diffusion externe sévère, $C_S = 0$ à la surface du grain et l'écart de température maximal dans le film est :

$$\left(\frac{T_S - T_e}{T_e}\right)_{\max} = \frac{K_D C_e (-\Delta H)}{h T_e} = \alpha_e$$

$\left(\frac{T_S - T_e}{T_e}\right)_{\max}$: L'écart maximal de température dans le film

Régime diffusionnel :

Comparant les valeurs de deux écarts de température, en présence de deux transferts simultanés :

$$T_S - T_e = \frac{K_D}{h} (C_e - C_S) (-\Delta H) \text{ (Diffusion externe et interne } (C_e - C_S))$$

$$(T_C - T_S)_{\max} = \beta_S = \frac{D_e C_S (-\Delta H)}{\lambda_e}, \quad (C_c = 0)$$

Le rapport de deux équations donne :

$$\frac{T_S - T_e}{T_C - T_S} = \frac{K_D \lambda_e (C_e - C_S)}{h D_e C_S} = \frac{K_D \lambda_e}{h D_e} \left(\frac{f_e}{1 - f_e}\right) = \frac{Bi_M}{Bi_T} \left(\frac{f_e}{1 - f_e}\right)$$

$$\frac{Bi_M}{Bi_T} = \frac{K_D \lambda_e}{h D_e}$$

En utilisant des corrélations du type $Sh \sim R_e^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}$ et $Nu \sim R_e^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}$ pour exprimer K_D et h , on trouve :

$$\frac{Sh}{Nu} = \frac{\frac{K_D \cdot d_p}{D}}{\frac{h \cdot d_p}{\lambda}} = \frac{K_D \cdot \lambda}{h \cdot D}$$

$$\frac{K_D}{h} = \frac{Sh D}{Nu \lambda}$$

$$\frac{K_D}{h} = \frac{Sc^{\frac{1}{3}} D}{Pr^{\frac{1}{3}} \lambda}$$

$$\frac{Sc}{Pr} = \frac{\lambda}{\rho \cdot D \cdot C_p}$$

$$\frac{D}{\lambda} = \frac{Pr}{Sc} \cdot \frac{1}{\rho \cdot C_p}$$

$$\frac{K_D}{h} = \frac{\rho \cdot D \cdot C_p}{\lambda} \cdot \frac{1}{\rho \cdot C_p} \cdot \left(\frac{\lambda}{\rho \cdot D \cdot C_p}\right)^{1/3}$$

$$\frac{K_D}{h} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} \cdot \left(\frac{\rho \cdot D \cdot C_p}{\lambda}\right)^{2/3}$$

Donc :

$$\frac{Bi_M}{Bi_T} = \frac{\lambda_e}{\rho \cdot C_p D_e} \cdot \left(\frac{\rho \cdot D \cdot C_p}{\lambda}\right)^{2/3}$$

Dans cette expression l'indice e est relatif aux coefficients de transport effectifs dans le solide poreux et les grandeurs sans indice sont celles du fluide (liquide, gaz). Le tableau (II.2) donne quelques ordres de grandeur des propriétés intervenant dans le rapport $\frac{Bi_M}{Bi_T}$

Tableau (II.2) : ordres de grandeur de quelques propriétés des systèmes fluide- solide

	gaz	liquide	Grain poreux
$D (m^2 s^{-1})$	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^{-10} - 10^{-9}$	
$D_e (m^2 s^{-1})$			$10^{-7} - 10^{-5}$
$\lambda \left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-2} - 10$	
$\lambda_e \left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$			$10^{-2} - 1$
$\rho \cdot C_p (J \cdot m^{-3} K^{-1})$	$10^2 - 10^5$	$10^5 - 10^7$	$10^6 - 10^7$

On constate que pour les systèmes gaz-solide, le rapport $\frac{Bi_M}{Bi_T}$ est compris entre 10 et 10^4 . En conséquence, dans les situations pratiques usuelles, le gradient thermique est plutôt localisé dans la couche limite externe.

$$T_S - T_e \gg T_C - T_S$$

Au contraire, dans les systèmes liquide-solide, le gradient thermique est localisé dans le grain.

Cas général : calcul les facteurs d'efficacité

La réaction $A \rightarrow \text{produits}$ d'ordre n quelconque et non isotherme

Le problème se pose dans les termes suivants :

1) Ou bien on effectue une mesure de la vitesse apparente r_a et on désire savoir s'il y a des limitations externes et internes du transfert de matière et de chaleur, c'est-à-dire estimer les écarts de concentration et de température dans le film et dans le grain.

On cherche aussi à calculer la vitesse de réaction vraie, débarrassée des perturbations diffusionnelles.

2) Ou bien on connaît l'expression analytique de la vitesse et on désire prévoir les facteurs d'efficacité dans une situation donnée d'utilisation du catalyseur.

Dans les deux cas, on suppose connues les propriétés du fluide et du catalyseur (ce qui permet d'estimer K_D et h par les corrélations), ainsi que la chaleur de réaction et l'énergie d'activation.

On utilise les expressions empiriques, pour le calcul de l'efficacité interne.

$$\Phi'_s \leq 2 \Rightarrow \eta_s = \left(1 - \frac{\Phi_s}{4}\right)^n \exp\left(\delta_s \frac{\Phi'_s}{4}\right)$$

$$\Phi'_s \geq 2 \Rightarrow \eta_s = \frac{1}{2^{n-1}} \frac{\exp\left(\frac{\delta_s}{2}\right)}{\Phi'_s}$$

$$\delta_s = \beta_s \cdot \gamma_s = \frac{D_e C_s (-\Delta H) \cdot E}{\lambda_e \cdot R \cdot T_s^2}$$

Les critères adimensionnels:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e C_s} \\ \Phi_e^2 = \frac{r_e L^2}{D_e C_e} \\ \Phi'_e = \frac{r_a L^2}{C_e D_e} \\ \Phi'_s = \frac{r_a L^2}{C_s D_e} \end{array} \right.$$

$$Bi_M = \frac{K_D L}{D_e}$$

$$f_e = 1 - \frac{C_s}{C_e} = \frac{r_a L}{C_e K_D}$$

$$Bi_M (C_e - C_s) = r_a \frac{L^2}{D_e}$$

$$Bi_M \left(1 - \frac{C_s}{C_e}\right) = \frac{r_a L^2}{C_e D_e}$$

$$Bi_M f_e = \frac{r_a L^2}{C_e D_e} \Rightarrow f_e = \frac{r_a L}{C_e K_D}$$

$$\gamma_s = \frac{E}{RT_s}$$

$$\beta_s = \left(\frac{T_C - T_S}{T_S}\right)_{\max} = \frac{D_e C_S (-\Delta H)}{\lambda_e T_S}$$

$$\alpha_e = \left(\frac{T_S - T_e}{T_e}\right)_{\max} = \frac{K_D C_e (-\Delta H)}{h T_e}$$

Il faut calculer α_e, β_s

$$r_a = r_s \eta_s = r_e \eta_e$$

$$Bi_M f_e = \eta_s \Phi_s^2 (1 - f_e) = \eta_e \Phi_e^2 = \Phi_e' = \Phi_s' (1 - f_e)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Bi_M (C_e - C_s) = \Phi_s' C_s \\ Bi_M \left(\frac{C_e}{C_s} - 1\right) = \Phi_s' \\ Bi_M \left(\frac{1}{1 - f_e} - 1\right) = \Phi_s' \\ Bi_M \left(\frac{f_e}{1 - f_e}\right) = \Phi_s' \end{array} \right\} \Leftrightarrow Bi_M f_e = \Phi_s' (1 - f_e)$$

Ou encore :

$$\frac{1}{\Phi_e'} = \frac{1}{\Phi_s'} + \frac{1}{Bi_M} = \frac{1 - f_e}{\Phi_e'} + \frac{f_e}{\Phi_e'}$$

On suppose la réaction d'ordre n, n quelconque

$$r = k \cdot C^n = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C^n$$

Lorsque la réaction isotherme $\Delta H = 0$

$$\delta_s = \beta_s \cdot \gamma_s = \frac{D_e C_S (-\Delta H) \cdot E}{\lambda_e \cdot R \cdot T_S^2}$$

1^{er} étape :

$$\Phi'_s = \frac{f_e B i_M}{1 - f_e}$$

$$f_e = \frac{r_a L}{C_e K_D}$$

$$\delta_s = \frac{D_e C_S (-\Delta H) \cdot E}{\lambda_e \cdot R \cdot T_S^2}$$

2^{ème} étapes : on calcul δ_s à partir de C_S, T_S

On calcul C_S, T_S

$$\frac{T_S}{T_e} = 1 + \alpha_e f_e \text{ (bilan thermique global)}$$

$$h \cdot A_P (T_e - T_S) = K_D A_P (C_e - C_S) \Delta H$$

$$1 - \frac{T_S}{T_e} = \frac{K_D C_e}{h \cdot T_e} \left(1 - \frac{C_S}{C_e}\right) \Delta H$$

$$\frac{T_S}{T_e} = 1 + \frac{K_D C_e (-\Delta H)}{h \cdot T_e} f_e$$

$$\alpha_e = \frac{K_D C_e (-\Delta H)}{h \cdot T_e}$$

$$\begin{cases} C_S = (1 - f_e) C_e \\ \frac{T_S}{T_e} = 1 + \alpha_e f_e \end{cases} \Rightarrow \delta_s$$

3^{ème} étapes : on calcul η_s

4^{ème} étapes : on calcul $\eta_e = f(\eta_s)$

$$\frac{\eta_e}{\eta_s} = (1 - f_e)^n \exp\left(\frac{\alpha_e f_e \gamma_e}{1 + \alpha_e f_e}\right)$$

$$\gamma_e = \frac{E}{R T_e}$$

$$\frac{\eta_e}{\eta_s} = \frac{\Phi_s^2}{\Phi_e^2} (1 - f_e)$$

$$\frac{\eta_e}{\eta_s} = \frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} \frac{C_e}{C_S} (1 - f_e)$$

$$\frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} = \exp\left(\frac{E}{r} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_s}\right)\right) \left(\frac{C_s}{C_e}\right)^n$$

$$\frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} = \exp\left(\frac{E}{r} \left(1 - \frac{T_e}{T_s}\right)\right) \left(\frac{C_s}{C_e}\right)^n$$

$$\frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} = \exp\left(\frac{E}{r} \left(1 - \frac{T_e}{T_s}\right)\right) (1 - f_e)^n$$

$$\frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} = \exp\left(\gamma_e \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha_e f_e}\right)\right) (1 - f_e)^n$$

$$\frac{\eta_e}{\eta_s} = (1 - f_e)^n \exp\left(\frac{\alpha_e f_e \gamma_e}{1 + \alpha_e f_e}\right)$$

**Chapitre III: Réacteurs fluide-solide
consommable non catalytiques**

Introduction :

Nous allons nous intéresser aux réactions entre un fluide et un solide qui se transforme pour donner des produits fluides ou solides. De très nombreuses opérations industrielles dans le domaine préparatif ou énergétique mettent en jeu des réactions de consommation de particules solides : grillage des minerais, combustion et liquéfaction du charbon, lavage et dissolution des cristaux, traitement de surface. C'est ce qui explique que de très nombreux modèles de consommation de particules ont été proposés dans la littérature.

Supposons que la réaction ait pour stœchiométrie :



Le solide B soit initialement présent dans une particule, par exemple sphérique, de rayon R_0 .

La particule est plongée dans un fluide contenant le réactif A à une température donnée T_e .

Les questions auxquelles cherchent à répondre les modèles de consommation sont :

- Comment varie le taux de conversion x_B du solide en fonction du temps ? (x_B : fraction de la masse initiale de B ayant réagi).
- Au bout de combien de temps (t_0) le solide B a-t-il entièrement disparu ?
- Comment varie le temps t_0 en fonction de la taille des particules et des propriétés du solide et du fluide ?
- Quels sont à chaque instant, les profils de consommation et de température à l'intérieur de particule ?

Nous nous intéressons à l'évolution d'un grain **en régime transitoire**.

Nous pouvons étudier trois modèles de consommation :

- Particules à cœur rétrécissant de taille invariable.
- Particules à cœur rétrécissant de taille décroissante.

III. Modèle à cœur rétrécissant : particules enrobées par une couche de produits solides :

Supposons les particules de forme sphérique, de rayon initial R_0 .

A mesure que la réaction entre A et B progresse, un front de réaction pénètre à l'intérieur du grain et laisse derrière lui une couche de produits solides (ou "cendres") de même densité apparente que celle du solide initial (figure III.1). La réaction est isotherme.

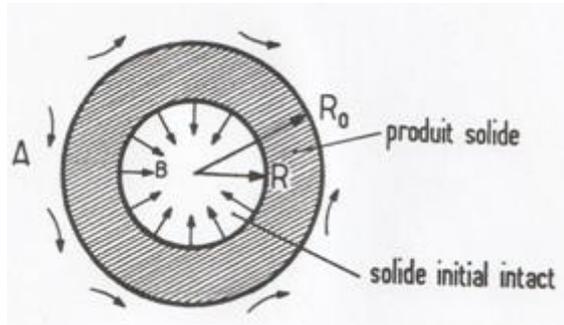


Figure (III.1) : modèle à cœur rétrécissant.

Soit x_B le taux de conversion de B, exprimé en masse, en moles ou en volume.

$$n_B = n_{B0}(1 - x_B)$$

$$x_B = \frac{V_{B0} - V_B}{V_B} = \frac{R_0^3 - R^3}{R_0^3}$$

$$x_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$$

Ou encore

$$\frac{R}{R_0} = (1 - x_B)^{1/3}$$

Exprimons la vitesse de la réaction, comme la quantité de B transformée par unité de volume de particules et de temps (divisé par v)

$$r_B = - \frac{1}{v \cdot V_p} \cdot \frac{dn_B}{dt}$$



La réaction isotherme et irréversible, on calcul :

$$x_B = f(t)$$

$$(t_0)_{x_B=1} = ?$$

$$x_B = 1 \Rightarrow R = 0$$

Régime chimique :

$$r_A = kC_A^n$$

C_A : la concentration du constituant A où se déroule la réaction

Soit K_i la constante de vitesse de la réaction, supposée ordre n par rapport à A et rapportée à l'unité d'aire interfaciale du front de réaction (vitesse de surface). La vitesse en régime chimique s'écrit :

$$r_c = K_i C_A^n \cdot \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}$$

$$r_c = 3 \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

Dans cette expression, C_A est la concentration dans le fluide extérieur (pas de résistance dans la couche limite, ni dans les cendres)

$$-\frac{1}{v \cdot V_P} \cdot \frac{dn_B}{dt} = 3 \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

Pour obtenir x_B en fonction du temps en écrit :

$$-\frac{1}{V_P} \cdot \frac{dn_B}{dt} = 3v \cdot \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -3vV_P \cdot \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

$$n_B = n_{B0}(1 - x_B)$$

$$n_{B0} \frac{dx_B}{dt} = 3vV_P \cdot \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

$$n_{B0} = \frac{m_{B0}}{M_B}$$

$$n_{B0} = \frac{\rho_B \cdot V_P}{M_B}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{M_B}{\rho_B \cdot V_P} 3vV_P \cdot \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

$$\frac{dx_B}{dt} = 3v \frac{M_B}{\rho_B} \cdot \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

$$\frac{dx_B}{dt} = 3v \frac{M_B}{\rho_B} \cdot \frac{R^2}{R_0^3} K_i C_A^n$$

On a :

$$\frac{R}{R_0} = (1 - x_B)^{1/3}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = 3v \frac{M_B}{\rho_B R_0} \cdot (1 - x_B)^{2/3} K_i C_A^n$$

$$\int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B)^{2/3}} = 3v \frac{M_B}{\rho_B R_0} \cdot K_i C_A^n \int_0^t dt$$

L'intégrale devient :

$$1 - (1 - x_B)^{1/3} = v \frac{M_B}{R_0 \rho_B} \cdot K_i C_A^n t$$

Pour obtenir t_0

$$\int_0^1 \frac{dx_B}{(1 - x_B)^{2/3}} = 3v \frac{M_B}{\rho_B R_0} \cdot K_i C_A^n \int_0^{t_0} dt$$

$$\text{Ce qui donne : } t_0 = \frac{R_0 \rho_B}{v M_B K_i C_A^n}$$

Régime de transfert externe :

L'apport extérieur de A est limité par le transfert : la concentration de A est très faible à la surface du grain et la densité de flux de A en surface est :

$$N_D = k_D C_A \text{ car } C_{As} = 0$$

$$r_D = \frac{4\pi R_0^2}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} k_D C_A$$

$$r_D = \frac{3}{R_0} k_D C_A$$

$$r_B = \frac{n_{B0}}{V_p} \frac{dx_B}{dt}$$

$$r_B = v \cdot r_D$$

$$\frac{\rho_B \cdot dx_B}{M_B dt} = \frac{3v}{R_0} k_D C_A$$

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{3v M_B}{\rho_B R_0} k_D C_A$$

$$\int_0^{x_B} dx_B = \frac{3v M_B}{\rho_B R_0} k_D C_A \int_0^{t_0} dt$$

$$x_B = \frac{3v M_B}{\rho_B R_0} k_D C_A t$$

$$t_0 = \frac{R_0 \rho_B}{3vM_B K_D C_A}$$

Régime de diffusion interne :

L'apport de A est limité par la diffusion dans la couche de produits qui s'accumule autour du cœur encore vierge.

Soit D_e la diffusivité effective de A dans les "cendres". Lorsque le rayon du cœur est R, et N_A le flux de A en provenance de l'extérieur s'écrit (compté positivement vers l'intérieur) :

La densité de flux A à la position R' s'écrit :

$$N_A = D_e \frac{dC}{dR'}$$

Et le flux total s'écrit :

$$F_A = D_e \frac{dC}{dR'} 4\pi R'^2$$

Où R' est un rayon compris entre R et R_0

On intègre, on obtient :

$$\int_{R_0}^R F_A \frac{dR'}{R'^2} = 4\pi D_e \int_{C_A}^0 dC$$

Faisons l'hypothèse que la diffusion s'effectue en régime quasi-stationnaire (elle s'établit beaucoup plus rapidement que la particule ne se consume).

F_A est donc conservatif quel que soit R'

Dans ce cas on obtient :

$$F_A \int_{R_0}^R \frac{dR'}{R'^2} = -4\pi D_e C_A$$

$$F_A \left[\frac{-1}{R'} \right]_{R_0}^R = -4\pi D_e C_A$$

$$F_A \left[\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right] = -4\pi D_e C_A$$

$$F_A = 4\pi D_e C_A \frac{R R_0}{R_0 - R}$$

$$\text{Et } N_A = D_e C_A \frac{R_0}{R(R_0 - R)}$$

On en déduit l'expression de la vitesse :

$$r_i = \frac{3D_e C_A}{R_0^2} \frac{R}{(R_0 - R)}$$

$$r_i = \frac{3D_e C_A}{R_0^2} \cdot \frac{(1 - x_B)^{1/3}}{1 - (1 - x_B)^{1/3}}$$

Modèle à cœur rétrécissant avec élimination des produits :

Dans ce cas, les produits de la réaction sont éliminés de la particule au fur à mesure de leur formation : la taille de la particule décroît donc quand la réaction avance. Ceci peut se produire dans deux cas :

- Les produits de la réaction sont tous fluide (exemple : combustion d'un grain de charbon)
- Il y a des produits solides, mais ceux-ci n'ont pas la même densité que le solide vierge, ce qui provoque des fissures et des craquements dans la couche de "cendres" et finalement sa désagrégation, laissant l'interface réactionnel à nu. Ceci à toutes chances d'arriver si la densité des produits est plus faible (leur volume plus grand) que celle du solide initial. Dans le cas contraire, il peut y avoir des fissures sans détachement des produits. On est alors sensiblement ramené aux cas étudiés précédemment, avec une diffusion dans la couche de "cendres" considérablement facilitée par les fissures.

Régime chimique :



L'expression de la vitesse est analogue à celle du premier modèle. Sinon qu'on la rapporte au volume de particule restante (et non pas initiale) on obtient :

$r_A = k_i C_A^n$ (par unité de surface du front de réaction), C_A : la concentration de A est constante

$$r_c = K_i C_A^n \cdot \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}$$

$$r_c = \frac{3K_i C_A^n}{R}$$

Ou encore :

$$r_c = \frac{3K_i C_A^n}{R_0} (1 - x_B)^{-1/3}$$

Pour des particules plongées dans un environnement constant avec $V_p = \frac{4}{3}\pi R^3$

Exprimons la vitesse r_B par rapport à B

$$r_B = \frac{-1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{dn_B}{dt}$$

$$r_B = \frac{n_{B0}}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{dx_B}{dt}$$

$$r_B = \frac{m_{B0}}{M_B \frac{4}{3}\pi R^3} \frac{dx_B}{dt}$$

$$r_B = \frac{\rho_B \frac{4}{3}\pi R_0^3}{M_B \frac{4}{3}\pi R^3} \frac{dx_B}{dt}$$

$$r_B = \frac{\rho_B R_0^3}{M_B R^3} \frac{dx_B}{dt}$$

Exprimons r_B à partir de r_c

$$r_B = v r_c$$

$$\frac{\rho_B R_0^3}{M_B R^3} \frac{dx_B}{dt} = \frac{3v K_i C_A^n}{R_0} (1 - x_B)^{-1/3}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{3v M_B R^3 K_i C_A^n}{\rho_B R_0^4} (1 - x_B)^{-1/3}$$

$$\int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B)^{2/3}} = \frac{3v M_B K_i C_A^n}{\rho_B R_0} \int_0^t dt$$

Ceci conduit pour x_B en fonction de t et pour le temps de consommation totale t_0 aux mêmes expressions que si les cendres restaient en place.

$$1 - (1 - x_B)^{1/3} = v \frac{M_B}{R_0 \rho_B} \cdot K_i C_A^n t$$

L'expression de t_0

$$t_0 = \frac{R_0 \rho_B}{v M_B K_i C_A^n}$$

$$\frac{t}{t_0} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

Régime de transfert externe :

Par contre les expressions relatives à la limitation externe sont différentes, car le rayon de la particule varie avec l'avancement de la réaction et la conductance de transfert k_D dépend de rayon R .

D'une manière générale, la vitesse par unité de volume de particule s'écrit :

$$r_D = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} k_D C_A$$

Ce qui donne :

$$r_D = \frac{3}{R} k_D C_A$$

D'autre part la vitesse de la réaction par rapport à B s'écrit :

$$r_B = \frac{\rho_B R_0^3}{M_B R^3} \frac{dx_B}{dt}$$

On peut écrire :

$$r_B = v r_D$$

$$\frac{3v}{R} k_D C_A = \frac{\rho_B R_0^3}{M_B R^3} \frac{dx_B}{dt}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{3v M_B C_A}{\rho_B R_0^3} k_D R^2$$

$$x_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$$

$$dx_B = \frac{-3}{R_0^3} R^2 dR$$

$$-\frac{dR}{k_D} = \frac{v M_B C_A}{\rho_B} dt$$

$$k_D = f(R)$$

Pour exprimer k_D , nous pouvant utiliser une corrélation due à Ranz et Marshall, ce qui donne k_D pour un composé de titre molaire x_A dans le fluide se transférant sur une particule en mouvement relatif de vitesse \mathbf{u} par rapport au fluide :

$$\frac{x_A k_D d_p}{\mathfrak{D}} = 2 + 0,6 \cdot R_e^{1/2} S_c^{1/3}$$

$$\frac{x_A k_D d_p}{\mathfrak{D}} = 2 + 0,6 \left(\frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_A}\right)^{1/3}$$

On distingue deux régimes décrivant le mouvement de la particule au sein du fluide :

Régime de Stokes :

Exemple : chute libre, seul le premier terme est important, et avec $d_p = 2R$

$$k_D = \frac{D_A}{x_A} \frac{1}{R} \Rightarrow k_D = \alpha \left(\frac{1}{R} \right)$$

Régime turbulent :

En régime turbulent, u est plus importante, le second terme devient prépondérant et

$$k_D \sim (R)^{-1/2}$$

Intégrant

$$- \int \frac{dR}{k_D} = \int \frac{\nu M_B C_A}{\rho_B} dt$$

1) En régime de stokes :

$$\frac{x_A}{D_A} \int_R^{R_0} R dR = \frac{\nu M_B C_A}{\rho_B} \int_0^t dt$$

L'intégrale devient :

$$1 - (1 - x_A)^{2/3} = \frac{2 D_A M_B \nu C_A}{R_0^2 x_A \rho_B} t$$

On calcul t_0

$$t_0 = \frac{R_0^2 x_A \rho_B}{2 D_A M_B \nu C_A}$$

2) En régime turbulent :

$$1 - (1 - x_A)^{1/2} = \frac{\nu M_B C_A}{cte. \rho_B \cdot R_0^{3/2}} t$$

Le tableau (III.1) représente les relations obtenues pour les deux modèles :

Tableau (III.1) : Modèle à cœur rétrécissant. Consommation de particules sphériques plongées dans un environnement de propriétés constante.

Particules		t/t_0	Temps total de consommation t_0
de taille constante (couche de cendres)	de taille décroissante (élimination des produits)		
(1) Régime chimique	Régime chimique	$1 - \frac{R}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$\frac{\rho_B R_0}{v M_B k C_A^n}$
(2) Régime de diffusion dans les cendres		$1 - 3 \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$ $1 - 3 (1 - Y_B)^{2/3} + 2 (1 - Y_B)$	$\frac{\rho_B R_0}{6 v M_B D_e C_A}$
(3) Régime de transfert externe		$1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = X_B$	$\frac{\rho_B R_0}{3 v M_B k_D C_A}$
	(4) Régime de transfert externe (Stokes)	$1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$	$\frac{\rho_B X_A R_0^2}{2 v M_B D_A C_A}$
	(5) Régime de transfert externe (turbulent)	$\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^{3/2} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$	Cte $\cdot \frac{\rho_B R_0^{3/2}}{v M_B C_A}$