

Quelques rappels avant de commencer

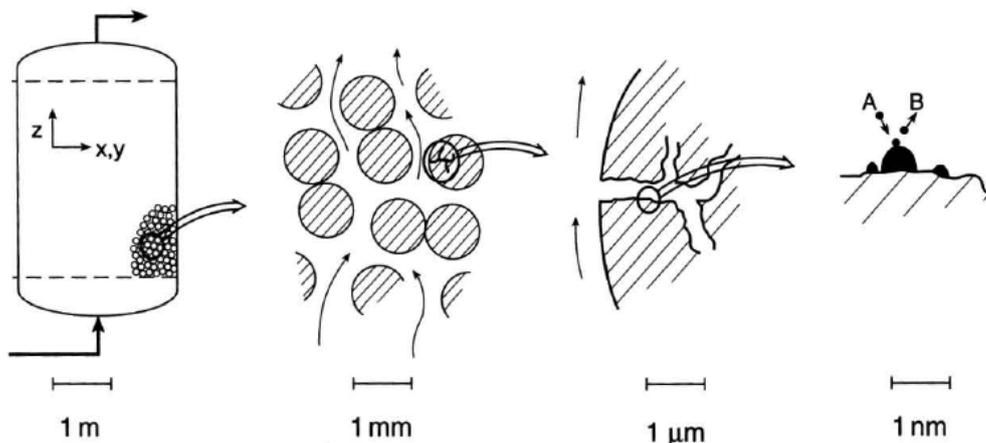
Objectifs

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

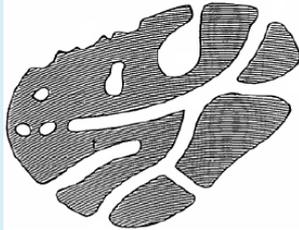
RAPPELS sur les milieux poreux et granulaires

VIDÉO : <https://youtu.be/ZmQIHZRRCSl>

1.1. Notions de porosités

🔍 Définition : Porosité

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



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 ϵ_p ;
- la porosité entre les grains, appelée porosité intergranulaire et notée ε ; elle est de l'ordre de 0,4 pour un empilement de sphères de même taille.

§ Expérience : Mesures de la porosité

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

? Exemple

Le tableau suivant donne les propriétés de quelques solides poreux.

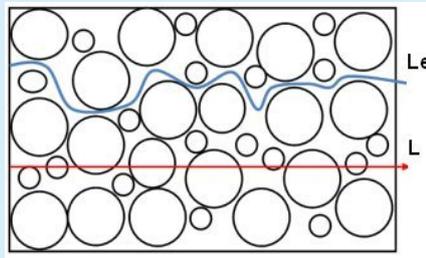
Material	Porosity ϕ	Permeability K (cm ²)	Surface per unit volume (cm ⁻¹)
Agar-agar		2×10^{-10} – 4.4×10^{-9}	
Black slate powder	0.57–0.66	4.9×10^{-10} – 1.2×10^{-9}	7×10^3 – 8.9×10^3
Brick	0.12–0.34	4.8×10^{-11} – 2.2×10^{-9}	
Catalyst (Fischer–Tropsch, granules only)	0.45		5.6×10^5
Cigarette		1.1×10^{-5}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

Propriétés de quelques solides poreux

1.2. Notion de tortuosité

🔍 Définition : Tortuosité

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



tortuosité

🔍 Remarque : Valeur de la tortuosité

La tortuosité τ_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	ϵ_i	τ_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).

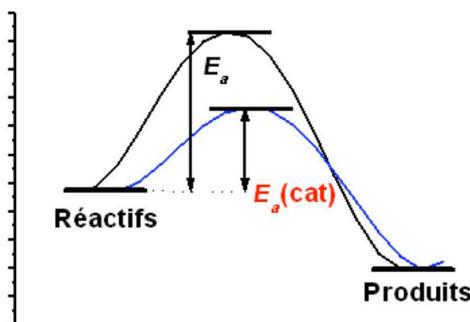
Une explication simplifiée de cette barrière d'énergie peut être donnée par le mécanisme suivant :

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

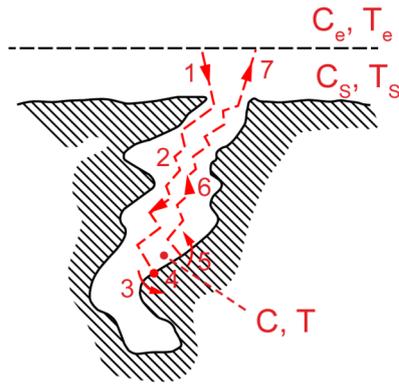
[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_for_the_Biosciences_\(Chang\)/09%3A_Chemical_Kinetics/9.05%3A_The_Effect_of_Temperature_on_Reaction_Rates](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_for_the_Biosciences_(C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

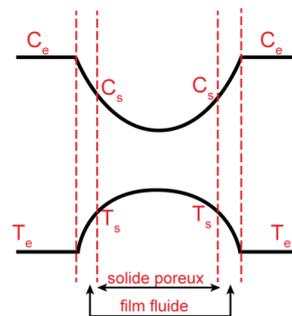
Ici on note C_e et C_s la concentration d'un réactif-clé à l'extérieur du grain et en surface du grain (respectivement). De façon similaire, T_e et T_s sont les températures régnant à l'extérieur et en surface du grain (respectivement).



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 pots 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.

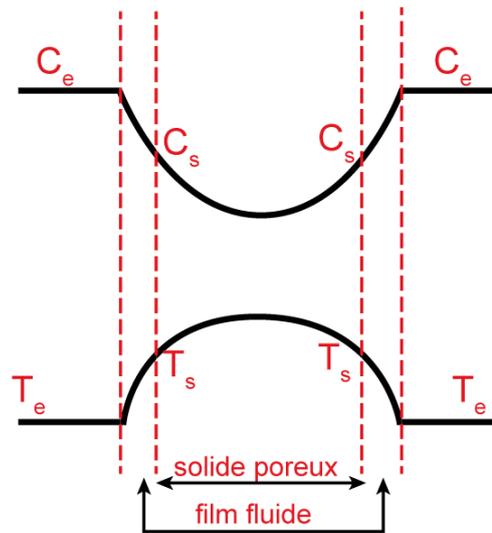
On commencera par le cas d'un grain poreux baigné dans un fluide. Puis nous rappellerons la théorie du double-film au niveau d'une interface gaz/liquide.

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^e et un profil de température^e : 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.



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[⊗] $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$, le nombre de SCHMIDT[⊗] $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$
 et le nombre de PRANDLT[⊗] $Pr = \frac{\mu \cdot c_p}{\lambda}$,
 avec u [⊗] la vitesse en fût vide, d_p [⊗] le diamètre équivalent des particules, ρ , μ , D , λ 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 $Ar = \frac{g \cdot d_p^3 \cdot \rho \cdot (\rho - \rho_s)}{\mu^2}$.

🔍 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

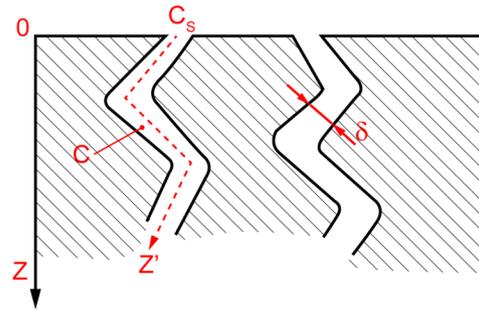
📖 Rappel

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

Le vecteur densité de flux de chaleur s'écrit : $\vec{\phi} = -\lambda_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$, où λ_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

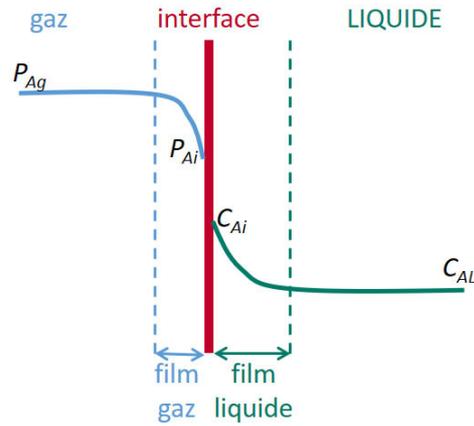
Pour un gaz, la diffusivité \mathcal{D} dans les pores est telle que : $\frac{1}{\mathcal{D}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D}$, où D est la diffusivité moléculaire et où la diffusivité de KNUDSEN est donnée approximativement pour un gaz par $D_K = \frac{1}{3} \cdot \delta_p \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R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

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

où :

- a est l'aire interfaciale par unité de volume de contacteur [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$],
- 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,

$$k_L = \frac{D_{Aliq}}{\text{épaisseur du film liquide}} \text{ et } k_G = \frac{D_{Agaz}}{\text{épaisseur du film gazeux}},$$
 où D_{Aliq} est le coefficient de diffusion de A dans la phase liquide et D_{Agaz} 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 $^\circ$.

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 due 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 :

- $F_{\infty} = k_D \cdot surface \cdot \Delta C$ pour le transfert de matière, où $k_{D\infty}$ est la conductance de transfert de matière ;
- $\phi_{\infty} = h \cdot surface \cdot \Delta T$ 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 :

- $N_{\infty} = -D_e \cdot \frac{dC}{dz}$ pour le transfert de matière, où $D_{e\infty} = \frac{\epsilon_p \cdot \mathcal{D}}{\tau_p}$ est la diffusivité effective ;
- $\varphi_{\infty} = -\lambda_e \cdot \frac{dT}{dz}$ pour le transfert thermique, où λ_e est la conductivité thermique effective.

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

- $\Phi_{A\infty} = K_G \cdot a \cdot \frac{P_{Ag} - P_A^*}{R \cdot T} = K_L \cdot a \cdot (C_A^* - C_{AL})$, 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 :

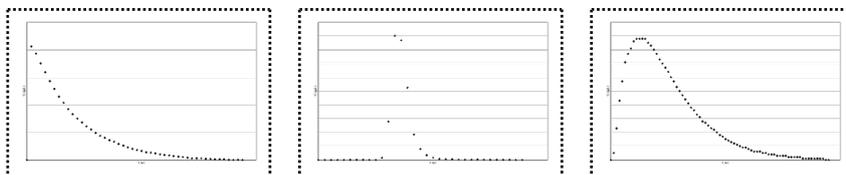
- rien
- du garnissage ou des grains de catalyseur
- un piston

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 :

$$F_j^e + \left(\sum_i \nu_{ij} \cdot r_i \right) \cdot V = F_j^s + \frac{dn_j}{dt}$$

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 ,

ν_{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).

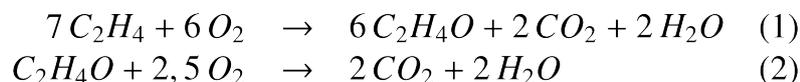
Pour aller plus loin

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 :



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 ($m_{\text{recyclage}}/m_{\text{appoint}}$) est de 6,75.

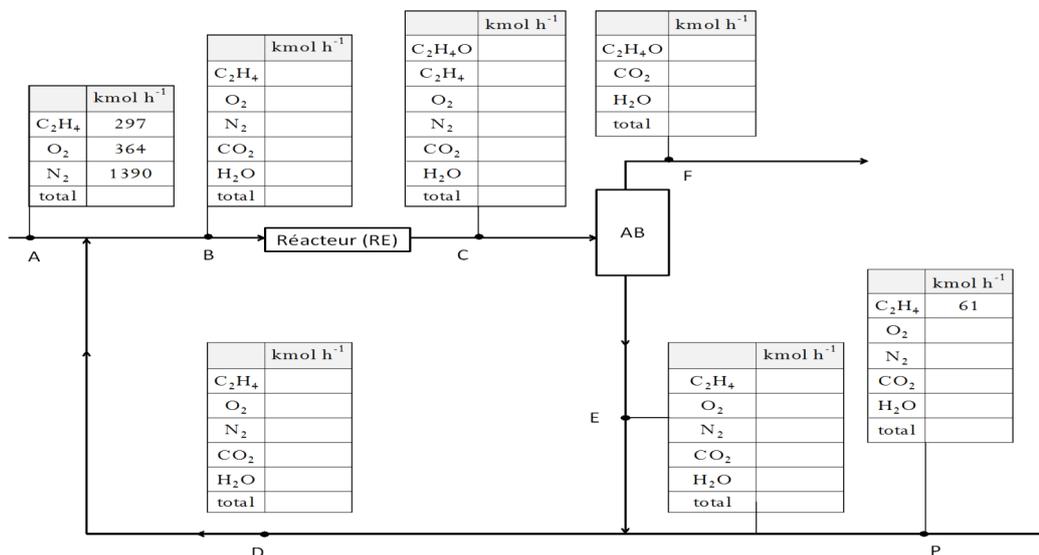


schéma du procédé de production d'oxyde d'éthylène

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



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.

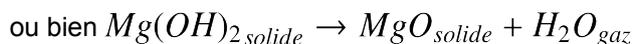
VIDÉO : <https://youtu.be/8Z0Xx15JB-U>

On peut citer quelques exemples de ce type de réactions :

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

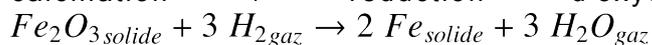
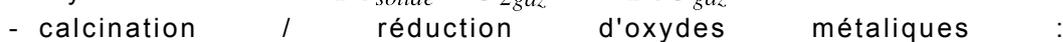
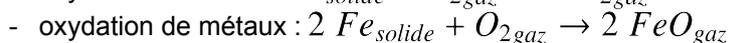


- calcination de carbonates et déshydratation d'oxydes :

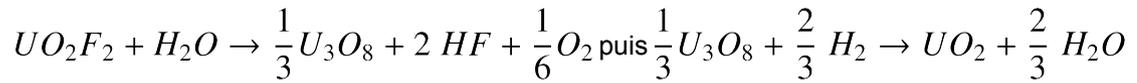


- gazéification du charbon :
$$\begin{cases} C_{solide} + H_2O_{gaz} \rightarrow CO_{gaz} + H_2_{gaz} \\ C_{solide} + 2 H_2O_{gaz} \rightarrow CO_2_{gaz} + 2 H_2_{gaz} \\ C_{solide} + 2 H_2_{gaz} \rightarrow CH_4_{gaz} \end{cases}$$

- combustion du charbon :
$$\begin{cases} C_{solide} + O_2_{gaz} \rightarrow CO_2_{gaz} \\ C_{solide} + CO_2_{gaz} \rightarrow 2 CO_{gaz} \end{cases}$$

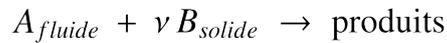


- fabrication du combustible nucléaire :



*
* *

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



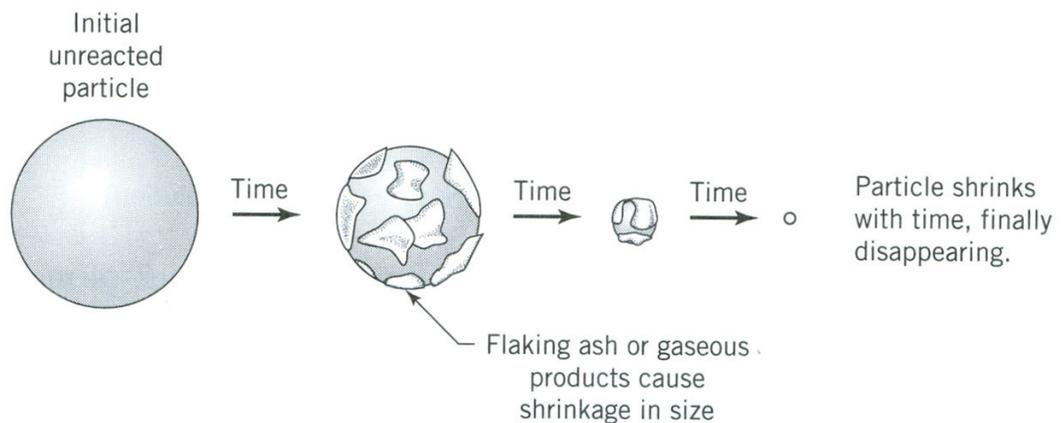
Cette réaction est d'ordre n par rapport au fluide réactif A . Les produits de réaction peuvent être solides et/ou gazeux.

1. Réactions à solide consommable

VIDÉO : <https://youtu.be/zYOk6Xknxgk>

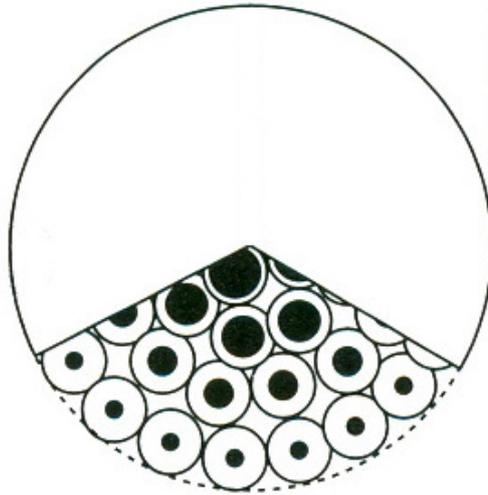
Il existe plusieurs modèles de transformation des grains :

- 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)



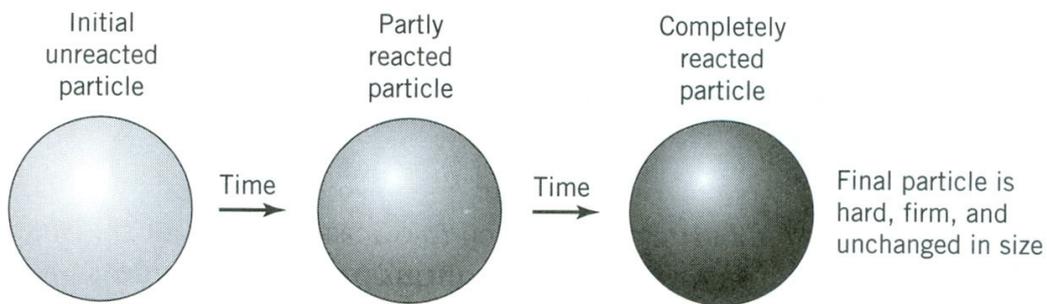
Modèle à cœur rétrécissant

- 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.

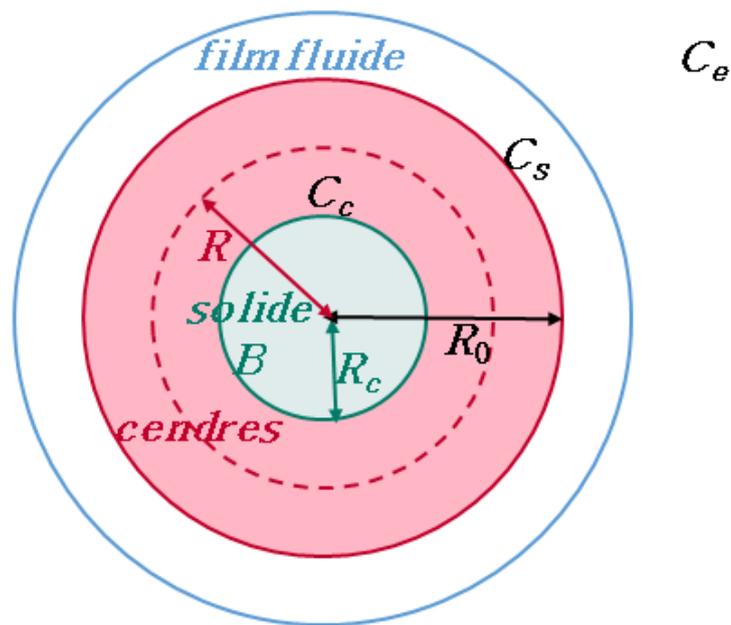


Schéma et notations pour le modèle à cœur rétrécissant

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

R_c est le rayon du cœur solide B qui n'a pas encore réagi (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 : $1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi R_c^3 \cdot \frac{\rho_B}{M_B}}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot \frac{\rho_B}{M_B}} = \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3$ puisque la composition $\frac{\rho_B}{M_B}$ du solide réactif est supposée constante.

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

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

1.1.1. Régime contrôlé par le transport externe

Raisonement

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 $F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dV_B}{dt}$ puisque la composition $\frac{\rho_B}{M_B}$ du solide réactif reste constante.

Finalement $F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot 4\pi R_c^2 \cdot \frac{dR_c}{dt} \simeq 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot C_e$, que l'on peut intégrer avec F_A

constant en régime permanent- selon : $\nu \cdot \frac{R_0^2 \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}{\rho_B} \cdot \int_0^t dt = - \int_{R_0}^{R_c} R^2 \cdot dR$, soit

$$\nu \cdot \frac{R_0^2 \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}{\rho_B} \cdot t = \frac{1}{3} \cdot (R_0^3 - R_c^3), \quad \text{s o i t}$$

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

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

En régime contrôlé par le transport externe,

$\tau_{ext}^{\otimes} = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}$ 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

Raisonement

Si le régime est contrôlé par la diffusion dans les cendres*, $C_s \simeq C_e$ puisque le transport externe est facile et $C_c \rightarrow 0$ 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 : $F_A = 4\pi R^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC}{dR}$. F_A étant constant en régime permanent, on peut intégrer : $\frac{F_A}{D_e} \cdot \int_{R_0}^{R_c} \frac{dR}{4\pi R^2} = \int_{C_e}^{dC}$, 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

$$F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{-4\pi \cdot R^2}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR}{dt} \text{ où on peut remplacer } F_A \text{ puis intégrer en } - \int_{R_0}^{R_c} \frac{R_c}{R_0} \cdot (R_0 - R) \cdot dR = \frac{\nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}{\rho_B} \cdot \int_0^t dt.$$

Or $-\int_{R_0}^{R_c} \frac{R_c}{R_0} \cdot (R_0 - R) \cdot dR = \int_{R_0}^{R_c} R \cdot dR - \frac{1}{R_0} \cdot \int_{R_0}^{R_c} R^2 \cdot dR = \frac{R_0^2 - R_c^2}{2} - \frac{1}{R_0} \cdot \frac{R_0^3 - R_c^3}{3},$ 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 $\frac{1}{2} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0} \right)^2 \right] - \frac{1}{3} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_c}{R_0} \right)^3 \right] = \frac{1}{6} \cdot [1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)]$

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

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

En régime contrôlé par la diffusion dans les cendres,

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

et $t = \tau_{diff} \cdot [1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B)]$ 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 : $F_A = 4\pi R_c^2 \cdot k'' \cdot C_e^n = \frac{-4\pi \cdot R_c^2}{v} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR}{dt}$, soit

$$k'' \cdot C_e^n = -\frac{\rho_B}{v \cdot M_B} \cdot \frac{dR}{dt}, \quad \text{que l'on intègre :}$$

$$t = \int_0^t dt = -\frac{\rho_B}{v \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n} \cdot \int_{R_0}^{R_c} dR = \frac{\rho_B \cdot R_0}{v \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n} \cdot \left(1 - \frac{R_c}{R_0}\right).$$

💡 Notion fondamentale : Temps de conversion en régime chimique

En régime chimique,

$\tau_{chim}^{\circ} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{v \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n}$ 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 :

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

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

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

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

On a toujours $F_A = 4\pi R_0^2 \cdot N_A|_{R_0} = -\frac{1}{v} \cdot 4\pi R_c^2 \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR}{dt}$, dont l'intégration fournit :

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_0}{v \cdot M_B \cdot C_e} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{k_D} - \frac{R_0}{D_e}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_c}\right)^3\right] + \frac{R_0}{2 \cdot D_e} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_c}\right)^2\right] + \frac{1}{k''} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_c}\right)\right] \right]$$

💡 Notion fondamentale : Loi des temps caractéristiques additifs

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

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 :

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

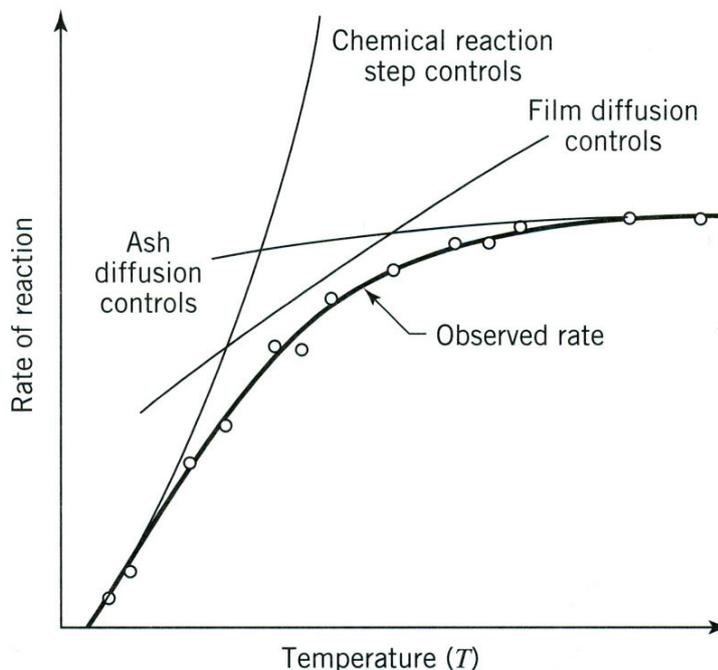
🔍 Remarque

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.

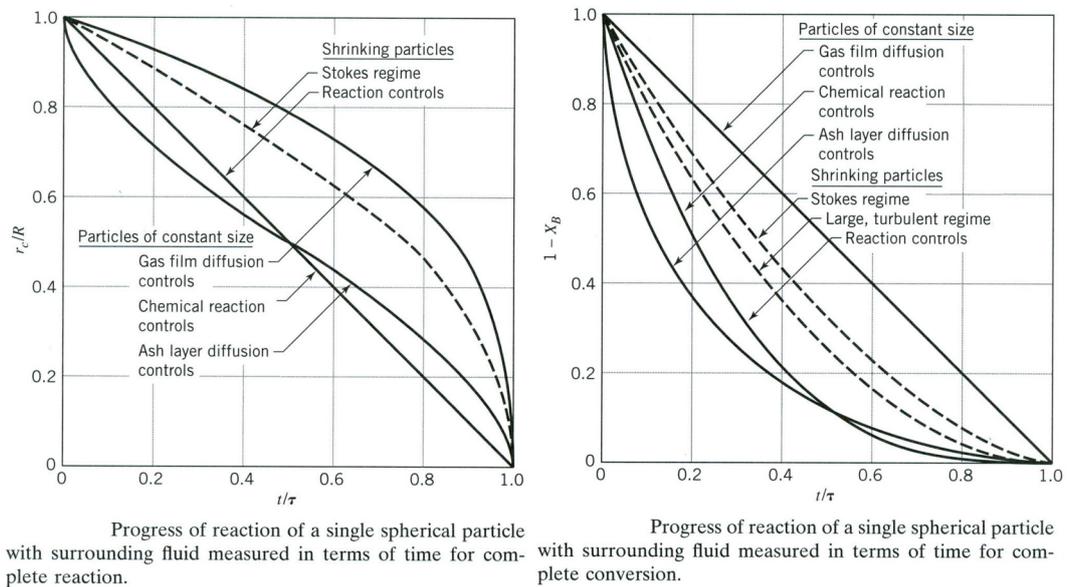
1.1.5. Identification expérimentale de l'étape limitante

§ 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 :



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 τ_{∞} 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 : $\tau_{chim}^{\ominus} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n}$;
- et le temps nécessaire pour obtenir une conversion X_B donnée est : $t = \tau_{chim} \cdot [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$.

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 $\tau_{dif} = \frac{\rho_B \cdot L^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_c \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{chim}} = X_B$ 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 $\tau_{dif} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{4 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_c \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ 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 $\tau_{dif} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_c \cdot C_e}$	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ 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 $\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_c \cdot C_e}$	-	$\frac{t}{\tau_{chim}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ 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 :

$$-4\pi R^2 \cdot \frac{\rho_B}{\nu \cdot M_B} \cdot \frac{dR}{dt} = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot k''' \cdot C_e^n, \text{ où } k''' \text{ est la constante de vitesse rapportée au volume.}$$

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 ρ_B décroît), on retrouve une conversion linéaire en fonction du temps avec une consommation totale en un temps fini :

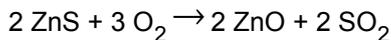
$$t_0 = \frac{\rho_{B0}}{\nu \cdot M_B \cdot k''' \cdot C_e^n}.$$

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 :



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

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

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

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

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 ν dans les équations établies en cours...

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.

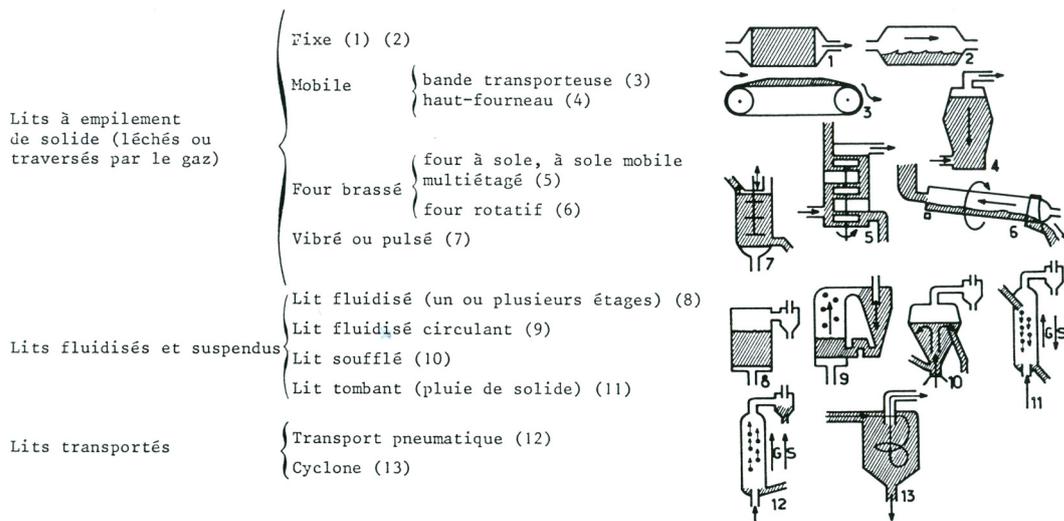
2. Réacteurs à solide consommable

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/n6alQ6y4sTw>

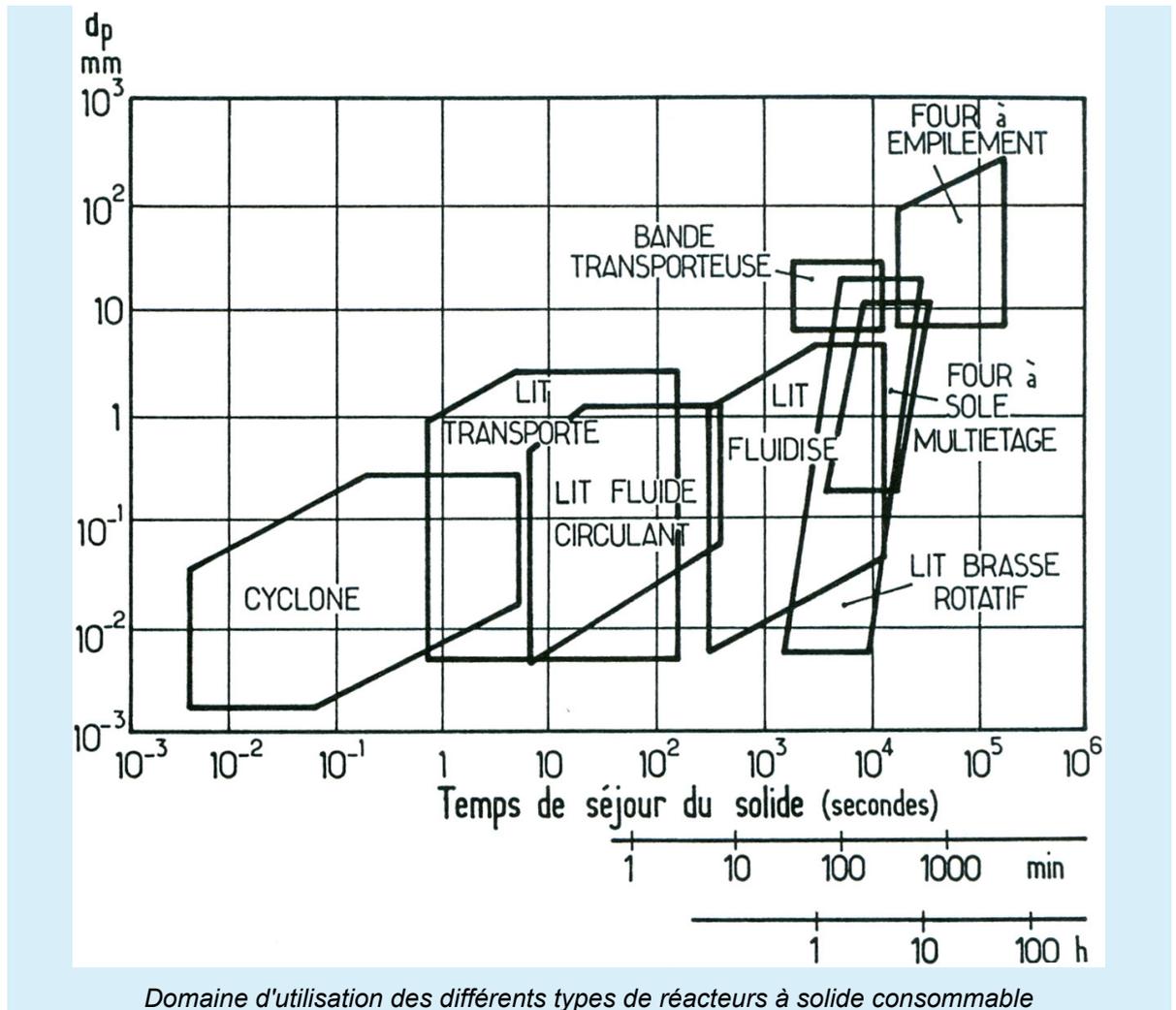
L'illustration suivante présente les différents types de réacteurs à solide consommable (essentiellement des réacteurs gaz/solide, mais certains peuvent aussi être utilisés avec une phase liquide).



Différents types de réacteurs à solide consommable

Méthode

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



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 $R_{0\oplus}$) 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 $W(R_0)$.

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

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

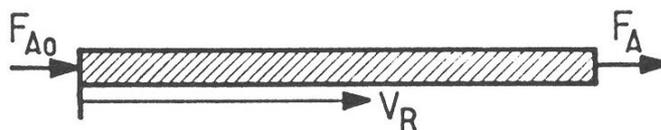
On se limitera au cas d'un solide mono-disperse (une seule taille R_0).

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 ε est la porosité interparticulaire.

Le flux molaire de A entrant dans le réacteur sera noté F_{A0} et le flux molaire de A à une position quelconque dans le réacteur sera noté F_A .

La vitesse de réaction rapportée au volume sera notée r_V . Cette vitesse est une fonction de C , X_B et R_0 .



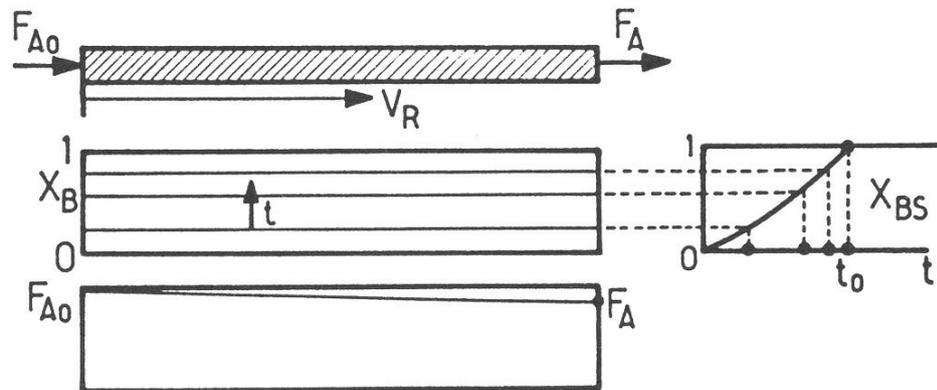
Lit fixe percolé par un réactif en écoulement piston

Les équations aux dérivées partielles à résoudre représentent :

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

? 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.

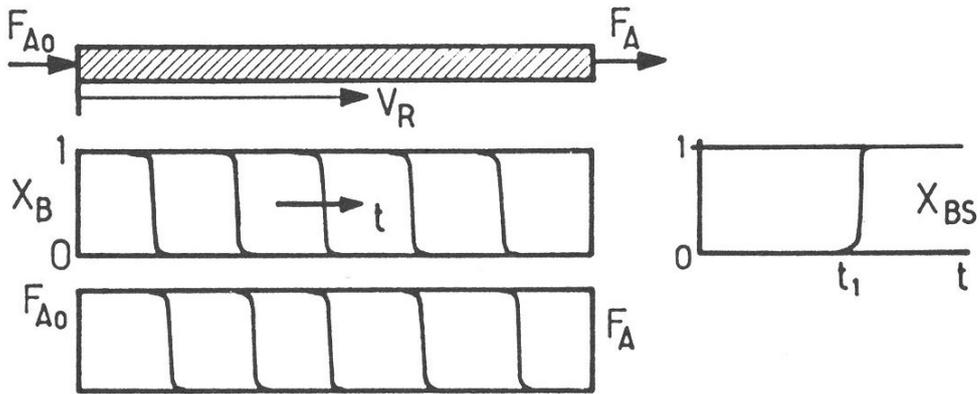
En négligeant le terme d'accumulation $\frac{\partial C}{\partial t}$, on trouve $\frac{\partial F_A}{\partial V_R} + \frac{\rho_B \cdot (1 - \varepsilon)}{\nu \cdot M_B} \cdot \frac{q}{\Delta V_R} = 0$

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

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

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

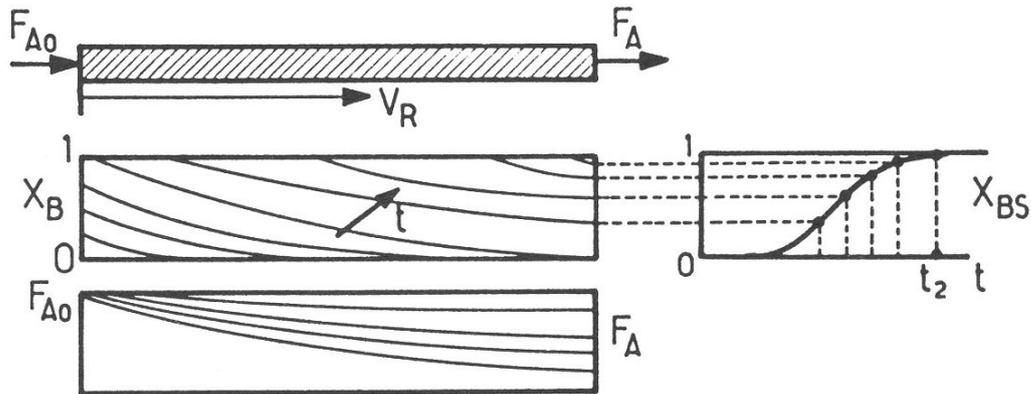
Le front de réaction ressort du réacteur au bout du temps $t_1 = \frac{V_R}{q} = \frac{V_R \cdot \rho_B \cdot (1 - \varepsilon)}{\nu \cdot M_B \cdot F_{A0}}$.



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 :
$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{v \cdot M_B}{\rho_B} \cdot r_V$$
- et du bilan sur le réactif fluide :
$$F_{A0} - (1 - \varepsilon) \cdot r_V \cdot V_R = F_A + \varepsilon \cdot V_R \cdot \frac{dC}{dt}$$

?

Exemple

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

Si on peut négliger le terme en $\frac{dC}{dt}$, on obtient en combinant les deux bilans précédents

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{v \cdot M_B \cdot F_{A0}}{\rho_B \cdot (1 - \varepsilon)}$$

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

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

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

- Pour des particules de tailles différentes,

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

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

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

$$\text{Donc } 1 - \overline{X}_B = \int_0^{t_0} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right) \cdot \frac{\exp(-t/tS)}{tS} \cdot dt$$

$$\text{Qui donne } \overline{X}_B = \frac{tS}{t_0} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{tS}\right)\right]$$

ou bien, notamment pour les conversion élevées,
 $1 - \overline{X}_B = \frac{1}{2} \cdot \frac{t_0}{tS} - \frac{1}{3!} \cdot \left(\frac{t_0}{tS}\right)^2 + \frac{1}{4!} \cdot \left(\frac{t_0}{tS}\right)^3 - \dots$ (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 :

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

En régime chimique

$$1 - \overline{X}_B = \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3 \text{ avec } t_0 = \frac{\rho_B \cdot R_0}{v \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n} = \tau_{chim}$$

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

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

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 : $A + B \rightarrow$ 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 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 fraction 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 :



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

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 $t_1 = \frac{V_R \cdot C_B \cdot (1 - \varepsilon)}{\nu \cdot F_{A0}}$ (où V_R est le volume du réacteur ; C_B la concentration du solide en réactif ; ν le coefficient stœchiométrique ; ε la porosité de lit de particules ; F_{A0} le flux molaire de réactif gazeux à l'entrée du réacteur ;

- dans le cas d'une 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, $\overline{X}_B = \frac{t_S}{t_0} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{t_S}\right) \right]$ ou bien, pour les conversions élevées, $1 - \overline{X}_B = \frac{1}{2} \cdot \frac{t_0}{t_S} - \frac{1}{3!} \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^2 + \frac{1}{4!} \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^3 - \dots$ où 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, $1 - \overline{X}_B = \frac{1}{5} \cdot \frac{t_0}{t_S} - \frac{19}{420} \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^2 + \frac{41}{4620} \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^3 - 0,00149 \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^4 \dots$;
- en régime chimique, $\overline{X}_B = 3 \cdot \frac{t_S}{t_0} - 6 \cdot \left(\frac{t_S}{t_0}\right)^2 + 6 \cdot \left(\frac{t_S}{t_0}\right)^3 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t_0}{t_S}\right) \right]$ ou encore, pour les conversions élevées, $1 - \overline{X}_B = \frac{1}{4} \cdot \frac{t_0}{t_S} - \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^2 + \frac{1}{120} \cdot \left(\frac{t_0}{t_S}\right)^3 - \dots$

t_S 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.