

Réactions et réacteurs gaz/liquide

Objectifs

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

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

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

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

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

1. Réactions gaz/liquide

On s'intéressera à la réaction type suivante :



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

VIDÉO : https://youtu.be/_IYI9tAxn_s

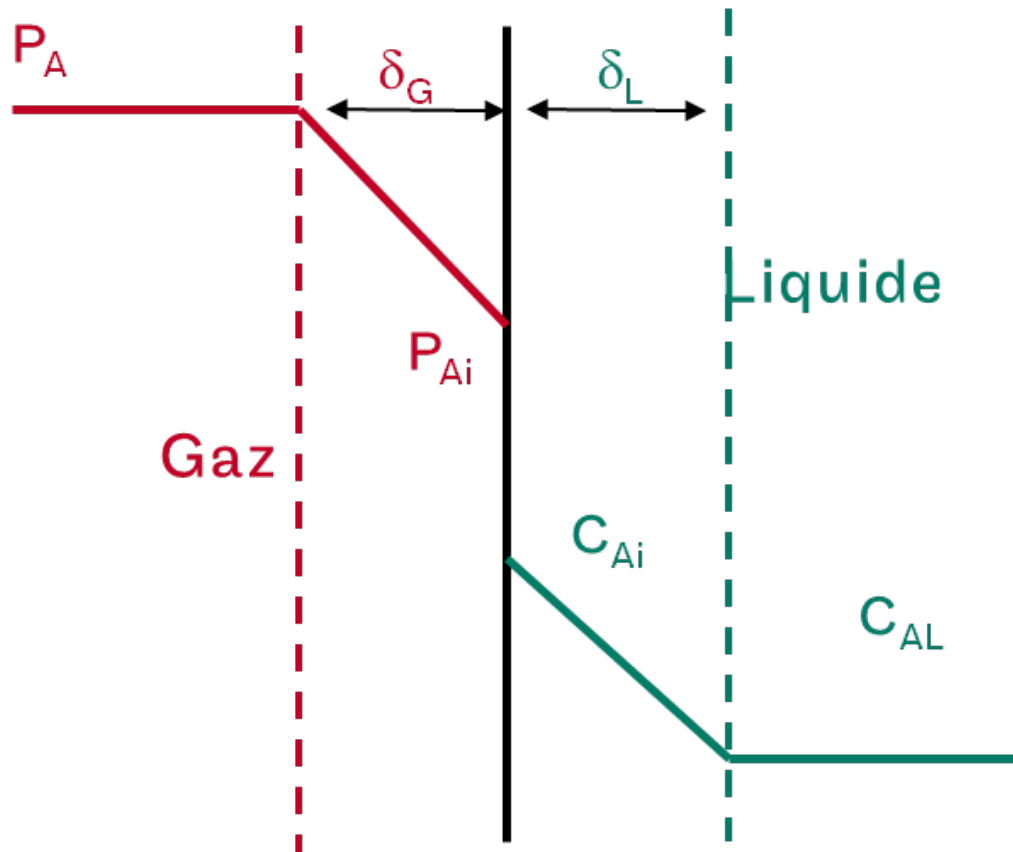
1.1. Transfert gaz/liquide sans réaction chimique

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

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

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

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



Modèle du double film en absence de réaction chimique

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

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

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

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

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



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

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

[cf. TP virtuel : détermination du $k_L \cdot a$ sur des cuves agitées]

Question 1

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

Indice

Pendant les expériences, si la cuve est suffisamment bien agitée, le transfert d'oxygène est régit par la loi : $\frac{dC_L}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L)$.

Indice 2

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

Question 2

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

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

Question 3

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

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

Le liquide utilisé est de l'eau.

Indice

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

Indice 2

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

1.3. Transfert gaz/liquide avec réaction chimique

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

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

VIDÉO : https://youtu.be/-E6NrsTYs_s

Raisonement

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

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

Ainsi :

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

Les conditions limites de ces deux équations différentielles sont :

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

Rappel

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

Définition : nombre de HATTA

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

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

⚙️ Raisonnement

Les bilans précédents et leurs conditions limites deviennent alors :

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

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

💡 Notion fondamentale

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

? Exemple : diffusion de A dans le film limitante

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

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

? Exemple : réaction chimique lente

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

Le bilan en A s'écrit : $D_A \cdot \frac{d^2 \mathbb{C}_A}{dx^2} \approx k' \cdot \mathbb{C}_A$, où $k' = k \cdot C_{BL}^n$ est une constante.

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

💡 Notion fondamentale

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

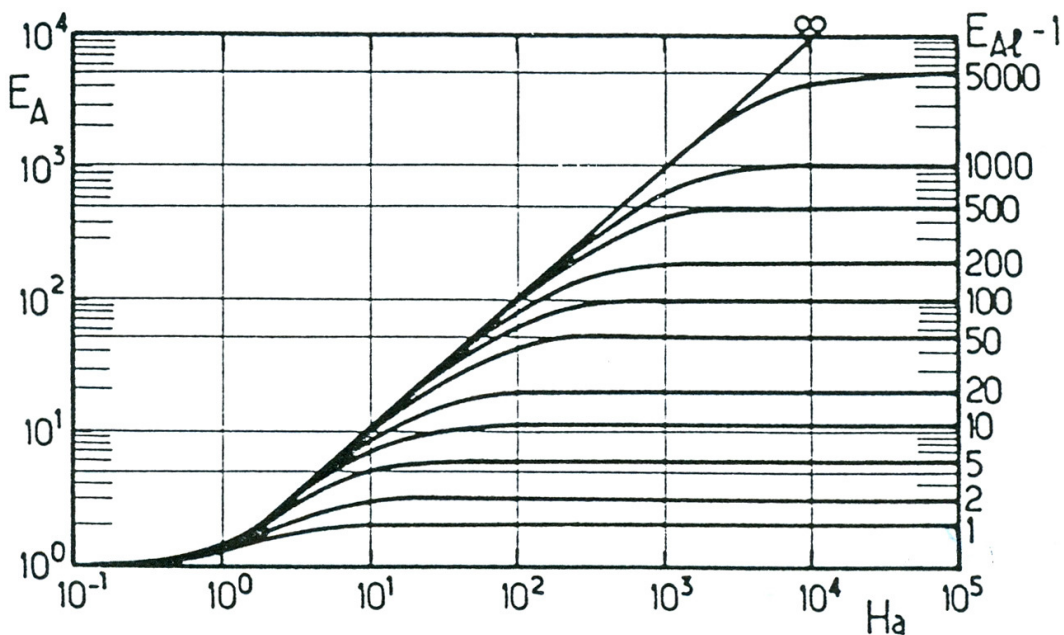


Diagramme de VAN KREVELEN.

Définition : rapport R et nombre de DAMKÖHLER

On définit également :

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

Pour aller plus loin : facteurs influençant le transfert de matière

Dans certains cas, plusieurs réactifs présents dans une même phase peuvent réagir avec le composé présent dans l'autre phase. Par exemple, certaines réactions en phase liquide conduisent à la formation de plusieurs sous-produits dont certains peuvent ensuite réagir avec le réactif présent en phase gazeuse. Cela a pour effet d'accélérer le phénomène de transfert de matière. Ainsi, le calcul du nombre de HATTA doit prendre en compte la contribution de l'ensemble des constituants i

du système. Ce calcul devient alors : $Ha = \frac{\sqrt{D_A \cdot \sum_i (k_i \cdot C_i)}}{k_L}$ où k_i est la constante de vitesse de réaction entre le composé i en phase liquide et le composé A initialement présent en phase gazeuse.

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

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

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

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

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

VIDÉO : https://youtu.be/b_oOYzdz2SI

Notion fondamentale

Rappelons tout d'abord les nombres adimensionnels utiles :

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

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

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

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

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

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

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

Régimes réactionnels gaz/liquide.

* *
*

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

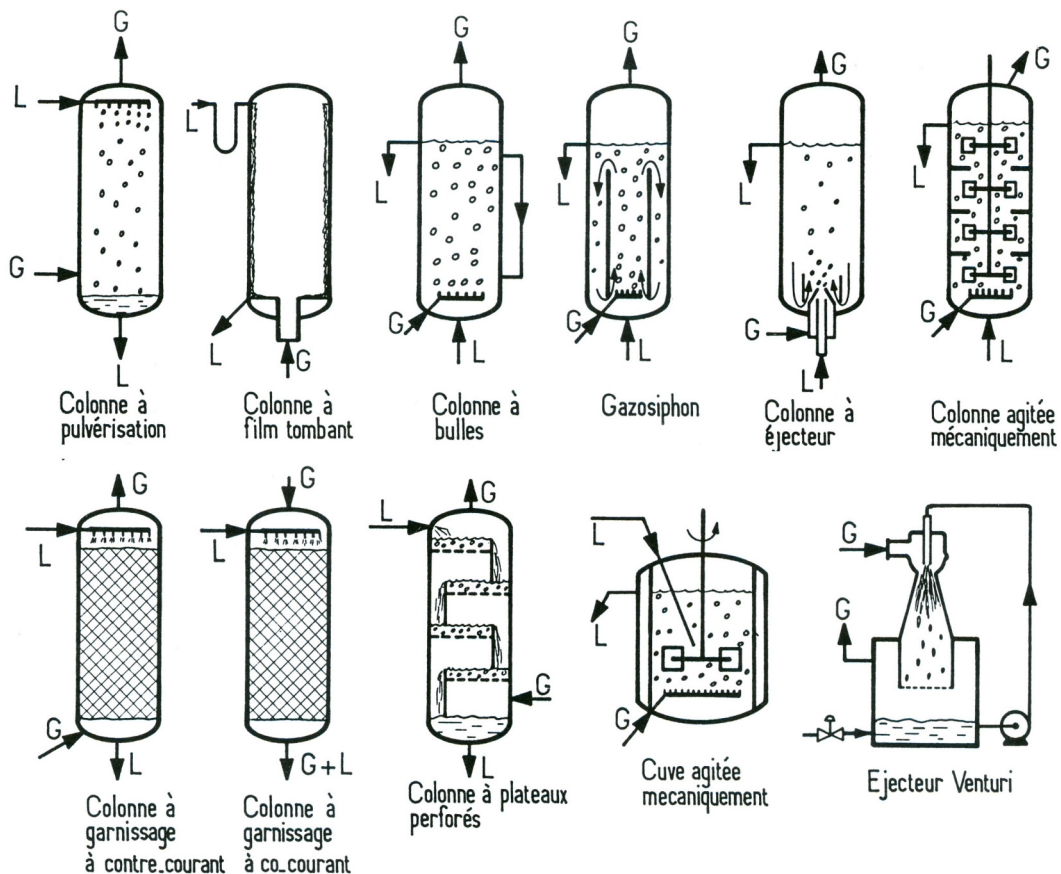
Le régime réactionnel, caractérisé par le nombre de HATTA, dépend de l'importance de ce phénomène d'accélération. La détermination de ce nombre adimensionnel permet ensuite de choisir un contacteur gaz/liquide adapté, c'est-à-dire une installation dont les caractéristiques de transfert (coefficient de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

2. Réacteurs gaz/liquide

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

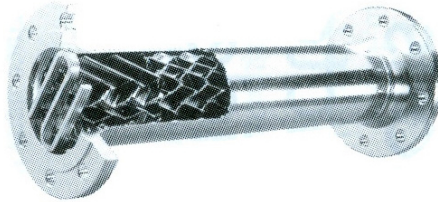
- la nature de la phase dispersée et de la phase continue. La phase continue désigne la phase dont la fraction est supérieure à 50% ; la phase dispersée est celle dont la fraction est inférieure à 50%.
- la rétention de phase dispersée ϵ , définie comme le rapport du volume de cette phase et du volume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

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



Types de réacteurs gaz/liquide.

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



Mélangeur statique.

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

VIDÉO : <https://youtu.be/RpksnCAG6qU>

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

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

(1) Rapporté à la somme des volumes actifs des deux phases (phase I + phase II).

(2) Rapporté au volume total de la colonne (phase I + phase II + volume occupé par les internes + volumes non actifs).

(3) Rapporté au m² de surface de film.

Caractéristiques des réacteurs gaz/liquide.

⚠ Attention

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

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

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

Colonne à bulles

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

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

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

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

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

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

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

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

Cuve agitée

Dans ce contacteur, le gaz est introduit sous un agitateur ayant pour rôle de disperser la phase gazeuse dans le liquide. Plus la dispersion est fine, plus l'aire interfaciale est grande et le transfert de matière favorisé. Ce réacteur peut être équipé de plusieurs étages d'agitation. Il peut fonctionner en continu ou en discontinu.

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

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

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

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

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

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

Colonne à plateaux

Ce contacteur est formé d'une succession de plateaux dont la base est perforée afin de laisser passer la phase gazeuse. Le liquide est introduit en tête de colonne et le gaz en fond de colonne (écoulement à contre-courant).

Le taux de rétention du liquide est de l'ordre de 70 à 80% et l'aire interfaciale est de 100 à 500 m² m⁻³.

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

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

Colonne à garnissage

Dans ce contacteur, un film liquide est généré par l'écoulement gravitaire du liquide le long d'éléments solides introduits dans la colonne, appelés garnissage. Cela permet de créer une interface importante entre le liquide et le gaz, qui circule généralement à contre-courant. Cette interface dépend notamment du type de garnissage utilisé : en vrac (empilement de petits mobiles) ou garnissage structuré. La géométrie des garnissages est étudiée pour optimiser l'aire de contact entre les deux phases.

La rétention liquide est faible (habituellement comprise entre 5 et 15%), car le liquide ruisselle sur le garnissage.

L'aire interfaciale représente généralement 50 à 80% de la surface volumique du garnissage.

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

Colonne à pulvérisation

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

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

Réacteur tubulaire co-courant

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

L'aire interfaciale est particulièrement importante : de 10³ à 10⁴ m² m⁻³.

Éjecteur

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

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

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

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

Gazosiphon

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

Colonne à film tombant

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

Mélangeur statique

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

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

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

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

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

2.2. Synthèse



Notion fondamentale : Choix du type de réacteur

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

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

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

3. Exercice : Réaction gaz-liquide en mode continu

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

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

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

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

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

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

Question

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

4. Exercice : Réaction gaz-liquide en mode discontinu

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

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

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

Question

Calculer le temps nécessaire :

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

* *

*

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

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

VIDÉO : https://youtu.be/d_JIFLYyDdk

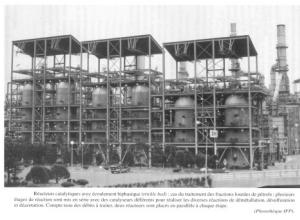
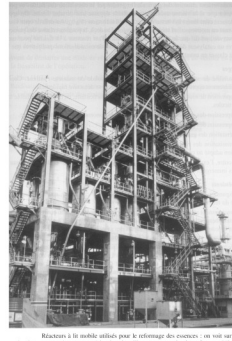
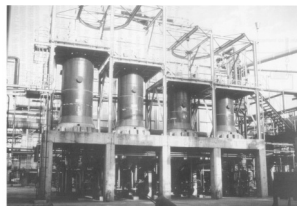
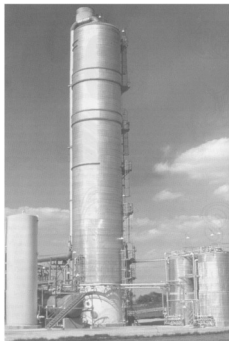
Conclusion

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

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

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

Divers réacteurs polyphasiques



VIDÉO : <https://youtu.be/RvliMR4J0ug>

Glossaire



convection

Mécanisme de transfert de la quantité de mouvement, la chaleur et la masse *par l'intermédiaire des mouvements d'ensemble de la matière* sous l'effet d'un gradient respectivement de vitesse, de température ou de concentration.

On distingue la *convection naturelle*, pour laquelle le mouvement d'ensemble résulte d'un gradient de masse volumique (lui-même résultant d'un gradient de température) et la *convection forcée*, pour laquelle le mouvement d'ensemble est imposé par un mécanisme extérieur (une pompe, un ventilateur, etc.).

diffusion

Mécanisme de transfert de la quantité de mouvement, la chaleur et la masse au sein d'une phase par transmission de proche en proche sous l'effet d'un gradient respectivement de vitesse, de température ou de concentration, *sans intervention d'un quelconque écoulement* (au contraire de la convection).

Dans le cas du transfert de chaleur par diffusion, on parle plus volontiers de conduction.

régime chimique

Régime de fonctionnement dans lequel la réaction est très lente par rapport aux autres phénomènes et où elle impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

régime de transport externe

Régime de fonctionnement dans lequel le transport externe est très lent par rapport aux autres phénomènes et où il impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

régime diffusif

Régime de fonctionnement dans lequel la diffusion est très lente par rapport aux autres phénomènes et où elle impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

Nomenclature

a • aire interfaciale • $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$

Bi_M • nombre de BIOT matière • Équation associée : $\text{Bi}_M = \frac{k_D \cdot d_p}{D_e}$ • -

Bi_T • nombre de BIOT thermique • Équation associée : $\text{Bi}_T = \frac{h \cdot d_p}{\lambda_e}$ • -

C_B • composition du solide réactif • Nombre de moles de B par m^3 de solide. • Équation associée : $C_B = \frac{\rho_B}{M_B}$ • kg m^{-3}

c_p • capacité calorifique massique • $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

C • concentration • mol m^{-3}

Da • nombre de DAMKÖHLER • Rapport entre le temps caractéristique du transfert de matière et le temps de passage. • Équation associée : $\text{Da} = k_L \cdot a \cdot \frac{V_{\text{réacteur}}}{Q_v}$ • -

\mathcal{D} • diffusivité • Équation associée : $\frac{1}{\mathcal{D}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D}$ • $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

D_e • diffusivité effective • Équation associée : $D_e = \frac{\varepsilon_e \cdot D}{\tau_p}$ • $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

D_K • diffusivité de KNUDSEN • Équation associée : $D_K = \frac{1}{3} \cdot \delta_p \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$ • $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

d_p • diamètre équivalent des particules • m

D • diffusivité moléculaire • $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

F_j • débit de matière de l'espèce j • mol s^{-1}

F • débit de matière • mol s^{-1}

Équation associée :

Ha • nombre de HATTA • *Rapport entre le flux de conversion maximal dans le film et le flux de transfert maximal dans le film.* • $Ha = \frac{\sqrt{k \cdot C_{BL}^n \cdot D_A}}{k_L}$ • -

He • constante de HENRY • Pa m³ mol⁻¹

h • conductance (ou coefficient) de transfert thermique • Équation associée : $\varphi = h \cdot (T_e - T_s)$ o u $\phi_{th} = h \cdot surface \cdot \Delta T$ • W m⁻² K

k ou k_D • conductance de transfert de matière • *On pourra utiliser la notation k_g pour une conductance de transfert de matière dans un film gazeux ou encore k_L pour une conductance de transfert de matière dans un film liquide.* • Équation associée : $N = k_D \cdot (C_e - C_s)$ o u $F = k \cdot surface \cdot \Delta C$ • m s⁻¹

K • conductance globale de transfert de matière • Équation associée : $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{\mathcal{R} \cdot T}{H \cdot k_G}$ & $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{\mathcal{R} \cdot T}{H \cdot k_L}$ • m s⁻¹

k • constante de vitesse de réaction • [l'unité dépend de l'ordre global de la réaction]

M_j • masse molaire de l'espèce j • kg mol⁻¹

Nu • nombre de NUSSELT • Équation associée : $Nu = \frac{h \cdot L}{\lambda}$ • -

N • densité de flux de matière • *Débit molaire rapporté à l'unité de surface.* • Équation associée : $F = N \cdot surface$ • mol m⁻²

Pr • nombre de PRANDLT • Équation associée : $Pr = \frac{\mu \cdot c_p}{\lambda}$ • -

R • constante des gaz parfaits • 8,3144621 J mol⁻¹ K⁻¹

Nombre adimensionnel caractérisant le régime d'écoulement.

Re • nombre de REYNOLDS • *C'est le rapport des contraintes inertielles et visqueuses ; c'est aussi le rapport des temps caractéristiques de transport de quantité de mouvement par diffusion et par convection.* • Équation associée : $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot L}{\mu}$ • -
La longueur caractéristique L du problème pourra par exemple être le diamètre de la conduite lorsque l'on étudie les pertes de charge dans cette conduite ou bien la taille des particules d_p dans un réacteur catalytique.

R_R • rapport • *rapport entre le flux maximum de A consommable réaction et le flux maximum de A absorbable physiquement* • Équation associée : $R = \frac{k \cdot C_{BL}^n \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$ • -

Équation associée :

\bar{r} • vitesse apparente moyenne • $\bar{r} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_{V_p} r(C, T) \cdot dV_p$ • mol m⁻³ s⁻¹

R_0 • rayon initial du grain • m

R_c • rayon du cœur solide qui n'a pas encore réagit • m

r_e • vitesse dans les conditions loin du grain • $r_e = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_e}\right) \cdot C_e^n$

r_j • débit de matière de l'espèce j par unité de volume • mol m⁻³ s⁻¹

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

Équation associée :

Sc • nombre de SCHMIDT • $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$ • -

Équation associée :

Sh • nombre de SHERWOOD • $Sh = \frac{k \cdot L}{D}$ dans le cas général ou bien $Sh = \frac{k_D \cdot d_p}{D}$ pour des grains de catalyseur par exemple • -

t_0 • temps de conversion complète • s

T • température • *Mesure de l'agitation des molécules.* • K

u ou v • vitesse • *Rapport de la longueur d'un déplacement sur sa durée.* • m s⁻¹

Équation associée :

X_B • taux de conversion par rapport au solide réactif B • $X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3$ • -

β • critère de thermicité de PRATER • *Gradient maximum de température réduite dans un grain de catalyseur.* • $\beta = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (\Delta_r H)}{\lambda_e \cdot T_s}$ • -

Équation associée :

γ • critère d'activation • $\gamma = \frac{E_a}{R \cdot T_s}$ • -

δ_L • épaisseur du film liquide • m

δ_p • diamètre moyen des pores • m

ϵ_L • rétention liquide • *rapport du volume liquide sur le volume du réacteur* • -

ϵ_p • porosité interne des grains (ou porosité intraparticulaire) • *Rapport du volume des pores sur le volume total du grain.* • -

ϵ • porosité (ou porosité interparticulaire) • *Porosité d'un lit ou d'une suspension de particule : rapport du volume des interstices sur le volume total du lit ou de la suspension.* • -
Ne pas confondre avec la porosité interne des grains.

Équation associée :

φ_s^2 • critère (ou module) de THIELE • $\varphi_s^2 = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r_s \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$ • -

ϕ • débit de chaleur • W

φ • densité de flux de chaleur • W m⁻²

φ'_s • critère de WEISZ • *critère de THIELE défini avec la vitesse apparente* • Équation associée : $\varphi'_s = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s} = \eta_s \cdot \varphi_s^2$ • -

η_e • facteur d'efficacité dans les conditions loin du grain de catalyseur • Équation associée : $\bar{r} = \eta_e \cdot r_e$ • -

η_s • facteur d'efficacité dans les conditions en surface du grain de catalyseur • Équation associée : $\bar{r} = \eta_s \cdot r_s$ • -

λ • conductivité thermique • W m⁻¹ K⁻¹

μ • viscosité dynamique • *Pente de la courbe contrainte vs déformation. Résistance à l'écoulement d'un fluide.* • Pa s

ρ • masse volumique • *Rapport d'une masse de matière par le volume occupé par cette masse.* • kg m⁻³

τ_{chim} • temps caractéristique de la réaction chimique • s

τ_{dif} • temps caractéristique du transfert interne (diffusion) • s

τ_{ext} • temps caractéristique du transport externe • s

τ_p • tortuosité des pores • Équation associée : $\tau_p = \frac{\text{longueur chemin réel}}{\text{longueur chemin direct}}$ • -

Bibliographie



R. Byron BIRD, Warren E. STEWART et Edwin N. LIGHTFOOT, "*Transport Phenomena*", 2nd edition, Ed. Wiley, 2007

Jean-Pierre COUDERC, Christophe GOURDON, Alain LINÉ, "*Phénomènes de transfert en génie des procédés*", Ed. Tec&Doc Lavoisier, 2008

H. Scott FOGLER, "*Elements of Chemical Reaction Engineering*" 4th edition, Ed. Prentice Hall, 2006 (<http://umich.edu/~elements/>)

Gilbert F. FROMENT, Kenneth B. BISCHOFF, Juray De WILDE, "*Chemical reactor analysis and design*" 3rd Edition, Ed. Wiley, 2010

Octave LEVENSPIEL, "*Chemical reaction engineering*" 3th edition, Ed. Wiley, New-York, 1999

Joseph LIETO, "*Le génie chimique à l'usage des chimistes*", Ed. Lavoisier, Paris, 2004

Michel ROUSTAN, "*Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*", Ed. Tec & Doc - Lavoisier, 2003

Daniel SCHWEICH, "*Génie de la réaction chimique*", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 2001

Pierre TRAMBOUZE et Jean-Paul EUZEN, "*Les réacteurs chimiques*", Ed. Technip, Paris, 2002

Jacques VILLERMAUX, "*Génie de la réaction chimique*", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1993

