

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.

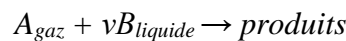
Nous verrons notamment les notions d'étape limitante et de régime réactionnel ; nous verrons comment représenter le transfert avec réaction chimique ; nous verrons également dans quels types de réacteurs mettre en œuvre ces réactions et quelques critères de choix technologiques.

III.1 Introduction

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.

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.

III.2 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 :

$$\Phi_a = k_{GL} \cdot a \cdot (P_A - H_e \cdot C_{AL}) ; \text{ avec } \frac{1}{k_{GL} \cdot a} = \frac{1}{k_G \cdot a} + \frac{H_e}{k_L \cdot a}$$

et où ' H_e ' 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.

III.3 Transfert gaz/liquide avec réaction chimique

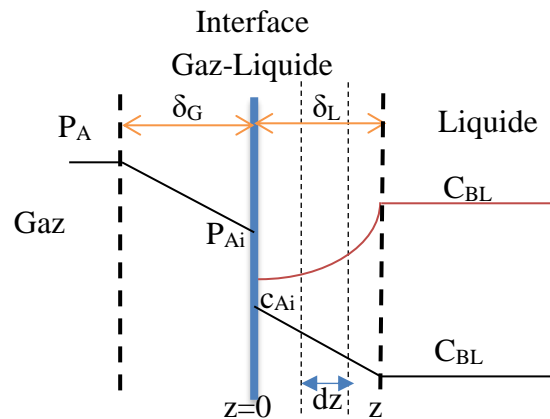
Voyons comment on peut définir les principaux nombres adimensionnels caractéristiques du système :

- Critère de Hatta Ha ,
- Facteur d'accélération E_A .

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

Le réactif gazeux A réagit après transfert avec le liquide B selon : $A_{\text{gaz}} + \nu B_{\text{liquide}} \rightarrow \text{produits}$, avec la vitesse $r = kC_A C_B^n$

Si la réaction est rapide par rapport à la cinétique de transfert du réactif A dans le film, la réaction peut être localisée dans le film liquide et pas dans le noyau de liquide donc on va observer un **couplage** entre **transfert et réaction** pour les décrire précisément il faut faire un bilan dans le film liquide. Donc on va faire un bilan sur une tranche de film liquide de dimension dz (Deux traits parallèle pointillé).



Flux entrant + flux de production - flux de consommation = flux de sortie

- Le flux molaire de 'A' par unité de volume entrant dans une tranche d'épaisseur dz du film liquide est $-a \cdot D_A \frac{dc_A}{dz}$, 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

$$-a \cdot D_A \frac{dc_A}{dz} - k c_A \cdot c_B^n \cdot a \cdot dz = -a \cdot D_A \cdot \left(\frac{dc_A}{dz} + \frac{d^2c_A}{dz^2} \cdot dz \right)$$

Ce qui donne :

$$D_A \frac{d^2c_A}{dz^2} = k \cdot c_A \cdot c_B^n$$

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

$$-a \cdot D_B \frac{dc_B}{dz} - \nu k c_A^n \cdot a \cdot dz = -a \cdot D_B \cdot \left(\frac{c_B}{dz} + \frac{d^2 c_B}{dz^2} \cdot dz \right)$$

après la réduction, on trouve :

$$D_B \frac{d^2 c_B}{dz^2} = \nu k c_A^n c_B$$

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

$$\begin{cases} D_A \frac{d^2 c_A}{dz^2} = k c_A c_B^n \\ D_B \frac{d^2 c_B}{dz^2} = \nu k c_A^n c_B \end{cases}$$

Comme il y a deux équations différentielles d'ordre deux il faut deux conditions aux limites :

- En $z = 0$, $C_A = C_{Ai}$ et $\frac{dc_B}{dz} = 0$ (on suppose que le liquide B ne passe pas dans le gaz A et l'espèce B ne s'évapore pas) ;
- En $z = \delta$, $C_B = C_{BL}$ et $-a \cdot D_A \frac{dc_A}{dz} = k c_{AL} c_{BL}^n (\epsilon_L - a \delta)$

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.

En essai de maître le système () sous forme à dimensionnelle.

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

On définit également le nombre (ou critère) de HATTA ' Ha ', tel que $Ha^2 = \frac{\delta^2 k C_{BL}^n}{D_A} = \frac{K \cdot C_{BL}^n D_A}{K_L^2}$

Les bilans précédents et leurs conditions limites deviennent alors :

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

$$\beta = \frac{\epsilon_L}{a \cdot \delta} \quad \text{Et} \quad f = \frac{C_{Al}}{C_{Ai}}$$

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.

III.4. 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 : $D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} \approx k' \cdot C_A$, où $k' = k \cdot C_B^n$ est une constante.

Cette équation différentielle n'est plus couplée au bilan en B et peut être résolue avec ses conditions limites. La solution est $C_A(x) = C_{Ai} \exp\left(-\sqrt{\frac{k'}{D_A}} \cdot x\right)$ 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 (critère de Hatta)

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

$$E_A = \frac{\text{flux de A franchissant l'interface en présence d'une réaction}}{\text{le flux maximal de A en l'absence de réaction}}$$

Avec les résistances en série, on obtient $\Phi = \frac{p_A}{\frac{1}{K_G \cdot a} + \frac{H_e}{K_L \cdot a \cdot E_A} + \frac{H_e}{K \cdot \epsilon_L \cdot C_{BL}^n}}$.

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.

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

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

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.

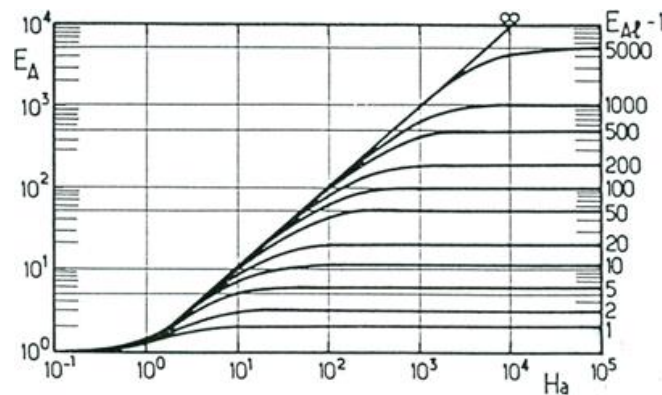


Diagramme de VAN KREVELEN

Rapport R et nombre de DAMKÖHLER

On définit également :

le **rapport R** = $\frac{\text{flux maxi de A consommable par réaction}}{\text{flux maxi de A absorbable physiquement}} = \frac{k C_{BL}^n \epsilon_L}{k_L \cdot a}$; si R est petit, la réaction est

lente par rapport à ce qui peut être absorbé ; inversement, si R est supérieur à 10, la concentration en gaz dissous dans le liquide peut être considéré comme nulle ;

le **nombre de DAMKÖHLER**, qui est le rapport entre le temps caractéristique du transfert de matière ($\frac{1}{k_L \cdot a}$) 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 :

$Ha = \frac{\sqrt{D_A \sum_i k_i C_i}}{k_L}$ 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.

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.

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

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

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

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

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)	$\Phi = k \cdot \epsilon_L \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}^n$	$E_A < 1$ $(E_A = \frac{k \cdot C_{BL}^n \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a})$		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	$\Phi = k_L \cdot a \cdot C_{Ai}$	$E_A \approx 1$		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)	$\Phi = k_L \cdot a \cdot E_A \cdot C_{Ai}$	$E_A \approx \frac{Ha}{th \ Ha}$		cuve agitée (injection gaz en bas)
$3 < Ha < E_{Ai}$ si $Ha < E_{Ai}/2$	réaction rapide et essentiellement dans le film pseudo-premier ordre	$\Phi = k_L \cdot a \cdot Ha \cdot C_{Ai}$ $= a \cdot \sqrt{k \cdot D_A \cdot C_B^n} \cdot C_{Ai}$	$E_A > 1$ $E_A \approx Ha$		colonne à garnissage ou à plateaux
$E_{Ai} < Ha < 5 \cdot E_{Ai}$	réaction rapide dans le film	$\Phi = k_L \cdot a \cdot E_A \cdot C_{Ai}$	Van Krevelen		colonne OU mélangeur statique OU éjecteur/Venturi
$Ha > 5 \cdot E_{Ai}$ si $Ha > 10 \cdot E_{Ai}$	réaction instantanée qui a lieu sur un plan dans le film (front de réaction) réaction instantanée à l'interface	$\Phi = k_L \cdot a \cdot E_{Ai} \cdot C_{Ai}$ $\approx k_L \cdot a \cdot \frac{D_B \cdot C_{BL}}{v \cdot D_A}$	$E_A \approx E_{Ai}$		colonne OU éjecteur/Venturi

Conclusion

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.