

Objectifs

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

- Réacteurs gaz/solide : réacteurs à solide consommable ;
- Réacteurs gaz/solide catalytiques (à catalyseur solide) ;
- Réacteurs gaz/liquide.

Il vise à :

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

I.1. RÉACTION CHIMIQUE ET CATALYSE

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} .

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.

I.2 LES RÉACTIONS FLUIDE-SOLIDE CATALYTIQUE

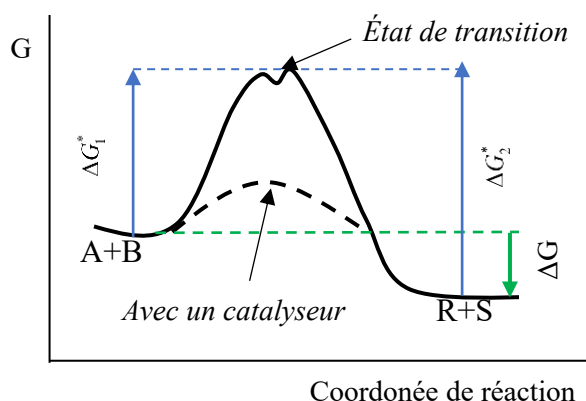
Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction sans modifier son enthalpie libre de réaction (l'équilibre). Considérons par exemple la réaction de 2^{ème} order $A + B \rightleftharpoons R + S$ de vitesse $r = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$ d'enthalpie libre ΔG . D'après la théorie de Eyring, la concentration k_1 peut se mettre sous la forme

$$k_1 = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^*}{RT}\right)$$

R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T : température (K) ΔG_1^* : l'enthalpie libre d'activation (J.mol^{-1}).

Où $\Delta G_1^* = \Delta H_1^* - T\Delta S_1^*$ est l'enthalpie libre d'activation de la réaction. Un catalyseur abaisse ΔG_1^* (donc augment k_1) sans toucher à ΔG , donc ici au rapport k_1/k_2 .

Il vaut mieux d'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.



Les réactions catalytiques ont une importance économique considérable, elles sont directement à la source d'une fraction importante du **PIB** des pays industrialisés. Les catalyseurs augmentent à la fois la **productivité** et la **sélectivité** des réacteurs. On distingue trois types de catalyseurs : **Les catalyseurs homogènes**, **hétérogènes**, et les **enzymes**. Les catalyseurs homogènes sont présents dans la même phase que les réactifs, Par exemple, les procédés **OXO**¹ (**L'hydroformylation**), le propane réagit sur le monoxyde de carbone et l'hydrogène pour donner de la méthyléthylcétone et de l'isobutyraldéhyde sous l'influence d'un complexe de cobalt. Tandis que les catalyseurs hétérogènes sont dans une phase différente. On s'intéresse beaucoup plus sur qui convient par les catalyseurs hétérogènes dans laquelle intervient le plus souvent un contact entre un **fluide** et un **solide catalyseur**. Par exemple, un hydrocarbure cyclanique est déshydrogéné en hydrocarbure aromatique au contact de platine déposé sur alumine.

¹ Qualifie un composé contenant un atome d'oxygène doublement lié (=O) à un atome de carbone ou à un autre type d'atomes.

I.3. GRAIN DE CATALYSEUR

Le courant de fluide réactif parcourt le réacteur en passant entre les grains catalytiques. On représente (figure 3) 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 (figure 2)(respectivement).

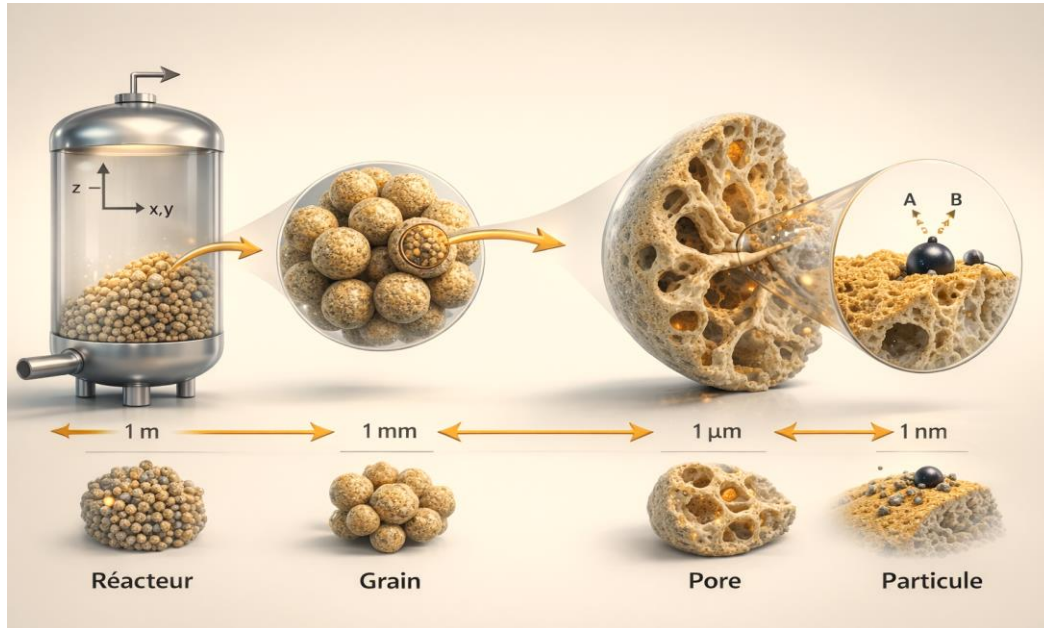


Figure 2 : Différentes Échelles de tailles dans un réacteur catalytique à lit tassé.

I.3.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT : les 7 étapes

Concédons un catalyseur déposé sur un support poreux.))

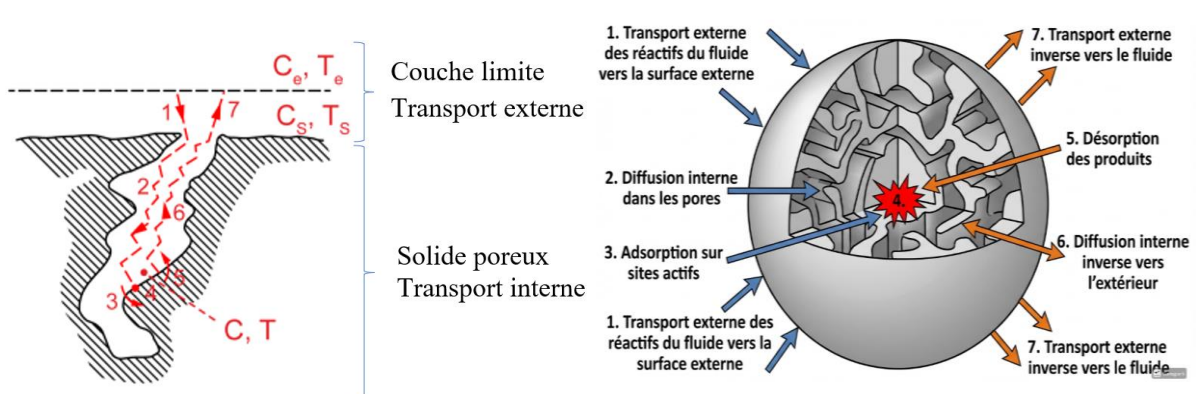


Figure 3 : Sept étapes lors d'une réaction catalysée par un solide : 1,7 transport externe ; 2,6 : transport interne ; 3,5 : adsorption/désorption ; 4 réactions.

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).

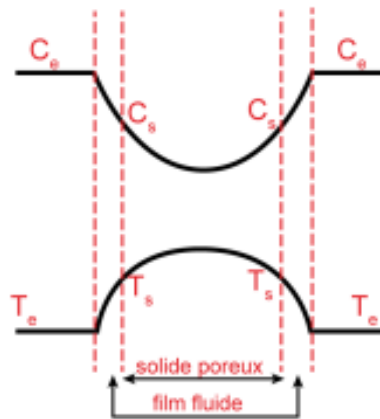


Figure 4 : Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux

I.3.1 SURFACE ACTIVE DU CATALYSEUR

Dans le cas de la catalyse hétérogène, la surface active du catalyseur doit être le plus grand 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 ($450^\circ C$). La synthèse est réalisée sous 250 bar.

Les catalyseurs à base de silice-alumine pour le craquage catalytique des corps pétroliers.

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).

II. RAPPEL SUR LES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

II.1. Transport externe autour d'un grain

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

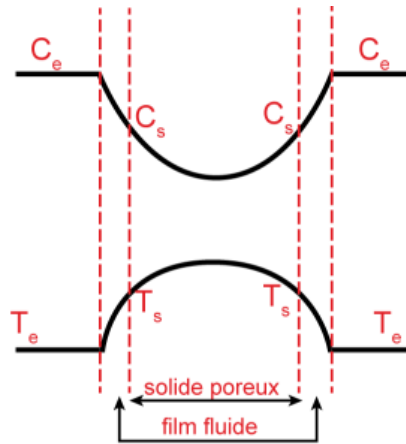


Figure 5 : Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux.

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.

II.1.2. 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.

II.1.3. CORRÉLATIONS POUR ESTIMER LES COEFFICIENTS DE TRANSFERT

II.1.3.1 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** :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D} = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3}.$$

- Pour le transport de chaleur, le nombre de NUSSELT :

$$Nu = \frac{h d_p}{\lambda} = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}.$$

Où on retrouve le nombre de **Reynolds** : $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$.

le nombre de **Schmidt** : $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$; et le nombre de **Prandlt** : $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$,

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.

II.1.3.2. 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 :

$$Sh = 2 + 13 \cdot (Ar \cdot Sc)^{1/3}$$

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

II.1.3.3. 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.

II.4. ORDRES DE GRANDEUR

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

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

II.4. TRANSFERT INTERNE DANS UN GRAIN POREUX

Le vecteur densité de flux de matière s'écrit : $\vec{N} = -D_e \overrightarrow{\text{grad}} C$, où $D_e = \frac{\varepsilon_p D}{\tau_p}$ est la diffusivité effective (*doit être déterminée expérimentalement*), qui tient compte de la porosité interne des grains ε_p et de la tortuosité des pores τ_p . D est simplement la diffusivité moléculaire ($\mathcal{D}$) du constituant considéré (si le fluide est un **liquide**). Si le fluide est un **gaz**, deux cas se présentent suivant les valeurs relatives du libre parcours moyen (ℓ) du gaz et du diamètre moyen δ_p des pores (Théorie cinétique des gaz):

$$\ell = \frac{RT}{\pi \sqrt{2} N \sigma^2}$$

Avec ;

N : nombre d'Avogadro,

σ : Diamètre moyen des molécules,

P : pression ;

Si, $\ell \ll \delta_p$, la diffusion dans les pores se fait normalement et D est la diffusivité moléculaire ordinaire, par contre si, $\ell > \delta_p$, D s'identifie à la diffusivité de *KNUDSEN*:

Donc pour un gaz, la diffusivité ' D ' dans les pores est telle que : $\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D}$, où D est

la diffusivité moléculaire et où la **diffusivité de KNUDSEN** est donnée approximativement

$$\text{pour un gaz par : } D_K = \frac{1}{3} \cdot \delta_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1,534 \delta_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$

' 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 du constituant gazeux.

De même, le **transfert de chaleur interne** se fait par conduction avec une conductivité effective λ_e telle que : $\vec{\phi} = -\lambda_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$, 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.

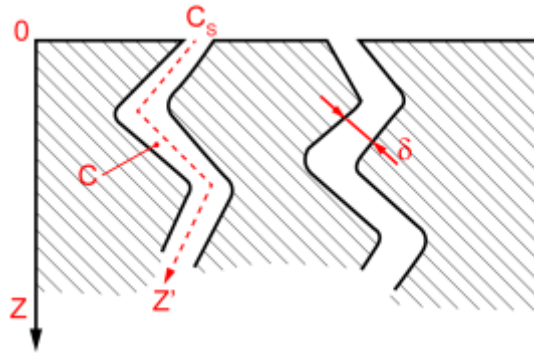


Figure 6 : Modèle des pores tortueux

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

II.4.1. DIFFUSIVITÉ DANS UN LIQUIDE

Pour un liquide, la diffusivité ' 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.

Par unité de section droite de pore, le flux transporté par diffusion dans le fluide est, d'après la loi de Fick : $N' = -D \frac{dc}{dz'}$

z' : est compté le long de l'axe du pore et D est une diffusivité axiale dans le pore. Le trajet selon z' est plus long que selon oz supposons qu'en moyenne $\frac{z'}{z} = \tau$ que nous appellerons la

tortuosité des pores donc on peut écrire : $N' = -\frac{D}{\tau_p} \frac{dc}{dz}$

Ce qu'il faut retenir

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

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

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

- $N = -D_e \frac{dc}{dz}$ pour le transfert de matière, où $D_e = \frac{\epsilon_p \cdot D}{\tau_p}$ est la diffusivité effective ;
- $\phi = -\lambda_e \frac{dT}{dz}$ pour le transfert thermique, où λ_e est la conductivité thermique effective.